

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

**Химический факультет  
Кафедра физической химии**

*На правах рукописи*

**Тегина Ольга Яковлевна**

**Влияние строения привитого слоя и структурных параметров  
носителей на адсорбционные свойства полифторалкилкремнеземов**

Диссертация на соискание степени кандидата химических наук

02.00.04 – физическая химия

Научный руководитель:

проф., д.х.н. Рощина Татьяна Михайловна

Москва 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>I</b>	<b>Введение</b> .....	<b>4</b>
<b>II</b>	<b>Литературный обзор</b> .....	<b>8</b>
II.1	Кремнеземные сорбенты. Получение и химия поверхности.....	8
II.2	Химическое модифицирование поверхности оксида кремния.....	11
II.3	Методы исследования химически модифицированных поверхностей.....	24
II.4	Супергидрофобность и суперлиофобность.....	37
<b>III</b>	<b>Экспериментальная часть</b> .....	<b>45</b>
III.1	Объекты исследования.....	45
III.2	Методы исследования.....	47
III.2.1	Газовая хроматография.....	47
III.2.2	Адсорбционные исследования в статических условиях.....	50
III.2.3	Элементный анализ.....	51
III.2.4	Метод тепловой десорбции азота.....	51
III.2.5	Метод просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.....	52
III.2.6	Термогравиметрический анализ (ТГА).....	52
III.2.7	Метод ИК-спектроскопии.....	52
<b>IV</b>	<b>Результаты и обсуждение</b> .....	<b>54</b>
IV.1	Кремнеземы, модифицированные монофункциональными силанами.....	54
IV.1.1	Широкопористые полифторалкилкремнеземы.....	54
IV.1.1.1	Адсорбция в статических условиях.....	55
IV.1.1.2	Газовая хроматография.....	61
	<i>ГХ углеводов</i> .....	61
	<i>ГХ кислород- и азотсодержащих молекул</i> .....	64
IV.1.1.3	ИК-спектроскопия.....	67
IV.1.1.4	Термогравиметрия.....	71
IV.1.2	Мезопористые перфторгексилкремнеземы.....	72
IV.1.2.1	Адсорбция в статических условиях.....	73
IV.1.2.2	Газовая хроматография.....	78
	<i>ГХ углеводов</i> .....	78
	<i>ГХ кислород- и азотсодержащих молекул</i> .....	83
IV.1.2.3	ИК-спектроскопия.....	85

IV.1.2.4	Термогравиметрия.....	89
IV.2	Кремнеземы, модифицированные трифункциональными силанами.....	91
IV.2.1	Адсорбция в статических условиях.....	91
IV.2.2	Газовая хроматография.....	96
	<i>Мезопористые полифторалкилкремнеземы.....</i>	96
	<i>Широкопористые полифторалкилкремнеземы.....</i>	103
IV.2.3	Широкопористые октилкремнеземы.....	111
IV.3	Пористая структура и смачиваемость мезопористых кремнеземов.....	119
IV.3.1	Параметры пористой структуры.....	119
IV.3.2	Толщина адсорбционной пленки.....	128
IV.3.3	Угол смачивания.....	130
<b>V</b>	<b>Выводы.....</b>	<b>134</b>
<b>VI</b>	<b>Список литературы.....</b>	<b>135</b>
<b>VII</b>	<b>Приложения.....</b>	<b>158</b>

## I ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Нанопористые минеральные оксиды, обладая развитой поверхностью, являются не только прекрасными адсорбентами в первоначальном виде, но и способны радикально менять свои физико-химические свойства в результате химического модифицирования, что способствует развитию методов направленного синтеза материалов на их основе [1, 2]. Особый интерес в ряду таких материалов представляют химически модифицированные кремнеземы (ХМК). Достаточно отметить, что ХМК относятся к основным сорбентам для ВЭЖХ [1-11]. Полифторорганические соединения наиболее эффективны для создания функциональных материалов с супергидрофобной и олеофобной поверхностью [2, 12-18]. С их помощью получают тончайшие (около нм) покрытия, которым присущи ценные хроматографические, электрофизические, водозащитные, антикоррозионные, бактериостатические и антифрикционные свойства [2, 13-15, 19]. Как правило, стремятся к получению лиофобизованных структур с высокой плотностью прививки модификаторов, мало отличающейся от теоретически возможной. Однако изготовить близкие по концентрации к «предельно допустимым» защитные покрытия на поверхности готовых изделий, таких, как корпуса и стекла транспортных средств, архитектурные строения, ткани, устройства микроэлектроники или узкопористые материалы – трудновыполнимая задача [2, 20-22]. Тем не менее, систематическим исследованиям в области влияния концентрации, а также состава и структуры привитых полифторалкильных групп на защитные свойства слоя, уделяется недостаточно внимания.

Для создания новых материалов весьма перспективны кремнеземы с высокоупорядоченным строением мезопор, особенно типа SBA, поскольку обладают большими размерами пор среди себе подобных, что способствует эффективности процесса модифицирования [2, 24-29]. Известно, что такие материалы обладают молекулярно-ситовыми свойствами и могут быть использованы в качестве носителей катализаторов и сорбентов для хроматографии, элементов химических сенсоров, оптических и электронных устройств [23, 30-33]. Несомненный интерес представляет достаточно «строгая» структура SBA и SBA со слоем модификатора для использования их в качестве модельных поверхностей при исследовании механизмов адсорбции, капиллярной конденсации и межмолекулярных взаимодействий на мезопористых поверхностях, что важно и для практического применения SBA. Однако в литературе доминирует утилитарный подход и рассматриваются, преимущественно для определения структурных параметров, данные по низкотемпературной

адсорбции азота, а комплексные исследования адсорбционных систем, включающих мезопористые кремнеземы, воду и органические соединения, по-видимому, отсутствуют [22, 30]. Следует отметить также, что возможности адсорбционных и хроматографических методов в отношении кремнеземов с привитыми полифторалкильными группами, особенно типа SBA, крайне редко использованы, несмотря на их очевидные преимущества в области тестирования поверхностей [1, 2, 16, 17]. Совокупность этих методов позволяет получить количественные данные о взаимосвязи различных свойств привитого слоя ХМК с термодинамическими характеристиками адсорбции молекул разной природы в широкой области температур и давлений, а также с эффективными параметрами пористой структуры и сделать выводы о качестве лиофобизирующего покрытия, что необходимо для выработки рекомендаций при направленном синтезе ХМК.

**Цель работы** состояла в изучении физико-химических характеристик ранее не исследованных систем, включающих кремнеземы, отличающиеся по параметрам пористой структуры, химическому строению и плотности привитого слоя, и широкий набор адсорбатов-тестов адсорбционно-статическим, газохроматографическим (ГХ) и другими методами.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- Методом ГХ определить термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) органических молекул разных классов на поверхностях кремнеземов с химически привитыми полифторалкильными слоями, отличающимися как составом и структурой, так и концентрацией привитых групп.
- Полученные значения ТХА совместно с адсорбционно-статическими и ИК-спектроскопическими данными связать с химическим строением модифицированной поверхности твердого тела и адсорбированных молекул и проанализировать для определения природы и роли активных центров в адсорбционных процессах на ХМК.
- Адсорбционно-статическим методом изучить влияние параметров пористой структуры носителей на свойства поверхности гидрофобизованных кремнезёмов по отношению к молекулам гексана, бензола, азота и воды и выявить закономерности и особенности процессов адсорбции и капиллярной конденсации в порах модифицированных материалов.

**Научная новизна.** Впервые адсорбционно-статическим, газохроматографическим и ИК-спектроскопическим методами изучены изменения свойств поверхности при модифицировании перфторгексилсиланом сравнительно новой разновидности кремнезема SBA-15.

Получены ранее неизвестные данные, характеризующие адсорбционные свойства кремнеземов с привитыми линейными и разветвленными трифункциональными силанами:

- силикагелей, модифицированных  $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(n\text{-C}_6\text{F}_{13})$  и  $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\textit{iso}\text{-C}_3\text{F}_7)$ ;
- силохромов, модифицированных  $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(n\text{-C}_8\text{F}_{17})$  и  $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\textit{iso}\text{-C}_3\text{F}_7)$ .

Представлены новые результаты, дополняющие имеющиеся в литературе сведения об адсорбционных свойствах силохромов с привитыми монофункциональными полифторалкильными и с трифункциональными октильными модификаторами.

Впервые обнаружено, что в целом плотность прививки и природа фторорганического модификатора практически не влияет на степень гидрофобности модифицированных нанопористых кремнезёмов.

Впервые на основании сравнительного анализа адсорбционных данных по  $\text{N}_2$ , гексану и бензолу выполнены расчеты краевых углов смачивания углеводородов на ХМК на лиофобных поверхностях. Представленные результаты позволяют дать полуколичественную или, по меньшей мере, качественную интерпретацию экспериментальных фактов, т.е. особенностей капиллярных явлений в лиофобных порах, что важно как для практического применения фторсодержащих поверхностей, так и развития теоретических вопросов адсорбции.

**Практическая значимость.** Установлено, что использование модификаторов разной природы позволяет регулировать свойства поверхности ХМК и, снижая, в целом, адсорбционный потенциал поверхности кремнезёмов и её гидрофильность, изменять в зависимости от поставленных задач необходимый уровень её селективности и полярности по отношению к углеводородам, а также к кислород- и азотсодержащим молекулам.

Показано, что азот (при 77 К) является подходящим адсорбатом для определения текстурных характеристик модифицированных полифторалкилсиланами кремнезёмов, однако если требуется более детальная информация о поверхностных свойствах материалов, особенно в условиях их практического применения, например, при комнатных температурах, в качестве адсорбатов целесообразно дополнительно использовать другие вещества, и, в первую очередь, такие как гексан, бензол и вода.

Результаты, представленные в работе, могут быть использованы для интерпретации вновь полученных экспериментальных данных и предсказания характеристик пористых материалов с полифторорганическим покрытием, а также для дальнейшего развития научно-обоснованных методов направленного синтеза эффективных адсорбентов, мембран и катализаторов.

**На защиту выносятся:**

- Термодинамические данные (константы Генри, теплоты и стандартные энтропии адсорбции) для широкого набора разных классов органических соединений на исходных и модифицированных кремнезёмах, отличающихся параметрами пористой структуры и гидрофобными покрытиями.

- Полные изотермы адсорбции-десорбции гексана, бензола, азота и воды на исходных носителях и ряда образцов с перфторгексильными и изоперфторпропильными группами.
- Результаты расчета краевых углов смачивания углеводородов на поверхностях, модифицированных монофункциональными перфторгексилсиланом, из адсорбционных данных.
- Интерпретация и обобщение полученных в работе и литературных данных по созданию высокоэффективных защитных покрытий.

**Апробация результатов.** Основные результаты работы были представлены на Всероссийской конференции «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва – Клязьма 2014), XV Всероссийском симпозиуме «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва – Клязьма 2013), I, II Всероссийском симпозиуме «Кинетика и динамика обменных процессов» (Краснодарский край 2013, 2012), Всероссийской научной конференции по фундаментальным вопросам адсорбции (Тверь 2013), XIX, XVIII, XVII Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва 2012, 2011, 2010), Второй конференции СНГ «Золь-гель-2012» (Севастополь 2012), XI Международной конференции «Современные проблемы адсорбции» (Москва 2011), Международном симпозиуме «Современные проблемы химии поверхности и физики» (Киев 2010).

## II ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### II.1 Кремнеземные сорбенты. Получение и химия поверхности

Пористые кремнеземы находят применение как молекулярные сита, регуляторы влажности, наполнители полимерных систем, катализаторы, адсорбенты и носители в хроматографии во многих современных областях техники и технологии. Возможности регулирования размеров пор от 3 до 50000 нм и химии поверхности от гидроксильной до несущей любые органические группы обеспечили применение кремнезёмов в жидкостной хроматографии молекул, олигомеров, полимеров и вирусов, а также для иммобилизации ферментов [1, 2]. Сравнительно недавно получены кремнеземы с высокоупорядоченным строением мезопор, которые вызывают к себе большой интерес, поскольку методы их синтеза приближают к получению материалов с заданными свойствами. Они могут быть использованы в качестве элементов химических сенсоров, оптических и электронных устройств. Очевидно, что изучение этих материалов важно не только в целях их практического применения как в исходном, так и в модифицированном виде, но и потому, что потенциально они могут служить модельными адсорбентами для развития теоретических исследований.

Диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  существует в кристаллическом и аморфном состоянии. К кристаллическим модификациям кремнезёма относятся кварц, тридимит и кристобалит. Благодаря простоте получения и лёгкости модифицирования, связанной с химией поверхности, а также разнообразию параметров пористой структуры наиболее распространены аморфные кремнеземы. Так, электронно-микроскопические снимки аэросила (продукта гидролиза  $\text{SiCl}_4$  в водородном пламени) показывают, что размеры глобул — шаровидных непористых частиц аэросила — составляют от 5 до 15 нм. Удельная поверхность  $S$  аэросила с непористыми частицами равна обычно 50—100 м<sup>2</sup>/г, однако при более высокой дисперсности ( $S \sim 200\text{--}300$  м<sup>2</sup>/г) мелкие глобулы частично срастаются и аэросил получается пористым [1].

Самыми распространёнными видами аморфных кремнезёмов являются пористые силикагели и силохромы. Структурные характеристики носителя определяются способом его получения [2]. Силикагели — сухие гели поликремневой кислоты (иногда их называют кремнеземными ксерогелями) [2]. Их получают из золя кремниевой кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Изменяя условия коллоидно-химического синтеза, можно варьировать параметры пористой структуры поверхности [1], поэтому силикагель является самой важной разновидностью кремнезёма. Силикагели относят к корпускулярным пористым телам, которые состоят из слипшихся или сросшихся частиц разной формы и размера, а порами являются промежутки между этими



частицами.

Силохромы (аэросилогели) представляют собой очень чистую и геометрически однородную форму пористого аморфного кремнезема с удельной поверхностью 70-150 м<sup>2</sup>/г, которые получают суспендированием пирогенного кремнезёма (аэросила) в воде, приготовлением из суспензии гидрогеля, высушиванием последнего и гидротермальной обработкой водяным паром [1]. Прочность частиц невелика, но за счет своей чистоты они удобны для разработки различных способов модифицирования [2].

В последнее время появилась возможность получения силикатных материалов с упорядоченной структурой мезопор, отличающихся от классических высокой удельной поверхностью (более 1000 м<sup>2</sup>/г) и наличием идентичных по геометрии пор, например цилиндрических, с регулируемым диаметром, при этом различие в их размерах в пределах материала отличается не более чем на 5 %. Первые мезопористые мезофазные материалы (МММ), обладающие порами нанометрового размера, были получены в 1992 году исследователями американской компании Mobile Research and Development Corporation [34, 35]. Сформировать такую структуру оказалось возможным с помощью темплатного метода, используя мицеллы различных поверхностно-активных веществ в качестве шаблона на котором происходило образование сетки диоксида кремния. Удаление темплата из сформированного каркаса приводило к образованию упорядоченных полостей такого же размера и формы как органическая мицелла. Дальнейшее развитие метода и использование различных темплатов позволило синтезировать хорошо упорядоченные и однородные гексагональные, кубические и ламеллярные структуры [36]. Кроме того, поскольку размер мицелл определяется длиной «углеводородного хвоста» образующих их ПАВ, то изменяя её, удалось расширить возможные размеры пор получаемых молекулярных сит практически на весь «мезо» диапазон пористости – от 2 до 50 нм. При этом, длина мезопор в них может неконтролируемо варьироваться в существенных пределах от 10 нм до 10 мкм [11, 37, 38]. Их строение сочетает особенности пространственной организации жидких кристаллов и текстуры твердых пористых материалов. В зависимости от химического состава и условий синтеза структура твердой фазы МММ может иметь дальний молекулярный порядок, или быть аморфной. Но в материалах, принадлежащих этому классу, всегда присутствует дальний порядок, задаваемый регулярным расположением пор. В настоящее время проводятся обширные исследования синтеза МММ различных структурных типов силикатного, элементосиликатного и несиликатного состава, а также интенсивные работы по расширению их ассортимента и выявлению возможных областей эффективного применения. Группа МММ включает в себя обширный ряд наименований материалов, например, МСМ-41, МСМ-48, МСМ-50, SBA-15. Так, силикатные сита типа МСМ-41 [39] обладают регулярным каркасом в форме пчелиных сот с диаметром пор от 1.5 до

20 нм. Поры больших размеров могут быть получены при добавлении веществ, способных к набуханию. При этом, силикатные сита типа MCM-41 характеризуются довольно тонкой толщиной стенки между порами порядка 1-1.5 нм, что приводит к низкой химической и гидротермической стабильности. Удельная поверхность составляет выше 1200 м<sup>2</sup>/г [40, 41]. Для повышения стабильности таких материалов существует множество различных методик, например, прививают кремнийорганические функциональные группы для создания гидрофобного покрытия на поверхности [42-45].

Среди мезопористых мезофазных материалов, большой популярностью у исследователей пользуется SBA-15 [46], одна из наиболее изученных и привлекательных структур МММ. SBA-15 представляет собой микро/мезопористый материал с гексагональной структурой регулируемых однородных мезопор (4-14 нм). Было обнаружено, что размер микропор зависит от условий синтеза и изменяется в пределах 0.5-3 нм. SBA-15 обладает высокой гидротермической стабильностью, благодаря достаточно толстой толщине стенок пор 3-6 нм, по сравнению с другими мезопористыми материалами [47-52]. Исследование SBA-15 методом просвечивающегося (трансмиссионного) электронного микроскопа (ПЭМ) показало, что поры имеют изогнутую форму, которая обеспечивает диффузию молекул в структуре и предельную адсорбционную емкость. SBA-15 получают реакцией тетраэтилортосиликата (TEOS) и шаблонов, изготовленных из мицеллярных стержней. В результате образуется набор наноразмерных сфер или стержней с систематическим расположением пор. Шаблоны далее могут быть удалены, с помощью температурной обработки (рисунок II.1.1, II.1.2) и промывкой растворителем с подходящим значением pH [53]. Мезопористые частицы SBA также могут быть получены с использованием золь-гелевой технологии [23] или методом сушки-распыления [24]. Изменение параметров синтеза, таких как температура, pH, количество ПАВ и природы веществ, способных к набуханию, а также добавление электролитов, солей и т.д., позволяет в значительной степени регулировать размеры пор и настраивать общие свойства и морфологию материала SBA-15 для конкретных целей. Стоит отметить, что SBA-15 может быть достаточно быстро синтезирован из недорогого кремниевого сырья [54-56], что объясняет повышенный к нему интерес. После появления SBA-15 было сделано много исследований по разработке и модифицированию материалов с микро/мезопористой структурой, которые позволяют их использовать в катализе [57-62], фармацевтике [63, 64], при удалении тяжелых металлов [65], фотолюминесценции [66], при создании литиевых батарей [67], при иммобилизации ферментов [68], при регулировании протонной проводимости и т.д. Кроме того, SBA-15 можно использовать в качестве темплата для синтеза нанотрубок из различных металлов [69], а также для разделения легких углеводов [25].

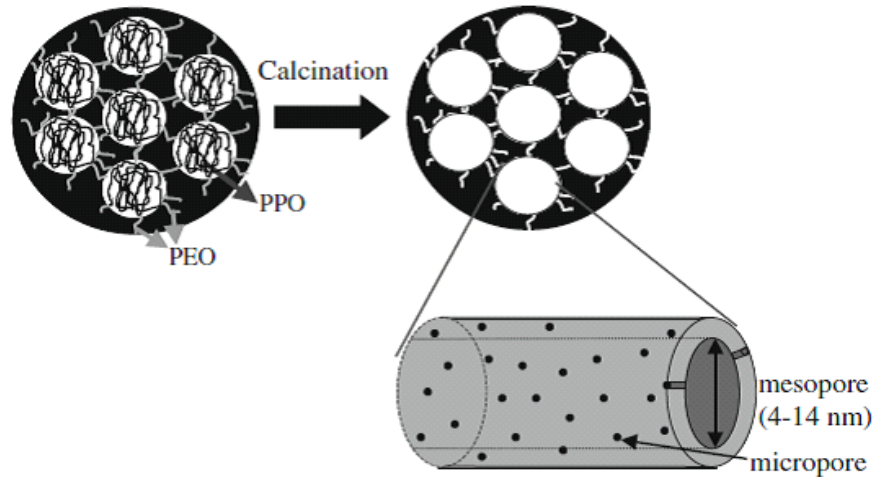


Рисунок II.1.1 Схематическое изображение SBA-15 до и после температурной обработки [53]

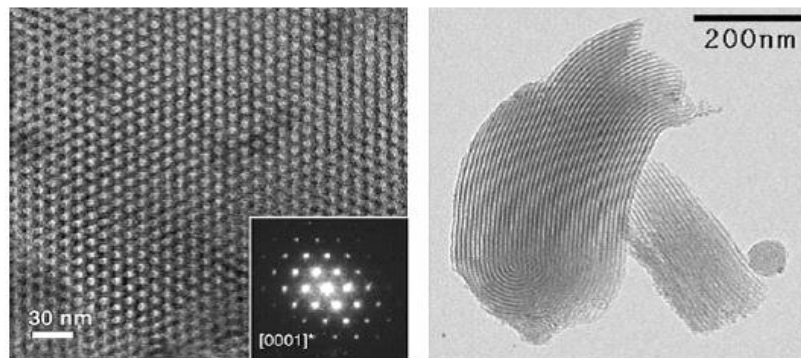


Рисунок II.1.2 Изображение полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) мезопористого кремнезёмного образца SBA с гексагональной структурой мезопор, имеющих изогнутую форму [53]

## II.2 Химическое модифицирование поверхности оксида кремния

Поверхность аморфного кремнезема имеет достаточно сложное строение [2]. Весьма сильно затрудняет изучение свойств поверхности аморфного кремнезема, предельно гидроксильированного или обезвоженного (прокаленного), наличие беспорядочно расположенных тетраэдров и OH-групп, соединенных с атомами кремния и находящихся на разных расстояниях друг от друга. Трудность изучения поверхности аморфного кремнезема связана также с тем, что большую часть поверхности частицы составляет поверхность пор внутри нее, и известно, что, в узких порах теплота адсорбции различных адсорбатов выше, чем на плоской поверхности. Кроме физических свойств кремнеземной поверхности, влияющих на адсорбцию и капиллярную конденсацию, в узких порах меняются и химические свойства, так как отдельно стоящие OH-группы могут сближаться настолько, что между ними возникают

водородные связи. При этом, реакционная способность силанольных групп изменяется [70]. Начало современным представлениям о строении и химии поверхности кремнеземов было положено А.В. Киселевым [71], впервые объяснившим выделение воды при термической обработке силикагеля конденсацией гидроксильных групп, связанных с поверхностными атомами кремния (так называемых силанольных групп). Экспериментальное доказательство существования поверхностных гидроксильных групп было впервые получено А.Н. Терениным [72]. Наличие и количество гидроксильных групп на силикатной поверхности может быть определено химическими и физико-химическими методами: посредством химических взаимодействий [73-75], хроматографией [76], ИК-спектроскопией [77-80], ЯМР-спектроскопией [81-83], термогравиметрией [83, 84], или дифференциальной сканирующей калориметрией [85].

Химические методы основаны на реакции поверхностных ОН-групп с селективно реагирующим соединением (диметилхлорсилан, метилитий, реактив Гриньяра, литийалюминийди-*n*-бутиламид и др. [86]). При использовании данных, полученных химическими методами, было установлено, что количество силанольных групп для различных типов кремнеземов, находится в пределах 2.90-4.08 ОН-групп/нм<sup>2</sup> [74]. Авторы работы [87] определили для образцов вулканита силанольную плотность от 3.63 до 5.78 ОН/нм<sup>2</sup>, для аэросила – 2.00-2.21 ОН/нм<sup>2</sup>. Айлер [88] наблюдал, что в образцах силикагеля, высушенных при 170°C, общее количество воды составляло 8 ОН/нм<sup>2</sup>, из них около 5.7 ОН/нм<sup>2</sup> были поверхностными силанольными группами. В работах [89, 90] показано, что на 1 нм<sup>2</sup> приходится 4.6 групп ОН. Де Бур и др. [91] вычислили, что максимальное теоретически возможное значение силанольного числа составляет всего 4.55 ОН-групп/нм<sup>2</sup>. О состоянии и свойствах поверхностных гидроксильных групп можно судить по данным ИК-спектроскопии [78]. В ИК-спектрах кремнеземов различного происхождения удаленным друг от друга свободным терминальным гидроксильным группам соответствует узкая полоса поглощения  $\approx 3749$  см<sup>-1</sup>. Наличие на поверхности кремнеземов геминальных гидроксильных групп не подтверждается данными их спектров, однако возможность их существования обычно не оспаривается. По данным ЯМР, количество таких групп на поверхности различных типов кремнеземов колеблется от 4 до 40% [81-83].

Известно [70], что на поверхности кремнеземов существуют также связанные водородными связями гидроксильные группы (рисунок II.2.1). В спектре таких групп в большей степени проявляется различие в способе получения кремнеземов. В силикагелях большая, чем в аэросилах, часть поверхностных гидроксильных групп связана сильными водородными связями. Эти группы располагаются в основном в местах со значительной кривизной поверхности, в узких порах или в местах контакта глобул. Поверхность кремнезема содержит

также гидрофобные, менее реакционноспособные силоксановые группировки Si-O-Si (рисунок II.2.1).

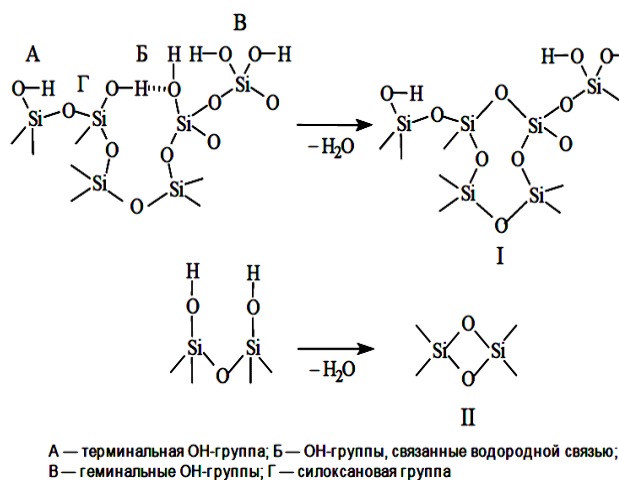


Рисунок II.2.1 Схема дегидроксилирования поверхности кремнезема [70]

Несмотря на единый химический состав с многочисленными формами кремнеземов, мезоструктурированные силикаты в силу своих структурных особенностей проявляют специфические свойства. Ранее были проведены количественные измерения плотности силанольного покрытия материалов типа MCM-41 с помощью ИК-спектроскопии [79], комплексным методом ТГ/ДТА [92] и методами ядерного магнитного резонанса [93]:  $^1\text{H}$  ЯМР и  $^{29}\text{Si}$  ЯМР. Было установлено, что предварительно прокаленный при  $550^\circ\text{C}$  силикатный материал MCM-41 содержит менее 1 молекулы физически сорбированной воды  $1\text{ nm}^2$ , а количество остаточных силанольных групп при  $550^\circ\text{C}$  составляет  $0.82\text{--}0.84\text{ OH/nm}^2$ , при  $1000^\circ\text{C}$  OH-группы практически отсутствуют. По другим данным [62], гидратированные образцы MCM-41 содержат  $0.27\text{--}0.30$  OH-групп на 1 атом Si. Жао с соавторами [81] определили для прокаленного MCM-41  $2.5\text{ OH/nm}^2$  и для «экстрагированного» образца –  $3.0\text{ OH/nm}^2$ . Такую низкую концентрацию ( $2.5\text{--}3.0\text{ OH/nm}^2$ ) по сравнению с другими кремнеземами, в том числе и для мезопористого мезофазного SBA-15 [92] ( $5\text{--}8\text{ OH/nm}^2$ ), авторы объясняют тем, что MCM-41 более упорядочен, нежели другие кремнеземы и, как следствие, высоко конденсированная поверхность содержит меньшее число Si-OH-групп. В работе [86] проводились исследования по влиянию поверхностных активаций на силанольную плотность материала MCM-41 перед химическим модифицированием, при сохранении пористой структурированности носителя, результатом которых являлось раскрытие силоксановых связей (Si-O-Si), скрепляющих каркас материала, и образование на поверхности новых силанольных групп (Si-OH). Из полученных результатов по адсорбции азота было показано, что обработка MCM-41 в растворах различной кислотности приводит к незначительным изменениям в пористой структуре. В целом, это согласуется с рентгеноструктурными и ИК-спектроскопическими данными. Было определено количество

сорбированной воды и силанольных групп на поверхности для каждого образца. Наибольшее количество ОН-групп наблюдалось для образца находящегося в наименее конденсированном состоянии со значением приближающимся к максимальному теоретически возможному значению силанольного числа 4.55 ОН-групп/нм<sup>2</sup> [91]. Авторы полагают, что наличие большого числа силанольных групп уменьшает связность кремнийкислородного каркаса материала, то есть он не выдерживает длительной обработки в кислотах или щелочах. Все остальные образцы обладают близкой силанольной плотностью в диапазоне примерно 3-4 ОН-групп/нм<sup>2</sup>. По мнению авторов, близость значений силанольной плотности образцов после различных видов обработки, по-видимому, свидетельствует о том, что существует предел плотности, выше которого происходит распад молекулярной структуры МСМ-41 в условиях воздействия на образцы. В результате проведенных исследований было показано, что наиболее подходящим видом активации можно считать постсинтетическое кипячение мезоструктурированного материала МСМ-41 в хлороводородной кислоте.

Стоит отметить, что различные типы аморфного кремнезема содержат не только гидроксильные группы на поверхности, но и структурно связанную воду в структуре кремнезема и ультрамикropорах образца, которая не оказывает никакого влияния на химию поверхности кремнезема, в отличие от гидроксильных групп. Это предположение было подтверждено серией работ [94, 95], в которых использовали метод дейтерообмена совместно с термогравиметрией. По данным ИК-спектроскопии было показано, что связанная вода состоит из силанольных групп внутри кремнеземного образца. Распределение ОН-групп между поверхностью и объемом в оксиде зависит от способа получения и последующей обработки [96]. Обычно принимают, что любой тип аморфного кремнезема в предельно гидроксированном состоянии имеет значение концентрации силанольных групп  $\alpha$  около 5 ОН-групп/нм<sup>2</sup>, более высокие  $\alpha$  говорят о присутствии связанной воды в структуре кремнеземного образца.

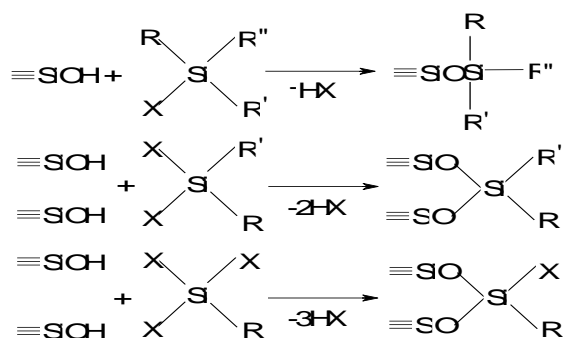
Важным следствием знаний о гидроксильном покрове кремнезёмов, таких как содержание различных типов силанольных групп Si-OH (изолированные, геминальные и вичинальные группы) (рисунок II.2.1), их поверхностной концентрации, реакционной способности и термической стабильности является обнаружение способности поверхности кремнезема к химическому модифицированию.

Химическое модифицирование поверхности – интенсивно развивающаяся область науки. Процесс модифицирования поверхности кремнезёма совершенствуется на протяжении последних десятилетий – с того момента, когда была обнаружена необратимая адсорбция паров спирта на силикагеле [1]. Химическое модифицирование материалов разной природы широко применяется для решения большого числа научных и прикладных задач. Этой теме посвящено

множество обзоров и монографий [1, 2, 88, 97-101]

Наибольший интерес представляют химически модифицированные кремнезёмы (ХМК), что, в первую очередь, связано с хорошей изученностью кремнезёмных носителей, широким варьированием параметров пористой структуры промышленных образцов, их относительной дешевизной и доступностью [2]. Наличие силанольных групп на поверхности кремнезёмов позволяет прививать широкий спектр органических, неорганических и элементоорганических веществ с помощью реакций, которые легко осуществимы. Для того, чтобы улучшить эффективность и воспроизводимость химического модифицирования, поверхность кремнезема должна иметь максимальное количество гидроксильных групп на единицу поверхности [97, 102]. Варьируя природу модифицирующего слоя можно изменять характер взаимодействия адсорбат - адсорбент и придавать носителю новые свойства [1, 2, 8, 103, 104].

Поскольку целью большинства работ по синтезу ХМК является получение материалов со стабильными свойствами – катализаторов, стационарных фаз для хроматографии, сорбентов для концентрирования ионов и т.д. – привитой слой должен быть как можно более прочно связан с подложкой. Детальный анализ перечня групп, способных к взаимодействию с силанолами кремнезема, показывает, что лучше других поставленной задаче удовлетворяют производные силана, то есть сольватическая и термическая стабильность ХМК достигается, как правило, с применением кремнийорганических модификаторов [70]. Общая формула таких соединений [97]  $R_nSiX_{4-n}$ , где R – органический радикал, связанный с атомом кремния связью Si – C, X – уходящая группа (-Hal, -NR<sub>2</sub>, -OMe, -OEt и т.д.). Чаще всего используют хлор- или алкоксипроизводные силанов [2, 98-100], где количество функциональных групп варьируется от одного до трех ( $n = 1 \div 3$ ). Исходя из соотношения R-X, модификаторы делятся на моно- ( $R_3SiX$ ), би- ( $R_2SiX_2$ ) и трифункциональные ( $RSiX_3$ ), реакционная способность которых пропорциональна числу X-групп у атома кремния. Соответственно, реакции модифицирования выглядят следующим образом:



В частности, трифункциональные силаны часто используют в качестве силанизирующих реагентов при химическом модифицировании, обеспечивая тем самым плотно упакованные и упорядоченные монослои с высокой стабильностью [2, 105]. Достоверно установлено как

минимум три различных типа привитых слоёв, которые могут быть воспроизводимо получены при помощи трифункциональных силанов [2]. Наряду с ковалентной прививкой, возможно образование двух- и трёхмерных полисилоксановых структур на поверхности. Однако, использование трифункциональных модификаторов может привести к вертикальной полимеризации, которая нежелательна в ВЭЖХ. Поэтому, в жидкостной хроматографии обычно применяют образцы с монофункциональными алкилсиланами [106-109]. В основном используют силикагели с привитыми алкильными группами C8 и C18 [106], которые образуют только один тип привитых структур – ковалентно-привитые монослои, при этом каждая молекула связана с подложкой ковалентной связью  $=\text{Si-O-Si}$  [2]. Так в работах [108, 109] в качестве стационарных фаз для ВЭЖХ использовали кремнеземы с привитыми алкильными и фторалкильными группами. При этом, стационарные фазы с привитыми октилсилильными и октадецилсилильными группами продемонстрировали значительную селективность в отношении алкильных соединений, которая связана с высоким дисперсионным межмолекулярным взаимодействием между привитой алкильной группой и молекулой адсорбата. В то же время, для стационарных фаз с привитыми перфтордецилсилоксановыми группами такой эффект не наблюдался по отношению к удерживанию молекул алканов. При этом, в работах [110, 111] сделан вывод, что, в условиях ВЭЖХ, сорбенты, в составе привитых групп которых содержится фтор, наиболее селективны в отношении фторированных веществ. В свою очередь, авторами работы [112] было получено, что неподвижные фазы на основе кремнезема с привитыми пентафторфенилпропильными (PFPP) обеспечивают лучшее разделение смеси урацила, бутил-парабена, нафталина, дипропилфталата, аценафтена, пропранолола, амитриптилина, чем сорбент с фенилпропильными (PP) группами. Различие в селективности этих образцов авторы связывают с наличием полярного фрагмента CF- в привитой цепи сорбента с пентафторфенилпропильными (PFPP) группами.

В зависимости от типа кремнийорганического соединения, используемого при модифицировании поверхности  $\text{SiO}_2$ , образуется три основных типа ХМК [2]. Первый тип ХМК подобен щетине щетки, который получают модифицированием кремнезема мономолекулярным слоем органических, неорганических или элементарноорганических соединений. Так, при модифицировании силохрома монофункциональными C8 и C18 диметилсиланами, часть поверхности кремнезема остается немодифицированной из-за стерических затруднений, вызванных достаточно большими привитыми цепями, что сказывается на количестве оставшихся силанольных групп, которые имеют хаотичную дислокацию по поверхности, в отличие от мезопористых подложек MCM-41 с равномерным распределением OH-групп [114]. Следовательно, подобные материалы могут использоваться для равномерного модифицирования. Кремнеземы с привитыми ди-, и трифункциональными модификаторами



относятся ко второму и третьему типу ХМК, характеризующиеся, как было отмечено ранее, олигомерными и полимерными слоями, которые получают путем гидролитической поликонденсации кремнийорганических мономеров соответственно [2]. При этом, с помощью трифункциональных силанов может быть достигнуто максимальное покрытие поверхности  $\approx 8$  мкмоль/м<sup>2</sup> [114, 115]. С целью блокирования остаточных силанольных групп носителя и силанольных групп, возникающих в ходе синтеза, проводят дополнительную обработку небольшими по размерам силанизирующими агентами, чаще всего триметилхлорсиланом [70, 116 - 118].

Каждый из перечисленных групп ХМК имеет свои преимущества и недостатки, и в зависимости от конкретной цели выбирают оптимальный тип ХМК и рациональный метод синтеза.

В работе [119] на основании результатов измерения методом газовой хроматографии термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) кремнеземов с химически привитыми алкильными цепями разной длины выдвинута идея о том, что при концентрации модификатора на поверхности около 1.5 групп/нм<sup>2</sup> алкильные цепи располагаются максимально близко к поверхности, образуя слой метиленовых групп, наиболее плотный, когда его концентрация соответствует одному (ХМК с гексильными группами) или двум (ХМК с ундецильными группами) монослоям метиленовых звеньев на поверхности. Свою гипотезу авторы подтвердили методом <sup>13</sup>С ЯМР.

Очевидно, что степень покрытия поверхности модификатором и организация привитого слоя должна зависеть не только от свойств прививаемого соединения, но и от характеристик носителя, в частности, от его пористости. При уменьшении размеров пор должны возникнуть стерические препятствия для молекул прививаемого соединения [97]. При модифицировании носителей с  $d_{пор} < 5$  нм длинноцепочечными углеводородами вследствие стерических затруднений образуются “конформационно-затрудненные” структуры с ограниченной подвижностью привитых цепей. Такие слои при любых условиях эксплуатации не смогут принять максимально вытянутую конформацию [97]. Геометрическая структура оказывает сильное влияние на степень покрытия. Так как свыше 99% поверхности пористых носителей находится внутри частиц, привитой слой сосредоточен практически исключительно в порах. С увеличением удельной поверхности диаметры пор носителей в общем снижаются и наступает такой момент, когда геометрия пор не позволяет модификаторам столь свободно располагаться на поверхности пор, как на плоскости. Модель расположения триметилсилильных групп, привитых к плоской поверхности, была впервые рассмотрена в работах А.В. Киселева [120]. Установлено, что при плотнейшей упаковке поверхностная концентрация составляет 2.3 групп/нм<sup>2</sup>. Расчеты, проведенные с учетом возможных колебаний валентного угла Si-O-Si

между поверхностью кремнезема и силильной группой [121], показывают, что предельная степень покрытия для триметилсилильных и фенилдиметилсилильных групп составляет 2.3 и 2.1 групп/нм<sup>2</sup> соответственно. По геометрическим и энергетическим соображениям свободное вращение привитых групп в плотно привитом слое либо невозможно, либо невыгодно. Такой же результат следует ожидать для длинноцепочных алкильных ХМК. На основании данных об изменении размеров пор при модифицировании и геометрических представлений о строении привитых молекул в работе [121] предложена модель химически модифицированной цилиндрической поры. Предполагается, что модель щеточной структуры, когда алкильные цепи расположены перпендикулярно к поверхности, реализуется лишь при длине n-алкильных цепей в три метиленовых звена. С ростом длины цепи структура приближается к жидкостно-подобной, т.е. привитой слой можно представить жидкостью с плотностью соответствующего алкана. Однако и эта другая крайняя структура остается недостижимой вплоть до цепей в восемнадцать метиленовых звеньев. Следует отметить, что эти результаты получены при температуре -196°С (по адсорбции азота), в условиях, далеких от условий синтеза и применения ХМК. Если для короткоцепочных модификаторов степень покрытия поверхности зависит от размера якорной группировки, то с ростом длины цепи начинает сказываться искривленность поверхности, в результате которой могут соприкасаться концы молекул, противоположные якорным группировкам. На основании экспериментальных данных о покрытии поверхности, полученных на кремнеземе с эффективным радиусом пор 8 нм, и положениях о том, что максимальное покрытие для пропилдиметилсилильных групп не зависит от радиуса пор, а определяется размерами диметилсилильной группировки, предложены линейные зависимости, позволяющие определить плотность прививки алкилдиметилхлорсиланов с разной длиной цепи в зависимости от среднего размера пор [121]. Эти зависимости свидетельствуют о том, что лишь при среднем радиусе пор более 12 нм степень покрытия не зависит от длины n-алкильной цепи модификатора (вплоть до 22 метиленовых звеньев). Однако, эти оценки не учитывают распределения пор по размерам. Используя то, что максимальное покрытие на плоской поверхности для алкилдиметилсилильных групп составляет 3.6 мкмоль/м<sup>2</sup> (расстояние между привитыми группами 0.73 нм) Лисичкин и сотр. [97] оценили минимальный радиус пор, при котором может иметь место плотнейшее покрытие диметилсилильными радикалами. Так, при числе атомов С в n-алкильной цепи 8, 10, 16, 18, 22 минимальный радиус пор должен составлять 2.7, 3.3, 5.0, 5.6, 6.7 нм соответственно. Таким образом, одинаковые покрытия в случае C18-цепей (наиболее широко использующихся в ВЭЖХ) могут быть получены на кремнеземах с минимальными радиусами пор более 5.6 нм. При этом, большинство выпускаемых в настоящее время алкильных сорбентов для хроматографии готовится на кремнеземах со средним радиусом пор 4-6 нм, т.е. они содержат значительное число пор с

радиусом меньше 5.6 нм, что является одной из причин низкой воспроизводимости их свойств. В большинстве научных работ исследуют влияние кривизны носителя на привитой монослой только для вогнутой поверхности [121, 122]. Хотя, предложенные модели теоретического расчета достаточно хорошо описывают снижение плотности прививки монослоя в узких порах образцов, точная оценка влияния кривизны пор является весьма трудной задачей вследствие того, что поры некоторых разновидностей кремнезёмов (силикагели) имеют сложную, как вогнутую, так и выпуклую геометрию пор, связанную с методом получения таких носителей. Пористая структура является результатом межчастичного пространства, которое возникает в процессе случайного соединения первичных частиц диоксида кремния, что приводит к весьма неупорядоченной сети взаимосвязанных пор с очень широким распределением по размерам, при этом характеризующихся положительным и отрицательным радиусом кривизны.

В работе [123] было исследовано влияние кривизны поверхности кремнезёма на структуру алкилдиметилсилильного монослоя привитого к нему. При этом в качестве носителей были выбраны 3 типа геометрии поверхности кремнезёма:

- Выпуклая поверхность - пирогенный кремнезём, который представляет собой ультрадисперсный материал, состоящий из частиц сферической формы;
- Вогнутая поверхность - мезопористый материал SBA-15;
- Плоская поверхность - крупнопористый силикагель.

По данным химического анализа и ИК-спектроскопии было установлено, что плотность прививки и молекулярная упорядоченность алкильных групп, ковалентно привитых к подложке кремнезёмов, в значительной степени зависят от стерических эффектов носителя: вогнутая препятствует, в то время как выпуклая поверхности помогает в образовании плотно упакованного и высокоупорядоченного монослоя. Для привитых *n*-алкильных цепей со средним и высоким  $n > 8$ , плотность прививки увеличилась, а молекулярная упорядоченность повысилась. Энергия адсорбционного взаимодействия с азотом уменьшается в следующем ряду подложек: вогнутые поверхности → плоские поверхности → выпуклые поверхности. Плотность прививки триметилсилильной группы составила 2.5-2.8 групп/нм<sup>2</sup> для всех исследуемых кремнезёмов, независимо от геометрии поверхности. Следовательно, при модифицировании триметилсиланом образуется максимально возможная плотность прививки, без значительного влияния радиуса кривизны пор. В тоже время влияние геометрии пор на плотность покрытия значительно проявляется при удлинении *n*-алкильной цепи независимо от структуры образца. Так, в случае крупнопористого силикагеля (плоская поверхность) плотность прививки значительно уменьшается при увеличении алкильной цепи на несколько углеродных атомов ( $1 \leq n \leq 4$ ), при этом, при дальнейшем увеличении длины цепи подобного эффекта не наблюдалось. Плотность прививки алкилдиметилсилильных групп в узких порах SBA-15 ( $r = 2.5$  нм и 3 нм)

снижалась с увеличением цепи, при этом для коротких привитых групп наблюдалась такая же картина, что и для плоских поверхностей. Однако, для достаточно длинных углеводов  $n \geq 8$  плотность покрытия была на 20-25% ниже, чем для аналогичных модификаторов на плоской поверхности. На выпуклых поверхностях пирогенных кремнезёмов ( $r = 3.5$  до 6 нм) было отмечено, что плотность прививки алкилмонослоев не изменяется и близка к максимальной, независимо от длины привитой группы.

На сегодняшний день существует большое количество исследований посвященных модифицированию мезопористых носителей различными органическими соединениями. В работе [124] к мезопористым кремнеземам типа MCM-41 и SBA-15, с размером пор 2.7 нм и 5.5 нм соответственно, прививали карбоксильные группы. Подобные материалы могут быть использованы в качестве носителей по доставке лекарств. Использование модифицированного титаном мезопористого кремнезема SBA-15 для удаления органических загрязнителей, таких как бензол, из воздуха было описано в работе [125]. При этом, в зависимости от количества нанесенного титана менялась адсорбция бензола. Авторами работы [126] был создан катализатор P-SBA-15 на основе молекулярного сита SBA-15, к которому был привит ангидрид фосфорной кислоты. Полученный образец был охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопией, SEM, TEM, ЯМР, адсорбцией молекул азота  $N_2$ . Как ожидалось, удельная площадь поверхности уменьшилась при модифицировании. В работе [28] ионы палладия (II) были введены в мезопористое молекулярное сито SBA-15, модифицированное имидазольной ионной жидкостью. Авторы охарактеризовали синтезированный материал с помощью методов дифференциального термического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа. Оказалось, что каталитические материалы, полученные путем ковалентной иммобилизации ионной жидкости на носителе, в газофазном гидрировании гексена-1 показывают значительно более высокую активность, чем материалы, синтезированные методом физической адсорбции ионной жидкости.

Модифицируя SBA-15 амино-группами группа исследователей получила высокоемкостный сорбент [127], который может быть использован для удаления тяжелых металлов. При погружении в раствор, содержащий ионы тяжелых металлов:  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$  и  $Cu^{2+}$ , на синтезированном образце наблюдалась очень высокая скорость адсорбции, а степень извлечения ионов из растворов достигала 99.9%, 99.7%, 99.8%, 99.5% и 99.9% соответственно, что связано с реакцией комплексообразования ионов металла и привитых  $NH_2$ -групп. Также для извлечения ионов тяжелых металлов в работе [128] к SBA-15 сначала прививали 3-аминопропил-триэтоксисилан, затем обрабатывали салициловым альдегидом. После модифицирования мезопористая структура поверхности сохранилась. Полученные материалы

показали высокую адсорбционную емкость и высокую селективность в отношении ионов меди. Авторы выяснили, что адсорбент можно восстановить, обработав кислотой, при этом, не изменив его свойств. При прививке аминопропильных групп к поверхности SBA-15 [129] было показано, что полученный модифицированный образец обладает высокой термической стабильностью до 550°C, удельной поверхностью 700 м<sup>2</sup>/г, при этом сохраняется мезопористая структура с размерами пор на 7 Å меньше, чем у исходного SBA-15, что в свою очередь, как отмечают авторы, указывает на равномерное распределение аминопропильных групп на поверхности SBA-15. В работе [130] было исследовано влияние длины привитой алкильной цепи на адсорбционную емкость SBA-15 в отношении молекул эфира фталевой кислоты. Мезопористый образец был промодифицирован октилтриметоксисилоном и октадецилтриметоксисилоном. Было установлено, что 2D гексогональная структура осталась неизменной после прививки, однако удельная поверхность сократилась с 647 м<sup>2</sup>/г до 449 м<sup>2</sup>/г и 321 м<sup>2</sup>/г соответственно для октил- и октадецильных групп. Методом ВЭЖХ было получено, что адсорбционная емкость модифицированного кремнезема по отношению к эфиру фталевой кислоты растет с увеличением длины привитой алкильной цепи.

Одной из задач, которая достаточно успешно решается на основе химического модифицирования, является создание олеофобных и гидрофобных поверхностей, интерес к которым проявлен в последние годы и в нанотехнологиях [8, 131]. В отношении использования алкилсиланов в качестве гидрофобизирующего покрытия в литературе были отмечены заметные разногласия: так, мнения о влиянии длины цепи на контактный угол смачивания водой расходятся. В работах [132, 133] было показано, что увеличение длины прививаемого алкилсилана к кремнезему приводит к увеличению контактного угла смачивания модифицированной поверхности, в то время как другая группа исследователей наблюдала незначительное уменьшение гидрофобности [134], или независимость процесса смачивания водой от количества атомов углерода в алкильной цепи [135]. При этом контактный угол отекания/натекания для триметилсилильных монослоев на силохроме, кварце и стекле варьировался:  $\theta_{\text{нат}}/\theta_{\text{отт}}=113^\circ/52^\circ$  [136],  $72^\circ/35^\circ$  [137],  $75^\circ/63^\circ$  [138],  $89^\circ/89^\circ$  [139]. Авторы работы [140] отмечают, что разветвленные метилалкилсилана и фторалкилсилана обеспечивают более высокую гидрофобность поверхности, чем их линейные аналоги. Одна из наиболее подробных работ по исследованию влияния длины привитого алкилдиметилсилана к мезопористому кремнезему SBA-15 на гидрофобные свойства поверхности была проведена Бернардини и др [92, 123]. Поверхность SBA-15 модифицировали двумя способами (рисунок II.2.2): метод со-конденсации (одностадийный синтез) и метод последовательной прививки (двухстадийный синтез). Полученную поверхность характеризовали двумя методами: измеряли контактный угол

смачивания водой и определяли константу  $C$  из уравнения БЭТ по изотерме адсорбции азота. Среди всех исследованных в этой статье модифицированных образцов SBA-15 наиболее гидрофобными оказались поверхности, полученные двухстадийным синтезом. Так, для образцов с привитыми C1-C8 алкильными цепями контактный угол смачивания водой находился в диапазоне  $\approx 125^\circ/110^\circ \theta_{\text{нат}}/\theta_{\text{отт}}$ .

I. Method of co-condensation (direct synthesis):



II. Two methods of post-synthesis grafting:

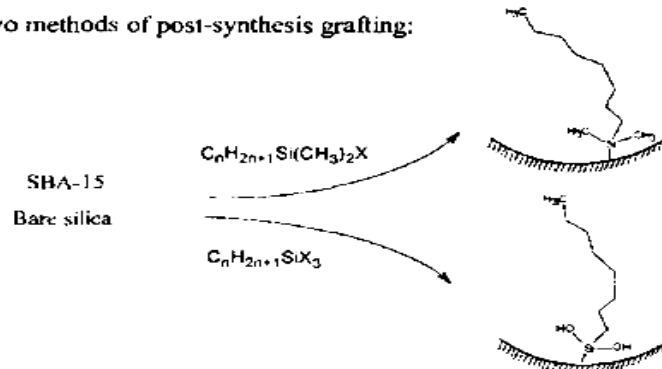


Рисунок II.2.2 Методы модифицирования алкилдиметилсиланом поверхности оксида кремния [92, 123]

Авторы отмечают, что такое высокое значение контактного угла смачивания сопровождается относительно низким значением контактного угла гистерезиса (разница между контактным углом отекания и натекания), что указывает на равномерное распределение алкильных групп по поверхности, при этом гидрофильные силанольные группы недоступны для воды. Следует подчеркнуть, что контактный угол для модифицированного SBA-15 на  $\approx 5\text{-}10^\circ$  выше, чем соответствующие значение для широкопористого кремнезема с привитыми алкилсиланами. По мнению авторов, это связано с шероховатостью поверхности частиц мезопористого кремнезема размером  $\approx 0.5\text{-}1.5$  мкм. Влияние такой неоднородности особенно проявилось для поверхностей, модифицированных алкилсиланами с длинной цепи C12-C18. Эти образцы продемонстрировали супергидрофобные свойства: контактные углы смачивания  $\theta_{\text{нат}}/\theta_{\text{отт}}$  находились в интервале  $150\text{-}170^\circ$ . Авторы предполагают, что такие свойства полученной поверхности связаны с сочетанием двух факторов: наличие шероховатости у исходного SBA-15 (от нескольких нм для мезопор до микронов, характеризующих сами



среде, в отсутствие HCl, что качественно отличало её от реакций, где используют RSiCl<sub>3</sub> модификаторы. Согласно FTIR, реакции RSiH<sub>3</sub> с окисями металлов привели к образованию связи Si-O-металл. Такие модифицированные поверхности проявляют хорошую термическую устойчивость вплоть до 390°C. Оксиды металлов такие как ZrO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> широко используются в хроматографии, так как являются стабильным и износостойким материалом для наполнения колонок, могут подвергаться воздействию сред с экстремальным значением pH [145-148]. Однако, природа поверхностных гидроксильных групп у таких оксидов более разнообразна, чем у кремнезема, что усложняет процесс модифицирования. Так, при модифицировании алкилсиланами RSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X оксидов циркония и титана было установлено, что получаемые материалы менее стабильны, чем их кремниевые аналоги, при этом устойчивость связи M-O-Si-R падает в ряду M = Si > Zr > Ti > Al. В свою очередь оксиды с привитыми трифункциональными силанами образуют высокоупорядоченные и плотноупакованные слои, что позволяет их использовать в ВЭЖХ [8]. ТГА анализ показал, что монослои октадецилсилана, полученные модифицированием оксидов кремния, гафния и циркония трифункциональным силаном очень схожи [144]. Реакция октадецилтрихлорсилана с TiO<sub>2</sub> в присутствии ультразвука была изучена Shafi и др. На основании данных ИК-спектроскопии, ТГА, РФЭС и исследования смачиваемости подобных поверхностей было установлено, что слои кремнийорганических гидридов в целом плотно упакованы и упорядочены [149]. В работе [150] C18-алкильные цепи прививались на различные оксиды металлов по реакции n-октадецилтригидросилана и n-октадецилтрихлорсилана с оксидами титана, циркония, гафния и алюминия.

Таким образом, защитные свойства покрытий в основном определяются, во-первых, концентрацией привитых групп, во-вторых, строением, в том числе полярностью, модификатора и, наконец, возможностью его взаимодействия с силанольными группами поверхности или между собой.

### **II.3 Методы исследования химически модифицированных поверхностей**

В связи с расширением областей применения существующих и синтезом новых ХМК необходимо глубже изучить закономерности, определяющие свойства ХМК: природу и количество привитого вещества, состояние модифицирующего слоя, наличие участков немодифицированной поверхности.

Из методов изучения состава и строения ХМК наибольшее распространение получил элементный анализ [2]. Он позволяет контролировать среднюю концентрацию привитых модифицирующих групп на поверхности кремнезема, степень превращения при проведении



последовательных реакций на поверхности, проводить первичную оценку качества сорбентов для хроматографии. Наиболее надежным является анализ на содержание углерода, так как углерод имеет наибольшую массовую долю в составе привитого соединения.

Среди множества физико-химических методов исследования, можно назвать несколько, результаты которых наиболее тесно связаны со свойствами поверхности: изучение смачиваемости поверхности (измерение контактного угла смачивания, интрузия-экструзия жидкости в поры, теплоты смачивания, поднятие жидкостей в капиллярах), адсорбция газов и паров в статических условиях, калориметрия, ИК-спектроскопия и газовая хроматография при предельно малых и средних заполнениях поверхности.

Уникальной особенностью метода смачивания (результаты исследования этим методом ХМК частично приведены в разделе IV.3) состоит в том, что он, по-видимому, является «наиболее поверхностным» из всех известных методов исследования поверхности, так как получаемая информация характеризует самую периферийную часть привитого слоя толщиной всего в несколько ангстрем, которая непосредственно контактирует с жидкостью [97, 151]. Взаимодействие поверхности с жидкостью (смачивание) характеризуется краевым углом (КУ), образуемым жидкостью на границе раздела твердое тело – жидкость – газовая фаза. Равновесный КУ зависит от поверхностного натяжения на границах раздела трех фаз, действующих на линию трехфазного контакта, которые должны быть скомпенсированы в состоянии равновесия. КУ определяется уравнением Юнга [152]:

$$\gamma_{тг} = \gamma_{жг} + \gamma \cos\theta_{Ю},$$

где  $\gamma_{тг}$ ,  $\gamma_{жг}$  и  $\gamma$  — коэффициенты поверхностного натяжения границ раздела фаз твердое-газ, твердое-жидкость и жидкость-газ соответственно,  $\theta_{Ю}$  — краевой угол Юнга, характеризующий смачивание плоской поверхности. При полном отсутствии взаимодействия жидкость – поверхность краевой угол равен  $180^\circ$ . Однако, поскольку между телами любой природы всегда действуют молекулярные силы притяжения, работа адгезии всегда положительна, и краевой угол всегда меньше  $180^\circ$ . С ростом энергии взаимодействия жидкость – твердое тело краевой угол уменьшается и становится равен нулю, что соответствует растеканию жидкости по поверхности. Реальные поверхности в действительности очень редко бывают идеально плоскими и всегда являются шероховатыми. В случае молекулярно плоских поверхностей (обычно для этого требуется специальная химическая или физическая обработка) эта шероховатость имеет масштаб единиц ангстремов, однако обычно она нано-, а иногда и микромасштаба. Шероховатость поверхности характеризуется коэффициентом шероховатости  $r$ , который определяется как отношение реальной площади поверхности к видимой (т.е. ее проекции на горизонтальную плоскость)  $r = S_{\text{реал}}/S_{\text{вид}}$ . Было замечено, что для сильно

шероховатых поверхностей равновесный КУ отличается от КУ для плоских поверхностей того же химического состава [153-155]. Отдельный интерес представляет исследование поверхностей, в которых, из-за микрособственностей рельефа, шероховатость на микромасштабе совмещается с шероховатостью на наномасштабе поверхности. Такие поверхности имитируют природные супергидрофобные текстуры (например, поверхность листа лотоса, поверхность конечностей водомерок и др.) и позволяют добиться значительного увеличения значения КУ (вплоть до  $180^\circ$ ). Получение и исследование таких поверхностей привлекает огромное внимание в связи с обширным полем их возможных применений благодаря свойствам «анти-смачивания». Неоднородности влияют на величину угла смачивания и также приводят к наличию нескольких устойчивых (метастабильных) контактных углов смачивания, которые собственно и измеряются в эксперименте и могут заметно различаться в зависимости от условий их формирования. Например, при увеличении площади смоченной поверхности формируется угол натекания ( $\theta_{\text{нат}}$ ), а при уменьшении – угол оттекания ( $\theta_{\text{отт}}$ ). Между углами натекания, оттекания и краевым углом выполняется соотношение:

$$\theta_{\text{нат}} \geq \theta \geq \theta_{\text{отт}}$$

Разница углов натекания и оттекания составляет гистерезис смачивания  $\Delta$ :

$$\Delta = \theta_{\text{нат}} - \theta_{\text{отт}}$$

При смачивании реальных поверхностей гистерезис смачивания может достигать  $50-100^\circ$ . Гистерезис в  $1-2^\circ$  считается незначительным и свидетельствует о высокой однородности поверхности и близости системы к положению равновесия. Наличие шероховатости, пористости, а также участков с различной полярностью может служить причиной значительного гистерезиса смачивания [156].

Поверхность гидратированного кремнезёма, а также большинства оксидных и металлических субстратов, покрыта гидроксильными группами и обладает значительной свободной поверхностной энергией, поэтому хорошо смачивается водой и многими другими жидкостями [157]. После химического модифицирования свободная поверхностная энергия значительно уменьшается [158 – 160], что проявляется в резком увеличении угла смачивания ( $\theta$ ) – поверхность становится несмачиваемой (рисунок П.3.1) [161]. Известно, что фторуглеродные цепи обладают низкой энергией когезии. Это явление объясняют низким поляризационным и высоким ионизационным потенциалом C-F связи. Так, поверхностная энергия увеличивается при замене атомов фтора в привитой цепи на другие атомы, такие как Н в следующем ряду -  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{H}\text{-CF}_2\text{-CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ , стоит отметить, что в случае близкой к плотнейшей упаковке трифторметильных групп энергия поверхности минимальна [141, 162], а угол смачивания водой составляет  $120^\circ$ , при условии, что поверхность идеально плоская.

