

ВЗАЄМОДІЯ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ З ПОВЕРХНЕЮ АНАТАЗУ І ВИСОКОДИСПЕРСНОГО ТИТАНВМІСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ

С.І. Левицька, А.Г. Гребенюк, В.В. Брей

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України,
03164 Київ, вул. Генерала Наумова 17
e-mail : brei@alfacom.net*

Методами ІЧ-спектроскопії та дериватографії досліджено взаємодію ряду вінілових мономерів (стирол, н-бутилвініловий ефір, N-вінілпіролідон, метакрилат та вінілацетат) з поверхнею термоактивованого анатазу і титанвмісного кремнезему. Знайдено, що льюїсівські кислотні центри діоксиду титану здатні ініціювати олігомеризацію адсорбованих молекул стиролу, н-бутилвінілового ефіру і N-вінілпіролідону. На основі квантовохімічних розрахунків запропоновано координаційний механізм олігомеризації вінілових мономерів за участю координаційно-ненасичених іонів титану на поверхні досліджених оксидів. Показано, що методом адсорбційної олігомеризації при температурах 30-120°C можна одержувати композитні матеріали з високим вмістом органічної фази (25-55 мас.%).

The interaction of some vinyl monomers (styrene, n-butyl vinyl ether, N-vinylpyrrolidinone, methacrylate and vinyl acetate) with surfaces of thermoactivated anatase and titanium-containing silica has been studied by means of IR-spectroscopy and derivatography. The Lewis acid sites of titanium dioxide surface have been found to be capable to initiate an oligomerisation of adsorbed molecules of styrene, n-butyl vinyl ether, and N-vinylpyrrolidinone. Basing on the results of quantum chemical calculations, a coordination mechanism has been proposed of the oligomerisation of vinyl monomers with participation of coordinately unsaturated titanium ions at the surfaces of oxides examined. A possibility has been shown to produce composite materials with a content of organic matter of 25-55 wt. % by the method of adsorption oligomerisation at the temperature of 30 to 120°C.

Вступ

Олігомеризація адсорбованих мономерів за участю активних центрів термоактивованих високодисперсних оксидів може розглядатись як перспективний спосіб одержання модифікованих наповнювачів полімерів [1-3]. Зокрема, ініціювання процесу олігомеризації ряду епоксидних і вінілових мономерів, адсорбованих на високодисперсному алюмінійвмісному кремнеземі, відбувається за участю бренстедівських кислотних центрів поверхні [1, 2], тоді як взаємодія адсорбованих молекул пропіленоксиду з льюїсівськими кислотними центрами поверхні анатазу призводить до утворення поліпропіленоксиду [3]. В роботі викладено дані щодо здатності термоактивованих анатазу і високодисперсного титанвмісного кремнезему ініціювати процес полімеризації ряду вінілових мономерів.

Експериментальна частина

Об'єктами дослідження був титаноаеросил (вміст TiO_2 20 мас.%), одержаний на Калуському дослідно-експериментальному заводі ІХП НАН України шляхом спільного гідролізу парів SiCl_4 і TiCl_4 в повітряно-водневому полум'ї, та анатаз, одержаний рідиннофазовим гідролізом TiCl_4 , очищеного від домішок силіцію. Питома поверхня досліджуваних оксидів, яка була визначена методом низькотемпературної адсорбції аргону, становить $85 \text{ м}^2/\text{г}$ для титаноаеросилу і $20 \text{ м}^2/\text{г}$ для анатазу.

Загальну кислотність оксидів визначали методом зворотного титрування з використанням розчину *n*-бутиламіну в бензолі і бромтимолового синього як індикатора [4]. Силу кислотних центрів оцінювали за зміною забарвлення відповідних індикаторів Гаммета в бензолі [5].

Як мономери використовували такі реагенти: *n*-бутилвініловий ефір (98%, Fluka), вінілацетат (99%, MERCK), *N*-вінілпіролідон (99%, Sigma-Aldrich), метилакрилат (99%, Sigma-Aldrich), стирол (98%, Aldrich). Для проведення дослідів використовували свіжоперегнані мономери. Щоб запобігти термополімеризації і термодеструкції, перегонку виконували під зниженим тиском (10-15 Тор).

