



УДК 547.1'128:620.22-022.53

Модифицирование силикатных поверхностей путем силилирования их кремнийорганическими соединениями

Фоменко О.Е., Рёсснер Ф.

Университет им. Карла фон Оссиетски города Ольденбург, Германия

Поступила в редакцию 12.08.2009 г.

Аннотация

Проведено модифицирование силикагеля с помощью бензилхлордиметилсилана. С применением инфракрасной спектроскопии и термогравиметрического анализа изучена температурная стабильность полученного композита. Установлено, что привитые группы стабильны до 450 °С, при дальнейшем нагревании происходит деструкция функционального слоя, сопровождающаяся восстановлением силанольных групп. Кроме того выявлено, что в результате силилирования образец приобретает гидрофобные свойства.

Ключевые слова: силикагель, модифицирование силикагеля, термостабильность

Amorphous silica gel was modified with benzylchlorodimethylsilane. Thermostability of the synthesized composite was studied applying infrared spectroscopy and thermogravimetry. It was found, that grafted groups are stable up to 450 °C. At higher temperatures starts the destruction of the introduced functionality accompanied by the regeneration of the silanol groups. Furthermore it was shown, that the silylated material has hydrophobic properties.

Key words: silica gel, modification of silica gel, thermostability

Введение

Силикагель известен под формулой $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и является твердым веществом. Синтетический аморфный диоксид кремния отличается гидроксильной поверхностью. Структура силикагеля представляет из себя взаимосвязанную сеть случайносоединенных предельно полимеризованных силикатных частиц – мицелл. Они являются сферическими и составляют в диаметре от 2 до 10 нм, приводя к высоким значениям площади поверхности материала – от 300 до 1 000 м²/г. Свойства силикагеля являются результатом свойств мицелл, их условий агрегации и химии поверхности [1].

На свойства поверхности кремнезема большое влияние оказывает поверхность пор внутри частиц, потому как она составляет большую часть суммарной поверхности. Ее свойства могут также в некоторых случаях отличаться от свойств внешней поверхности. Так, в узких порах теплота адсорбции различных адсорбатов выше, чем на плоской поверхности. Кроме физических свойств

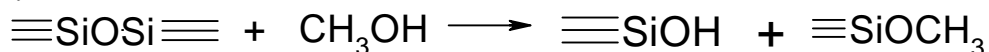
(адсорбция, капиллярная конденсация) в узких порах меняются и химические свойства [2].

Одной из особенностей силикагеля является наличие гидроксильной поверхности. Гидроксильные группы нельзя отнести ни к сильно основным, ни к сильно кислотным, они имеют $pK_a = 6$ и изоэлектрическую точку при $pH = 2$. Гидроксильная поверхность гидрофильна и с готовностью сорбирует влагу. Адсорбированные молекулы воды могут быть термически десорбированы при 100-200 °С. После нагревания силикагеля при данной температуре поверхность остается покрыта приблизительно 5,5 групп ОН на nm^2 [3]. Удалить эти силанольные группы гораздо сложнее, но это также может быть осуществлено при более высоких температурах. В данном случае происходит дегидроксилирование близлежащих ОН групп, связанных водородной связью, с образованием силоксановых мостиков и выделением воды [2]. При этом возможно образование новых свободных поверхностных силанольных групп. Релаксация структуры кремнекислородной матрицы заметно снижает напряженность образующихся при дегидроксилировании силоксановых структур. Однако удаление далеко расположенных друг от друга свободных силанольных групп связано с затруднениями, которые могут быть обусловлены миграцией протонов по поверхности кремнезема [2].

Контроль площади поверхности, пористости и в особенности химии поверхности силикагеля привела к многочисленным и разнообразным его применениям. Примеры включают в себя сорбенты для воды и других веществ, абразивы и загустители в производстве зубных паст, эффективные матирующие агенты в покрытиях, в качестве хроматографических сред, как носитель катализаторов и т.д.

Хорошо известно взаимодействие силикагеля с различными соединениями, в частности подробно изучены реакции со спиртами [4]. Кроме того, активно осуществляется модифицирование силикагеля с помощью кремнийорганических соединений с широким спектром функциональных групп [5, 6].