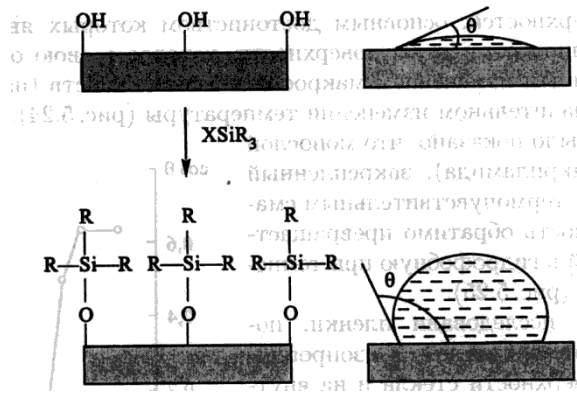


Рисунок II.3.1 Проявление уменьшения поверхностной энергии и увеличения угла смачивания при закреплении органических молекул на поверхности [161]

Изучение смачивания модифицированных поверхностей позволяет характеризовать энергию поверхности, тип функциональных групп и их ориентацию, степень модифицирования, взаимодействие молекул жидкости с привитым слоем и другие свойства. Метод смачивания особенно информативен для монослоёв, закреплённых на гладких поверхностях, поскольку в данном случае угол смачивания в основном определяется только природой концевой группы в монослое, непосредственно контактирующей с жидкостью. Углы смачивания для весьма разнородных по происхождению привитых алкильных слоёв достаточно близки друг к другу и варьируются в пределах  $110-115^\circ$  (вода) и  $42-47^\circ$  (гексадекан), что соответствует плотноупакованному слою метильных групп. Меньшие значения контактного угла для алкильных монослоёв однозначно свидетельствуют о наличии дефектов в привитом слое, проникновении жидкости в монослой и наличии немодифицированной поверхности.

Наиболее надёжными представляются исследования, выполненные на монокристаллах окисленного кремния - химически и геометрически однородной атомно-гладкой кремнезёмной подложке. Результаты работы [140] приведены на рисунке II.3.2. Как видно из рисунка, угол смачивания для воды не зависит от длины привитой алкильной цепи и находится на уровне  $104-106^\circ/94-96^\circ$  (натекание/отекание). Поскольку значение угла не меняется с ростом длины привитой цепи, можно предположить, что молекулы воды не проникают в привитый слой. Таким образом, данные поверхности по отношению к воде проявляют себя как смешанные метиленово-метильные группы. При использовании в качестве смачивающей жидкости иодистого метилена и в особенности гексадекана углы смачивания заметно уменьшаются с ростом длины привитой алкильной цепи.

Приведённые на рисунке II.3.2 зависимости углов смачивания хорошо иллюстрируют тот факт, что разные жидкости «видят» разные поверхности: вода не проникает, а иодистый метилен и гексадекан проникают в ковалентно-привитые слои алкилдиметилсиланов. В

результате проникновения алканов в привитой слой образуются смешанные кристаллоподобные монослои, обладающие аномальными свойствами смачивания. Наиболее устойчивые структуры, т.е. обладающие минимальной поверхностной энергией, образуются, если смачивающий алкан содержит на 3-5 атомов углерода меньше, чем привитые алкильные группы. Вероятно, главную роль, определяющую механизм смачивания, играют свойства привитого слоя, такие как плотность прививки, упорядоченность привитых молекул, степень кристалличности, подвижность привитых молекул и др. Следует отметить высокую «чувствительность» углов смачивания гексадекана к соотношению метильных и метиленовых групп, а также к наличию фторалкильных групп в привитом слое. Как правило, отсутствие растекания гексадекана ( $\theta > 10^\circ$ ) свидетельствует о наличии доступных  $\text{CH}_3$ - или  $\text{CF}_x$ - групп на границе раздела жидкость - привитый слой.



Рисунок II.3.2 Зависимости углов смачивания воды (кружки), иодистого метилена (квадраты) и гексадекана (треугольники) от длины алкильной цепи для ковалентно - привитых монослоев алкилдиметилхлорсиланов на кремнии. Темные значки – углы натекания, светлые – углы оттекания [140]

К ярко выраженной гидрофобизации поверхности приводит также модифицирование поверхности кремнезема полиалкилгидридсилоксанами. Наблюдаемые для этого случая углы смачивания водой  $93-97^\circ$  [163]. Хотя под влиянием адсорбированной воды модифицирующие слои разрыхляются, и молекулы воды получают доступ к стерически экранируемым силанольным группам.

В работе [164] изучена адсорбция паров воды и смачивание водой гидрофильного кварца, гидрофобно-гидрофильного талька и гидрофобизованных полифторалкильными модификаторами образцов кремнезема. Углы смачивания водой для них равны соответственно: 8, 83, 90-91°. Показано, что граничные слои воды вблизи гидрофильной поверхности более упорядочены, а вблизи гидрофобной менее упорядочены по сравнению с жидкой водой [164].

В работе [165] авторы описывают зависимость смачиваемости поверхности золота от длины фторуглеродного модификатора. Измеренный контактный угол на слоях, завершающихся  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CF}_3$ -, показал сильное влияние ориентированного диполя на смачиваемость таких поверхностей. Хотя замещение  $\text{CH}_3$ - на  $\text{CF}_3$ - предполагало понижения смачиваемости полярной жидкостью, однако наблюдался противоположный эффект. Так, например, показано (рисунок П.3.3), что протонные (вода и глицерин) и апротонные (ацетонитрил и N,N-диметилформамид (ДМФА)) полярные жидкости смачивали  $\text{CF}_3$ - лучше, чем  $\text{CH}_3$ -. Это явление было отнесено к присутствию упорядоченного массива диполей, которые взаимодействуют с диполями молекул жидкости, приводя к уменьшению контактного угла.

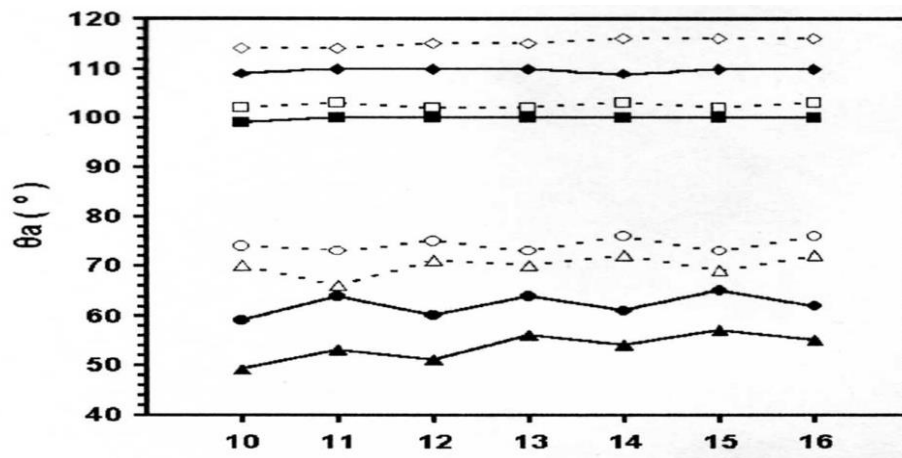
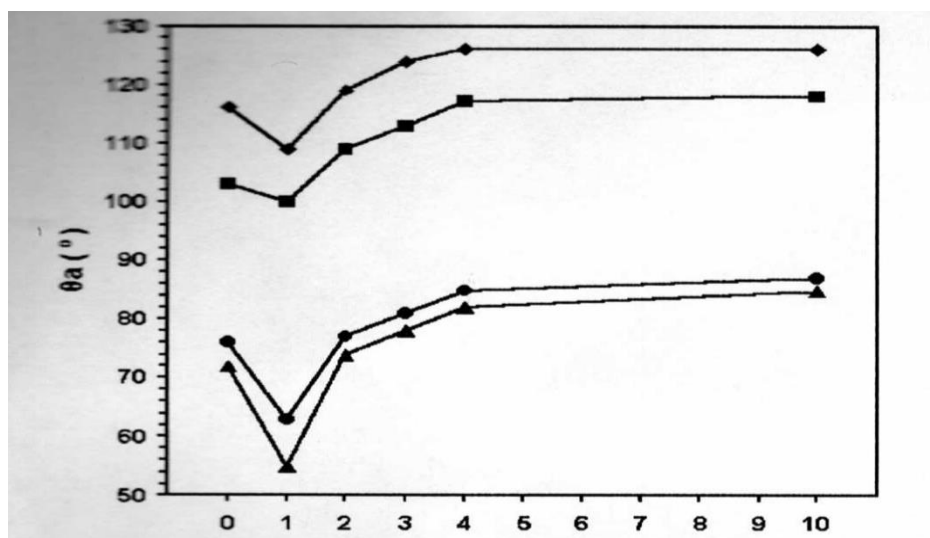


Рисунок П.3.3 Контактные углы смачивания полярными протонными (вода  $\diamond$ , глицерин  $\square$ ) и полярными апротонными (ДМФА  $\circ$ , ацетонитрил  $\Delta$ ) жидкостями самособирающихся монослоев на золоте, полученных из алкантиолов ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ ,  $n=9-15$ ; незаполненные символы) и фторсодержащих алкантиолов ( $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ ,  $n = 9-15$ ; заполненные символы) [165]

Отмечено влияние чётности-нечётности длины цепи модификатора  $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$  на смачиваемость полярными апротонными жидкостями (рисунок П.3.3). Так в цепи с чётным количеством углерода в привитой группе диполи ориентированы нормально к плоскости модификатора, создавая заметное силовое поле, приводящее к уменьшению контактного угла. У цепей с нечётными количеством углерода в привитой группе диполи располагаются наклонно к плоскости, частично компенсируя друг друга. Увеличение степени фторирования модификатора приводит к снижению влияния фторуглеродного диполя (рисунок П.3.4).

В работе [166] исследованы образцы кремнезёма модифицированные перфторалкилтрихлорсиланами ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $n = 0, 3, 7$ ). Обнаружено, что гидрофобность возрастала с увеличением молекулярного размера модификатора, сопровождаемая более регулярной молекулярной ориентацией, что было подтверждено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Смачиваемость модифицированных образцов

исследовали по зависимости изменения контактного угла смачивания от времени погружения образцов в кипящую воду. Во всех протестированных образцах, контактный угол ( $\theta_s$ ) понижался со временем.



*Длина фторуглеродной цепи*

*Рисунок П.3.4 Контактные углы смачивания полярными протонными (вода ◆, глицерин ■) и полярными апротонными (ДМФА ●, ацетонитрил ▲) жидкостями самособирающихся монослоев на золоте, полученных из фторсодержащих алкантиолов ( $CF_3(CH_2)_nSH$ ,  $n = 9-15$ ) [165]*

Несмотря на единый химический состав многочисленных форм кремнезёмов, в зависимости от структурных особенностей, они по-разному проявляют адсорбционные свойства. Это вызвано различающейся геометрией пор и химической активностью поверхности. Так, геометрическая характеристика пористых адсорбентов, используемых в качестве стационарных фаз в ВЭЖХ является ключевым аспектом для понимания и описания механизмов удерживания. В работе [167] было проведено исследование, в котором хроматографическими и другими физико-химическими методами изучались геометрические характеристики неподвижных фаз кремнезёма с привитыми перфторалкильными группами. Получено, что в условиях хроматографического эксперимента, привитые к поверхности кремнезёма перфторгексильные группы имеют компактное расположение. При этом, авторы отмечают, что смачивание такой гидрофобной поверхности может быть значительно улучшено при добавлении 5-10% органического модификатора к подвижной фазе. Кроме этого, для характеристики пористой структуры используют интрузию жидкости в поровое пространство изучаемого образца. Так, в работе [168] изучалась интрузия воды в поры гидрофобного кремнезёмного образца с привитыми октил-, октадецильными-, перфторалкильными и перфторфенильными группами в условиях ВЭЖХ. Информация, полученная в ходе подобных

исследований, по мнению авторов, может быть полезна при анализе хроматографических систем, в которых используют подвижные водные фазы.

Любой твердый материал, который содержит полости, каналы и т.д. может рассматриваться как пористый [88]. В одном и том же образце поры могут различаться как по своим размерам, так и по форме. Основными структурными характеристиками любых пористых тел являются эффективный диаметр (радиус) пор  $d_p$  ( $r_p$ ), удельная поверхность  $S_{уд}$  и удельный объем пор  $V_p$  (на единицу массы). Согласно классификации пор по размерам, предложенной Дубининым, микропоры имеют размер менее 2 нм, мезопоры — в интервале от 2 до 50 нм, макропоры — свыше 50 нм [169]. Микро- и мезопоры зачастую относят к нанопорам. Так сложилось, что сначала были разработаны методики определения геометрических параметров пористых тел — удельной поверхности, объема и размера пор, а уже потом получены данные об их геометрическом строении (морфологии). Признавая важность определения геометрических параметров, необходимо отметить, что их часто оказывается недостаточно для понимания многих свойств пористых тел.

Наиболее распространенным методом определения структурных характеристик пористых тел является метод низкотемпературной адсорбции. В зависимости от размеров пор на них должны наблюдаться различные формы изотерм адсорбции газов. Так, количество адсорбированного вещества в микропорах будет наибольшим из-за высокого потенциала взаимодействия адсорбата с поверхностью при одинаковом относительном давлении в газовой фазе. В мезопорах происходит капиллярная конденсация, поэтому на изотермах адсорбции (ИА) наблюдается характерная петля гистерезиса [169, 170].

В настоящее время известно более 60 методов исследования пористой структуры твердых тел, различающихся информативностью, пределами возможного использования и чувствительностью. Такое разнообразие обусловлено необходимостью решения конкретных практических задач по контролю пористой структуры материалов и изделий из них. Продолжают совершенствоваться как классические методы исследования - ртутная порометрия [171, 172], и адсорбционно-структурный анализ [173], так и интенсивно развиваются новые методы такие как атомно-силовая микроскопия (АСМ) [174],  $^1\text{H}$  или  $^2\text{H}$  ЯМР-криопорометрия [175, 176], сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) [177, 178], ДСК-термопорометрия [179, 180] и т.д. В последнее время, появилось много интересных работ, в которых для характеристики пористых материалов применяют новые подходы с использованием известных методов исследований, например ИК-спектроскопию [181]. Большинство этих методов имеют пределы их возможного использования при определении размеров пор материалов. В тоже время, одним из самых популярных методов исследования пористой структуры остается

адсорбционно-структурный, поскольку он позволяет оценивать широкий диапазон размеров пор (0.35 -100 нм). Кроме того, методы адсорбции газов удобны в использовании и менее дорогостоящие, чем многие другие.

Анализ этих изотерм, особенно ИА азота при 77 К, позволяет с приемлемой точностью получить приблизительную характеристику распределения пор по размерам и оценить удельную поверхность. Чтобы интерпретировать такие изотермы, Зигмонди предложил теорию капиллярной конденсации [169]. Для её применения к адсорбционным данным используют уравнение Кельвина [170]:

$$d_{\text{пор}} = \frac{4 \cdot \sigma \cdot V_m}{RT \cdot \ln(p_s / p)}$$

где  $d_{\text{пор}}$  – эффективный диаметр пор,  $\sigma$  – поверхностное натяжение адсорбируемого вещества,  $V_m$  – мольный объем сорбата при температуре опыта,  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура системы. Модель Зигмонди, которую наиболее широко используют и сегодня, подразумевает, что в начальной части изотермы адсорбция ограничена лишь образованием тонкого слоя на стенках пор. По мере возрастания давления заполняются все более широкие поры, пока наконец при давлении насыщенного пара вся система не окажется заполненной конденсатом. Следуя Зигмонди, все первые исследователи допускали, что поры имеют цилиндрическую форму и что краевой угол смачивания равен нулю, так что мениск является полусферическим. В этом случае средний радиус кривизны  $r_m$  равен радиусу поры за вычетом толщины адсорбционной пленки на ее стенках.

Из капиллярно-конденсационной области изотерм для мезопористых поверхностей можно установить распределение пор по размерам, для вычисления которых используют методы, учитывающие адсорбционный вклад. В современной практике наиболее употребительны методы Баррета, Джойнера и Халенды (метод БДХ) и метод Доллимора и Хила (метод ДХ) [169]. Все они связаны с детальными расчетами и требуют введения той или иной стадии допущений о модели пор. Так называемый безмодельный метод Брунауэра представляет собой попытку обойтись без модели пор, чтобы упростить вычисления [182]. Наиболее часто расчет размеров мезопор производится с помощью уравнения Томсона-Кельвина [170] для пор цилиндрического вида. При этом, радиус пор по Томсону-Кельвину ( $r_m$ ) – это радиус при котором в порах происходит конденсация при относительном давлении  $p/p_s$ . Поскольку перед началом конденсации имеет место некоторая адсорбция на стенках пор,  $r_m$  не является истинным радиусом пор, тем более, что при десорбции адсорбированный слой остается на стенках при испарении. Истинный радиус пор вычисляется по уравнению:  $r_p = r_m + t$ , где  $t$  – толщина адсорбированного слоя. Эту статистическую величину  $t$  можно считать равной  $3.54 \cdot (V_{ads}/V_m)$ , где  $3.54 \text{ \AA}$  – толщина молекулярного слоя адсорбата (в частности а именно, азота),



а  $V_{ads}/V_m$  – отношение объема адсорбированного вещества при данном относительном давлении к объему, необходимому для создания сплошного монослоя на непористом образце такого же состава. Более удобный метод определения  $t$  предложен Хэлси в виде уравнения [169]:

$$t = 3,54 \cdot \left[ \frac{5}{2,303 \cdot \log(P_0/P)} \right]^{1/3},$$

при этом, распределение пор по размерам рассчитывают, используя метод, предложенный Барретом, Джойнером и Халендой – ВЖН (Barrett, Joyner и Halenda). Другой доступный для расчета метод основан на уравнении Бэра (Boer) [169]:

$$t = \left[ \frac{13,99}{0,034 + \log(P_0/P)} \right]^{1/2}$$

В последнее время для определения пористой структуры различных материалов, в особенности микропор размером до 2 нм, широко используются молекулярные подходы: метод Монте-Карло, молекулярная динамика и нелокальная теория функционала плотности (НЛТФП). Ведутся работы по применению теории функционала плотности к адсорбции газов и паров на поверхностях, имеющих дефекты, дислокации и функциональные группы, по расширению теории на несферические молекулы. Основное преимущество НЛТФП состоит в том, что соответствующую математическую модель можно свести к одномерной задаче в тех случаях, когда изменение плотности адсорбированного газа или пара происходит в одном направлении. Это, например, случай цилиндрических пор, когда их длина много больше диаметра. Точное описание изотерм адсорбции в системе азот-углеродный адсорбент с помощью НЛТФП дало возможность выявить даже такой тонкий эффект, как ориентация молекул азота, адсорбированных в первом молекулярном слое, параллельно поверхности адсорбента. Применение теории функционала плотности оказывается весьма эффективным и для анализа низкотемпературной адсорбции газов на мезопористых материалах. Так, в работе [183] был дан подробный анализ пористой структуры различных мезопористых кремнеземов (МСМ-41, МСМ-41, SBA-15) с использованием НЛТФП. Расчеты теории функционала плотности хорошо согласовались с экспериментальными данными, полученными из изотерм адсорбции азота и аргона и рентгеноструктурным анализом. Недавно, Поллак и др. [184] использовали совместно метод малоугловой рентгеновской дифрактометрии с НЛТФП для характеристики пористой структуры SBA-15. Авторами было показано, что микропоры мезопористого кремнезема имеют цилиндрическую форму. Метод нелокальной теории функционала плотности так же был использован для изучения деструкции пористой структуры SBA-15 при гидротермической обработке. Кроме этого, НЛТФП применяют для исследования модифицированных материалов [185, 186]. Юэ с соавторами показали [187], что SBA-15, после модифицирования Al, сохраняет

гексагональную структуру и физические свойства исходного адсорбента. При этом, форма изотерм адсорбции с петлей ККГ до и после модифицирования остается неизменной.

Однако, использование метода НЛТФП в нашей работе представляется весьма затруднительным, поскольку при изучении адсорбции больших многоатомных молекул, например, бензола и гексана этот метод расчета предполагает дополнительные сведения об распределении электронной плотности в этих молекулах, что представляет собой отдельную задачу, которая выходит за рамки нашего исследования.

Также, к важнейшим характеристикам твердых тел относится величина удельной поверхности. Она является самостоятельной характеристикой адсорбционных свойств поверхности. В основе адсорбционного измерения поверхности лежит выражение  $S_{уд} = a_m * \omega_m * N_A$ , где  $a_m$  – адсорбция, отвечающая образованию на поверхности адсорбента плотного монослоя адсорбируемых молекул,  $\omega_m$  – молекулярная площадка используемого адсорбата в плотном монослое и  $N_A$  – число Авогадро [169, 2]. Необходимость установить величину площадки, занимаемой одной молекулой азота при адсорбционных измерениях на непористой поверхности с точно геометрически определенной площадью, появилась достаточно давно [88, 182]. Для этого были использованы однородные образцы кристаллов и стеклянных шариков, измеренные под микроскопом. Так Диц и Тернер [188] применили однородные по размеру стеклянные волокна марки Е с точно измеренным диаметром. Были получены следующие значения площадок, занимаемых отдельной адсорбированной молекулой при температуре 77.4 К: для азота 16.2 Å<sup>2</sup>, для аргона 13.8 Å<sup>2</sup>, для криптона 20.2 Å<sup>2</sup>. Аналогичные значения были установлены еще раньше другими методами. Макклелан и Харнсберг [189] рекомендовали следующие значения: для азота (при -195°C) 16,2 Å<sup>2</sup>, для аргона (при -195 и -183°C) 13.8 Å<sup>2</sup>, для криптона (при -195°C) 20.2 Å<sup>2</sup>, для бензола (при 20°C) 43.0 Å<sup>2</sup> и для н-бутана (при 0°C) 32.1 Å<sup>2</sup> [169]. Так, для определения размеров пор образцов мезопористого кремнезема SBA-15 с разными размерами пор в работе [25] в качестве адсорбата помимо азота использовали неопентан, гексан, бензол, метанол. При этом, объем пор, определенный по азоту, выше, чем для остальных четырех адсорбатов, поскольку, по мнению авторов, плотность N<sub>2</sub> в мезопорах SBA-15, завышена относительной плотности нормальной жидкости.

В методе БЭТ [170] для расчета значения удельной поверхности на основании полученной изотермы адсорбции используется главным образом азот в качестве адсорбата при температуре измерения -196°C. Значение  $\omega_m$  для азота может несколько меняться в зависимости от вида поверхности. По мнению [190, 191] при использовании стандартного значения  $\omega_m$  для азота 16.2 Å<sup>2</sup>, площадь гидроксильной или полярной поверхности, определенная по БЭТ, будет завышена.

Однако, при адсорбции бензола на графитированной термической саже ГТС считают, что  $\omega_m = 0.40 \text{ нм}^2$  [192], а на гидроксильированных кремнеземах  $\omega_m = 0.49 \text{ нм}^2$  [193]. Еще более существенное различие наблюдается в результате модифицирования поверхности адсорбентов [194]. Последнее обстоятельство ведет к искажению получаемых величин удельной поверхности.

Для определения  $a_m$  чаще всего полученную изотерму адсорбции обрабатывают в координатах уравнения БЭТ. Ошибка в расчете  $a_m$  может быть связана с неадекватностью уравнения БЭТ. Авторы работы [195] считают, что в случае, когда константа уравнения БЭТ  $S_{\text{БЭТ}} < 20$ , получаемые данные нельзя считать достоверными. В то же время, метод БЭТ дает возможность получать одни и те же результаты независимо от того гидроксильирована или дегидроксильирована поверхность кремнезема [196].

После модифицирования поверхности кремнезема объем пор закономерно уменьшается по мере роста длины цепи привитой группы [2, 197], причем тем значительнее, чем уже средний диаметр пор исходного носителя [197, 198]. В работе по данным из изотерм адсорбции азота [199] было показано, что диаметр пор и поверхностные характеристики мезопористого МСМ-41 ( $d_p = 5 \text{ нм}$ ), модифицированного алкилсиланами разной длины систематически меняются в зависимости от размера привитой группы, при этом плотность покрытия составляла 2.5-3.0 ммоль/ $\text{м}^2$ . После модифицирования площадь поверхности и объем пор значительно уменьшились. Степень такого снижения зависела от размера привитой группы. В свою очередь форма изотерм адсорбции осталась неизменной, однако начало капиллярного гистерезиса происходило при более низком относительном давлении, сдвиг которого увеличивался с ростом размера модификатора и сопровождался постепенным исчезновением петли капиллярно-конденсационного гистерезиса (ККГ). Распределение пор по размерам было посчитано с использованием метода БДХ [169]. Диаметр пор закономерно уменьшался с увеличением длины углеводородного радикала, сохраняя при этом равномерное распределение пор по размерам. Авторы отмечают, что определить точный размер диаметра пор для мезопористого МСМ-41, где  $d_p$  находится в интервале 2-6,5 нм, на основе адсорбционных данных сложно, потому что классическая теория адсорбции и капиллярной конденсации не применимы для описания процессов адсорбции в таких узких мезопорах.

Несмотря на определенные преимущества адсорбционно-статических и калориметрических методов, они малопригодны, если приходится исследовать микроколичества вещества. В этом случае целесообразно использовать метод газовой хроматографии, который позволяет получать характеристики сорбции при введении даже  $10^{-9}$  г пробы.

Газовая хроматография, является одним из адсорбционных методов, с помощью которого можно отразить весь спектр взаимодействий, реализующийся между адсорбатом и адсорбентом.

Влияние пористой структуры кремнезема на газохроматографические характеристики было рассмотрено в работе [200]. При сравнении параметров хроматографического удерживания и разделения при различных температурах насадочных колонок для гомологических рядов углеводородов и кислородсодержащих органических соединений на изученных сорбентах было показано, что с уменьшением удельной поверхности силикагелей наблюдается сокращение параметров удерживания тестовых соединений всех гомологических рядов. Значительно расширить круг аналитических возможностей газохроматографического анализа позволяет развитие методов синтеза сорбентов с заданными комплексными свойствами, а также приемов модифицирования твердых поверхностей, благодаря которым становится возможным создание разнообразных по структуре и химическому составу высокоэффективных хроматографических материалов. Так, в работе [201] методом газовой хроматографии определяли характеристики адсорбции *транс*-изомеров перфтордекалина и декалина, а также других перфторированных органических соединений и их углеводородных аналогов на фторированном углероде (FC) и перфторгексилкремнеземе. Оказалось, что замена атомов H на F в адсорбированной молекуле сопровождается заметным усилением взаимодействий с фторсодержащей поверхностью по сравнению с углеродной или углеводородной поверхностью, а FC обладает очень высокой селективностью к перфторуглеородам. Методами статической адсорбции и газовой хроматографии в работе [202] исследовано влияние степени фторирования поверхности носителя, которая определяется длиной цепи привитого радикала, на адсорбционные свойства кремнезёмов с перфторгексильными, перфторпропильными и трифторметильными покрытиями. Анализ данных для исходного носителя и гидрофобизированных химически модифицированных кремнезёмов, в том числе кремнезема с привитыми октильными группами, используемого в качестве образца сравнения, показал, что после модифицирования наблюдается снижение величин адсорбции ( $a$ ) при 298 K и констант Генри ( $K_T$ ) в широком интервале температур, как гексана, так и бензола. Однако, в отличие от кремнезёмов с перфторпропильным или перфторгексильным покрытием,  $a$  и  $K_T$  на трифторметилкремнеземе становятся равны ( $n$ -алканы) или даже несколько выше (ароматические углеводороды), чем наблюдаемые на неполярной поверхности октилкремнезема. Независимо от степени фторирования поверхности кремнезёмов, замещение и экранирование силанольных групп кремнезема приводит к снижению полярности полифторалкилкремнезёмов по сравнению с исходным носителем. По мнению авторов [203], сорбционное поле даже химически чистого кремнезема энергетически неоднородно, центрами повышенного сорбционного потенциала могут быть, например, места контакта глобул, геометрические дефекты структуры. Частичное или полное удаление гидроксильного покрова мало сказывается на сорбционной активности кремнезёмов по отношению к  $n$ -алканам. Значения теплоты сорбции в области средних

концентраций снижаются незначительно, а в области малых заполнений они практически не изменяются [204]. Методом газовой хроматографии определяли характеристики адсорбции *транс*-изомеров перфтордекалина и декалина, а также других перфторированных органических соединений и их углеводородных аналогов на фторированном углероде (FC) и перфторгексилкремнеземе. Оказалось, что замена атомов H на F в адсорбированной молекуле сопровождается заметным усилением взаимодействий с фторсодержащей поверхностью по сравнению с углеродной или углеводородной поверхностью, а FC обладает очень высокой селективностью к перфторуглеродам.

## II.4 Супергидрофобность и суперлиофобность

К супергидрофобным поверхностям, у которых контактный угол смачивания водой больше  $150^\circ$ , наблюдается повышенный интерес, как в фундаментальной, так и в практической областях. Хорошо известно, что смачиваемость твердой поверхности регулируется двумя доминирующими факторами: химия и шероховатость (геометрия) поверхности. В целом, супергидрофобные материалы могут быть получены одновременным снижением поверхностной энергии и повышением шероховатости поверхности [205-208]. Для того, чтобы получить подобные материалы, поверхность носителя модифицируют. Среди различных органических соединений, наиболее перспективными для создания супергидрофобных поверхностей являются алкилсиланы, так как обладают механической, химической и термической стабильностью [144, 209-215]. В работах [216-219] помимо алкил-привитых соединений [220] использовали их фторированные аналоги с предварительной обработкой лазером кремниевой подложки. При этом, одновременное сочетание плотноупакованных привитых групп и шероховатости поверхности приводила к тому, что угол смачивания водой таких материалов достигал  $160^\circ$ . В работе [221] изучали влияние состава смеси привитых групп  $Me_nSiCl_{4-n}$ , где  $n = 0-3$ , на гидрофобность образца на основе кремния. Стоит отметить, что при модифицировании носителя одним из  $Me_3SiCl$ ,  $Me_2SiCl_2$ , или  $MeSiCl_3$  угол смачивания был ниже  $108^\circ$  [222]. Было показано, что при прививки смеси  $Me_nSiCl_{4-n}$  к подложке, образуется супергидрофобная поверхность с углом смачивания около  $180^\circ$ .

Известно, что чем больше шероховатость поверхности, тем больше ее смачивающая способность. Современные технические возможности создания нанобъектов позволяют получать сложнейшие поверхности, в которых эффект смачивания достигает высоких значений по сравнению с плоскими поверхностями [223]. Также суперлиофобные и супергидрофобные свойства проявляют полимеры с химически привитыми фторсодержащими группами [223-228]. Фторированные полимеры представляют особый интерес в связи с их крайне низкой

поверхностной энергии. Шероховатость этих полимеров приводит к супергидрофобности [224-226].

Так, авторы работы [223] предлагают создание нового типа настраиваемой наноструктурированной поверхности, на которой жидкость «закрепляется» в электрически контролируемом несмачиваемом состоянии. Это дает возможность создания настраиваемых суперлиофобных поверхностей, которые, к примеру, могут демонстрировать как полную смачиваемость, так и полное «отталкивание» жидкости в зависимости от потенциала поверхности. В качестве таких поверхностей были созданы «наногвозди» высотой около 7 мкм (рисунок II.4.1, II.4.2), каждый из которых состоял из проводящего кремниевого основания и диэлектрической «шляпки» из оксида кремния. При этом, всю структуру покрыли тонким слоем фторполимера с малой поверхностной энергией. Но совсем не обязательно использовать именно «гвозди», достаточно создать поверхность с наноразмерными «выступами»: сотовидная геометрия поверхности проявляет примерно такие же свойства, как и «наногвозди». При этом период синтезированной гексогональной сетки составлял 30 мкм.

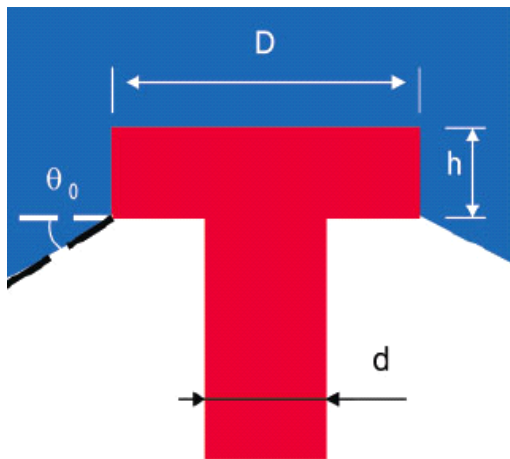


Рисунок II.4.1 Схематическое изображение "гвоздика"

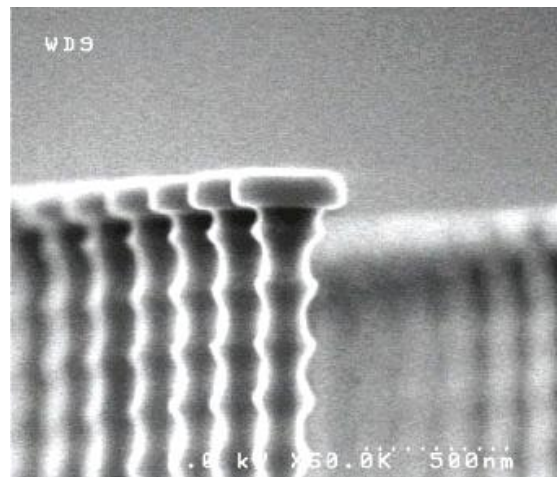


Рисунок II.4.2 Наногвозди с шагом спирали 2 мкм [223]

При изучении суперлиофобного поведения подложек с наноструктурами использовался целый ряд жидкостей с малым поверхностным натяжением. В результате образовывались высокоподвижные капельки используемых жидкостей с углом контакта, превосходящим  $131^\circ$  (в некоторых случаях достигая  $150^\circ$  на «наногвоздиках» с шагом спирали 0.9 мкм и 2 мкм).

Приложение электрического напряжения и последующее возникновение разности потенциалов между жидкостью и проводящей частью «наногвоздиков» или сотовидной структуры приводит к переключению между суперлиофобным и гидрофильным состояниями. На рисунке II.4.3 показано такое переключение, а на рисунке II.4.4 представлена зависимость

косинуса контактного угла от квадрата приложенного напряжения для гексагональной сетки.

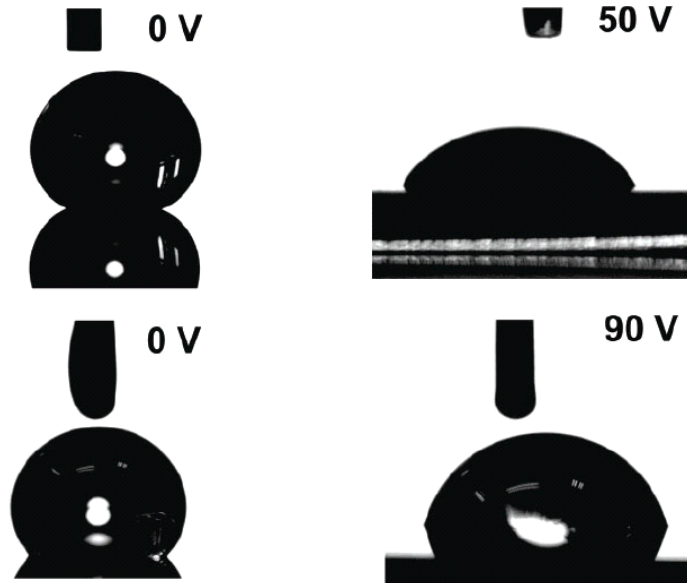


Рисунок II.4.3 Переход из суперлиофобного в гидрофильное состояние. Верхняя часть рисунка соответствует переходу при приложенном напряжении 50 В, а нижняя - при 90 В [223]

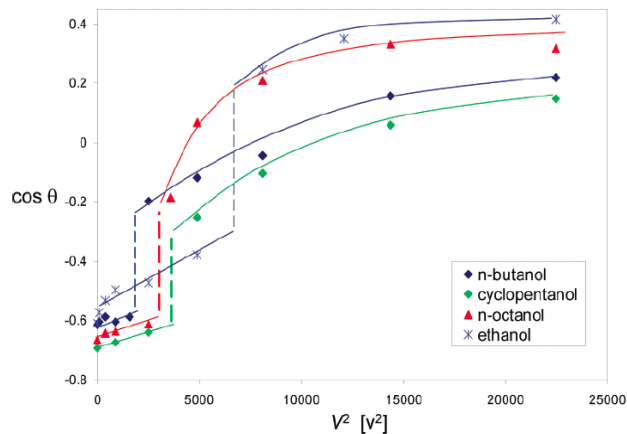


Рисунок II.4.4 Зависимость косинуса контактного угла от квадрата напряжения на сотовидной подложке [223]

В работе [224], Zhang и др. сообщили простой и эффективный путь к получению супергидрофобной поверхности, они растягивали политетрафторэтиленовую плёнку. Shiu и др. [225] обрабатывали политетрафторэтиленовую плёнку кислородной плазмой и получали шероховатую поверхность с контактным углом смачивания (WCA) около  $168^\circ$ . Фторсодержащие материалы из-за их ограниченной растворимости не использовались, но связанные [227] или смешанные [228] с другими материалами, придавали последним супергидрофобные свойства. Yabu и Shimomura [227] получали пористые супергидрофобные мембраны используя раствор фторсодержащего блоксополимера во влажной среде (рисунок II.4.5). Из-за малого размера пор мембраны прозрачны.

Хи и др. [228] синтезировали двойной перфтороктаносульфоновый шероховатый слой, легируя полипиррольную плёнку, с применением электрохимической полимеризации (рисунок II.4.5). Интересно, что обратимые переключения между супергидрофобностью (легированное или окисленное состояние) и супергидрофильностью (нелегированное или нейтральное состояние) были получены при изменении электрохимического потенциала.

Также для создания супергидрофобных поверхностей можно использовать материал с низкой энергией поверхности полидиметилсилоксан (PDMS), используя различные методы [229-231], например лазерную гравировку, как способ сделать из шероховатой поверхности PDMS эластомер или, создавая на его основе блок-сополимеры [232, 233].

Недавно несколько групп исследователей продемонстрировали супергидрофобные поверхности из органических материалов на основе полиэтилена (PE), полистирола PS, полиамида, поликарбоната, алкилкетенового димера и полиалкилпиролов [234-240].

Стоит отметить, что создание суперолеофобных поверхностей является более трудной задачей, чем супергидрофобных, так как поверхностное натяжение органических жидкостей ниже, чем воды. Так, если критическое поверхностное натяжение поверхности 20 мН/м, то она смачивается углеводородами, но не смачивается водой, если ниже 20 мН/м, то проявляет гидрофобные и олеофобные свойства. В отличие от супергидрофобных свойств поверхности, суперолеофобные встретить в природе достаточно сложно, что объясняется сильным взаимодействием масел и других органических жидкостей с природным покрытием. На данный момент синтезировано огромное множество суперолеофобных поверхностей. Недавние исследования показали, что фторированные поверхности не только используются для создания гидрофобных, но и олеофобных материалов. Так, было показано, что фторированные материалы на основе этилендиоксипирола не смачиваются как маслами, так и водой [241]. Поверхность оксида кремния и бумаги в работе [242] обрабатывали полимерами PFOEMA (поли-2-(перфтороктил) этил-метакрилат) и PIPSMA (поли-3-(триизопропилоксил) пропил-метакрилат). Полученные материалы не смачивались водой, растительным маслом, дийодометаном и гексадеканом (рисунок II.4.6). Такой метод был также использован для изготовления суперолеофобных частиц диоксида кремния, хлопковых тканей и других материалов с высокой стабильностью [243-245]. При модифицировании  $\text{SiO}_2$  фторалканами в присутствии гибитана в кислой среде в работе [246] были получены материалы с олеофобными и гидрофильными свойствами. Такие фторированные композиты продемонстрировали высокую антибактериальную активность.

Микротекстура поверхности, обеспечивает не только гидрофобные свойства, но и олеофобные [223, 247-250].



В последнее время проводятся интенсивные исследования по разработке и производству самоочищающихся или устойчивых к загрязнению изделий и покрытий на основе фторорганических соединений в самых различных отраслях экономики [251-254].

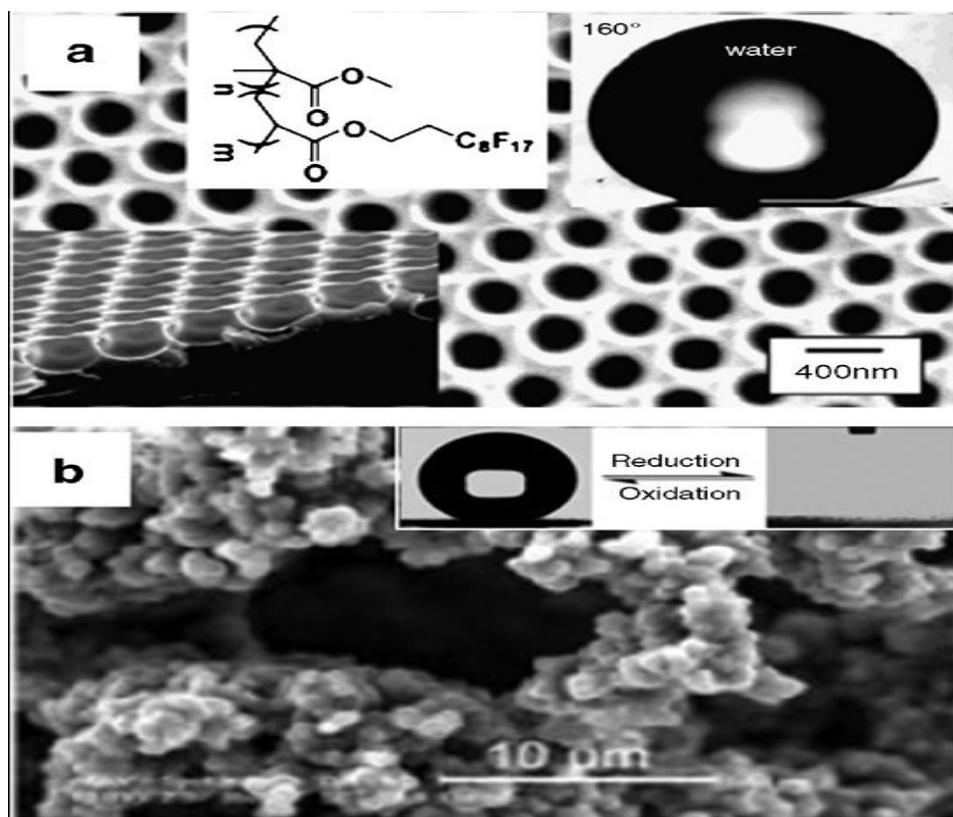


Рисунок II.4.5 (а) Супергидрофобные поверхности, полученные путём придания шероховатости фторированным материалам [227]. (б) Пористая полиакрилонитрильная плёнка, полученная электрохимической полимеризацией, обратимые переключения между супергидрофобностью и супергидрофильностью [228]



Рисунок II.4.6 Изображение капель растительного масла и воды на поверхности бумаги без обработки (слева) и с обработкой полимером PFOEMA (справа) [244]

Явление самоочистки основано на так называемом «эффекте лотоса», который заключается в том, что попавшая на поверхность листа капля воды удаляет с него частицу загрязнений. При этом, частицы загрязнений не проникают во внутреннюю часть капли, а равномерно распределяются по ее поверхности, т.е. даже гидрофобная субстанция удаляется

капель воды с гидрофобной поверхности.

Намечаются и новые перспективные направления применения привитых поверхностных соединений в таких областях как нанотехнология, микромеханика, лазерная техника, текстильная промышленность [255], медицина, фармакология [256-258] и химия биологических поверхностей раздела. Наиболее широкое распространение технологии на основе «эффекта лотоса» получили в автомобильной промышленности при нанесении лакокрасочных покрытий; специальной обработки остекления автомобиля [141]; защитной водоотталкивающей и антибактериальной пропитке внутренней обивки и тентов; модифицировании резинотехнических изделий [259]. Сохранить лакокрасочное покрытие кузова позволяют полироли и различные средства защиты [251]. Особое место среди них занимают современнейшие разработки в области нанотехнологий, например, нанополироли для лакокрасочного покрытия и остекления автомобиля, в том числе реализующие «эффект лотоса». Автомобильная нанополироль, реализующая «эффект лотоса» – в большинстве случаев двухкомпонентный препарат, состоящий из подготовительной жидкости (растворителя) и собственно полироли, представляющий собой смесь частиц наноматериала (алмаз, оксиды титана, кремния, вольфрама и т.д.) в специальной среде из растворителей и наполнителей. Она предназначена для оптической маскировки локальных потертостей и царапин, восстановления первоначального цвета и свойств лакокрасочного покрытия или остекления автомобиля, а также придания им самоочищающихся свойств. «Лotosовые» покрытия были бы незаменимы во многих сферах жизни человека. Создание стекол, с которых бы стекали мельчайшие капельки воды с растворенными частичками грязи. Создание плащей и другой специальной одежды. Создание самоочищающихся фасадов зданий. Это только единичные примеры использования уникального свойства лотоса. «Эффект лотоса» – уникальное природное свойство цветка. Оно может быть использовано и в быту, и в промышленности, и, возможно, в медицине, как отмечено в [251]. «Ученые в который раз пытаются копировать природу и не безуспешно. Возможно, вскоре такие покрытия заменят множество известных и привычных, а, может быть, даже наши зонтики уйдут в прошлое». В последнее время проводятся интенсивные исследования по разработке и производству фторполимеров. Базовый фторполимер – политетрафторэтилен (ПТФЭ), более известный как тефлон или фторопласт, проявляет уникальный набор свойства. Они обеспечили его применение во многих отраслях науки, технике, промышленности и в быту. Химическая стойкость способствовала применению полимеров в атомной промышленности, хорошие электрофизические свойства использовались в электротехнике и электронике. Рекордно низкий коэффициент трения дал возможность применения в машиностроении и автомобилестроении, а также в спорте - лыжные смазки, костюмы для пловцов. В энергетике используются антифрикционные и противоизносные

смазки, содержащие фторполимерные материалы, а фторполимерные мембранные пленки применяются в химических источниках тока – основе водородной энергетики. Климатическая стойкость и отсутствие старения определили перспективу использования в строительстве, в качестве гидрофобных, антиадгезионных, самоочищающихся покрытий. Биосовместимость и нетоксичность позволяют применять его в медицине. Хорошо известно использование фторполимеров в быту: посуда, антипригарные покрытия, детали бытовой техники. На протяжении ряда лет разрабатываются фторполимерные биосовместимые и селективные сорбенты на основе минеральных носителей и активированного угля [2, 237]. Поскольку такие поверхности обладают олеофобно-гидрофобными свойствами, при хроматографическом разделении в колонке с модифицированным сорбентом на его поверхности слабо адсорбируются как гидрофильные, так и гидрофобные молекулы, что особенно важно при разделении макромолекул биологически активных веществ [261-267]. Основным преимуществом фторполимерсодержащих сорбентов является практически полная десорбция биологических активных веществ с поверхности сорбента без изменения их природных свойств, что весьма важно для фармакинетики лекарственных препаратов, медицинской диагностики, так как именно при сохранении структуры и свойств биомолекул без изменения можно получить наиболее полную информацию о состоянии живого организма [268].

\* \* \*

Анализ данных литературы показал, что за последние 15 лет опубликовано более 25000 научных работ (статей и патентов) по синтезу гибридных органо-неорганических материалов на основе оксида кремния и изучению их свойств [269]. В связи с огромным интересом к ХМК интенсивно развиваются исследования по синтезу новых химически модифицированных кремнеземов. Изучаются физико-химические свойства модифицированных поверхностей, топология и строение закрепленных групп, возможность использования ХМК в катализе, фармацевтике, различных вариантах хроматографии, биотехнологии и т.д. Разрабатываются теоретические основы [2] адсорбционных процессов на ХМК. Также было показано [2, 97, 270], что необходимым звеном на пути создания новых материалов и совершенствования методов синтеза известных сорбентов является изучение природы адсорбционных центров химически модифицированных кремнеземов (ХМК), в том числе оценка степени участия в адсорбционном процессе привитых групп и остаточных силанольных групп носителя.

Открытие мезоструктурированных мезопористых силикатных материалов (МММ) в начале 90-х годов прошлого столетия вызвало значительную активизацию исследований по многим химическим направлениям. Силикатные МММ, в отличие от цеолитов, обладают

внутренней поверхностью с высокой химической активностью, способной образовывать ковалентно-связанный (привитой) мономолекулярный слой с химическим модификатором. На этих принципах создано большое количество химически ориентированных адсорбентов, главным образом, для аналитических целей [11, 37]. Силикатные МММ, имея внутреннюю поверхность в несколько раз большую, чем силикагели, могут представлять интерес как материалы для промышленных процессов. Среди мезопористых материалов, большой популярностью у исследователей пользуется SBA-15, т.к. могут использоваться для хроматографических колонок [271], повышая их эффективность, по сравнению с другими колонками на основе оксида кремния [106].

Кроме этого, в ходе описанных в литературе исследований была установлена высокая гидро- и олеофобность материалов, в состав которых входят поверхностные полифторалкильные группы. Несмотря на интерес к фторсодержащим поверхностям, нами было отмечено, что вопрос о взаимосвязи свойств лиофобизованных поверхностей, модифицированных полифторалкилсиланами различной функциональности, с параметрами пористой структуры носителя в литературе почти не освещен. В то же время, исследование закономерностей в изменении свойств поверхности кремнеземов в результате модифицирования разными силанами может способствовать расширению наших представлений о межмолекулярных взаимодействиях в адсорбции, включая такие достаточно сложные пористые среды, как химически модифицированные кремнеземы, и служить для расширения областей их практического применения. Основное внимание в нашей работе уделяется применению адсорбционных статических и газохроматографических методов в сочетании с другими физико-химическими методами к изучению влияния строения и структурных параметров носителя на примере образцов широкопористого силохрома, мезопористых кремнеземов SBA и силикагеля, природы лиофобизирующих модификаторов и концентрации привитых групп на свойства ХМК, что способствует выработке критериев для создания модифицированных поверхностей с оптимальными гидрофобными и лиофобными свойствами.

## III ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### III.1 Объекты исследования

В качестве исходных носителей в работе использованы кремнеземы с разными параметрами пористой структуры, которые были гидроксिलированы при кипячении в воде в течение 25 часов:

- силохром С-120 [202, 272, 273] (Ставропольский завод химреактивов), обозначен как ASG, общий объем и средний диаметр пор  $1.3 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $\approx 20\text{-}40 \text{ нм}$  соответственно, с размером частиц 200-350 мкм;
- два мезопористых кремнезёмных адсорбента SBA-15 (SBA I, SBA II), общий объем и средний диаметр пор  $0.9 \text{ см}^3/\text{г}$  и 8 нм,  $0.9 \text{ см}^3/\text{г}$  и 7 нм соответственно, с размером частиц около 1 мкм, которые получали конденсацией тетраэтоксисилана в присутствии полиэтиленгликоля [123];
- силикагель SG (Sigma-Aldrich, USA), с размером частиц 100-200 мкм, общий объем и средний диаметр пор  $1.17 \text{ см}^3/\text{г}$  и 13 нм соответственно.

Образцы SBA I, SBA II и химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) синтезированы по методикам, описанным в работах [14, 92, 140, 274] профессором А.Ю. Фадеевым с сотр. (Seton Hall University, USA). Модификаторы представляли собой монофункциональные и трифункциональные хлорполифторалкилсиланы, в состав которых входят группы  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ , где  $n = 3, 4, 6, 8$ , а также трифункциональный хлороктилсилан. Последний образец дополнительно силанизировали. В таблице III.1.1 приведены обозначения и некоторые характеристики исследованных образцов.

Все исследованные адсорбенты представляли собой порошки, состоящие из частиц неправильной формы. Для примера, на рисунке П.Ш.1.1 дано изображение частиц исследованного ранее [202, 272, 273] образца ASG- $\text{C}_6\text{F}_{13}(1)$  с плотным монослоем монофункционального модификатора (концентрация привитых групп  $N = 2.1 \text{ нм}^{-2}$ ).

Размер частиц (р.ч.) SBA I и SBA II ( $\approx 0.5 \times 1.5 \text{ мкм}$ ), определенный с помощью СЭМ (рисунок П.Ш.1.3), не позволяет их исследовать методом ГХ [275]. Поэтому образцы SBA I, SBA II и SBA-F II прессовали в таблетки, которые дробили и отсеивали частицы размером более 300 мкм. Образец SBA-F I перемешивали со стеклянными шариками (Sigma-Aldrich, USA) с р.ч. 200-300 мкм и удельной поверхностью менее  $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$ , предварительно обработанными для лучшей адгезии перфторгексилсиланом (масс. доля SBA-F I в смеси - 11%). Чтобы убедиться, что шарики почти не участвуют в адсорбционном процессе, были определены времена удерживания ряда тестовых соединений. Сравнение исправленного времени

удерживания при температурах 374 К и 403 К показало, что для большинства веществ оно отличается от времени выхода метана не более, чем на 2 с (таблица П.Ш.1.1), что подтверждает сделанное предположение. Это обусловлено малой величиной удельной поверхности шариков (менее 0.1 м<sup>2</sup>/г), а также их достаточной химической инертностью.

Таблица III.1.1 Характеристики и обозначения образцов (содержание углерода на поверхности кремнезёмов  $\omega_c$ , концентрация привитых групп  $N$ , величины удельной поверхности  $S_{уд}$ )

Обозначение в тексте	Образец	Привитая группа	$\omega_c^1$ , %	$N$ , групп/нм <sup>2</sup>	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
SBA I, SBA	Мезопористый кремнезём SBA-15	-	-	-	387
SBA II	Мезопористый кремнезём SBA-15	-	-	-	854
SG	Силикагель (Sigma-Aldrich, USA)	-	-	-	297
ASG*	Силохром С-120 (Ставропольский завод химреактивов)	-	-	-	101
SBA-F I, SBA-F	Модифицированный SBA I	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>n</i> -C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> )	4.90	0.76	294
SBA-F II	Модифицированный SBA II	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>n</i> -C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> )	10.31	0.93	389
SG-F	Модифицированный SG	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>n</i> -C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> )	6.1	1.3	249
SG-F(III)	Модифицированный SG	≡Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -( <i>n</i> -C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> )	7.0	2.1	246
SG-isoF(III)	Модифицированный SG	≡Si (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -( <i>iso</i> -C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> )	6.1	2.7	239
ASG-F, C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (2)	Модифицированный ASG	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>n</i> -C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> )	2.10	1.1	100
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (2)	Модифицированный ASG	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> )	2.60	1.7	86
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (2)	Модифицированный ASG	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>n</i> -C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> )	2.7	1.2	92
ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)	Модифицированный ASG	≡Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -( <i>n</i> -C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> )-	3.20	1.9	87
ASG-isoF(III)	Модифицированный ASG	≡Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -( <i>iso</i> -C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> )	2.5	2.8	90
C8(II)	Модифицированный ASG	≡Si( <i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )	5.9	4.4	83
C8(III)	Модифицированный ASG	≡Si( <i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) + -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5.9	4.4	83
FC	Фторуглеродный адсорбент состава (CF <sub><i>x</i></sub> ) <sub><i>n</i></sub> , где <i>x</i> ≈ 1	-	-	-	190

\*частично использованные данные [202, 272, 273]

<sup>1</sup>-по данным элементного анализа; погрешность определения ≤ 0.1%.

Кроме этого, также в качестве модельного адсорбента, использовали хорошо изученный неполярный фторуглеродный адсорбент FC [276], предоставленный с.н.с. Н.В. Поляковой и с.н.с. А.Е. Колдышевым, который был получен на основе фторированного углеродного волокна с добавлением 10% масс. ПТФЭ. Готовили суспензию FC, измельченного в агатовой ступке, в изопропаноле и смешивали с шариками (массовая доля FC в смеси составила 6.2%), затем высушивали на воздухе при комнатной температуре. Для этой смеси были определены индексы удерживания Ковача  $I$  и термодинамические характеристики адсорбции (ТХА). Показано, что добавление стеклянных шариков приводит к небольшому росту  $I$ , по сравнению с исследованным ранее аналогичным фторуглеродным адсорбентом FC(I) [276], поскольку поверхность последнего менее полярна [276]. Однако, в целом порядок выхода соединений, способных к специфическим взаимодействиям, и соответствующих алканов сохраняется (таблица П.Ш.1.2).

Увеличение удерживаемых объемов  $V_a$  тестовых соединений в 1.2 – 1.6 раз для смеси стеклянных шариков с FC по сравнению с FC(I) может быть обусловлено погрешностями в определении навески и удельной поверхности измельченного фторуглерода (таблица П.Ш.1.3, П.Ш.1.4). В то же время, значения теплот и энтропий адсорбции практически идентичны на двух образцах (таблица П.Ш.1.3). Это позволяет заключить, что добавление шариков не приводит к изменению термодинамических характеристик адсорбции в связи с их очень низкой адсорбционной активностью и инертностью. Следовательно, шарики могут быть использованы в качестве «растворителя» для изучения адсорбционных характеристик мелкодисперсного, мезопористого SBA, модифицированного монофункциональным перфторгексилсиланом.

## Ш.2 Методы исследования

### Ш.2.1 Газовая хроматография

Газохроматографические исследования исходных и модифицированных образцов выполнены на хроматографе «Хром-5» (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором, гелием в качестве газа-носителя (расход газа  $F = 3-49$  мл/мин) и стеклянными колонками (длина 0.6-1 м, внутренний диаметр 2-2.5 мм). Перед проведением измерений образцы подвергались термообработке в токе гелия при температуре 443 К в течение 30 ч. Пробы веществ вводили в виде разведенных в 2-30 раз паров в количестве 0.1-0.2 мл с помощью шприца. Время удерживания  $t_R$  определяли с помощью секундомера с точностью до 0.1 с, а «мертвое» время  $t_o$  – по метану [275].

Тестовыми соединениями служили:  $n$ -алканы ( $C_5-C_{11}$ ), ароматические углеводороды (бензол, толуол, этилбензол), 2-метилпропан-2-ол, бутан-1-ол, диэтиловый эфир, этилацетат,

ацетон, нитрометан, ацетонитрил, (ХЧ, «Реахим», Россия). Физико-химические характеристики основных сорбатов представлены в таблице П.Ш.1.5.

Удерживаемый объем,  $V_g$  (мл/г) и  $V_a$  (мл/м<sup>2</sup>), рассчитывали по формулам:

$$V_g = (t_R - t_o) \cdot \frac{F \cdot T_{кол}}{g \cdot T_{комн}} \cdot f \quad (1)$$

$$V_a = \frac{V_g}{S_{уд}} \quad (2)$$

где  $(t_R - t_o)$  – исправленное время удерживания, с;  $F$  – скорость газа-носителя, мл/с;  $T_{кол}$  и  $T_{комн}$  – температуры колонки и температура измерения скорости газа-носителя соответственно, К;  $g$  – масса адсорбента в колонке, г;  $f$  – поправка на градиент давления, рассчитываемая по формуле [275, 277]:

$$f = \frac{3}{2} \cdot \frac{(p/p_o)^2 - 1}{(p/p_o)^3 - 1} \quad (3)$$

где  $p_o$  – давление на выходе, равное атмосферному;  $p$  – давление на входе в колонку. Погрешность определения удерживаемых объемов на силохромах составила не более 5 %, а на мезопористых кремнеземах SBA-15 и SG не более  $\approx$  5-10 %.

Селективность сорбента  $\alpha$  по отношению к двум соединениям (1 и 2) оценивали следующим образом:

$$\alpha = V_g(1)/V_g(2) \quad (4)$$

Индексы удерживания Ковача  $I_i$  интересующего нас соединения определяли по формуле:

$$I_i = 100 \frac{\ln V_{gi} - \ln V_{gn}}{\ln V_{g(n+1)} - \ln V_{gn}} + 100n \quad (5)$$

где  $V_{gn}$  и  $V_{g(n+1)}$  – удерживаемые объемы  $n$ -алканов с числом атомов углерода  $n$  и  $n+1$  соответственно;  $V_{gn} \leq V_{gi} \leq V_{g(n+1)}$ .

