

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ

На правах рукопису

УДК 541.183

ПАХЛОВ Євгеній Михайлович

ВПЛИВ СТАНУ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ НА ХЕМОСОРБЦІЮ
ТРИМЕТИЛХЛОРСИЛАНУ І γ -АМІНОПРОПІЛТРИЕТОКСИСИЛАНУ

02.00.17 - хімія поверхні

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1996

АВ 34.668

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті хімії поверхні НАН України

Науковий керівник: кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
ВОРОНІН Євгеній Пилипович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук
Белякова Людмила Олексіївна

кандидат хімічних наук
Сивалов Євгеній Георгійович

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



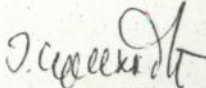
00760245 (0)

Провідна організація - Інститут біоорганічної хімії та напівпровідників
НАН України

Захист відбудеться "13" червня 1996 р. о 14 годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.01.73.01 в
Інституті хімії поверхні НАН України за адресою:
252022, Київ, проспект Науки, 31.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту
хімії поверхні НАН України, 252022, Київ, проспект Науки, 31.

Автореферат розіслано "30" квітня 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради  ПРИХОДЬКО Г.П.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність роботи. Хімічне модифікування поверхні дисперсних кремнеземів є одним з ефективних методів одержання наповнювачів і сорбентів з необхідними фізико-хімічними властивостями. Для проведення процесів модифікування необхідно мати детальні знання щодо механізмів поверхневих хімічних реакцій та факторів, що впливають на них. Дослідниками накопичено значний фактичний матеріал про хімічні реакції за участю активних центрів поверхні кремнеземів. Але при цьому найчастіше розглядалися максимально спрощені системи: активний центр – атакуюча молекула. Разом з тим існують докази про те, що присутність у поверхневому шарі кремнезему молекул води, попередньо адсорбованих електронодонорних молекул, а також гетероатомів (наприклад, титану, алюмінію, бору та деяких інших) може суттєво впливати на хід процесів модифікування. Зважаючи на ці обставини, дослідження впливу стану поверхні кремнезему на хід деяких хімічних реакцій за участю силанольних груп є актуальним напрямом у вивченні механізмів процесів модифікування.

Метою даної роботи є вивчення впливу стану поверхні кремнезему на хід реакцій триметилхлорсилану і γ -амінопропілтриетоксисилану з силанольними групами. Під станом поверхні кремнезему мається на увазі: ступінь її дегідратації, наявність на поверхні адсорбованих електронодонорних молекул та присутність в поверхневому шарі гетероатомів.

Завдання роботи:

дослідити механізм каталітичної дії молекул триетиламіну (TEA) у реакції поверхневих силанольних груп з триметилхлорсиланом (TMXС);

вивчити вплив ступеня дегідратації поверхні кремнезему на взаємодію з триметилхлорсиланом;

дослідити вплив присутності гетероатомів титану і алюмінію в поверхневому шарі кремнезему на хемосорбцію ТМХС;

дослідити залежність фізико-хімічних властивостей амінопропілкремнезему від умов синтезу.

Наукова новизна.

Встановлено механізм реакції триметилхлорсилану з поверхневими силанольними групами в присутності триетиламіну як катализатора.

Досліджено закономірності хемосорбції ТМХС на поверхні кремнезему з різним ступенем гідратації. Вперше встановлено, що навіть на повністю гідратованій поверхні кремнезему вільні силанольні групи доступні для взаємодії з молекулами ТМХС. Показано, що сорбовані молекули води не заважають утворенню сорбційних комплексів, які включають силанольну групу та молекули ТМХС і ТЕА.

Вперше доведено, що у процесі хемосорбції на поверхні кремнезему парів $TiCl_4$ та послідуочого гідролізу не відбувається утворення рівномірного титаноксидного шару, а виділяється окрема фаза діоксиду титану у вигляді грубодисперсних часток.

Вперше встановлено, що реакційна здатність поверхневих силанольних груп не залежить від присутності у кремнеземі гетероатомів титану і алюмінію.