В модифицировании силикагеля могут принимать участие как силанольные группы, лежащие на внешней поверхности, так и расположенные в более глубоких слоях материала. Помимо того, участвовать в реакциях могут и силоксановые группы. По данным работы [7] силоксановые группы вступают в реакцию с метанолом:



Тем не менее основное значение в модифицировании силикагеля имеют поверхностные силанольные группы. Они более доступны, по сравнению с группами, лежащими в глубоких слоях, а также более активны и легче вступают в химические реакции, чем силоксановые, так как протон силанольной группы имеет слабокислый характер и способен вступать в реакции обмена [2].

Возможность осуществления таких взаимодействий открывает широкие перспективы для получения материалов с заданной функциональностью, в частных случаях с гидрофобными свойствами. Материалы с гидрофобной поверхностью широко применяются в хроматографии. Получение композита с такими свойствами может быть достигнуто путем модифицирования с помощью подходящих реагентов, обладающих гидрофобными группами. С этой целью может быть применен ряд веществ [8, 9].

С точки зрения применения безводных силикагелей (к примеру, смешанные каучуковые наполнители или компоненты смазочных материалов), одним из важных свойств полученных композитов является термостабильность органических групп,

привитых к поверхности. Установлено, что термостабильность гидрофобного слоя восприимчива к типу модификатора и условиям проведения синтеза [5,6]. Изучение термостабильности может проводиться при помощи инфракрасной спектроскопии [4, 10] и термогравиметрического анализа [6, 11].

Подобные способы модификации силикатных поверхностей были осуществлены Унгером и сотр. и описываются в работе [12]. Тем не менее, ими не была изучена температурная стабильность полученных композитов. В данной работе описывается получение силикагеля с модифицированной гидрофобной поверхностью и изучение его термической стабильности с использованием инфракрасной спектроскопии и термогравиметрического анализа.

Эксперимент

Реактивы. В работе использовали: кремнезем (Davesil), $S_{уд} = 328 \text{ м}^2/\text{г}$, эффективный диаметр пор 11,1 нм; бензилхлородиметилсилан (БХДМС) (Aldrich, США), имидазол (Biomol Feinchemikalien GmbH, Гамбург, Германия), дихлорметан (Aldrich, США).

Модифицирование. морфный силикагель был предварительно высушен в атмосфере азота в течение 13 часов при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ и затем был подвержен силилированию при помощи БХДМС и имидазола. В качестве растворителя использовался дихлорметан. Реакция протекала в течение 22 часов при температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании. После окончания реакции образец был профильтрован, промыт с использованием дихлорметана и высушен.

Характеристика. Инфракрасные спектры материалов были получены с использованием DRIFT-спектроскопии (съемка инфракрасных спектров методом диффузного отражения). ИК-Фурье-спектрометр Bruker Equinox 55 был оснащен детектором МСТ и установкой Harricks, через которую подавался постоянный поток азота. Образцы для измерения были приготовлены с добавлением бромида калия. Спектры абсорбции регистрировались в пределах $6000 - 400 \text{ см}^{-1}$ при 500 сканах и разрешении 4 см^{-1} . ИК спектры были получены при $120, 250, 350, 400$ и $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Перед регистрацией спектров образцы были нагреты до необходимой температуры и выдержаны при ней в течение 30 минут. Спектр чистого бромида калия был использован как фоновый спектр и был снят при 1000 сканов. Отсутствие твердофазной реакции между поверхностными силанольными группами кремнезема и бромидом калия проверено путем приготовления пробы разбавлением алмазным порошком. Полученные по обоим методикам спектры были идентичны.

Термогравиметрические измерения были проведены на приборе TGA/SDTA 851^e (Metler-Toledo GmbH, Schwertzenbach, Schweiz). Образцы были нагреты от комнатной температуры до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере кислорода.

Адсорбция азота была проведена на приборе Quantachrome Autosorb 1 при $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Площадь поверхности и распределение пор были рассчитаны на основе теории BET с использованием ВЛН метода. Перед проведением измерения навеска образца (200 мг) была предварительно высушена при $130 \text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме в течении 3 часов.

