

ХЕМОСОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ У ПОВЕРХНЕВОМУ ШАРІ

УДК 541.183

ХЕМОСОРБЦІЯ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНУ НА ПОВЕРХНІ ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО ОКСИДАМИ ТИТАНУ ТА ВАНАДІЮ

А.Г. Дяченко, М.В. Борисенко

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164
e-mail: dyachenkoalla@ukrpost.net*

Методами ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії та мас-спектрометрії досліджено вплив оксидів титану і ванадію, якими модифікована поверхня пірогенного кремнезему, на процес хемосорбції гексаметилдисилазану. Ванадій та титановмісні кремнеземи синтезовано методом газофазного хімічного осадження $TiCl_4$ та $VOCl_3$. Розраховано константи швидкості та енергії активації реакції гексаметилдисилазану з вихідним кремнеземом та модифікованим оксидами титану та ванадію. Досліджена термічна деструкція прищеплених триметилсилільних груп. Встановлено, що оксиди ванадію та титану підвищують термічну стійкість прищеплених груп в окиснювальній атмосфері і значно зменшують її у вакуумі.

IR-spectroscopy, thermogravimetry, and mass spectrometry were used to investigate the effect of chemical modification of fumed silica surface with titanium and vanadium oxides on the chemisorption of hexamethyldisilazane. Titanium- and vanadium-containing silicas were synthesized by CVD-method by treatment with $TiCl_4$ and $VOCl_3$. The constants of rate and activation energy of hexamethyldisilazane reaction with initial silica and that modified with titanium and vanadium oxides have been determined. The thermal destruction of grafted $-Si(CH_3)_3$ groups was studied. It was found that the oxides of vanadium and titanium increase thermal stability of grafted groups in an oxidizing atmosphere and considerably decrease it in a vacuum.

Вступ

На сьогоднішній день досягнуті значні успіхи у вивченні реакцій структурних силанольних груп диоксиду кремнію з органічними та кремнійорганічними сполуками. Особливе місце у ряду модифікуючих реагентів посідають кремнійорганічні сполуки, що містять азот. Автори [1-3] встановили, що алкілсилазани, зокрема гексаметилдисилазан, ефективно взаємодіють з ізольованими гідроксильними групами поверхні дисперсного кремнезему при досить низьких температурах за механізмом електрофільного заміщення протону поверхневих силанолів ($SiOH$) з прищепленням до поверхні $-Si(CH_3)_3$ груп. Кремнеземи, модифіковані триметилсилільними групами, проявляють хороші гідрофобні властивості завдяки гідролітичній стійкості зв'язку Si-C. З іншого боку, такі матеріали, як силікати, базальтові волокна, силікагелі, крім кремнезему, мають у своєму складі або містять домішки оксидів заліза, алюмінію, титану. Тому є важливим дослідити вплив

домішок оксидів металів на перебіг реакції гексаметилдисилазану з силанольними групами поверхні.

Вибір саме титан- та ванадійвмісних кремнеземів пояснюється різною поведінкою оксидної фази цих металів на поверхні SiO_2 в процесі нагрівання. Діоксид титану після утворення на поверхні у вигляді окремої фази практично не піддається подальшим перетворенням. Оксид ванадію при підвищених температурах (675К) деполімеризується з утворенням зв'язків Si-O-V [4].

Експериментальна частина

У роботі використовували аеросил марки А-300 (Хлорвініл, Калуш, Україна), гексаметилдисилазан (ГМДСН) (Кремнійполімер, Запоріжжя, Україна). Нанесення металоксидної фази на поверхню пірогенного кремнезему проводили методом газофазного осадження з подальшим гідролізом та дегідратацією [5,6]. Як модифікатори використовували TiCl_4 та VOCl_3 . Реакцію проводили при 475 та 575К, вміст металу у зразках становив 1,1 та 1,5% відповідно.