Виявлено, що у водному середовищі амінопропілсилільне покриття на поверхні кремнезему частково руйнується. Показано, що умови синтезу амінопропілкремнезему впливають на його гідролітичну стійкість.

Методологія, методи досліджень. Об'єктом досліджень був високодисперсний, пірогенний диоксид кремнію, а також титано- і алумокремнеземи. Робота включала проведення хімічних реакцій з поверхневими гідроксильними групами кремнеземів. Для дослідження хімічних процесів на поверхні кремнезему та фізико-хімічних властивостей одержаних модифікованих кремнеземів в роботі використано ІЧ-спектроскопію, мас-спектрометрію, адсорбційні методи та методи хімічного аналізу.

Практичне значення результатів роботи.

Наукові результати дисертаційної роботи можуть бути використані при практичній реалізації каталітичних процесів газофазного модифікування високодисперсних пірогенних кремнеземів.

Розроблено метод газофазного модифікування високодисперсних пірогенних кремнеземів малолеткими сполуками у псевдозрідженому стані.

Рівень реалізації, впровадження наукових розробок.

Синтезовані амінопропилкремнеземи є ефективними загусниками водних середовищ та наповнювачами чутливого шару електрографічних матеріалів.

Основні положення, які виносяться на захист.

- каталітична дія молекул триетиламіну у реакції поверхневих силанольних груп з триметилхлорсиланом обумовлена стабілізацією перехідного чотирьохцентрового комплексу з нелінійним водневим зв'язком;

- вільні силанольні групи доступні для взаємодії з молекулами триметилхлорсилану при будь-яких ступенях гідратації поверхні кремнезему;

- реакційна здатність вільних силанольних груп на поверх-

ні чистого кремнезему, а також титано- і алюмовмісних кремнеземів однакова і не залежить від концентрації гетероатомів;

- при хемосорбції на поверхні кремнезему парів чотирьоххлористого титану та наступного гідролізу не відбувається утворення рівномірного титаноксидного шару, а виникає грубодисперсна полікристалічна фаза TiO_2 ;

- термоліз поверхневих амінопропилсилільних груп проходить через утворення проміжних циклічних сполук.

Апробація роботи. Основні результати дисертації доповідались на 10-му Всесоюзному семінарі "Застосування оптичної спектроскопії в адсорбції та каталізі" (Ленінград, 1988 р.), I-ій школі-семінарі по хімії поверхні дисперсних твердих тіл (Славське, 1989 р.), другому міжнародному симпозиумі по хімії поверхні, адсорбції і хроматографії (Москва, 1992 р.), міжнародній конференції по хімії поверхні оксидів і механізмам реакцій (Київ, 1992 р.), 13-ій Європейській конференції по хімії розподілу фаз (Київ, 1994 р.) і також були представлені у вигляді тез на 4-му конгресі США по хімії поверхні і колоїдів (Нью-Йорк, 1991 р.).

Публікації та внесок автора. Основні наукові результати відображені у статтях і захищені авторським свідоцтвом про винахід, перелік яких наведений в кінці автореферату. В дисертації узагальнені результати досліджень, які були виконані з 1986 по 1994 рік. Основний обсяг експериментальної роботи виконано дисертантом. Обробка та аналіз одержаних результатів, висновки дисертації та положення які виносяться на захист належать автору дисертації.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, шести глав, основних результатів і висновків та

списку літератури. Роботу викладено на 154 сторінках машинописного тексту, вона включає II таблиць, 37 рисунків та список літератури з 173 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

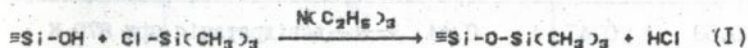
В першій главі викладено сучасні уявлення про природу активних центрів і будову поверхні кремнезему. Відмічено особливості проходження хімічних реакцій у поверхневому шарі SiO_2 , які обумовлені стеричними факторами і електроноакцепторними властивостями атома кремнію.