Гидрофобность синтезированного материала была изучена путем сравнения его поведения в органическом растворителе и в воде. Для этого навески силилированного кремнезема одинаковой массы были помещены в сосуды с толуолом и водой.

Обсуждение результатов

По описанной выше методике был получен композит.

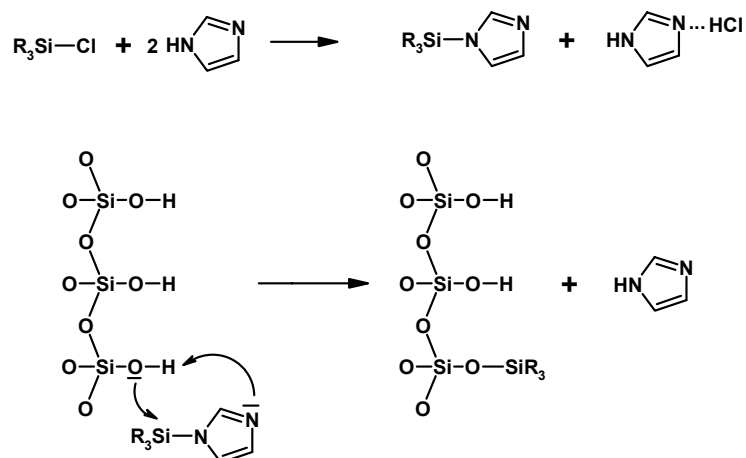
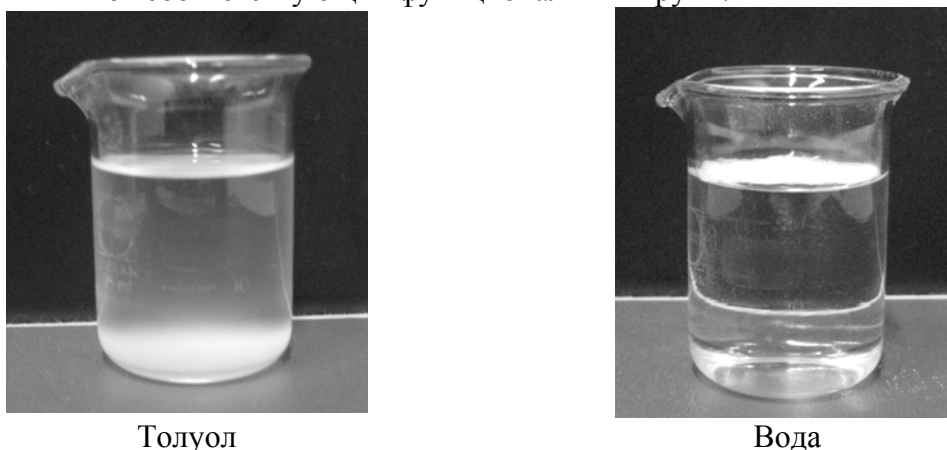


Рис. 1. Схема реакции силикагеля с органохлорсиланом, с применением имидазола в качестве катализатора

Роль имидазола в реакции, схема которой представлена на рис. 1, заключается в образовании интермедиата органосилана, который вступает далее во взаимодействие с силанольными группами поверхности кремнезема. Помимо этого, имидазол нейтрализует образующийся в реакции HCl.

Гидрофобные свойства силилированного композита были проанализированы путем сравнения поведения образца в органическом растворителе и в воде. Результат эксперимента представлен на рис. 2. Видно, что в отличие от органического растворителя, где силилированный образец легко смачивается и осаждается на дне, в воде он остается на поверхности. Этот факт демонстрирует то, что модифицирование силикагеля с БХДМС приводит к получению композита, обладающего гидрофобными свойствами.

Одним из наиболее часто применяемых методов исследования поверхности кремнезема является инфракрасная спектроскопия. С ее помощью можно установить присутствие как физически адсорбированной, так и связанной воды в образцах, а также ее состояние. Помимо этого ИК-спектры дают возможность оценить успешность проведенной модификации путем детектирования присутствия / отсутствия пиков соответствующих функциональных групп.