Для дослідження взаємодії мономерів з поверхнею оксидів використовували вакуумну установку (як реактор - кварцову кювету з віконцями із флюориту). Досліджувані оксиди прожарювали в струмені кисню при 400°C протягом 30 хв. для видалення домішок сорбованих органічних речовин. Потім протягом 15 хв. термовакуували при 400°C (10^{-3} Тор) для видалення фізично сорбованої води і охолоджували в вакуумі до кімнатної температури. Після цього адсорбували із газової фази мономери. ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі Perkin-Elmer 325, для чого використовували тонкі (маса 20-25 мг, розмір 25×8 мм) таблетки оксидів, спресовані під тиском 220 МПа.

Модифікування досліджуваних оксидів здійснювали в ротаційному реакторі в атмосфері аргону. Наважку оксиду, прожареного в струмені кисню при 400°C (30 хв.), охолоджували в аргоні протягом 30 хв., після чого зі швидкістю ≤ 1 мл/хв додавали відповідний мономер. Синтез проводили протягом 1 год. за вибраної для кожного мономера температури при постійному перемішуванні. Після цього за температури реакції реактор продували аргонем протягом 30 хв. для видалення залишків мономера.

Диференціально-термічний та термогравіметричний аналіз (ДТГА) здійснювали на дериватографі Q-1500 D з використанням платинових тиглів в інтервалі температур 20-1000 $^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагріву 2,5; 5; 10 і $20^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Молекулярну масу екстрагованих олігомерів визначали методом ексклюзійно-рідинної хроматографії (хроматограф DuPont-8800).

Квантовохімічні розрахунки виконували неемпіричним методом СУП МО ЛКАО Хартрі-Фока з використанням базисного набору STO-3G**, за допомогою програми GAMESS [6]. За модель поверхні з координаційно-ненасиченим атомом титану слугував кластер складу $\text{Ti}(\text{OH})_4\text{-OH}_2$. Вивчалася взаємодія цього кластера з одною або двома молекулами стиролу та можливі перетворення в системі.

Результати та їхнє обговорення

Загальна кислотність досліджуваного титаноаеросилу складає $0,42 \pm 0,02$ ммоль/г. Для анатазу цей показник становить $0,38 \pm 0,02$ ммоль/г. Розподіл кислотних центрів поверхні досліджуваних оксидів представлено на рис. 1. Поверхня досліджуваних титаноаеросилу і анатазу характеризується приблизно однаковим вмістом слабо кислотних центрів в діапазоні значень функції Гаммета $+0,8 \geq H_0 > +6,8$. Методом адсорбції молекул-зондів (піридину і дейтероацетонітрилу) встановлено, що на поверхні досліджуваного титаноаеросилу присутні переважно L-центри, які характеризуються смугами при 2300 і

1485 cm^{-1} (рис. 2). Цими центрами ϵ (як і на поверхні анатазу) координаційно-ненасичені п'ятикоординовані іони Ti^{4+} [3]. За даними рентгенофазового аналізу, в структурі титанаеросилу присутні фази анатазу і рутилу (рис. 3).

Про перебіг процесу олігомеризації *n*-бутилвінілового ефіру, стиролу і N-вінілпірролідону, ініційованої активними центрами термоактивованих титаноеросилу та анатазу, може свідчити значне зменшення інтенсивності смуги валентних коливань вінільної групи в ІЧ-спектрах даних мономерів після їхнього контакту з поверхнею досліджуваних оксидів. Для прикладу, на рис. 4 наведено спектр N-вінілпірролідону після контакту його парів з поверхнею титанаеросилу.

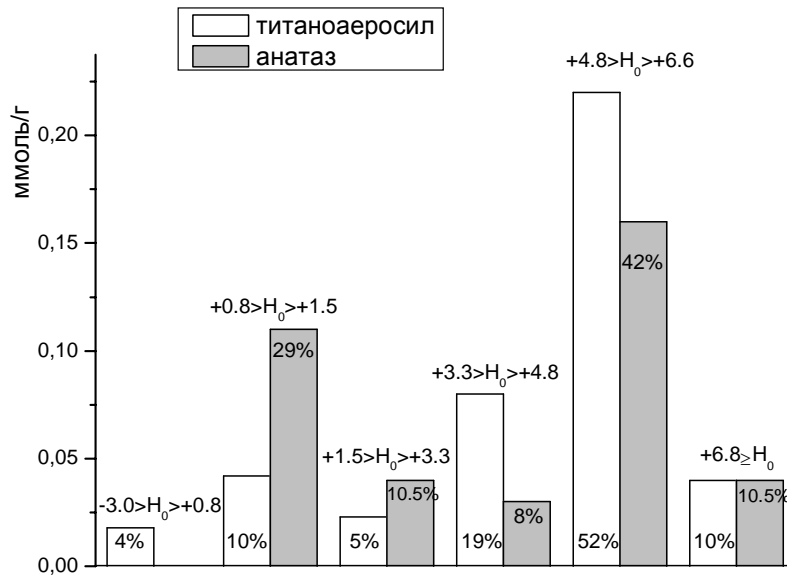


Рис. 1. Розподіл кислотних центрів за їх силою на поверхні термоактивованих (400°C, 30 хв.) титаноеросилу і анатазу.