Друга глава присвячена опису способів газофазного синтезу модифікованих кремнеземів, застосованого обладнання, матеріалів та методів дослідження.

У третій главі викладені результати досліджень механізму реакції триметилхлорсилану з силанольними групами кремнезему у присутності триетиламіну.

На прикладі системи: силанольна група - хлорсилан - амін, на основі власних експериментальних даних, квантовохімічних розрахунків і літературних джерел проведено аналіз факторів, які обумовляють процес утворення, будову та шляхи перетворення в кінцеві продукти реакції сорбційних комплексів на поверхні дисперсних кремнеземів.

Як модельна була вибрана реакція:



Триметилхлорсилан фізично адсорбується на дегідратованій поверхні кремнезему і практично повністю видаляється з поверхні вже при виморожуванні його рідким азотом.

Триетиламін сорбується значно міцніше і навіть після вакуумування при 13 Па утримується на поверхні кремнезема в

кількості приблизно рівній концентрації силанольних груп (табл. I).

Взаємодія ТМХС з поверхнею кремнезема, яка містить попередньо адсорбований ТЕА, істотно відрізняється від адсорбції на чистій поверхні SiO_2 і має специфічний характер. При цьому в ІЧ-спектрі спостерігається набір смуг поглинання на ділянці 2400 - 2800 cm^{-1} , які характерні для сполук R_3NH^+ . При вакуумуванні зразка до 0,1 Па на поверхні залишаються молекули ТМХС у кількості приблизно рівній попередньо сорбованому ТЕА (табл. I). Поверхневі сполуки, які утворилися при сорбції ТМХС, руйнуються повільно при нагріванні до 350 К і з помітною швидкістю при 380 К та повністю видаляються з поверхні кремнезему при вакуумуванні при 723 К. При цьому кількість приєднаних ТМС-груп приблизно дорівнює кількості адсорбованого ТМХС.

Таблиця 1.

Кількість (ммоль/г) міцно сорбованих молекул ТЕА, ТМХС та приєднаних триметилсилільних груп (ТМС-груп) на поверхні дегідратованого кремнезема.

ТЕА *	ТМХС *	ТМС-групи **	Примітка
0,53 *	0,44	0,45	дегідратація при 870 К
0,53	0,43	0,44	дегідратація при 870 К
0,40	0,43	0,39	дегідратація при 1020 К
0,32	0,34	0,35	дегідратація при 870 К

*-- вакуумування при 320 К **-- вакуумування при 720 К

* -- ± 0,05 ммоль/г

Отже, на основі результатів проведених експериментів і квантово-хімічних розрахунків, зроблено висновок, що взаємодія алкилхлорсиланів (на прикладі ТМХС) з силанольними групами в присутності амінів іде за схемою, яка представлена на рис.1.

