

МОДИФІКУВАННЯ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНОМ В УМОВАХ ПСЕВДОЗРІДЖЕННЯ

О.Є. Вороніна

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
вул. Володимирська 64, 02033 Київ
e-mail: e.voronin@rambler.ru

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено взаємодію гексаметилдисилазану з високодисперсним кремнеземом в умовах псевдозрідженого шару. Встановлено, що хімічне модифікування повністю гідратованого кремнезему гексаметилдисилазаном (ГМДС) відбувається за реакцією лише з вільними силанольними групами поверхні. Силанольні групи, зв'язані водневими зв'язками, у хімічній взаємодії з молекулами ГМДС участі не приймають. Показано, що при проведенні модифікування гідратованого кремнезему гексаметилдисилазаном слід враховувати можливість паралельних реакцій з молекулами фізично адсорбованої води.

The interaction of hexamethyldisilazane with high disperse silica in pseudoliquid layer has been investigated by IR spectroscopy method. The chemical modification of totally hydrated silica with hexamethyldisilazane (HMDS) has been found to take place due to the reaction with free silanol groups only. Hydrogen-bonded silanol groups do not interact with HMDS molecules. When modifying hydrated silica with hexamethyldisilazane, a possibility should be taken into account of parallel reactions with physically adsorbed water molecules.

Вступ

Адсорбційні і хімічні властивості високодисперсного кремнезему визначаються головним чином наявністю на його поверхні структурних гідроксильних груп та сорбованих молекул води [1-10]. Модифікування кремнійорганічними сполуками, зокрема гексаметилдисилазаном, дозволяє надавати поверхні кремнезему частково або повністю гідрофобного характеру і таким чином регулювати його властивості [4-10].

Зараз накопичено значний фактичний матеріал про взаємодію молекул ГМДС з поверхнею високодисперсного кремнезему, яка містить лише ізольовані силанольні групи, детально досліджено механізм реакції [2, 7, 10]. Значно менше даних відомо про модифікування силазаном високодисперсного кремнезему без попередньої його дегідратації, а саме в таких умовах відбувається промисловий процес модифікування [11, 12]. Тому метою роботи було дослідження взаємодії гексаметилдисилазану з активними центрами поверхні високодисперсного кремнезему при атмосферному тиску в умовах псевдозрідженого шару.

Експериментальна частина

Як високодисперсний кремнезем було використано аеросил з величиною питомою поверхні 230 м²/г і концентрацією вільних силанольних груп – головних хемосорбційних центрів – 0,62 ммоль/г (в/о “Хлорвініл”, Калуш, Україна). Взаємодію з силазаном проводили в реакторі інтенсивного перемішування, який являє собою скляну колбу

місткістю 1 л і має мішалку з лопатями. Швидкість обертання мішалки можна плавно регулювати від 0 до 1000 хв⁻¹. При досягненні швидкості мішалки ~ 300-500 хв⁻¹ аеросил переходить у псевдозріджений стан з утворенням “киплячого шару”. Нагрів реактора здійснювали за допомогою термостата U-10, як теплоносії використовували кремнійорганічну рідину ПЕС-5. Введення модифікатора в реактор проводили прикрапуванням зі швидкістю 1-2 краплі за секунду. Температура взаємодії становила 120 °С, час реакції – 3 год.

Ідентифікацію поверхневих сполук і повноту модифікування кремнезему здійснювали методом ІЧ-спектроскопії за допомогою спектрофотометра Specord M80 (Німеччина). Ступінь заміщення вільних силанольних груп Θ визначали із співвідношення оптичних густин смуги 3750 см⁻¹ до і після адсорбції (відповідно D_0 і D) за формулою:

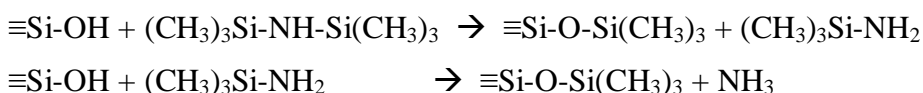
$\Theta = 1 - D/D_0$, де $D = \lg I_0/I$; а I_0 і I – інтенсивності відповідно "базової лінії" і в максимумі смуги 3750 см⁻¹.

