

П.А. Кузема, И.В. Лагута, В.М. Огенко *

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПРИВИТОГО СЛОЯ МЕТИЛИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ГИДРОФОБНОСТЬЮ

Методами ИК-спектроскопии и термического анализа изучена термическая стойкость кремнийорганических нанокластеров на поверхности высокодисперсного кремнезема разной степени диметил- или триметилсилилирования. Предложен способ, позволяющий регулировать степень гидрофобности поверхности варьированием температуры и/или времени термообработки максимально гидрофобизованного кремнезема.

Как известно, гидрофобизация поверхности высокодисперсного кремнезема позволяет существенно расширить сферу его практического использования [1]. Подавляющее большинство научных работ в этой области посвящено разработке путей максимального замещения силанольных групп алкилсилильными. Однако не всегда полное замещение гидроксильных групп является целесообразным. В частности, модифицированные кремнеземы перспективны при разработке лекарственных препаратов на основе эмульсий и суспензий [2], причем в каждом случае существует оптимальная степень гидрофобизации частиц, при которой стабилизирующая способность кремнезема максимальна [3].

Степень модифицирования поверхности кремнезема можно регулировать количеством добавляемого модификатора или временем контакта с последним при его избытке. Однако возможен также способ получения кремнеземов с гидрофильно-гидрофобной поверхностью термообработкой максимально гидрофобизованного кремнезема, выпускаемого промышленностью. В этом случае для получения кремнеземов с заданным соотношением гидрофильных и гидрофобных центров на поверхности необходимо знать температуру и продолжительность термической обработки.

Исследование свойств гидрофобизованных кремнеземов в различных средах представляет существенный интерес [4], однако глубокое понимание процессов, происходящих на границе раздела фаз, невозможно без выявления взаимосвязи этих свойств со структурой привитого слоя. Кроме того, в некоторых областях применения, в частности, выступая наполнителями, модифицированные кремнеземы подвергаются воздействию высоких температур. Поэтому термообработка органокремнеземов имеет большое значение

как для получения материалов со структурой поверхности, отличающейся от полученной с использованием традиционных способов химического модифицирования, так и для определения термической стабильности привитого слоя.

Цель настоящей работы — изучение возможности получения нового класса наноматериалов с регулируемым соотношением гидрофильных и гидрофобных центров поверхности на примере исследования термостабильности привитых органических групп в зависимости от степени модифицирования поверхности кремнезема диметилдихлор- или триметилхлорсиланом и влияния термической обработки при разных температурах на скорость деструкции диметилсилилированного покрытия максимально гидрофобизованного кремнезема.

Для исследований использовали пирогенный высокодисперсный кремнезем (ВДК) с удельной поверхностью $200 \text{ м}^2/\text{г}$ (далее — А-200) и диметилсилилированный ВДК марки АМД-1, полученные на Калушском опытно-экспериментальном заводе Института химии поверхности НАН Украины, а также кремнеземы различной степени метилсилилирования, синтезированные путем парофазного химического модифицирования поверхности А-200 диметилдихлор- или триметилхлорсиланом (ДМДХС и ТМХС соответственно) в автоклаве. Модификаторы марки х.ч. перед использованием очищали перегонкой по стандартной методике [5]. Модифицирование осуществляли с учетом условий протекания поверхностных химических реакций диметил- и триметилсилилирования, обобщенных в работе [1], при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа. Подготовку поверхности А-200 проводили при $200 \text{ }^\circ\text{C}$, а после модифицирования образцы прогревались в потоке сухого воздуха при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ с целью удаления с

* П.А. Кузема — канд. хим. наук (2004), И.В. Лагута — канд. хим. наук (2000), В.М. Огенко — член-корр. НАН Украины (1997), работает с С.В. Волковым с 2002 г.

поверхности остатков непрореагировавших модификаторов и продуктов химических реакций. Продолжительность каждой из указанных операций составляла 2 ч.

Степень замещения силанольных групп поверхности А-200 метилсилильными группами регулировали количеством введенного модификатора и контролировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали с помощью спектрометра UR-20.

Термическую стабильность привитых диметилсилильных групп АД-1 изучали методом ИК-спектроскопии, а диметил- и триметилсилилированного А-200 — методом термического анализа с помощью дериватографа марки Q-1500

фирмы МОМ (Венгрия).

В ИК-спектрах (рис. 1, а) модифицированных образцов наблюдали уменьшение интенсивности полосы поглощения с максимумом в области 3750 см^{-1} (валентные колебания изолированных силанольных групп) и появление полос поглощения с максимумами в области 2980 см^{-1} (валентные колебания метильных групп), что подтверждает протекание поверхностных химических реакций с участием свободных гидроксидов.