Необходимым условием подтверждения возможности применения газовой хроматографии для определения термодинамических величин является отсутствие зависимости значений удерживаемого объема  $V_a$  от скорости газа-носителя [280]. Наши исследования показали, что, на мезопористом кремнеземе SBA-F I в диапазоне скоростей от 3 до 12 мл/мин разброс значений  $V_a$  находится в пределах  $\approx$  7%, что видно из рисунка Ш.2.1. Аналогичные результаты получены на перфторбутилкремнеземе ASG-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(2), где  $V_a$   $n$ -октана сохраняет постоянное значение (в пределах 1%) при изменении скорости потока от 12 до 23 мл/мин, и для других тестовых соединений на силохромах. Следовательно, определяемые в условиях эксперимента удерживаемые объемы равны константам Генри адсорбции, а коэффициенты температурных зависимостей  $V_a$  можно использовать для вычисления теплот и стандартных



энтропий адсорбции. Однако, на кремнеземах SBA II и SBA-F II подобного исследования провести не удалось. Вполне вероятно, что достижение равновесия затруднено из-за наличия микропор в структуре мезопористых образцов. Кроме этого, спрессованные образцы отличаются малой механической прочностью. Таким образом, полученный результат не дает возможности считать измеренные значения  $V_a$  на SBA II и SBA-F II термодинамическими константами.

При расчете термодинамических характеристик адсорбции использовали следующие стандартные состояния вещества:  $c_{cm}=1$  мкмоль/мл в газовой фазе;  $a_{cm}=1$  мкмоль/м<sup>2</sup> в адсорбированном состоянии. Поскольку константа Генри адсорбционного равновесия выражается как

$$K_{\Gamma} = \lim_{a,c \rightarrow 0} \frac{a/a_{cm}}{c/c_{cm}} \quad (6)$$

то  $K_{\Gamma}$  численно равна  $V_a$  [1, 275].

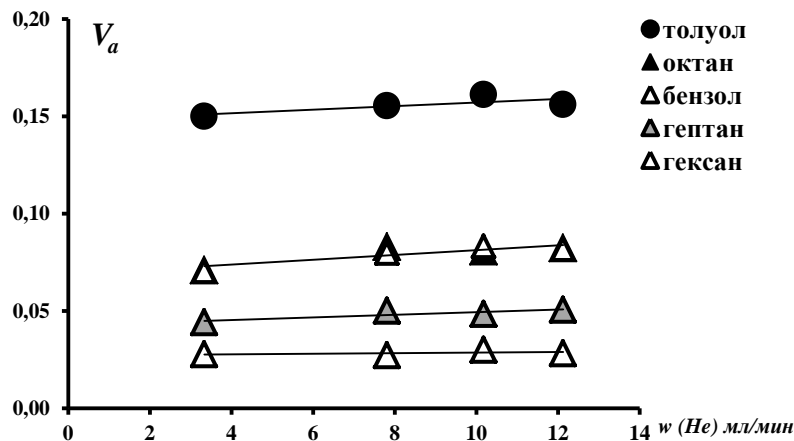


Рисунок III.2.1 Зависимости удерживаемых объемов  $V_a$  (мл/м<sup>2</sup>) от скорости газа-носителя  $\omega$  (мл/мин) на мезопористом кремнеземе SBA-F при 423 K

Начальные (область Генри) дифференциальные молярные теплоты адсорбции  $q$  и стандартные энтропии адсорбции  $\Delta S^\circ$  определены (в приближении их независимости от температуры) по данным температурной зависимости  $K_{\Gamma}$  (как правило, в интервале от 373 до 423 K) по уравнению [1, 275]:

$$\ln K_{\Gamma} = q/RT + \Delta S^\circ/R + 1, \quad (7)$$

где  $q = -\Delta U^\circ$ , а  $\Delta U^\circ$  – дифференциальное молярное изменение внутренней энергии при адсорбции.

Вклад  $\text{CH}_2$ -групп в  $\ln K_{\Gamma}$  ( $\ln K_{\Gamma(\text{CH}_2)}$ ) и в  $q$  ( $q_{\text{CH}_2}$ ) для  $n$ -алканов рассчитывали по уравнениям ( $n$  – число атомов углерода в молекуле) [1, 119]:

$$\ln K_{\Gamma} = a + \ln K_{\Gamma(\text{CH}_2)} \cdot n, \quad (8)$$

$$q = a' + q_{\text{CH}_2} \cdot n, \quad (9)$$

где  $n$  – число атомов углерода в молекуле  $n$ -алкана,  $a$  и  $a'$  – величины, отвечающие вкладу двух атомов Н в  $\ln K_{\Gamma}$  и  $q$  соответственно.

Согласно классификации А.В. Киселева [1] межмолекулярные взаимодействия при адсорбции могут быть разделены на так называемые неспецифические (дисперсионные и индукционные) и специфические (электростатические, донорно-акцепторные, образование водородных связей). Вклады энергии специфического взаимодействия  $\Delta G^{sp}$  в энергию Гиббса адсорбции  $\Delta G^o$  определяли следующим образом:

$$\Delta G^{sp} = \Delta G^o - \Delta G^d, \quad (10)$$

где  $\Delta G^d$  – энергия Гиббса адсорбции для  $n$ -алкана (реального или гипотетического) с тем же значением поляризуемости, что и у исследуемого соединения, способного к специфическому взаимодействию.

Для всех тестовых соединений погрешность экспериментального определения термодинамических характеристик сорбции на кремнеземах, рассчитанная МНК с использованием коэффициентов Стьюдента для доверительной вероятности 0.95, не превышала  $\approx 10\%$  (таблицы П.Ш.1.6, П.Ш.1.7).

### III.2.2 Адсорбционные исследования в статических условиях

Полные изотермы адсорбции-десорбции паров бензола (давление насыщенных паров  $p_s=95$  мм рт. ст.), гексана ( $p_s=150$  мм рт. ст.) и воды ( $p_s=23.75$  мм рт. ст.) при 298 К получены с использованием весового статического метода (пружинные весы Мак-Бэна-Бакра [275]). Перед измерениями образцы подвергали вакуумной термообработке при 423 К и давлении  $10^{-5}$  мм рт. ст. в течение 20 часов. Погрешность измерения величины  $a$  составила не более 0.05 ммоль/г. Изотермы адсорбции азота измерены на сорбтометре ASAP-2020 (Micromeritics, Norcross, GA, USA) при 77 К.

Для оценки величины удельной поверхности  $S_{y\partial}$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) образцов по изотерме бензола и азота использовали уравнение БЭТ в линейной форме, исходя из предположения, что молекулы в плотном монослое занимают площадку  $\omega_m$ , равную  $0.49 \text{ нм}^2$  и  $0.162 \text{ нм}^2$  для бензола и азота соответственно [169, 193]:

$$\frac{p/p_s}{a \cdot (1 - p/p_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C_{БЭГ}} + \frac{C_{БЭГ} - 1}{C_{БЭГ} \cdot a_m} p/p_s \quad (11)$$

$$S_{y\partial} = a_m \cdot N_A \cdot \omega_m, \quad (12)$$

где  $p/p_s$  – относительное давление пара,  $a$  – количество вещества, адсорбированное при этом давлении (ммоль/г),  $C_{БЭГ}$  – константа, связанная с теплотами адсорбции и конденсации и температурой,  $a_m$  – адсорбция, соответствующая образованию на поверхности адсорбента плотного монослоя адсорбируемых молекул (ммоль/г),  $N_A$  – число Авогадро.

Кроме этого, для ХМК были использованы удельные поверхности, рассчитанные по данным элементного анализа на содержание углерода, то есть из предположения, что  $S_{y\partial}$  ХМК равна  $S_{y\partial}$  кремнезема, содержащегося в грамме модифицированного образца [2]:

$$S_{y\partial} = S_{y\partial}^o \left( 1 - \frac{\omega_c M'}{100 M_c n_c} \right) \quad (13)$$

$$M' = M - nM_x + 17n - 18F, \quad (14)$$

где  $S_{y\partial}^o$  – удельная поверхность исходного носителя в м<sup>2</sup>/г,  $M_c$  – мольная масса атомов углерода в г,  $n_c$  – число атомов углерода в привитой группе,  $\omega_c$  – содержание углерода в %,  $M'$  – «исправленная» мольная масса модификатора в г,  $M$  – мольная масса исходного модификатора,  $M_x$  – мольная масса уходящей группы X (в нашем случае атома Cl),  $n$  – число групп X в молекуле модификатора,  $F$  – среднее число групп X в молекуле модификатора, вступивших в реакцию с силанольными группами поверхности:  $F=1$  при  $n=1$ ,  $F=1.5$  при  $n=2$  или 3.

Определение структурных характеристик исследованных образцов описано в разделе IV.3.

### III.2.3 Элементный анализ

Элементный анализ на углерод выполнен на приборе Perkin Elmer 2400 CHN Analyzer (Schwarzkopf Microanalytical Lab., Woodside, NY). Поверхностную концентрацию модификатора  $C$  (групп/нм<sup>2</sup>) рассчитывали следующим образом [2]:

$$C(\text{групп} / \text{нм}^2) = \frac{6.02 \cdot 10^5 \omega_c}{100 M_c n_c - \omega_c M'} \cdot \frac{1}{S_{y\partial}^o} \quad (15)$$

### III.2.4 Метод тепловой десорбции азота

Методом тепловой десорбции азота при 77 К на сорботометре «Газометр ГХ-1» с катарометром на смеси He (80 об.%) и N<sub>2</sub> проводили определение удельной поверхности  $S_{уд}$  [275]. Располагая газовой смесью постоянной концентрации азота, определяли удельную поверхность методом сравнения. При одинаковых условиях (скорость потока, напряжение на детекторе,  $T$  адсорбции = 77 К) определяли адсорбцию и десорбцию для измеряемого образца и образца с известной удельной поверхностью, служащего эталоном. В качестве эталона были использованы следующие образцы: силикагель ( $S_{уд} \approx 337 \text{ м}^2/\text{г}$ ), фторуглерод FC(III) ( $S_{уд} \approx 190 \text{ м}^2/\text{г}$ ), силохром ( $S_{уд} \approx 100 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Расчёт проводили по площадям десорбционных пиков, пропорциональным общей поверхности образцов:

$$\frac{S}{S_{эм}} = \frac{s \cdot g}{s_{эм} \cdot g_{эм}} \quad (16)$$

где  $S$ ,  $S_{эм}$  – удельные поверхности ( $\text{м}^2/\text{г}$ ),  $s$ ,  $s_{эм}$  – площади десорбционных пиков (г),  $g$ ,  $g_{эм}$  – массы исследуемого и эталонного адсорбентов (г), соответственно. В таблице П.Ш.1.8 приведены рассчитанные  $S_{уд}$  для ряда образцов.

### Ш.2.5 Метод электронной микроскопии

Для исследования морфологии SBA, выполненного проф. W.F. DeGrado (Biomolecular Imaging Core at University of Pennsylvania), использована сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

### Ш.2.6 Термогравиметрический анализ (ТГА)

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполнен на приборе TA Hi-Res 2950 Thermogravimetric. В токе сухого азота (40 мл/мин) проводили линейный подъем температуры со скоростью 10 К/мин от комнатной до 1073 К. Изменение массы образца и температуры определяли при помощи пакета программ компании TA Instruments.

### Ш.2.7 Метод ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопические исследования выполнены О.П. Ткаченко ИОХ им. Н.Д. Зелинского под руководством д.х.н., профессора Л.М. Кустова. ИК-спектры диффузного отражения (DRIFT) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET “Protege” 460, оснащённом разработанной в ИОХ им. Н.Д. Зелинского приставкой диффузного отражения [281], в интервале 6000–400  $\text{см}^{-1}$  с шагом 4  $\text{см}^{-1}$ . Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум число накоплений составляло 500 спектров. Перед измерением спектров образцы разбавляли порошком CaF<sub>2</sub>, а затем подвергали термовакuumной обработке при 423 К и давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. в течение 4 ч (скорость нагрева

5 К/мин). В качестве молекул-теста использовали дейтерированный ацетонитрил и бензол, адсорбцию которых проводили при комнатной температуре ( $\approx 296$  К) и давлении насыщенных паров. Интенсивность полос поглощения в спектрах выражали в единицах Кубелки–Мунка [275, 282]. В качестве стандарта использовали порошок  $\text{CaF}_2$ . Регистрацию и обработку спектров вели по программе OMNIC.

## IV РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### IV.1 Кремнеземы, модифицированные монофункциональными силанами

#### IV.1.1 Широкопористые полифторалкилкремнеземы

В данном разделе рассмотрено влияние концентрации и природы монофункциональных полифторалкилсилильных привитых групп на свойства поверхности химически модифицированных кремнеземов (ХМК), содержащих не более 1.7 перфторгексильных и перфторбутильных групп на  $\text{nm}^2$ . Вместо общепринятой классификации М.М. Дубинина [1], для образцов на основе силохрома мы использовали термин «широкопористые». Полученные данные были сопоставлены со свойствами исследованной ранее серии образцов [202, 272, 273] (отмечены \*в таблице IV.1.1) с плотным монослоем монофункционального модификатора (концентрация привитых групп  $N=2.1-2.4 \text{ nm}^{-2}$ ). Для удобства последующего изложения арабскими цифрами в скобках отмечена исследованная ранее серия образцов, которые мы отнесли к первой, и новая, вторая серия образцов с монофункциональными модификаторами. Обозначения и некоторые характеристики образцов представлены в таблице IV.1.1.

Таблица IV.1.1 Обозначения и характеристики образцов (концентрация привитых групп ( $N$ ,  $\text{nm}^{-2}$ ), концентрация атомов фтора ( $N_F$ ,  $\text{nm}^{-2}$ ), значения удельной поверхности ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), рассчитанные по БЭТ ( $S_{y0}$ ), определенные методом ТД ( $S_{y0}'$ ) и рассчитанные по уравнению (13) (см. раздел III.2.2) ( $S_{y0}^*$ )

Образец	Обозначение в тексте	Модификатор	$N$	$N_F$	$S_{y0}$ , $S_{y0}'$	$S_{y0}^*$
ASG	ASG	-	-	-	101	-
ASG-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (2)	ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (n-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> )	1.7	15.3	86	92
ASG-F	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (2)	ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (n-C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> )	1.1	14.3	100	93
ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (2)	ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (n-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> )	1.2	15.6	92	91
ASG-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> *	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> (1)	ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> )	2.4	16.8	76'	84
ASG- C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> *	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (1)	ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (n-C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> )	2.1	27.3	79'	82
ASG-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> *	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (1)	ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )	3.0	-	76'	86

#### IV.1.1.1 Адсорбция в статических условиях

Адсорбционно-статическим методом исследовалась адсорбция образцами бензола и гексана – двух известных молекул сравнения [1, 169, 283]. Для оценки роли химического состава привитого слоя в свойствах поверхности в качестве адсорбента сравнения был рассмотрен октилкремнезем  $C_8H_{17}(1)$  с высокой плотностью прививки [202].

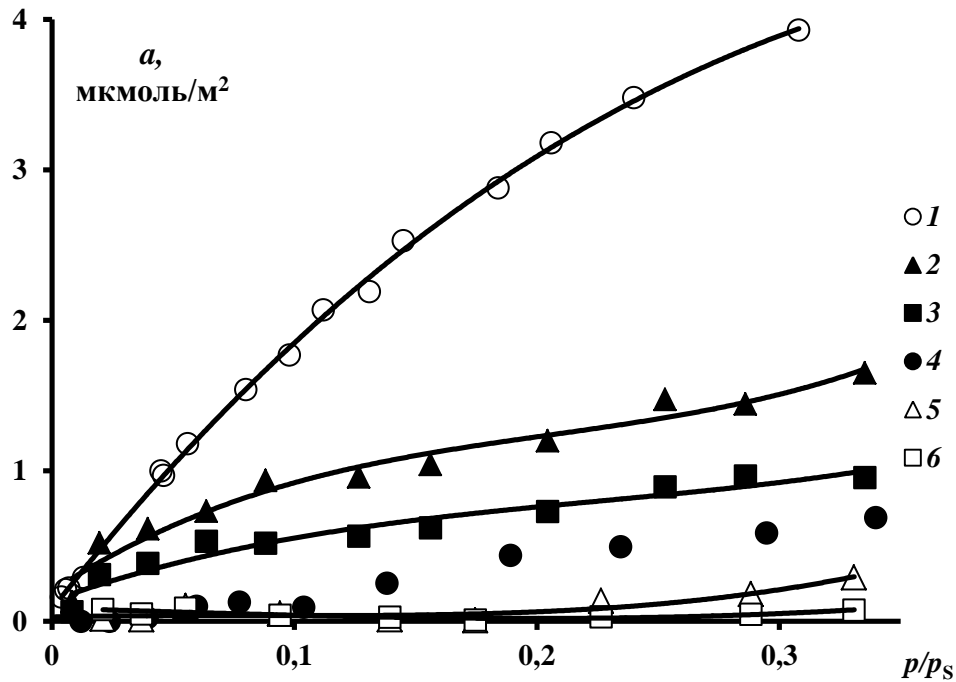


Рисунок IV.1.1 Изотермы адсорбции бензола при 298 K на: ASG (1),  $C_6F_{13}(2)$  (2),  $C_4F_9(2)$  (3),  $C_8H_{17}(1)$  (4),  $C_6F_{13}(1)$  (5),  $C_3F_7(1)$  (6)

На рисунке IV.1.1 представлены начальные области изотерм адсорбции бензола на исходном и модифицированных образцах силохрома. При модифицировании наблюдается весьма существенное снижение величин адсорбции, степень которого, в зависимости от природы и плотности прививки модификатора, различна. Так, например, при  $p/p_s = 0.2$  на низкоплотных образцах (серия 2) адсорбция уменьшается в  $\approx 2.5$  раза, а на плотнопривитых (серия 1) – практически до нуля. С учетом незначительных изменений в величинах удельной поверхности ХМК, происходящих при модифицировании (таблица IV.1.1), очевидно, что при переходе от исходного к модифицированным кремнеземам уменьшение адсорбции бензола в области сравнительно малых давлений связано, в основном, с изменением химического состава поверхности. Замещение и экранирование гидроксильных групп кремнезема резко снижает возможность образования водородной связи молекул бензола с этими активными центрами и адсорбция бензола на ХМК определяется, в основном, ослабленными дисперсионными взаимодействиями с модифицированной поверхностью. Некоторый дополнительный вклад могут вносить и специфические взаимодействия с доступными остаточными силанолами,

влияние которых зависит, прежде всего, от концентрации привитых групп. Важно отметить, что, несмотря на различную степень экранирования поверхности кремнезема, величины адсорбции бензола в исследованной области давлений на всех модифицированных образцах не достигают емкости монослоя на ASG, равной  $3.3 \text{ мкмоль/м}^2$  при  $p/p_s = 0.23$ , что иллюстрирует высокую олеофобность поверхности.

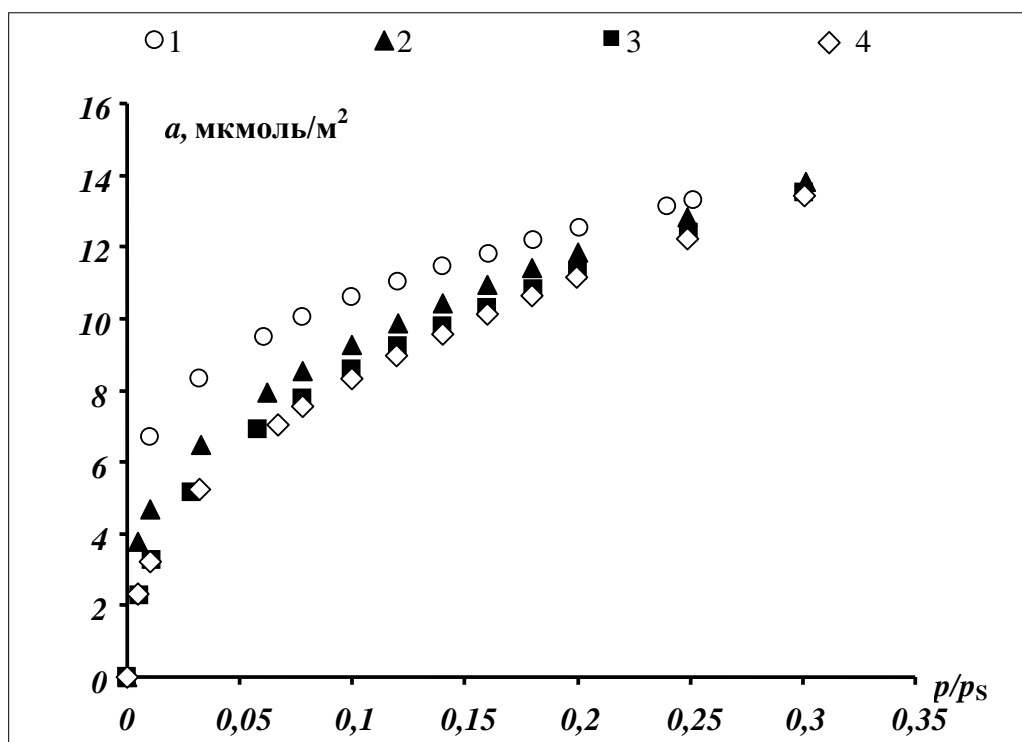


Рисунок IV.1.2 Изотермы адсорбции азота при 77 К на: ASG (1),  $\text{C}_6\text{F}_{13}(2)$  (2),  $\text{C}_4\text{F}_9(2)$  (3),  $\text{C}_8\text{F}_{17}(2)$  (4)

Как следует из рисунка IV.1.2, где приведены изотермы адсорбции азота на ASG и ХМК с низкой плотностью прививки полифторалкилсилана, адсорбция  $\text{N}_2$ , как и бензола, падает после модифицирования, и на  $\text{C}_6\text{F}_{13}(2) > \text{C}_4\text{F}_9(2)$ . Это согласуется с изменением константы  $C_{\text{БЭТ}}$  уравнения БЭТ: при переходе от ASG к  $\text{C}_6\text{F}_{13}(2)$  и, далее, к  $\text{C}_4\text{F}_9(2)$  она снижается и равна 127, 42 и 29 соответственно. Однако, степень снижения адсорбции азота заметно отличается от наблюдаемой для бензола, несмотря на наличие  $\pi$ -связей в обеих молекулах. Например, при  $p/p_s = 0.2$  она составляет всего 1.1-1.3. При этом адсорбция на ХМК достигает емкости монослоя исходного носителя при  $p/p_s \approx 0.14$ -0.16. Вероятно, это связано с тем, что азот лучше смачивает поверхность ХМК, чем бензол, поскольку поверхностное натяжение азота много меньше (8.9 и 28.18 мН/м). Об этом же свидетельствует тот факт, что величины удельных поверхностей, определенных из изотерм адсорбции бензола для ХМК составляют не более 30 % от значений, полученных из изотерм адсорбции азота. Интересно, что небольшое увеличение концентрации привитых групп на  $\text{C}_8\text{F}_{17}(2)$  по сравнению с  $\text{C}_6\text{F}_{13}(2)$  в сочетании с удлинением



привитой цепи приводит к тому, что адсорбционные характеристики образцов  $C_8F_{17}(2)$  и  $C_6F_{13}(2)$  различаются, а  $C_8F_{17}(2)$  и  $C_4F_9(2)$  практически идентичны при заметной разнице в плотности прививки. В целом, параметры пористой структуры, определенные по адсорбции  $N_2$ , включая величины  $S_{уд}$  (таблица IV.1.1), эффективного диаметра пор ( $\approx 20-40$  нм), общего объема пор ( $\approx 0.7-0.8$  мл/г), почти не меняются в результате модифицирования.

Природа привитого радикала вносит серьезный вклад в свойства поверхности модифицированного кремнезема. Так, адсорбционная активность рассматриваемых плотнопривитых фторсодержащих кремнеземов  $C_6F_{13}(1)$  и  $C_3F_7(1)$  в отношении бензола существенно ниже, чем у образца сравнения  $C_8H_{17}(1)$  с заметно более высокой плотностью прививки. По-видимому, больший размера атома фтора по сравнению с атомом водорода, (ван-дер-ваальсовы радиусы равны 1.2 и 1.4 Å, соответственно для H и F [284]), обеспечивающий лучшее экранирование поверхности кремнезема, и более низкая поверхностная энергия фторсодержащих материалов [286] являются причинами ослабления всех составляющих общей энергии адсорбционного взаимодействия.

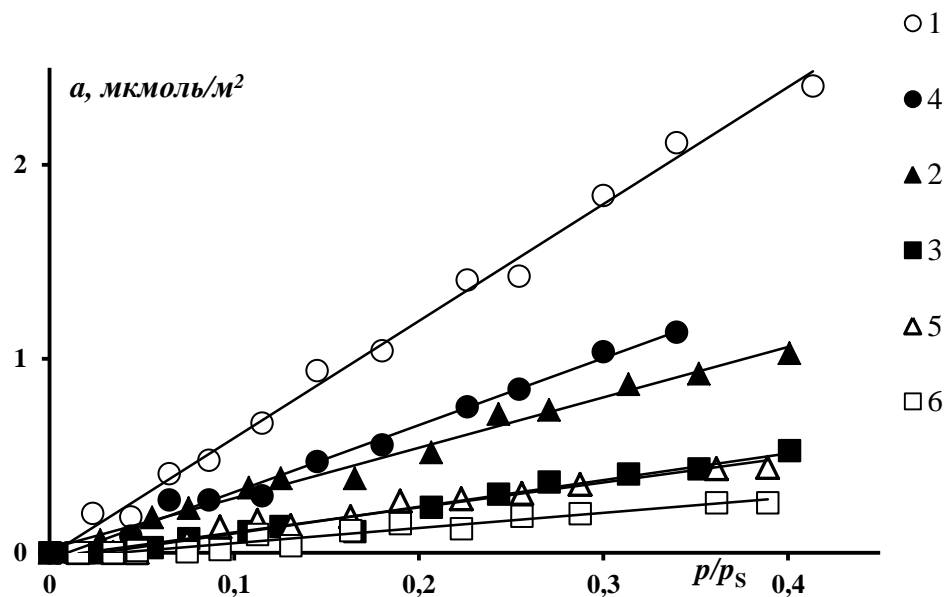


Рисунок IV.1.3 Изотермы адсорбции гексана при 298 K на: ASG (1),  $C_6F_{13}(2)$  (2),  $C_4F_9(2)$  (3),  $C_8H_{17}(1)$  (4),  $C_6F_{13}(1)$  (5),  $C_3F_7(1)$  (6)

При адсорбции молекул гексана в области сравнительно небольших заполнений (рисунок IV.1.3) можно наблюдать ту же тенденцию во влиянии плотности прививки, что и для молекул бензола. Наблюдается следующий порядок в адсорбции гексана:  $C_3F_7(1) < C_6F_{13}(1) \approx C_4F_9(2) < C_6F_{13}(2)$ . В целом, более сильное снижение адсорбции гексана для плотнопривитых образцов связано с ослаблением влияния адсорбционного поля носителя на энергию дисперсионных взаимодействий, являющуюся основной при адсорбции молекул

алканов с поверхностью [1, 283]. Однако, следует отметить, что адсорбция молекул гексана на октилкремнеземе с наиболее плотным из всех исследованных ХМК покрытием, значительно превышает адсорбцию на всех фторированных поверхностях. Это, в очередной раз, подчеркивает роль химической природы модификатора, ярко проявляющуюся, в данном случае, в дисперсионных взаимодействиях, (которые, очевидно, сильнее в случае алкильных радикалов по сравнению с фторированными). Таким образом, по отношению к гексану при выборе лиофобизатора первична природа модификатора, а не плотность прививки в исследованном интервале ее величин.

На кремнеземе с перфторбутильными группами (серия 2) адсорбция гексана в начальной области изотерм (рисунок IV.1.3) ниже, чем на перфторгексилкремнеземе  $C_6F_{13}(2)$ , причем при  $p/p_s = 0.3$  для образца  $C_6F_{13}(2)$  она более чем в 2 раза превышает адсорбцию на поверхности  $C_4F_9(2)$ . Аналогичные соотношения наблюдаются и для образцов  $C_3F_7(1)$  и  $C_6F_{13}(1)$  из серии 1 (рисунок IV.1.3). Поэтому при оценке изменений свойств поверхности кремнезёмов в результате модифицирования полифторорганическими модификаторами следует учесть, что уменьшение длины привитой цепи, т.е. общего числа атомов в модифицирующей поверхности радикале, может, как и в случае привитых алкильных радикалов [8, 9], приводить к снижению дисперсионной составляющей энергии взаимодействия.

Сопоставление величин адсорбции бензола и гексана, т.е. соединений, в состав которых входит одинаковое число атомов углерода, позволяет полуколичественно разделить вклад дисперсионных взаимодействий и  $\pi$ -связей молекул в адсорбцию и оценить «полярность» поверхности [2, 169, 283]. Модифицирование, экранируя поверхность носителя и его активные центры – гидроксильные группы, существенно снижает как дисперсионную составляющую энергии адсорбции, о чем свидетельствуют, прежде всего, данные для гексана, так и вклад в нее взаимодействий, сопровождающихся образованием водородной связи с силанолами, к которым способны молекулы бензола. Полярность модифицированных адсорбентов, оцененная из изотерм адсорбции бензола и гексана как отношение величин адсорбции этих соединений  $\alpha$  в области монослоя при  $p/p_s = 0.2$ , представлена в таблице IV.1.2. Эта величина, определяющая селективность адсорбентов по отношению к паре бензол–гексан, падает в ряду:  $C_4F_9(2) > ASG > C_6F_{13}(2) > C_8H_{17}(1) > C_6F_{13}(1) > C_3F_7(1)$ .

Из таблицы IV.1.2 видно, что образцы серии 2 с низкой концентрацией привитых групп имеют значения  $\alpha > 2$ , что указывает на существенный вклад специфических взаимодействий в адсорбцию, т.е. поверхность этих ХМК остается полярной. В отличие от них, преобладающую роль в адсорбции на плотнопривитых образцах  $C_6F_{13}(1)$ ,  $C_3F_7(1)$  и  $C_8H_{17}(1)$  играют дисперсионные взаимодействия ( $\alpha < 1$ ), что характерно для неполярных однородных

поверхностей, на которых возможно проявление взаимодействия адсорбат-адсорбат, в частности, способствующее увеличению адсорбции гексана. Таким образом, только при высокой плотности прививки поверхность ХМК становится неполярной.

*Таблица IV.1.2 Отношения величин адсорбции бензола к гексану ( $\alpha$ ) при  $p/p_s = 0.2$  и 298 K, отношения констант Генри бензола к гексану ( $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ ) при 403 K и разности теплот адсорбции бензола и гексана ( $\Delta q$ , кДж/моль)*

	ASG	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (2)	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (2)	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> (1)	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (1)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (1)
$\alpha$	2.6	3.1	2.4	0.1	0.2	0.7
$K_{\Gamma}^{\text{отн}}$	2.9	2.4	2.3	1.3	1.4	1.1
$\Delta q$	8.2	8.7	7.3	2.8	3.4	0

Следует обратить внимание на чрезвычайно малые значения характеристик адсорбции  $\alpha$  по отношению к паре бензол-гексан на образцах первой серии C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(1) и C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(1), по сравнению с неполярным октилкремнеземом (таблица IV.1.2), что является, по-видимому, уникальным свойством этих ХМК. Важно отметить, что столь ярко выраженная неполярность поверхности этих ХМК в области малых заполнений соответствует близкой к предельной олеофобности этих образцов по отношению к бензолу в области его насыщенных паров [202].

Принимая во внимание снижение концентрации доступных для молекул адсорбатов силанольных групп поверхности и влияния адсорбционного поля носителя, высокое значение  $\alpha$  для C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(2), превышающее соответствующую величину для ASG, можно объяснить дополнительным вкладом в энергию адсорбции бензола специфических взаимодействий его молекул с полярным фрагментом полифторалкильной цепи  $^{-\delta}\text{CH}_2\text{-}^{\delta}\text{CF}_2\text{-}$ . На поверхности низкоплотного образца C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(2) такой эффект отсутствует, при том, что плотность прививки у него заметно ниже, чем у C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(2) (таблица IV.1.1). Возможной причиной тому является иное, менее локализованное, распределение электронов вдоль более длинной фторалкильной цепи этого модификатора и, соответственно, меньшее значение дипольного момента на этом участке. Вклад этого взаимодействия в общую энергию адсорбции бензола на C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(2), по-видимому, менее заметен, при том, что доступность полярного фрагмента полифторалкильной цепи  $^{-\delta}\text{CH}_2\text{-}^{\delta}\text{CF}_2\text{-}$  в этом случае может быть выше вследствие более низкой плотности прививки.

Таким образом, анализ данных на образцах с одинаковой или близкой длиной углеводородной цепи говорит о том, что высокая плотность прививки у C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(1) обеспечивает создание наиболее низкоэнергетической и неполярной поверхности не только при сопоставлении с C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(2), но и по сравнению с октилкремнеземом, несмотря на значительно

большую концентрацию привитых алкильных групп на  $C_8H_{17}(1)$ .

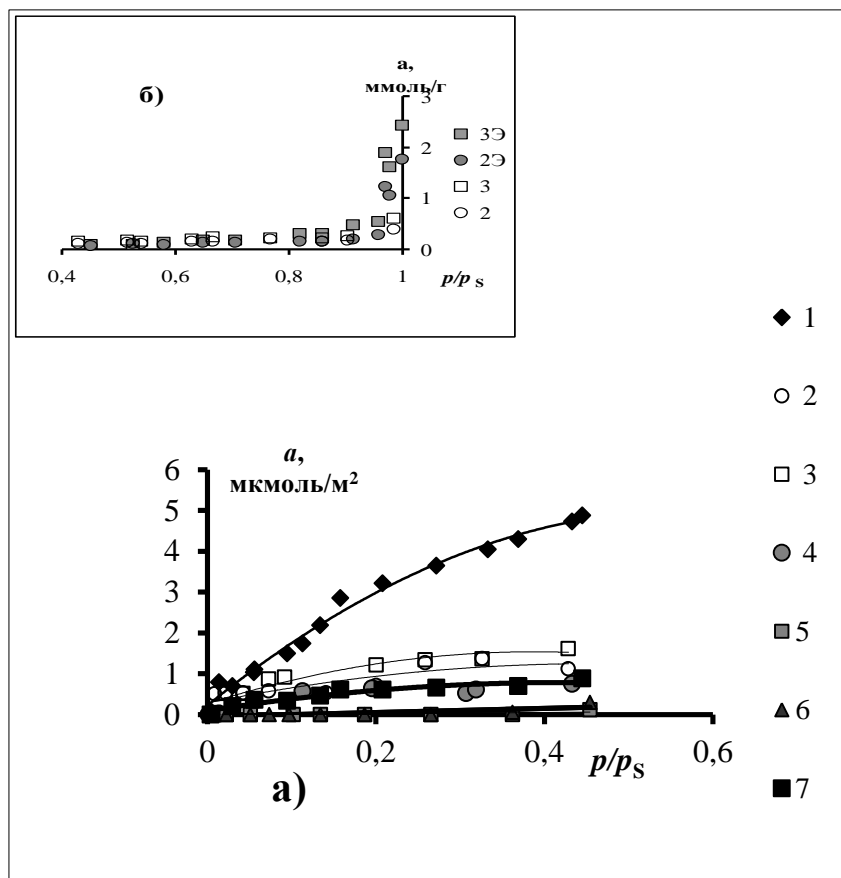


Рисунок IV.1.4 Изотермы адсорбции паров воды при 298 K на: ASG (1),  $C_6F_{13}(2)$  (2),  $C_4F_9(2)$  (3),  $C_8H_{17}(1)$  (4),  $C_6F_{13}(1)$  (5),  $C_3F_7(1)$  (6)

(a) Начальная область. 7 - образец с гексадецильными группами  $C_{16}$  ( $C = 2.8 \text{ nm}^2$ ) [273].

(б) Полные изотермы после дополнительной экспозиции в насыщенных парах воды  $\approx 4$  месяца. 2 -  $C_6F_{13}(2)$ , 2Э -  $C_6F_{13}(2)$  после дополнительной экспозиции в насыщенных парах воды, 3 -  $C_4F_9(2)$ , 3Э -  $C_4F_9(2)$  после дополнительной экспозиции в насыщенных парах воды.

Как видно из рисунка IV.1.4(a) изотерма адсорбции воды на  $C_6F_{13}(2)$  лежит немного ниже, чем на  $C_4F_9(2)$ . На образцах с высокой плотностью прививки ( $C_3F_7(1)$ ,  $C_6F_{13}(1)$  и  $C_8H_{17}(1)$ ) до  $p/p_s \approx 0.4$  адсорбция воды почти не происходит. Интересно, что образец с гексадецильными группами  $C_{16}$  ( $C = 2.8 \text{ nm}^2$ ) [273] несколько уступает в гидрофобности октилкремнезему. При насыщении адсорбция воды на  $C_4F_9(2)$  в  $\approx 1.5$  раза выше, чем на  $C_6F_{13}(2)$ . Дополнительная длительная (около 4-х месяцев), экспозиция в насыщенных парах воды не сказалась на ходе изотерм адсорбции воды на  $C_4F_9(2)$  и  $C_6F_{13}(2)$  до  $p/p_s \approx 0.8$  и хотя в среднем максимальное количество адсорбированной воды стало в 3-4 раза выше (рисунок IV.1.4(б)), оно менее чем в 2 раза превышает условную емкость монослоя ( $15 \text{ μmol}/\text{m}^2$ ) [169]. Этот результат говорит о том, что и при небольшой концентрации полифторалкильных групп удается создать эффективные

водоотталкивающие защитные покрытия на поверхности.

#### IV.1.1.2 Газовая хроматография

*ГХ углеводородов.* Результаты исследования адсорбционных свойств ХМК методом ГХ в области предельно малых заполнений поверхности и относительно высоких температур представлены на рисунке IV.1.5, IV.1.6. После модифицирования полифторалкилсиланами наблюдается заметное снижение энергии взаимодействия для всех образцов по сравнению с исходным носителем. В согласии со статическими данными (рисунок IV.1.1, IV.1.3), в группах образцов, как первой, так и второй серии, уменьшение концентрации привитых групп и, следовательно, возможное увеличение участия в адсорбционном процессе поверхности носителя, как и рост длины привитой цепи, приводит к повышению адсорбции аренов и *n*-алканов (рисунок IV.1.5, IV.1.6).

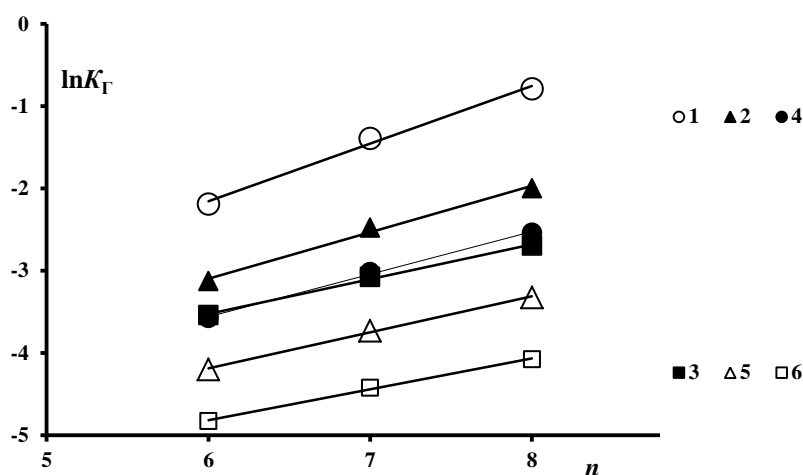


Рисунок IV.1.5 Зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от числа атомов углерода  $n$  в молекулах ароматических углеводородов (бензола, толуола и этилбензола) при 403 К на: ASG (1),  $C_6F_{13}$ (2) (2),  $C_4F_9$ (2) (3),  $C_8H_{17}$ (1) (4),  $C_6F_{13}$ (1) (5),  $C_3F_7$ (1) (6)

Как и в случае адсорбции гексана при 298 К (рисунок IV.1.3), на образцах  $C_6F_{13}$ (1) и  $C_4F_9$ (2) значения констант Генри  $K_{\Gamma}$  алканов почти неразличимы в исследованном интервале температур. Для примера на рисунке IV.1.6 представлены данные при 403 К. В этом находит отражение тот факт, что роль дисперсионных взаимодействий молекул с привитым слоем усиливается, как в случае удлинения цепи на плотнопривитых образцах, так и с ростом влияния адсорбционного поля носителя, что наблюдается при снижении плотности прививки модификатора.

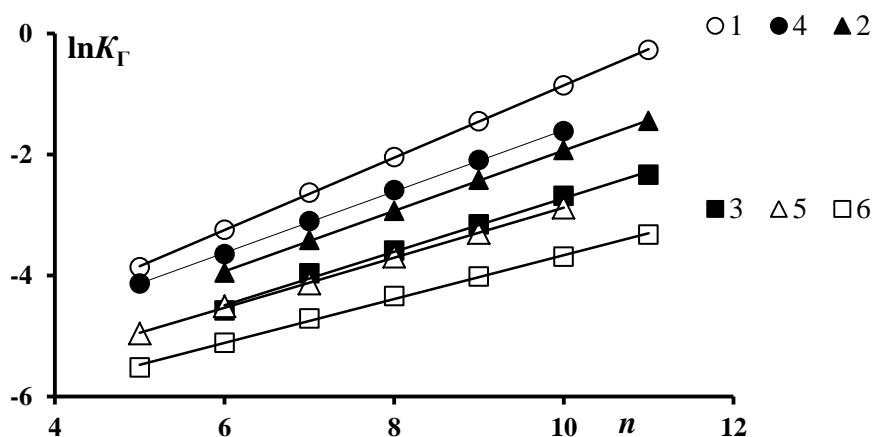


Рисунок IV.1.6 Зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от числа атомов углерода  $n$  в молекулах  $n$ -алканов при 403 K на: ASG (1),  $C_6F_{13}(2)$  (2),  $C_4F_9(2)$  (3),  $C_8H_{17}(1)$  (4),  $C_6F_{13}(1)$  (5),  $C_3F_7(1)$  (6)

В отличие от адсорбционно-статических данных по адсорбции бензола, значения констант Генри аренов на октилкремнеземе почти равны полученным на  $C_4F_9(2)$  (рисунок IV.1.5). Возможно, причиной таких сравнительно высоких величин  $K_{\Gamma}$  на  $C_8H_{17}(1)$  служит существенный вклад дисперсионного взаимодействия с высокоплотным привитым октильным покрытием (вследствие облегченного проникновения молекул вглубь привитого слоя и роста латеральных взаимодействий). В то время, как в условиях адсорбционно-статического эксперимента при более низкой температуре преобладают специфические взаимодействия с остаточными силанольными группами и, возможно, полярным фрагментом образца  $C_4F_9(2)$ , вклад которых снижается с ростом температуры.

Таблица IV.1.3 Теплоты ( $q$ , кДж/моль) и стандартные энтропии ( $\Delta S^{\circ}$ , Дж/(моль·К)) адсорбции

Адсорбат	ASG		$C_4F_9(2)$		$C_6F_{13}(2)$		$C_3F_7(1)$		$C_6F_{13}(1)$		$C_8H_{17}(1)$	
	$q$	$-\Delta S^{\circ}$	$q$	$-\Delta S^{\circ}$	$q$	$-\Delta S^{\circ}$	$q$	$-\Delta S^{\circ}$	$q$	$-\Delta S^{\circ}$	$q$	$-\Delta S^{\circ}$
Бензол	39	124	35.1	126	35.9	123	28.5	119	29.8	117	28	109
Толуол	46	134	40.7	135	42.4	134	30.5	121	33.9	123	34	118
Этилбензол	52	145	44.0	140	45.5	137	32.4	123	37.4	129	37	122
Гексан	30.8	112	26.4	111	28.6	112	25.7	114	26.6	112	28.5	109
Гептан	34.2	115	30.1	117	32.1	116	27.7	116	30.5	118	33.5	117
Октан	39.2	123	33.3	121	35.8	121	30.4	120	33.1	121	37.7	124

Сопоставление теплот и энтропий адсорбции аренов, как и алканов (таблица IV.1.3, П.IV.1.2), приводит к следующим выводам. Изменения в  $K_{\Gamma}$  на ХМК с полифторалкильными группами определяет, прежде всего, энергетический фактор, поскольку  $q$  падают в ряду:  $C_6F_{13}(2) > C_4F_9(2) \geq C_6F_{13}(1) > C_3F_7(1)$ . При этом различия в энтропиях адсорбции алканов малозаметны (отклонение от среднего значения лежит в пределах  $\pm 3\%$ ) (рисунок IV.1.7, П.IV.1.2). Так, энтропии адсорбции гексана (по абсолютной величине) на фторсодержащих ХМК равны 111 – 114 Дж/(моль·К). Однако двукратное уменьшение  $K_{\Gamma}$  бензола и алкилбензолов на  $C_6F_{13}(1)$  по сравнению с  $C_8H_{17}(1)$  при близких величинах  $q$  обусловлено более высокими значениями энтропии адсорбции на последнем в сравнении с большинством исследованных ХМК данной группы (таблица П.IV.1.2). В целом, подвижность молекул аренов в октильных слоях, как правило, выше, чем в полифторалкильных.

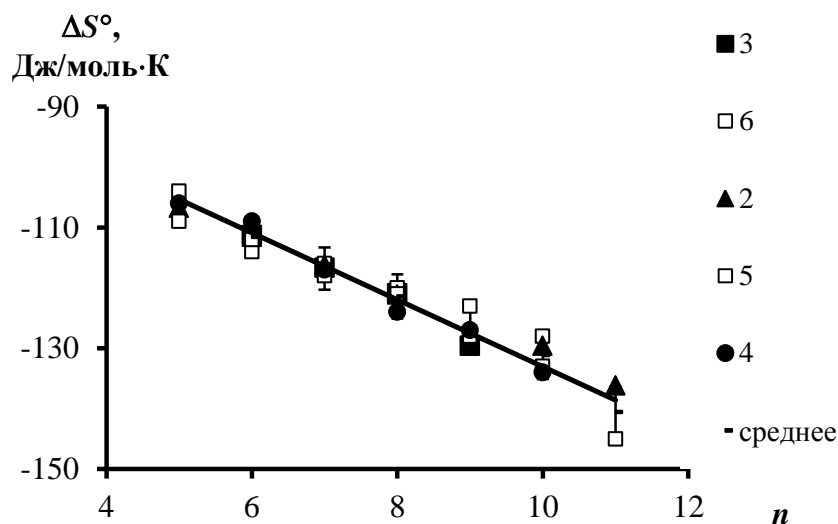


Рисунок IV.1.7 Зависимости стандартных энтропий адсорбции  $\Delta S^{\circ}$  от числа атомов углерода  $n$  в молекулах  $n$ -алканов на: ASG (1),  $C_6F_{13}(2)$  (2),  $C_4F_9(2)$  (3),  $C_8H_{17}(1)$  (4),  $C_6F_{13}(1)$  (5),  $C_3F_7(1)$  (6)

В таблице IV.1.2 представлены отношения констант Генри  $K_{отн}$  бензола к гексану и разности теплот адсорбции  $\Delta q$  этих углеводородов. Как видно,  $K_{отн}$  снижаются после модифицирования и с увеличением плотности прививки, причем для образцов второй, как и первой, серии отличаются незначительно. Следовательно, возможное увеличение участия в адсорбционном процессе остаточных силанолов (за счет уменьшения концентрации привитых групп) компенсируется более эффективным экранированием полярной поверхности носителя длинными радикалами и/или ростом вклада боковых взаимодействий с ними, а также снижением как доступности полярного фрагмента, так и его дипольного момента. Это особенно

заметно для образцов серии 2, различающихся по плотности прививки в 1.5 раза. Как и при исследовании адсорбции этой пары соединений в статических условиях при сравнительно больших заполнениях поверхности, из всех изученных ХМК выделяется  $C_4F_9(2)$ , на котором  $\Delta q$  сопоставимо с наблюдаемым на исходном носителе. Следовательно, если учесть тот факт, что концентрация силанолов на  $C_4F_9(2)$  ниже, чем на исходном кремнеземе, отсутствие снижения величины  $\Delta q$ , как и рассмотренное выше увеличение селективности  $\alpha$  на этом образце, можно объяснить только приняв во внимание активное участие в адсорбционном процессе наиболее доступного и полярного (среди изученных ХМК) фрагмента привитой цепи  $C_4F_9(2)$ .

Таким образом, снижение концентрации привитых групп, усиливает влияние немодифицированной поверхности кремнезема, особенно гидроксильных групп, на адсорбцию углеводородов. При этом сокращение длины привитой цепи уменьшает вклад латеральных взаимодействий с привитым слоем и может увеличивать доступность полярного фрагмента привитого полифторалкильного радикала для адсорбирующихся молекул.

*ГХ кислород- и азотсодержащих молекул.* Результаты исследования температурных зависимостей констант Генри  $K_H$  полярных молекул на фторкремнеземах, октилкремнеземе  $C_8H_{17}(1)$  и исходном носителе [273, 286, 287] представлены на рисунке IV.1.8 (а-в). В отличие от адсорбционных систем с участием насыщенных углеводородов для кислород- и азотсодержащих молекул, способных к образованию водородной связи, электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиям с остаточными силанольными группами и полярными фрагментами привитой цепи, снижение адсорбционной активности образцов с полифторалкильными группами по сравнению с исходным носителем более заметно (рисунок IV.1.6, IV.1.8, таблица П.IV.1.1). В частности, на  $C_6F_{13}(2)$   $K_H$  нонана падают в  $\approx 2.6$  раза, а диэтилового эфира - в 5 раз относительно  $K_H$  на ASG при 403 К. Вклады специфических взаимодействий в энергию Гиббса адсорбции  $-\Delta G^{sp}$  представлены в таблицах IV.1.4, П.IV.1.5. Модифицирование полифторалкилсиланами всегда сопровождается снижением  $-\Delta G^{sp}$ . Так, на исходном носителе ASG  $-\Delta G^{sp}$  диэтилового эфира, нитрометана и ацетонитрила равны 14.5, 15 и 18.1 кДж/моль соответственно. Можно отметить общую для большинства молекул тенденцию к некоторому подъему значений  $-\Delta G^{sp}$  при сокращении длины и, возможно, доступности полярного фрагмента  $-CH_2-CF_2-$  привитой цепи в каждой серии фторкремнезёмов, а также отчетливый их рост при уменьшении концентрации привитых групп. Если, согласно данным [164, 288], принять, что концентрация гидроксильных групп на поверхности силохрома С-120 равна  $3.4 \text{ nm}^{-2}$ , то на  $C_6F_{13}(2)$  остается большое число, около 70 %, непрореагировавших (остаточных) ОН-групп. Несмотря на это, на  $C_6F_{13}(2)$   $-\Delta G^{sp}$  кислородсодержащих соединений



на  $\approx 3$  кДж/моль меньше, чем на ASG, а  $K_{\Gamma}$  намного, примерно в 3-10 раз ниже, чем на исходном носителе. Такие соотношения указывают на существенное снижение доступности активных кислотных центров поверхности для адсорбции таких молекул и отражают значительный рост степени гидрофобизации кремнезема в результате модифицирования силаном с перфторгексильной группой даже при формировании сравнительно низкоплотного покрытия.

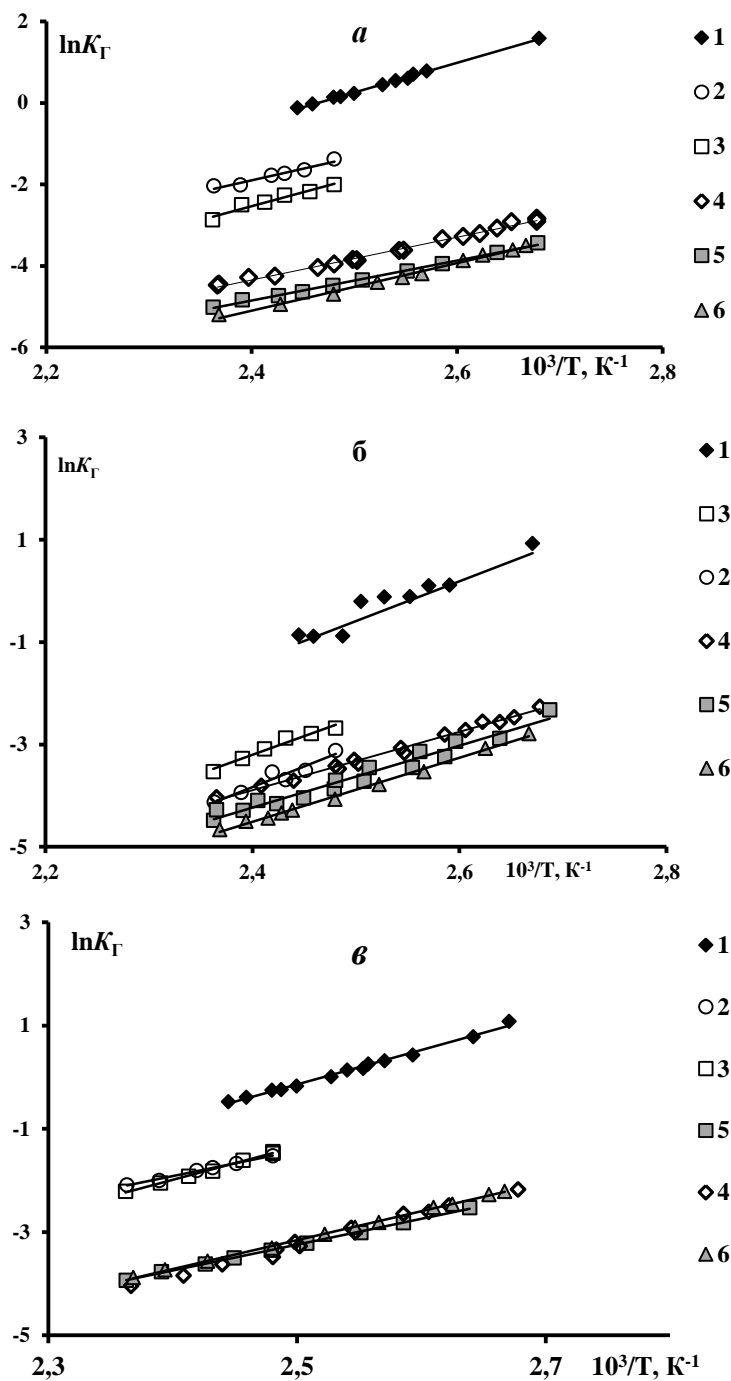


Рисунок IV.1.8 Зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от обратной температуры для диэтилового эфира (а), 2-метилпропан-2-ола (б), ацетонитрила (в) на исходном и модифицированных кремнеземах: 1 - ASG, 2 -  $C_6F_{13}(2)$ , 3 -  $C_4F_9(2)$ , 4 -  $C_8H_{17}(1)$ , 5 -  $C_6F_{13}(1)$ , 6 -  $C_3F_7(1)$

Таблица IV.1.4 Вклады энергии специфических взаимодействий  $-\Delta G^{sp}$  (кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции при 403 К

Адсорбат	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> (1)	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (1)	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (2)	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (2)
2-Метилпропан-2-ол	5.2	4.2	8.5	5.6
Диэтиловый эфир	3.4	2.3	10.3	11.1
Нитрометан	8.9	8.7	12.4	12.1
Ацетонитрил	10.6	9.7	15.6	15.0

Изменение, а именно уменьшение адсорбции диэтилового эфира при переходе от образца с перфторгексильной группой C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(2) к C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(2) объясняется не только участием атомов кислорода эфира в образовании Н-связи с остаточными силанолами носителя, концентрация которых много больше на C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(2), но и более высоким дисперсионным потенциалом последнего, поскольку различия в  $-\Delta G^{sp}$  для эфира сравнительно невелики (таблица IV.1.4). Однако длинные перфторгексильные радикалы на C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(2) настолько эффективнее экранируют ОН-группы, чем перфторбутильные радикалы, что  $K_T$  третичного бутанола на C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(2) весьма близки к наблюдаемым на высокогидрофобном октилкремнеземе (рисунок IV.1.8(б)). Параметры адсорбции ацетонитрила, который может заметно реагировать как на наличие доступных для адсорбции остаточных ОН-групп на поверхности, так и на строение полярной части привитого радикала, представлены на рисунке IV.1.8(в). Величины  $K_T$  на плотнопривитых образцах C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(1), C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(1) и C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>(1) практически идентичны. Известно [286], что ОН-группы октилкремнезема обладают меньшей адсорбционной активностью по отношению к ацетонитрилу, чем ОН-группы образца C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(1), поскольку при адсорбции CD<sub>3</sub>CN на C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>(1) полоса поглощения (п.п.) этих групп смещается в сторону меньших частот на 200 см<sup>-1</sup>, а в случае фторкремнезема C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(1) - на 240 см<sup>-1</sup>. Следовательно, близость  $K_T$  ацетонитрила на этих образцах определяет, прежде всего, рост дисперсионной составляющей взаимодействия (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(1) < C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(1) < C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>(1)) и, вместе с тем, снижение специфического взаимодействия с остаточными ОН-группами на поверхности и полярным фрагментом привитой цепи в том же ряду (таблица IV.1.3, на C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>(1)  $-\Delta G^{sp}$  ацетонитрила = 7.4 кДж/моль при 403 К [286]).

Как известно, для нитрометана характерно более слабое взаимодействие с ОН-группами (смещение п.п. свободных ОН-групп кремнезема при адсорбции нитрометана – 180 см<sup>-1</sup> [289]), чем для ацетонитрила. Это определяет уменьшение  $-\Delta G^{sp}$  нитрометана на всех ХМК в сравнении с CH<sub>3</sub>CN (таблица IV.1.4), несмотря на то, что способность к электростатическому

взаимодействию с поверхностью у этой молекулы с дипольным моментом, равным 3.46 Д, достаточно велика. Можно только отметить общие тенденции в изменении  $-\Delta G^{sp}$ , как и  $K_T$ , этих двух молекул при переходе от одного фторсодержащего ХМК к другому:  $C_6F_{13}(2) \approx C_4F_9(2) > C_3F_7(1) \approx C_6F_{13}(1)$ . Например, при 403 К  $K_T$  нитрометана на  $C_6F_{13}(2)$  и  $C_4F_9(2)$  равны 0.1, а на  $C_3F_7(1)$  и  $C_6F_{13}(1)$  - 0.03.

В отличие от ранее полученных в [131] данных по исследованию лиофобных монослоев алкилсиланов и олиго(диметилсилоксана) на кремнеземе, на образцах с полифторорганическим покрытием часто не наблюдается согласие в изменении значений вкладов специфических взаимодействий и индексов Ковача  $I$  (таблица IV.1.4, П.IV.1.3, П.IV.1.4). Однако  $I$  относится к важнейшим величинам в ГХ практике, поскольку служат не только для традиционной оценки полярности и селективности неподвижных фаз, но и удобны при анализе порядка выхода соединений [275]. Так, согласно данным таблицы П.IV.1.3, П.IV.1.4, наиболее полярной фазой является  $C_4F_9(2)$ , причем его поверхность по отношению к большинству исследованных соединений полярнее исходного носителя. Возможно, такого типа адсорбенты будут перспективны для аналитической хроматографии, например, при определении примесей углеводов в нитрометане и ацетонитриле или концентрирования обычных загрязнителей воздуха.

#### IV.1.1.3 ИК-спектроскопия

На рисунке IV.1.9(a) представлены ИК-спектры диффузного отражения образца  $C_4F_9(2)$  в диапазоне  $3900-2100 \text{ см}^{-1}$ , а на рисунке IV.1.9(б) в диапазоне  $4750-3950 \text{ см}^{-1}$ . В спектре образца, обработанного в вакууме при 423 К (рисунок IV.1.9, кривая 1), отсутствует как полоса  $3740-3750 \text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний, так и полоса в области  $4550-4540 \text{ см}^{-1}$ , характерная для составных (валентное + деформационное) колебаний изолированных Si-OH групп [289]. В спектре  $C_4F_9(2)$  в районе валентных колебаний OH-групп наблюдается полоса при  $3705 \text{ см}^{-1}$  (рисунок IV.1.9(a)) и в районе составных тонов – полоса при  $4528 \text{ см}^{-1}$  (рисунок IV.1.9(б)), относящиеся к колебаниям возмущенных водородной связью OH-групп. Кроме того, в спектре  $C_4F_9(2)$  наблюдаются полосы поглощения при  $2964$  и  $2911 \text{ см}^{-1}$ , а также полосы поглощения в районе  $4400-4100 \text{ см}^{-1}$ , характеризующие валентные и составные колебания C-H связи в привитых группах, соответственно.

При адсорбции бензола на предварительно вакуумированном образце  $C_4F_9(2)$  в спектре появляется три интенсивные полосы (рисунок IV.1.9(a), кривая 2). Полоса поглощения при  $3095 \text{ см}^{-1}$ , характеризует валентные колебания C-H связи, а полосы поглощения при  $3073$  и  $3039 \text{ см}^{-1}$  являются составными тонами валентных колебаний C-H и C-C связей и деформационных колебаний цепи C-C-C в плоскости бензольного кольца [289]. Кроме того, в

районе составных тонов появляются комбинационная полоса С-Н связи при  $4062\text{ см}^{-1}$  (рисунок IV.1.9(б)), а в области сильных полос поглощения каркаса кремнезема полоса валентных колебаний С=С связи при  $1481\text{ см}^{-1}$ .