Результати та їхнє обговорення

Гідратно-гідроксильний покрив кремнезему в ІЧ-спектрах характеризується чотирма смугами поглинання з максимумами 3300-3400, 3550, 3650-3680 та 3750 см⁻¹ [1-10]. Смугу поглинання 3750 см⁻¹ відносять до валентних коливань зв'язку О-Н (ν_{O-H}) вільних силанольних груп $\equiv Si-OH$, а 3300-3400 см⁻¹ характеризує фізично сорбовані молекули води. Відносно походження смуг 3680 і 3550 см⁻¹ думки дослідників істотно різняться. Існує декілька гіпотез стосовно будови поверхневих структур, які призводять до прояви цих смуг поглинання. Найчастіше смуги 3680 і 3550 см⁻¹ відносять до ν_{O-H} відповідно внутрішньочастинкових силанольних груп та силанольних груп, що утворюють водневі зв'язки [1, 4, 6, 9, 13, 14]. Ряд інших дослідників смугу 3680 см⁻¹ інтерпретують як спектральний вияв молекул води, координаційно зв'язаних з атомами кремнію, що мають гідроксильну групу [10, 15], або міцно сорбованих в ультрапорах розміром до 1 нм [2].

Наявність різних уявлень про будову гідратно-гідроксильного покриття призводить до розбіжностей в оцінках концентрації поверхневих ОН-груп різними авторами навіть для схожих форм кремнезему: від 2,5 до 9,5 мкмоль/м² або відповідно 1,3-5,7 груп ОН на 1 нм² в залежності від способу одержання кремнезему і методики визначення [6-9, 16]. Найчастіше наводиться значення 4,6 ОН-груп/нм² [16], що включає у себе як вільні так і зв'язані силанольні групи.

Хемосорбція кремнійорганічних сполук на поверхні повністю дегідратованого кремнезему відбувається в результаті їх реакції з вільними силанольними групами за механізмом електрофільного заміщення [2, 7]. У випадку гексаметилдисилазану реакція відбувається у дві стадії за схемою:



В ІЧ-спектрі кремнезему при цьому спостерігається зменшення інтенсивності смуги 3750 см⁻¹ і з'являється поглинання в області 2800-3000 см⁻¹, яке відповідає валентним коливанням С-Н в метилсилільних групах (рис. 1).

З наведеної схеми реакції випливає, що одна молекула силазану заміщує дві силанольні групи з утворенням двох триметилсилільних груп, тому теоретично для повного модифікування поверхні достатньо 0,31 ммоль/г ГМДС. Для модифікування поверхні аеросилу на 50 і 100% в реактор було введено відповідно 0,17 і 0,31 ммоль/г силазану. Однак виявилось, що в таких умовах ступені заміщення силанольних груп склали лише 6,9 та 67,5% (рис. 1, кр. 2 і 3).

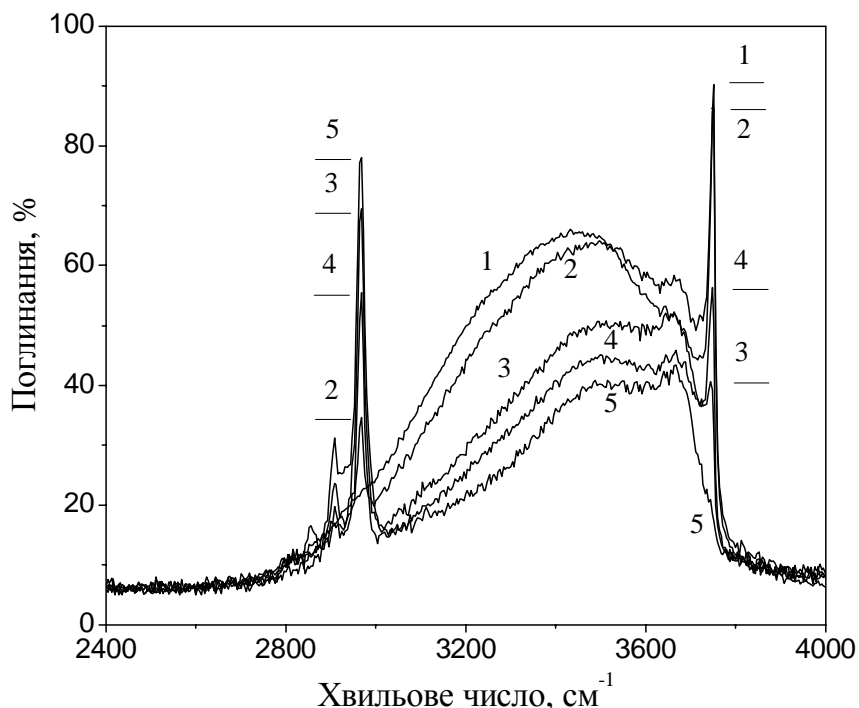
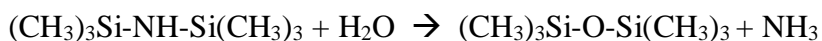