Из литературных данных [1, 6] следует, что процесс метилсилилирования протекает по механизму электрофильного замещения протона в изолированной силанольной группе поверхности ВДК. В нашем случае представляется наиболее

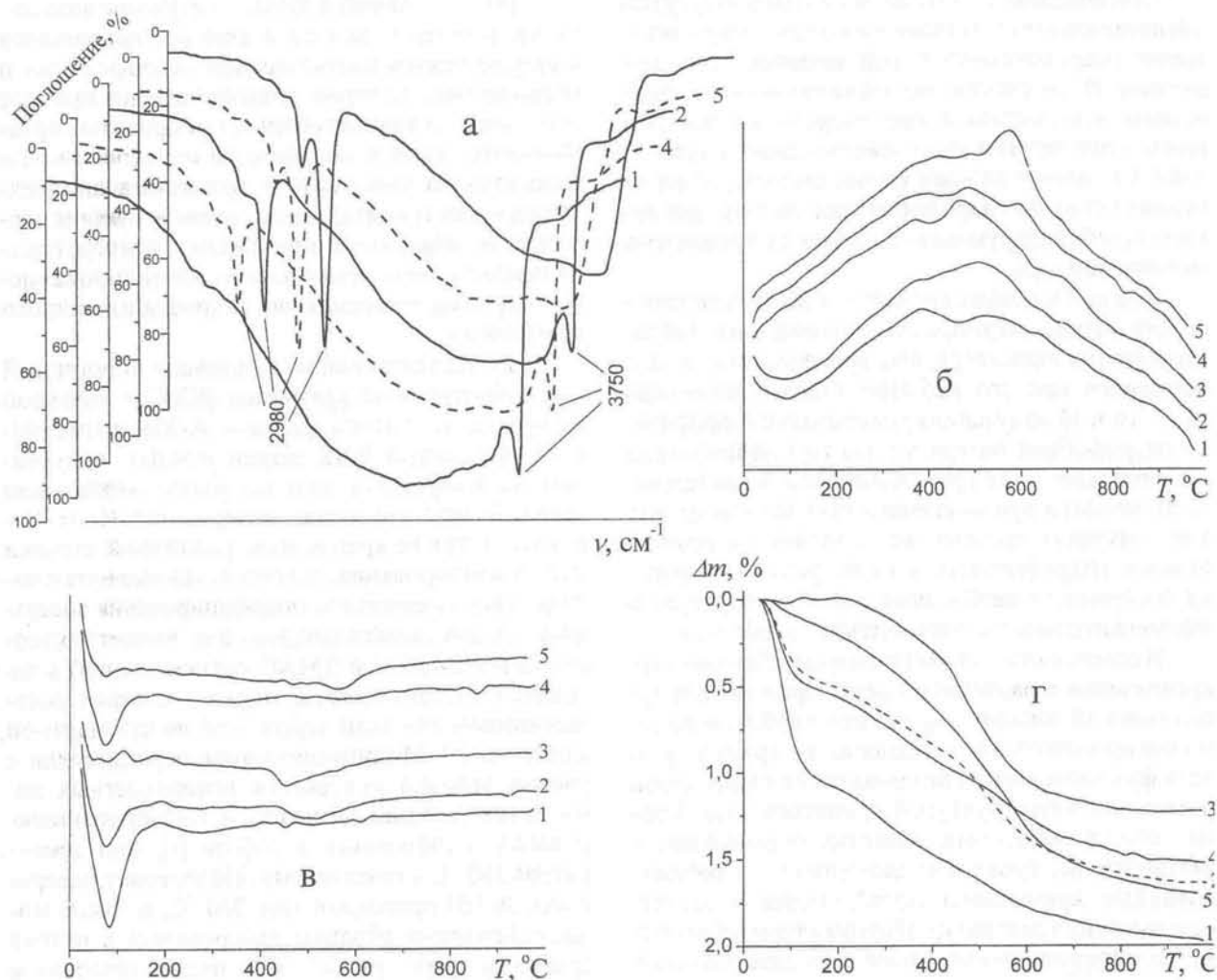
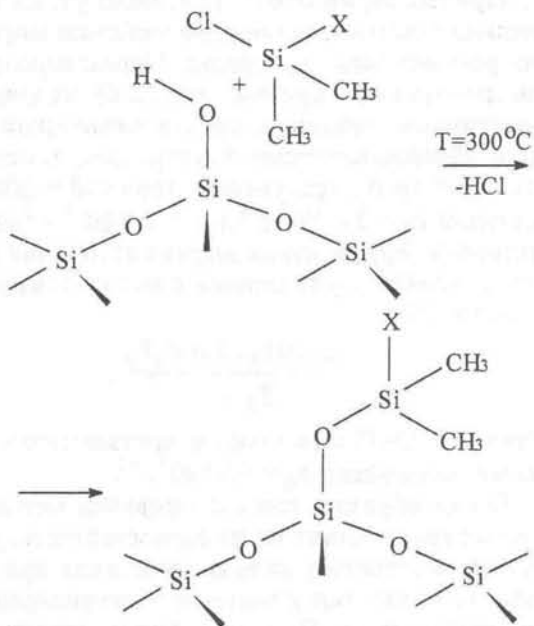