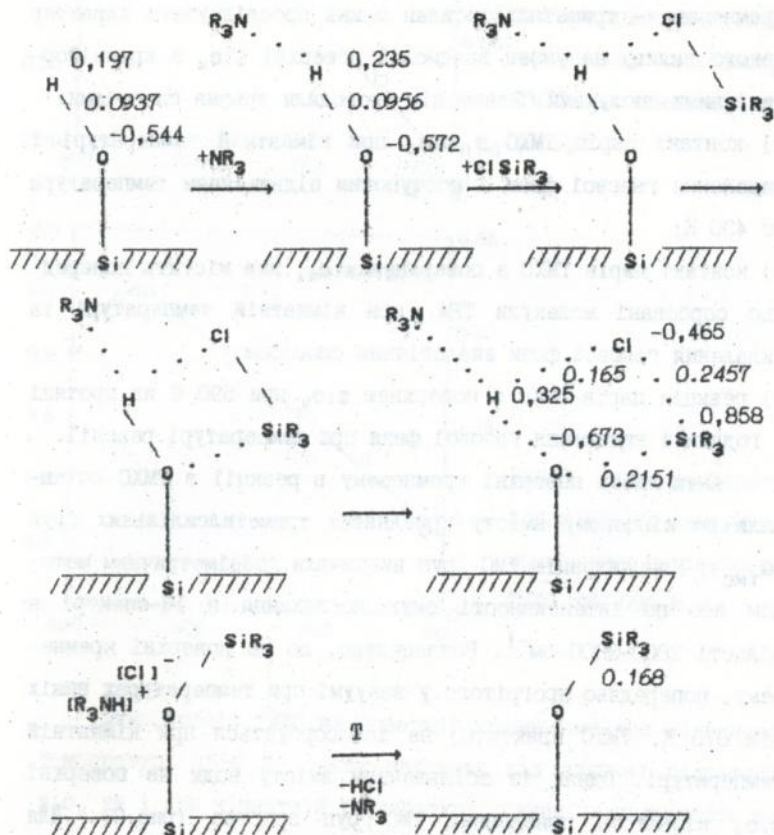


Рис.1. Схема формування та перетворення сорбційних комплексів у реакції (I).

Четверта глава присвячена дослідженню впливу ступеня гідратації пірогенного кремнезему на хемосорбцію ТМХС.

Стан гідратно-гідроксильного покриву поверхні високодисперсного кремнезему в значній мірі впливає на його адсорбційні і хемосорбційні властивості. На прикладі системи кремнезем — триметилхлорсилан можна прослідкувати характер такого впливу на умови взаємодії поверхні SiO_2 з кремнійорганічними сполуками. Взаємодію проводили трьома способами:

а) контакт парів ТМХС з SiO_2 при кімнатній температурі і видалення газової фази з поступовим підвищенням температури до 430 К;

б) контакт парів ТМХС з поверхнею SiO_2 , яка містить попередньо сорбовані молекули ТЕА, при кімнатній температурі та видалення газової фази аналогічним способом;

в) реакція парів ТМХС з поверхнею SiO_2 при 590 К на протязі 1 години і видалення газової фази при температурі реакції.

Активність поверхні кремнезему в реакції з ТМХС оцінювали по кінцевому вмісту приєднаних триметилсилільних груп ($\alpha_{\text{ТМХС}}$). Концентрацію ТМС-груп визначали гравіметричним методом або по інтенсивності смуг поглинання в ІЧ-спектрі в області 2800–3000 cm^{-1} . Встановлено, що на поверхні кремнезему, попередньо прогрітого у вакуумі при температурах вищих ніж 670 К, ТМХС практично не хемосорбується при кімнатній температурі. Однак із збільшенням вмісту води на поверхні SiO_2 кількість приєднаних ТМС-груп зростає (рис.2). Для зразка кремнезему, попередньо вакуумованого при кімнатній температурі, $\alpha_{\text{ТМХС}}$ становить уже 0,15–0,17 ммоль/г. Це дорівнює приблизно чверті початкової концентрації поверхневих силанольних груп.

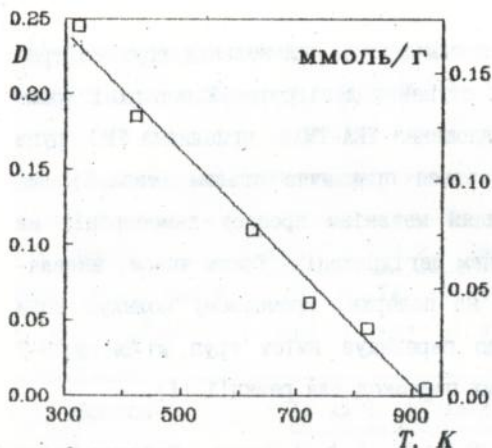


Рис.2. Вплив температури попереднього вакуумування кремнезему на хемосорбцію ТМХС при кімнатній температурі.