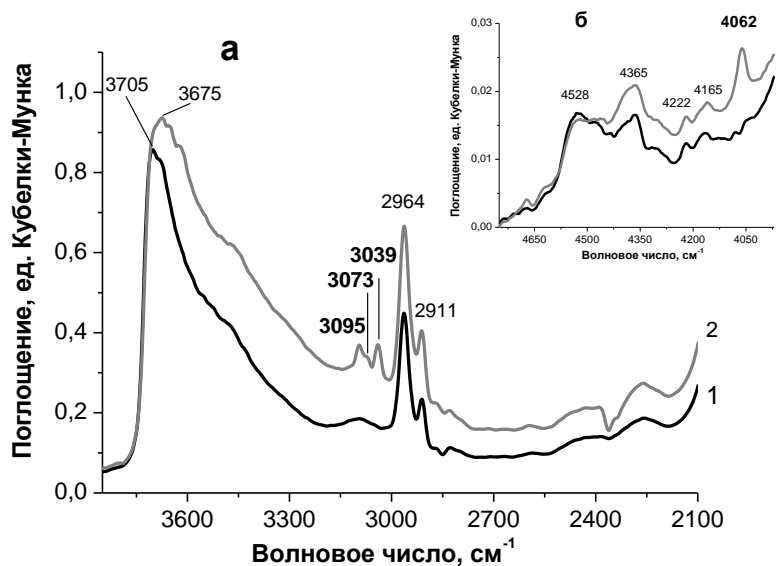


Рисунок IV.1.9 ИК-спектры образца  $\text{C}_4\text{F}_9(2)$  до (1) и после (2) адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$ : (а) в области основных частот; (б) в области составных (валентное плюс деформационное колебание) частот

При адсорбции бензола полосы поглощения, относящиеся к колебаниям метильных и метиленовых групп привитой цепи, остались без изменения. В районе валентных колебаний ОН-групп в результате адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$  появилась широкая полоса с центром при  $3675\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о том, что на поверхности образца  $\text{C}_4\text{F}_9(2)$  присутствуют гидроксильные группы, способные взаимодействовать с бензолом через образование водородной связи, они доступны для молекул бензола. Эти Бренстедовские кислотные центры (БКЦ) обладают достаточной кислотностью. На рисунке IV.1.10(а) представлены ИК-спектры образца  $\text{C}_6\text{F}_{13}(2)$  в диапазоне  $3900\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ , а на рисунке IV.1.10(б) – в диапазоне  $4750\text{--}3950\text{ см}^{-1}$ . В спектре  $\text{C}_6\text{F}_{13}(2)$ , обработанного в вакууме при  $423\text{ К}$  (рисунок IV.1.10, кривая 1), также отсутствует как полоса  $3740\text{--}3750\text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний, так и полоса в области  $4550\text{--}4540\text{ см}^{-1}$ , характерная для составных (валентное + деформационное) колебаний изолированных Si-OH групп [289]. В спектре вакуумированного образца  $\text{C}_6\text{F}_{13}(2)$  в районе валентных колебаний ОН-групп наблюдается полоса при  $3705\text{ см}^{-1}$  (рисунок IV.1.10(а)) и в районе составных тонов – полоса при  $4528\text{ см}^{-1}$  (рисунок IV.1.10(б)), относящиеся к колебаниям возмущенных водородной связью ОН-групп. Кроме того, в спектре  $\text{C}_6\text{F}_{13}(2)$ , наблюдаются те же

полосы поглощения, что и образца  $C_4F_9(2)$ , характеризующие валентные и составные колебания С-Н связи в привитых группах.

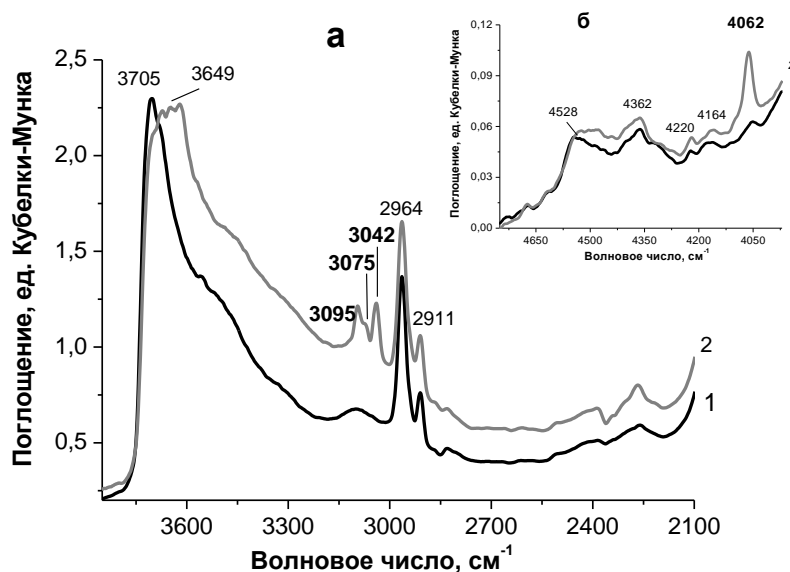


Рисунок IV.1.10 ИК-спектры образца  $C_6F_{13}(2)$  до (1) и после (2) адсорбции  $C_6H_6$ : (а) в области основных частот; (б) в области составных (валентное плюс деформационное колебание) частот

Спектры  $C_6F_{13}(2)$  и  $C_4F_9(2)$  после адсорбции бензола практически идентичны (рисунок IV.1.9 и IV.1.10, кривые 2). За одним исключением: в спектре  $C_6F_{13}(2)$  в районе валентных колебаний ОН-групп появилась широкая полоса с центром при  $3649\text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что на поверхности образца  $C_6F_{13}(2)$  также присутствуют гидроксильные группы (БКЦ), доступные для молекул бензола и способные взаимодействовать с ним через образование водородной связи. Различия в сдвигах полос поглощения после адсорбции бензола указывает на то, что силанолы  $C_4F_9(2)$  обладают меньшей адсорбционной активностью в отношении бензола, чем образца  $C_6F_{13}(2)$ . Этот результат согласуется с данными, полученными адсорбционными методами.

При адсорбции  $CD_3CN$  на образцах  $C_4F_9(2)$  и  $C_6F_{13}(2)$  полосы поглощения, относящиеся к колебаниям метильных и метиленовых групп привитой цепи, остались без изменения, но появляются п.п., характерные для  $C\equiv N$  валентных колебаний ( $2270 - 2273\text{ см}^{-1}$ ) в молекуле  $CD_3CN$ , адсорбированной на кислотных центрах [290-292]. Эти центры обладают слабой кислотностью: голубой сдвиг п.п.  $C\equiv N$  при адсорбции ацетонитрила на них составляет  $17-20\text{ см}^{-1}$  по сравнению с п.п. в газовой фазе ( $2253\text{ см}^{-1}$ ) [293]. Анализ ИК-спектров фторкремнезёмов приводит к выводу о том, что сила брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) на  $C_4F_9(2)$  и  $C_6F_{13}(2)$  практически одинаковая и выше, чем на фторкремнезёмах с высокой плотностью прививки. Так, на  $C_4F_9(2)$  и  $C_6F_{13}(2)$  красный сдвиг п.п. при  $3705\text{ см}^{-1}$  составляет

279-282  $\text{cm}^{-1}$  (рисунок IV.1.11, IV.1.12). Это позволяет заключить, что увеличение размера привитой группы на  $\text{C}_6\text{F}_{13}(2)$  в сравнении с  $\text{C}_4\text{F}_9(2)$ , несмотря на уменьшение плотности прививки в 1.5 раза, способствует заметному снижению адсорбционной активности остаточных силанолов носителя по отношению к ацетонитрилу, делая ее почти такой же, как и на  $\text{C}_4\text{F}_9(2)$ . Таким образом, почти незаметные различия  $-\Delta G^{\text{сп}}$  и  $K_{\Gamma}$  ацетонитрила на образцах со сравнительно небольшой концентрацией привитых групп (таблица IV.1.4, рисунок IV.1.7(в)) обусловлены, в основном, близостью силы БКЦ на них. В целом ИК-спектроскопические данные по адсорбции ацетонитрила достаточно неплохо согласуются с результатами ГХ эксперимента в широкой области температур.

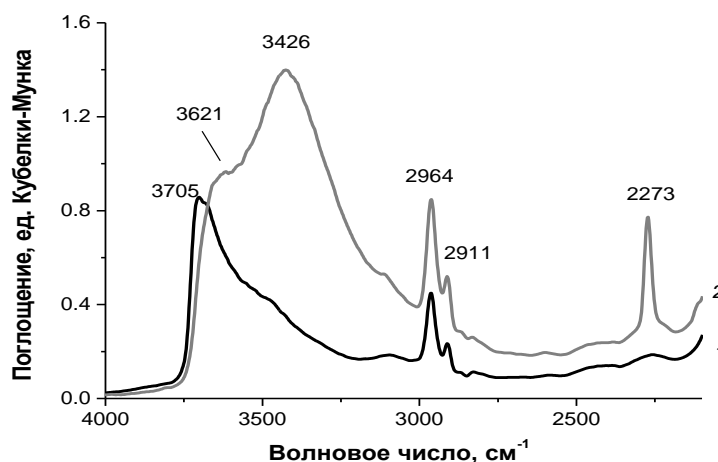


Рисунок IV.1.11 ИК-спектры образца  $\text{C}_4\text{F}_9(2)$  до (1) и после (2) адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  в области основных частот

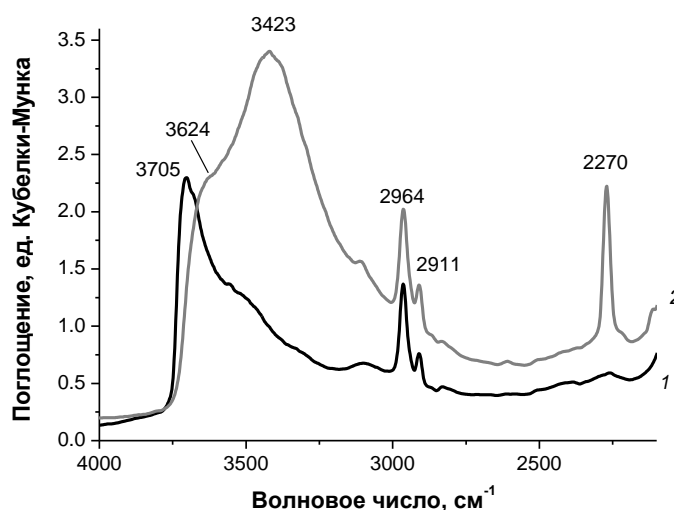


Рисунок IV.1.12 ИК-спектры образца  $\text{C}_6\text{F}_{13}(2)$  до (1) и после (2) адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  в области основных частот

Обобщение полученных результатов говорит об отсутствии корреляций между содержанием фтора в образцах (таблица IV.1.1) и интенсивностью их взаимодействия с молекулами разной природы. Основное влияние на характеристики адсорбции оказывает длина

и концентрация привитых групп, а также доступность и величина диполя полярного фрагмента. Изменяя характер привитого слоя можно регулировать в заданном направлении специфичность и селективность поверхности фторсодержащих кремнеземов. При этом закрепление даже небольшого числа перфторгексильных групп дает возможность создавать адсорбенты, носители катализаторов и покрытия с высоко гидрофобными свойствами.

#### IV.1.1.4 Термогравиметрия

Результаты исследования ХМК второй серии совместно с образцом  $\text{CF}_3(2)$ , который получен модифицированием того же носителя (ASG) монохлорсиланом с трифторметильными группами и с невысокой плотностью привитого слоя ( $1.7 \text{ нм}^{-2}$ ), представлены на рисунке IV.1.13. Небольшую потерю массы образцов при нагревании до 523 К можно объяснить термодесорбцией органических соединений и воды, адсорбированных из воздуха. Это подтверждено в работе [294], в которой методом ГХ на примере образца с химически привитыми перфторгексильными группами, подобного  $\text{C}_6\text{F}_{13}(1)$ , исследована термостойкость полифторалкилкремнеземов. Образец прогревали в токе азота в течение 10 ч последовательно при 8 температурах в интервале от 423 до 573 К. Показано, что увеличение температуры кондиционирования вплоть до 523 К не отражалось на хроматографических характеристиках полифторалкилкремнезема. Повышение температуры прогрева до 533 К привело к тому, что пики всех тестовых соединений потеряли первоначальную симметричность. Одновременно с этим наблюдалось заметное увеличение удерживаемых объемов. Следовательно, в достаточно инертной атмосфере (азот) адсорбционные свойства полифторалкилкремнеземов сохраняются вплоть до температуры 523 К.

Как видно на рисунке IV.1.13, нагревание при температуре 573 К ( $300^\circ\text{C}$ ) и выше приводит к заметной деструкции образцов. При 873 К происходит практически полное разрушение привитого слоя. При этом максимальная потеря массы ХМК ( $W, \%$ ) прямо пропорциональна массе привитого слоя в образце ( $X, \%$ ), за вычетом массы атома Si, и хорошо описывается уравнением:  $W = 0.98 (\pm 0.04) \cdot X$  ( $R^2 = 0.996$ ). То есть, в условиях эксперимента деструкция привитого слоя сопровождается разрывом связей C-C и Si-C, а не Si-O, что согласуется со значениями энергий связей в кремнийорганических соединениях (для C-C, Si-C и Si-O они равны 332, 300 и 424 кДж/моль, соответственно [295]).

Таким образом, согласно нашим данным, полифторалкилкремнеземы могут быть использованы на практике при достаточно высоких температурах.

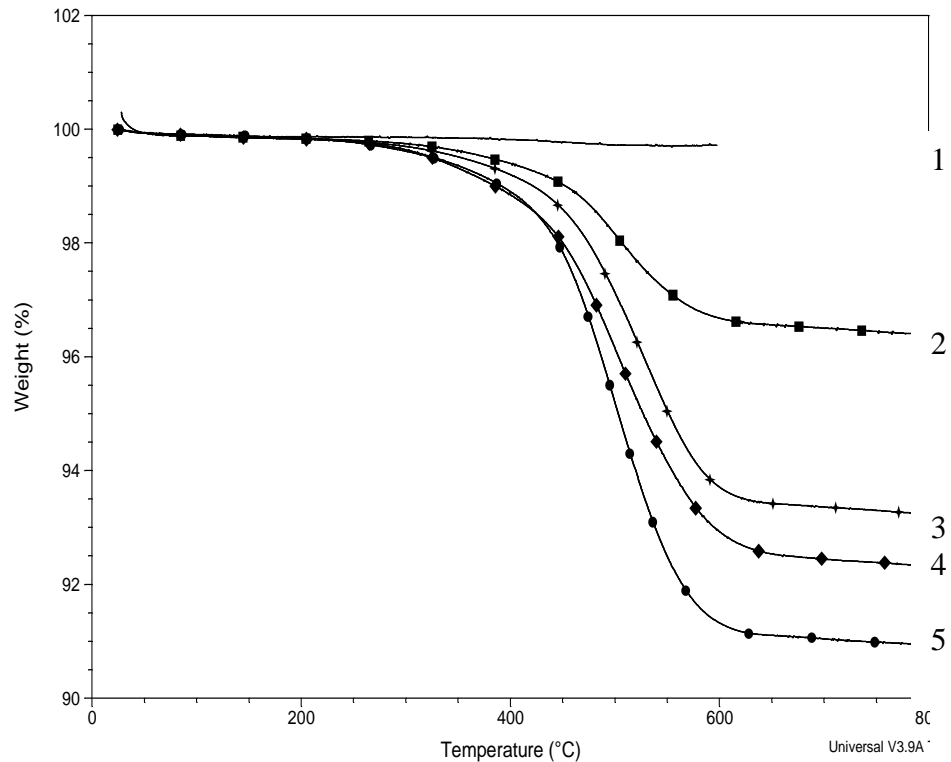


Рисунок IV.1.13 Термогравиметрические кривые образцов: ASG (1),  $CF_3(2)$  (2),  $C_6F_{13}(2)$  (3),  $C_4F_9(2)$  (4),  $C_8F_{17}(2)$  (5)

#### IV.1.2 Мезопористые перфторгексилкремнеземы

Одно из приоритетных направлений развития современной физической химии связано с разработкой методов и технологий получения материалов с мезопористой структурой. Эффективность их использования зависит не только от химического и фазового состава, но и от их текстурных характеристик. Поэтому, исследование влияния химии поверхности и пористой структуры на свойства катализаторов и адсорбентов на их основе важно для решения задач направленного синтеза мезопористых материалов. С этой целью, нами были исследованы свойства поверхности двух образцов мезопористого кремнезема SBA I и SBA II, которые были сопоставлены с аналогичными данными для силикагеля SG и силохрома ASG. Рассматриваемые адсорбенты отличаются разными размерами среднего диаметра пор: от 6 до 40 нм (таблица IV.1.5).

Известно, что уменьшение диаметра пор приводит к снижению предельной плотности прививки, которая согласно расчету и наиболее распространённым экспериментальным данным для монофункциональных диметилалкилсиланов обычно принимается равной 2.4 групп/нм<sup>2</sup> [2]. Размер «критического» диаметра, при котором имеют место стерические затруднения при синтезе привитых слоев с помощью  $ClSi(CH_3)_2(CH_2)_2(n-C_6F_{13})$ , составляет 2 нм. Поэтому для



оценки и сопоставления свойств сравнительно новой разновидности кремнезема SBA, модифицированного перфторгексилсиланом (SBA-F I), был выбран SG-F, полученный на основе коммерческого силикагеля, с концентрацией привитых  $1.3 \text{ нм}^{-2}$ , превышающей  $N$  на SBA-F I в 1.7 раза, т.е. почти равной отношению эффективных диаметров пор исходных носителей - 1.6 раз. Выбор широкопористого кремнезема ASG-F обусловлено тем, что этот образец, как и исходный ASG, детально исследован в нашей работе с применением комплекса физико-химических методов (раздел IV.1.1) и так же, как и другие ХМК, изучению которых посвящен этот раздел, содержит сравнительно небольшое число привитых групп.

Таблица IV.1.5 Обозначения и характеристики образцов (размер частиц (р.ч., мкм), концентрация привитых групп ( $N$ ,  $\text{нм}^{-2}$ ), удельная поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ), константа уравнения БЭТ ( $C_{\text{БЭТ}}$ ), эффективный диаметр пор ( $d$ , нм), объем пор ( $V$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ))

Образец <sup>a</sup>	р.ч.	$N$	$S_{\text{уд}}$	$C_{\text{БЭТ}}$	$d$	$V$
SBA I	0.5-1.5	-	387	167	8	0.9
SBA-F I	0.5-1.5	0.76	294	35	7	0.6
SBA II	0.5-1.5	-	854	171	7	0.9
SBA-F II	0.5-1.5	0.93	389	51	6	0.5
SG	100-200	-	297	161	13	1.2
SG-F	100-200	1.3	249	27	11	0.8
ASG	200-350	-	101	127	$\approx 20-40$	$1.3^a$
ASG-F	200-350	1.1	100	42	$\approx 20-40$	$1.1^a$

<sup>a</sup> Определен по адсорбции бензола.

#### IV.1.2.1 Адсорбция в статических условиях

На рисунке IV.1.14 представлены начальные области изотерм адсорбции (ИА) гексана на исходном и модифицированных образцах кремнезема. Форма ИА обычно линейна, т.е. соответствует изотерме Генри. В то же время, сравнительно высокий адсорбционный потенциал поверхности SBA I обеспечивает небольшую выпуклость изотермы к оси адсорбции. На SG, напротив, изотерма вогнута к оси адсорбции, что говорит о доминировании межмолекулярного взаимодействия адсорбат-адсорбат над взаимодействием адсорбат-адсорбент и большей однородности поверхности этого кремнезема по отношению к молекулам гексана. Подобная картина наблюдается, например, при адсорбции гексана на высокооднородной поверхности графитированной термической сажи [1]. При адсорбционном исследовании гексана, способного преимущественно к дисперсионному взаимодействию с мезопористыми кремнеземами, удается

выявить различия в свойствах поверхности как группы исходных, так и группы модифицированных образцов (рисунок IV.1.14).

Снижение величин адсорбции  $a$  (мкмоль/м<sup>2</sup>) в области малых и средних заполнений наблюдается в следующем ряду: SBA I > ASG > SG. Соотношения  $a$  на SBA I и SG определяются главным образом изменением среднего размера пор кремнеземов – по мере их уменьшения растет адсорбция. При переходе от исходных к фторкремнеземам порядок в изменении величин  $a$  сохраняется таким же, как на исходных носителях: SBA-F I > ASG-F > SG-F. С одной стороны это обусловлено плотностью привитого слоя – чем она ниже (0.75 нм<sup>-2</sup> на SBA-F I), тем меньше проявляется эффект модифицирования, а с другой – росту адсорбции способствует уменьшение размера пор (наименьшие на SBA-F I). Как видно из рисунка IV.1.15 до  $p/p_s \approx 0.5$  адсорбционные свойства единицы поверхности модифицированных образцов SBA-F I и ASG-F по отношению к бензолу очень близки и, следовательно, достаточно существенные различия в размерах пор кремнеземов в области малых и средних заполнений при адсорбции его молекул практически не сказываются.

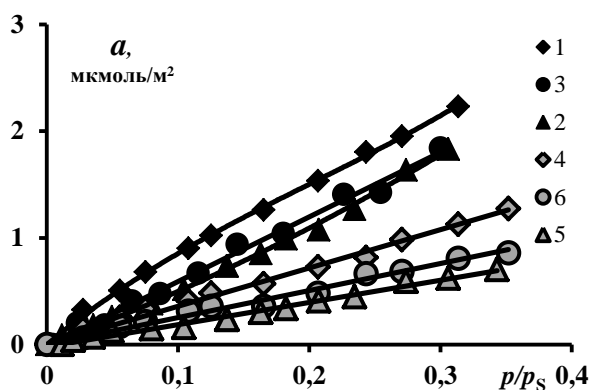


Рисунок IV.1.14 Начальные области изотерм адсорбции гексана при 298 К на SBA I (1), SG (2), ASG (3), SBA-F I (4), SG-F (5), ASG-F (6)

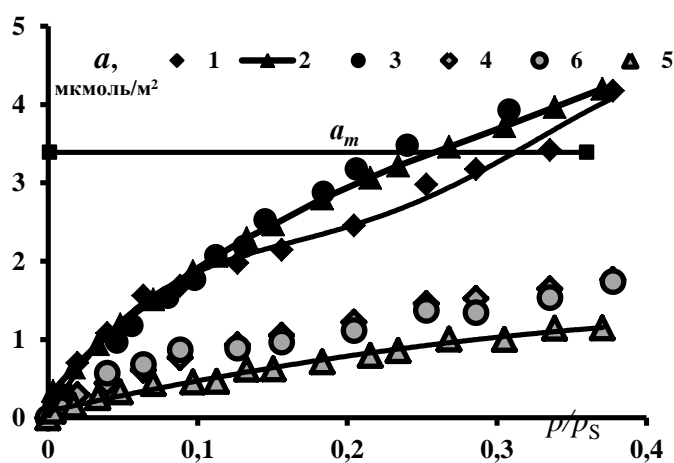


Рисунок IV.1.15 Изотермы адсорбции бензола при 298 К на SBA I (1), SG (2), ASG (3), SBA-F I (4), SG-F (5), ASG-F (6), ( $a_m$  - расчетная емкость монослоя)

Однако для молекул гексана адсорбция на модифицированном образце SBA-F I немного превышает соответствующие величины на низкоплотном перфторгексилкремнеземе ASG-F. Такие же зависимости получены и на исходных носителях: SBA I > ASG. По-видимому, гибкость молекул гексана обеспечивает возможность его проникновения в наиболее мелкие поры SBA-F I и SBA I, доступность которых для жесткой молекулы бензола ограничена. Этому способствует также меньший размер  $\text{CH}_3$ -группы по сравнению с бензолом (ван-дер-ваальсов диаметр  $\text{CH}_3 = 0.4$ , а  $\text{C}_6\text{H}_6 = 0.585$  нм [296]). Важно отметить, что, несмотря на сравнительно небольшую степень экранирования поверхности кремнезема, величины адсорбции бензола в исследованной области давлений (до  $p/p_s=0.8$ ) на всех модифицированных образцах не достигают емкости монослоя, равной  $3.3$  мкмоль/ $\text{м}^2$  при  $p/p_s \approx 0.23$ , что иллюстрирует высокую олеофобность поверхности. Как следует из рисунка IV.1.16, где приведены изотермы адсорбции азота на исходных и ХМК, адсорбция  $\text{N}_2$ , как и бензола, падает после модифицирования. При этом, различия в величинах адсорбции молекул азота на модифицированных образцах малозаметны, хотя можно отметить небольшое их снижение на фторсиликагеле SG-F (рисунок IV.1.16).

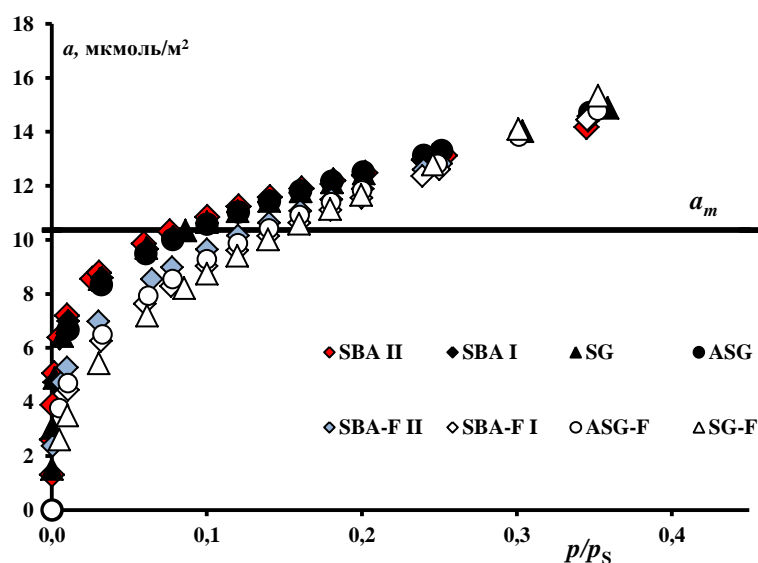


Рисунок IV.1.16 Начальные области изотерм адсорбции азота при 77 K, ( $a_m$  - расчетная емкость монослоя)

Это согласуется с изменением константы  $C$  уравнения БЭТ: при переходе от исходных к модифицированным поверхностям она снижается в 3-6 раза. Однако степень снижения адсорбции азота заметно отличается от наблюдаемой для бензола, несмотря на наличие  $\pi$ -связей в обеих молекулах. Например, при  $p/p_s = 0.2$  она составляет всего 1.1–1.3, а для бензола 2-4. При этом, емкость монослоя на ХМК достигается при  $p/p_s \approx 0.14-0.16$ . Вероятно, это обусловлено различным поверхностным натяжением молекул азота и бензола (8.9 и 28.18 мН/м),

т.е. азот лучше смачивает поверхность ХМК, чем бензол. Стоит отметить, что величины удельных поверхностей, определенные из изотерм адсорбции бензола для ХМК составляют не более 40% от полученных из изотерм адсорбции азота (таблица IV.1.6), при использовании величины площадки бензола  $\omega=0.49$  нм<sup>2</sup>. При этом на SG-F наблюдается самое низкое значение адсорбции для обоих адсорбатов, что, на первый взгляд, можно объяснить более высокой плотностью прививки для данного образца.

Таблица IV.1.6 Удельная поверхность ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г), определенная методом БЭТ по адсорбции азота и бензола для исследованных образцов

адсорбат	SBA I	SBA-F I	SG	SG-F	ASG	ASG-F
Азот, N <sub>2</sub>	389	294	297	249	101	100
Бензол, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	291	116	287	59	94	31

Сопоставление адсорбции пары бензол-гексан на ХМК  $a_{\text{б}}/a_{\text{г}}$  в области монослоя при  $p/p_s = 0.2$ , представлено в таблице IV.1.7. Для образца SBA-F I величина  $\alpha$  не изменяется после модифицирования. Этот результат близок к данным для широкопористого низкоплотного перфторгексилкремнезема ASG-F и отличается от образцов SG и SG-F, где наблюдается наибольшее снижение селективности поверхности по отношению к паре бензол/гексан. При этом, величина  $\alpha$  для образцов SBA I имеет наименьшее значение в ряду исследованных кремнеземов, что вероятно обусловлено стерическими затруднениями для относительно больших молекул бензола при адсорбции на мезопористых носителях, с небольшим размером пор.

Таблица IV.1.7 Отношение величин адсорбции бензола и гексана  $a_{\text{б}}/a_{\text{г}}$  при  $p/p_s = 0.2$  и 298 K

	SBA I	SBA-F I	SG	SG-F	ASG	ASG-F
$p/p_s=0.2$	1.7	1.7	2.8	1.9	2.6	2.4

С целью изучения влияния плотности прививки модификатора и параметров пористой структуры носителя на гидрофильные свойства фторированных ХМК изучалась адсорбция паров воды в широком интервале давлений. На рисунке IV.1.17 представлены начальные области изотерм адсорбции воды на исходных и модифицированных кремнеземах на их основе, где величина адсорбции выражена в мкмоль/м<sup>2</sup>, что позволяет сравнить свойства единицы поверхности образцов. Более высокие величины адсорбции воды на SG по сравнению с мезопористым SBA I очевидно связаны, прежде всего, со значительно большей степенью гидроксильирования поверхности силикагеля.

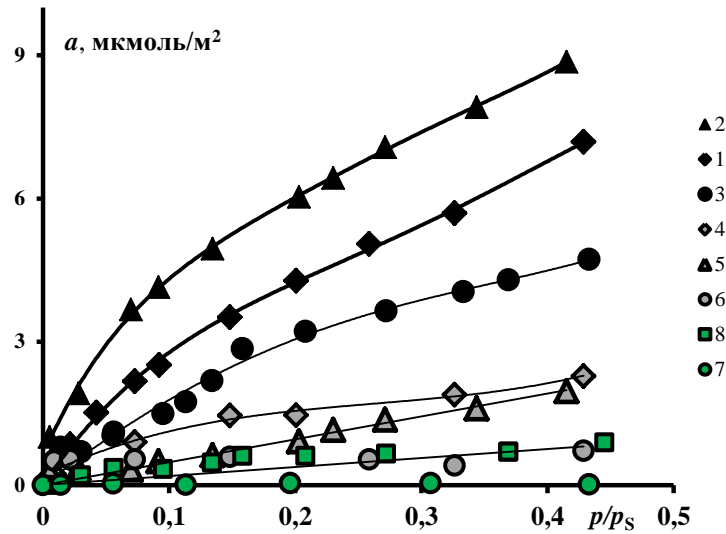


Рисунок IV.1.17 Изотермы адсорбции воды при 298 К на SBA I (1), SG (2), ASG (3), SBA-F I (4), SG-F (5), ASG-F (6), ASG-C8 (7), ASG-C16 (8)

Молекулы воды, склонные к образованию сильной водородной связи, но очень слабому дисперсионному взаимодействию, высокочувствительны к существованию на поверхности кремнезема доступных для адсорбции силанольных групп [170]. Закрепление на поверхности кремнезема перфторалкильных групп сопровождается резким уменьшением величин адсорбции воды. Для SG-F, с наиболее плотным монослойным покрытием в этой группе образцов, величины адсорбции снижаются в  $\approx 6$  раз при  $p/p_s \approx 0.2$ , в то время как на SBA-F I в  $\approx 3$ , а на ASG-F  $\approx 6$  раз соответственно. По-видимому, это обусловлено плотностью привитого слоя. При этом, как видно из рисунка IV.1.17 изотермы адсорбции воды на модифицированных кремнеземах приближаются к высокоплотным алкильным фазам, несмотря на низкую плотность прививки. Например, на силохроме с плотнейшим слоем гексадецильных групп ( $N = 2.8 \text{ nm}^{-2}$ , [273]) адсорбция воды почти такая же, как и на ASG-F-и всего в 1.5 раза ниже, чем на SBA-F I.

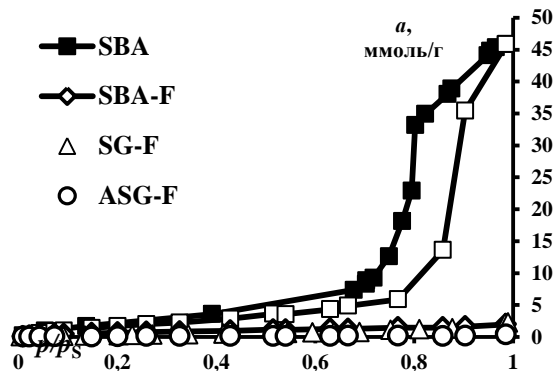


Рисунок IV.1.18 Изотермы адсорбции воды на поверхности исходного и модифицированных кремнеземах при 298 К. Черные точки – десорбция

Длительное выдерживание фторкремнезёмов в парах воды (около 4-х месяцев) привело к увеличению количества адсорбированной воды, но и при  $p/p_s \rightarrow 1$  оно осталось сопоставимо с условной емкостью монослоя ( $16 \text{ мкмоль/м}^2$ ), например, на SBA-F I –  $14.7 \text{ мкмоль/м}^2$ . (рисунок IV.1.18). Таким образом, и при небольшой концентрации привитых групп удается достигать высокой гидрофобности поверхности.

#### IV.1.2.2 Газовая хроматография

*ГХ углеводородов.* Адсорбционно-статические данные для гексана на кремнезёмах и фторсодержащих образцах хорошо согласуются с исследованиями величин адсорбции *n*-алканов в области малых заполнений поверхности методом ГХ (рисунок IV.1.14, IV.1.19, таблица П.IV.1.8). Как следует из рисунка IV.1.19, где приведены зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от числа атомов углерода в молекуле алканов,  $K_{\Gamma}$  или  $V_a$  (на SBA II) наиболее высоки на образцах с наименьшими размерами пор – SBA I и II, ниже на ASG и заметно меньше на SG. При этом, значение  $V_a$  на SBA II в  $\approx 3$  раза выше, чем на SBA I, что обусловлено, прежде всего, усилением влияния адсорбционного поля в порах при уменьшении их размера. На образце SBA II  $\ln V_a$  растут в обычном порядке: пентан < гексан < гептан < бензол. Однако коэффициенты  $A$  температурных зависимостей констант Генри  $\ln V_a = \frac{A}{T} + B$  на образце SBA II (в данном случае, из соображения удобства, мы обозначили  $K_{\Gamma}$  как  $V_a$ ) изменяются следующим образом (рисунок IV.1.20): бензол < пентан  $\approx$  гептан < гексан. Причиной этого могут быть кинетические затруднения, обусловленные не только уменьшением размера пор в образце SBA II, но и заметным ростом доли микропор, недоступных для адсорбции молекул, прежде всего, бензола. Действительно, объем микропор по  $\tau$ -методу [169] на SBA II равен 0.1, а на SBA I всего 0.01. Образование фторорганического покрытия снижает энергию взаимодействий с поверхностью и наблюдается направление уменьшения  $K_{\Gamma}$  следующее: SBA-F II > SBA-F I > ASG-F > SG-F, при этом, значение  $K_{\Gamma}$  алканов для SBA-F II ( $d_{\text{пор}} \approx 6 \text{ нм}$ ) превосходит аналогичные значения для SBA I ( $d_{\text{пор}} \approx 8 \text{ нм}$ ). Этот результат подтверждается исследованием  $K_{\Gamma}$  в широком интервале температур, что показано на рисунке IV.1.21 на примере нонана.

Вклады  $\text{CH}_2$ -групп в величины  $K_{\Gamma}$  ( $\ln K_{\Gamma}(-\text{CH}_2-)$ ) *n*-алканов (таблица IV.1.8, П. IV.1.10), как и теплоты адсорбции  $q$  (рисунок IV.1.23, таблица П.IV.1.11), как правило, изменяются в том же направлении, что и константы Генри. Таким образом, наименьший размер мезопор среди исследованных кремнезёмов способствует усилению энергии дисперсионных взаимодействий на SBA I и SBA II в сравнении с силикагелем или аэросилогелем, а также на SBA-F I и SBA-F II в сопоставлении с другими фторсодержащими образцами.

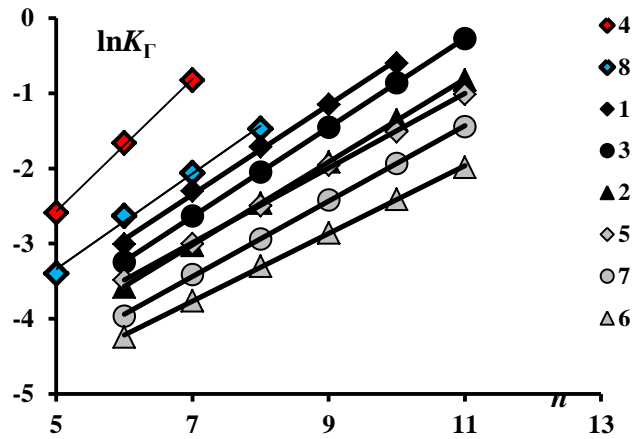


Рисунок IV.1.19 Зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от числа атомов углерода  $n$  в молекулах  $n$ -алканов при 403 К. (SBA I (1), SG (2), ASG (3), SBA II (4), SBA-F I (5), SG-F (6), ASG-F (7), SBA-F II (8))

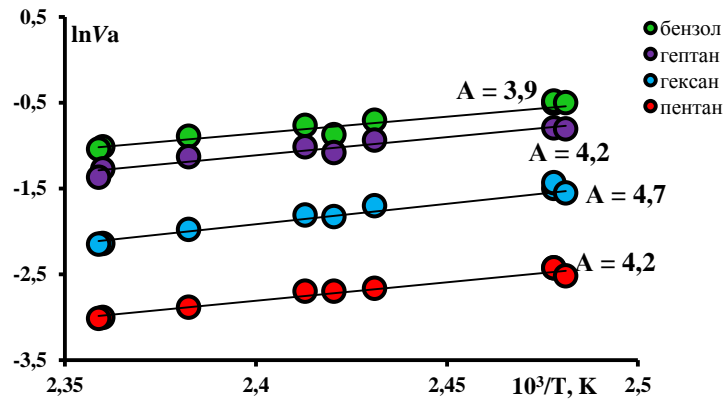


Рисунок IV.1.20 Зависимости  $\ln V_a$  от обратной температуры для  $n$ -пентана,  $n$ -гексана,  $n$ -гептана и бензола на SBA II, где  $A$  это коэффициенты температурных зависимостей констант Генри  $\ln V_a = \frac{A}{T} + B$

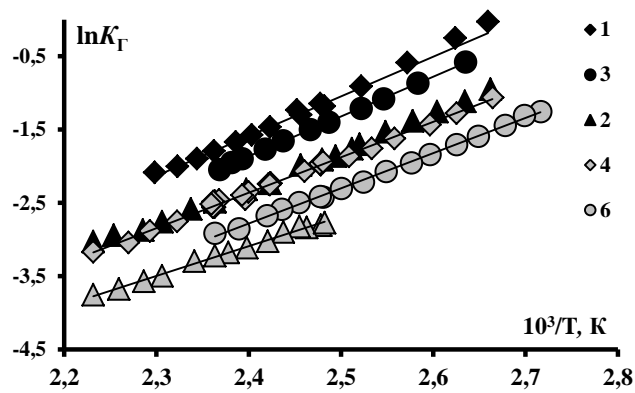


Рисунок IV.1.21 Зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от обратной температуры для  $n$ -нонана на: (SBA I (1), SG (2) (2), ASG (3), SBA-F I (4), SG-F (5), ASG-F (6))

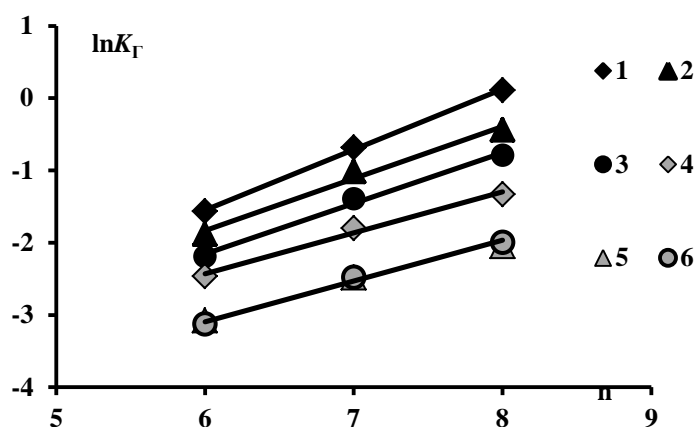


Рисунок IV.1.22 Зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от числа атомов углерода  $n$  в молекулах аренов при 403 К. (SBA I (1), SG (2), ASG (3), SBA-F I (4), SG-F (5), ASG-F(6))

Таблица IV.1.8 Величины вкладов метиленового звена в константы Генри ( $\ln K_{\Gamma}(-CH_2-)$ )  $n$ -алканов при 403 К

	SBA II	SBA I	SG	ASG	SBA-F II	SBA-F I	SG-F	ASG-F
$\ln K_{\Gamma}(-CH_2-)$	0.83	0.60	0.55	0.59	0.63	0.50	0.45	0.50

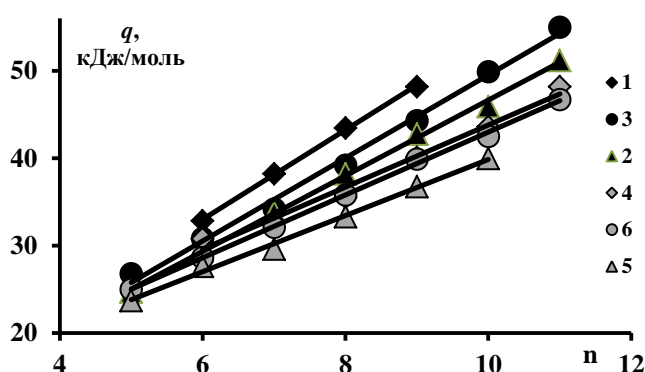


Рисунок IV.1.23 Зависимости теплот адсорбции  $q$  (кДж/моль) от числа атомов углерода  $n$  в молекулах  $n$ -алканов: (SBA I (1), SG (2), ASG (3), SBA-F I (4), SG-F (5), ASG-F (6))

Термодинамические характеристики адсорбции  $K_{\Gamma}$  и  $q$  в ряду 4-7  $n$ -алканов на силохроме немного выше, чем на силикагеле и, в частности, для гексана  $K_{\Gamma}$  в  $\approx 1.5$  раза при 403 К,  $q$  на  $\approx 2$  кДж/моль, хотя размер пор в последнем меньше. Различия в химии поверхности этих образцов, по данным [164], состоят в том, что концентрация силанольных групп на поверхности гидроксильированных силикагелей выше, чем на аэросилогелях. Обычно принимают, что гидроксильирование кремнезема не оказывает влияние на энергию дисперсионных взаимодействий [1]. Однако из данных, приведенных в [297, 298], следует, что дегидроксильирование силохрома (аэросилогеля) приводит к росту удерживания алканов и



вклада метиленового звена в  $\ln K_{\Gamma}$ . По мнению авторов [298], на дегидроксилированной поверхности возможен более близкий контакт молекулы с кислородными атомами кремнеземного остова, что увеличивает неспецифическое взаимодействие. Можно также предположить, что дисперсионное взаимодействие с силанольными группами слабее, чем с силоксановыми связями.

Возможное влияние степени гидроксирования поверхности на адсорбцию можно проследить, исследуя ароматические углеводороды, наличие  $\pi$ -связей в которых обеспечивает способность к специфическому взаимодействию с силанольными группами поверхности кремнеземов. Как следует из рисунка IV.1.22,  $K_{\Gamma}$  аренов на силикагеле выше, чем на ASG, что трудно объяснить, не учитывая разное количество силанольных групп на поверхности этих образцов. За счет усиления адсорбционного потенциала вследствие уменьшения среднего размера пор  $K_{\Gamma}$  аренов, как и алканов, на SBA I выше, чем на SG. Подобные соотношения сохраняются на модифицированных образцах:  $K_{\Gamma}$  аренов на SBA-F I выше, чем на ASG-F или SG-F (рисунки IV.1.21, IV.1.22).

Приемом, позволяющим устранить, а точнее, снизить вклад дисперсионного взаимодействия в параметры, характеризующие адсорбцию молекул, способных к специфическому взаимодействию, в том числе аренов, является расчет относительных параметров, в частности,  $K_{\Gamma}^{\text{отн}} = K_{\Gamma}(\text{бензол})/K_{\Gamma}(\text{гексан})$  или индексов удерживания Ковача  $I$ . Соответствующие результаты на исследованных образцах приведены в таблицах IV.1.9, П.IV.1.15, П.IV.1.16 и на рисунке IV.1.24. Показано, что  $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$  и  $I$  аренов падают в следующем ряду:  $SG > SBA I > ASG$ , что говорит о сравнительно низкой концентрации силанольных групп на силохроме. Причем на модифицированных образцах SBA-F I и SG-F  $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$  и  $I$  выше, чем на ASG-F. Можно предположить, что, несмотря на более низкую концентрацию привитых групп на ASG-F, чем на SG-F, число доступных для адсорбции бензола остаточных OH-групп на модифицированном силикагеле выше.

Таблица IV.1.9 Отношения констант Генри бензола к гексану ( $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ ), индексы удерживания Ковача ( $I$ ) при 403 K

	SBA I	SBA-F I	SG	SG-F	ASG	ASG-F
$K_{\Gamma}^{\text{отн}}$	4.2	2.8	5.4	3.0	2.9	2.3
Адсорбат, $I$						
Бензол	827	802	904	847	776	768
Толуол	970	931	1061	980	911	893
Этилбензол	1099	1023	1164	1077	1012	986

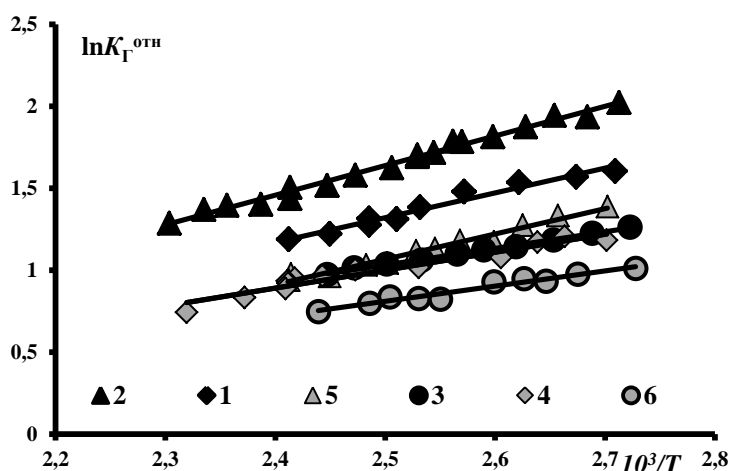


Рисунок IV.1.24 Температурные зависимости относительных констант Генри ( $K_G^{\text{отно}} = K_G(\text{бензол})/K_G(\text{гексан})$ ) для пары бензол - гексан. (SBA I (1), SG (2), ASG (3), SBA-F I (4), SG-F (5), ASG-F (6))

Кроме того, для оценки специфичности поверхности были сопоставлены теплоты адсорбции бензола и гексана (рисунок IV.1.25), а на рисунке IV.1.26 и в таблице П.IV.1.13, П.IV.1.14 представлены  $\Delta G^{\text{сп}}$  для адсорбции молекул бензола на исследованных образцах. Порядок их изменения такой же как и температурных зависимостей относительных констант Генри  $\ln K_G^{\text{отно}}$  (рисунок IV.1.24), что подтверждает более высокую концентрацию силанольных групп, по отношению к остальным кремнеземам, на поверхности силикагеля. Если принять, что концентрация силанольных групп на SG равна  $4.8 \text{ нм}^{-2}$ , что обычно для силикагелей [2], а на аэросилогеле -  $3.4 \text{ нм}^{-2}$  [164], то в этом допущении после модифицирования на SG-F и ASG-F осталось 3.5 и 2.3 OH-группы на  $\text{нм}^2$  соответственно, что согласуется с оценкой «полярности» фторкремнезёмов по ГХ данным.

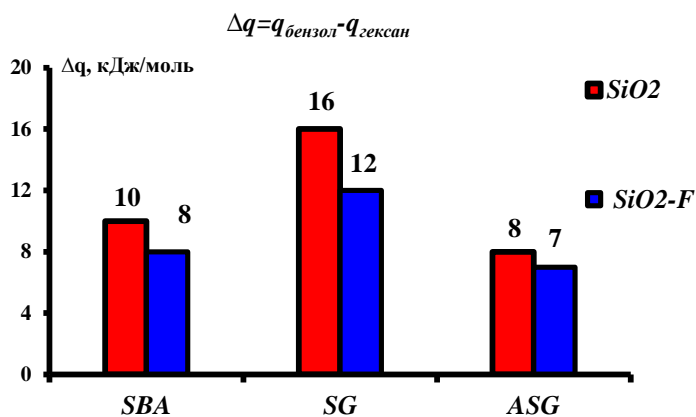


Рисунок IV.1.25 Разности теплот адсорбции  $\Delta q$ , кДж/моль, для адсорбционной пары бензол-гексан

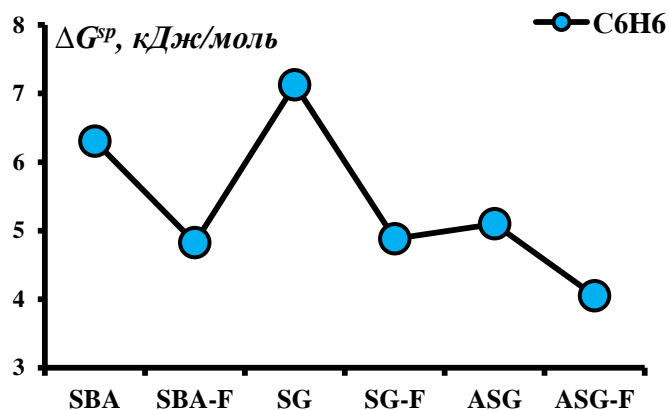


Рисунок IV.1.26 Вклады энергии специфических взаимодействий ( $-\Delta G^{sp}$ , кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции при 403 К для бензола на исходном и модифицированных кремнеземах

Таблица IV.1.10 Значения констант Генри  $K_H$  при 403 К на исходном и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	SBA I	SBA-F I	SG	SG-F	ASG	ASG-F
Нонан	0.32	0.14	0.15	0.06	0.24	0.09
Диэтиловый эфир	1.67	0.52	1.87	0.31	1.15	0.25
Ацетонитрил	1.48	1.04	1.84	0.57	0.78	0.22

Из приведённых данных можно заключить, что модифицированный перфторгексилсиланом SBA сохраняет свойство молекулярного сита, обусловленное узким распределением пор по размерам. При этом сравнительно развитая удельная поверхность обеспечивает высокую адсорбционную емкость на грамм сорбента по отношению к углеводородам: адсорбция гексана при  $p/p_s \approx 0.3$  на SBA-F равна 0.33 ммоль/г, на SG-F – в 2 и на ASG-F в 4 раза меньше. Удерживаемые объемы в мл/г, т.е. на грамм SBA-F, для бензола и гексана равны 25 и 9 (при 403 К), что много больше, чем на SG-F или ASG-F. Учитывая высокую гидрофобность фторсодержащих поверхностей, можно ожидать, что новый материал, SBA с фторорганическим покрытием, найдет применение в качестве носителей катализаторов, в сорбции, хроматографии и других областях.

*ГХ кислород- и азотсодержащих молекул.* На рисунке IV.1.27 представлены температурные зависимости констант Генри  $K_H$  для диэтилового эфира и ацетонитрила. Несмотря на то, что размер пор у SG больше, чем SBA I,  $K_H$  для  $\text{CH}_3\text{CN}$  и диэтилового эфира на SG превышают или равны соответствующим значениям для SBA I, а на силохроме наблюдаются

наиболее низкие значения. Изложенное выше предположение о различии в химии поверхности образцов силохрома и силикагеля наглядно подтверждается данными, полученными при адсорбции полярных молекул, которые высокочувствительны к наличию гидроксильных групп на поверхности кремнезема. В отличие от алканов (рисунок IV.1.20) значения констант Генри для диэтилового эфира и ацетонитрила существенно снижаются (в  $\approx 2$  раза) при переходе от образцов на основе силикагеля к адсорбентам на основе силохрома (рисунок IV.1.27, таблица IV.1.10), что, по-видимому, связано с более высокой степенью дегидроксилирования образцов аэросилогеля. В подтверждение сделанным заключениям в таблице IV.1.11 приведены отношения констант Генри диэтилового эфира к пентану – одной из традиционных пар, используемых для оценки полярности адсорбентов [1]. Значения  $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$  на кремнеземах SBA I и ASG незначительно отличаются друг от друга, в отличие от  $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ , полученных при сопоставлении адсорбционной пары бензол – гексан на этих образцах (таблица IV.1.9). Соотнесение вкладов специфического взаимодействия в энергию Гиббса адсорбции (таблица IV.1.12, П.IV.1.13, П.IV.1.13) и индексов удерживания (таблица IV.1.14, П.IV.1.15, П.IV.1.16) для  $\text{CH}_3\text{CN}$  и диэтилового эфира также свидетельствует о высокой степени гидроксильности поверхности силикагеля по сравнению с другими кремнеземами. При модифицировании кремнезёмов с разными параметрами пористой структуры  $K_{\Gamma}$  для диэтилового эфира падают в 3–6 раз, а  $K_{\Gamma}$  нонана в  $\approx 2.5$  раза относительно  $K_{\Gamma}$  на исходных образцах. Так для образца SBA-F I  $K_{\Gamma}$  диэтилового эфира снижаются в 3 раза по сравнению с SBA I, в то время как на SG-F и ASG-F удерживание падает в 6 и 4.6 раза (таблица IV.1.10, П.IV.1.8, рисунок IV.1.27(a)) относительно исходных образцов. В тоже время при адсорбции ацетонитрила  $K_{\Gamma}$  при модифицировании изменяются незначительно – в 1.4–3.5 раза (таблица IV.1.10, П.IV.1.8, рисунок IV.1.27(б)). При этом, на SBA-F  $K_{\Gamma}$  снижаются в  $\approx 1.4$  раза, а для SG-F и ASG-F сокращаются в  $\approx 3.5$  раза. Возможно, не только силанолы кремнезёмов, но и полярный фрагмент привитой цепи  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ , определяет сравнительно высокие величины адсорбции  $\text{CH}_3\text{CN}$  на ХМК. Можно предположить, что, несмотря на заметно более низкую концентрацию привитых групп на SBA-F I, чем на SG-F (в 1.7 раз), число доступных для адсорбции ОН-групп на модифицированном силикагеле выше. Также следует учесть, что в узких порах нередко формируются компактные привитые слои, что способствует лучшему экранированию немодифицированной поверхности носителя

Таблица IV.1.11 Отношения констант Генри ( $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ ) диэтилового эфира к пентану при 403K

	SBA I	SG	ASG	SBA-F I	SG-F	ASG-F
$K_{\Gamma}^{\text{отн}}$	58	123	55	28	34	25

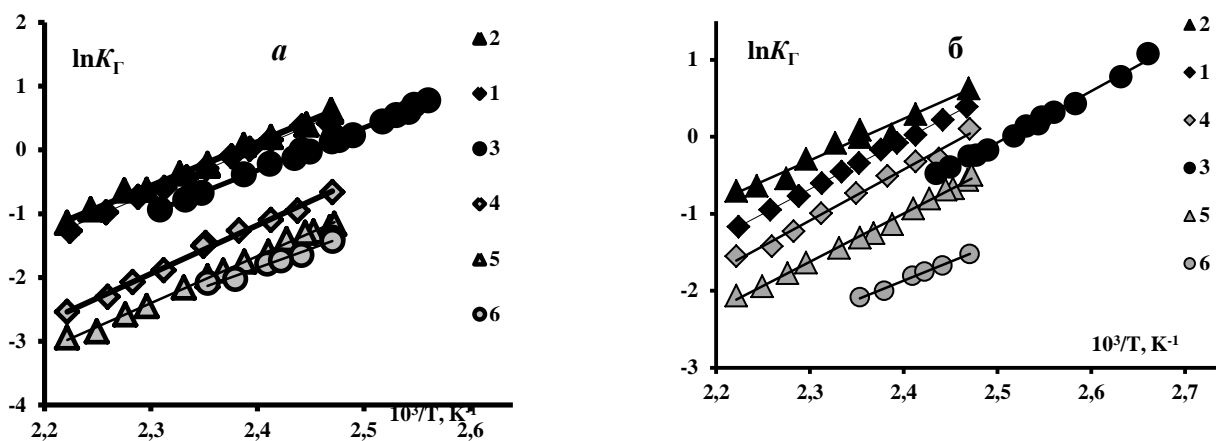


Рисунок IV.1.27 Зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от обратной температуры для диэтилового эфира (а), ацетонитрила (б). (SBA I (1), SG (2), ASG (3), SBA-F I (4), SG-F (5), ASG-F (6))

Таблица IV.1.12 Вклады энергии специфических взаимодействий ( $-\Delta G^{sp}$ , кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции при 403 К

Адсорбат	SBA I	SG	ASG	SBA-F I	SG-F	ASG-F
Диэтиловый эфир	15	17	15	12	13	11
Ацетонитрил	20	22	18	19	18	15

Таблица IV.1.13 Индексы удерживания Ковача I при 403 К на исследованных образцах

адсорбат	SBA I	SG	ASG	SBA-F I	SG-F	ASG-F
Диэтиловый эфир	1164	1357	1174	1157	1274	1105
Ацетонитрил	1144	1360	1110	1291	1407	1077

Таким образом, представленные результаты указывают на то, что концентрация силанольных групп на поверхности образцов на основе силикагеля выше, чем на ASG и ASG-F, что, вероятнее всего, является основным фактором, определяющим снижение дисперсионных и рост специфических взаимодействий на SG и SG-F.

### IV.1.2.3 ИК-спектроскопия

В спектре исходного SBA I, обработанного в вакууме при 423 К (рисунок IV.1.28, черная линия), присутствует полоса при  $3738 \text{ см}^{-1}$  характерная для валентных колебаний, так и полоса в области  $4552 \text{ см}^{-1}$ , характерная для составных (валентное + деформационное) колебаний изолированных Si-OH групп [289]. В районе валентных колебаний OH-групп также наблюдается узкая полоса при  $3710 \text{ см}^{-1}$  и широкая полоса с центром около  $3600 \text{ см}^{-1}$  (рисунок IV.1.28), относящиеся к колебаниям возмущенных водородной связью OH-групп. Кроме того, в спектре наблюдаются малоинтенсивные полосы поглощения (п.п.) при  $2983$ ,  $2936$  и  $2910 \text{ см}^{-1}$ , а также в районе  $4400\text{-}4100 \text{ см}^{-1}$ , характеризующие валентные и составные колебания C-H связи, что,

вероятно, обусловлено некоторым остаточным количеством органического темплата (температура прокаливания образца 773 К).

При адсорбции бензола на предварительно вакуумированном образце SBA I в спектре появляется три интенсивные полосы (рисунок IV.1.28, серая линия). П.п. при  $3091\text{ см}^{-1}$  характеризует валентные колебания C-H связи, а п.п. при  $3070$  и  $3034\text{ см}^{-1}$  являются составными тонами валентных колебаний C-H и C-C связей и деформационных колебаний цепи C-C-C в плоскости бензольного кольца [289]. Кроме того, в районе составных тонов появляются комбинационная полоса C-H связи при  $4058\text{ см}^{-1}$ , а в области сильных п.п. каркаса кремнезема - полоса валентных колебаний C=C связи при  $1479\text{ см}^{-1}$ .

При адсорбции бензола на SBA I в районе валентных колебаний OH-групп появилась узкая полоса с центром при  $3601\text{ см}^{-1}$  что свидетельствует о том, что на поверхности образца SBA I присутствуют гидроксильные группы (Бренстедовские кислотные центры БКЦ), доступные для молекул бензола и способные взаимодействовать с ним через образование водородной связи.

В спектре модифицированного образца SBA-F I, обработанного в вакууме при 423 К (рисунок IV.1.29, черная линия), отсутствует как полоса  $3740\text{-}3750\text{ см}^{-1}$  характерная для валентных колебаний, так и полоса в области  $4550\text{-}4540\text{ см}^{-1}$ , характерная для составных (валентное + деформационное) колебаний изолированных Si-OH групп [289]. При этом, в районе валентных колебаний OH-групп наблюдается полоса при  $3707\text{ см}^{-1}$  (рисунок IV.1.29) и в районе составных тонов – полоса при  $4534\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям возмущенных водородной связью OH-групп. Кроме того, в спектре образца наблюдаются п.п. при  $2965$  и  $2908\text{ см}^{-1}$ , а также п.п. в районе  $4400\text{-}4100\text{ см}^{-1}$ , характеризующие валентные и составные колебания C-H связи в привитых группах, соответственно.