Реакцію кремнеземів з ГМДСН проводили *in situ* з ІЧ-спектральним контролем на спектрометрі SPECORD M-80 у кюветі з вікнами із KBr і з системою охолодження. Температура попередньої підготовки поверхні кремнеземів становила 670К, а температура реакції - 375, 425 та 525К. Насичені при температурі 295К пари ГМДСН струменем аргону подавали в кювету зі швидкістю 30 мл/хв.

Термічну стійкість синтезованих зразків вивчали на дериватографі MOM Q-1500 в температурному інтервалі 300-1275К із швидкістю нагріву 5 К/хв. Маса зразків становила 208 ± 2 мг.

Мас-спектрометричні дослідження проводили на мас-спектрометрі MX 7304A (Україна). Маса зразків становила $1,0 \pm 0,2$ мг.

Результати та обговорення

Хемосорбцію ГМДСН на поверхні вихідного та модифікованого оксидами металів кремнезему проводили при досить високих температурах - 375-525К. Це пояснюється бажанням по можливості мінімізувати вклад фізичної адсорбції.

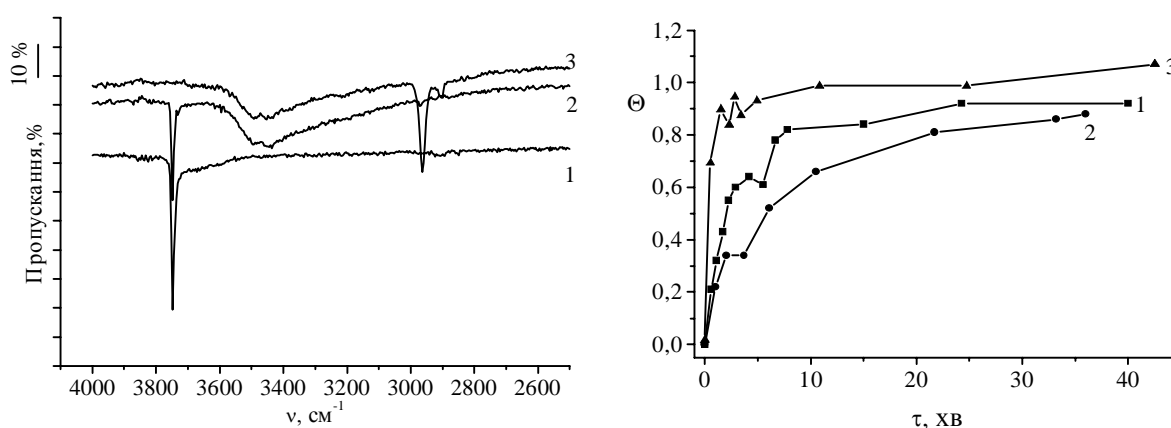


Рис. 1. ІЧ-спектри пірогенного кремнезему А-300: 1 – підготовленого при 675К у вакуумі; 2 – модифікованого V_2O_5 ; 3 - після хемосорбції ГМДСН при 425К.

Рис. 2. Ізотерми хемосорбції ГМДСН (425К) на вихідному кремнеземі А-300 (1) і з нанесеною металоксидною фазою TiO_2 та V_2O_5 (2, 3 відповідно).

Контроль перебігу реакції здійснювали за зміною оптичної густини смуги поглинання 3750 см^{-1} , яка відповідає валентним О-Н коливанням силанольних груп. У результаті контакту з парами ГМДСН на поверхні зразків хемосорбуються триметилсилільні групи. При цьому в ІЧ-спектрах зникають смуги поглинання структурних гідроксилів і з'являються смуги з максимумами поглинання 2965 та 2907 см^{-1} , що відповідають валентним С-Н коливанням груп $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Процес хемосорбції ГМДСН на ванадійвмісному кремнеземі відрізняється від такого на вихідному кремнеземі та титанокремнеземі. Якщо для останніх інтенсивність смуги поглинання груп $\equiv\text{SiOH}$ практично однакова, то для зразка з ванадійоксидним покриттям вона вдвічі менша (рис. 1). Логічно було б припустити, що концентрація прищеплених триметилсилільних груп також повинна бути меншою. Однак результати експерименту показують, що заповнення поверхні триметилсилільними групами практично однакове для всіх трьох зразків (рис. 2).