Толуол
Вода
Рис. 2. Поведение силилированного образца в толуоле и воде

Полученные спектры исходного и силилированного силикагеля показаны на рисунках 3-5. На рис. 3 представлены ИК-спектры чистого силикагеля, подверженного нагреванию до 450 °С. К характерным полосам поглощения кремнезема относятся: широкая полоса при 1090 см⁻¹, которая соответствует антисимметричному колебанию связи Si-O в Si-O-Si в тетраэдре, полоса 803 см⁻¹, отвечающая за симметричные колебания тетраэдра SiO₄. Пик 970 см⁻¹ демонстрирует колебания связи Si-O в Si-O-H. Обертоны колебания остова обнаружены при 1870 и 1970 см⁻¹ [13]. Помимо типичных пиков силикагеля на спектре присутствуют полосы поглощения воды: пик при 1630 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям молекулярной воды. Очень широкий пик в диапазоне 3200 - 3700 см⁻¹ является результатом наложения полос валентных колебаний гидроксильных групп и валентных колебаний адсорбированных молекул воды. Присутствие полосы 3650 – 3670 см⁻¹ отражает наличие связанных водородными связями гидроксильных групп. Пик 3743 см⁻¹ принадлежит свободным силанольным группам [14].

На рисунке 3 отчетливо видно уменьшение интенсивности в области 3200-3700 см⁻¹, а также пика 1630 см⁻¹, происходящее с ростом температуры, что может быть объяснено десорбцией воды. Продолжительное нагревание до 450 °С ведет к постепенному уменьшению интенсивности полосы 3440 см⁻¹, отвечающей присутствию воды, а также полосы 3670 см⁻¹, соответствующей колебаниям связанных гидроксильных групп. В этом температурном интервале происходит дегидроксилирование поверхности вследствие реакций конденсации силанольных групп [15]. Помимо этого наблюдается усиление интенсивности пика 3743 см⁻¹ и небольшое смещение его в сторону меньших значений шкалы. Данный эффект может быть обусловлен наложением полосы 3743 см⁻¹ на полосу 3740 см⁻¹ от вновь образующихся силанольных групп, повернутых гидроксильными группами в разные стороны друг от друга. Эти группы могут возникать при размыкании сильнонапряженных силоксановых связей, образующихся при реконструкции поверхности [2].

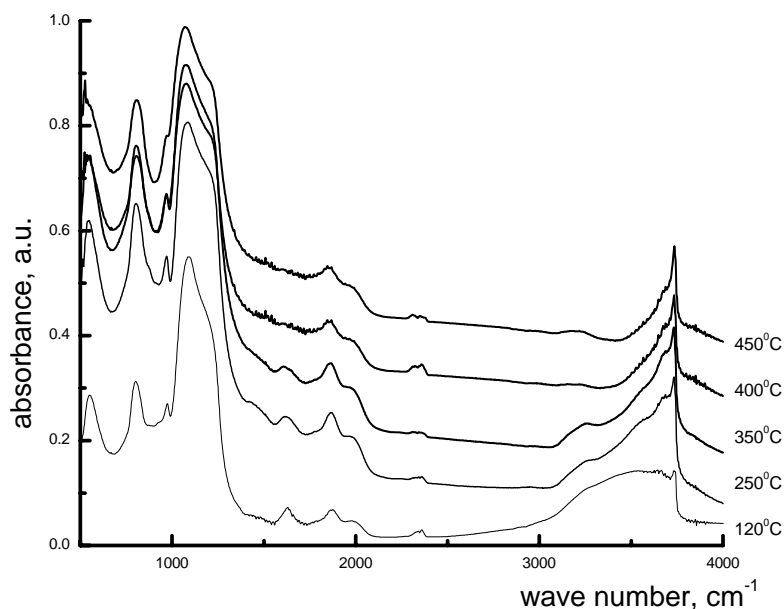


Рис. 3. ИК-спектры исходного силикагеля, зарегистрированные при различных температурах

На рис. 4 изображены спектры исходного и силилированного с БХДМС образцов при температуре 120 °С, из сравнения которых отчетливо видно отсутствие

на спектре силилированного материала полосы 3743 см^{-1} , демонстрирующей наличие свободных силанольных групп. В то же время для этого образца наблюдаются полосы, соответствующие привитым функциональным группам: пики 3030 , 3090 , 3129 см^{-1} отвечают за колебания С-Н ароматического кольца, а также пики 1580 и 1600 см^{-1} – за колебания С=C в ароматическом кольце, 2965 и 1495 см^{-1} – за CH_3 и пики 2895 и 1430 см^{-1} – за колебания группы CH_2 . Наличие в спектре силилированного образца вышеуказанных пиков одновременно с отсутствием полосы поглощения 3743 см^{-1} свидетельствует об успешном модифицировании по свободным силанольным группам.