При адсорбции бензола на предварительно вакуумированном образце SBA-F I в спектре появляется три интенсивные полосы (рисунок IV.1.29, серая линия). П.п. при  $3091\text{ см}^{-1}$ , характеризует валентные колебания C-H связи, а п.п. при  $3070$  и  $3034\text{ см}^{-1}$  являются составными тонами валентных колебаний C-H и C-C связей и деформационных колебаний цепи C-C-C в плоскости бензольного кольца [289]. В районе составных тонов появляются комбинационная полоса C-H связи при  $4063\text{ см}^{-1}$ , а в области сильных полос поглощения каркаса кремнезема - полоса валентных колебаний C=C связи при  $1480\text{ см}^{-1}$ .

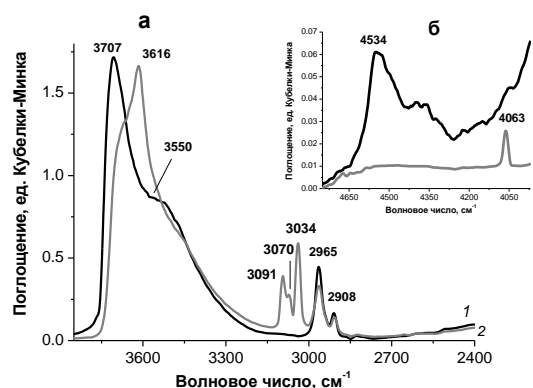
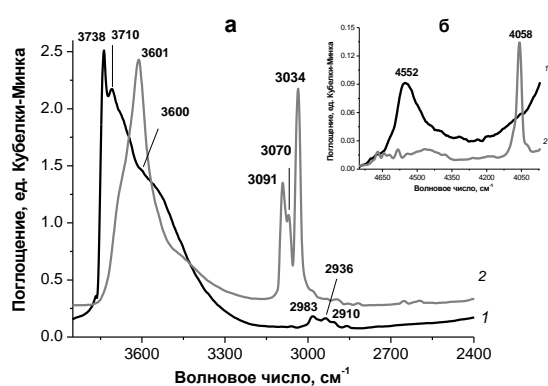


Рисунок IV.1.28 DRIFT-спектры образца SBA I до (1) и после (2) адсорбции  $C_6H_6$ : а – в области основных частот и ОН-групп; б – в области составных частот

Рисунок IV.1.29 DRIFT-спектры образца SBA-F I до (1) и после (2) адсорбции  $C_6H_6$ : а – в области основных частот и ОН-групп; б – в области составных частот

При адсорбции бензола полосы поглощения, относящиеся к колебаниям метильных и метиленовых групп привитой цепи, остались без изменения, а в районе валентных колебаний ОН-групп появилась узкая полоса при  $3616\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о том, что на поверхности образца SBA-F I присутствуют гидроксильные группы (БКЦ) доступные для молекул бензола и способные взаимодействовать с ним через образование водородной связи. В присутствии модификатора сила БКЦ ниже - красный сдвиг  $91\text{ см}^{-1}$  (на SBA-F I) против  $137\text{ см}^{-1}$  (на SBA I). В предыдущем разделе было показано (см. раздел IV.1.1.3), что на поверхности «низкоплотного» аэросилогеля ASG-F также присутствуют гидроксильные группы (БКЦ), доступные для молекул бензола и способные взаимодействовать с ним через образование водородной связи (п.п. ОН-групп смещается в сторону меньших частот на  $\approx 56\text{ см}^{-1}$ ). Следовательно, сила БКЦ на SBA-F I выше, чем на ASG-F, что является одной из причин более высокой адсорбционной активности модифицированного мезопористого кремнезема.

На рисунке IV.1.30 приведены ИК-спектры диффузного отражения, зарегистрированные до и после адсорбции дейтерированного ацетонитрила на образце SBA. При адсорбции  $CD_3CN$  в ИК-спектре появляется полоса поглощения, характерная для  $C\equiv N$  валентных колебаний ( $2267\text{ см}^{-1}$ ) и полоса  $2117\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к деформационным колебаниям C-D связей в  $CD_3$ -группе дейтерированного ацетонитрила [290-292]. Центры адсорбции  $CD_3CN$  обладают слабой кислотностью, голубой сдвиг частоты валентных колебаний  $C\equiv N$  при адсорбции ацетонитрила на них составляет  $14\text{ см}^{-1}$  по сравнению с частотой в газовой фазе ( $2253\text{ см}^{-1}$ ) [293]. Из приведенного спектра видно, что центрами адсорбции  $CD_3CN$  являются как изолированные, так и возмущенные водородной связью ОН-группы. Полоса поглощения ОН-групп смещается в сторону меньших частот на  $337\text{-}309\text{ см}^{-1}$ .

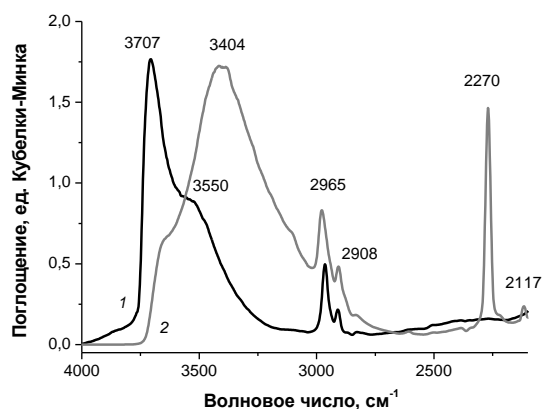
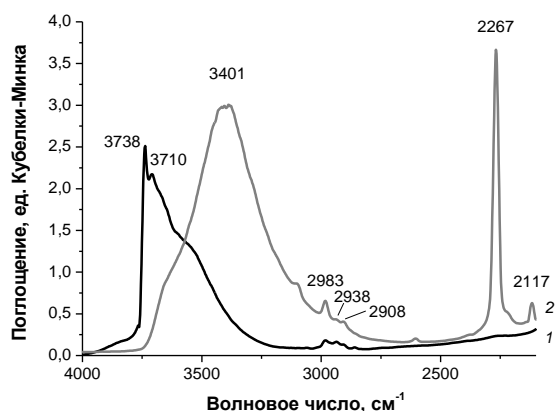


Рисунок IV.1.30 DRIFT-спектры образца SBA I до (1) и после (2) адсорбции  $CD_3CN$       Рисунок IV.1.31 DRIFT-спектры образца SBA-F I до (1) и после (2) адсорбции  $CD_3CN$

При адсорбции  $CD_3CN$  на образце SBA-F I в ИК-спектре появляется полоса поглощения, характерная для  $C\equiv N$  валентных колебаний ( $2270\text{ см}^{-1}$ ) и полоса  $2117\text{ см}^{-1}$ , характерная для C-D валентных колебаний в молекуле ацетонитрила, адсорбированного на кислотных центрах (рисунок IV.1.32) [290-292]. При этом, характеристическая интенсивная полоса  $2270\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентному колебанию группы  $C\equiv N$ , немного ( $\sim 17\text{ см}^{-1}$ ) оказалась смещенной по сравнению с частотой в газовой фазе ( $2253\text{ см}^{-1}$ ) [293] в сторону больших частот. Увеличение частоты колебания CN при адсорбции молекул ацетонитрила противоположно обычно наблюдаемому при адсорбции уменьшению частоты. Полагают [289], что это связано с перестройкой электронной структуры связи CN, приводящей к упрочнению этой связи. Из приведенного спектра видно, что центрами адсорбции  $CD_3CN$  являются возмущенные водородной связью OH-группы, при этом, полоса поглощения OH-групп смещается в сторону меньших частот на  $303\text{ см}^{-1}$ . Полученные результаты указывают на то, что в реакцию с молекулами вступают связанные OH-группы, которые не противоречат общепринятому мнению [1] о протекании адсорбции ацетонитрила с образованием межмолекулярных водородных связей типа  $Si-OH\dots NCCN_3$ , поскольку  $CH_3CN$  способен разорвать даже возможно имеющиеся связи  $H\dots F$ . Стоит отметить, что в присутствии модификатора сила БКЦ ниже - красный сдвиг  $303\text{ см}^{-1}$  (на SBA-F I) против  $337\text{ см}^{-1}$  (на SBA I). Анализ ИК-спектров фторкремнеземов приводит к выводу о том, что сила БКЦ на SBA-F I выше, чем на ASG-F, по отношению к ацетонитрилу, поскольку ASG-F обладает более низкой адсорбционной активностью остаточных силанолов носителя (п.п. OH-групп смещается в сторону меньших частот на  $\approx 282\text{ см}^{-1}$ ) [287] по сравнению с остаточными силанолами SBA-F I (п.п. OH-групп смещается в сторону меньших частот на  $\approx 303\text{ см}^{-1}$ ). В целом ИК-спектроскопические данные по адсорбции ацетонитрила достаточно неплохо согласуются с результатами ГХ эксперимента в



широкой области температур.

#### IV.1.2.4 Термогравиметрия

Для практического применения модифицированных сорбентов важна оценка их термической устойчивости. Результаты исследования фторкремнеземов с разными параметрами пористой структуры методом ТГА представлены на рисунке IV.1.32. Небольшую потерю массы образцов при нагревании до 373 К можно объяснить термодесорбцией воды и органических соединений, адсорбированных из воздуха, что согласуется с результатами [287]. Деструкция образцов ASG-F и SG-F начинается при  $\approx 700$  К. Максимумы в ТГА кривых отмечены при 770-800 К, а при 873 К заканчивается процесс разрушения привитого слоя. Подобные результаты получены и для SBA-F (А.Ю. Фадеев, неопубликованные данные). Согласно ТГА данным фторсодержащие кремнеземы обладают достаточно высокой термической стабильностью в атмосфере азота (до 700 К) и могут быть использованы на практике при достаточно высоких температурах.

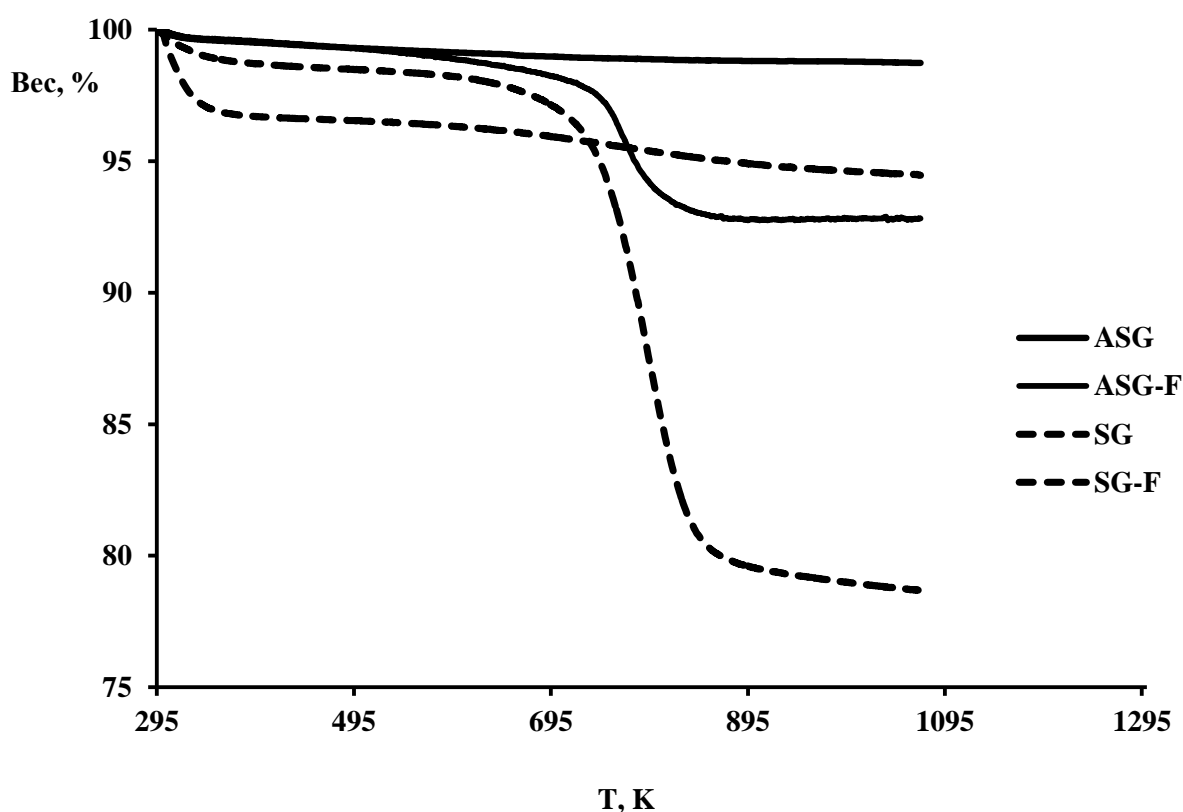


Рисунок IV.1.32 Термогравиметрические кривые образцов.

На основании вышеизложенных данных, можно заключить:

- Модифицирование поверхности мезопористых кремнеземов перфторгексилсиланом приводит к снижению величин адсорбции как углеводородов, так и кислород- и азотсодержащих молекул.
- Основное влияние на рост термодинамических характеристик адсорбции углеводородов в группе исходных носителей или модифицированных образцов оказывает уменьшение размера пор (наименьшие на исходном и модифицированном SBA). При этом, отмечено влияние степени гидроксирования поверхности кремнеземов на энергию дисперсионного взаимодействия при адсорбции алканов в соответствии с возможной разницей в равновесном расстоянии молекул адсорбатов от силанольных и силоксановых участков поверхности кремнезема.
- Модифицирование SBA-15 перфторгексилсиланом сохраняет достаточно высокой адсорбционную емкость сорбента, что определяет преимущества SBA-15 перед другими кремнеземными носителями и позволяет рекомендовать его для практического использования в адсорбции и катализе.

## IV.2 Кремнеземы, модифицированные трифункциональными силанами

Исследование зависимости адсорбционных свойств ХМК от химического состава и строения модификатора изучались на примере образцов, характеристики которых приведены в таблице IV.2.1. При синтезе этих образцов использованы линейные и разветвленные алкильные и фторалкильные производные моно- и трихлорсиланов. Кроме этого, для анализа полученных данных в качестве образцов сравнения были использованы широкопористый кремнезем с привитыми трифункциональными группами ASG-F(III) [299] и октилкремнезем C8(I) с высокой плотностью прививки [202].

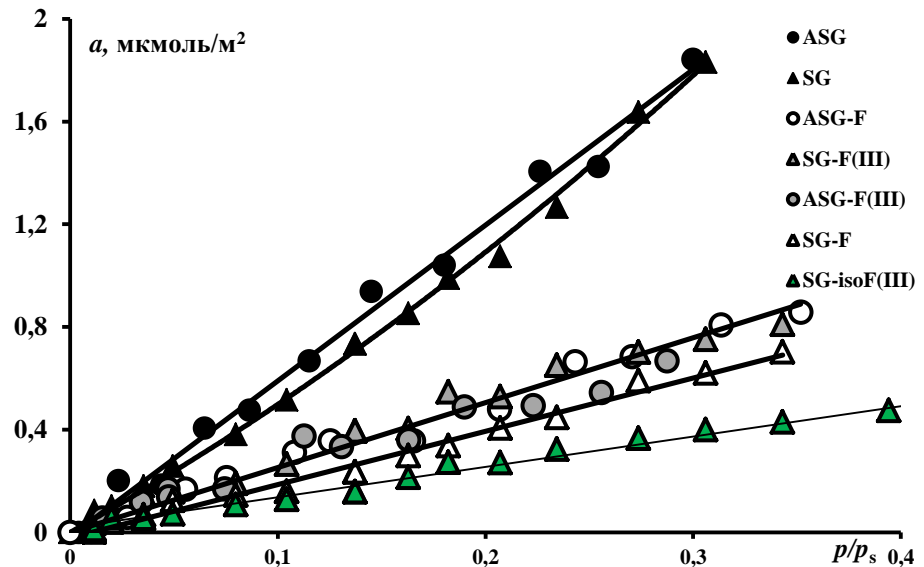
Таблица IV.2.1 Обозначения и характеристики образцов (концентрация привитых групп ( $N$ ,  $\text{нм}^{-2}$ ), экспериментальное значение удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и величина удельной поверхности, рассчитанная по уравнению (13) (см. раздел III.2.2) ( $S_{\text{уд}}^*$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ )

Образец	Обозначение в тексте	Модификатор	$N$	$S_{\text{уд}}$	$S_{\text{уд}}^*$
SG	SG	-	-	297	301
ASG	ASG	-	-	101	100
SG-F(III)	SG-F(III)	$\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-(n-\text{C}_6\text{F}_{13})$	2.1	246	213
SG-isoF(III)	SG-isoF(III)	$\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-(\text{iso}-\text{C}_3\text{F}_7)$	2.7	239	225
ASG-F(III)	ASG-F(III)	$\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-(n-\text{C}_6\text{F}_{13})$	2.2	-	88
ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)	ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)	$\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-(n-\text{C}_8\text{F}_{17})$	1.9	-	87
ASG-F	ASG-F	$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2(n-\text{C}_6\text{F}_{13})$	1.1	100	93
SG-F	SG-F	$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2(n-\text{C}_6\text{F}_{13})$	1.3	249	239
ASG-isoF(III)	ASG-isoF(III)	$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2-(\text{iso}-\text{C}_3\text{F}_7)$	2.8	-	90
ASG-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C8(I)	$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(n-\text{C}_8\text{H}_{17})$	3.0	76	86
ASG-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (triCl + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	C8(II)	$\text{Cl}_3\text{Si}(n-\text{C}_8\text{H}_{17})$	4.4	83	85
ASG-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (triCl + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	C8(III)	$\text{Cl}_3\text{Si}(n-\text{C}_8\text{H}_{17}) + (\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	4.4	83	85

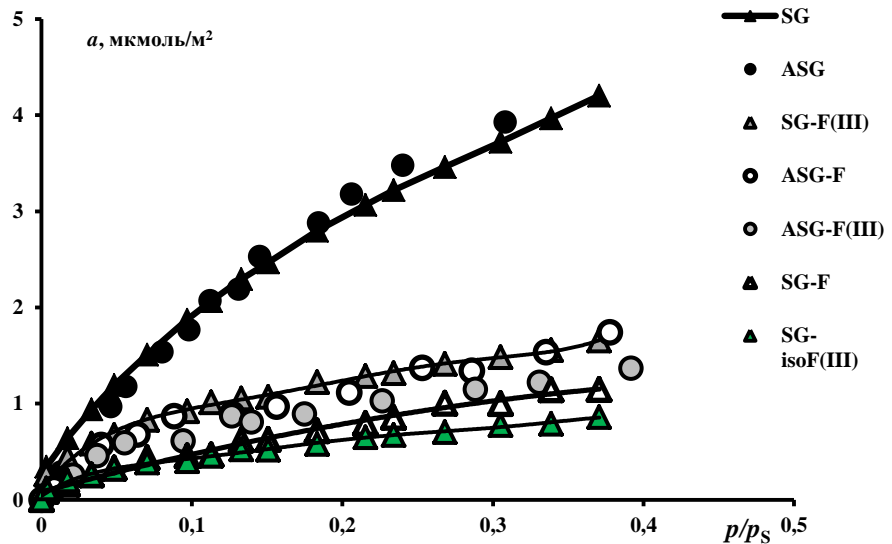
### IV.2.1 Адсорбция в статических условиях

На рисунке IV.2.1 (а, б) представлены начальные области изотерм адсорбции гексана и бензола на изученных образцах. После модифицирования поверхности кремнеземов в области  $0 < p/p_s \leq 0,4$  наблюдается общее снижение адсорбции этих углеводородов в  $\approx 2-5$  раза по сравнению с исходным носителем. Наибольшее падение величин адсорбции УВ наблюдается у образца SG-iso(III), что соответствует высокой плотности прививки модификатора к его поверхности. Однако строгая зависимость адсорбции УВ от этого фактора в ряду образцов SG-F(III), SG-F, SG-isoF(III) отсутствует: и для бензола, и для гексана отмечается следующее

соотношение в величинах адсорбции  $SG-F(III) > SG-F > SG-isoF(III)$ . Очевидно, что влияние природы модификатора и конкурирует с плотностью прививки: так, в случае бензола, адсорбция на силикагеле с изоперфторпропильными группами, приближается к соответствующим значениям, полученным на SG-F, при плотности прививки различающейся в  $\approx 2$  раза (таблица IV.2.1). При этом, важно отметить, что концентрация привитых групп на образцах с трифункциональными модификаторами составляет величину, близкую к теоретически возможной [2].



a



б

Рисунок IV.2.1 Начальные области изотерм адсорбции гексана (а) и бензола (б) при 298 К на исходных и модифицированных кремнеземах

Рост адсорбции бензола на модифицированных образцах при переходе от образцов SG-isoF(III) и SG-F к образцу с трифункциональным линейным модификатором SG-F(III), сопровождается все более выпуклой к оси величин адсорбции формой изотермы, демонстрируя усиливающуюся энергетическую неоднородность поверхности ХМК в этом ряду. Столь высокая чувствительность адсорбции углеводородов к изменениям, происходящим вблизи поверхности носителя (у основания привитого фторорганического радикала) позволяет предположить возможность проникновения молекул УВ в привитой слой [299]. Вероятно, усиление взаимодействия адсорбата с поверхностью в первую очередь связано с появлением дополнительных гидроксильных групп, образовавшихся в результате гидролиза непрореагировавших функциональных групп модификатора и, сопутствующее этому проявление дополнительных взаимодействий электростатического характера. Кроме того, замена в привитых молекулах модификатора части метильных групп на гидроксильные ухудшает, по-видимому, экранирование поверхности носителя и вклад адсорбционного потенциала кремнеземной матрицы обеспечивает дополнительное усиление взаимодействий молекул углеводородов с поверхностью.

Различия в адсорбции бензола на образцах ХМК на основе силохрома не наблюдалось, несмотря на то, что плотность прививки на ASG-F(III) в 2 раза превосходит соответствующее значение на образце с монофункциональной привитой группой (рисунок IV.2.1). По-видимому, появление дополнительных адсорбционных центров при модифицировании перфторгексилсиланом поверхности кремнезема компенсирует высокую плотность прививки у данного образца, при этом концентрация гидроксильных групп, доступных для адсорбции, возможно, приближается к аналогичному значению для образца с монофункциональным модификатором, с низкой плотностью прививки.

Анализ относительных характеристик адсорбции, т.е. селективности  $\alpha$  по отношению к паре бензол/гексан дает наглядную характеристику специфичности поверхности. В таблице IV.2.2 представлены значения  $\alpha = a_{\text{б}}/a_{\text{г}}$  для исследованных образцов при относительном давлении  $p/p_{\text{с}}=0.2$ .

Таблица IV.2.2 Отношение величин адсорбции бензол и гексана  $\alpha = a_{\text{б}}/a_{\text{г}}$  при  $p/p_{\text{с}} = 0.2$

	SG	ASG	SG-F(III)	ASG-F(III)	ASG-F	SG-F	SG-isoF(III)
$\alpha = a_{\text{б}}/a_{\text{г}}$	2.8	2.6	2.6	2.4	2.4	1.9	2.4

Полученные данные свидетельствуют о том, что модифицирование сопровождается незначительным сближением адсорбции бензола и гексана. При этом, можно отметить, что значения  $\alpha$  почти не изменяются после прививки трифункциональных групп, и имеют значения

$\alpha > 2$ , что указывает на существенный вклад специфических взаимодействий в адсорбцию. По этой оценке селективности, полярность образцов ASG-F и ASG-F(III) совпадает, несмотря на существенное различие в плотности прививки, а адсорбентов SG-F(III) и SG-isoF(III) значительно превышает соответствующее значение образца SG-F и приближается к полярности исходного силикагеля. Высокие значения  $\alpha$  для образцов с трифункциональными модификаторами, по-видимому, связаны не только с появлением дополнительных ОН-групп, но и с существованием полярного фрагмента  $^{-\delta}\text{CH}_2\text{-}^{\delta}\text{CF}_2\text{-}$ . Одной из предполагаемых причин столь высокой полярности, на наш взгляд, может быть возможное перераспределение зарядов в привитом фторированном радикале под влиянием дополнительно образовавшихся после модифицирования силанольных групп и появление на поверхности модифицированного образца некоторого количества центров, способных к более сильным взаимодействиям электростатического характера. Помимо этого, рост величин адсорбции молекул углеводородов на кремнеземах, модифицированных трифункциональными силанами, по сравнению с монофункциональным, может быть связан с возрастающей ролью индукционной составляющей общей энергии взаимодействия молекул с поверхностью. Появление новых центров, способных к более сильным взаимодействиям электростатического типа, о чем свидетельствует адсорбция бензола на этих поверхностях, может приводить к изменению напряженности электростатического поля, создаваемого ими и влиять на вклад индукционного взаимодействия как неполярных молекул *n*-алкана, так и обладающих  $\pi$ -электронной системой молекул бензола.

Результаты исследования адсорбции паров воды в статических условиях показаны на исходных носителях (ASG, SG) и кремнеземах, модифицированных полифторалкилсиланами с разной функциональностью (рисунок IV.2.2).

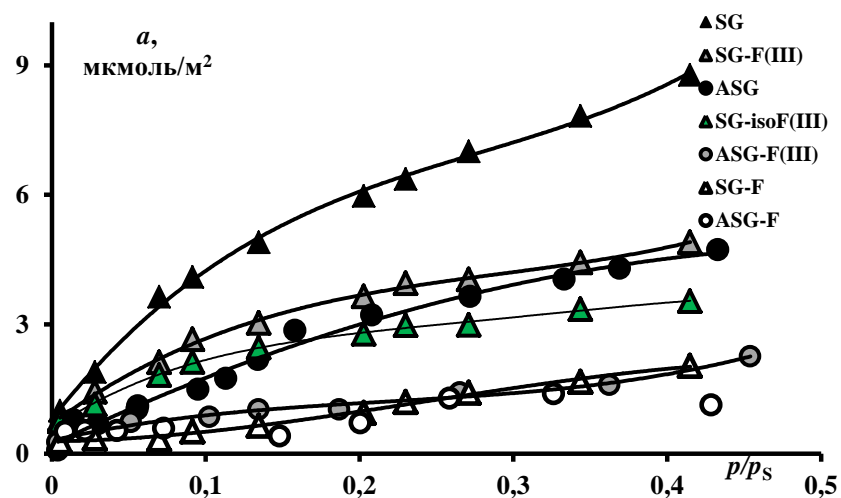


Рисунок IV.2.2 Начальные области изотерм адсорбции воды при 298 К на исходных и модифицированных образцах

Во всей области  $p/p_s$  адсорбция воды (рисунок IV.2.2), также как и адсорбция гексана и бензола, на перфторалкилкремнеземах очевидно зависит от функциональности модификатора. После модифицирования наблюдается снижение величин адсорбции воды в  $\approx 1.6-6$  раза по сравнению с исходными носителями. Влияние функциональности модификатора на адсорбцию воды более заметно проявляется для образцов на основе силикагеля. Так адсорбция воды на SG-F(III) и SG-isoF(III) падает не более чем в 2 раза по отношению к исходному адсорбенту, в то время как на SG-F она уменьшается в 6 раз. Очевидно, что в этом находит свое отражение высокая чувствительность адсорбции молекул воды к появлению новых дополнительных гидроксильных групп.

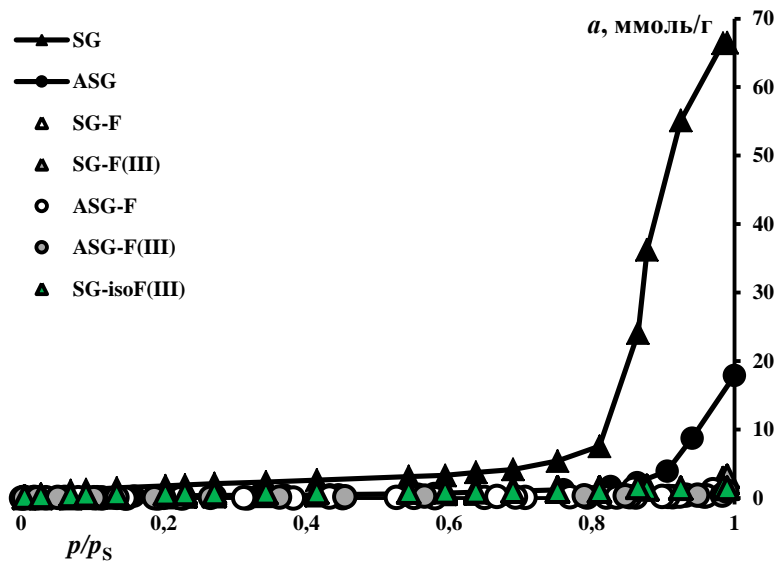


Рисунок IV.2.3 Полные изотермы адсорбции воды при 298 K на исходных и модифицированных образцах

В области высоких относительных давлений (рисунок IV.2.3), величины адсорбции воды на ХМК в широком интервале давлений  $p/p_s$  остаются очень низкими. При этом, изотермы адсорбции воды при  $p/p_s \rightarrow 1$  на SG-isoF(III) ( $N=2.7 \text{ нм}^{-2}$ ) практически совпадают с изотермами для образцов кремнезёмов модифицированных монофункциональными модификаторами с низкой плотностью прививки SG-F. Стоит отметить, что предельная адсорбция паров воды ( $p/p_s \rightarrow 1$ ), составляет величину меньше теоретически возможной емкости плотного монослоя молекул воды, и позволяет отнести изученные фторкремнезёмы, независимо от функциональности модификатора, к супергидрофобным материалам.

Таким образом, использование модификаторов разной природы позволяет регулировать свойства поверхности ХМК и, снижая, в целом, адсорбционный потенциал поверхности кремнезёмов и её гидрофильность, сохранять в зависимости от поставленных задач

необходимый уровень её полярности по отношению к углеводородам.

#### IV.2.1.2 Газовая хроматография

*Мезопористые полифторалкилкремнеземы.* Результаты газохроматографического исследования адсорбции углеводородов (УВ) на мезопористых силикагелях с привитыми полифторалкильными группами разного строения представлены на рисунках IV.2.4 - IV.2.8 и в таблицах П.IV.2.1 - П.IV.2.9. Как и ранее, наблюдается тенденция к снижению констант Генри УВ (рисунок IV.2.4) и вкладов в удерживание метиленового звена *n*-алканов (таблица IV.2.3) после модифицирования.

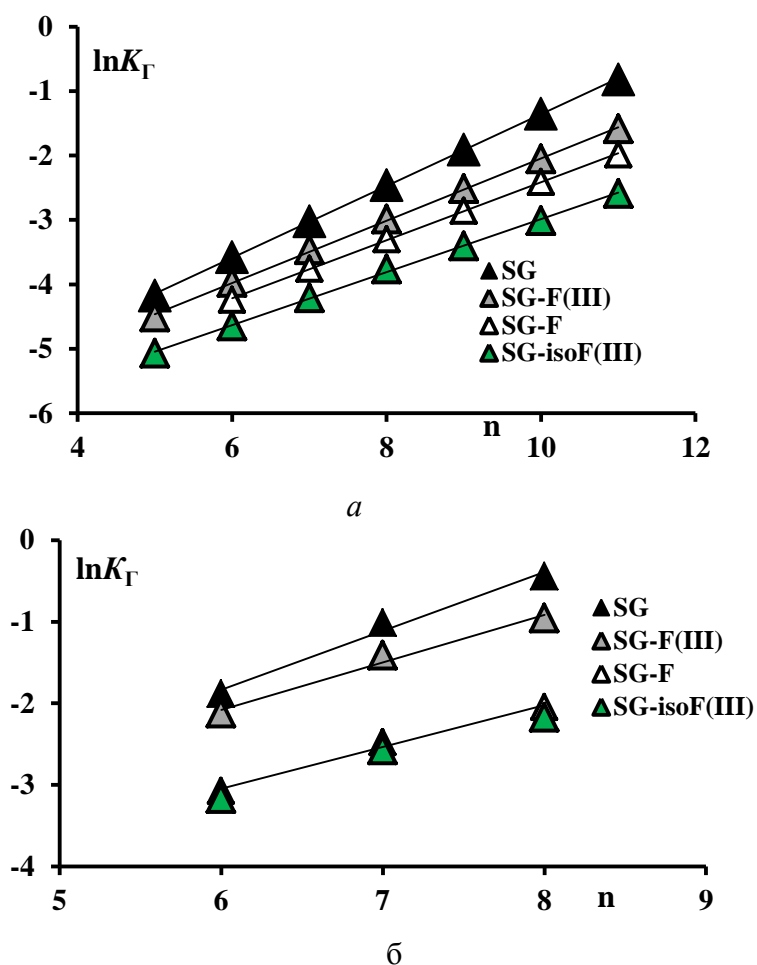


Рисунок IV.2.4 Зависимости  $\ln K_G$  от числа атомов углерода  $n$  в молекулах *n*-алканов (а) и аренов (б) при 403 К на силикагелях

Таблица IV.2.3 Величины вкладов метиленового звена в константы Генри ( $\ln K_{G(\text{CH}_2)}$ ) *n*-алканов при 403 К

	SG	SG-F(III)	SG-F	SG-isoF(III)
$\ln K_{G(-\text{CH}_2-)}$	0.55	0.48	0.45	0.41

Как и в случае статических исследований, адсорбции углеводородов, несмотря на различия в



температуре измерений и степени заполнения поверхности, реализующихся в этих методах, значения величин удерживания УВ, особенно в случае аренов, на SG-F(III) значительно выше, чем на SG-F. Так, константы Генри  $K_{\Gamma}$  бензола уменьшаются в  $\approx 1.3$  и 4 раза при переходе от исходного к модифицированным образцам SG-F(III) и SG-F соответственно. Несмотря на более высокую концентрацию и разветвленное строение привитых групп у кремнезема SG-isoF(III),  $K_{\Gamma}$  бензола, толуола и этилбензола практически совпадают со значениями, полученными на силикагеле с монофункциональным модификатором SG-F. Подобная картина наблюдается и при сопоставлении величин адсорбции бензола, измеренных при 298 К при низких заполнениях поверхности в области до  $p/p_s \approx 0.1$ , на этих образцах (рисунок IV.2.1.(б)).

Анализ закономерностей изменения теплот адсорбции УВ (рисунок IV.2.5, таблица П.IV.2.3) показывает, что переход от образцов с трифункциональными модификаторами (SG-F(III) и, для аренов, SG-isoF(III)) к образцу с монофункциональным модификатором, приводит к заметному уменьшению энергии адсорбции. При этом, теплоты адсорбции на SG-F(III) настолько велики, что превышают аналогичные значения для исходного носителя, как для линейных алканов, так и для молекул аренов (рисунок IV.2.5). Эти результаты указывают на то, что модифицирование трифункциональными фторалкилсиланами приводит к образованию новых в сравнении с гидроксильными группами поверхности кремнезёма адсорбционных центров, которые более активны в отношении молекул, имеющих  $\pi$ -связи. По мнению авторов [299], такими новыми адсорбционными центрами могут служить как дополнительные гидроксильные группы (рисунок IV.2.6 (а)), образующиеся в результате гидролиза непрореагировавших функциональных групп модификатора, так и центры, появляющиеся при взаимодействии этих или остаточных силанольных групп поверхности исходного носителя с полярным фрагментом  $^{-\delta}\text{CH}_2\text{-}^{\delta}\text{CF}_2\text{-}$  (для изо- это фрагмент  $^{-\delta}\text{CH}_2\text{-}^{\delta}\text{CF-}$ ) полифторалкильной привитой цепи (рисунок IV.2.6 (б)).

Как правило, на модифицированных силикагелях энтропии адсорбции  $\Delta S^0$  уменьшаются в ряду SG-F > SG-isoF(III) > SG-F(III) (таблица IV.2.4). Различия в  $\Delta S^0$  алканов и аренов на исходном носителе, SG-F и SG-isoF(III) составляют  $\approx 5\%$  (таблица IV.2.4). Следовательно, основное влияние на величины  $K_{\Gamma}$  УВ на этих образцах оказывает энергетический фактор. В то же время, на силикагеле с привитым слоем, полученном с помощью линейного трифункционального перфторгексилсилана (SG-F(III)),  $\Delta S^0$  УВ снижаются по сравнению с немодифицированным SG на  $\approx 10\%$  (таблица IV.2.4). Это может иметь место при формировании структурированного привитого слоя, ограничивающего подвижность взаимодействующих с ним адсорбированных молекул.

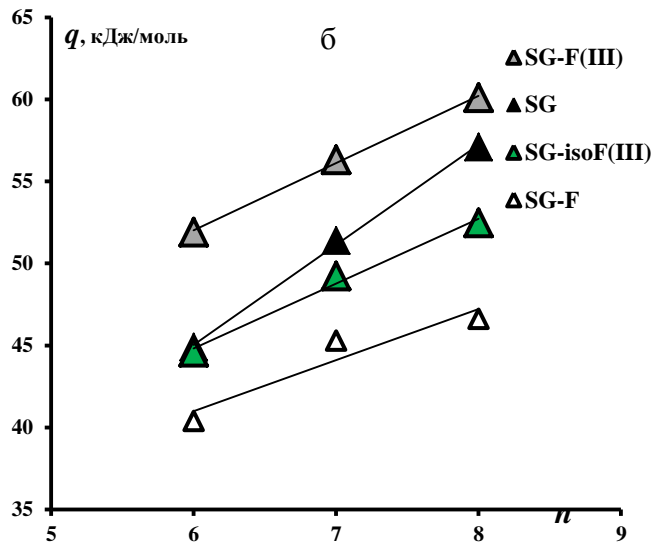
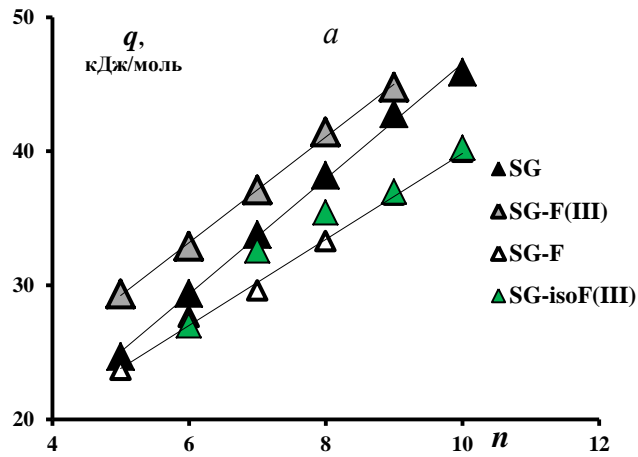
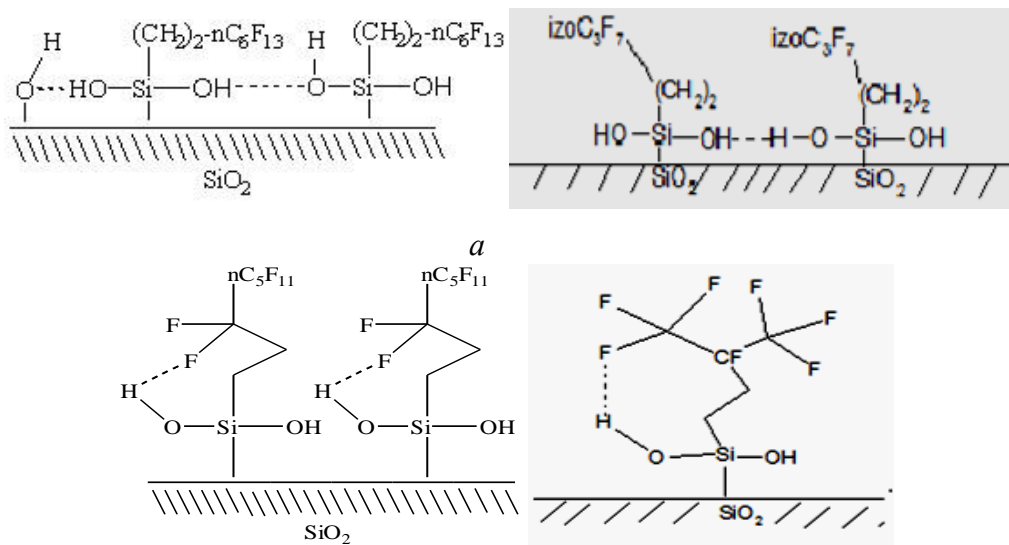


Рисунок IV.2.5 Зависимости теплот адсорбции  $q$  (кДж/моль) от числа атомов углерода  $n$  в молекулах  $n$ -алканов (а) и аренов (б) на силикагелях

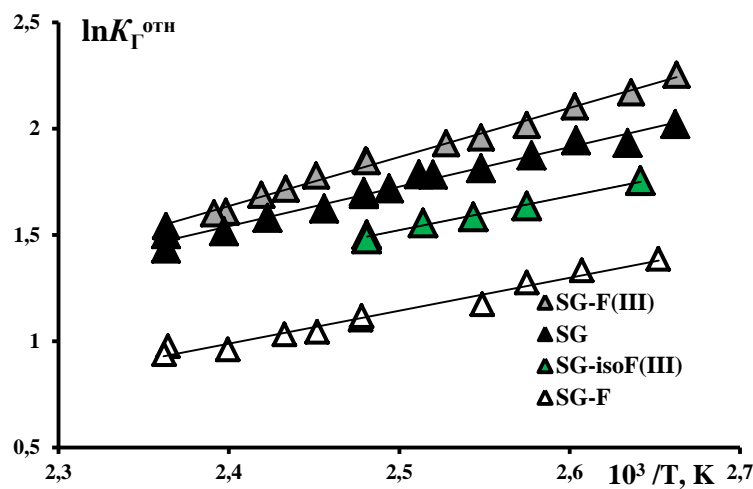


б

Рисунок IV.2.6 Возможные схемы взаимодействий на поверхности модифицированных кремнезёмов

Таблица IV.2.4 Значение стандартных энтропий адсорбции ( $\Delta S^\circ$ , Дж/моль К)

Адсорбат	SG	SG-F(III)	SG-F	SG-isoF(III)
Гексан	-111	-123	-112	-115
Гептан	-117	-129	-113	-124
Октан	-124	-136	-118	-127
Нонан	-130	-141	-123	-128
Бензол	-135	-155	-134	-145
Толуол	-144	-160	-142	-152
Этилбензол	-154	-165	-142	-157

Рисунок IV.2.7 Температурные зависимости относительных констант Генри ( $K_{\Gamma}^{\text{отн}} = K_{\Gamma}(\text{бензол})/K_{\Gamma}(\text{гексан})$ ) для пары бензол – гексан

Для оценки вкладов специфических взаимодействий молекул, обладающих  $\pi$ -связями, в адсорбцию, при элиминировании дисперсионной составляющей взаимодействия, определены температурные зависимости относительных констант Генри  $\ln K_{\Gamma}^{\text{отн}}$  для пары бензол – гексан (рисунок IV.2.7). Значения  $\ln K_{\Gamma}^{\text{отн}}$  для кремнезема с трифункциональным линейным модификатором (SG-F(III)) располагаются выше, чем  $\ln K_{\Gamma}^{\text{отн}}$  на исходном силикагеле. На SG-isoF(III) с трифункциональными разветвленным силаном  $\ln K_{\Gamma}^{\text{отн}}$  ниже, чем на SG, но заметно выше, чем на образце с монофункциональным модификатором (SG-F). Это говорит об относительно высокой полярности поверхности привитых слоев, организованных с помощью трифункциональных полифторалкилсиланов. Разница в полярности SG-F(III) и SG-isoF(III), при более низких величинах теплот бензола и гексана на SG-isoF(III), обусловлена более выраженным отрицательным индуктивным эффектом  $-\text{CF}-(\text{CF}_3)_2-$  группы, который сильнее снижает поляризуемость связанной с ним метильной группы по сравнению с линейным

фторалкильным радикалом, что возможно влияет на падение дисперсионной составляющей энергии взаимодействия. Хотелось бы отметить, что в случае адсорбции в статических условиях, величины селективности  $\alpha = a_{C_6H_6} / a_{C_6H_{14}}$  для обоих образцов силикагелей с трифункциональными модификаторами были чуть меньше аналогичной величины для исходного носителя (таблица IV.2.2), в то время как с помощью ГХ метода были получены более высокие значения для SG-F(III), т.е. в условиях газовой хроматографии молекулы аренов более чувствительны к активным адсорбционным центрам поверхности.

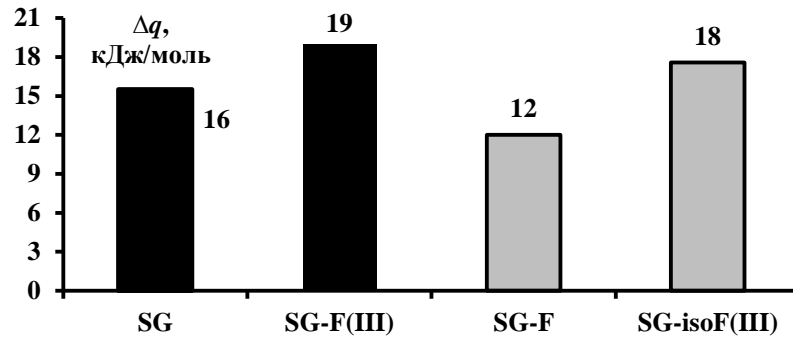


Рисунок IV.2.8 Разности теплот адсорбции  $\Delta q$ , кДж/моль, для молекул бензол-гексан

Кроме того, для оценки специфичности были сопоставлены теплоты адсорбции бензола и гексана (рисунок IV.2.8). Из приведенных данных (рисунок IV.2.8) видно, что образец с монофункциональным модификатором (SG-F) является наименее полярным, среди этой группы, исследуемых образцов. При этом,  $\Delta q$  для образцов с трифункциональными модификаторами SG-F(III) и SG-isoF(III) превышает аналогичное значение для исходного носителя. В целом сравнительная характеристика поверхности модифицированных образцов по данным адсорбции бензола и гексана, согласуется с предположением о появлении дополнительных и, возможно, новых, более активных адсорбционных центров при модифицировании трифункциональными модификаторами.

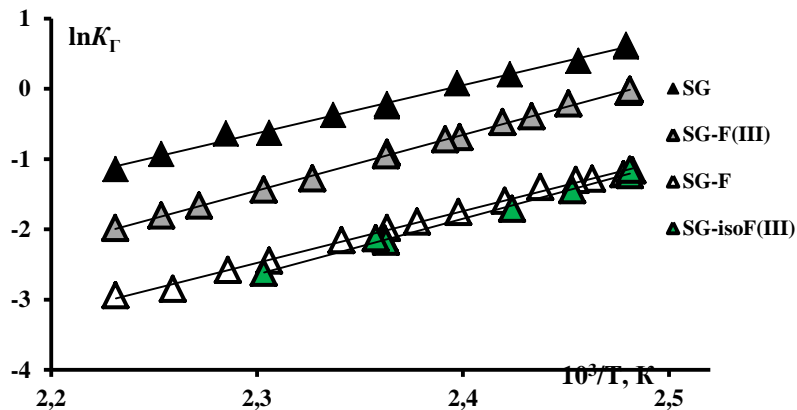


Рисунок IV.2.9 Зависимости  $\ln K_T$  от обратной температуры для диэтилового эфира на исходном и модифицированных образцах

Дополнительные сведения о природе активных центров на поверхности ХМК можно получить при изучении адсорбции молекул, способных к более сильным, в сравнении с ароматическими углеводородами, специфическим взаимодействиям (образованию водородной связи, донорно-акцепторным и электростатическим взаимодействиям).

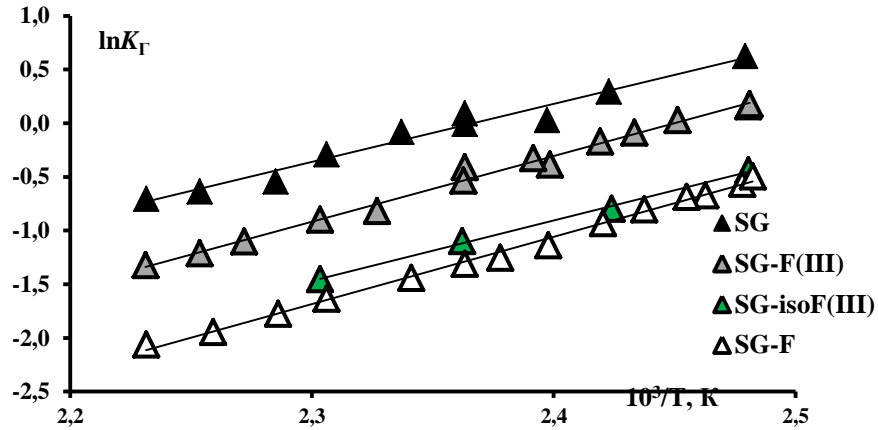


Рисунок IV.2.10 Зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от обратной температуры для ацетонитрила на исходном и модифицированных образцах

Как видно из рисунков IV.2.9, IV.2.10, независимо от природы тестового соединения и функциональности фторалкилсилана, модифицирование поверхности приводит к снижению констант Генри по сравнению с исходной матрицей в следующем ряду:  $SG > SG-F(III) > SG-F \approx SG-isoF(III)$ . Так, на образцах с монофункциональным и разветвленным трифункциональным модификатором наблюдается достаточно слабая адсорбционная активность в отношении полярных молекул по сравнению с исходным мезопористым кремнеземом. При этом, снижение адсорбции таких соединений на SG-F и SG-isoF(III) более заметно (в  $\approx 3-6$  раз при 403 К), чем у *n*-алканов (рисунок IV.2.4(a), IV.2.9, IV.2.11, таблица IV.2.5, П.IV.2.1). При адсорбции относительно маленьких молекул ацетонитрила (рисунок IV.2.10), обладающих большим дипольным моментом  $\approx 3.94$  Д [300], обнаруживается более заметная тенденция к увеличению  $K_{\Gamma}$  на ХМК с трифункциональными модификаторами, по сравнению с SG-F. По-видимому, это связано с блокировкой остаточных силанольных групп монофункциональным фторалкилсиланом, в состав которого входят две дополнительные метильные группы у якорного атома кремния. Целесообразно также учесть тот факт, что дисперсионные взаимодействия на SG-isoF(III) достаточно слабые, на что указывают  $K_{\Gamma}$  алканов, а, согласно  $K_{\Gamma}^{отн}$  для пары бензол – гексан, полярность SG-isoF(III) выше, чем SG-F. Поэтому может иметь место компенсация этих двух факторов, действующих в разных направлениях, что и приводит к выравниванию констант Генри диэтилового эфира и ацетонитрила на SG-isoF(III) и SG-F.

Таблица IV.2.5 Отношение значений констант Генри при 403 К исходных и модифицированных силикагелей ( $K_H(SG)/K_H(XMK)$ ) для диэтилового эфира и ацетонитрила

адсорбат	SG-F(III)	SG-isoF(III)	SG-F
Диэтиловый эфир	2	6	6
Ацетонитрил	2	3	3

Теплоты адсорбции ХМК с трифункциональными модификаторами, в отличие от констант Генри  $K_H$ , для диэтилового эфира и ацетонитрила, превосходят значения полученные на исходном носителе (таблица П.IV.2.3). Так,  $q$  диэтилового эфира на SG-F(III) и SG-isoF(III) превышают аналогичные значения на SG на  $\approx 9$  кДж/моль.

В таблице IV.2.6 приведены вклады специфических взаимодействий в энергию Гиббса адсорбции при 403 К. Анализ зависимостей разностей энергий специфического взаимодействия (таблица IV.2.7) для ХМК и исходного носителя,

$$-\Delta(\Delta G^{sp}) = -(\Delta G^{sp}(XMK) - \Delta G^{sp}(SG)),$$

позволяет заключить, что роль такого взаимодействия в адсорбции на образце с линейным трифункциональным модификатором SG-F(III) почти такая же или чуть ниже, чем на исходном носителе. На фторкремнеземе SG-isoF(III)  $-\Delta(\Delta G^{sp})$  меньше, чем на SG-F(III). Самые низкие значения  $-\Delta(\Delta G^{sp})$  наблюдаются на образце с монофункциональным модификатором SG-F.

Таблица IV.2.6 Вклады энергии специфических взаимодействий ( $-\Delta G^{sp}$ , кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции при 403 К

Адсорбат	SG	SG-F	SG-F(III)	SG-isoF(III)
Бензол	7	5	7	6
Толуол	8	5	8	7
Этилбензол	8	5	8	6
Диэтиловый эфир	17	13	16	14
Ацетонитрил	22	18	20	20

Индексы удерживания Ковача  $I$  для исследованных соединений представлены в таблице IV.2.8, П.IV.2.5, П.IV.2.6. Из приведенных данных видно, что  $I$  на образцах, полученных с помощью трифункциональных силанов, превосходят значения, наблюдаемые для исходного носителя. Следовательно, по этой оценке, полярность этих образцов выше немодифицированного силикагеля. Можно предположить, что заметную роль в удерживании на полифторалкилкремнеземах играет электростатическое и донорно-акцепторное взаимодействие

с полярным фрагментом привитой группы  $^{-\delta}\text{CH}_2^{-\delta}\text{CF}_2$ , обладающим достаточно большим дипольным моментом. Для подтверждения этого вывода исследованы свойства октилкремнезема, модифицированного трифункциональным силаном (см. раздел IV.2.3.).

Таблица IV.2.7 Разности вкладов специфического взаимодействия в энергию Гиббса адсорбции для ХМК и исходного носителя при 403 К:  $-\Delta(\Delta G^{sp}) = -(\Delta G^{sp}(\text{ХМК}) - \Delta G^{sp}(\text{SG}))$

адсорбат	SG-F	SG-F(III)	SG-isoF(III)
Бензол	-2	0	-1
Диэтиловый эфир	-4	-1	-3
Ацетонитрил	-4	-2	-2

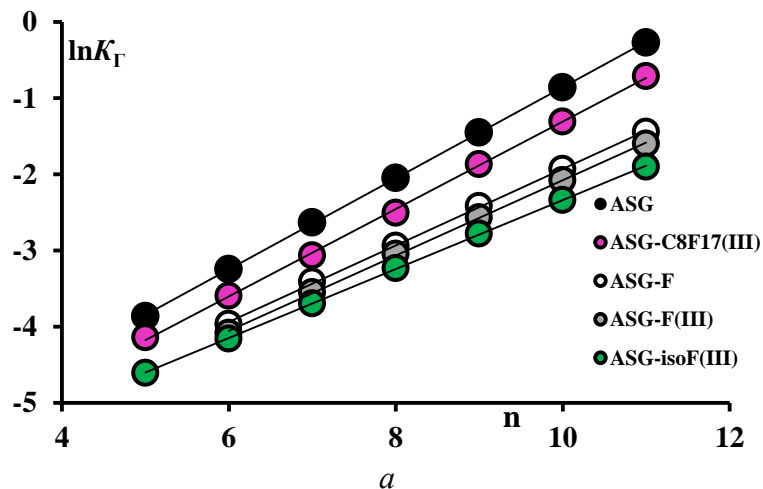
Таблица IV.2.8 Индексы удерживания Ковача I при 403 К на исследованных образцах

Адсорбат	SG	SG-F(III)	SG-F	SG-isoF(III)
Бензол	905	984	847	956
Толуол	1063	1134	980	1103
Этилбензол	1166	1230	1077	1201
Диэтиловый эфир	1357	1421	1274	1435
Ацетонитрил	1360	1464	1407	1626

Таким образом, совокупность полученных результатов, подтверждает предположение о том, что модифицирование трифункциональными полифторалкилсиланами приводит к образованию новых, более активных в сравнении с остаточными гидроксильными группами поверхности кремнезема адсорбционных центров. При модифицировании монофункциональным силаном формируется сравнительно малополярная поверхность, на которой в наибольшей степени снижается роль специфических взаимодействий в сопоставлении с другими модификаторами. Учитывая данные, полученные при изучении адсорбции насыщенных и ароматических углеводородов статическим и ГХ методами, а также адсорбции воды, можно предположить, что для создания гидрофобных покрытий предпочтительно использовать монофункциональный, а для олеофобных поверхностей разветвленный трифункциональный модификатор

*Широкопористые полифторалкилкремнеземы.* ГХ параметры удерживания насыщенных и ароматических углеводородов в области Генри на исходном широкопористом силохроме и его модифицированных формах с привитыми полифторалкилсиланами представлены на рисунках IV.2.11- IV.2.13 и в таблицах П.IV.2.1- П.IV.2.9. Как и в группе мезопористых

кремнеземов (см. раздел IV.2.1.2), после модифицирования наблюдается снижение адсорбции линейных алканов (рисунок IV.2.11.(а)). Адсорбция насыщенных УВ на образце с перфтороктильными группами превышает соответствующие значения на силохроме с полифторгексильными группами [202]. При этом, наиболее низкие значения  $K_T$  наблюдаются на образце с плотнейшим слоем разветвленного модификатора ASG-isoF(III). Помимо уменьшения дисперсионной составляющей при сокращении длины привитой цепи, это вероятно связано как с более плотной прививкой на ASG-isoF(III), так и с разветвленным строением привитой группы, что сказывается на уменьшении влияния адсорбционного поля носителя. Схожая зависимость с направлением изменений констант Генри проявляется и во вкладах в удерживание метиленового звена *n*-алканов (таблица IV.2.9). При адсорбции аренов наблюдается подобная тенденция. Так наиболее низкую адсорбционную активность демонстрирует образец ASG-isoF(III) (рисунок IV.2.11 (б)). В то же время, соотношения констант Генри, полученные при адсорбции УВ на образцах ASG-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>(III) и ASG-F(III) (рисунок IV.2.11) определяются в первую очередь уменьшением длины привитой цепи, т.е. общего числа атомов в модифицирующей поверхности радикале, которое может приводить к снижению дисперсионной составляющей энергии взаимодействия [1, 274]. Однако, есть исключения, так на образце с перфтороктильными группами (ASG-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>(III)) значения констант Генри  $K_T$  аренов немного превышают эти величины на исходном носителе, в отличие от силохрома, модифицированного линейным трифункциональным модификатором (ASG-F(III)). Но, несмотря на различную степень снижения  $K_T$  аренов в группе образцов с привитыми линейными полифторалкилсиланами (ASG-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>(III) и ASG-F(III)), адсорбция на этих адсорбентах превышает удерживание на силохроме с монофункциональным модификатором (ASG-F).