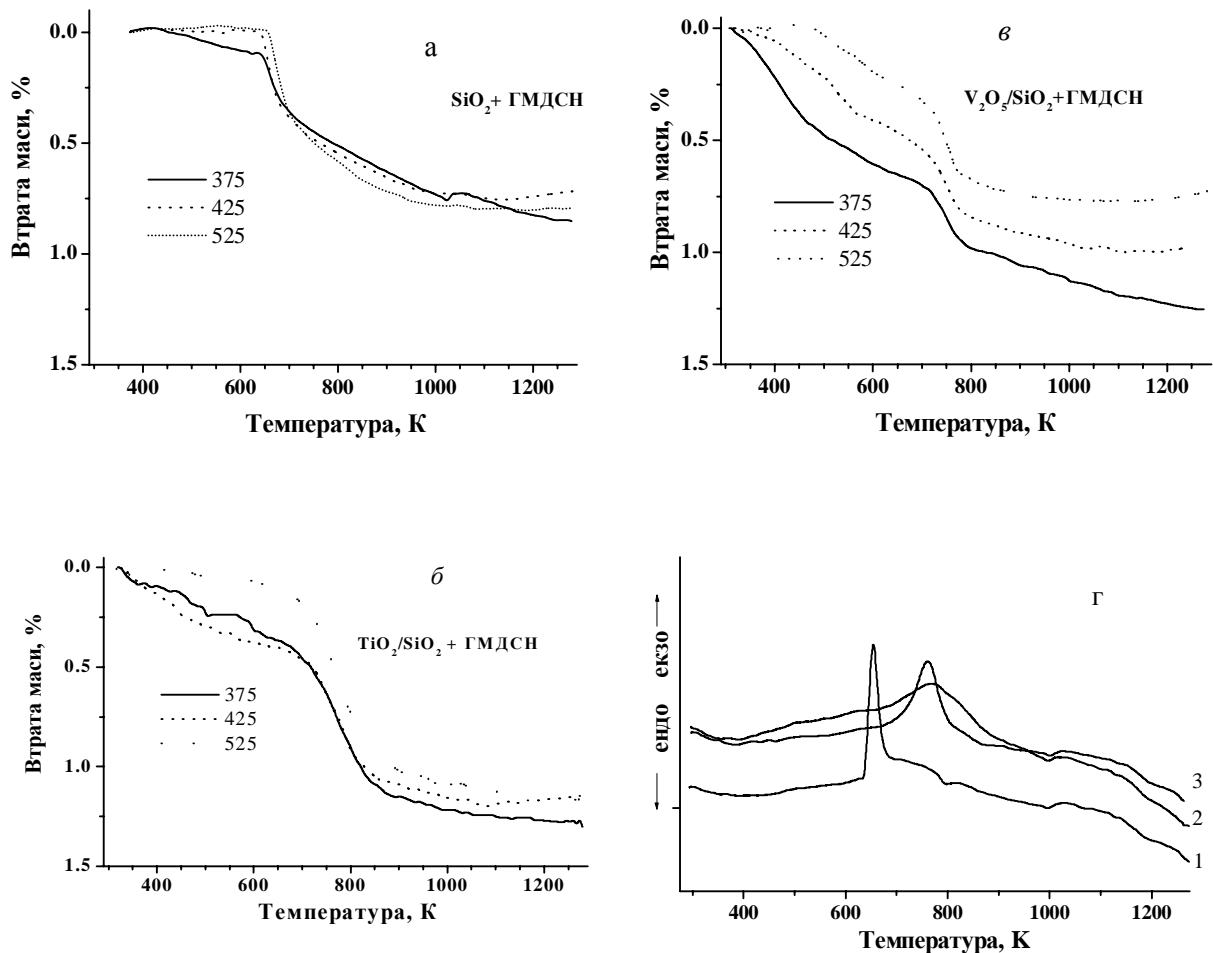


Рис. 3. Термічний аналіз зразків, модифікованих ГМДСН при температурах 375, 425 і 525K: *а, б, в* – криві втрати маси; *г* – криві ДТА для зразків, модифікованих при 425K (*1* – пірогенний кремнезем, *2* – титанокремнезем, *3* – ванадійвмісний кремнезем).

Цей факт пояснюється тим, що на поверхні зразка, який містить оксид ванадію, хемосорбція ГМДСН відбувається не тільки на вільних силанольних групах, але і з розривом зв'язку SiO-V. Таким чином, концентрація хемосорбованих триметилсилільних груп відповідає концентрації силанольних груп вихідного кремнезему. Ці дані підтверджені методом термогравіметричного аналізу, із якого видно, що втрати маси на усіх трьох зразках досить близькі (рис. 3 а, б, в).

Таблиця. Константи швидкості та енергії активації реакції ГМДСН з вихідним кремнеземом та кремнеземами, модифікованими оксидами титану і ванадію.

Зразок	$T_{p-ції}, K$	$k^{\#} \cdot 10^3,$ ($m^2/mоль \cdot c$)	$E_a,$ кДж/моль
ГМДСН/SiO ₂	370	6,0	13
	420	6,1	
	520	23,9	
ГМДСН /TiO ₂ /SiO ₂	370	1,6	14
	420	3,9	
	520	8,2	
ГМДСН /V ₂ O ₅ /SiO ₂	370	3,1	16
	420	21,1	
	520	24,2	

