

КОМБІНОВАНЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ ТРИМЕТИЛСИЛІЛЬНИМИ ТА ТИТАНОКСИДНИМИ ГРУПАМИ

В.М. Богатирьов, Л.В. Петрусь

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164
e-mail: vbogat@uninet.kiev.ua*

Синтезовано серію зразків модифікованого кремнезему з комбінованим органічно-неорганічним покриттям, що містить триметилсилільні (0,33-2,84% С) і титаноксидні (1,1-1,8% Ti) групи. Встановлено, що введення титаноксидних груп збільшує адсорбцію парів води в області високих заповнень поверхні кремнезему триметилсилільними групами.

Samples of modified silica with combined organic-inorganic coating containing trimethylsilyl (0,33-2,84% C) and Ti-O (1,1-1,8 % Ti) groups were synthesized. The presence of titanium oxide groups has been found to increase water vapor adsorption on the silica surfaces with great content of grafted trimethylsilyl groups.

Вступ

Хімічне модифікування поверхні широко використовується для регульованої зміни властивостей дисперсного кремнезему. Найбільше застосування для зміни гідрофільних властивостей знайшло прищеплення до поверхні аліфатичних або ароматичних кремнійорганічних сполук [1-4]. Особливе місце серед цих сполук посідають монофункціональні реагенти, що створюють на поверхні кремнезему моношар з триметилсилільних (ТМС) груп $\equiv\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$, прищеплених ковалентними зв'язками до поверхні SiO_2 . До таких сполук можна віднести триметилхлорсилан, триметилметоксі- або триметилетоксісилан, гесаметилдисилоксан, гексаметилдисилазан та ін. В залежності від ступеня заміщення силанольних груп поверхні ТМС групами, змінюються адсорбційні властивості кремнезему. Головним чинником у зміні властивостей щодо адсорбції пари води є співвідношення гідрофільних (силанольні) та гідрофобних (метилсилільні) груп.

Мета нашої роботи полягала в з'ясуванні впливу на адсорбційні властивості кремнезему комбінованого модифікування органічними та неорганічними поверхневими сполуками, що не мають ковалентних зв'язків одне з одним. Спочатку на поверхню кремнезему прищеплювали ТМС групи у широкому інтервалі співвідношення $\text{Si}(\text{CH}_3)_3:\text{SiOH}$. Потім обробляли одержані зразки хлоридом титану з подальшим гідролізом залишкових груп Ti-Cl.

Експериментальна частина

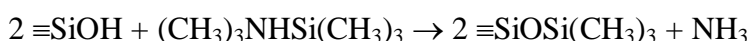
Прищеплення ТМС груп проводили з використанням гексаметилдисилазану (ГМДС) (Кремнійполімер, Україна). Реагент додатково переганяли перед модифікуванням кремнезему. Використовували дисперсний кремнезем Аеросил А-300 (Калуш, Україна) та тетрахлорид титану (Merck, Німеччина) з вмістом основного компоненту 99,7 %.

ІЧ спектральні дослідження виконували на спектрофотометрі Specord M80 (Karl Zeiss Jena, Німеччина). Кількість титану у зразках визначали за жовтим комплексом з пероксидом водню на фотоколориметрі КФК–2ПМ (ЛОМО, Росія) після видалення кремнію. Вміст ТМС груп розраховували за вмістом вуглецю, який визначався за допомогою аналізатора Perkin Elmer 2400. Питому поверхню зразків визначали методом низькотемпературної десорбції аргону.

Зразки кремнезему обробляли парами ГМДС у кварцовому реакторі, з'єднаному з оптичною кюветою для періодичного ІЧ спектрального контролю.

Результати та їхнє обговорення

Взаємодія ГМДС із силанольними групами поверхні добре досліджена [5, 6] і відбувається за загальною схемою



Було синтезовано шість зразків з різним вмістом прищеплених ТМС груп. Схема хімічного модифікування поверхні кремнезему була загальною для всіх зразків. У спектральну частину реактора завантажували пластинку пресованого аеросила розміром 8x26 мм і масою 18-23 мг. Термообробка на повітрі 1,5 год. при 400-420°C, вакуумування при цій температурі 10-15 хв. і охолодження до кімнатної температури. Кількість пари ГМДС дозували в залежності від бажаного ступеня модифікування поверхні, що контролювали спектральним методом. Взаємодію з парою реагенту проводили протягом 15-18 год. при кімнатній температурі, потім зразок термовакуумували протягом 2 год. з підвищенням температури від кімнатної до 200°C. ІЧ-спектральний контроль здійснювали на всіх стадіях модифікування (сушіння кремнезему, взаємодія з реагентом, термовакуумування). У таблиці наведено характеристики синтезованих зразків.