Рис. 1. ІЧ-спектри аеросилу: вихідного (1) та після реакції з ГМДС у кількості 0,17 (2), 0,31 (3), 0,47 (4) і 0,62 ммоль/г (5) в умовах псевдозрідженого шару.

Повного заміщення поверхневих силанольних груп в умовах експерименту було досягнуто лише при введенні в реактор силазану у кількості 0,62 ммоль/г, що вдвічі перевищує теоретично необхідну. У випадку 1,5-кратного надлишку ГМДС (0,47 ммоль/г) ступінь заміщення був навіть дещо нижчим, ніж при стехіометричній кількості модифікатора (рис. 1, кр. 4).

Для пояснення одержаних результатів слід зазначити, що в міру збільшення кількості модифікатора в реакційному об'ємі знижується інтенсивність не лише смуги 3750 см^{-1} , але й поглинання фізично сорбованих молекул води біля 3300 см^{-1} . Як відомо [17], силазани є гідролітично нестійкими сполуками, тому зменшення інтенсивності смуги 3300 см^{-1} свідчить про те, що на поверхні кремнезему одночасно відбувається також взаємодія молекул ГМДС з водою за схемою:



Гексаметилдисилоксан, що утворюється в результаті цього, реагує з силанольними групами при значно вищих температурах – $380\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$, тому на процес модифікування ніяк не впливає.

Як відомо з літературних джерел [8-10, 15], кількість фізично сорбованої води в поверхневому шарі досліджуваного кремнезему (яка видаляється в діапазоні температур нагрівання $20\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$) приблизно дорівнює концентрації силанольних груп. Саме цим, мабуть, і можна пояснити, чому для повного модифікування поверхні кремнезему необхідно двохкратну кількість ГМДС по відношенню до теоретично необхідної.

З метою одержання кількісних характеристик впливу модифікування гексаметилдисилазаном на стан поверхневого шару кремнезему ми провели розкладання спектрів і одержали таку залежність. При додаванні силазану зменшується інтенсивність смуг 3750 та 3300 см^{-1} ; це підтверджує наше припущення про те, що на поверхні

відбуваються дві конкуруючі реакції за участю силазану: з вільними силанольними групами та з фізично сорбованою водою. Водночас при аналізі ІЧ-спектрів було помічено незвичайний факт, який неможливо було передбачити: при частковому модифікуванні поверхні спостерігається зростання інтенсивності смуг 3550 та 3680 cm^{-1} . При цьому виявилось, що інтенсивність цих смуг в спектрах повністю гідрофобізованих кремнеземів така ж сама, як і для вихідних зразків (рис. 2).