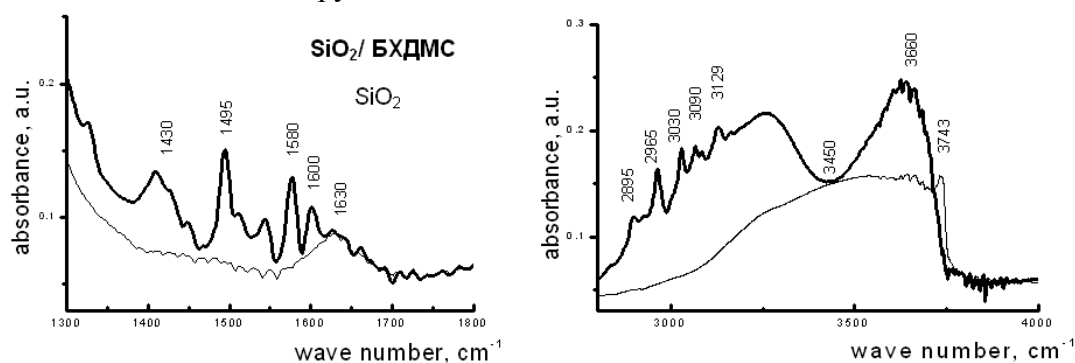


Рис. 4. Исходный и силилированный SiO_2 , $T=120^\circ\text{C}$

На рис. 5 представлены спектры силилированного силикагеля при нагревании до 450°C . Интенсивность полос, соответствующих колебаниям привитых функциональных групп, остается неизменной вплоть до 350°C , после чего наблюдается некоторое ее уменьшение, что может указывать на деструкцию групп. Особенно ярко уменьшается интенсивность пика 1490 см^{-1} , что может говорить об отщеплении метильных групп. Это может быть описано следующей схемой (рис.6).

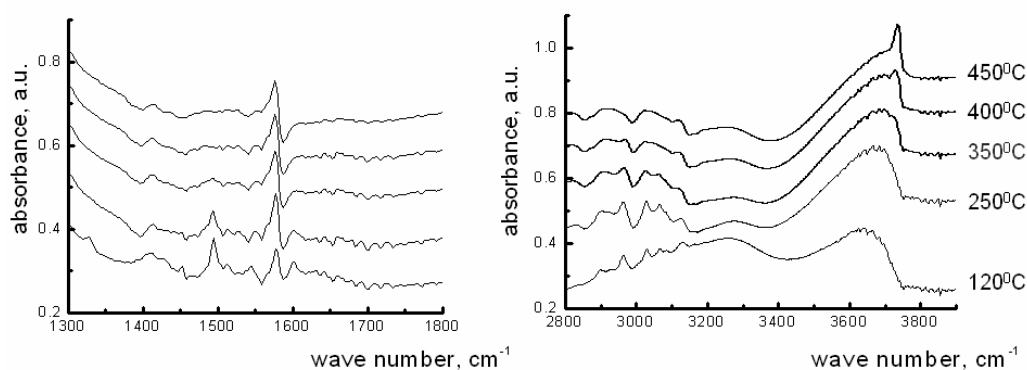


Рис. 5. ИК-спектры силилированного силикагеля, зарегистрированные при различных температурах

Тем не менее, колебания привитых органических групп остаются различимыми вплоть до 450°C , что говорит о том, что рассматриваемая температура все еще не достаточна для полного удаления функциональности с поверхности силикагеля. В области $3200 - 3750\text{ см}^{-1}$ при $T = 120^\circ\text{C}$ наблюдается широкая полоса, соответствующая адсорбированной воде и связанным гидроксильным группам. С увеличением температуры происходит уменьшение интенсивности колебаний в этой части шкалы, что говорит о десорбции воды. При достижении 450°C на спектре вновь появляется пик 3743 см^{-1} , что указывает на восстановление силанольных групп. Одновременно с присутствием полос, соответствующих

функциональным группам, данный факт подтверждает предположение об имеющей место частичной деструкции привитой функциональности.