При дослідженні взаємодії вказаних мономерів з поверхнею оксидів методом ДТГА на кривих ДТА спостерігаються екзотермічні максимуми за температур 80-85°C для стиролу і 125°C для N-вінілпірролідону (рис. 5 а, б), які відсутні на термограмах відповідних полімерів, що дає підстави віднести їх до до теплових ефектів олігомеризації. При взаємодії *n*-бутилвінілового ефіру з поверхнею титанаеросилу екзотермічний максимум за невисоких температур відсутній, але мають місце екзотермічні ефекти в області температур термодеструкції олігомерів. В даному випадку можна припустити, що процес олігомеризації відбувається вже при кімнатній температурі.

На основі даних ДТГА за методом Редхеда [7] були розраховані енергії активації процесів олігомеризації стиролу і N-вінілпірролідону, ініційованих активними центрами титаноеросилу, які складають відповідно 6 ± 2 і 15 ± 2 ккал/моль. Дані ДТГА послужили основою для вибору температурних умов модифікування досліджуваних оксидів вказаними мономерами, які складають відповідно 25-30°C для *n*-бутилвінілового ефіру, 80-90°C для стиролу і 100-130°C для N-вінілпірролідону.

Методом парофазової олігомеризації досліджуваних мономерів на поверхні титаноеросилу та анатазу були синтезовані дисперсні модифіковані зразки з високим (до 55 мас.%) вмістом органічної фази. Характеристики ряду модифікованих оксидів наведено в таблиці 1.

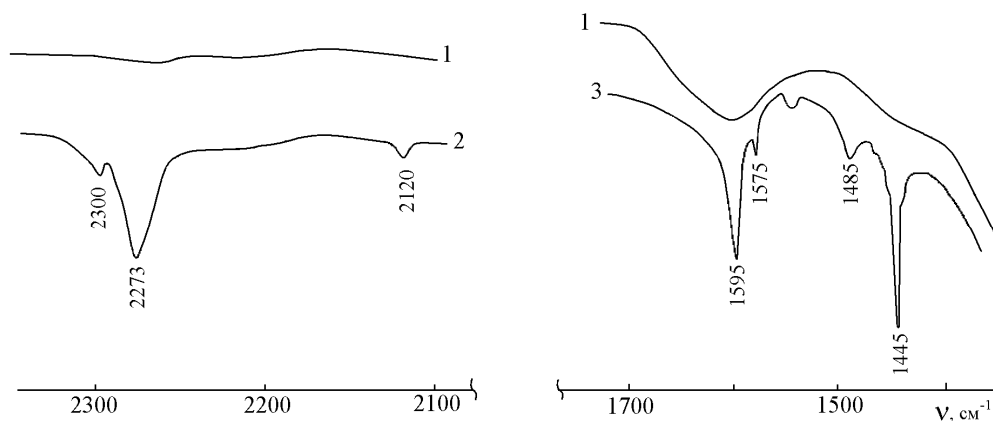


Рис. 2. ІЧ-спектри титаноаеросилу до (1) і після адсорбції дейтероацетонітрилу (2) та піридину (3).