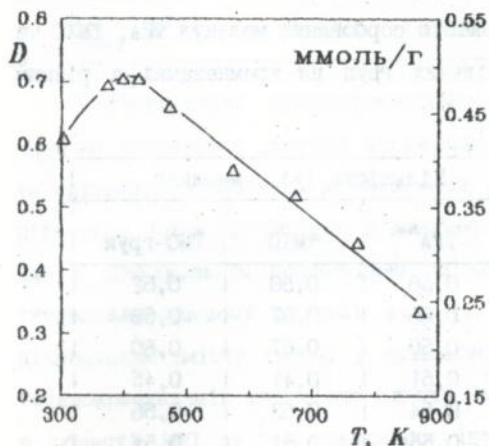


Рис.3. Вплив температури попереднього вакуумування кремнезему на хемосорбцію ТМХС при 590 К.

Хемосорбція ТМХС на поверхні кремнезему при підвищеній температурі (590 К) також залежить від ступеня гідратації SiO_2 , як і при кімнатній температурі. Однак ця залежність має екстремальний характер (рис.3). Присутність попередньо адсорбованих молекул триетиламіну різко змінює характер сорбції ТМХС на поверхні кремнеземів. Було виявлено, що в присутності молекул ТЕА триметилхлорсилан хемосорбується при

кімнатній температурі з заміщенням силанольних груп на триметилсилільні при усіх ступенях дегідратації поверхні кремнезему. Причому співвідношення TEA-TMXC- приєднана TMC-група в усіх випадках залишається практично сталим (табл.2). Це може свідчити про єдиний механізм процесу хемосорбції на зразках з різним ступенем дегідратації. Таким чином, виявляється, що присутність на поверхні кремнезему молекул води навіть у кількості, що перевищує вміст груп Si-OH у 6-7 разів, не створює ніяких перешкод для реакції (I).

Таблиця 2.

Співвідношення між кількістю сорбованих молекул TEA, TMXC та приєднаних триметилсилільних груп на кремнеземах з різним ступенем дегідратації.

Температура дегідратації, К	Кількість (*), ммоль/г		
	TEA	TMXC	TMC-груп
320	0,58	0,58	0,62
380	0,66	0,57	0,58
430	0,50	0,57	0,60
520	0,51	0,41	0,45
620	0,54	0,53	0,56
750	0,55	0,51	0,51
870	0,53	0,44	0,45
1020	0,40	0,43	0,39

(*) -- $\pm 0,05$ ммоль/г

П'ята глава присвячена дослідженню впливу атомів титану і алюмінію на хімічну активність поверхні кремнезему у змішаних оксидних системах.

Синтез змішаних оксидів кремнію з титаном і алюмінієм здійснювали шляхом спільного гідролізу парів хлоридів крем-

нію і відповідно титану або алюмінію в повітряно-водневому полум'ї при температурі ~ 1300 К.

Таблиця 3.

Деякі властивості синтезованих титано- і алюмокремнеземів.

Зразок	TAC-1	TAC-2	TAC-3	TAC-4	TAC-5
Вміст TiO_2 , мас.%	9	14	20	29	36
$S_{\text{ПІТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	215	137	70	60	90

Зразок	AA-1	AA-2	AA-3	AA-4
Вміст Al_2O_3 , мас.%	1.3	2.8	23	31
$S_{\text{ПІТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	220	180	170	169

В ІЧ-спектрах титанокремнеземів поряд з відомими для чистого кремнезему смугами поглинання 800 і 1110 см^{-1} , які характеризують валентні коливання зв'язку Si-O-Si , спостерігається також поглинання з максимумом біля 960 – 960 см^{-1} , яке є спектральним проявленням зв'язку кремній - кисень у титаносилоксановому ланцюзі Si-O-Ti . Було виявлено, що з підвищенням вмісту титану у змішаному оксиді в ІЧ-спектрах титанокремнеземів має місце одночасне збільшення поглинання в області 960 см^{-1} і зменшення інтенсивності смуги 1110 см^{-1} , тобто замість частини силоксанових ланцюгів утворюються фрагменти Si-O-Ti . Залежність співвідношення площ під контуром смуг з максимумами біля 960 (S_{960}) і 1110 см^{-1} (S_{1110}) від складу титанокремнезему наведена на рис.4. Як витікає з рисунку, співвідношення S_{960}/S_{1110} зростає до вмісту диоксида титану у титанокремнеземі приблизно 20 мас.%, а потім залишається практично сталим і навіть має деяку тенденцію до зниження. Такий характер залежності зумовлений,