Рис. 1. ИК-спектры немодифицированного и модифицированного ТМХС и ДМДХС А-200 (а) и результаты термического анализа: б — ДТА, в — ДТГ, г — ТГ. Скорость нагревания $10^\circ/\text{мин}$, ν — волновое число, Δm — потеря массы, T — температура. Цифры у кривых: 1 — А-200; 2, 3 — триметилсилилированный А-200 (степень замещения гидроксидов 0.4 и $\text{max} (\approx 1)$ соответственно); 4, 5 — диметилсилилированный А-200 (степень замещения гидроксидов 0.3 и $\text{max} (\approx 1)$ соответственно).

вероятной следующей схема взаимодействия ДМДХС и ТМХС с поверхностью А-200:



X = Cl (ДМДХС) или CH₃ (ТМХС).

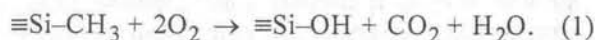
Поскольку модифицирование А-200 проводили не в вакуумных условиях, наличие дополнительного количества воды могло вызвать протекание реакций гидролиза атомов хлора диметилхлорсилильных групп и модификатора, а также возникновение других химических процессов (например, межмолекулярной конденсации модификатора), в результате которых на поверхности могут присутствовать олигодиметилсилоксановые или аромчатые структуры. Гидролиз диметилхлорсилильных групп возможен также при контакте диметилсилилированного кремнезема с влажным воздухом.

Особенности высокотемпературных превращений на поверхности метилсилилированных кремнезёмов с разной степенью замещения гидроксильных групп в вакуумных условиях были нами изучены методом температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии [7]. Начало интенсивной деструкции метилсилильных групп соответствует температуре около 630 °С и сопровождается выделением в основном метана. Величина энергии активации реакции образования метана при переходе от полностью к модифицированным на 50 % ВДК составляет 305—295 и 314—304 кДж/моль соответственно для три- и диметилсилилированных кремнезёмов.

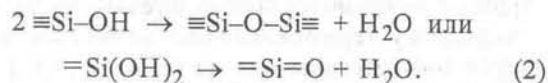
Поверхностные метилсилильные, в частности триметилсилильные, группы в воздушной среде не разрушаются при нагревании до 400 °С, а вакуу-

мированием при 500 °С эти группы удаляются, и в ИК-спектрах восстанавливается полоса поглощения с максимумом в области 3750 см⁻¹ [8].

Реакцию термического окисления метильных групп при наличии кислорода воздуха в общем виде можно представить следующей схемой [9]:



Процесс сопровождается незначительным увеличением массы образца вследствие замещения CH₃-группы более тяжелой группой OH. В основном потеря массы кремнезема с увеличением температуры обработки происходит за счет выделения воды — как физически адсорбированной, так и образующейся в результате конденсации исходных или новообразованных (согласно схеме (1)) гидроксильных групп. Общая схема процесса конденсации имеет следующий вид:

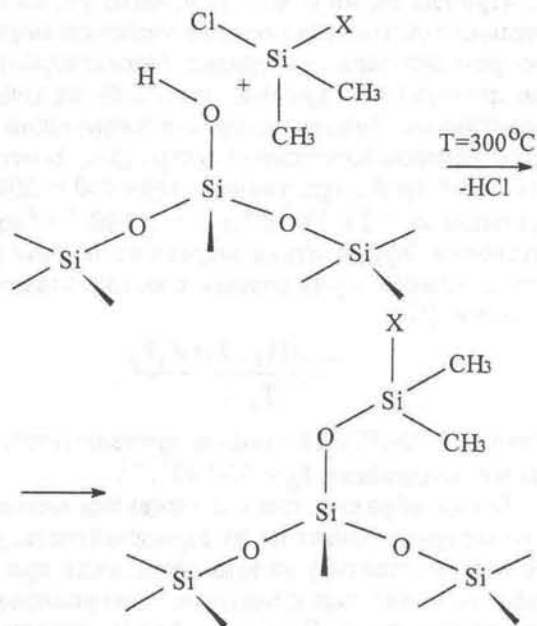


Не исключено, что потеря массы может быть связана также с удалением воды, координационно связанной с атомом кремния силанольной группы, которую, согласно предположениям [10, 11], содержит поверхность не полностью дегидратированного кремнезема.