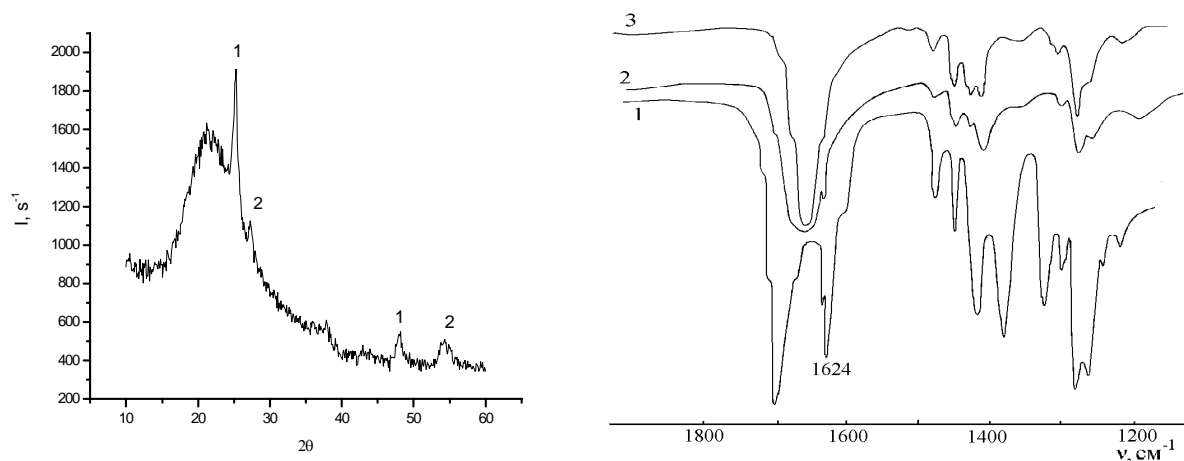


Рис. 3. Дифрактограма титаноаеросилу (20 мас.% TiO₂): 1 - рефлекси анатазу, 2 - рефлекси рутилу.

Рис. 4. ІЧ-спектри: N-вінілпірролідону (1); після контакту з поверхнею титаноаеросилу при 120°C (2); полі-N-вінілпірролідону (М.м. 11000) (3).

Таблиця 1. Характеристики модифікованих оксидів з високим вмістом олігомерної фази.

Оксид	Мономер	Умови модифікування	Вміст органічної фази в модифікованих зразках		S _{пит.} , м ² /г
			Мас.%	ммоль мономера/г оксиду	
титано-аеросил	<i>n</i> -бутилвініловий ефір	25°C, 1 год.	33	5	15
	стирол	80°C, 1 год.	43	7,3	30
	N-вінілпірролідон	120°C, 1 год.	55	11	2
анатаз	<i>n</i> -бутилвініловий ефір	25°C, 1 год.	28	4	7
	стирол	80°C, 1 год.	41	7	1
	N-вінілпірролідон	120°C, 1 год.	36	5	2