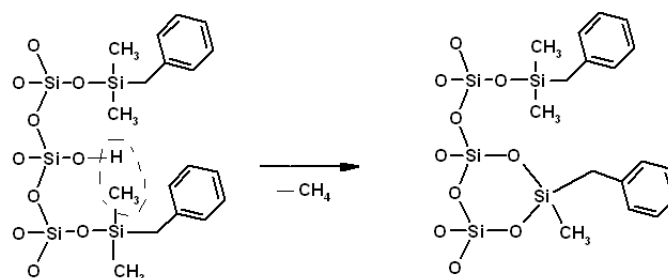


Рис. 6. Схема термического отщепления метильных групп

Результаты термогравиметрического анализа для исходного и силилированного силикагеля представлены на рис. 7 и 8. На термограммах обоих образцов наблюдаются два этапа потери массы. На первом этапе при нагревании от комнатной температуры до 150°C происходит удаление физически адсорбированной воды. Соответственно этому, на кривых DTA с указанным температурным интервале наблюдается пик, соответствующий эндотермическому эффекту. На втором этапе для чистого кремнезема при более высоких температурах потеря массы составляет 0,6 %, термограмма приобретает вид плато. В данном случае происходит дегидроксилирование поверхности силикагеля с образованием силоксановых мостиков и сопровождающееся выделением воды. В свою очередь силилированный образец теряет около 6,8% массы и на кривой DTA имеются два пика, демонстрирующие экзотермический процесс, имеющие место в температурных интервалах $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$ и $500\text{-}600^{\circ}\text{C}$. Наличие указанных пиков может свидетельствовать об окислении привитых групп, внедренных в материал при силилировании, причем вероятно первый пик соответствует окислению алифатических групп, в то время как экзотермический эффект при $500\text{-}600^{\circ}\text{C}$ может указывать на удаление ароматических групп. Кроме того, это предположение подтверждается данными инфракрасной спектроскопии о стабильности метильных групп вплоть до $350\text{-}450^{\circ}\text{C}$ и о более высокой стабильности ароматических групп, а также об имеющем место в указанном температурном интервале частичном восстановлении силанольных групп. Такая температурная стабильность образца находится в хорошей корреляции с результатами других исследований о модификации кремневых поверхностей. Так в работах [4, 5, 6] подробно изучены различные методики функционализации поверхности кремнезема метильными группами. Термостойкость полученных композитов варьируется от 275 до 650°C .

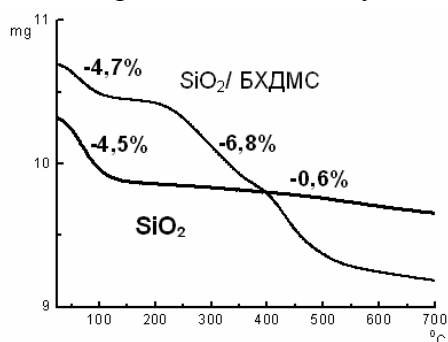


Рис. 7 TG кривые для исходного и силилированного SiO_2 , атмосфера O_2

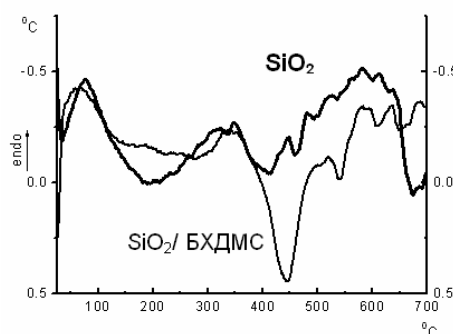


Рис. 8 DTA кривые для исходного и силилированного SiO_2 , атмосфера O_2

Тем не менее по проведенным расчетам теоретическое содержание привитых групп составляет 19 мас.%, что значительно больше установленной потери массы образца - 6,8%. Даже при учете того, что не все количество введенного в реакцию модификатора прореагировало с поверхностными силанольными группами, данная разница еще раз указывает на то, что в обсуждаемом температурном интервале происходит лишь частичная деструкция привитого функционального слоя. Так, работе [4] показано, что деструкция привитых групп в зависимости от температуры может занимать от 1 часа до нескольких суток.