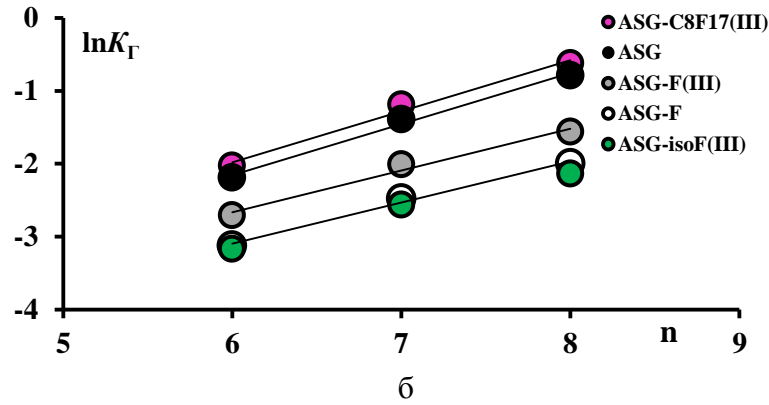


Рисунок IV.2.11 Зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от числа атомов углерода  $n$  в молекулах алканов (а) и аренов (б) при 403 К на исходном и модифицированных кремнеземах

Таблица IV.2.9 Величины вкладов метиленового звена в константы Генри ( $\ln K_{\Gamma(\text{CH}_2)}$ )  $n$ -алканов при 403 К

	ASG	ASG-F(III)	ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)	ASG-F	ASG-isoF(III)
$\ln K_{\Gamma}(-\text{CH}_2-)$	0.59	0.50	0.57	0.50	0.45

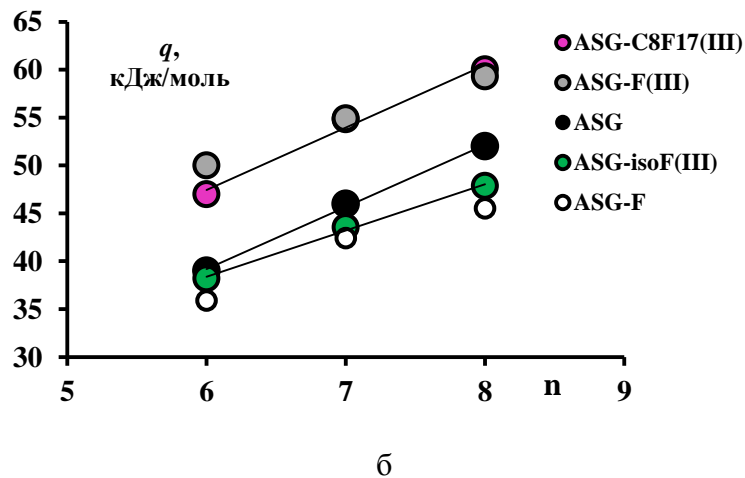
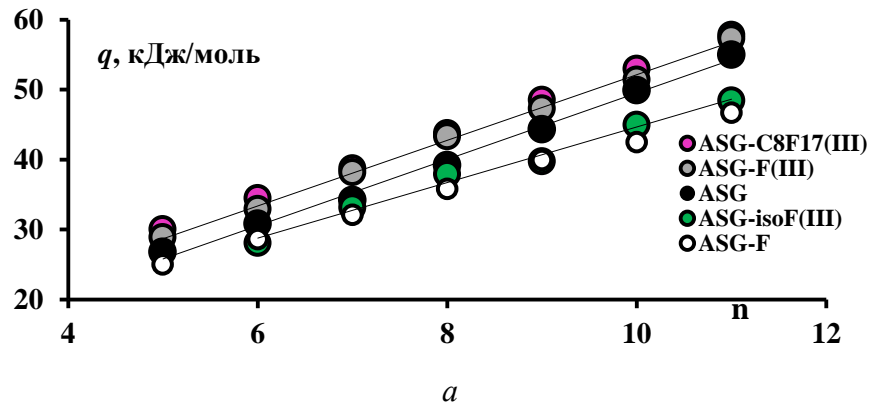
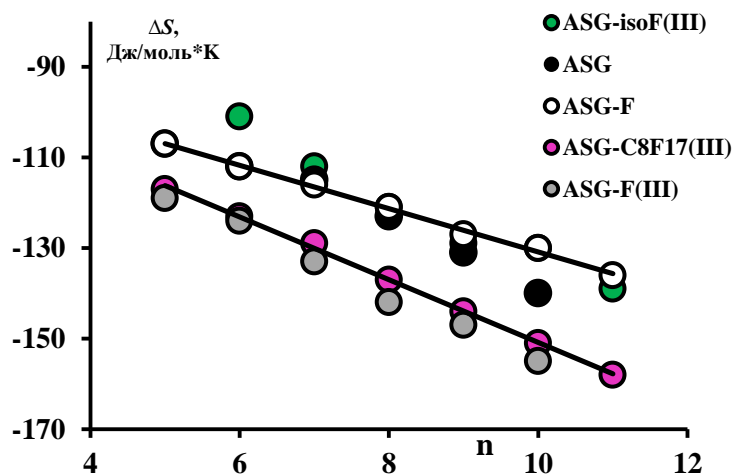


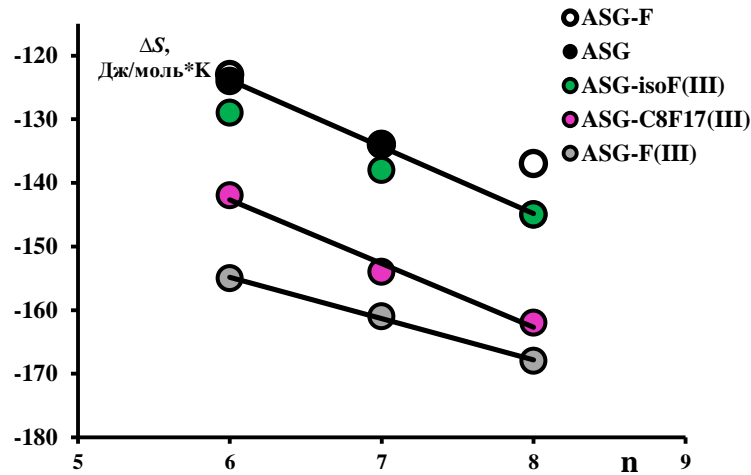
Рисунок IV.2.12 Зависимости теплот адсорбции  $q$  (кДж/моль) от числа атомов углерода  $n$  в молекулах алканов (а) и аренов (б) на исходном и модифицированных кремнеземах

При этом, как видно из рисунка IV.2.12, теплоты УВ на двух образцах с линейными трифункциональными модификаторами практически неразличимы и превосходят  $q$  на исходном носителе (в случае адсорбции аренов на 8-9 кДж/моль) (таблица П.IV.2.3). А значения ТХА ( $K_T$  и  $q$ ), определенные по адсорбции бензола, для ASG-isoF(III) практически совпадают с ТХА, полученными на силохроме с низкоплотным монослойным покрытием (ASG-F) (таблица П.IV.2.1, П.IV.2.3). Как и в случае образцов на основе силикагеля, мы предполагаем, что полученные результаты связаны с возникновением новых адсорбционных центров, при модифицировании трифункциональными модификаторами.

В противоположность теплотам, энтропии адсорбции углеводородов на образцах с линейными трифункциональными модификаторами на  $\approx 10-18\%$  меньше  $\Delta S^\circ$ , которые получены на образцах ASG, ASG-F, ASG-isoF(III) (рисунок IV.2.13, таблица IV.2.10, П.IV.2.4). При этом, различия в  $\Delta S^\circ$  УВ среди образцов ASG, ASG-F, ASG-isoF(III) составляют не более  $\approx 5\%$ . (рисунок IV.2.13, таблица IV.2.10, П.IV.2.4). Стоит отметить, что в группе образцов с линейными трифункциональными модификаторами энтропии адсорбции аренов уменьшаются при сокращении длины привитой цепи (рисунок IV.2.13 (б), таблица IV.2.10, П.IV.2.4). Вероятно, это связано с конформационной подвижностью цепей, которая может расти по мере уменьшения концентрации привитых групп, что влияет на проникающую способность адсорбирующихся молекул вглубь привитого слоя.

Таким образом, в отличие от образцов с монофункциональным и разветвленным трифункциональным модификаторами, у которых низкая адсорбционная активность обусловлена энергетическим фактором, то для образцов, модифицированных линейными трихлорфторалкилсиланами, она детерминирована энтропийным фактором, который является преобладающим в величине констант Генри  $K_T$ .





б

Рисунок IV.2.13 Зависимости стандартных энтропий адсорбции  $\Delta S^\circ$  от числа атомов углерода  $n$  в молекулах алканов (а) и аренов (б) на исходном и модифицированных кремнеземах

Таблица IV.2.10 Значение стандартных энтропий адсорбции ( $\Delta S^\circ$ , Дж/моль\*К) на исходном и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	ASG	ASG-F	ASG-isoF(III)	ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)	ASG-F(III)
Пентан	-107	-107	-101	-117	-119
Гексан	-112	-112	-112	-123	-124
Гептан	-115	-116	-121	-129	-133
Октан	-123	-121	-129	-137	-142
Нонан	-131	-127	-130	-144	-147
Декан	-140	-130	-139	-151	-155
Ундекан		-136	-144	-158	
Бензол	-124	-123	-129	-142	-155
Толуол	-134	-134	-138	-154	-161
Этилбензол	-145	-137	-145	-162	-168

Температурные зависимости относительных констант Генри  $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$  для пары бензол - гексан приведены на рисунке IV.2.14. Подобно  $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ , полученными на мезопористом силикагеле с привитыми полифторгексильными группами, значения на ХМК с линейными трифункциональными модификаторами располагаются значительно выше исходного носителя, что говорит о высокой полярности поверхности этих образцов. Причём, по этой оценке, кремнезём с перфтороктильным модификатором (ASG-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>(III)) является более полярным, по

сравнению с перфторгексильным (ASG-F(III)). Вероятно, это связано с тем, что привитой слой на ASG-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>(III) конформационно более подвижен, обеспечивая тем самым доступность силанольных групп. В то же время, полярность образца с плотным слоем разветвленного модификатора (ASG-isoF(III)) приближается к полярности исходного адсорбента. Высокая полярность широкопористых образцов с трифункциональными модификаторами, как и в случае мезопористых силикагелей с привитыми трифункциональными группами (см. раздел IV.2.1.2), связана с появлением дополнительных и, возможно, новых, более активных адсорбционных центров. Адсорбция диэтилового эфира и ацетонитрила уменьшается после модифицирования в группе образцов с трифункциональными модификаторами в следующем порядке: ASG-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>(III) > ASG-F(III) > ASG-isoF(III) (рисунок IV.2.15, IV.2.16). При этом,  $K_T$ , полученные на ASG-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>(III) практически не отличаются от соответствующих значений, полученных на исходном силихроме, а удерживание диэтилового эфира и ацетонитрила на ASG-isoF(III) приближается к  $K_T$  на ASG-F. Как и в случае образцов на основе силикагеля (в частности SG-isoF(III)) достаточно слабая адсорбционная активность ASG-isoF(III) по отношению к адсорбции полярных молекул (Et<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>CN), обусловлена достаточно слабым дисперсионным взаимодействием, на что указывают  $K_T$  алканов (рисунок IV.2.11).

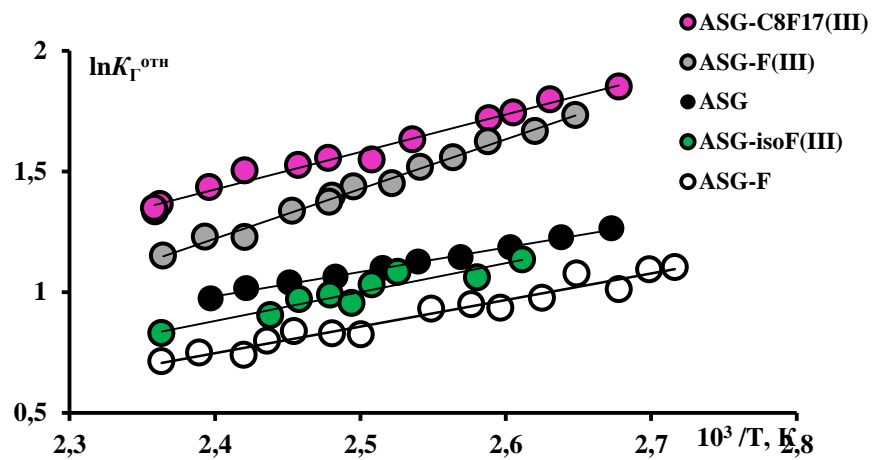


Рисунок IV.2.14 Температурные зависимости относительных констант Генри ( $K_T^{\text{отн}} = K_T(\text{бензол})/K_T(\text{гексан})$ ) для пары бензол – гексан

Из приведённых данных (рисунок IV.2.14, IV.2.17, таблица IV.2.11) можно заключить, что роль специфических взаимодействий на образцах с линейными трифункциональными модификаторами почти такая или выше, чем на исходном носителе. Этот результат согласуется с предположением об образовании на поверхности кремнезёмов с трифункциональными привитыми группами высокоактивных, в частности, по отношению к диэтиловому эфиру, ацетонитрилу и бензолу, адсорбционных центров. Однако, несмотря на различие в

функциональности, строения и плотности привитых групп, адсорбционные свойства образцов с плотным слоем разветвленных трифункциональных модификаторов (ASG-isoF(III) и SG-isoF(III)) по отношению ко многим соединениям, в том числе и способным к сильным специфическим взаимодействиям, приближаются к свойствам ХМК с низкой концентрацией монофункциональных силанов (ASG-F, SG-F).

Таким образом, надежность данных и корректность сделанных выводов при исследовании влияния функциональности модификатора, концентрации и строения привитых групп на величины адсорбции подтверждает хорошее согласие результатов, полученных на широкопористых и мезопористых кремнеземах, в частности, согласно традиционной для ГХ оценке неподвижных фаз на основании индексов Ковача в области предельно малых концентрациях адсорбатов.

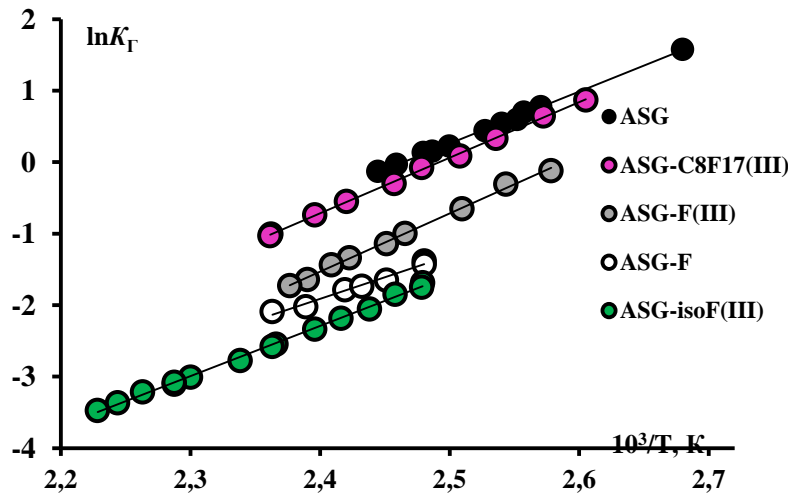


Рисунок IV.2.15 Зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от обратной температуры для диэтилового эфира на исходном и модифицированных образцах

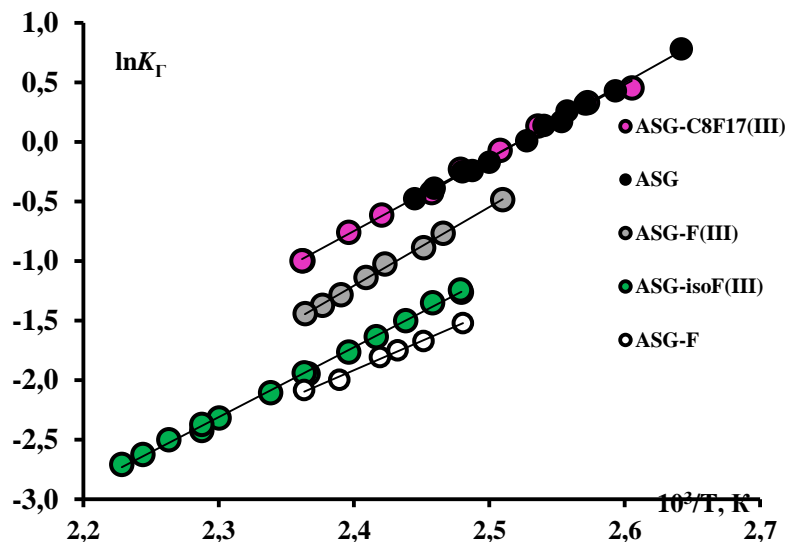


Рисунок IV.2.16 Зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от обратной температуры для ацетонитрила на исходном и модифицированных образцах

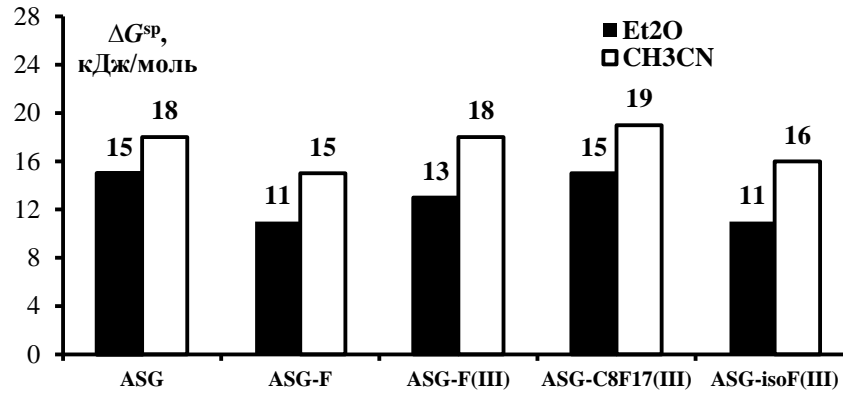


Рисунок IV.2.17 Вклады энергии специфических взаимодействий ( $-\Delta G^{sp}$ , кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции при 403 К

Таблица IV.2.11 Индексы удерживания Ковача I при 403 К на исследованных образцах

Абсорбат	ASG	ASG-F(III)	ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)	ASG-F	ASG-isoF(III)
Бензол	776	872	876	767	817
Толуол	911	1011	1020	893	951
Этилбензол	1012	1102	1117	985	1045
Диэтиловый эфир	1174	1257	1213	1105	1132
Ацетонитрил	1110	1318	1185	1077	1243

### IV.2.3 Широкопористые октилкремнеземы

В данном разделе методом ГХ рассмотрено влияние модифицирования кремнезема октилхлорсиланом (образец C8(I)) [202], октилтрихлорсиланом с образованием олигомерного привитого слоя (образец C8(II)) и дополнительной силанизации (образец C8(III)) на термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) разных классов органических соединений.

Результаты исследования ТХА *n*-алканов на образцах октилкремнеземов (обозначения образцов в данном разделе и некоторые характеристики представлены в таблице IV.2.12) и кремнеземе с триметилсилильным покрытием (TMS) с концентрацией привитых групп  $2.8 \text{ нм}^{-2}$  [301, 302], а также на исходном носителе (в данном разделе широкопористый кремнезем ASG обозначен как  $\text{SiO}_2$ ) [274], представлены на рисунке IV.2.18-IV.2.20.

Таблица IV.2.12 Обозначения и характеристики образцов (концентрация привитых групп ( $N$ ,  $\text{нм}^{-2}$ ), экспериментальное значение удельной поверхности ( $S_{y\delta}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и величина удельной поверхности, рассчитанная по уравнению (17) (см. раздел III.2.2) ( $S_{y\delta}^*$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ))

Образец	Обозначение в тексте	Модификатор	$N$	$S_{y\delta}$	$S_{y\delta}^*$
ASG- $\text{C}_8\text{H}_{17}$	C8(I)	$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(n\text{-C}_8\text{H}_{17})$	3.0	76	86
ASG- $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{triCl} + \text{e.c})$	C8(II)	$\text{Cl}_3\text{Si}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})$	4.4	83	85
ASG- $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{triCl} + \text{e.c})$	C8(III)	$\text{Cl}_3\text{Si}(n\text{-C}_8\text{H}_{17}) + (\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	4.4	83	85

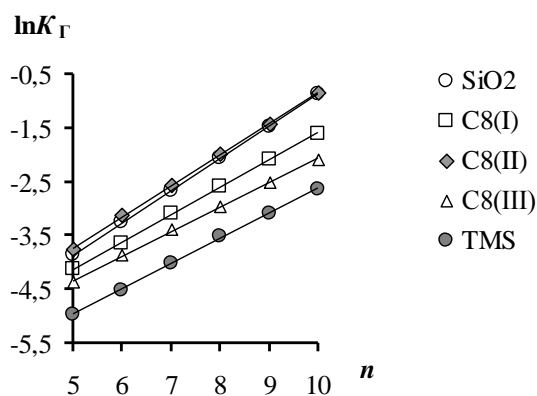


Рисунок IV.2.18 Зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от числа атомов углерода  $n$  в молекулах *n*-алканов при 403 К на исходном и модифицированных кремнеземах

Анализ полученных данных указывает на усиление энергии дисперсионных взаимодействий в ряду образцов  $\text{TMS} < \text{C8(III)} < \text{C8(I)} < \text{C8(II)} \approx \text{SiO}_2$ . Рассмотрим наиболее

вероятное объяснение особых свойств поверхности силохрома с олигомерным привитым слоем С8(II), определяющих настолько высокие значения констант Генри и теплот адсорбции алканов, что они сопоставимы с полученными на SiO<sub>2</sub>. Поскольку содержание углерода в С8(II) такое же, как и в С8(III), следует предположить, что дополнительные гидроксилы у атома кремния модификатора принимают весьма активное участие в дисперсионном взаимодействии.

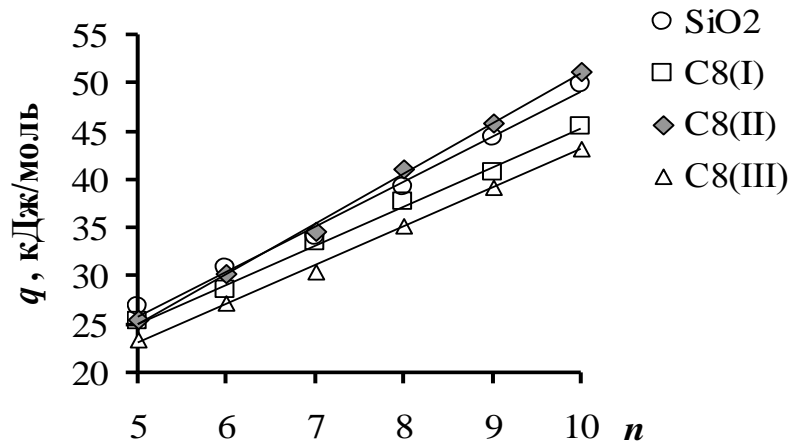


Рисунок IV.2.19 Зависимости теплот адсорбции  $q$  от числа атомов углерода  $n$  в молекулах  $n$ -алканов

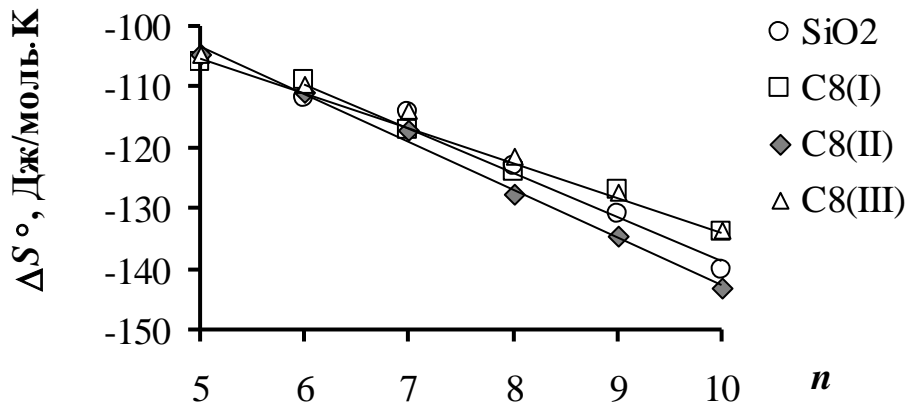


Рисунок IV.2.20 Зависимости стандартных энтропий адсорбции  $\Delta S^\circ$  от числа атомов углерода  $n$  в молекулах  $n$ -алканов

Дополнительная силанизация, сопровождающаяся замещением части остаточных и дополнительно образовавшихся в результате взаимодействия с октилтрихлорсиланом ОН-групп на низкоэнергетические триметилсилильные радикалы, приводит к существенному снижению значений  $K_T$  и  $q$  насыщенных углеводородов на С8(III) по сравнению с С8(I) и, тем более, с С8(II) (рисунок IV.2.18, IV.2.19). Наличие сравнительно длинных привитых октильных цепей обеспечивает более высокие значения  $K_T$  на С8(III), чем на кремнеземе с триметилсилильным слоем. В таблице IV.2.13 приведены результаты расчета вкладов метиленового звена в



константу Генри и теплоту адсорбции, которые в целом согласуются с изменением энергетических характеристик линейных алканов на исследованных образцах. Основное влияние на значения констант Генри оказывает энергетический фактор, поскольку значения энтропий адсорбции алканов как на исходном носителе, так и на октилкремнеземах почти одинаковы (рисунок IV.2.20). Сравнительно небольшие различия (максимум в 8%) отмечены только для декана. Это можно интерпретировать как сходство в подвижности адсорбированных молекул.

Таблица IV.2.13 Величины вкладов метиленового звена в константы Генри ( $\ln K_{\Gamma}(-CH_2-)$ ) при 403 K и в теплоту адсорбции ( $q(-CH_2-)$ , кДж/моль) для *n*-алканов

	SiO <sub>2</sub>	C8(I)	C8(II)	C8(III)	TMS
$\ln K_{\Gamma}(-CH_2-)$	0.59	0.51	0.58	0.46	0.47
$q(-CH_2-)$	4.6	4.0	5.2	4.0	≈4*

\*определен по разности  $q$  гептана и гексана

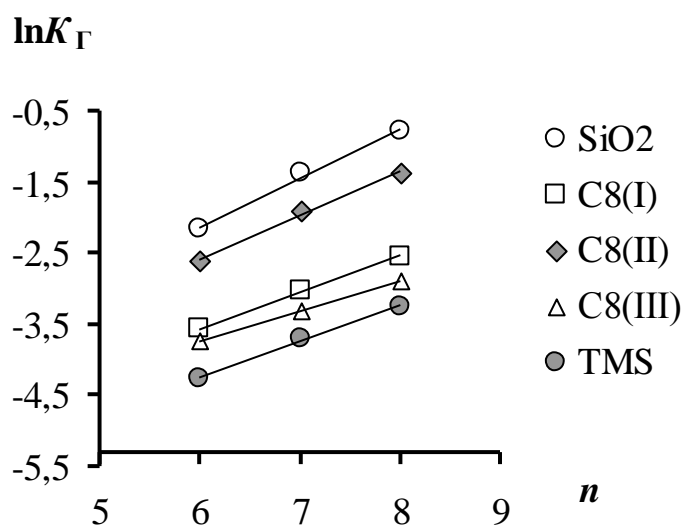


Рисунок IV.2.21 Зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от числа атомов углерода  $n$  в молекулах ароматических углеводородов (бензола, толуола и этилбензола) при 403 K

Наблюдаемое снижение  $K_{\Gamma}$  и  $q$  бензола и его производных после модифицирования носителя объясняется уменьшением концентрации остаточных силанолов и более низкой, по сравнению с ними, активностью дополнительных ОН-групп во взаимодействии с образованием водородной связи с молекулами, имеющими  $\pi$ -связи (рисунок IV.2.21, IV.2.22). Закономерности изменения констант Генри ароматических углеводородов в зависимости от природы модифицирующего слоя примерно такие же, как и алканов (рисунок IV.2.18, IV.2.21). Самые высокие значения получены на C8(II). Несмотря на то, что  $K_{\Gamma}$  немного падают при переходе от

C8(I) к C8(III), теплоты адсорбции аренов на C8(III) даже чуть выше, чем на образце C8(I) (рисунок IV.2.22). Если оценить вклад специфических взаимодействий, применяя один из принятых подходов [118, 303], по разности теплот адсорбции бензола и гексана ( $\Delta q$ ), то окажется, что  $\Delta q$  на C8(III) равна  $\approx 3$  кДж/моль, в отличие от C8(I), на котором теплоты этих соединений неразличимы. Т.е. в отношении бензола фаза с олигомерным покрытием и с дополнительной силанизацией обладает немного большей полярностью, чем кремнезем C8(I), модифицированный монохлорсиланом. На C8(II) и исходном носителе  $\Delta q$  заметно выше и равны 5 и 8 кДж/моль соответственно.

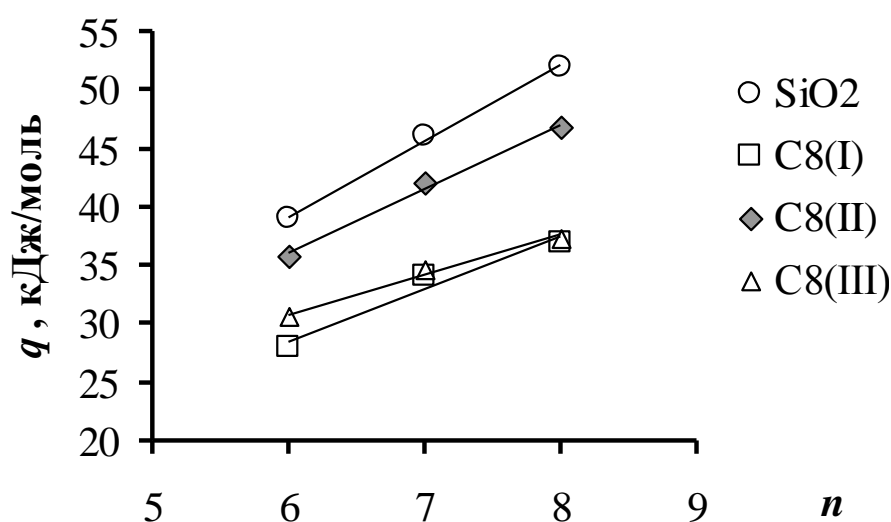


Рисунок IV.2.22 Зависимости теплот адсорбции  $q$  от числа атомов углерода  $n$  в молекулах ароматических углеводородов (бензола, толуола и этилбензола)

Таблица IV.2.14 Значения констант Генри при 403 К на исходном и модифицированных образцах

Адсорбат	SiO <sub>2</sub>	C8(I)	C8(II)	C8(III)	TMS
Бензол	0.12	0.028	0.074	0.024	0.014
Толуол	0.25	0.049	0.15	0.036	0.025
Диэтиловый эфир	1.21	0.019	0.16	0.024	0.031
Метилэтилкетон	2.86	0.038	0.41	0.067	0.077
Этилацетат	2.92	0.031	0.34	0.039	0.065
2-Метилпропан-2-ол	-	0.033	0.37	0.041	0.089
Ацетонитрил	0.82	0.030	0.23	0.10	0.053
Нитрометан	0.38	0.023	0.16	0.07	0.030

Модифицирование поверхности кремнезема октильными группами приводит к значительному, более выраженному, чем в случае аренов, снижению величин адсорбции

молекул, способных к образованию прочной водородной связи (таблица IV.2.14). В качестве иллюстрации в таблице IV.2.14 приведены данные для нескольких соединений. Так, если на С8(II) алкилбензолы адсорбируются в 1.5-1.8 раз слабее, чем на исходном кремнеземе, то степень снижения констант Генри эфиров на этом образце достигает  $\approx 7-8$  раз. Такие данные служат еще одним подтверждением различной адсорбционной активности дополнительно образовавшихся гидроксидов и Si-OH групп поверхности носителя.

На ХМК с монослойным покрытием и октилкремнеземе с дополнительно силанизированным олигомерным привитым слоем, константы Генри кислородсодержащих соединений различаются незначительно (таблица IV.2.14). Причем этот факт наблюдается в широкой области температур (рисунок IV.2.23). Это является отражением близкой степени гидрофобности полученных покрытий. В то же время теплоты адсорбции диэтилового эфира и третичного спирта (таблица IV.2.15), молекул с одинаковой молярной массой и составом, на С8(I) намного, в среднем на 10 кДж/моль, ниже, чем на С8(III). Такие свойства обусловлены энтропийным фактором. На С8(I) величины  $\Delta S^\circ$  заметно больше, чем на С8(III). По-видимому, разветвленные цепи олигомерного слоя с привитым к ним триметилсиланом затрудняют проникновение этих молекул в модифицирующее покрытие и взаимодействие с остаточными силанольными группами на поверхности С8(III).

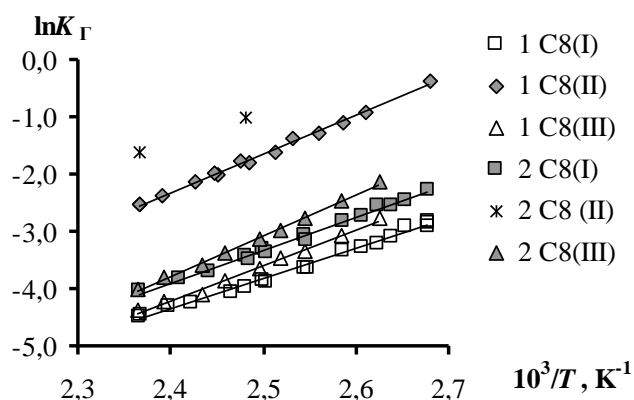


Рисунок IV.2.23 Зависимости  $\ln K_\Gamma$  от обратной температуры для диэтилового эфира (1) и 2-метилпропан-2-ола (2)

Ацетонитрил, как и нитрометан, взаимодействуют с поверхностью С8(III) много сильнее, чем с октилкремнеземом с монослойным покрытием (рисунок IV.2.24, таблица IV.2.14, IV.2.15). Причем в значениях констант Генри снижение энтропии адсорбции не компенсирует рост теплоты адсорбции на С8(III). Наиболее вероятным объяснением различий в адсорбционных свойствах образцов С8(I) и С8(III) представляется стерический механизм блокирования

остаточных силанольных групп монофункциональным силаном, в состав которого входят две дополнительные метильные группы у якорного атома кремния. Следует также учесть, что на поверхности С8(I) сформирован плотнейший монослой из октильных групп (таблица IV.2.12). В то время как часть непрореагировавших с октилтрихлорсиланом и  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$  активных ОН-групп образца С8(III) остается легко доступной для адсорбции молекул малых размеров, таких как, например, ацетонитрил.

Таблица IV.2.15 Теплоты ( $q$ , кДж/моль) и стандартные энтропии ( $-\Delta S^\circ$ , Дж/моль·К) адсорбции

Адсорбат	С8(I)		С8(III)	
	$q$	$-\Delta S^\circ$	$q$	$-\Delta S^\circ$
Диэтиловый эфир	44	150	51	165
2-Метилпропан-2-ол	47	154	59	182
Ацетонитрил	50	161	60	175

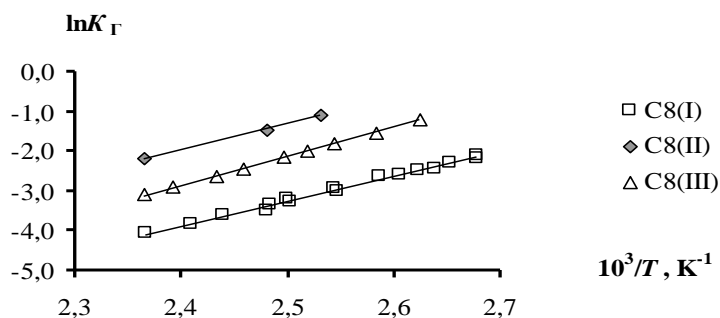


Рисунок IV.2.24 Зависимости  $\ln K_{\Gamma}$  от обратной температуры для ацетонитрила

Таблица IV.2.16. Вклады энергии специфических взаимодействий ( $-\Delta G^{sp}$ , кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции при 403 К

Адсорбат	SiO <sub>2</sub>	С8(I)	С8(II)	С8(III)	TMS
Бензол	5.1	1.5	3.3	1.5	2.3
Толуол	5.7	1.7	3.6	1.5	2.6
Этилбензол	5.7	1.5	3.5	1.4	2.5
Диэтиловый эфир	14.5	1.6	7.4	2.8	5.3
2-Метилпропан-2-ол	-	3.5	10.4	3.9	9.1
Этилацетат	17.7	3.4	10.1	4.6	8.2
Метилэтилкетон	18.2	4.6	11.4	6.9	9.3
Нитрометан	15	6.0	11.6	9.7	8.8
Ацетонитрил	18.1	7.4	13.5	11.9	11.1

Как и константа Генри (таблица IV.2.14), так и теплота адсорбции диэтилового эфира на образце С8(II) без дополнительной силанизации больше, чем на С8(III), и равна 56 кДж/моль, но меньше, чем на исходном носителе (60 кДж/моль). Несимметричность хроматографических пиков не позволила определить ГХА третичного спирта и ацетонитрила на С8(II). Для всех исследованных веществ адсорбция молекул и вклады специфического взаимодействия на этом октилкремнеземе заметно выше, чем на других ХМК (рисунок IV.2.23, IV.2.24, таблица IV.2.14, IV.2.16).

Достаточная химическая однородность и гидрофобность поверхности позволяет использовать адсорбент с олигомерным привитым слоем после дополнительной силанизации в ГХ высокополярных соединений, включая третичный бутанол, ацетонитрил и фенол (рисунок IV.2.25).

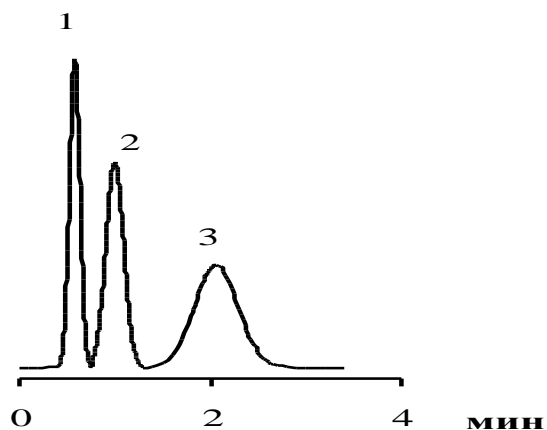


Рисунок IV.2.25 Хроматограмма 2-метилпропан-2-ола (1), ацетонитрила (2) и фенола (3) на октилкремнеземе с олигомерным привитым слоем и дополнительной силанизацией при 423 К. Колонка 110 x 0.3 см, F гелия = 17 мл/мин

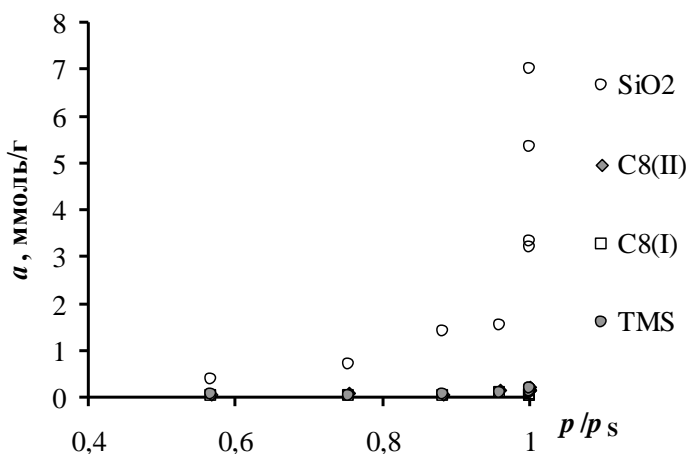


Рисунок IV.2.26 Изотермы адсорбции воды при  $295 \pm 1$  К

Примеры изотерм адсорбции воды, позволяющие получить представление о гидрофобности образцов, представлены на рисунке IV.2.26. Важно отметить, что при комнатной температуре и  $p/p_s \rightarrow 1$  адсорбция воды на всех ХМК в 30-60 раз меньше, чем на исходном носителе, и ниже  $4 \text{ мкмоль/м}^2$ , что не достигает величины, соответствующей заполнению условного монослоя [303]. Это говорит о высокой гидрофобности исследованных модифицированных поверхностей.

Анализ комплекса полученных данных по исследованию влияния модифицирования трифункциональными октилсиланами и фторалкилсиланами разного состава, концентрации и строения показал, что независимо от природы модификатора, адсорбция большинства исследованных соединений на всех образцах с привитыми трифункциональными группами выше, чем на аналогичных адсорбентах с привитыми монофункциональными группами. В то же время, адсорбция *n*-алканов на образце С8(II), в отличие от образцов с привитыми фторалкильными группами, достигает значений, наблюдаемых на исходном носителе. По-видимому, это связано в первую очередь с существенным вкладом дисперсионного взаимодействия с высокоплотным привитым октильным покрытием, а также с большим размером атома фтора по сравнению с атомом водорода, (ван-дер-ваальсовы радиусы равны 1.2 и 1.4 А, соответственно для Н и F [284]), который обеспечивает лучшее экранирование поверхности кремнезема и более низкую поверхностную энергию фторсодержащих материалов [285]. Несмотря на то, что для всех исследованных веществ вклады специфического взаимодействия на образце октилкремнезема С8(II) заметно выше, чем на других ХМК этой группы, они не достигают соответствующих значений, полученных на исходном кремнеземе, в то время как на образцах с привитыми линейными трифункциональными фторалкилсиланами роль специфических взаимодействий почти такая или выше, чем на исходном носителе. Этот результат подтверждает предположение о том, что модифицирование трифункциональными фторалкилсиланами приводит не только к образованию дополнительных гидроксильных групп, но и центров, появляющихся при взаимодействии этих или остаточных силанольных групп поверхности исходного носителя с полярным фрагментом  $^{-\delta}\text{CH}_2\text{-}^{\delta}\text{CF}_2\text{-}$  полифторалкильной привитой цепи. Стоит отметить, что блокировка данных силанольных групп при помощи дополнительной силанизации триметилсиланом на образце С8(II) приводит к получению инертных поверхностей, адсорбционные свойства которых по отношению ко многим соединениям, в том числе и способным к сильным специфическим взаимодействиям, приближаются к свойствам октилкремнезема с плотнейшим монослойным привитым слоем.

### IV.3 Пористая структура и смачиваемость мезопористых кремнезёмов

#### IV.3.1 Параметры пористой структуры

Изучение пористой структуры мезопористых твердых тел тесно связано с интерпретацией изотерм адсорбции с петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса (ККГ). Этот тип изотерм характерен для адсорбции в мезопорах. Интерпретируя такие зависимости адсорбции от относительного давления для различных адсорбатов, особенно изотермы адсорбции азота при 77 К, можно с приемлемой точностью оценить удельную поверхность (в области малых относительных давлений  $p/p_s$ ) и получить приблизительную характеристику распределения пор по размерам. Процесс изучения пористой структуры существенно усложняется при исследовании модифицированных поверхностей. Среди факторов, влияющих на адсорбционные и структурные свойства таких адсорбентов, кроме химического состава привитых групп, можно выделить длину привитых радикалов и плотность их прививки к поверхности кремнезёма [1]. При этом, важно отметить, что вопрос о влиянии параметров пористой структуры на свойства лиофобизованных поверхностей в литературе практически не освещен. Очевидно, что в этом случае весьма информативными оказываются адсорбционные методы.

*Таблица IV.3.1 Характеристики образцов (экспериментальное значение удельной поверхности ( $S_{уд}$ ,  $m^2/g$ ), величина удельной поверхности, рассчитанная по уравнению (13) (см. раздел III.2.2) ( $S_{уд}^*$ ,  $m^2/g$ ), концентрация привитых групп ( $N$ ,  $nm^{-2}$ ), константа уравнения БЭТ ( $C_{БЭТ}$ ), объем пор ( $V$ ,  $ml/g$ ), эффективный диаметр пор ( $d_p$ ,  $nm$ ))\*\**

Образец	$S_{уд}$	$S_{уд}^*$	$N$	$C_{БЭТ}$	$V$	$d_p$
SBA	387	395	-	167	0.89	8.3
SBA-F	294	330	0.76	35	0.64	7.2
SG	297	301	-	161	1.19	13.4
SG-F	249	239	1.3	27	0.84	11.6
SG-F(III)	246	213	2.1	27	0.73	11.2
SG-isoF(III)	239	225	2.7	26	0.77	11.6
ASG	101	100	-	127	0.77	20-40
ASG-F	100	93	1.1	42	0.75	20-40

\*\*Все текстурные характеристики рассчитаны по азоту.

В данном разделе рассмотрено влияние параметров пористой структуры на свойства поверхности лиофобизованных кремнезёмов по отношению к молекулам разной природы на основе данных по адсорбции азота, бензола и гексана образцами исходных и модифицированных полифторалкильными радикалами кремнезёмов (таблица IV.3.1).

При расчете  $S_{уд}$  методом БЭТ по адсорбции  $N_2$ , поверхность уменьшается при модифицировании SBA и SG в 1.3 и 1.2 раза соответственно, главным образом за счет массы привитого слоя в образце (таблица IV.3.1, IV.3.2) [2]. Определенную сложность представляет использование уравнения БЭТ, на основании данных по адсорбции  $C_6H_6$  для расчета удельной поверхности как для исходных, так и для модифицированных кремнезёмов. Одним из факторов, обуславливающих довольно широкий разброс величин  $\omega_m$  бензола, является наличие в его молекуле  $\pi$ -электронов, которые придают его адсорбции на кремнезёмах специфический характер, т.е. возникает зависимость  $\omega_m$  бензола от химии поверхности. Кроме этого неизвестно точное расположение молекул в плотном монослое на таких поверхностях. Так, по мнению авторов работы [304] поверхность SBA-15 является шероховатой, что может существенно повлиять на величину  $\omega_m$  бензола. Особенно большие отклонения от традиционных значений  $\omega_m$  (например,  $0.49 \text{ nm}^2$  [1]) наблюдаются при химическом модифицировании адсорбентов. Известно, что они возрастают по мере замещения гидроксильных групп [169]. Так, полученный результат для удельной поверхности по бензолу говорит о том, что значения  $\omega_m$  превышают их обычные значения (таблица IV.3.2). Это говорит о некорректности ее использования при расчете удельной поверхности методом БЭТ.

Таблица IV.3.2 Удельная поверхность ( $S_{уд}$ ,  $m^2/g$ ), определенная методом БЭТ по адсорбции азота и бензола для исследованных образцов

адсорбат	SBA	SBA-F	SG	SG-F	ASG	ASG-F	SG-F(III)	SG-isoF(III)
$N_2$	387	294	297	249	101	100	246	239
$S_{БЭТ}$	167	35	161	27	127	42	27	26
$R^2$	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998	0.999	0.999	0.999
$C_6H_6$	294	117	287	58	94	32	74	39
$S_{БЭТ}$	16	11	10	11	13	22	28	21
$R^2$	0.992	0.997	0.999	0.998	0.998	0.984	0.998	0.993

Отмеченные ранее особенности адсорбции в области малых и средних заполнений (см. раздел IV.1.2, IV.2.1), гораздо ярче проявляются в области капиллярно-конденсационного гистерезиса на поверхности олеофобных кремнезёмов для тонкопористых образцов. На рисунке IV.3.1-IV.3.3 представлены полные изотермы адсорбции-десорбции азота, гексана, бензола на исходных и модифицированных монофункциональным перфторгексилсиланом кремнезёмах SBA, SG и ASG. Понятно, что появление привитого слоя приводит к закономерному уменьшению объема пор  $V$ , а также эффективного (наиболее вероятного) диаметра пор, определенного по адсорбции  $N_2$  (таблица IV.3.1). В целом предельный объем пор,



заполняемых адсорбентом в модифицированном образце при  $p/p_s \rightarrow 1$ , незначительно зависит от природы молекул (таблица IV.3.3), т.е. выполняется правило Гурвича [169]. Однако, в случае широкопористого аэросилогеля изменения в текстурных параметрах при модифицировании почти незаметны (кроме сравнительно небольшого падения общего объема пор таблица IV.3.3, IV.3.4). Объем адсорбированного при соответствующем давлении вещества в жидком состоянии и общий объем пор образца рассчитывали следующим образом [182, 275]:

$$V_{пор} = a \cdot V_m$$

$$V_{пор}^{общ} = a_{max} \cdot V_m,$$

где  $V_m$  – мольный объем жидкого адсорбата,  $a_{max}$  – количество вещества (ммоль/г), адсорбированного при насыщении адсорбента парами жидкости.

Таблица IV.3.3 Общий объем пор  $V_{пор}^{общ}$  мл/г, по азоту, бензолу и гексану

Адсорбат	SBA	SBA-F	SG	SG-F	SG-F(III)	SG-isoF	ASG	ASG-F
N <sub>2</sub>	0.89	0.64	1.19	0.84	0.73	0.77	0.77	0.75
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.89	0.55	1.18	0.82	0.59	0.68	1.30	1.07
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.91	0.56	1.18	0.80	0.69	0.68	1.30	1.15

Таблица IV.3.4 Отношение общих объемов пор на ХМК и исходных носителях для гексана, бензола и азота:  $V_{пор}^{общ}(ХМК)/V_{пор}^{общ}(SiO_2)$

Адсорбат	SBA-F	ASG-F	SG-F	SG-F(III)	SG-isoF(III)
N <sub>2</sub>	0.7	0.9	0.7	0.6	0.7
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.6	0.8	0.7	0.5	0.6
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.6	0.9	0.7	0.6	0.6

Необходимо подчеркнуть, что для определения величин адсорбции в области капиллярно-конденсационного гистерезиса и суммарного объема пор мезопористых адсорбентов требуется длительное время для установления адсорбционного равновесия [182], достигающее в некоторых адсорбционных системах, особенно таких, как широкопористые кремнеземы, 10 и более часов. Стандартная методика исследования с помощью автоматизированных сорбтометров обычно ограничивает такую возможность [305]. Поэтому общий объем пор ASG и ASG-F, определенный по азоту, оказался значительно меньше (0.77 и 0.75 мл/г соответственно), чем измеренный по гексану или бензолу (таблица IV.3.3) рутинным адсорбционно-статическим весовым методом, когда установление адсорбционного равновесия для каждой точки в области  $p/p_s \rightarrow 1$  занимало не менее 10-14 часов.

В процессе адсорбционных исследованиях обнаруживается, что влияние

модифицирования перфторгексилсиланами проявляется во всей области изменений относительного давления, в большей степени для образцов на основе SG и SBA (рисунки IV.3.1, IV.3.2). Вследствие уменьшения  $V$  при модифицировании обе ветви петли капиллярно-конденсационного гистерезиса (ККГ) для  $N_2$  на ХМК располагаются ниже, чем на исходном носителе (рисунок IV.3.1, IV.3.2). При этом область ККГ изменяется достаточно слабо и остается в пределах величин  $p/p_s$ , близких к исходным образцам, практически не испытывая влияния природы поверхности. В отличие от  $N_2$ , для УВ наблюдается резкое смещение изотерм адсорбции на модифицированных образцах в область более высоких, по сравнению с исходным носителем, величин  $p/p_s$  (рисунок IV.3.1, IV.3.2).

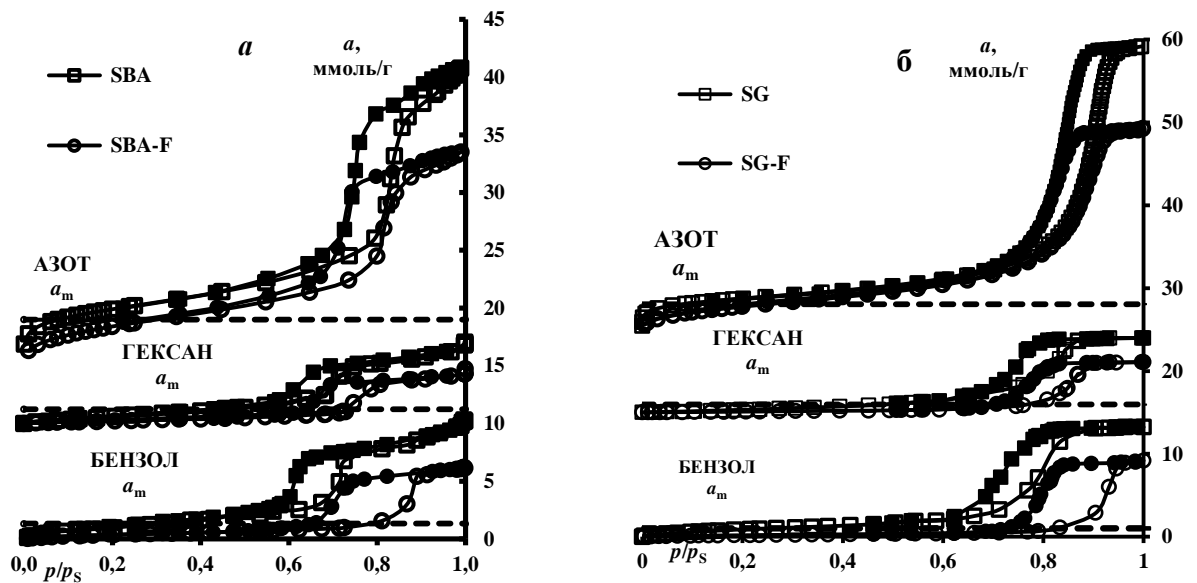


Рисунок IV.3.1 Полные изотермы адсорбции паров азота при 77 К, гексана при 298 К, бензола при 298 К на исходных (квадраты) и модифицированных (кружки) кремнеземах SBA (а) и SG (б), где  $a_m$  - расчетная емкость монослоя. Черные точки - десорбция. Масштаб оси ординат смещен на 10 и 15 ммоль/г (а) и на 15 и 25 ммоль/г (б)

Смещение кривых ККГ на ХМК настолько велико, что кривые десорбции лежат вблизи или правее, чем кривые адсорбции на исходном кремнеземе. Заполнение монослоя  $a_m$  (ммоль/г), рассчитанного с учетом размера молекул с помощью  $S_{уд}$  для исходного носителя ( $a_m = S_{уд}/\omega \cdot N_A$ , где  $\omega$  - площадки молекул (таблица IV.3.5),  $N_A$  - число Авогадро), при адсорбции углеводородов на ХМК не происходит вплоть до  $p/p_s = 0.7-0.8$ . Эти факты говорят о существенном снижении поверхностной энергии и смачиваемости фторсодержащих покрытий [306]. Поскольку, как известно из литературы [307], критическое поверхностное натяжение фторированных монослойных поверхностей находится в интервале  $\approx 10-15$  мН/м, а поверхностное натяжение жидкого азота значительно ниже, чем соответствующие значения для молекул углеводородов (таблица IV.3.5), можно предположить, что азот полностью смачивает модифицированную поверхность (контактный угол равен нулю).

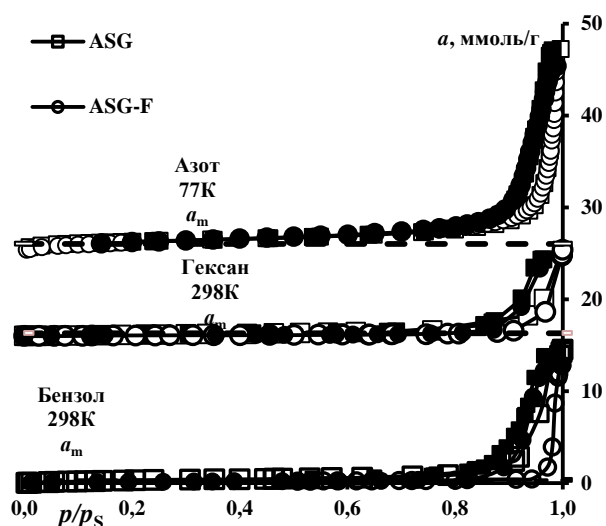


Рисунок IV.3.2 Полные изотермы адсорбции паров азота при 77 К, гексана при 298 К, бензола при 298 К на исходном (квадраты) и модифицированном (кружки) силохроме ASG, где  $a_m$  - расчетная емкость монослоя. Черные точки - десорбция. Масштаб оси ординат смещен на 16 и 25 ммоль/г

Таблица IV.3.5 Используемые параметры адсорбатов и температура измерения изотерм адсорбции ( $p_0$ ,  $\omega_m$ ,  $V_m$ ,  $\sigma$ ,  $T$ )

Адсорбат	$p_0$ , мм рт. ст.	$\omega_m$ , нм <sup>2</sup>	$V_m$ , мл/моль	$\sigma$ , мН/м	$T$ , К	$\sigma \cdot V_m / RT$ , нм
Азот	760	0.162	34.7	8.88	77	0.48
Бензол	95.2	0.49	89.3	28.18	298.15	1.015
Гексан	150	0.52	131.3	17.91	298.15	0.949

Таким образом, смещение зависит от природы молекул адсорбатов. Так, у гексана оно заметно меньше, чем у бензола, а при адсорбции азота практически отсутствует и в целом коррелирует с поверхностным натяжением этих адсорбатов:  $\sigma_{N_2} < \sigma_{C_6H_{14}} < \sigma_{C_6H_6}$ , и, следовательно, со снижением смачиваемости фторсодержащей поверхности в этом ряду. Также, стоит отметить, что в этом ряду лиофобизованных образцов нет строгой зависимости смещения петель ККГ от плотности прививки в изученном интервале ее величин, а порядок их расположения определяется размером пор кремнезёмов.

На рисунке IV.3.3-IV.3.7 представлены полные изотермы адсорбции паров азота, гексана и бензола на исходном и модифицированных трифункциональными силанами разного строения силикагелях. При адсорбции молекул азота смещение петель ККГ на кремнеземах с трифункциональными модификаторами не просматривается (рисунок IV.3.3). В то же время, как и в случае образцов SBA-F, SG-F, ASG-F, при адсорбции молекул УВ на SG-F(III) и SG-isoF(III) наблюдается явный сдвиг петель ККГ относительно исходных образцов вдоль оси давлений, который находится в соответствии с поверхностным натяжением этих адсорбатов

(рисунок IV.3.4-IV.3.7, таблица IV.3.5).

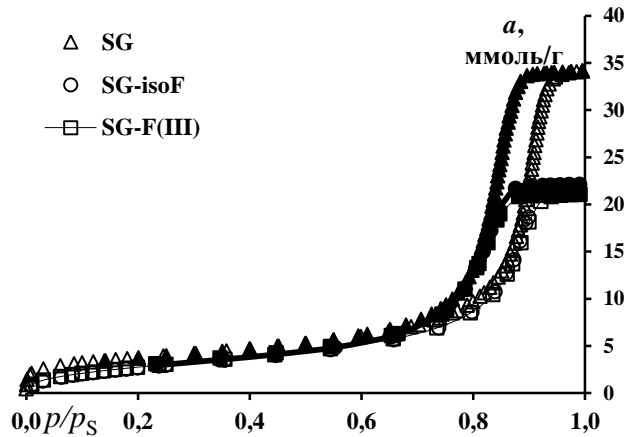


Рисунок IV.3.3 Полные изотермы адсорбции паров азота на исходном (треугольники) и модифицированных (кружки и квадраты) образцах силикагеля при 77 К. Черные точки - десорбция

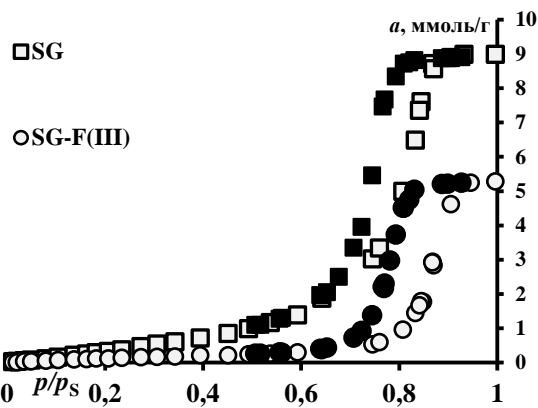


Рисунок IV.3.4 Полные изотермы адсорбции паров гексана на исходном (квадраты) и модифицированном (кружки) образце силикагеля при 298 К. Черные точки - десорбция

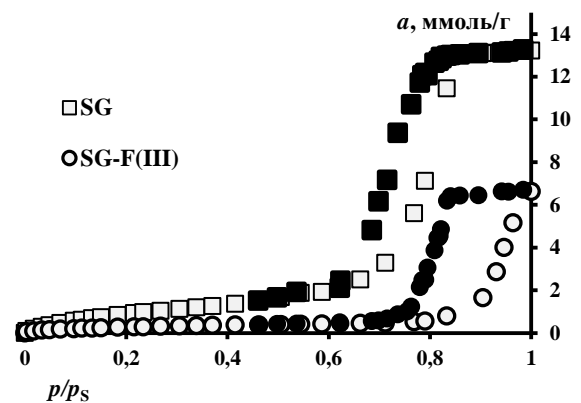


Рисунок IV.3.5 Полные изотермы адсорбции паров бензола на исходном (квадраты) и модифицированном (кружки) образце силикагеля при 298 К. Черные точки - десорбция

При сопоставлении данных для силикагелей обнаруживается, что при переходе от образца с монофункциональным модификатором к образцам с трифункциональными модификаторами общее заполнение объема пор бензолом и гексаном снижается (таблица IV.3.3, IV.3.4). Вероятно, это может быть связано как с уменьшением концентрации привитых групп на SG-F, по сравнению с SG-F(III) и SG-isoF(III) (таблица IV.3.1), так и с появлением центров новой природы при модифицировании трифункциональными модификаторами (см. раздел IV.2), которые, в свою очередь, могут изменять структуру привитого слоя, приводя, в результате, к большей степени экранирования поверхности кремнезема за счет создания новых связей в структуре привитого слоя.

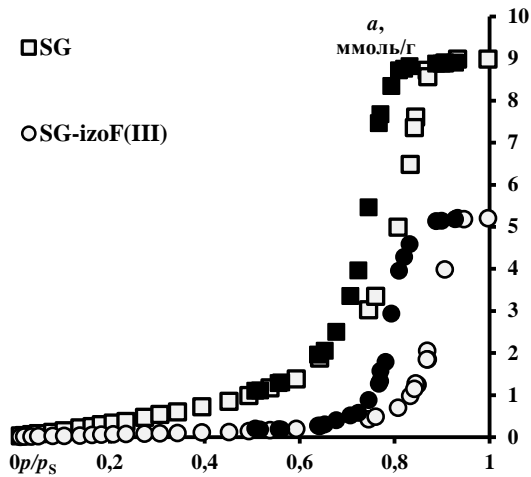


Рисунок IV.3.6 Полные изотермы адсорбции паров гексана на исходном (квадраты) и модифицированном (кружки) образце силикагеля при 298 К. Черные точки - десорбция

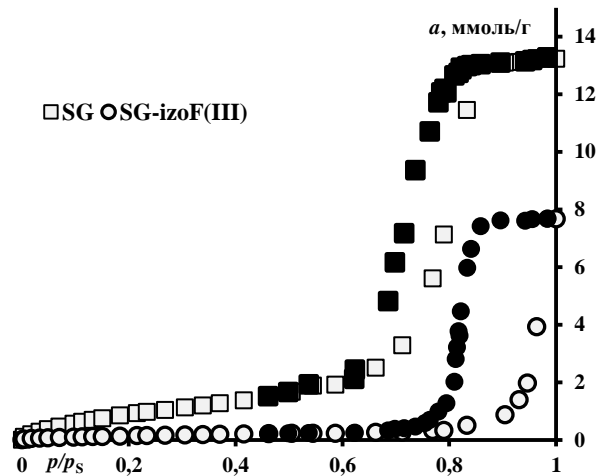


Рисунок IV.3.7 Полные изотермы адсорбции паров бензола на исходном (квадраты) и модифицированном (кружки) образце силикагеля при 298 К. Черные точки - десорбция.