Таблиця. 1. Характеристики зразків триметилсилільованого кремнезему.

Зразок	Вихідний SiO ₂	1	2	3	4	5	6
Вміст С, %	-	0,33	0,44	0,52	0,83	1,52	2,84
Вміст ТМС-груп, ммоль/г SiO ₂	-	0,09	0,12	0,14	0,23	0,42	0,79
Вміст ТМС-груп, мкмоль/м ² SiO ₂	-	0,24	0,32	0,39	0,67	1,27	2,77
S _{ВЕТ} , м ² /г	378	379	372	362	345	330	285

Після синтезу всіх зразків, за умови адсорбції атмосферної вологи, проводили ІЧ-спектроскопічну оцінку кількості хемосорбованих ТМС груп за поглинанням валентних коливань зв'язків С-Н (2964 см⁻¹). Було враховано, що ця область перекривається широкою смугою поглинання адсорбованої води, у зв'язку з чим змінюється інтенсивність пропускання для базової лінії при визначенні оптичної густини С-Н коливань. Величину оптичної густини розраховували за формулою $D = \lg I_o / I$ з урахуванням перекривання смуги коливань С-Н широкою смугою адсорбованої води [7].

Оптичну густину поглинання при 2964 см⁻¹ (D_{CH}) визначали для зразків масою 20,0 мг з урахуванням похибок, що мають місце при виготовленні кремнеземних пластинок та встановлення їх у спектрометрі. Для цього пресували 4-6 пластинок кожного зразка масою 13-35 мг, будували графік у координатах маса зразка - оптична густина і з рівняння прямої визначали величину D для зразка масою 20,0 мг (табл. 2).

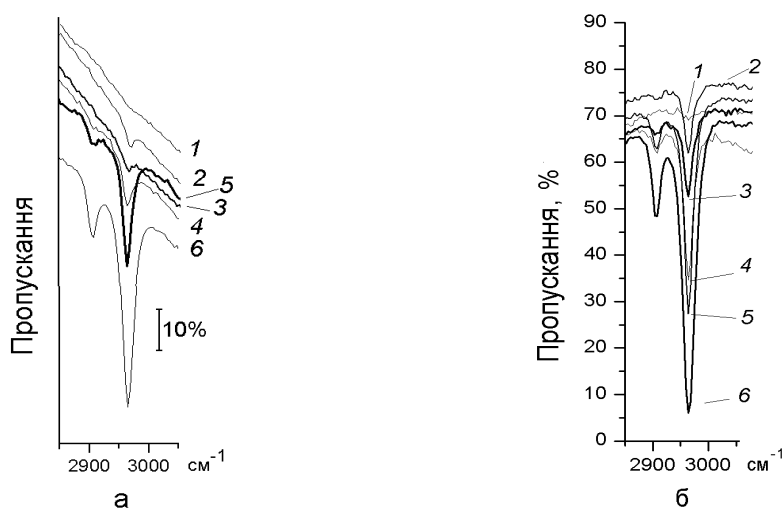


Рис. 2. ІЧ спектри модифікованого гексаметилдисилазаном кремнезему (зразки 1-6): *а* - після вивантаження з реактора (гідратований кремнезем); *б* - в реакторі на момент синтезу (дегідратований кремнезем).

Таблиця 2. Розрахункові значення D_{CH} для зразків триметилсилільованого кремнезему.

Зразок	1	2	3	4	5	6
D_{CH} (2964 cm^{-1})	0,018	0,055	0,046	0,122	0,241	0,688
Коефіцієнт кореляції	0,99	0,90	0,90	0,98	0,98	0,95

Як видно з табл. 2 і рис. 3, зміна величин D_{CH} узгоджується з результатами визначення вмісту ТМС груп за даними елементного аналізу на вуглець.