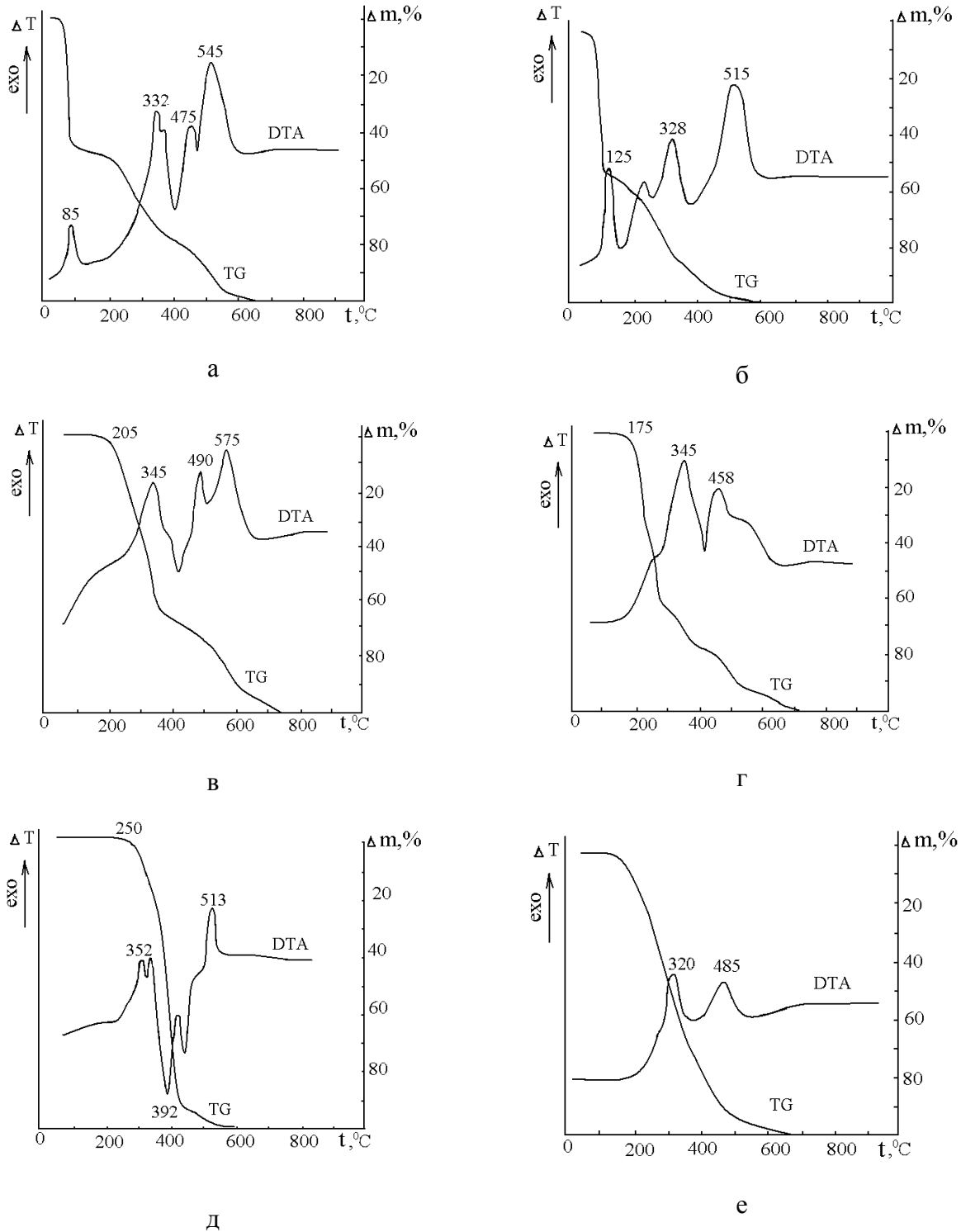


Рис. 5. Дериватограми: титаноаеросил + стирол (а), титаноаеросил + N-вінілпіролідон (б) титаноаеросил, модифікований стиролом (в) та N-вінілпіролідон (г), полістирол (д); полі-N-вінілпіролідон (е).

Термограми модифікованих зразків подібні до термограм відповідних полімерів. В них присутні всі теплові ефекти у відповідних інтервалах (рис. 5). За даними ексклюзивно-рідинної хроматографії, довжина олігомерних ланцюгів на поверхні анатазу і титаноаеросилу практично співпадає для всіх мономерів і складає 9-14 мономерних одиниць.

У випадку взаємодії з поверхнею термоактивованого за даних умов титаноаеросилу парів вінілацетату і метилакрилату утворення олігомерів не спостерігалось. Наведені експериментальні дані дозволяють припустити, що процеси олігомеризації вінілових мономерів на поверхні анатазу і титаноаеросилу відбуваються за аналогічними механізмами.

Для обґрунтування отриманих експериментальних даних і з'ясування механізму олігомеризації вінілових мономерів на поверхні TiO_2 і Ti -аеросилу були проведені квантово-хімічні розрахунки адсорбційних комплексів стиролу. З результатів розрахунків випливає, що молекула стиролу може утворювати адсорбційний комплекс з кластером, що моделює поверхню, причому ентальпія утворення комплексу з компонентів складає $-2,3$ ккал/моль, а подвійний зв'язок орієнтовано на атом титану (така структура дуже нагадує комплекс, що утворюється у процесі полімеризації олефінів на гетерогенних каталізаторах Циглера-Натта [8]). Цей комплекс може перетворюватись в іонну структуру, в якій протон перенесено від поверхні до молекули з утворенням метильної групи (випадок активованої адсорбції: ентальпія утворення позитивна $+25,0$ ккал/моль), складові комплексу утримуються одне біля одного за рахунок електростатичних сил). У випадку, коли другий вуглецевий атом з тих, що спершу утворювали подвійний зв'язок, наближається до поверхневого атома кисню, відбувається прищеплення з ентальпією утворення $-16,5$ ккал/моль. Утворена структура може координувати другу молекулу стиролу (повна ентальпія утворення $-21,8$ ккал/моль), яка, конкуруючи з першою (уже прищепленою) за координаційно-ненасичений атом титану, вбудовується у ланцюг, призводячи до утворення прищепленого димера стиролу (ентальпія утворення $-25,8$ ккал/моль). Подальше нарощування довжини олігомера може відбуватись за описаним механізмом (рис. 6).