Традиционно лиофобность материалов характеризуют краевыми углами смачивания  $\theta$ , измеренными для различных жидкостей на плоских поверхностях. В работе выполнена оценка  $\theta$  на основе кривых десорбции, полученных для мезопористых кремнезёмов с монофункциональным перфторгексилсиланом SBA-F и SG-F. Использовали простую модель, которая чаще всего служит основой расчетов распределения пор по размерам, - уравнение Кельвина для цилиндрических пор [275, 308]:

$$d_{\text{пор}} = \frac{4 \cdot \sigma \cdot V_m}{RT \cdot \ln(p_s / p)} \quad (1)$$

где  $d_m$  – диаметр полусферического мениска,  $\sigma$ , мН/м и  $V_m$ , мл/моль – поверхностное натяжение и мольный объем жидкого адсорбата соответственно,  $R$  - газовая постоянная,  $T$  – температура системы,  $p/p_s$  - относительное давление пара жидкости. Соотношение между диаметром мениска  $d_m$ , диаметром кор  $d_c$ , толщиной адсорбционной пленки  $\tau$  и диаметром пор  $d_p$  следует из рисунка IV.3.8:  $d_c = d_m \cdot \cos\theta$ , где  $\theta$  - угол смачивания. При полном смачивании  $\theta = 0$ ,  $\cos\theta = 1$  и  $d_c = d_m$  и  $d_p = d_c + 2\tau$ , при неполном смачивании  $0 < \cos\theta < 1$  и  $d_c = d_m \cdot \cos\theta$ . Принимали, что при адсорбции  $N_2$  на мезопористых адсорбентах, а также бензола и гексана на исходных образцах  $\cos\theta = 1$ , т.е. для расчета  $d_c$  использовали уравнение (1). По этому же уравнению рассчитывали диаметры мениска  $d_m$  из десорбционной ветви изотермы адсорбции бензола и гексана на SBA-F и SG-F..

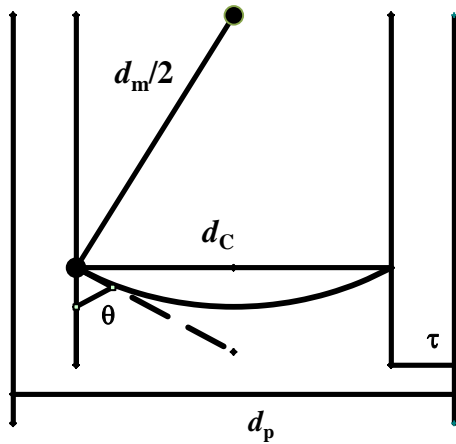


Рисунок IV.3.8 Сечение цилиндрической поры с адсорбатом.  $d_c$  - диаметр коры,  $d_m$  - диаметр мениска,  $d_p$  - диаметр поры,  $\theta$  - краевой угол смачивания,  $\tau$  - толщина адсорбционной пленки

(рисунок IV.3.10, IV.3.11). Использовали приближение, что изменение экспериментального объема  $dV_a$  при десорбции пропорционально изменению объема кор  $dV_c$  или пор  $dV_p$ :  $dV_a \approx dV_p \approx dV_c$ . Целесообразность такого приближения обусловлена проблемами в достаточно надежной оценке толщины слоя  $\tau$  для разных адсорбатов на разных по природе поверхностях, величина которой необходима для расчета  $dV_c$  из  $dV_a$ , а затем  $dV_p$  [169]. Кроме этого, узкое распределение пор по размерам на исследованных образцах (рисунок IV.3.12) и, следовательно, весьма крутой подъем  $a$  (или  $V_a$ ) в небольшой области изменений  $p/p_s$  позволяет предположить, что небольшие изменения  $\tau$  в этой области  $p/p_s$  незначительно скажутся на результатах расчета.

Для этого строили соответствующие структурные кривые ( $V_a = f(d)$ , где  $d$  -  $d_m$ ,  $d_c$  или  $d_p$ ) (рисунок IV.3.9), не принимая во внимания различия между объемом пор и объемом адсорбированного вещества. Затем в программе OriginPro 6.1 находили производные  $\left(\frac{dV_a}{d(d)}\right)$  и строили дифференциальные кривые распределения пор по величинам их диаметров, т.е.  $\left(\frac{dV_a}{d(d)}\right) = f(d)$ , далее определяли максимум на кривой и эффективные значения диаметров  $d_{(н.в.)}$

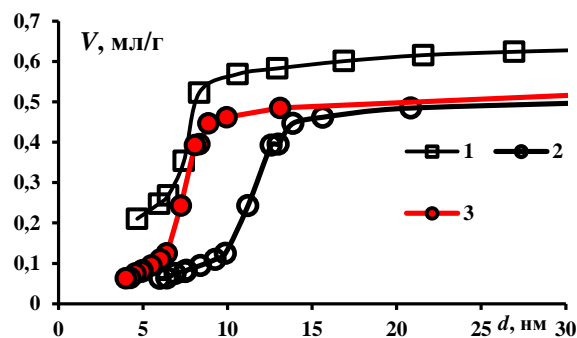


Рисунок IV.3.9 Структурные кривые распределения пор по их диаметрам по бензолу при 298 K и азоту при 77 K на SBA-F. (1) -  $d_p$  по  $N_2$  (77 K), (2) -  $d_m$  по бензолу (298 K), (3) - расчет  $d_p$  из  $d_m$  по бензолу при  $\cos \theta = 0.6$ .

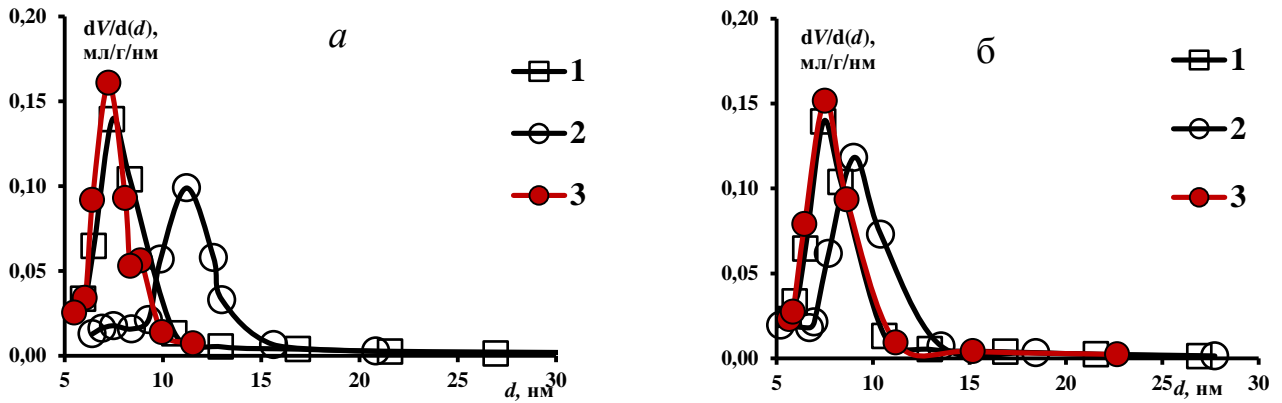


Рис. IV.3.10 Дифференциальные кривые распределения диаметров пор по размерам на SBA-F: (1) –  $d_p$  по  $N_2$  (77 K), (2) –  $d_m$  по бензолу (а) или гексану (б) (298 K), (3) – расчет  $d_p$  из  $d_m$  по бензолу при  $\cos\theta = 0.6$  (а) и по гексану при  $\cos\theta = 0.75$  (б) ( $d_c = d_m \cdot \cos\theta$ ,  $d_p = d_c + 2\tau$ , где  $\tau$  для ASG-F)

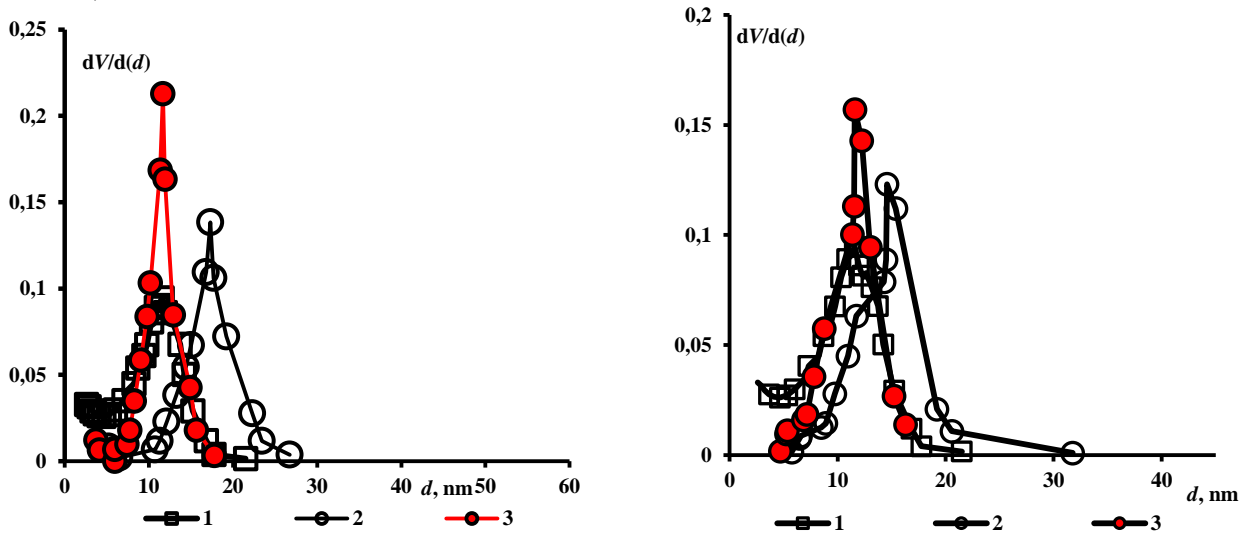


Рис. IV.3.11 Дифференциальные кривые распределения диаметров пор по размерам на SG-F: (1) –  $d_p$  по  $N_2$  (77 K), (2) –  $d_m$  по бензолу (а) или гексану (б) (298 K), (3) – расчет  $d_p$  из  $d_m$  по бензолу при  $\cos\theta = 0.64$  (а) и по гексану при  $\cos\theta = 0.75$  (б) ( $d_c = d_m \cdot \cos\theta$ ,  $d_p = d_c + 2\tau$ , где  $\tau$  для ASG-F)

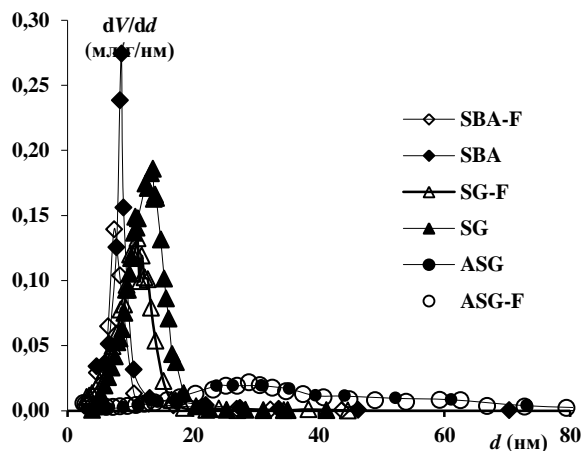


Рисунок IV.3.12 Дифференциальные кривые распределения пор по их диаметрам ( $d_p$ ) по азоту при 77 K на исходных и модифицированных кремнеземах

### IV.3.2 Толщина адсорбционной пленки

Для проведения расчета параметров пористой структуры адсорбентов, таких как эффективный размер пор и распределение пор по размерам, на основе полученных изотерм адсорбции-десорбции молекул азота, бензола и гексана в области ККГ необходим учет вклада полимолекулярной адсорбции, который оценивают как изменение толщины адсорбционной пленки  $\tau$  (нм) при разных относительных давлениях  $p/p_s$  [169, 308, 309].

Программное обеспечение сорботметра использует для расчета толщины адсорбционной пленки  $\tau$  (нм), необходимой при оценке диаметра пор, известное как уравнение Гаркинса и Юры [308]:

для азота в форме:

$$\tau = 10^{-1} \sqrt{\frac{13.99}{0.034 - \log p / p_0}} \quad (2)$$

а в случае адсорбции бензола можно использовать уравнение [309]:

$$\tau = 10^{-1} \sqrt{\frac{5.924}{-0.0156 - \log p / p_0}} \quad (3)$$

Кроме этого, для определения  $\tau$  использовали стандартные изотермы адсорбции на непористом гидроксिलированном кремнеземе для адсорбции азота [169, 308] и данные для бензола [308]. Однако следует отметить, что для модифицированных образцов SBA-F и SG-F открытым остается вопрос о возможности использовать для оценки  $\tau$  уравнения (2) и (3), как и данные, приведенные в [169, 308]. Достаточно затруднительно отыскать стандартные изотермы адсорбции гексана на непористом кремнеземе. Поэтому мы в качестве опорных данных для оценки  $\tau$  по известному уравнению  $\tau = V_m \cdot a / s_{sp}$  [308], где  $s_{sp}$  – удельная поверхность образца по азоту, использовали величины адсорбции трех исследованных молекул на широкопористом кремнеземе ASG и модифицированном образце на его основе ASG-F. Выбор обусловлен тем, что эти образцы детально исследованы в работе с применением комплекса физико-химических методов, по концентрации привитых групп (таких же, как у SBA-F I и SG-F) ASG-F занимает промежуточное положение, широкие поры (по бензолу  $\approx 50$  нм) обеспечивают то, что основание ККГ для бензола и гексана находится при  $p/p_s \geq 0.8$  (рисунок IV.3.2). Кроме этого, различия в величинах адсорбции азота на единицу поверхности на исходных кремнеземах, как и на модифицированных адсорбентах, в области заполнения равной  $\approx 1.5$  монослоем при  $p/p_s \approx 0.35$  незначительны (рисунок IV.1.16). Следовательно, влиянием химической природы поверхности после заполнения монослоя можно пренебречь. На рисунке IV.3.13 представлены зависимости толщины адсорбционной пленки  $\tau$  от относительного давления пара  $p/p_s$  на ASG и ASG-F для азота, бензола и гексана,  $\tau$ , рассчитанные по уравнениям (2) и (3) для азота и бензола



соответственно, а также  $\tau$ , соответствующие литературным данным на непористом гидроксильном кремнеземе для азота [169, 308] и бензола [308].

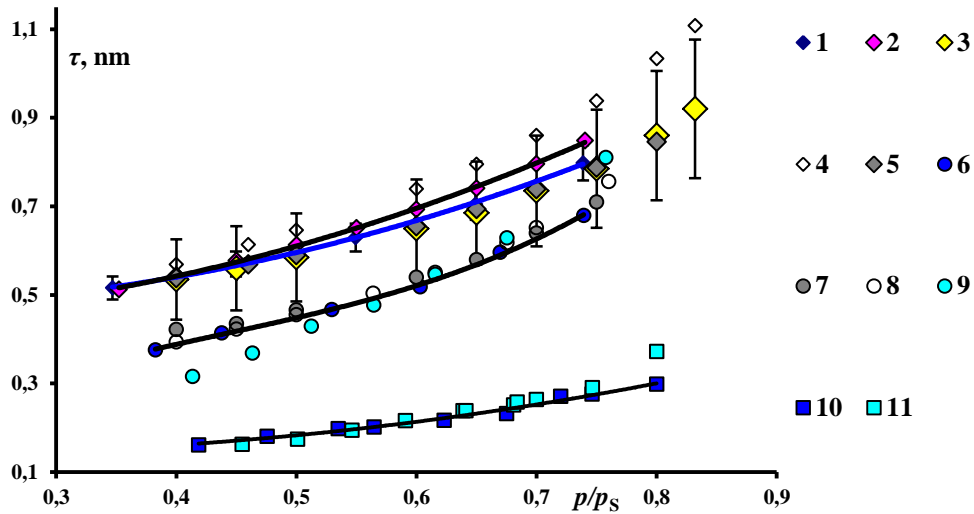


Рисунок IV.3.13 Зависимость толщины адсорбционной пленки  $\tau$  от относительного давления пара  $p/p_s$ :

- для азота на: ASG (1), ASG-F (2), непористом гидроксильном кремнеземе (3) [169],  $\tau$ , рассчитанные по уравнению (2) (4), непористом гидроксильном кремнеземе (5) [308];
- для бензола на: ASG (6), ASG-F (10), непористом гидроксильном кремнеземе (7) [308],  $\tau$ , рассчитанные по уравнению (3) (8);
- для гексана на: ASG (9), ASG-F (11)

Рассчитанные по уравнениям (2) и (3) значения  $\tau$  и экспериментальные данные для стандартных изотерм адсорбции  $N_2$  и  $C_6H_6$  на непористом гидроксильном кремнеземе [169, 308], для азота на ASG и ASG-F, а также для бензола на ASG неплохо согласуются. В области  $p/p_s$  0.5-0.75 отличие в данных для гексана, полученных на ASG с рассчитанными по уравнению (3) составляет менее 7%. В целом, можно принять, что 1) для оценки  $\tau$  азота на SBA-F и SG-F можно использовать уравнение (2) или литературные данные, приведенные для гидроксильного кремнезема; 2) для оценки  $\tau$  гексана на SBA и SG можно использовать уравнение (3), которое рекомендовано для бензола. Однако при адсорбции углеводородов на ASG-F наблюдается иная картина. Для углеводородов  $\tau$  на ASG-F много ниже и в области, соответствующей ККГ на фторкремнеземах SBA-F и SG-F, составляют не более 0.33 нм (рисунок IV.3.13). Это меньше толщины одного слоя для молекул бензола (0.37 нм) или гексана (0.4 нм) [284, 308]. Учитывая близкие значения  $\tau$  для углеводородов в области основания ККГ на SBA-F или на SG-F и на ASG-F, можно предположить, что сплошная адсорбционная пленка

на перфторгексильных слоях не образуется, и это проявляется в ухудшении смачивания (понижении  $\cos\theta$ ) поверхности молекулами углеводородов.

### IV.3.3 Угол смачивания

Поскольку угол смачивания углеводородами пористых материалов либо неизвестен, либо сложен для точного определения, а наблюдаемый сдвиг петель ККГ очевидно связан с его изменением результаты расчетов диаметров, характеризующих поры, в приближении, что объем заполненных пор равен объему адсорбированной жидкости (в мл/г) при данном  $p/p_s$ , показывают, что наиболее вероятные Кельвиновские диаметры ( $d_m$ ), рассчитанные из изотерм адсорбции бензола и гексана на SBA-F и SG-F по уравнению (1), много больше, чем диаметры пор  $d_p$ , полученные из изотерм адсорбции  $N_2$  на SBA-F и SG-F (таблица IV.3.6), и больше  $d_p$  (адсорбат-бензол) или почти равны  $d_p$  (адсорбат-гексан), рассчитанным на исходных адсорбентах (таблица IV.3.7).

Таблица IV.3.6 Значения диаметров пор ( $d_p$ , нм), значения толщин адсорбционных пленок при наиболее вероятных диаметрах ( $\tau$ , нм) для азота, бензола и гексана и соответствующие значения относительного давления ( $p/p_s$ )

$d_p$	SBA	SBA-F	SG	SG-F
$N_2$	8.3	7.2	13.4	11.6
$C_6H_6$	9.0	-	12.6	-
$C_6H_{12}$	8.8	-	14.4	-
$\tau$	SBA	SBA-F	SG	SG-F
$N_2$	0.79	0.76	1.20	1.06
$C_6H_6$	0.50	0.23	0.65	0.29
$C_6H_{12}$	0.55	0.25	0.73	0.33
$p/p_s$	SBA	SBA-F	SG	SG-F
$N_2$	0.64	0.64	0.87	0.81
$C_6H_6$	0.56	0.61	0.69	0.79
$C_6H_{12}$	0.61	0.65	0.75	0.77

Данный результат говорит о том, что гексан и бензол не полностью смачивают модифицированную поверхность. При оценке угла смачивания, учитывали, что, в отличие от углеводородов, азот хорошо смачивает модифицированную поверхность мезопористых модифицированных адсорбентов [307]. Следует отметить, что рассчитанные нами  $d_p$  по  $N_2$  для SBA, SBA-F и SG, SG-F (таблица IV.3.8) хорошо согласуются с данными по адсорбции азота, полученными на сорбтометре ASAP-2020 с программным обеспечением на основе модели

Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ) [169].

Таблица IV.3.7 Диаметры пор ( $d_p$ , нм), диаметры мениска ( $d_m$ , нм), рассчитанные из изотерм адсорбции азота, бензола и гексана

	Адсорбат	SBA	SBA-F	SG	SG-F
$d_p$	Азот	8.3	7.2	13.4	11.6
	Бензол	9.0	-	12.6	-
	Гексан	8.8	-	14.4	-
$d_m$	Бензол	-	11.2	-	17.3
	Гексан	-	9.0	-	14.6

Таблица IV.3.8 Значения диаметров пор ( $d_p$ , нм) для азота на мезопористых кремнеземах

Адсорбат	SBA	SBA-F	SG	SG-F
N <sub>2</sub>	8.3	7.2	13.4	11.6
N <sub>2</sub> *	8.3*	7.5*	13.0*	11.3*

\*данные, полученные на сорбтометре ASAP-2020 с программным обеспечением на основе модели Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ) [169] предоставлены А.Ю. Фадеевым

Для приближенной оценки  $\cos\theta$  использовали обычное уравнение:  $\cos\theta = d_c/d_m$ , для чего необходимо определить  $d_c$ . Использовали несколько вариантов расчета. Например, для системы бензол/гексан и SBA-F расчеты проводили следующим образом:

1) Принимали, что размер кор  $d_c$  SBA-F по бензолу/гексану равен  $d_c$  SBA по бензолу/гексану, так как считали, что  $d_p$  (SBA) >  $d_p$  (SBA-F),  $\tau$  (SBA) >  $\tau$  (SBA-F). Следовательно,  $d_p$  SBA-F (по бензолу/гексану) =  $d_c$  SBA (по бензолу/гексану) + 2 $\tau$  (здесь и далее  $\tau$  находили из данных для системы бензол или гексан и опорный адсорбент ASG-F (таблица IV.3.6, IV.3.7, рисунок IV.3.13)).

2) Считали, что неизвестный диаметр пор SBA-F по бензолу/гексану равен  $d_p$  SBA-F по азоту, отсюда  $d_c$  SBA-F (по C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) =  $d_p$  SBA-F (по N<sub>2</sub>) - 2 $\tau$ ,

3) Диаметр пор  $d_p^*$  (по бензолу или гексану на SBA-F) оценивали по уравнению

$$\frac{V_{\Sigma}(SBA)}{V_{\Sigma}(SBA - C6F13)} = \left( \frac{d_p(SBA)}{d_p(SBA - C6F13)} \right)^2, \text{ в приближении, что «длина» цилиндрического}$$

капилляра не меняется после модифицирования, а зависит только от эффективного (и постоянного для каждого образца) размера пор. При этом, использовали экспериментальные значения суммарных объемов по бензолу/гексану (для SBA-F рассчитаны на 1 г SBA в образце [2]) и рассчитанные значения  $d_p$  (по бензолу или гексану на SBA), следовательно  $d_c$  SBA-F (по

$$C_6H_6/C_6H_{14}) = d_p^* - 2\tau.$$

4) Диаметр пор  $d_p^{**}$  (по бензолу или гексану на SBA-F) оценивали по уравнению  $d_p^{**} = 4V_{\Sigma}/S_{уд}$ , где  $V_{\Sigma}$  для SBA-F (по  $C_6H_6/C_6H_{14}$ ) рассчитывали по уравнению  $V_{\Sigma} = a_{max} \cdot V_m$ , а  $S_{уд}$  для SBA-F определяли по адсорбции азота, отсюда  $d_c$  SBA-F (по  $C_6H_6/C_6H_{14}$ ) =  $d_p^{**} - 2\tau$ .

Аналогичные варианты расчетов для определения  $d_c$  были использованы и для системы бензол/гексан и SG-F.

Таблица IV.3.9 Значения  $\cos\theta$  для бензола на исследованных образцах

№ расчета	SBA-F	SG-F
1)	0.71	0.65
2)	0.60	0.64
3)	0.65	0.65
4)	0.63	0.73

Таблица IV.3.10 Значения  $\cos\theta$  для гексана на исследованных образцах

№ расчета	SBA-F	SG-F
1)	0.86	0.89
2)	0.75	0.75
3)	0.79	0.87
4)	0.79	0.84

Таблица IV.3.11 Экспериментальные значения  $\cos\theta_{(нат/отт)}$  и  $\theta_{(нат/отт)}$  для бензола и гексана, полученные методом сидячей капли на модифицированной перфторгексилсиланом кремниевой (F/Si) пластинке

	Бензол	Гексан
$\cos\theta_{(нат/отт)}^*$	0.55/0.57*	0.87/0.91*
$\theta_{(нат/отт)}^*$	57/55*	30/24*

\*данные предоставлены А.Ю. Фадеевым

При сопоставлении полученных данных на исследованных образцах SBA-F, SG-F, видно, что различия в  $\cos\theta$  и  $\theta$  невелики (таблица IV.3.9, IV.3.10, П.IV.3.1, П.IV.3.2), в отличие от адсорбционных данных, полученных на этих образцах адсорбционно-статическим и ГХ методами (см. раздел IV.1, IV.2). В свою очередь, данный результат, подтверждает предположение о том, что метод определения  $\cos\theta$  является «наиболее поверхностным» из всех известных методов исследования поверхности, так как полученная информация характеризует самую периферийную часть привитого слоя толщиной всего в несколько ангстрем. Как и следовало ожидать, увеличение поверхностного натяжения адсорбата способствует увеличению

краевого угла смачивания. Так,  $\cos\theta$ , вычисленный из изотерм адсорбции гексана, превышает соответствующее значение для бензола.

Используя рассчитанные из изотерм адсорбции  $N_2$ , значения  $\cos\theta$  для бензола или гексана (так, для примера, использовали значения  $\cos\theta$ , полученные из второго варианта расчета:  $\cos\theta = 0.6, 0.64$  для системы бензол - SBA-F, SG-F и  $\cos\theta = 0.75$  для системы гексан - SBA-F, SG-F), с помощью дифференциальных кривых для  $d_m$  нашли  $d_c$ , а затем  $d_p$ . На рисунках IV.3.10, IV.3.11 представлены данные на SBA-F и SG-F, из которых следует, что полученные значения  $\cos\theta$  дают возможность рассчитать кривые распределения пор по размерам, описывающие «экспериментальные» данные на SBA-F по  $N_2$  с приемлемой точностью.

Представленные подходы расчета косинуса угла смачивания приводят к близким результатам и неплохо согласуются со значениями, полученными методом сидящей капли на модифицированной тем же силаном кремниевой пластинке (F/Si) (таблица IV.3.11). Как показано выше (рисунок IV.1.18), адсорбция воды на фторкремнеземах незначительна, а ККГ не отмечается, что обусловлено несмачиваемостью поверхности пор этим жидким адсорбатом ( $\sigma \approx 72$  мН/м,  $\theta > 90^\circ$ ).

Полученные результаты позволяют дать полуколичественную или, по меньшей мере, качественную интерпретацию экспериментальных фактов, т.е. особенностей капиллярных явлений в лиофобных порах, что важно как для практического применения фторсодержащих поверхностей, так и развития теоретических вопросов адсорбции.

## У ВВЫВВВВВ

1. Установлено, что в группе исходных носителей с разными параметрами пористой структуры наименьший размер пор у SBA служит основной причиной роста термодинамических характеристик адсорбции.
2. Показано, что модифицирование поверхности кремнезёмов приводит к снижению величин адсорбции. Уменьшение концентрации привитых групп усиливает влияние немодифицированной поверхности кремнезёмов на адсорбцию молекул разной природы, а для широкопористых кремнезёмов сокращение длины привитой цепи уменьшает вклад латеральных взаимодействий с привитым слоем.
3. Обнаружено, что поверхность кремнезёмов, модифицированных полифторорганическими соединениями, обладает редким набором свойств, в частности, высокогидрофобных и сравнительно низкоэнергетических, но при этом достаточно полярных по отношению к органическим соединениям, что ярко проявляется при исследовании образцов с трифункциональными модификаторами в условиях ГХ, т.е. в области предельно малых заполнений. Важным фактором, определяющим характер взаимодействий и их соотношение, является распределение электронной плотности в привитых радикалах, зависящее от их структуры.
4. Образование октильного привитого слоя с помощью трифункционального силана позволяет получать поверхности со сравнительно высокой энергией дисперсионных взаимодействий. Однако дополнительной силанизацией в отношении большинства исследованных веществ, включая воду, достигаются достаточно высокие экранирующие свойства, присущие плотнейшему покрытию, сформированному с помощью монофункционального модификатора.
5. Установлено, что в отличие от гексана и бензола, наблюдается незначительное влияние природы модификатора и его концентрации на адсорбцию азота. Предложены подходы к оценке углов смачивания для углеводородов на полифторалкильных поверхностях, которые приводят к объяснению нетривиальных зависимостей, связанных с влиянием модифицирования на свойства кремнезёмов в области капиллярно-конденсационного процесса в лиофобных порах.
6. Использование фторалкильных модификаторов при лиофобизации кремнезёмов приводит к получению супергидрофобных поверхностей. При этом различия в плотности прививки модификаторов, длине фторалкильной цепи, а также пористая структура носителя незначительно влияют на эти свойства материалов.

## VI Список литературы

1. А.В. Киселев. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк. 1986. 360 с.
2. Под ред. Г.В. Лисичкина. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит. 2003. 592 с.
3. A. Hozumi, B. Kim, T. J. McCarthy. Hydrophobicity of Perfluoroalkyl Isocyanate Monolayers on Oxidized Aluminum Surfaces. // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 12. P. 6834–6840.
4. A. Vilcnik, I. Jerman, B. Orel. Structural Properties and Antibacterial Effects of Hydrophobic and Oleophobic Sol-Gel Coatings for Cotton Fabrics. // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 10. P. 5869–5880.
5. M. Minglin, M. Randal. Superhydrophobic surfaces. // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2006. V. 11. P. 193–202.
6. A. Voelkel, B. Strzemiescka, K. Adamska. Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data. // *Journal of Chromatography A*. 2009. 1216. P 1551–1566.
7. Г.В. Лисичкин, А.А. Сердан, С.М. Староверов, А.Я. Юффа. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. // М.: Химия. 1986. 248 с.
8. A. Steele, I. Bayer. Inherently Superoleophobic Nanocomposite Coatings by Spray Atomization. // *Nano Lett*. 2009. V. 9. № 1. P. 501–505.
9. А.Ю. Фадеев, В.А. Ерошенко. Смачиваемость пористых кремнезёмов, химически модифицированных фторалкилсиланами, по данным водяной порометрии. // *Коллоидн. журн.* 1996. Т. 58. № 5. С. 692-696.
10. S. Marcinko, R. Helmy, A. Y. Fadeev. Adsorption properties of SAMs supported on TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>. // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 7. P. 2752-2755.
11. V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant. Verified Synthesis of Mesoporous Materials. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009. V. 125. P. 170-223.
12. U. Ciesla, F. Schuth. Ordered mesoporous materials. // *Micropor. Mesopor. Matter.* 1999. V. 27. P. 131-150.
13. F. Schuth, W. Schmidt. Advanced Engineering Materials. // *Micropor. Mesopor. Matter.* 2002. V. 4. №5. P. 269-279.
14. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 6024-6036.

15. B. Trewy, S. Y. Victor. Biocompatible mesoporous silica nanoparticles with different morphologies for animal cell membrane penetration. // *Chemical Engineering Journal*. 2007. V. 137. P. 23–29.
16. D.A. Stenger, J. H. Georger, C. S. Dulcey. Coplanar molecular assemblies of amino- and perfluorinated alkylsilanes: characterization and geometric definition of mammalian cell adhesion and growth. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 8435-8442.
17. J.P. Yang, D.X. Yuan, B. Zhou. Studies on the effects of the alkyl group on the surface segregation of poly(n-alkyl methacrylate) end-capped 2-perfluorooctylethyl methacrylate films. // *J. Coll. Interface Sci.* 2011. V. 359. P. 269-278.
18. Ю.В. Патрушев, В.Н. Сидельников, М.К. Ковалев. Хроматографические свойства структурированного гибридного органо-неорганического сорбента на основе диоксида кремния. // Тезисы Всероссийской конференции «Хроматография – народному хозяйству». Дзержинск. 2010. С. 28.
19. A. Susarrey-Arce, Á. G. Marín, H. Nair, L. Lefferts, J. G. E. Gardeniers, D. Lohse. Absence of an evaporation-driven wetting transition on omniphobic surfaces. // *Soft Matter*. 2012. V. 8. P. 9765-9770.
20. S. Pan, A. K. Kota, J.M. Mabry, A. Tuteja. Superomniphobic Surfaces for Effective Chemical Shielding. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 578–581.
21. E. Burunkaya, N. Kiraz, O. Kesmez, M. Asilturk. Sol–gel synthesis of IPTES and D10H consisting fluorinated silane system for hydrophobic applications. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2010. V. 56. P. 99–106.
22. A.Y. Fadeev. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. 2006. P. 2854-2875.
23. A.B.D. Nandiyanto, S.-G. Kim, F. Iskandar, K. Okuyama. Synthesis of Silica Nanoparticles with Nanometer-Size Controllable Mesopores and Outer Diameters. // *Micropor. Mesopor. Materials*. 2009. V. 120. № 3. P. 447–453.
24. A.B.D. Nandiyanto, F. Iskandar, K. Okuyama. Nano-sized Polymer Particle-Facilitated Preparation of Mesoporous Silica Particles Using a Spray Method. // *Chem. Letters*. 2008. V. 37. № 10. P. 1040-1041.
25. B.L. Newalkar, N.V. Choudary, P. Kumar. Potential Adsorbent for Light Hydrocarbon Separation: Role of SBA-15 Framework Porosity. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 1474-1479.
26. A.J. Kessman, D.K.P. Huckaby, C.R. Snyder, S.N. Kukureka, D.R. Cairns. Tribology of water and oil repellent sol–gel coatings for optical applications. // *WEAR*. 2009. V. 267. P. 614-618.



27. L. Feng, Z. Y. Zhang, Z. H. Mai. A Super-Hydrophobic and Super-Oleophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 116. P. 2046-2048.
28. F. C. Cebeci, Z. Z. Wu, L. Zhai. Nanoporosity-driven superhydrophilicity: A means to create multifunctional antifogging coatings. // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 2856-2862.
29. T. Sun, L. Feng, X. J. Gao. Bioinspired Surfaces with Special Wettability. // *Acc. Chem. Res.* 2005. V. 38. P. 644-652.
30. R. Helmy, Y. Kazakevich, C. Ni, A.Y. Fadeev. Wetting in Hydrophobic Nanochannels: A Challenge of Classical Capillarity. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 12446-12447.
31. M. Kruk, M. Jaroniec. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 3169-3183.
32. Б.В. Романовский, М.И. Онищенко, И.А. Тябликов, Е.Е. Князева, А.В. Яценко. Каталитические свойства Pd-содержащих систем на основе модифицированного имидазольной ионной жидкостью молекулярного сита SBA-15. // *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 54. № 3. С. 368-372.
33. M. Ma, R.M. Hill. Superhydrophobic surfaces. // *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.* 2006. V. 11. P. 193-202.
34. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. // *Nature*. 1992. V. 359. P. 710-712.
35. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 10834-10843.
36. В.Б. Фенелонов. МММ без обмана, или Новое в биомеханике. // *Химия и жизнь*. 2001. №11. С. 8-11.
37. A. Sayari. Mesoporous materials. // *The Chemistry of Nanostructured Mater.* 2003. P. 39-69.
38. Б.В. Романовский, Е.В. Макшина. Нанокompозиты как функциональные материалы. // *СОЖ*. 2004. Т. 8, №2. С. 50-55.
39. P. Selvam, S.K. Bhatia, C.G. Sonwane. Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. № 15. P. 3237-3261.
40. J. Silvestre-Albero, A. Sepulveda-Escribano, F. Rodriguez-Reinoso. Preparation and characterization of zinc containing MCM-41 spheres. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. V. 113. P. 362-369.

41. K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun. A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas. // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. P. 2317-2324.
42. R. Ryoo, S. Jun. Improvement of Hydrothermal Stability of MCM-41. Using Salt Effects during the Crystallization Process. // *J. Phys. Chem.* 1997. V. 101. P. 317-320.
43. J.M. Kim, J.H. Kwak, S. Jun, R. Ryoo. Ion Exchange and Thermal Stability of MCM-41. // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 16742-16747.
44. K.J. Edler, J.W. White. Preparation dependent stability of pure silica MCM-41. // *J. Mater. Chem.* 1999. V. 9. P. 2611-2615.
45. D.T. On, S.M.J. Zaidi, S. Kaliaguine. Stability of mesoporous aluminosilicate MCM-41 under vapor treatment acidic and basic conditions. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1998. V. 22. P. 211-224.
46. Y. Bennadja, P. Beaunier, D. Margolese. Fine tuning of the interaction between Pluronic surfactants and silica walls in SBA-15 nanostructured materials. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2001. V. 44. P. 147-152.
47. A. Nossov, E. Haddad, F. Guenneau, A. Galarneau. Characterization of the Porosity in SBA-15 Silicas by Hyperpolarized  $^{129}\text{Xe}$  NMR. // *J. Phys. Chem.* 2003. V. 107. P. 12456-12460.
48. K. Miyazawa, S. Inagaki. Control of the microporosity within the pore walls of ordered mesoporous silica SBA-15. // *Chem. Commun.* 2000. P. 2121-2122.
49. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo. Microporosity and Connections between Pores in SBA-15 Mesostructured Silicas as a Function of the Temperature of Synthesis. // *New. J. Chem.* 2003. V. 27 P. 73-79.
50. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula. True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature. // *Langmuir.* 2001. V. 17. P. 8328-8335.
51. A.M. Silvestre-Albero, E.O. Jardim, E. Bruijn, V. Meynen. Is there any microporosity in ordered mesoporous silicas. // *Langmuir.* 2009. V. 25. P. 939-943.
52. Y. Ueno, A. Tate, O. Niwa, H.-S. Zhou, T. Yamada, I. Honma. High benzene selectivity of uniform sub-nanometer sized pores of self-ordered mesoporous silicate. // *Chem. Commun.* 2004. V. 6. P. 746-747.
53. R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M.J. Jaroniec. Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: Array of uniform mesopores or mesopore-micropore network. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104 P. 11465-11471.

54. J.M. Kim, G.D. Stucky. Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers. // *Chem. Commun.* 2000. P. 1159-1160.
55. S.S. Kim, T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia. Non-ionic surfactant assembly of ordered, very large pore molecular sieve silicas from water soluble silicates. // *Chem. Commun.* 2000. P. 1661-1662.
56. S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec. Evidence for general nature of pore interconnectivity in 2-dimensional hexagonal mesoporous silicas prepared using block copolymer templates. // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. P. 4640-4646.
57. Y. Segura, P. Cool, P. Kustrowski, L. Chmielarz, R. Dziembaj. Characterization of vanadium and titanium oxide supported SBA-15. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 12071-12079.
58. Y.-M. Liu, Y. Cao, N. Yi, W.-L. Feng, W.-L. Dai. Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selectivity catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane. // *J. Catal.* 2004. V. 224. P. 417-428.
59. K. Zhu, Z. Ma, Y. Zou, W. Zhou, T. Chen, H. He. Mesoporous VO<sub>x</sub>-SbO<sub>x</sub>/SBA-15 synthesized by a two-stage grafting method and its characterization. // *Chem. Commun.* 2001. P. 2552-2553.
60. M.S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G.D. Stucky. Hydrothermal and postsynthesis surface modification of cubic, MCM-48, and ultralarge pore SBA-15 mesoporous silica with titanium. // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 898-911.
61. F. Chiker, J.Ph. Nogier, F. Launay, J.L. Bonardet. New Ti-SBA mesoporous solids fonctionnalized under gas phase conditions: characterisation and application to selective oxidation of alkenes. // *J. Appl. Catal. A Gen.* 2003. V. 243. № 2. P. 309-321.
62. A. Tuel, L.G. Hubert-Pfalzgraf. Nanometric monodispersed titanium oxide particles on mesoporous silica: synthesis, characterization, and catalytic activity in oxidation reactions in the liquid phase. // *J. Catal.* 2003. V. 217. P. 343-353.
63. F. Balas, M. Manzano, P. Horcajada, M. Vallet-Regi. Confinement and controlled release of bisphosphonates on ordered mesoporous silica-based materials. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 8116-8117.
64. F. Qu, G. Zhu, S. Huang, S. Li, J. Sun, D. Zhang, S. Qiu. Controlled release of captopril by regulating the pore size and morphology of ordered mesoporous silica. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006. V. 92. P. 1-9.
65. A.M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D.Y. Zhao. A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions. // *Chem. Commun.* 2000. P. 1145-1146.

66. Q. Jiang, Z.Y. Wu, Y.M. Wang, Y. Cao, C.F. Zhou, J.H. Zhu. Fabrication of photoluminescent ZnO/SBA-15 through directly dispersing zinc nitrate into the as-prepared mesoporous silica occluded with template. // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. P. 1536-1542.
67. J. Xi, X. Qiu, X. Ma, M. Cui, J. Yang, X. Tang, W. Zhu, L. Chen. Composite polymer electrolyte doped with mesoporous silica SBA-15 for lithium polymer battery. // *Solid. State. Ionics.* 2005. V. 176. №. 13–14. P. 1249-1260.
68. M. Miyahara, A. Vinu, K.Z. Hossain, T. Nakanishi, K. Ariga. Adsorption study of heme proteins on SBA-15 mesoporous silica with pore-filling models. // *Thin Solid Films.* 2006. V. 499. P. 13-18.
69. X. Ding, G. Briggs, W. Zhou, Q. Chen, L.-M. Peng. In situ growth and characterization of Ag and Cu nanowires. // *Nanotechnology.* 2006. V. 17. P. 376-380.
70. В. И. Лыгин. Модели "жесткой" и "мягкой" поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнезем. // *Российский химический журнал.* 2002. Т. 48. № 3. С. 12-18.
71. А.В. Киселев. К вопросу структуры гелей кремниевой кислоты. // *Коллоидн. Журн.* 1936. Т. 2. С. 17-25.
72. А.Н. Теренин. В сб.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М.: Изд-во МГУ. 1957. 114 с.
73. А.М. Varvarin, L.A. Belyakova. Method for determining the concentration of isolated silanol groups on silica surface with dimethylchlorosilane. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2003. V. 76. №2. P. 203-206.
74. S.C. Antakli, J. Serpinet. Determination of the concentration of silanol groups by a chemical reaction with methylithium and GC measurements of evolved methane. // *Chromatographia.* 1987. V. 23. № 10. P. 767-769.
75. A.V. Karyakin, G.A. Muradova, G.V. Maisuradze. IR spectroscopic study of water with silanol groups. // *J. Appl. Spectrosc.* 1970. V. 12. №5. P. 675-677.
76. S. Wallace, L.L. Hench. Structural analysis of water adsorbed in silica gel. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1994. №1. P. 153-168.
77. А.В. Киселев, В.И. Лыгин, К.Л. Щепалин. Исследование химических свойств дегидроксилированной и регидроксилированной поверхности кремнезема методом инфракрасной спектроскопии. // *Журн. Физ. Химии.* 1986. Т. 60. №7. С. 1701-1706.
78. В.И. Лыгин. Исследование методом ИК-спектроскопии изменения структуры поверхности кремнеземов при термическом дегидроксилировании и

- регидроксилировании в парах воды. // Журн. общ. хим. 2001. Т. 71. Вып. 9. С. 1448-1451.
79. J.K. Kleestorfer, H. Vinek. Concentration of surface hydroxyl group on MCM-41. // Micropor. Mesopor. Mater. 1999. V. 27. P. 321-328.
80. A.A. Christy, P.K. Egeberg. Quantitative determination of surface silanol groups in silicagel by deuterium exchange combined with infrared spectroscopy and chemometrics. // Analyst. 2005. V. 130. P. 738-744.
81. X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker. Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 6525-6531.
82. J. Casanovas, F. Illas, G. Pacchioni. Ab initio calculations of  $^{29}\text{Si}$  solid state NMR chemical shifts of silane and silanol groups in silica. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 326. P. 523-529.
83. S. Ek, A. Root, M. Peussa. Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with  $^1\text{H}$  MAS NMR results. // Thermochim. Acta. 2001. V. 379. P. 201-212.
84. V.V. Potapov, L.T. Zhuravlev. Temperature dependence of the concentration of silanol groups in silica precipitated from a hydrothermal solution. // Glass Phys. Chem. 2005. V. 31. №5. P. 661-670.
85. C.A. Fung, K. Fung, M.F. Burke. Investigation of the behaviour of water on the surface of modified silica using differential scanning calorimetry. // J. Chromatogr. A. 1996. V. 752. P. 41-57.
86. С.А. Козлова, В.А. Парфёнов, Л.С. Тарасова, С.Д. Кирик. Состояние силанольного покрытия мезоструктурированного силикатного материала МСМ-41 в результате постсинтетической активации. // Журн. Сибирского федерального университета. 2008. Т. 1. №4. С. 376-388.
87. W. Noll, K. Damm, R. Fauss. Zur Kenntnis des Systemes  $\text{SiCVF}^{\wedge}\text{O}$ . Silanol- und Wassergehalte in amorphen, hochkondensierten Kieselsauren und ihr Verhalten bei De- und Rehydratisierung. // Kolloid-Z. 1960. V. 169. P. 18.
88. Р. Айлер. Химия кремнезема. М.: Мир. 1982. Т. 2. 712 с.
89. J.J. Fripiat, J. Uytterhoeven. Hydroxyl content in silica gel «Aerosil». // J. Phys. Chem. 1962. Vol. 66. P. 800-805.

90. T. Morimoto, H. Naono. Water content on metal oxides. I. Water content on silica gel, magnesium oxide, zinc oxide and titanium dioxide. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46. P. 2000-2003.
91. J.H. de Boer. Untersuchungen über mikroporöse Salz- und Oxyd-Systeme. // Angew. Chem. 1958. V. 70. №13. P. 383-389.
92. F. Bernardoni, A. Y. Fadeev. Adsorption and wetting characterization of hydrophobic SBA-15 silicas. // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 356. № 2. P. 690-698.
93. H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek. Interior surface hydroxyl groups in ordered mesoporous silicates. // Solid State Ionics. 1997. Vol. 101-103. P. 271-277.
94. L.T. Zhuravlev. Structurally bound water and surface characterization of amorphous silica. // Pure Appl. Chem. 1989. V. 61. P. 1969-1976.
95. L.T. Zhuravlev. Surface characterization of amorphous silica - a review of work from the former USSR. // Colloids Surf A. 1993. V. 74. P. 71-90.
96. L.T. Zhuravlev, M.M. Dubinin, V.V. Serpinsky. Main Problems of Physical Adsorption Theory. // Nauka: Moscow. 1970. 309 p.
97. Г.В. Лисичкин, А.А. Сердан, С.М. Староверов, А.Я. Юффа. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М.: Химия. 1986. 248 с.
98. И.Е. Неймарк. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка. 1982.
99. В.А. Тертых, Л.А. Белякова. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наукова думка. 1991.
100. Г.В. Кудрявцев, С.М. Староверов. Структура привитого слоя модифицированных кремнезёмов. // Журн. Всесоюзн. Хим. О-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 3. С. 308-316.
101. В.И. Лыгин. Молекулярные модели поверхностных структур кремнезёмов. // Журн. физ. хим. 1997. Т. 71. № 10. С. 1735-1742.
102. Jesse James Stine. Analytical applications of surface-modified fused silica capillaries. // PhD. Missoula. 2009. 106 p.
103. Л.А. Белякова, М.А. Дзязько, Н.В. Роик. Сорбция ароматических аминокислот на дисперсном кремнеземе, химически модифицированном  $\beta$ -циклодекстрином. // Химия, физика и технология поверхности. 2011. Т. 2. № 3. С. 314-324
104. П.Н. Нестеренко, Е.П. Нестеренко, А.В. Иванов. Модифицирование поверхности кремнезема оксидом алюминия. // Вестн. Моск. Ун-та. сер. 2. химия. 2001. т. 42. № 2. С. 109-111.

105. K. Kailasam, A. Fels. Octadecyl grafted MCM-41 silica spheres using trifunctionalsilane precursors – preparation and characterization. // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2009. V. 117. P. 136-147.
106. Я. И. Яшин, А. Я. Яшин. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Состояние и перспективы. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос, хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2003. Т. 47. № 1. С. 64-79.
107. G. Sainia, L.A. Wiest, D. Herberta, K.N. Biggsa, A. Dadsonb. C18, C8, and perfluoro reversed phases on diamond for solid-phase extraction. // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 121. P. 3587–3593.
108. C. West, E. Lesellier. Characterization of stationary phases in subcritical fluid chromatography by the solvation parameter model. I. Alkylsiloxane-bonded stationary phases. // *J Chromatogr. A.* 2006. V. 1110. P. 181-190.
109. M. Turowski, T. Morimoto, K. Kimata, H. Monde. Selectivity of stationary phases in reversed-phase liquid chromatography based on the dispersion interactions. // *J. Chromatogr. A.* 2001. V. 911. P. 177–190.
110. H. Glatz, C. Blay, H. Engelhardt. New Fluorous Reversed Phase Silica Gels for HPLC Separations of Perfluorinated Compounds. // *Chromatographia.* 2004. V. 59. P. 567-570.
111. L.O. Healy, V.P. Owens, T. O'Mahony. Supercritical fluid generated stationary phases for liquid chromatography and capillary electrochromatography. // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. P. 5860-5869.
112. B.A. Ashu-Arrah, J.D. Glennon, K. Albert. Synthesis, characterisation and chromatographic evaluation of pentafluorophenyl and phenyl bonded silica phases prepared using supercritical carbon dioxide as a reaction solvent. // *J. Chromatogr. A.* 2013. V. 1273. P. 34-43.
113. J. Iapichella, J.-M. Meneses, I. Beurroies, R. Denoyel. Characterization of mesoporous silica and its pseudomorphically transformed derivative by gas and liquid adsorption. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. V. 102. P. 111-121.
114. G. Srinivasan, L.C. Sander, K. Müller. Effect of surface coverage on the conformation and mobility of C18-modified silica gels. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 384. P. 514-524.
115. U. Truedinger, G. Mueller, K.K. Unger. Porous zirconia and titania as packing materials for high-performance liquid chromatography. // *J. Chromatogr.* 1990. V. 535. P. 111-125.
116. О.М. Джигит, А.В. Киселев, Н.Н. Микос-Авгуль, К.Д. Щербакова. Отравление и возрождение поверхности силикагеля при адсорбции паров. // *Доклады АН СССР.* 1950. Т. 70. № 3. С. 441-444.

117. А.В. Киселев, Г.В. Лисичкин, Ю.С. Никитин, А.А. Сердан, С.М. Староверов, Н.К. Шония. Адсорбционные свойства кремнеземов, химически модифицированных алкилтрихлорсиланами с разной длиной цепи. // Журн. физ. хим. 1983. Т. 57. № 7. С. 1829-1832.
118. А.А. Сердан, Ю.С. Никитин, С.М. Староверов, Г.В. Лисичкин. Физико-химические характеристики сорбции паров на кремнеземах с привитыми углеводородными группами. // Журн. физ. хим. 1986. Т. 60. № 1. С. 147-150.
119. E. Papirer, H. Balard, C. Vergelati. Surface energetics of silica investigated by inverse gas chromatography. // Adsorption on silica surfaces. Surfactant science series. 2000. V.90. P. 205-241.
120. А.В. Киселев. Влияние степени химического модифицирования поверхности кремнезема триметилхлорсиланом на адсорбцию паров азота и криптона. // Коллоидн. Журн. 1960. Т. 22. №6. С.671-679.
121. G.E. Berendsen, K.A. Pikaart, L. de Galan. Preparation of Various Bonded Phases for HPLC Using Monochlorosilanes. // J. Liquid Chromatogr. 1980. V. 3. P. 1437-1467.
122. G.E. Berendsen, L. de Galan. A Geometrical Model for Chemically Bonded TMS and PDS Phases. // J. Liq. Chromatogr. 1978. V. 1. P. 403-426.
123. F. Bernardoni. и Silicas with Well-Defined Chemistry and Geometry: Synthesis, Adsorption, and Interfacial Properties. // Dissertations and Theses. 2010. 175 p.
124. M.D. Popova, Á. Szegedi, I.N. Kolev. Carboxylic modified spherical mesoporous silicas as drug delivery carriers. // Int. J. Pharm. 2012. V. 436. P. 778-785.
125. Nguyen-Phan, T-D Lee, C.Y. Chung. Adsorption of benzene onto mesoporous silicates modified by titanium // Res. Chem. Intermed. 2008. V. 34. №. 8-90. P. 743-753.
126. B. Wu, Z. Tong, X. Yuan. Synthesis, characterization and catalytic application of mesoporous molecular sieves SBA-15 functionalized with phosphoric acid. // J. Porous Mater. 2012. V. 19. P. 641-647.
127. D. Zhang, J.H. Li. Ordered SBA-15 mesoporous silica with high amino-functionalization for adsorption of heavy metal ions. // Chinese Science Bulletin. 2013. V. 58. P. 879-883.
128. M. Muresanu, A. Reiss, I. Stefanescu, E. David, V. Parvulescu, G. Renard, V. Hulea Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation. // Chemosphere. 2008. V. 73. P. 1499-1504.
129. Z. Luan, J. A Fournier, J. B. Wooten, D. E. Miser. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-modified mesoporous SBA-15 silica molecular sieves. // Microporous Mesoporous Mater. 2005. V. 83. P. 150-158.



130. H. Huang, C. Yang, H. Zhang, M. Liu. Preparation and characterization of octyl and octadecyl-modified mesoporous SBA-15 silicamolecular sieves for adsorption of dimethyl phthalate and diethyl phthalate. // *Micropor. Mesopor. Materials*. 2008. V. 111. P. 254-259.
131. Т.М. Рощина, Н.К. Шония, Н.А. Зубарева, А.Ю. Фадеев. Адсорбционные свойства и смачиваемость лиофобных кремнийорганических монослоев на кремнеземе. // *Журн. Физ. Химии*. 2003. Т. 77. № 9. С. 1650 – 1659.
132. I.J. Horr, J. Ralston, R. Smart. The use of contact angle measurements to quantify the adsorption density and thickness of organic molecules on hydrophilic surfaces. // *Colloids Surf A: Physicochem Eng. Asp.* 1995. V. 97. P. 97-183.
133. G. Korosi, E. Kovats. Characterization of low energy surfaces by a standard surface method. // *Colloid Surf.* 1981. P. 315-355.
134. А.Ю. Фадеев, О.А. Соболева, Б.Д. Сумм. Смачиваемость кремнийорганических и кремнийфторорганических монослоев, ковалентно привитых на кварц. // *Коллойдн. Журн.* 1997. V. 59. С. 273-277.
135. J. Duchet, B. Chabert, J. P. Chapel, J.F. Jerard, J.M. Chovelon. Influence of the Deposition Process on the Structure of Grafted Alkylsilane Layers. // *Langmuir*. 1997. V. 13. P. 2271-2278.
136. J-M. Park, J. D. Andrade. Polymer Surface Dynamics. // In: Andrade J. D. Ed., Plenum Press: New York. 1988. P. 67-68.
137. J. Drelich, J.D. Miller, R.J. Good. The Effect of Drop (Bubble) Size on Advancing and Receding Contact Angles for Heterogeneous and Rough Solid Surfaces as Observed with Sessile-Drop and Captive-Bubble Techniques. // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 179. P. 37-50.
138. J. Lakowski, J.A. Kitchener. The hydrophilic-hydrophobic transition on silica. // *Colloid Interface Sci.* 1969. V. 29. P. 670-679.
139. M. Trau, B.S. Murray, K. Grant, F. Grieser. An ellipsometric study of thin films on silica plates formed by alkylchlorosilylation reagents. // *Colloid Interface Sci.* 1992. V. 148. P. 182-189.
140. A.Y. Fadeev, T.J McCarthy. Trialkylsilane monolayers covalently attached to silicon surfaces: wettability studied indicating that molecular topography contributes to contact angle hysteresis. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 3759-3766.
141. URL: <http://www.fisita.com/education/congress/sc06papers/F2006sc11.pdf>
142. H. Sawada, Y. Ikematsu, T. Kawase. Synthesis and Surface Properties of Novel Fluoroalkylated Flip-Flop-Type Silane Coupling Agents. // *Langmuir*. 1996. V. 12. P. 3529-3530.

143. А.М. Икаев. Химическое модифицирование поверхности оксидов железа, меди, олова, магния и цинка кремний- и фосфорорганическими соединениями. // Дис. канд. хим. наук. М.: МГУ. 2008. 142 с.
144. A. Fadeev, R. Helmy, S. Marcinko. Self-Assembled Monolayers of Organosilicon Hydrides Supported on Titanium, Zirconium, and Hafnium Dioxides. // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 7521-7529.
145. J. Nawrocki, M.P. Rigney, A. McCormick, P.W. Carr. Chemistry of zirconia and its use in chromatography. // *J. Chromatogr.* 1993. V. 657. P. 229-282.
146. M. Pursch, D.L. Vanderhart, L.C. Sander, X. Gu, T. Nguyen. C30 Self-Assembled Monolayers on Silica, Titania, and Zirconia: HPLC Performance, Atomic Force Microscopy, Ellipsometry, and NMR Studies of Molecular Dynamics and Uniformity of Coverage. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 6997-7011.
147. J. Nawrocki, C. Dunlap, A. McCormick, P.W. Carr. Part I. Chromatography Using Ultra-Stable Metal Oxide-Based Stationary Phases for HPLC. // *J. Chromatogr. A*. 2004. V. 1028. P. 1-30.
148. J.J. Pesek, M.T. Matyska, J. Ramakrishnan. Synthesis and Characterization of Titania Based Stationary Phases Using the Silanization / Hydrosilation Method. // *Chromatographia*. 1997. V. 44. P. 538-544.
149. K.V.P.M. Shafi, A. Ulman, X. Yan. Sonochemical Preparation of Silane-Coated Titania Particles. // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 1726-1730.
150. K. Kailasam. Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica and Metal Oxide Based Stationary Phase. // *Dr. rer. Nat. Stuttgart*. 2008. 175 p.
151. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия. М.: Высш. шк. 1992. 414 с.
152. D. Quere. Wetting and roughness. // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2008. V. 38. P. 71-99.
153. R.N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. // *Ind. Eng. Chem.* 1936. V. 8. P. 988-994.
154. A.B.D. Cassie, S. Baxter. Large contact angles of plant and animal surfaces. // *Nature*. 1945. V. 155. P. 21-22.
155. S. Baxter, A.B.D. Cassie. The water repellency of fabrics and a new water repellency test. // *J. Text. Inst.* 1945. V. 36. P. 67-90.
156. W. Joseph, A. Fadeev. Displacement Reactions of Covalently Attached Organosilicon Monolayers on Si. // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 8271-8272.
157. Ю.И. Тарасевич. Поверхностная энергия гидрофильных и гидрофобных адсорбентов. // *Коллоидн. Журн.* 2007. Т. 69. №2. С. 235-243.

158. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка. 1984. 342 с.
159. S. Siboni, C. Della Volpe, D. Maniglio, M. Brugnara. The solid surface free energy calculation: II. The limits of the Zisman and of the "equation-of-state" approaches. // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 271. № 2. P. 454-472.
160. Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия. 1976. 232 с.
161. А.У. Fadeev. Hydrophobic Monolayer Surfaces: Synthesis and wettability. // *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Ed. by P. Somasundaran. N.Y.: Taylor & Francis. 2006. P. 2854.
162. B. Arkles, Y. Pan, Y.Mi Kim. The Role of Polarity in the Structure of Silanes Employed in Surface Modification. // *Silanes and Other Coupling Agents*. 2009. V. 5. P. 51-64.
163. Ю.И. Тарасевич, С.В. Бондаренко, А.И. Жукова. Изучение гидрофобности поверхности кремнезема и стекла, модифицированных полиакилгидридсилоксанами. // *Коллоидн. Журн.* 2002. Т. 64. № 3. С. 409 – 412.
164. Ю.И. Тарасевич, В.Е. Поляков, А.А. Сердан, Г.В. Лисичкин. Микрокалориметрическое исследование адсорбции воды на исходном и модифицированном полифторалкильными группами кремнеземе. // *Коллоидн. Журн.* 2005. Т. 67. № 5. С. 702 – 708.
165. D. Barriet, T. Lee. Fluorinated self-assembled monolayers: Composition, structure and interfacial properties. // *Curr Opin Colloid In.* 2003. V. 8. P. 236 – 242.
166. H. Tada, H. Nagayama. Chemical Vapor Surface Modification of Porous Glass with Fluoroalkyl-Functionalized Silanes. 2. Resistance to Water. // *Langmuir*. 1996. V. 11. P. 136-142.
167. A. Cavazzini, L. Pasti, R. Greco, V. Costa. Geometric characterization of straight-chain perfluorohexylpropyl adsorbents for high performance liquid chromatography. // *J. Chromatogr. A*. 2013 .V. 1286. P.47-54
168. A. Cavazzini, N. Marchetti, L. Pasti. A New Method to Investigate the Intrusion of Water into Porous Hydrophobic Structures under Dynamic Conditions. // *Anal. Chem.* 2013. 85. P. 19-22.
169. С. Грег, К. Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. 1970. 480 с.
170. А.П. Карнаухов. Усовершенствование методов определения удельной поверхности. // *Адсорбенты, их получение, свойства и применение*. Л.: Наука. 1985. С. 55-60.
171. F. Schuth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp. *Handbook of Porous Solids*. // Verlag GmbH: Wiley VCH. 2002. P. 2014-2037.
172. T. Yamamoto, A. Endo, Y. Inagi, T. Ohmori, M. Nakaiwa. Evaluation of thermoporometry for characterization of mesoporous materials. // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 284. P. 614-620.