Результаты адсорбции азота представлены в таблице 1. Из полученных значений видно, что силилирование приводит к уменьшению площади поверхности и объема пор материала. Данный факт может быть объяснен введением в структуру образца новых органических групп. В свою очередь диаметр пор вследствие модификации увеличивается. Исследованные образцы кремнезема имеют размеры пор, относящиеся по классификации ИЮПАК к мезопорам. К этому типу принадлежат материалы с диаметром пор от 20 до 500 Å. Изотермы адсорбции для исходного и силилированного образцов (рис. 9) относятся к типу H2, который характерен для силикагелей и также говорят о мезопористой структуре материалов [16].

Таблица 1. Структурные характеристики материалов

	Площадь поверхности, м ² /г	Диаметр пор, Å	Объем пор, см ³ /г
Исходный силикагель	328	111,4	0,91
Силикагель / БХДМС	209	123,1	0,64

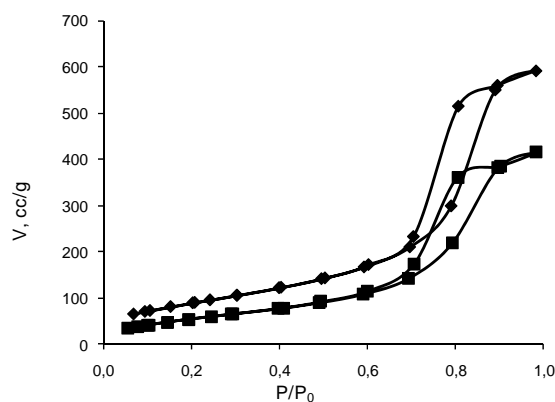


Рис. 9. Изотермы адсорбции исходного (◆) и силилированного (■) силикагеля

На рис. 10 представлена диаграмма распределения пор. Вид кривых говорит о наличии в силилированном образце преимущественно мезопор, в то время как кривая распределения пор для исходного диоксида кремния демонстрирует также присутствие определенной доли микропор. На графике отчетливо видно, что силилированный образец по сравнению с чистым имеет более ярко выраженный пик. Этот факт может говорить о том, что данный образец обладает более упорядоченной структурой, чем исходный силикагель, что в свою очередь позволяет предположить, что силилирование может оказывать упорядочивающее воздействие на структуру аморфного кремнезема.

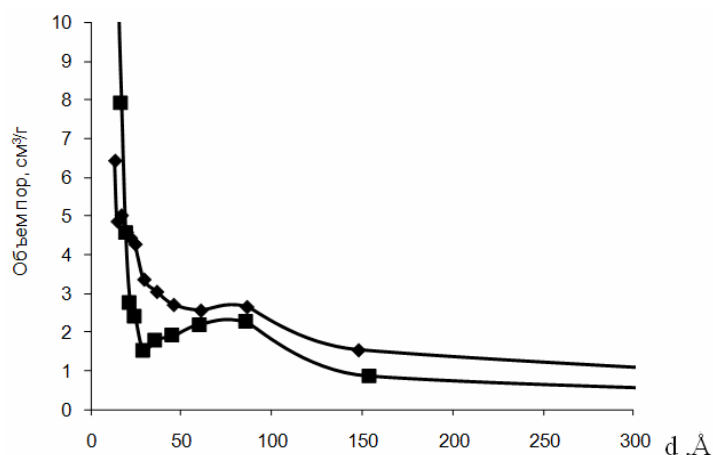


Рис. 10. Диаграммы распределения пор исходного (◆) и силилированного (■) силикагеля

Заключение

В результате проведенной в работе модификации кремнезема бензилхлордиметилсиланом получен материал, обладающий гидрофобными свойствами. Установлено, что модифицирование проходит по свободным силанольным группам силикагеля. При помощи ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа изучено воздействие температуры на привитые в ходе силилирования органические группы. Показано, что данные группы стабильны вплоть до 450 °С, после чего имеет место частичная деструкция функционального слоя, сопровождающаяся восстановлением силанольных групп. Кроме того, выявлено, что силилирование с использованием бензилхлордиметилсилана оказывает структурирующее влияние на аморфный силикагель.