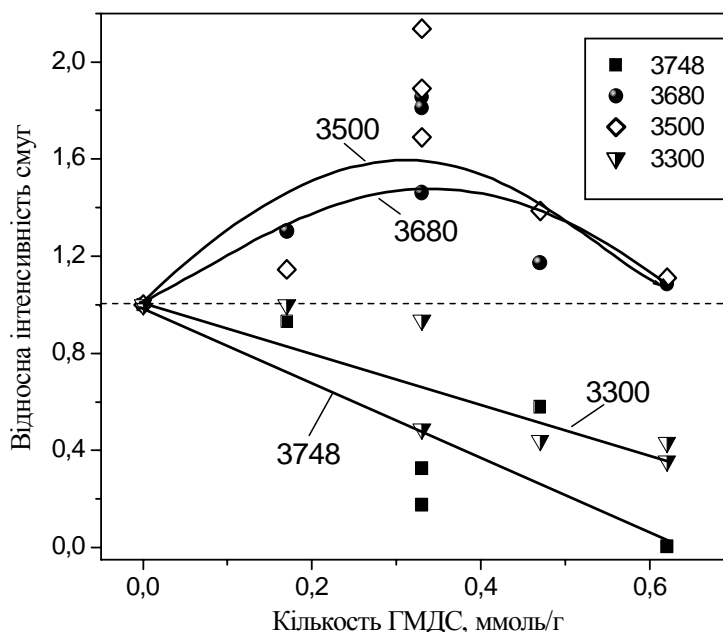


Рис. 2. Залежність інтенсивності смуг поглинання, що характеризують гідратно-гідроксильний покрив кремнезему, від кількості введеного гексаметилдисилазану.

Очевидно, що жодна з відомих схем будови гідратно-гідроксильного шару кремнезему не дозволяє пояснити цього явища. В літературі зазначається [6-10], що зв'язані силанольні групи, як правило, не беруть участі в реакціях з кремнійорганічними сполуками. Тому логічно було б очікувати, що інтенсивність смуг 3550 і 3680 cm^{-1} залишиться незмінною після модифікування поверхні, або трохи зменшиться, якщо взаємодія все ж таки відбувається. Теж саме повинно бути і у випадку, якщо ці смуги обумовлені лише молекулами міцно сорбованої води. Але в дійсності, як видно з рис. 2, спостерігається зовсім інша картина. Це означає, що будова поверхневого шару кремнезему складніша, ніж це пропонується в літературі, і тому в цьому напрямку необхідні подальші дослідження.

Висновки

Результати проведених досліджень свідчать про те, що хімічне модифікування повністю гідратованого кремнезему гексаметилдисилазаном відбувається за реакцією лише з вільними силанольними групами поверхні. Інші силанольні групи (зв'язані водневими зв'язками) у взаємодії з молекулами ГМДС участі не приймають. Показано, що при проведенні модифікування гідратованого кремнезему гексаметилдисилазаном слід враховувати можливість паралельних реакцій з молекулами фізично адсорбованої води.

Література

1. Киселёв А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – М.: Наука, 1972. – 459 с.
2. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение / Под общ. ред. Б.Н. Ласкорина. – М: Атомиздат, 1977. – 304 с.
3. Киселёв В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1978. – 256 с.
4. Киселёв А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высш. шк., 1986. – 360 с.
5. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. – Киев: Наукова думка, 1982. – 216 с.
6. Айлер Р. Химия кремнезёма. – М.: Мир, 1982. - Ч.1, 2. – 1127 с.
7. Тёртых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка, 1991. – 264 с.
8. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – Киев: Наукова думка, 1992. – 248 с.
9. Legrand A.P. (Ed). The Surface Properties of Silicas. – Wiley, New York, 1998. – 470 p.
10. Химия поверхности кремнезёма. - В 2-х ч. / Под ред. А.А.Чуйко. – Киев: УкрИНТЭИ, 2001. – 1236 с.
11. Сушко Р.В. Синтез и исследование высокодисперсных сложных окислов кремния и титана. – Автореф. ...дис. канд. хим. наук. – Киев, 1982. – 17 с. (Ин-т физ. химии АН УССР).
12. Миронюк І.Ф. Наукові основи керованого синтезу пірогенного кремнезему та його фізико-хімічні властивості. – Автореф. ... дис. докт. хім. наук. – Київ, 2001. – 38 с. (Ин-т хімії поверхні НАН України).
13. Мицюк Б.М.. Взаимодействие кремнезёма в водой в гидротермальных условиях. – Киев: Наукова думка, 1974. – 87 с.
14. Лыгин В.И. Структурная организация и свойства поверхностных соединений кремнезёмов по данным колебательной спектроскопии и квантовой химии // Журн. физ. химии. – 1989. – Т. 63, № 2. – С.289-305.
15. Тёртых В.А., Павлов В.В., Машенко В.М., Чуйко А.А. Формы адсорбированной и структурной воды на поверхности дисперсных кремнезёмов // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 201, № 4. – С.913-916.
16. Zhuravlev L.T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas // Langmuir. – 1987. – V. 3, N 3. – P. 316-318.
17. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. – М.: Наука, 1968. – 699 с.