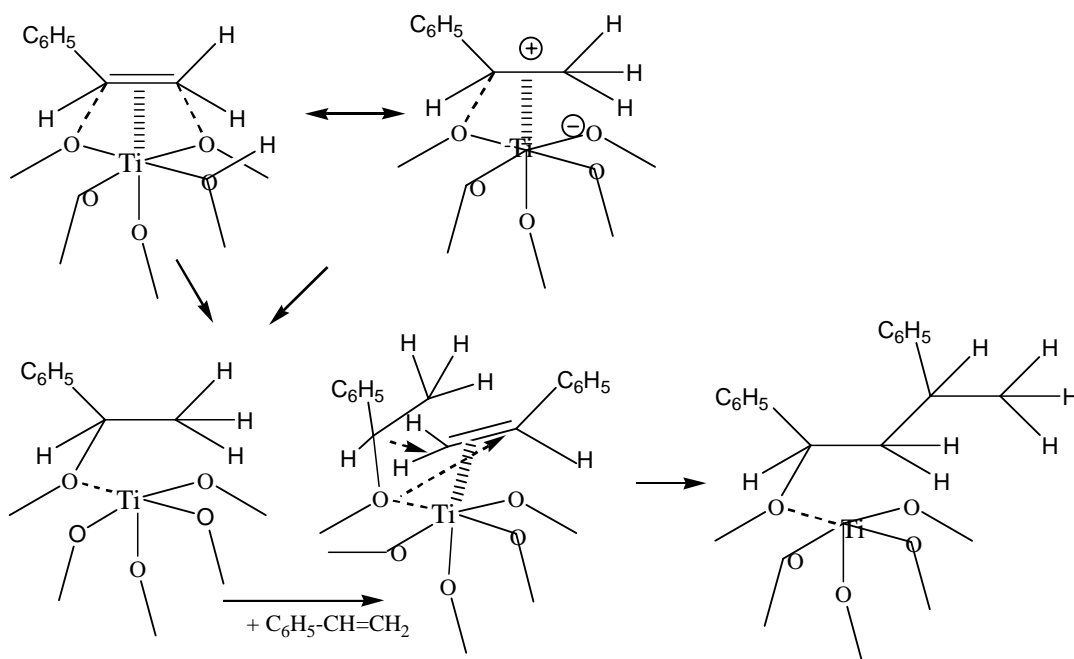


Рис. 6. Схема олігомеризації вінілових мономерів на поверхні термоактивованого титаноаеросилу.

Висновки

На основі проведених експериментальних досліджень і квантово-хімічних розрахунків можна стверджувати, що на поверхні термоактивованого анатазу і титанвмісного

кремнезему спостерігається олігомеризація вінілових мономерів, молекули яких містять електронодонорні замітники: *n*-бутилвініловий ефір, *N*-вінілпірролідон, стирол. Процес полімеризації ініціюють кислотні L-центри поверхні - координаційно-ненасичені іони титану.

Література

1. Levytska S.I., Grebenyuk A.G., Brei V.V. Polymerization of vinyl monomers on high disperse aluminum-containing silica // *Pol. J. Chem.* – 2003. – V. 77, N 5. - P.547-556.
2. Чернявская Т.В., Брей В.В., Горлов Ю.И., Гребенюк А.Г., Чуйко А.А. Изучение взаимодействия пропиленоксида с поверхностью алюмосодержащего кремнезема // *Доп. НАН України.* – 1996. - № 12. – С.158-162.
3. Chernyavskaya T.V., Brei V.V., Grebenyuk A.G., Dzyubenko L.S., Chuiko A.A. Polymerization of propylene oxide on anatase surface // *Pol. J. Chem.* – 1997. – V. 71, N 5. - P.955-961.
4. Бородин В.Н. Определение кислотности и основности твердых катализаторов методом обратного титрования // *Журн. физ. химии.* – 1977. – Т. 51, № 7. - С.928-929.
5. Corma A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalized hydrocarbon reaction // *Chem. Rev.* - 1995. – V. 95, N 3. – P.559-614.
6. Schidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic-structure system: Review // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V.14, N 11. – P.1347-1362.
7. Redhead P.A. Chemisorption on polycrystalline tungsten. Part. I – Carbon monoxide // *Trans. Faraday Soc.* – 1961. – V. 57, N4. - P.641-656.
8. Boero M., Parrinello M., Hifter S., Weiss H. First principles study of propene polymerization in Ziegler-Natta heterogeneous catalysis // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122, N 3. – P.501-509.