Авторы статьи выражают признательность Германской службе академических обменов (DAAD) за оказанную финансовую поддержку в осуществлении проекта, а также сотруднице кафедры неорганической химии университета г. Ольденбурга Марайке Алерс за проведение термогравиметрических измерений.

Список литературы

1. Floerke O.W., Graetsch H.A., Brunk F., Benda L. Silica// Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 7th Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
2. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б. Химия привитых поверхностных соединений, М., ФИЗМАТЛИТ, 2003. Стр. 38-56.
3. Unger K.K. Porous silica, Journal of chromatography library, V.16, Elsevier scientific publishing company, 1979. P. 9-11.
4. Morterra C., Low M.J.D. Reactive silica. The formation of a reactive silica by the thermal collapse of the methoxy groups of methylated aerosol// J. Phys. Chem. 1969. V.73. Nr.2. P.321-326.

5. Rao V. A., Kulkarni M. M., Amalnerkar D. P., Seht T. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes// *Appl. Surf. Sci.* 2003. V.203. P.262-270.
6. Zmijewski T., Mioduska M., Pasewska B. Thermogravimetric study of silica with a chemically modified surface// *J. Thermal. Anal.* 1987. V. 32. P. 1755-1761.
7. Kellum G.E., Smith R.S. Determination of water in monomeric and short-chain silanols employing a modified Karl Fischer titration method// *Anal. Chem.* 1967. V.39. N 3. P. 341.
8. Jesionowski T., Krysztafkiewicz A. Preparation of the hydrophilic/hydrophobic silica particles// *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2002. V.207. P.49-58.
9. Jesionowski T., Krysztafkiewicz A. Comparison of the techniques used to modify amorphous hydrated silicas// *J. Cryst. Solids.* 2000. V.277. P.45-57.
10. White T.E. A study of the reactions of surface hydroxyl groups of silica by means of infrared spectroscopy// *Proc. Anniv. Techn. Conf. SPI, Chicago, 1965.*
11. Lange K. R. Reactive organic molecules on silica surfaces// *Chem. and Industry.* London. 1968.
12. Unger K., Berg K., Nyamah D., Lothe Th. Herstellung oberflaechenmodifizierter adsorbentien IV. Synthese und Eigenschaften von Ionenaustauschern auf der Basis von chemisch modifiziertem popoesen Siliciumdioxid// *Colloid and Polymer Sci.* 1974. V. 252. P. 317-321.
13. Costa T.M.H., Gallas M.R., Benvenuti E.V., da Jornada J.A.H. Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders// *J. Non-Cryst. Solids.* 1997. V. 220. P.195-201.
14. Flanigan E., Khatami H., Szymanski H., Infrared structural studies of zeolite frameworks// *Adv. Chem. Ser.* 1971. V. 101. P. 201-229.
15. Gillis-D'Hamers I., Vrancken K.C., Vansant E.F., De Roy G. Fourier-transform infrared photo-acoustic spectroscopy study of the free hydroxyl group vibration// *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. V.88. P. 2047-2050.
16. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б. Химия привитых поверхностных соединений, М., ФИЗМАТЛИТ, 2003. Стр. 32.

Фоменко Олеся Евгеньевна – аспирант университета им. Карла фон Оссиетцки города Ольденбург, Германия, тел. +49 441 798 3354

Рёсснер Франк – профессор кафедры технической химии университета им. Карла фон Оссиетцки города Ольденбург, Германия

Fomenko Olesya E. – PhD student at Chair of Industrial Chemistry 2, Institute of Pure and Applied Chemistry, Carl v. Ossietzky University Oldenburg, Germany

Roessner Frank – Prof. Dr., Chair of Industrial Chemistry 2, Institute of Pure and Applied Chemistry, Carl v. Ossietzky University Oldenburg, Germany, e-mail: frank.roessner@uni-oldenburg.de