За критерій оцінки реакційної здатності поверхневих силанольних груп досліджуваних зразків у реакції взаємодії з гексаметилдисилазаном були обрані значення констант швидкостей та енергії активації. Аналіз результатів показав, що швидкість заміщення силанольних груп усіх зразків на початковому етапі описується рівнянням другого порядку: $k\tau = x/a_0(a_0 - x)$, або $k'\tau = x/(a_0 - x)$, де a_0 – початкова концентрація груп $\equiv SiOH$ на поверхні ($1,7 \cdot 10^{-6}$ моль/м²), τ – час реакції, x – концентрація привитих триметилсилільних груп, k, k' – константи, $k' = k \cdot a_0$.

Рівняння $k'\tau = x/(a_0 - x)$ можна записати у вигляді: $1/D = 1/D_0 + k'\tau/D_0$, де D_0 та D – оптична густина смуги поглинання при 3750 cm^{-1} відповідно на початку реакції та в момент часу τ . Залежність $1/D - \tau$ є лінійною, тому можна визначити константу швидкості реакції $k' = D_0 \tan \alpha$ [7,8]. У таблиці наведені значення розрахованих констант швидкості реакції, причому для зразка, що містить оксид ванадію, k' має значення деякої ефективної константи - $k^{\#}$, яка відповідає сумарному процесу прищеплення до поверхні триметилсилільних груп по вільним силанолам і за участю зв'язку SiO-V. Розрахунок енергії активації здійснювали за рівнянням Арреніуса [9]. Як видно із таблиці, величини E_a досить близькі за значенням для всіх зразків, з чого можна зробити висновок, що нанесена на поверхню кремнезему металоксидна фаза істотно не впливає на процес хемосорбції гексаметилдисилазану.