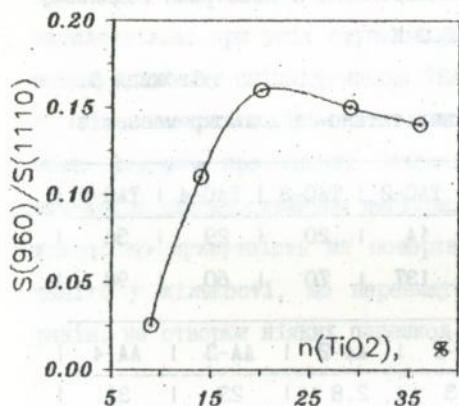


Рис.4. Залежність співвідношення площ під контуром смуг з максимумами біля 960 і 1110 cm^{-1} від складу титанокремнезему.

мають, тим, що утворення титаносилоксанових фрагментів має місце тільки на границі розподілу фаз.

Присутність в ІЧ-спектрах титанокремнеземів тільки однієї смуги з максимумом біля 960 cm^{-1} дає можливість зробити висновок, що титаносилоксанові зв'язки складаються з окремих ланцюгів Si-O-Ti , які утворюються на границі розподілу фаз. Такі ланцюги є частиною структурного мотиву, у якому кремнекисневий тетраедр та титанкисневий октаедр мають один спільний атом кисню. В тому випадку, якби титанкисневий октаедр був зв'язаний з більшим числом тетраедрів SiO_4^{4-} , то слід було б очікувати розщеплення смуги 960 cm^{-1} на дві.

Для дослідження впливу домішок титану і алюмінію на реакційну здатність силанольних груп - основних хемосорбційних центрів поверхні кремнезему - були використані: пірогенний діоксид кремнію - аеросил А-300, а також титано- і алюмокремнеземи - зразки ТАС-1, ТАС-3, ТАС-5, АА-2, АА-4.

Як критерій оцінки реакційної здатності поверхневих силанольних груп оксидів, які вивчалися, були вибрані зна-

чення констант швидкостей та енергій активації модельної реакції з триметилхлорсиланом. Швидкість реакції



визначали за зміною оптичної густини смуги поглинання вільних силанольних груп 3750 cm^{-1} .

При обробці результатів досліджень виявилось, що швидкість заміщення силанольних груп для всіх зразків, які вивчалися, на початковій ділянці задовільно описується рівнянням другого порядку.

$$1/D = 1/D_0 + k'\tau/D_0$$

де D_0 - початкова оптична густина смуги 3750 cm^{-1} ,

D - оптична густина смуги 3750 cm^{-1} у момент часу τ ,

k' - ефективна константа швидкості.

В координатах $1/D$ - τ графік має вигляд прямої лінії, звідки можна визначити константу швидкості реакції (2) $k' = \text{tg} \alpha D_0$. З таблиці 4 видно, що константи швидкостей для зразків, що вивчалися, близькі.

Подібні результати були одержані також при використанні кінетичних моделей, які враховують неоднорідність поверхні.

Таблиця 4.

Константи швидкості реакції (2) при 670 К з силанольними групами поверхні оксидів.

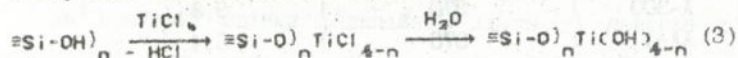
Оксид	Температура підготовки, К	$k \cdot 10^2, \text{ хв}^{-1}$
A-300	670	9,4
TAC-1	670	4,5
TAC-3	670	4,6
A-300	870	9,8
AA-2	870	8,4
AA-4	870	10,6

Таким чином, введення в матрицю кремнезему гетероатомів титану чи алюмінію практично не впливає на реакційну здатність поверхневих силанольних груп. Відмінності хімічних властивостей чистого кремнезему і змішаних оксидів на його основі зумовлені, ймовірно, тим, що поверхневі гетероатоми створюють нові активні центри.