173. J.A. Otero, O. Mazarrasa, J. Villasante, V. Silva. Three independent ways to obtain information on pore size distributions of nanofiltration membranes. // *J. Membrane Sci.* 2008. V. 309. P. 17–27.
174. J.A. Otero, G. Lena, J.M. Colina, P. Pradanos, F. Tejerina, A. Hernandez. Characterisation of nanofiltration membranes. // *J. Membrane Sci.* 2006. V. 279. P. 410-421.
175. D.W. Aksnes, K. Forland. NMR investigations of hexamethyldisilane confined in controlled pore glasses: Pore size distribution and molecular dynamics studies. // *Appl. Magn. Reson.* 2003. V. 25. P. 297–311.
176. D.W. Aksnes, L. Kimtys.  $^1\text{H}$  and  $^2\text{H}$  NMR studies of benzene confined in porous solids: melting point depression and pore size distribution. // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2004. V. 25. P. 146–152.
177. E. Reverchon, S. Cardea, E.S. Rappo. Production of loaded PMMA structures using the supercritical  $\text{CO}_2$  phase inversion process. // *J. Membrane Sci.* 2006. V. 273. P. 97–105.
178. I. Masselin, L. Durand-Bourlier, J.-P. Laine, P.-Y. Sizaret. Membrane characterization using microscopic image analysis. // *J. Membrane Sci.* 2001. V. 186. P. 85–96.
179. W. Kuhn, E. Peterli, H. Majer Freezing point depression of gels produced by high polymer network. // *J. Polym. Sci.* 1955. V. 16. P. 539–548.
180. M. Brun, A. Lallemand, J.F. Quinson, C Eyraud. A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry. // *Thermochim. Acta.* 1977. V. 21. P. 59–88.
181. П.М. Пахомов, М.Н. Маланин, С.Д. Хижняк. ИК спектроскопический метод определения пористости полимеров. // *Высокомолек. соед.* 2005. Т.47. С.1066-1072.
182. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров: том 1.-М.: Издатинлит. 1948. 783 с.
183. J. Landers, G. Yu. Gor, A. V. Neimark. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloid Surface A.* 2013. V. 437. P. 3–32.
184. R.A. Pollock, G.Y. Gor, B.R. Walsh, J. Fry, I.T. Ghampson. Role of liquid vs. vapor water in the hydrothermal degradation of SBA-15. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 22802–22814.
185. Е. А. Устинов. Применение теории функционала плотности для анализа структуры нанопористых материалов. // *Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах.* М.: Граница. 2011. С .208-232.
186. J. Aguado, G. Calleja, A. Carrero, J. Moreno. Morphological modifications of Cr/SBA-15 and Cr/Al-SBA-15 ethylene polymerization catalysts: Influence on catalytic behaviour and polymer properties. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. V. 131. P. 294-302.

187. Y.-H. Yue, A. Gédéon, J.-L. Bonardet, J.B. d'Espinoze. Direct incorporation of Al in SBA mesoporous materials: characterization, stability and catalytic activity. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000. V. 129. P. 209–218.
188. V.R. Dietz, N.H. Turner. Introduction of water vapor into vacuum systems and the adsorption by the walls. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1970. V. 7. P. 577–580.
189. A.I. McClelean, H.F. Harnsberger. Cross-Sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces. // *J. Colloid Interface Sci.* 1967. V. 23. P. 577-599.
190. A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre, F. Di Renzo. Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation. // *Microp. Mesop. Mater.* 1999. V. 27. P. 297-308.
191. L. Jelinek, E. S. Kovats. True Surface Areas from Nitrogen Adsorption Experiments. // *Langmuir.* 1994. V. 10. P. 4225-4231.
192. A.A. Isirikyan, A.V. Kiselev. The absolute adsorption isotherms of vapors of nitrogen, benzene and n-hexane and the heats of adsorption of benzene and n-hexane on graphitized carbon black. // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 601-607.
193. А.А. Исирикян, А.В. Киселев. Теплота адсорбции паров н-гексана и н-гептана на силикагелях. // *Журн. физ. хим.* 1957. Т. 31. № 9. С 21-27.
194. М.М. Дубинин. Современное состояние вопроса об удельной поверхности адсорбентов. // *Адсорбенты, их получение, свойства и применение.* Л.: Наука. 1985. С. 42-46.
195. M. Ternan. A theoretical equation for the adsorption t-curve. // *J. Colloid Interface Sci.* 1973. V. 45. P. 270-279.
196. К.Г. Красильников, В.Ф. Киселев, Н.В. Капитонова, Е.А. Сысоев. Низкотемпературная адсорбция азота на термически дегидратированных образцах силикагелей и алюмогелей. // *Журн. Физ. Химии.* 1957. Т.31. №7. С. 1448-1555.
197. B.W. Sands, Y.S. Kim, J.K. Bass. Characterization of bonded-phase silica gels with different pore diameters. // *J. Chromatogr.* 1986. V. 360. P. 353-369.
198. B. Buszewski, D. Berek, J. Garaj, I. Novak. Influence of the porous silica gel structure on the coverage density of a chemically bonded C18 phase for high-performance liquid chromatography. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 446. P.191-201.
199. C. P. Jaroniec, M. Kruk, M. Jaroniec. Tailoring Surface and Structural Properties of MCM-41 Silicas by Bonding Organosilanes. // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 5503-5510.
200. А.И. Макарычева, Ю.Г. Слижов. Получение и геометрическое модифицирование силикагелей для газовой хроматографии. // *Химические Науки Фундаментальные Исследования.* 2013. №. 6. С.1382-1385.

201. Т.М. Рощина, Н.К. Шония, М.С. Лагутова. Сравнительный анализ характеристик адсорбции перфторуглеродов и углеводов на фторсодержащих поверхностях по данным газовой хроматографии. *Физикохимия Поверхности и Защита Материалов*. Т. 47. № 6. С. 636-640.
202. Т.М. Рощина, Н. К. Шония, А.Б. Никольская, М.С. Лагутова, А. Ю. Фадеев. Адсорбция гексана и бензола на фторированных кремнеземах: влияние длины перфторалкильной цепи. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т. 45. № 2. С. 165-171.
203. Т.А. Котельникова, Б.В. Кузнецов, Г.П. Муравьева. Изостерические теплоты сорбции углеводов, спиртов и воды на кремнеземе, импрегнированном серебром. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. № 3. С.399-407.
204. Я.И. Яшин, А.Я. Яшин, Е.Я. Яшин. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит. 2009. 528 с.
205. I. Woodward, W. C. E. Schofield, V. Roucoules. Super-Hydrophobic Surfaces Produced by Plasma Fluorination of Polybutadiene Films. // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 3432-3438.
206. X. Feng, L. Feng, M. Jin. Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 62-63.
207. T. Sun, G. Wang, L. Feng, D. Angew. Reversible switching between superhydrophilicity and superhydrophobicity. // *Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 357-360.
208. H. Y. Erbil, A. L. Demirel, Y. Avci. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. // *Science*. 2003. V. 299. P. 1377-1380.
209. A. McArthur, T. Ye, J. P. Cross. Fluorescence Detection of Surface-Bound Intermediates Produced from UV Photoreactivity of Alkylsiloxane SAMs. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004.V. 126. P. 2260-2261.
210. H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama, Organosilane self-assembled monolayers formed at the vapour/solid interface. // *Surf. Interface Anal.* 2002. V. 34. P. 550-554.
211. R. Helmy, A. Y. Fadeev. Self-assembled monolayers supported on TiO<sub>2</sub> : comparison C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>SiX<sub>3</sub> (X=H, Cl, OCH<sub>3</sub>), C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl, and C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>PO(OH)<sub>2</sub>. // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 8924-8928.
212. A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura, O. Takai. Fluoroalkylsilane monolayers formed by chemical vapor surface modification on hydroxylated oxide surfaces. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 7600-7604.
213. A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy. Self-assembly is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes and surfaces: Monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro- and trichloroalkylsilanes on silicon. // *Langmuir* 2000. V. 16. P. 7268-7274.

214. J. Genzer, K. Efimenko. Creating Long-Lived Superhydrophobic Polymer Surfaces Through Mechanically Assembled Monolayers. // *Science* 2000. V. 290. P. 2130-2133.
215. N. Yoshino, Y. Yamamoto, T. Seto. Syntheses and Reactions of Metal Organics. XVII. Synthesis of Silane Coupling Agent Having Fluorocarbon Chain and Surface Modification of Glass Plate. // *Chem. Soc. Jpn.* 1993. V. 66. P. 472-476.
216. K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai, A. Takano. Ultra-water-repellent poly(ethylene terephthalate) substrates. // *Langmuir* 2003. V. 19. P. 10624-10627.
217. T. Sun, G. Wang, H. Liu, L. Feng, D. Zhu. Control over the wettability on aligned carbon nanotube film. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 14996-14997.
218. A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto. Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate. // *Adv. Mater.* 1999. V. 11. P. 1365-1368.
219. A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe. Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties. // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 7044-7047.
220. X. Song, J. Zhai, Y. Wang, L. Jiang. Fabrication of superhydrophobic surfaces by self-assembly and their water-adhesion properties. // *J. Phys. Chem. B* 2005. V. 109. P. 4048-4052.
221. L. Gao, T. J. McCarthy. A perfectly hydrophobic surface ( $\theta_A/\theta_R = 180^\circ/180^\circ$ ). // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 9052-9053.
222. X. Jia, T. J. McCarthy. Buried interface modification using supercritical carbon dioxide. // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 683-687.
223. A. Ahuja, J. Taylor, V. Lifton. A simple geometrical approach to electrically tunable superhydrophobic surfaces. // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 5. P. 9-14.
224. J.L. Zhang, J.A. Li, Y.C. Han. Superhydrophobic PTFE surfaces by extension. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2004. V. 25. P. 1105-1108.
225. J-Y. Shiu, C-W. Kuo, P. Chen. Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces by Nanosphere Lithography. // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 561-564
226. A. Singh, L. Steely, HR. Allcock Poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene] superhydrophobic nanofibers. // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 11604-11607.
227. H. Yabu, M. Shimomura. Single-step fabrication of transparent superhydrophobic porous polymer films. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 5231-5234.
228. L. Xu, W. Chen, A. Mulchandani, Y. Yan. Reversible conversion of conducting polymer films from superhydrophobic to superhydrophilic. // *Angew. Chem. Int. Ed* 2005. V. 44. P. 6009-6012.

229. M.T. Khorasani, H. Mirzadeh, Z. Kermani. Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study. // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 242. P. 339–345.
230. M.H. Jin, X.J. Feng, J.M. Xi, J. Zhai. Superhydrophobic PDMS surface with ultra-low adhesive force. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2005. V. 26. P. 1805–1809.
231. M.H. Sun, C.X. Luo, L.P. Xu, H. Ji. Artificial lotus leaf by nanocasting. // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 8978–8981.
232. M. Ma, R.M. Hill, J.L. Lowery, S.V. Fridrikh, G.C. Rutledge. Electrospun poly(styrene-block-dimethylsiloxane) block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity. // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 5549–5554.
233. N. Zhao, Q.D. Xie, L.H. Weng, S.Q. Wang, X.Y. Zhang, J. Xu. Superhydrophobic surface from vapor-induced phase separation of copolymer micellar solution. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 8996–8999.
234. X.Y. Lu, C.C. Zhang, Y.C. Han. Low-density polyethylene superhydrophobic surface by control of its crystallization behavior. // *Macromol Rapid Commun.* 2004. V. 25. P. 1606–1610.
235. L. Jiang, Y. Zhao, J. Zhai. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: a porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 4338–4341.
236. W. Lee, M-K. Jin, W-C. Yoo, J-K. Lee. Nanostructuring of a polymeric substrate with well-defined nanometer-scale topography and tailored surface wettability. // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 7665–7669.
237. J. Zhang, X. Lu, W. Huang, Y. Han. Reversible superhydrophobicity to superhydrophilicity transition by extending and unloading an elastic polyamide film. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2005. V. 26. P. 477–480.
238. N. Zhao, J. Xu, Q.D. Xie, L.H. Weng, X.L. Guo, X.L. Zhang. Fabrication of biomimetic superhydrophobic coating with a micro-nano-binary structure. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2005. V. 26. P. 1075–1080.
239. R. Mohammadi, J. Wassink, A. Amirfazli. Effect of surfactants on wetting of superhydrophobic surfaces. // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 9657–9662.
240. H. Yan, K. Kurogi, H. Mayama, K. Tsujii. Environmentally stable super water-repellent poly(alkylpyrrole) films. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 3453–3456.
241. A. Zenerino, T. Darmanin, E.T. de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard. Connector ability to design superhydrophobic and oleophobic surfaces from conducting polymers. // *Langmuir.* 2010. V.26. P. 13545–13549.



242. D. Xiong, G.J. Liu, L.Z. Hong, E.J.S. Duncan. Superamphiphobic diblock copolymer coatings. // *Chem. Mater.* 2011. V. 23.P. 4357–4366.
243. D.A. Xiong, G.J. Liu, J.G. Zhang, E.J.S. Duncan. Bifunctional core–shell–corona particles for amphiphobic coatings. // *Chem. Mater.* 2011. V.23. P. 2810–2820.
244. D.A. Xiong, G.J. Liu, E.J.S. Duncan. Simultaneous coating of silica particles by two diblock copolymers. // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2012. V. 4. P. 2445–2454.
245. D.A. Xiong, G.J. Liu, E.J.S. Duncan. Diblock-copolymer-coated water- and oil-repellent cotton fabrics. // *Langmuir.* 2012. V. 28. P. 6911–6918.
246. H. Sawada, M Koizumi, T. Tojo, T. Ohnishi, T. Tomita. Synthesis of novel fluoroalkyl end-capped oligomers/silica gel polymer hybrids possessing antibacterial activity. // *Polym. Adv. Technol.* 2005. V. 16. P. 459–65.
247. L. Cao, D. Gao. Transparent superhydrophobic and highly oleophobic coatings. // *Farady Discuss.* 2010. V.146. P. 57–65.
248. R.T.R. Kumar, K.B. Mogensen, P. Boggild. Simple approach to superamphiphobic overhanging silicon nanostructures. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V.114. P. 2936–2940.
249. L.L. Cao, T.P. Price, M. Weiss, D. Gao. Super water- and oil-repellent surfaces on intrinsically hydrophilic and oleophilic porous silicon films. // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 1640–1643.
250. C. Aulin, S.H. Yun, L. Wagberg, T. Lindstrom. Design of highly oleophobic cellulose surfaces from structured silicon templates. // *ACS. Appl. Mater. Inter.* 2009. V. 1. P. 2443–2452.
251. H.C. Lim, D. Kwak. UV-driven reversible switching of a roselike vanadium oxide film between superhydrophobicity and superhydrophilicity. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 14. P. 4128-4129.
252. C. Neinhuis, W. Barthlott. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces // *Annals of Botany.* 1997. V. 79. P. 667–677.
253. В.И. Балабанов, И.В. Балабанов. Нанотехнологии: правда и вымысел. – М.: Эксмо, 2010. – 384 с.
254. T. Onda. Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. // *Langmuir.* 1996. V. 12. P. 2125–2127.
255. G. R. J. Artus, J. Zimmermann, F. A. Reifler, S. A. Brewer, S. Seeger. A superoleophobic textile repellent towards impacting drops of alkanes. // *Applied Surface Science.* 2012. V. 258. P. 3835-3840.
256. M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos. Mesoporous materials for drug delivery. // *Angew Chem Int Ed Engl.* 2007. V. 46. P. 7548-7558.

257. J. Pang, Y. Luan, X. Yang, Y. Jiang, L. Zhao, Y. Zong, Z. Li. Functionalized mesoporous silica particles for application in drug delivery system. // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2012. V. 12. P. 775-788.
258. I.I. Slowing, J.L. Vivero-Escoto, C.W. Wu, V.S. Lin. Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers. // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2008. V. 17. P. 1278-1288.
259. S.P. Massia, J. Stark, D.S. Letbetter. Surface-immobilized dextran limits cell adhesion and spreading. // *Biomater.* 2000. V.21. P. 2253-2261.
260. М.Р. Муйдинов. Синтез и исследование композиционных материалов, модифицированных поверхностно привитым политетрафторэтиленом. Дис. ... канд. хим. наук. Москва. 2006 г. 376 с.
261. A. Yamaguchi, N. Teramae. Fabrication and analytical applications of hybrid mesoporous membranes. // *Anal. Sci.* 2008. V. 24. P. 25-30.
262. A. Walcarius, A. Kuhn. Ordered porous thin films in electrochemical analysis. // *Trends Anal. Chem.* 2008. V. 27. P. 593-603.
263. C. Laberty-Robert, K. Vallé, F. Pereira, C. Sanchez. Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 961-1005.
264. H.H.P. Yiu, P.A. Wright. Enzymes supported on ordered mesoporous solids: A special case of an inorganic-organic hybrid. // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. P.3690-3700.
265. M. Hartmann. Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P.4577-4593.
266. D. Moelans, P. Cool, J. Baeyens, E. F. Vansant. Using mesoporous silica materials to immobilise biocatalysis-enzymes. // *Catal. Commun.* 2005. V. 6. P.307-311.
267. C. Ispas, I. Sokolov and S. Andreescu. Enzyme functionalized mesoporous silica for bioanalytical applications. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 393. P. 543-554.
268. В.М. Бузник. Нанотехнологические подходы как направление развития фторполимерного производства и материаловедения. // Международная конференция «Высокие технологии – стратегия XXI века» 15 марта 2009.
269. С. А. Козлова. Синтез и исследование селективных сорбентов на основе мезопористых мезоструктурированных силикатов МСМ-41 и SBA-15. Дис. ... канд. хим. наук. Москва. 2013 г. 119 с.
270. Г. Д. Чукин. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. //М.: Тип. "Паладин": Принта. 2008. 174 с.

271. T. Yasmin , K. Müller. Synthesis and characterization of surface modified SBA-15 silica materials and their application in chromatography. // J Chromatogr A. 2011. V. 1218. P. 6464-6475.
272. Т.М. Рощина, Н.К. Шония, М.С. Лагутов, В.Ю. Боровков, Л.М. Кустов, А.Ю. Фадеев. Свойства поверхности кремнеземов, модифицированных би- и трифункциональными перфторгексилсиланами. Адсорбция бензола. // Журн. Физ. Химии. 2007. Т.81. №7. С. 1282 – 1290.
273. К.В. Gurevich, Т.М. Roshchina, N.K. Shonia, L.M. Kustov, A.V. Ivanov. Peculiarities of adsorption of organic compounds and water on silicas with bonded polyfluoroalkyl groups. // J. Coll. Interface Sci. 2002. V. 254. № 1. P. 39-48.
274. Т.М. Roshchina, К.В. Gurevich, А.У. Fadeev, А.Л. Astakhov, G.V. Lisichkin. Gaschromatography study of retention of organic compounds on silica with an attached layer of hydrophobic groups. // J. of Chromat. A. 1999. V. 844. P. 225-237.
275. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. (под ред. Никитина Ю.С. и Петровой Р.С.). М.: Изд. Моск. унив. 1990. 318 с.
276. С.В. Глазкова. Адсорбционные и газохроматографические свойства фторуглеродных материалов. Дис... канд. хим. наук. М.: МГУ. 2007. 203 с.
277. Курс физической химии. (под ред. Герасимова Я.И.) М: Химия. 1969. Т. 1. С. 510-558.
278. Справочник химика. Л.-М.: Госхимиздат, 1952. Т. 3. 237 с.
279. Т.Е. Jordan. Vapor pressure of organic compounds. New York. 1954. P. 266.
280. А.В. Киселев, Я.И. Яшин. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука. 1967. 256 с.
281. В.Ю. Боровков. Природа и свойства кислотно-основных центров аморфных алюмосиликатов, высококремнеземных цеолитов и оксидов алюминия по данным ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете: Дис. докт. хим. наук: М.: Ин-т органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. 1988. 336 с.
282. L.M. Kustov. New trends in IR spectroscopic characterization of acid and basic sites in zeolites and oxide catalysts. // Topics in catalysis. 1997. V. 4. P. 131-144.
283. Н.Н. Авгуль, А.В. Киселев, Д.П. Пошкус. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия. 1975. 384 с.
284. Ю.В. Зефиоров, П.М. Зоркий. Новые применения ван-дер-ваальсовых радиусов в химии. // Успехи Химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 446-460.
285. А.Д. Зимон. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия. 1974. 416 с.
286. Н.К. Шония, Т.М. Рощина, А.Б. Никольская, О.Я. Таякина, О.П. Ткаченко, Л.М. Кустов, А.Ю. Фадеев. Природа лиофобизирующего покрытия и адсорбция органических молекул

- и воды на модифицированных кремнеземах. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 11. С. 2131-2142.
287. Т.М. Рощина, Н.К. Шония, О.Я. Таякина, О.П. Ткаченко, Л.М. Кустов, Ф. Бернадони, А.Ю. Фадеев. Роль концентрации и природы привитых групп в адсорбции углеводов на кремнеземах, модифицированных монофункциональными перфторалкилсиланами. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 3. С. 508-517.
288. Ю.И. Тарасевич, В.Е. Поляков, А.А. Сердан, Г.В. Лисичкин. Микрокалориметрическое исследование адсорбции метанола на исходном и модифицированном полифторалкильными группами кремнезёме. // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 5. С. 662-668.
289. А.В. Киселев, В.И. Лыгин. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных молекул. М.: Наука. 1972. С.110-143. 179-246.
290. M.A. Haney, J.L. Franklin. Mass spectrometric determination of the proton affinities of various molecules. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 4328-4331.
291. A.S. Medin, V.Yu. Borovkov, V.B. Kazansky. On the unusual mechanism of Lewis acidity manifestation in HZSM-5 zeolites. // Zeolites. 1990. V. 10. P. 668-673.
292. C.L. Angell, M.V. Howell. Infrared spectroscopic investigation of zeolites and adsorbed molecules. IV. Acetonitrile. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 2551-2554.
293. K.F. Purcell, R.S. Grado. Studies of the Bonding in Acetonitrile Adducts. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 919-924.
294. К.В. Gurevich, Т.М. Roshchina, N.K. Shonia, L.M. Kustov, A.V. Ivanov. Surface Properties of Silicas with Chemically Bonded Polyfluoroalkyl Groups. // Adsorption Sci. Technology. 2001. V. 19. № 4. P. 291-301.
295. А.Н. Андрианов. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968. С. 13.
296. Д. Брэк. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
297. А.В. Киселев, Д.П. Пошкус, Я.И. Яшин. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
298. А.В. Киселев, Я.И. Яшин, А.В. Иогансен. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия. 1973. С. 36.
299. Т.М. Рощина, Н.К. Шония, М.С. Лагутова, В.Ю. Боровков, Л.М. Кустов, А.Ю. Фадеев. Свойства поверхности кремнеземов, модифицированных би- и трифункциональными перфторгексилсиланами. Адсорбция бензола. // Журн. Физ. Химии. 2007. Т.81. № 7. С. 1282 – 1290.

300. О.А. Осипов, В.И. Минкин. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. Школа. 1971. 414 с.
301. Т.М. Рощина, Т.А. Кузнецова, М.С. Лагутова, А.М. Толмачев. Адсорбция паров органических соединений на кремнеземах с триметилсилильным покрытием. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2007. Т. 48. № 4. С. 230-234.
302. Т.М. Рощина, Т.А. Кузнецова, О.Я. Таякина, А.М. Толмачев. Термодинамические характеристики адсорбции паров углеводородов при малых заполнениях поверхности на кремнеземах с химически привитыми триметил- и октилсилильными группами. // Тез. докл. XIII Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва-Клязьма. 20-24 апр. 2009. С. 128.
303. Р.Ш. Вартапетян. Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах. // Успехи химии. 1995. Т.64. № 11. С. 1055-1072.
304. V.B. Fenelonov, A.Yu. Derevyankin, S.D. Kirik, L.A. Solovyov, A.N. Shmakov, J.-L. Bonardet, A. Gedeon, V.N. Romannikov. Comparative textural study of highly ordered silicate and aluminosilicate mesoporous mesophase materials having different pore sizes. // Micropor. Mesopor. Mater. 2001. V. 44–45. P. 33–40.
305. R. V. Rios, J. Silvestre-Albero, A. Sepulveda-Escribano. Kinetic restrictions in the characterization of narrow microporosity in carbon materials. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 3803-3805.
306. N.K. Shoniya, T.M. Roshchina, O.Ya. Tayakina. // Abstract of International Symposium devoted to the 80<sup>th</sup> anniversary of Academician O.O. Chuiko. «Modern problems of surface chemistry and physics». Kyiv – Ukraine. 2010. P. 35.
307. А. Адамсон. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. 568 с.
308. А. П. Карнаузов. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Н.: Наука. 1999. 470 с.
309. М.М. Дубинин. Под. Ред. А.И. Русанова и Ф.Ч. Гудрича. М.: Химия 1980. С. 100-126.

## VII Приложения

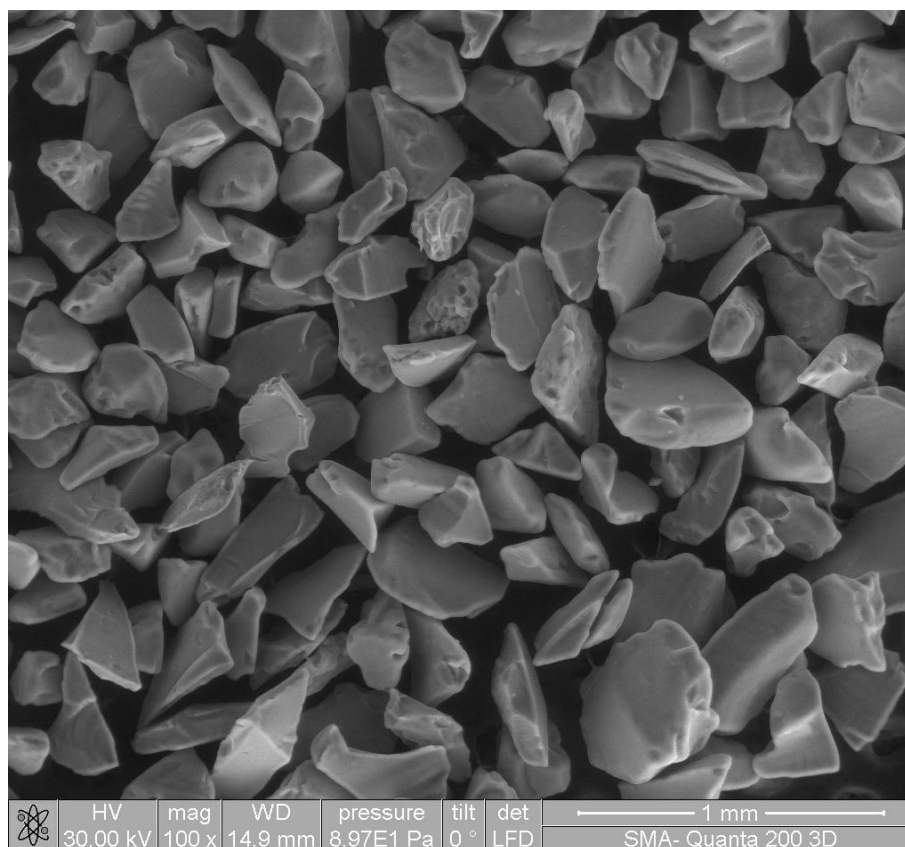


Рисунок П.И.И.1.1 Изображение частиц образца  $ASG-C_6F_{13}(1)$ , полученное методом растровой электронной микроскопии (REM). Данные предоставлены А.Б. Никольской

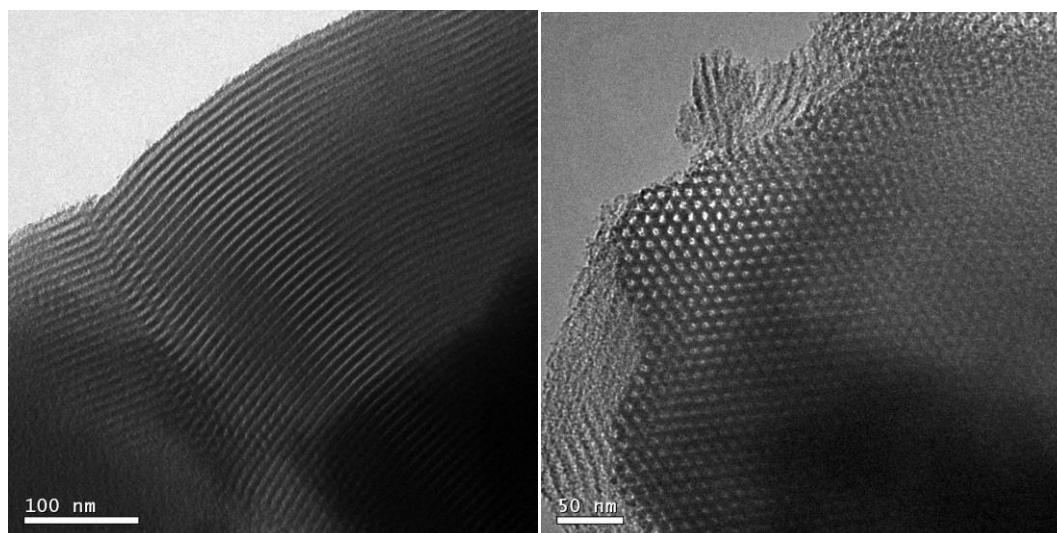


Рисунок П.И.И.1.2 Изображение мезопористого кремнезёмного образца SBA, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Данные предоставлены

А.Ю. Фадеевым

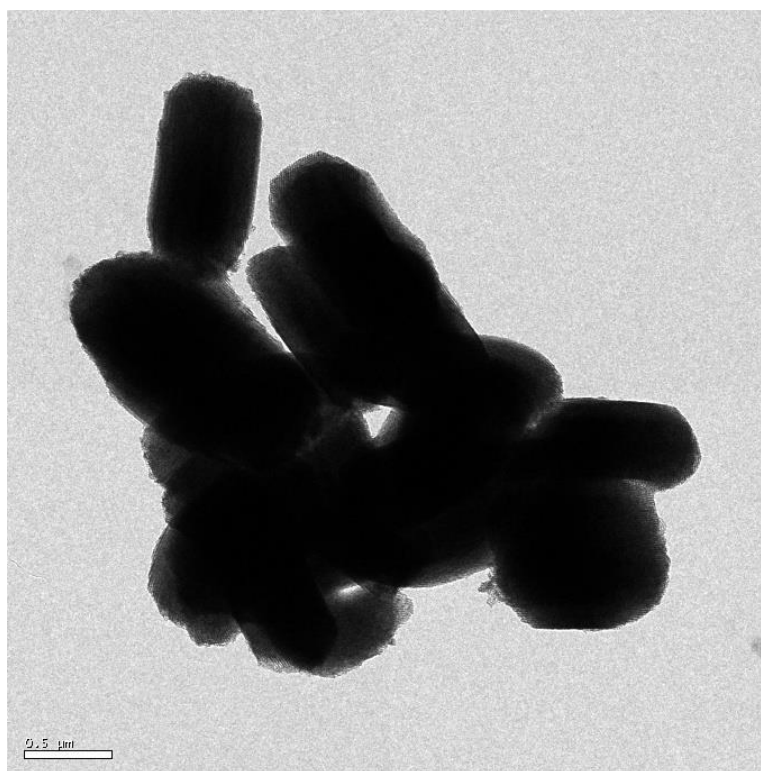


Рисунок П.Ш.1.3 Изображение частиц образца SBA. Данные предоставлены А.Ю. Фадеевым

Таблица П.Ш.1.1 Исправленное время удерживания  $t_R$ , с на стеклянных шариках “washed” 200-300 мкм

Адсорбат	$T=374$ К	$T=403$ К
Декан	0.937	0.756
Ундекан	1.617	0.529
Этилбензол	0.423	0.179
Диэтиловый эфир	0.460	0.313
Этилацетат	1.483	0.843
н-Бутанол	3.185	1.763
Ацетонитрил	2.023	1.173

Таблица П.Ш.1.2 Индексы удерживания при 403 К и 423 К

Соединение	FC+шарики 403 К	FC+шарики 423 К	FC(I) 403 К	FC(I) 423 К
Диэтиловый эфир	483	473	475	465
н-Бутан-1-ол	550	541	532	525
Бензол	609	617	600	611

Таблица П.Ш.1.3 Удерживаемые объёмы  $V_a$ , мл/м<sup>2</sup>, при 403 К, теплоты адсорбции  $q$ , кДж/моль, и стандартные энтропии адсорбции  $\Delta S^\circ$ , Дж/моль \*К

Соединения	FC+шарики			FC(I)		
	$V_a$	$q$	$-\Delta S^\circ$	$V_a$	$q$	$-\Delta S^\circ$
Пентан	0.16	41	125	0.12	41	128
Гексан	0.47	50	139	0.36	49	138
Гептан	1.36	-	-	1.10	-	-
Бензол	0.54	47	129	0.36	46	131
Диэтиловый эфир	0.13	41	126	0.09	41	136
н-Бутан-1-ол	0.28	45	130	0.17	46	137

Таблица П.Ш.1.4 Удерживаемые объёмы  $V_a$ , мл/м<sup>2</sup>, при 423 К

Соединения	FC+шарики	FC(I)
	$V_a$	$V_a$
Пентан	0.09	0.07
Гексан	0.25	0.19
Гептан	0.64	0.50
Бензол	0.30	0.21
Диэтиловый эфир	0.07	0.05
н-Бутанол	0.15	0.09

Таблица П.Ш.1.5 Физико-химические свойства сорбатов [278, 279]. ( $M$  - молярная масса, г/моль;  $T_{кип}$  - температура кипения, °С;  $\rho$  - плотность, г/мл при 25 °С;  $\alpha$  - поляризуемость, Å<sup>3</sup>;  $p$  - давление насыщенного пара при 130 °С, кПа;  $\mu$  - дипольные моменты молекул, Д)

Адсорбат	Формула	$M$	$T_{кип}$	$\rho$	$\alpha$	$lgp$	$\mu$
Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72.2	36.2	0.626	10.02	3.036	0
Гексан	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.2	68.8	0.659	11.85	2.697	0
Гептан	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100.2	98.5	0.684	13.71	2.372	0
Октан	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114.2	125.6	0.703	15.54	2.057	0
Нонан	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128.3	150.9	0.718	17.38	1.749	0
Декан	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142.3	174.1	0.730	19.15	1.452	0
Ундекан	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156.3	195.9	0.740	20.98	1.157	0
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.1	80.1	0.879	10.42	2.578	0
Толуол	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.2	110.6	0.870	12.32	2.232	0.38
Этилбензол	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.2	136.1	0.867	14.80	1.932	0.59
2-Метил-пропан-2ол	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.1	82.3	0.781	8.79	2.692	1.7
Бутан-1-ол	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.1	117.2	-	8.79	2.187	1,7
Диэтиловый эфир	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.1	34.5	0.708	8.92	3.080	1.06
Этилацетат	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	77.1	0.901	8.83	2.648	1.78
Ацетон	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.1	56.1	0.790	6.42	2.877	2.88
Нитрометан	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	61.0	101.3	1.138	4.95	2.360	3.46
Ацетонитрил	CH <sub>3</sub> CN	41.1	81.6	0.783	4.39	2.660	3.92



Таблица П.Ш.1.6 Значение теплот адсорбции с учетом погрешности ( $(q\pm\tau\delta q)$ , кДж/моль) на исходных и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	SBA I	SBA-F I	SG	SG-F
Гексан	32.92 $\pm$ 4.47	31.43 $\pm$ 1.16	29.43 $\pm$ 1.16	28.40 $\pm$ 1.46
Гептан	38.22 $\pm$ 4.61	33.79 $\pm$ 0.96	33.70 $\pm$ 0.96	30.42 $\pm$ 1.43
Октан	43.47 $\pm$ 5.04	35.23 $\pm$ 1.03	38.23 $\pm$ 1.03	33.49 $\pm$ 1.41
Нонан	48.17 $\pm$ 6.26	40.77 $\pm$ 1.17	43.32 $\pm$ 4.13	37.14 $\pm$ 0.98
Декан	-	44.39 $\pm$ 4.13	46.00 $\pm$ 2.57	40.38 $\pm$ 3.62
Ундекан	-	48.18 $\pm$ 2.84	51.18 $\pm$ 2.84	-
Бензол	43.26 $\pm$ 3.56	39.36 $\pm$ 0.69	44.86 $\pm$ 0.69	40.48 $\pm$ 2.89
Толуол	49.86 $\pm$ 3.85	43.43 $\pm$ 1.51	51.43 $\pm$ 1.51	45.38 $\pm$ 2.73
Этилбензол	51.37 $\pm$ 7.87	47.1 $\pm$ 3.18	57.10 $\pm$ 3.18	46.72 $\pm$ 2.64
Диэтиловый эфир	59.27 $\pm$ 3.46	63.43 $\pm$ 3.14	56.83 $\pm$ 3.14	61.25 $\pm$ 4.25
Ацетонитрил	53.42 $\pm$ 1.17	55.23 $\pm$ 4.73	44.94 $\pm$ 6.73	52.10 $\pm$ 3.01

Таблица П.Ш.1.7 Значение стандартных энтропий адсорбции с учетом погрешности ( $(\Delta S^\circ\pm\tau\delta S)$ , Дж/моль·К) на исходных и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	SBA I	SBA-F I	SG	SG-F
Гексан	(-115.59 $\pm$ 11.11)	(-122.9 $\pm$ 3.63)	(-110.96 $\pm$ 2.90)	(-111.97 $\pm$ 3.01)
Гептан	(-123.53 $\pm$ 11.45)	(-123.64 $\pm$ 3.55)	(-117.11 $\pm$ 2.47)	(-112.87 $\pm$ 3.01)
Октан	(-131.21 $\pm$ 12.52)	(-117.08 $\pm$ 3.50)	(-123.50 $\pm$ 2.59)	(-118.18 $\pm$ 2.41)
Нонан	(-137.77 $\pm$ 15.56)	(-128.15 $\pm$ 2.39)	(-130.17 $\pm$ 2.93)	(-115.03 $\pm$ 2.11)
Декан	-	(-129.81 $\pm$ 8.93)	(-133.42 $\pm$ 10)	(-127.42 $\pm$ 5.27)
Ундекан	-	(-137.26 $\pm$ 9.67)	(-142.07 $\pm$ 6.88)	-
Бензол	(-129.43 $\pm$ 8.85)	(-124.29 $\pm$ 6.83)	(-135.17 $\pm$ 1.73)	(-134.37 $\pm$ 3.37)
Толуол	(-138.63 $\pm$ 9.58)	(-131 $\pm$ 6.45)	(-144.47 $\pm$ 3.75)	(-141.64 $\pm$ 4.23)
Этилбензол	(-136.94 $\pm$ 19.39)	(-135.45 $\pm$ 6.22)	(-153.67 $\pm$ 7.72)	(-141.54 $\pm$ 4.27)
Диэтиловый эфир	(-150.88 $\pm$ 8.17)	(-170.56 $\pm$ 10.03)	(-144.28 $\pm$ 7.44)	(-169.83 $\pm$ 5.42)
Ацетонитрил	(-137.39 $\pm$ 2.75)	(-153.22 $\pm$ 11.81)	(-137.65 $\pm$ 13.77)	(-142.06 $\pm$ 5.01)

Таблица П.III.1.8 Величины удельной поверхности  $S_{уд}$ , ( $m^2/g$ ), полученные методом тепловой десорбции азота при 77 К

Образец	Эталон		
	$S_{уд}$ (силикагель $\approx 337m^2/g$ )	$S_{уд}$ (FC=190 $m^2/g$ )	$S_{уд}$ (силохром $\approx 100m^2/g$ )
SBA I	352	401	359
SBA-F I	211	240	215
FC(III)	166	190	170
FC(III)(измельченный)	193	220	197

Таблица П.IV.1.1 Значения удерживаемых объемов  $V_a$  ( $ml/m^2$ ) (констант Генри) при 403 К на исходных и модифицированных кремнеземах ( $\mu$  (Д) – дипольные моменты молекул)

Адсорбат	$\mu$ , Д	ASG	$C_3F_7(1)$	$C_6F_{13}(1)$	$C_4F_9(2)$	$C_6F_{13}(2)$
Пентан	0	0.021	0.004	0.007	-	0.010
Гексан	0	0.039	0.006	0.011	0.012	0.019
Гептан	0	0.072	0.009	0.016	0.019	0.033
Октан	0	0.129	0.013	0.025	0.028	0.053
Нонан	0	0.234	0.018	0.037	0.043	0.089
Декан	0	0.423	0.025	0.056	0.068	0.145
Ундекан	0	0.762	0.036	-	0.097	0.237
Бензол	0	0.112	0.008	0.015	0.029	0.044
Толуол	0.38	0.249	0.012	0.024	0.046	0.084
Этилбензол	0.59	0.454	0.017	0.036	0.067	0.136
2-Метилпропан-2-ол	1.64	-	0.017	0.015	0.07	0.04
Диэтиловый эфир	1.06	1.212	0.009	0.011	0.13	0.25
Нитрометан	3.46	0.389	0.025	0.030	0.1	0.11
Ацетонитрил	3.92	0.777	0.037	0.036	0.23	0.22

Таблица П.IV.1.2 Теплоты ( $q$ ,  $kJ/mol$ ) и стандартные энтропии ( $-\Delta S^\circ$ ,  $DJ/mol \cdot K$ ) адсорбции

Адсорбат	ASG		$C_3F_7(1)$		$C_6F_{13}(1)$		$C_4F_9(2)$		$C_6F_{13}(2)$	
	$q$	$-\Delta S^\circ$	$q$	$-\Delta S^\circ$	$q$	$-\Delta S^\circ$	$q$	$-\Delta S^\circ$	$q$	$-\Delta S^\circ$
Пентан	26.8	107	20.2	104	23.6	109	$\approx 21.4$	$\approx 102$	25.0	107
Гексан	30.8	112	25.7	114	26.6	112	26.4	111	28.6	112
Гептан	34.2	115	27.7	116	30.5	118	30.1	117	32.1	116
Октан	39.2	123	30.4	120	33.1	121	33.3	121	35.8	121

Окончание таблицы П.IV.1.2										
Адсорбат	ASG		C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> (1)		C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (1)		C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (2)		C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (2)	
	q	-ΔS°	q	-ΔS°	q	-ΔS°	q	-ΔS°	q	-ΔS°
Нонан	44.3	131	33	123	37.1	128	38.3	130	39.9	127
Декан	49.9	140	36.3	128	40.8	133	≈43.8	≈139	42.5	130
Ундекан	55	147	-	-	46.7	145	≈46.5	≈143	46.7	136
Бензол	39	124	28.5	119	30	117	35.1	126	35.9	123
Толуол	46	134	30.5	121	33.9	123	40.7	135	42.4	134
Этилбензол	52	145	32.4	123	37.4	129	44.0	140	45.5	137
2-Метилпропанол-2	-	-	52	172	47	157	≈61	≈181	≈67	≈201
Диэтиловый эфир	60	156	48	159	41	148	≈57	≈165	≈48	≈138
Нитрометан	47	134	40	137	37	130			≈39	≈123
Ацетонитрил	55.6	148	47	151	42	142	≈54	≈154	≈41	≈122

Таблица П.IV.1.3 Индексы удерживания Ковача I при 403 К на исследованных образцах

Адсорбат	ASG	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> (1)	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (1)	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (2)	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (2)
Бензол	776	671	683	812	767
Толуол	911	778	791	919	893
Этилбензол	1012	882	893	998	985
2-Метил-пропан-2-ол	-	882	739	1002	768
Диэтиловый эфир	1167	700	600	1172	1105
Нитрометан	986	1000	847	1091	939
Ацетонитрил	1102	1097	893	1297	1077

Таблица П.IV.1.4 Индексы удерживания Ковача I при 423 К на исследованных образцах

Адсорбат	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (2)	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (2)
Бензол	783	755
Толуол	912	883
Этилбензол	1010	985
2-Метил-пропан-2-ол	953	638
Диэтиловый эфир	1126	1099
Этилацетат	1548	-
Ацетон	1425	-

Окончание таблицы П.IV.1.4		
Метилэтилкетон	1514	-
Нитрометан	1096	919
Ацетонитрил	1303	1089

Таблица П.IV.1.5 Вклады энергии специфических взаимодействий  $-\Delta G^{sp}$  (кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции при 403 К на исходном носителе и модифицированных кремнеземах, а также значения поляризуемостей молекул  $\alpha$ ,  $\text{Å}^3$

Адсорбат	$\alpha$ , $\text{Å}^3$	ASG	$C_3F_7(1)$	$C_6F_{13}(1)$	$C_4F_9(2)$	$C_6F_{13}(2)$
Бензол	10.42	5.1	1.7	2.3	4.0	4.1
Толуол	12.32	5.7	1.8	2.4	4.1	4.5
Этилбензол	14.18	5.7	1.8	2.3	4.0	4.4
2-Метилпропан-2-ол	8.79	-	5.2	4.2	8.5	5.6
Диэтиловый эфир	8.92	14.5	3.4	2.3	10.3	11.1
Нитрометан	4.95	15	8.9	8.7	12.4	12.1
Ацетонитрил	4.39	18.1	10.6	9.7	15.6	15.0

Таблица П.IV.1.6 Величины вкладов метиленового звена в константы Генри ( $\ln K_{\Gamma(CH_2)}$ ) при 403 К и при 423 К и в теплоту адсорбции ( $q_{CH_2}$ , кДж/моль) для n-алканов

	ASG	$C_3F_7(1)$	$C_6F_{13}(1)$	$C_4F_9(2)$	$C_6F_{13}(2)$
$\ln K_{\Gamma(CH_2)}$ 403 К	0.60	0.36	0.41	0.42	0.50
$\ln K_{\Gamma(CH_2)}$ 423 К	0.53	0.33	0.37	0.375	0.45
$q_{CH_2}$	4.6	3.0	3.4	3.9	3.6

Таблица П.IV.1.7 Относительные константы  $K_{\Gamma}^{отн}$  и  $-\Delta(\Delta G)$  при 403 К

	бензол/гексан	этилбензол/октан	бензол/гексан	этилбензол/октан
адсорбент	$K_{\Gamma}^{отн}$	$K_{\Gamma}^{отн}$	$-\Delta(\Delta G)$	$-\Delta(\Delta G)$
ASG	2.89	3.52	3.56	4.22
$C_6F_{13}(2)$	2.29	2.55	2.78	3.14
$C_4F_9(2)$	2.36	2.4	2.88	2.93
$C_6F_{13}(1)$	1.40	1.44	1.13	1.22
$C_3F_7(1)$	1.29	1.31	0.85	0.90

Таблица П.IV.1.8 Значения удерживаемых объемов  $V_a$  (мл/м<sup>2</sup>) (констант Генри) при 403 К на исходных и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	SBA II	SBA I	SBA-F II	SBA-F I	SG	SG-F	ASG	ASG-F
Пентан	0.075	-	0.033	-	0.015	0.009	0.021	0.010
Гексан	0.190	0.050	0.072	0.031	0.028	0.015	0.039	0.019
Гептан	0.438	0.100	0.127	0.050	0.049	0.024	0.072	0.033
Октан	-	0.181	0.229	0.082	0.085	0.037	0.129	0.053
Нонан	-	0.318	-	0.142	0.148	0.060	0.235	0.089
Декан	-	0.550	-	0.221	0.259	0.093	0.423	0.145
Ундекан	-	0.925	-	0.364	0.440	0.145	0.763	0.237
Бензол	0.518	0.21	0,23	0.085	0.152	0.046	0.112	0.044
Толуол	-	0.50	-	0.165	0.363	0.084	0.249	0.084
Этилбензол	-	1.12	-	0.275	0.643	0.129	0.454	0.136
Диэтиловый эфир	-	1.67	-	0.52	1.87	0.31	1.15	0.25
Ацетонитрил	-	1.48	-	1.04	1.84	0.57	0.78	0.22

Таблица П.IV.1.9 Значения удерживаемых объемов  $V_a$  (мл/м<sup>2</sup>) (констант Генри) при 423 К на исходных и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	SBA	SBA-F	SG	SG-F
Гексан	0.028	0.020	0.018	0.010
Гептан	0.051	0.034	0.031	0.016
Октан	0.093	0.054	0.051	0.025
Нонан	0.166	0.083	0.083	0.040
Декан	0.307	0.120	0.135	0.054
Ундекан	0.411	0.185	0.216	0.054
Бензол	0.11	0.05	0.08	0.03
Толуол	0.23	0.09	0.17	0.04
Этилбензол	0.42	0.14	0.29	0.07
Диэтиловый эфир	0.75	0.22	0.80	0.13
Ацетонитрил	0.71	0.48	1.10	0.27

Таблица П.IV.1.10 Величины вкладов метиленового звена в константы Генри ( $\ln K_{\Gamma(\text{CH}_2)}$ ) при 403 К и при 423 К

	SBA II	SBA I	SG	ASG	SBA-F II	SBA-F I	SG-F	ASG-F
$\ln K_{\Gamma(\text{CH}_2)}$ 403 К	0.8	0.6	0.55	0.59	0.63	0.5	0.45	0.5
$\ln K_{\Gamma(\text{CH}_2)}$ 423 К	0.8	0.6	0.49	0.5	0.54	0.43	0.45	-

Таблица П.IV.1.11 Значение теплот адсорбции ( $q$ , кДж/моль) на исходных и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	SBA	SG	ASG	SBA-F	SG-F	ASG-F
Пентан		25	27		24	25
Гексан	33	29	31	31	28	29
Гептан	38	34	34	33	30	32
Октан	43	38	39	35	33	36
Нонан	48	43	44	40	37	40
Декан	-	46	50	44	40	43
Ундекан	-	51	55	48	-	47
Бензол	43	45	39	39	40	36
Толуол	50	51	46	43	45	42
Этилбензол	51	57	52	47	47	46
Диэтиловый эфир	59	57	60	63	61	≈48
Ацетонитрил	53	45	55.6	55	52	≈41

Таблица П.IV.1.12 Значение стандартных энтропий адсорбции ( $\Delta S^\circ$ , Дж/моль·К) на исходных и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	SBA	SG	ASG	SBA-F	SG-F	ASG-F
Пентан	-	-104	-107	-105	-112	-107
Гексан	-116	-111	-112	-122	-112	-112
Гептан	-124	-117	-115	-123	-113	-116
Октан	-131	-124	-123	-117	-118	-121
Нонан	-138	-130	-131	-128	-115	-127
Декан	-	-133	-140	-129	-127	-130
Ундекан	-	-142	-156	-137	-	-136
Бензол	-129	-135	-124	-124	-134	-123
Толуол	-139	-144	-134	-131	-142	-134
Этилбензол	-137	-154	-145	-135	-142	-137
Диэтиловый эфир	-151	-144	-156	-171	-170	≈-138
Ацетонитрил	-137	-137	-142	-153	-142	≈-122

Таблица П.IV.1.13 Вклады энергии специфических взаимодействий  $-\Delta G^{sp}$  (кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции при 403 К на исходных и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	ASG	SBA	SG	ASG-F	SBA-F	SG-F
Бензол	5	6	7	4	5	5
Толуол	6	7	8	5	5	5
Этилбензол	6	8	8	4	5	5
Диэтиловый эфир	15	15	17	11	12	13
Ацетонитрил	18	20	22	15	19	18

Таблица П.IV.1.14 Вклады энергии специфических взаимодействий  $-\Delta G^{sp}$  (кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции при 423 К на исходных и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	SBA	SG	SBA-F	SG-F
Бензол	6	6	4	4
Толуол	7	7	5	4
Этилбензол	8	7	4	4
Диэтиловый эфир	14	15	10	10
Ацетонитрил	18	20	16	15

Таблица П.IV.1.15 Индексы удерживания Ковача I при 403 К на исследованных образцах

Адсорбат	SG	SBA	ASG	SG-F	SBA-F	ASG-F
Бензол	904	832	776	845	804	762
Толуол	1061	978	910	977	938	890
Этилбензол	1164	1113	1011	1071	1040	985
Диэтиловый эфир	1356	1181	1167	1263	1169	1106
Ацетонитрил	1353	1160	1102	1396	1308	1080

Таблица П.IV.1.16 Индексы удерживания Ковача I при 423 К на исследованных образцах

Адсорбат	SBA	SBA-F	SG	SG-F	ASG-F
Бензол	831	793	896	811	755
Толуол	957	915	1044	923	883
Этилбензол	1061	1007	1144	1013	985
Диэтиловый эфир	1149	1114	1342	1177	1099
Ацетонитрил	1141	1269	1391	1328	1089

Таблица П.IV.2.1 Значения удерживаемых объемов  $V_a$  (мл/м<sup>2</sup>) (констант Генри) при 403 К на исходных и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	SG	ASG	SG-F(III)	ASG-F(III)	ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)	ASG-F	SG-F	SG-isoF(III)	ASG-isoF(III)
Пентан	0.015	0.021	0.011		0.016	0.010	0.009	0.006	0.010
Гексан	0.028	0.039	0.019	0.017	0.027	0.019	0.014	0.010	0.016
Гептан	0.049	0.072	0.031	0.029	0.047	0.033	0.023	0.015	0.025
Октан	0.085	0.129	0.050	0.048	0.082	0.053	0.037	0.023	0.039
нонан	0.148	0.234	0.081	0.077	0.154	0.089	0.058	0.033	0.062
декан	0.259	0.423	0.129	0.125	0.270	0.145	0.090	0.049	0.096
ундекан	0.440	0.762	0.205	-	0.490	0.236	0.138	0.075	0.149
Бензол	0.152	0.112	0.120	0.067	0.132	0.046	0.044	0.042	0.042
Толуол	0.363	0.249	0.244	0.134	0.304	0.084	0.084	0.076	0.077
Этилбензол	0.643	0.454	0.384	0.210	0.536	0.129	0.136	0.114	0.118
Диэтиловый эфир	1.840	1.15	0.955	0.403	0.932	0.25	0.31	0.295	0.175
Ацетонитрил	1.870	0.78	1.169	0.485	0.795	0.22	0.57	0.643	0.288

Таблица П.IV.2.2 Значения удерживаемых объемов  $V_a$  (мл/м<sup>2</sup>) (констант Генри) при 423 К на исходных и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	SG	SG-F(III)	ASG-F(III)	ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)	SG-F	ASG-F
Гексан	0.018	0.013	0.011	0.017	0.010	0.013
Гептан	0.031	0.019	0.016	0.027	0.016	0.021
Октан	0.051	0.030	0.025	0.044	0.025	0.034
нонан	0.083	0.046	0.039	0.072	0.040	0.054
декан	0.135	0.068	0.059	0.123	0.054	0.083
ундекан	0.216	0.101	0.089	0.200	0.054	0.128
Бензол	0.082	0.061	0.034	0.067	0.030	0.027
Толуол	0.173	0.114	0.061	0.135	0.040	0.049
Этилбензол	0.287	0.164	0.090	0.219	0.070	0.077
Диэтиловый эфир	0.770	0.394	0.179	0.363	0.140	0.130
Ацетонитрил	0.990	0.623	0.257	0.369	0.270	0.124

Таблица П.IV.2.3 Значение теплот адсорбции ( $q$ , кДж/моль) на исходных и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	SG	ASG	SG-F(III)	ASG-F(III)	SG-F	ASG-F	ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)	SG-isoF(III)	ASG-isoF(III)
Пентан	25	27	29	29	24	25	30		22
Гексан	29	31	33	33	28	29	34	27	28
Гептан	34	34	37	38	30	32	39	33	33
Октан	38	39	41	43	33	36	44	35	38



Окончание таблицы П.IV.2.3									
Адсорбат	SG	ASG	SG-F(III)	ASG-F(III)	SG-F	ASG-F	ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)	SG-isoF(III)	ASG-isoF(III)
Нонан	43	44	45	47	37	40	49	37	40
Декан	46	50	45	51	40	43	53	40	45
ундекан	51	55	49			47	58	40	48
Бензол	45	39	52	50	40	36	47	45	38
Толуол	51	46	56	55	45	42	55	49	44
Этилбензол	57	52	60	59	47	46	60	52	48
Диэтиловый эфир	57	60	66	68	61	≈48	65	66	58
Ацетонитрил	45	53	51	55	52	≈41	51	47	49

Таблица П.IV.2.4 Значение стандартных энтропий адсорбции ( $\Delta S^\circ$ , Дж/моль·К) на исходных и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	SG	ASG	SG-F(III)	ASG-F(III)	SG-F	ASG-F	ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)	SG-isoF(III)	ASG-isoF(III)
Пентан	-104	-107	-118	-119	-106	-107	-117	-	-101
Гексан	-111	-112	-123	-124	-112	-112	-123	-115	-112
Гептан	-117	-115	-129	-133	-113	-116	-129	-124	-121
Октан	-124	-123	-136	-142	-118	-121	-137	-127	-129
нонан	-130	-131	-141	-147	-123	-127	-144	-128	-130
декан	-133	-140	-137	-155	-127	-130	-151	-133	-139
ундекан	-142	-	-144	-	-	-136	-158	-	-144
Бензол	-135	-124	-155	-155	-134	-123	-142	-145	-129
Толуол	-144	-134	-160	-161	-142	-134	-154	-152	-138
Этилбензол	-154	-145	-165	-168	-142	-137	-162	-157	-145
Диэтиловый эфир	-144	-156	-172	184	-170	≈-138	-169	-182	-167
Ацетонитрил	-115	-142	-133	150	-142	≈-122	-137	-128	-140

Таблица П.IV.2.5 Индексы удерживания Ковача I при 403 К на исследованных образцах

Адсорбат	SG-F(III)	ASG-F(III)	ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)	SG-isoF(III)	ASG-isoF(III)
Бензол	983	872	877	959	815
Толуол	1131	1011	1021	1112	950
Этилбензол	1226	1102	1119	1219	1045
Диэтиловый эфир	1416	1257	1214	1319	1133
Ацетонитрил	1458	1318	1187	1444	1244

Таблица П.IV.2.6 Индексы удерживания Ковача I при 423 К на исследованных образцах

Адсорбат	SG-F(III)	ASG-F(III)	ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)
Бензол	973	870	880
Толуол	1125	1011	1022
Этилбензол	1214	1101	1119
Диэтиловый эфир	1427	1263	1220
Ацетонитрил	1538	1348	1223

Таблица П.IV.2.7 Вклады энергии специфических взаимодействий  $-\Delta G^{sp}$  (кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции при 403 К на исходных и модифицированных кремнеземах

Адсорбат	SG-F(III)	ASG-F(III)	ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)	SG-isoF(III)	ASG-isoF(III)
Бензол	7	6	7	6	5
Толуол	8	7	8	7	5
Этилбензол	8	6	7	6	5
Диэтиловый эфир	16	13	15	14	11
Ацетонитрил	20	18	19	20	16

Таблица П.IV.2.8 Величины вкладов метиленового звена в удерживаемый объем  $\ln V_a(-CH_2-)$  при 403 К на исходных и модифицированных кремнеземах

	SG-F(III)	ASG-F(III)	ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)	SG-isoF(III)	ASG-isoF(III)
$\ln V_a(-CH_2-)$	0.48	0.50	0.57	0.41	0.45

Таблица П.IV.2.9 Величины вкладов метиленового звена в удерживаемый объем  $\ln V_a(-CH_2-)$  при 423 К на исходных и модифицированных кремнеземах

	SG-F(III)	ASG-F(III)	ASG-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (III)
$\ln V_a(-CH_2-)$	0.41	0.45	0.50

Таблица П.IV.3.1 Значения  $\theta$  для бензола на исследованных образцах

№ расчета	SBA-F	SG-F
1	44	49
2	53	51
3	50	53
4	51	43

Таблица П.IV.3.2 Значения  $\theta$  для гексана на исследованных образцах

№ расчета	SBA-F	SG-F
1	31	28
2	42	41
3	38	37
4	38	33