На рис. 1, б-г приведены результаты термического анализа исследуемых кремнезёмов. Только кривые ДТА 1 и 2, соответствующие исходному и на 40 % триметилсилилированному кремнезему, имеют пик, отвечающий эндотермическому эффекту, с минимумом в области 100 °С, который характерен для десорбции физически сорбированной воды. Исходя из анализа кривых ТГ и ДТГ, таковая присутствует на поверхности всех исследуемых кремнезёмов, причем в случае полностью модифицированных кремнезёмов — в значительно меньшем количестве. Отсутствие эндотермического пика на кривой ДТА 4 может быть обусловлено тем, что на поверхности частично диметилсилилированного кремнезема присутствуют аромчатые структуры, и энергетическое состояние молекул воды в его поверхностном слое близко к их состоянию на поверхности гидрофобного ВДК.

На кривой ДТА 1 (рис. 1, б) наиболее четко наблюдаются два пика (T_{max} 370 и 430 °С), соответствующие протеканию экзотермических процессов и относящиеся к выделению воды по схеме (2). Наличие первого пика наблюдается и на остальных кривых, но с увеличением степени модифицирования он становится менее выраженным.

вероятной следующая схема взаимодействия ДМДХС и ТМХС с поверхностью А-200:



X = Cl (ДМДХС) или CH₃ (ТМХС).

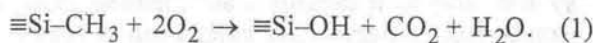
Поскольку модифицирование А-200 проводили не в вакуумных условиях, наличие дополнительного количества воды могло вызвать протекание реакций гидролиза атомов хлора диметилхлорсилановых групп и модификатора, а также возникновение других химических процессов (например, межмолекулярной конденсации модификатора), в результате которых на поверхности могут присутствовать олигодиметилсилоксановые или аромные структуры. Гидролиз диметилхлорсилановых групп возможен также при контакте диметилсиланованного кремнезема с влажным воздухом.

Особенности высокотемпературных превращений на поверхности метилсиланованных кремнеземов с разной степенью замещения гидроксильных групп в вакуумных условиях были нами изучены методом температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии [7]. Начало интенсивной деструкции метилсилановых групп соответствует температуре около 630 °С и сопровождается выделением в основном метана. Величина энергии активации реакции образования метана при переходе от полностью к модифицированным на 50 % ВДК составляет 305—295 и 314—304 кДж/моль соответственно для три- и диметилсиланованных кремнеземов.

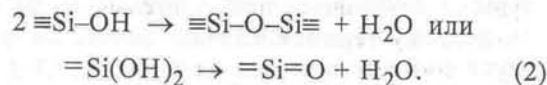
Поверхностные метилсилановые, в частности триметилсилановые, группы в воздушной среде не разрушаются при нагревании до 400 °С, а вакуу-

мированием при 500 °С эти группы удаляются, и в ИК-спектрах восстанавливается полоса поглощения с максимумом в области 3750 см⁻¹ [8].

Реакцию термического окисления метильных групп при наличии кислорода воздуха в общем виде можно представить следующей схемой [9]:



Процесс сопровождается незначительным увеличением массы образца вследствие замещения CH₃-группы более тяжелой группой OH. В основном потеря массы кремнезема с увеличением температуры обработки происходит за счет выделения воды — как физически адсорбированной, так и образующейся в результате конденсации исходных или новообразованных (согласно схеме (1)) гидроксильных групп. Общая схема процесса конденсации имеет следующий вид:



Не исключено, что потеря массы может быть связана также с удалением воды, координационно связанной с атомом кремния силанольной группы, которую, согласно предположениям [10, 11], содержит поверхность не полностью дегидратированного кремнезема.

На рис. 1, б-г приведены результаты термического анализа исследуемых кремнеземов. Только кривые ДТА 1 и 2, соответствующие исходному и на 40 % триметилсиланованному кремнеземам, имеют пик, отвечающий эндотермическому эффекту, с минимумом в области 100 °С, который характерен для десорбции физически сорбированной воды. Исходя из анализа кривых ТГ и ДТГ, таковая присутствует на поверхности всех исследуемых кремнеземов, причем в случае полностью модифицированных кремнеземов — в значительно меньшем количестве. Отсутствие эндотермического пика на кривой ДТА 4 может быть обусловлено тем, что на поверхности частично диметилсиланованного кремнезема присутствуют аромные структуры, и энергетическое состояние молекул воды в его поверхностном слое близко к их состоянию на поверхности гидрофобного ВДК.