Залежність сорбційної активності титанокремнеземів від хімічного складу по відношенню до води має екстремальний характер: із збільшенням вмісту TiO_2 у титанокремнеземах до 29 мас.% спостерігається значне підвищення абсолютних ізо-терм адсорбції в усьому інтервалі відносних тисків, але при подальшому збільшенні вмісту диоксиду титану сорбційна активність зразків зменшується. Кількісна оцінка зміни адсорбційних властивостей оксидів (табл.5) свідчить про те, що максимальна сорбційна активність поверхні титанокремнезему (зразок ТАС-4) у три рази вища ніж у чистого кремнезему і у два рази ніж у пірогенного TiO_2 . Це означає, що адсорбційні властивості пірогенних титанокремнеземів по відношенню до молекул води характеризуються синергічним ефектом.

На нашу думку, саме присутність на поверхні пірогенних титанокремнеземів гідролітично нестійких зв'язків Si-O-Ti зумовлює їх підвищену адсорбційну активність по відношенню до води у порівнянні з індивідуальними SiO_2 і TiO_2 .

Одним з методів модифікування поверхні кремнезему оксидними шарами титану є метод "молекулярного нашарування", суть якого полягає у хемосорбції і наступному гідролізі TiCl_4 (або інших летючих з'єднань титану) за схемою:



Таблиця 5.

Адсорбція води на поверхні оксидів

Зразок	Вміст TiO_2 (мас%)	Питома поверхня $S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$ по азоту	Концентрація	Втрата води
			води в моношарі $a_m, \text{мкмоль}/\text{м}^2$	при термовакuumванні $a_{\text{дес}}, \text{мкмоль}/\text{м}^2$
SiO_2	--	300	8,5	3,6
TAC-1	9	215	8,0	6,5
TAC-2	14	137	11,6	14,8
TAC-3	20	72	25,7	41,9
TAC-4	29	60	29,8	49,8
TAC-5	36	90	15,9	27,3
TiO_2	100	80	14,0	21,4

де значення n може змінюватися від 1 до 3 в залежності від умов поведіння процесу. При цьому вважається, що в результаті попереминої обробки кремнезему TiCl_4 та H_2O можна наростити будь-яку кількість шарів TiO_2 .

Було проведено вивчення процесу формування титаноксидного шару методом "молекулярного нашарування" на поверхні пірогенного кремнезему з $S_{\text{пит}} = 270 \text{ м}^2/\text{г}$ та концентрацією силанольних груп 0,6 ммоль /г. Обробку пірогенного кремнезему парами TiCl_4 і H_2O проводили у атмосфері сухого повітря у статичному режимі. Шляхом повторення циклу "хемсорбція TiCl_4 - гідроліз" було синтезовано ряд титанокремнеземів, які містять TiO_2 у кількості, необхідній для утворення від одного (5,1 %) до шести шарів (33% TiO_2 мас). Деякі характеристики синтезованих титанокремнеземів наведені у таблиці 6.

ІЧ-спектри синтезованих титанокремнеземів не мають

Таблиця 6.

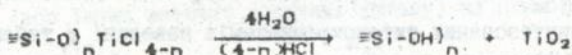
Деякі властивості синтезованих титанокремнеземів

Оксиди	n_{TiO_2} мас, %	Кількість "шарів" (*)	Насипна вага, г/л	$S_{пит}$ $m^2/г$	$a_m^{(**)}$ ммоль/г
SiO_2	--	--	57,7	269	1,54
ТК-1	5,10	1,06	55,2	254	1,38
ТК-2	9,60	2,00	58,1	273	1,40
ТК-3	16,80	3,50	62,6	217	1,38
ТК-4	22,20	4,62	69,0	187	1,25
ТК-5	27,60	5,75	79,1	182	1,12
ТК-6	33,00	6,87	88,5	154	1,14

(*)— "ємність моношару" TiO_2 складає 4.8 мас %

(**)— ємність моношару для адсорбованих молекул води.