Методом термопрограмованої мас-спектрометрії досліджували процеси деструкції в вакуумі триметилсилільних груп на поверхні зразків і встановили, що у всіх випадках спостерігається виділення маси 16 m/z, яка відповідає метану і свідчить про розрив зв'язку Si-C (рис. 4). Значення енергії активації деструкції E_a для цього процесу, розраховане з одного температурного максимуму [9], зменшується у ряду Si>Ti>V (відповідно 318, 249, 212 кДж/моль). Також спостерігається виділення у незначній кількості мас 75 та 148 m/z, що свідчить про розрив зв'язку Si-O при менших значеннях E_a .

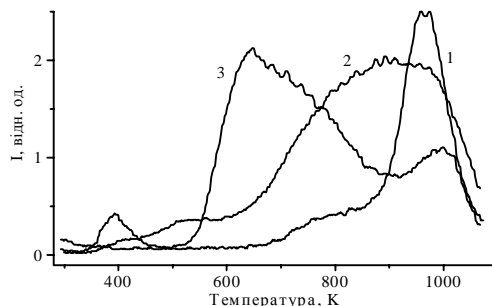


Рис. 4. Мас-спектрометричні термограми виділення метану ($16^+ m/z$) з поверхні кремнеземів, модифікованих ГМДСН: 1 – А-300; 2 – титанокремнезем; 3 – ванадійвмісний кремнезем.

На термічні перетворення кремнеземів, модифікованих ГМДСН, істотно впливає природа оксидної поверхні. В умовах вакууму присутність оксидів металів сприяє пониженню початкової температури розриву зв'язку Si-C з виділенням метану. Температурний максимум розкладання $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ груп з виділенням метану зміщується в бік менших температур на 70 та 315K відповідно для титан- та ванадійвмісних кремнеземів відносно вихідного кремнезему.

За даними диференційного термічного аналізу, триметилсилільне покриття, отримане в результаті хемосорбції ГМДСН, більш термостійке у процесі окиснення на повітрі для зразків, які містять металоксидну фазу, ніж для чистого кремнезему (рис. 3, з), що спостерігалось в роботі [10] на аналогічних зразках і для фізично адсорбованого полідиметилсилоксану.

Література

1. Hertl W., Hair M. Reactions of hexamethyldisilazane with silica// J. Phys. Chem. – 1971. – V.75, N14. – P.2181-2185.
2. Тертых В.А., Чуйко А.А., Мащенко В.М., Павлов В.В. Особенности хемосорбции триметилхлорсилана поверхностью кремнезема// Журн. физ. химии. - 1973. – Т.47, №1. – С.158-164.
3. 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.
4. Wildberger M.D., Mallat T., Göbel U., Baiker A. Oxidation of butane and butadiene to furan over vanadia-silica mixed oxides// Applied Catal. A: General. – 1998. - V.168. – P.69-80.
5. Gun'ko V.M., Dyachenko A.G., Borysenko M.V., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J. CVD-titania on mesoporous silica gel// Adsorption. – 2002. - V.8, N1. - P.59-70.
6. Vansant E.F., Van Der Voort P., and Vrancken K.C. Characterization and chemical modification of the silica surface// Studies in Surface Science and Catalysis. - V.93.- Elsevier: Amsterdam, 1995. – 556 p.
7. Пахлов Е.М., Воронин Е.Ф., Богилло В.И., Чуйко А.А. Сравнение реакционной способности силанольных групп поверхности чистого и алюмо(титано)содержащих кремнеземов// Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1989. - №8. – С.50-52.
8. Еремін Е.Н. Основы химической кинетики. – М.: Высш. школа, 1976. – 376 с.
9. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл-газ. – М.: Мир, 1981. – 237 с.
10. Borysenko M.V., Bogatyrov V.M., Dyachenko A.G., Pokrovskiy V.A. Effect of chemical modification of silica surface with metal oxides on the thermal properties of adsorbed polydimethylsiloxane// Chemistry, Physics and Technology of Surfaces, Iss. 7-8. – Kyiv: KM Academia, 2002. – P.11-18.