На кривой ДТА 1 (рис. 1, б) наиболее четко наблюдаются два пика (T_{max} 370 и 430 °С), соответствующие протеканию экзотермических процессов и относящиеся к выделению воды по схеме (2). Наличие первого пика наблюдается и на остальных кривых, но с увеличением степени модифицирования он становится менее выраженным.

ции и исследования различных биообъектов, а также для синтеза новых наноматериалов.

РЕЗЮМЕ. Методами ІЧ-спектроскопії і термічного аналізу вивчено термічну стійкість кремнійорганічних нанокластерів на поверхні високодисперсного кремнезему різного ступеня диметил- або триметилсиліювання. Запропоновано спосіб, який дозволяє регулювати ступінь гідрофобності поверхні шляхом варіювання температури і/або часу термообробки максимально гідрофобізованого кремнезему.

SUMMARY. Thermal stability of organosilicon nanoclusters on high-disperse silica surface of varied degree of dimethyl- or trimethylsilylation was studied by means of IR spectroscopy and thermal analysis methods. The technique allowing to regulate the degree of surface hydrophobicity via variation of temperature and/or time of thermal treatment of maximum hydrophobized silica is suggested.

1. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -К.: Наук. думка, 1991.
2. Чуйко А.А., Тертых В.А., Лобанов В.В. // Меди-

цинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. академика НАН Украины А.А. Чуйко. -К.: Наук. думка, 2003. -С. 9—21.

3. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. -М.: Химия, 1986.
4. Barthel H. // Colloid. Surf. A. -1995. -101. -P. 217—226.
5. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. -М.: Химия, 1973.
6. Dufrenne N.G., Blitz J.P., Meverden C.C. // Microchem. J. -1997. -55. -P. 192—199.
7. Кузема П.А., Мисчанчук Б.Г., Покровский В.А., Огенко В.М. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 8. -С. 103—107.
8. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. -М.: Мир, 1969.
9. Богатырев В.М., Борисенко Н.В. // Журн. прикл. химии. -1999. -72, № 2. -С. 292—298.
10. Тертых В.А., Чуйко А.А., Мащенко В.М., Павлов В.В. // Журн. физ. химии. -1973. -47, № 1. -С. 158—163.
11. Чуйко А.А., Мащенко В.М., Хабер Н.В. и др. // Физ.-хим. механика и лиофильность дисп. систем. -1973. -№ 4. -С. 43—48.
12. Березин И.В., Клесов А. А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. -М.: Изд-во Московского ун-та, 1976.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 15.07.2005

УДК 541.49:541.183.2:546.59

К.Б. Яцимирский, А.Н. Козачкова *

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТЕТРАХЛОРОАУРАТА (III) КАЛИЯ С ПОЛИМЕРНОСВЯЗАННЫМИ КРАУН-ЭФИРАМИ

Исследована хемосорбция золота (III) из водных растворов краун-эфиром ДБ18К6, иммобилизованным на поверхности полимерной матрицы. Изучено влияние кислотности раствора и природы добавляемой кислоты (HCl, HNO₃ и HClO₄) на термодинамические параметры хемосорбции золота (III). Показано, что константа хемосорбции золота (III) полимерносвязанным ДБ18К6 уменьшается в ряду Cl⁻ > NO₃⁻ > ClO₄⁻. На основании сравнения результатов хемосорбции [AuCl₄⁻] и изоэлектронных анионов [PdCl₄²⁻] и [PtCl₄²⁻] полимерносвязанным краун-эфиром ДБ18К6 установлено, что степень связывания металла увеличивается в ряду Pd (II) < Pt (II) < Au (III).

Данная работа представляет собой продолжение исследования хемосорбции солей благородных металлов полимерносвязанными краун-эфирами. Ранее нами было показано, что иммобилизованный на поверхности полимерной матрицы краун-эфир ДБ18К6 способен сорбировать комп-

лексные галогениды палладия (II) и платины (II) из водных растворов [1—3]. Установлено, что в процессе взаимодействия образуются ионные ассоциаты иммобилизованного катиона [КДБ18К6⁺] с анионами [PdCl₄²⁻] и [PtCl₄²⁻].

Цель данного исследования — изучить взаи-

* К.Б. Яцимирский — академик НАН Украины (1964), А.Н. Козачкова — канд. хим. наук (1993).