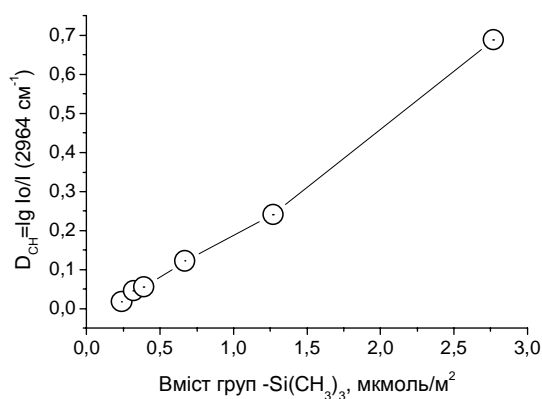
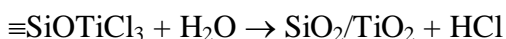
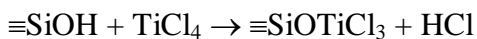


Рис. 3. Вплив вмісту вуглецю в зразках кремнезему з триметилсилільними групами на оптичну густину смуги поглинання при 2964 cm^{-1} .

Одержані кремнеземи з різним ступенем модифікування ТМС групами обробляли парами $TiCl_4$ у реакторі, де всі зразки одночасно розміщалися в реакційній камері, але в індивідуальних комірках. Це забезпечувало однакові умови (тиск пари і температуру), за винятком стану гідратного покриву на поверхні кожного зразка, що визначається, за інших рівних умов, ступенем триметилсилілювання.

Одержання титаноксидних груп на поверхні кремнезему проводили за схемою добре вивченого процесу: взаємодія пари $TiCl_4$ із силанольними групами поверхні, гідроліз поверхневих $Ti-Cl$ груп парою води і термообробка [8, 9]. Реакції, що відбуваються за таких умов, описуються схемами



Очевидно, що в реакцію можуть вступати силанольні групи, що залишилися між поверхневими групами $\equiv\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ після обробки ГМДС. Однак потрібно було оцінити стійкість ТМС груп до дії TiCl_4 . Відомо, що зв'язки Si-O-Si у прищеплених кремнійорганічних групах мають набагато меншу реакційну здатність до TiCl_4 , на відміну від зв'язків Si-O-C [10]. Зокрема, триметилсилілювання поверхні використовується для блокування силанольних груп від дії пари тетрахлориду титану [11]. Виконані нами дослідження також показали, що смуга поглинання зв'язків C-H у ТМС групах зберігає досить високу інтенсивність після нагрівання в парах TiCl_4 протягом 0,5 год. при 400°C . Величина оптичної густини після такої обробки зменшилась на $\approx 40\%$.

Синтез титаноксидних груп на триметилсилілюваних зразках кремнезему проводили за наступною схемою. Спочатку сушили на повітрі протягом 2 год. при 200°C , вакуумували протягом 0,5 год. при кімнатній температурі, далі напускали пари TiCl_4 у реактор і проводили реакцію при кімнатній температурі протягом 15 год., потім видаляли продукти реакції вакуумуванням протягом 1 год. при кімнатній температурі і вивантажували зразки. Далі проводили адсорбцію пари води в ексікаторі, з наступним висушуванням зразків протягом 2 год. при 180°C . Цю операцію проводили тричі, для повного видалення хлористого водню.

Вміст титану визначали колориметричним методом після видалення кремнію розкладанням зразка в HF (табл. 3). Одержані результати показують, що вміст титана в зразках від першого до шостого відрізняється майже в 1,5 рази.

Таблиця 3. Вміст титану у зразках модифікованого кремнезему.

Зразок	Вихідний	1	2	3	4	5	6
Вміст Ti, %	1,72±0,01	1,83±0,05	1,47±0,01	1,76±0,13	1,79±0,01	1,15±0,05	1,21±0,01

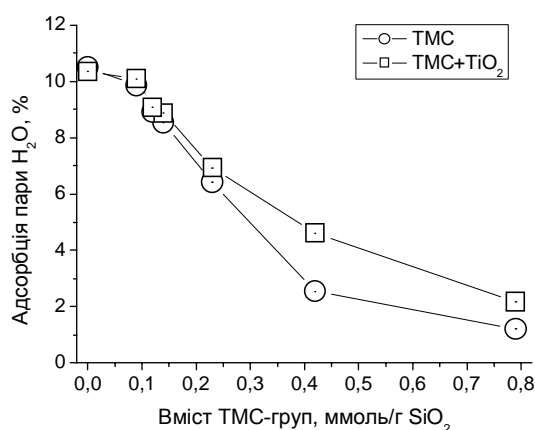


Рис 5. Адсорбція пари води ($P/P_0=0,795$; $21,6^\circ\text{C}$; 24 год) зразками триметилсилілюваного кремнезему та додатково модифікованого титаноксидними групами.

Адсорбцію парів води на триметилсилілюваних зразках з титаноксидними групами і без них вивчали ексікаторним методом. Поглинання вологи визначали над насиченим водним розчином хлориду амонію ($P/P_0=0,795$) при 22°C (рис. 5). В області високих заповнень поверхні кремнезему ТМС групами, присутність титаноксидних груп дає істотний внесок у збільшення адсорбції пари води. В області малих заповнень ($<0,5$)

модифікування поверхні титаноксидними групами мало впливає на поглинання пари H_2O . Невелике зменшення адсорбції води на вихідному зразку збігається з результатами [12].

Одним з пояснень такої зміни до адсорбції води може бути різниця у будові поверхневих структур, що утворюються під час гідролізу та термообробці прищепленого хлориду титану. При значному ступені триметилсилілювання вільні силанольні групи розділені ТМС групами і займають площі суттєво менших розмірів. Просторове обмеження для росту частинок TiO_2 створює умови для формування невеликих кластерів титанокисневих сполук з підвищеною кількістю гідроксильних груп при атомах титану. Саме Ti-OH групи і можуть бути додатковими центрами для адсорбції молекул води.

Висновки

Встановлено, що на зміну адсорбції пари води при наявності титаноксидних груп істотно впливає ступінь триметилсилілювання поверхні кремнезему. Найбільший ефект у збільшенні адсорбції пари води відносно триметилсилілюваних зразків спостерігається в області найбільших заповнень поверхні кремнезему ТМС групами.

Ця робота частково підтримана Центром Науки і Технології в Україні (проект 1946).

Література

1. Айлер Р. Химия кремнезема. – М: Мир. – 1982. – Т. 2. – 712 с.
2. Тертых В.А., Беякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наукова думка, 1991. – 264 с.
3. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. - Elsevier: Amsterdam, 1995. – 556 p.
4. Химия поверхности кремнезема / Под. ред. А.А. Чуйко. - Т. 1, Ч. 1-2. - Киев: УкрИНТЭИ, 2001. – 1236 с.
5. Hertl W., Hair M. Reaction of hexamethyldisilazane with silica // J. Phys. Chem. – 1971. - V. 75, N 14. – P.2181-2185.
6. Gun'ko V.M., Vedamuthu M.S., Henderson G.L. Blitz J.P. Mechanism and kinetics of hexamethyldisilazane reaction with a fumed silica surface // J. Colloid Interface Sci. – 2000. – V. 228. – P. 157-170.
7. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение. – М.: Мир. – 1982. – 328 с.
8. Чуйко А.А., Тертых В.А., Казаков К.П., Павлов В.В., Шимановский С.О., Сушко Р.В. Исследование процессов хемосорбции четыреххлористого титана поверхностью кремнезема // Адсорбция и адсорбенты. – 1980. – Вып. 8. - С.39-42.
9. Lebeda R., Gun'ko V.M., Marciniak M., Malygin A.A., Malkin A.A., Grzegorzczak W., Trznadel B.J., Pakhlov E.M., Voronin E.F. Structure of chemical vapor deposition titania/silica gel // J. Colloid Interface Sci. – 1999. – V. 218. – P. 23-39.
10. Gomenyuk A. Gas phase interaction between titanium tetrachloride and modified silica surface // The Second San Luis Symposium on Surface, Interfaces and Catalysis (Mar del Plata, Argentina, Apr. 3-6, 2000). - P.45.
11. Kytökiivi A., Naukka S. Reactions of HMDS, TiCl_4 , ZrCl_4 and AlCl_3 with silica as interpreted from low-frequency diffuse reflectance infrared spectra // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V. 101. – P.10365-10372.
12. Pakhlov E.M., Voronin E.F., Borysenko M.V., Yurchenko G.R. Study of water, methanol and isopropanol adsorption on the surface of titanosilicas of different structure // J. Therm. Anal. Cal. – 2000. – V. 62. – P. 393-399.