якихось відмінностей від спектрів вихідного кремнезему. Смуг поглинання, які можна було б розглядати як спектральне проявлення зв'язків $Si-O-Ti$ і $Ti-O-H$, не спостерігається. При цьому інтенсивність смуги поглинання вільних силанольних груп поверхні (3750 см^{-1}) практично залишається незмінною до вмісту TiO_2 20% мас. (а це по кількості становить 4 "моношари") і лише потім починає зменшуватись (Рис.5). Варто відмітити, що вже сам факт існування силанольних груп на поверхні синтезованих титанокремнеземів, що містять TiO_2 в кількості, яка значно перевищує необхідну для утворення моношару, ставить під сумнів наведену вище схему гідролізу продуктів хемосорбції $TiCl_4$. Грунтуючись на одержаних результатах, цей процес може бути описаний інакше:



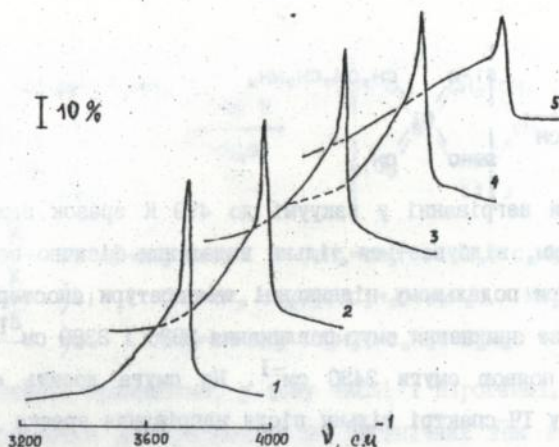
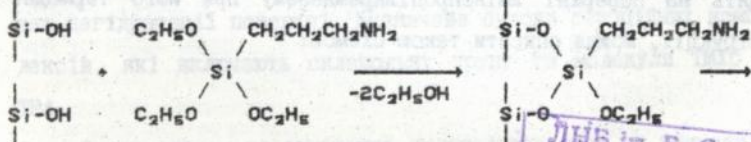
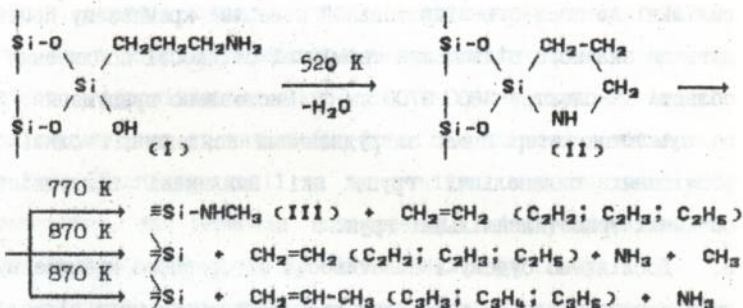


Рис.5. ІЧ-спектри кремнезему (1) та титанокремнеземів ТК, які містять 5.1 (2), 9.6 (3), 22.2 (4), і 33.0 мас.% TiO_2 (5), прогрітих у вакуумі при 720 К на протязі 1 години.

Шоста глава присвячена дослідженню хемосорбції γ -амінопропілтриетоксисилану на поверхні SiO_2 , TiO_2 і титанокремнеземів.

Хімічне модифікування оксидів парами АПЕС проводили у вакуумі і в атмосфері повітря. Максимальна концентрація приєднаних амінопропілсилільних груп для зразків, одержаних в атмосфері повітря, була практично вдвічі менша початкової концентрації силанольних груп. В ІЧ-спектрах цих зразків смуга поглинання 3750 cm^{-1} мала незначну інтенсивність. Ці дві обставини дають можливість припустити, що в умовах наведеного експерименту молекули АПЕС реагували з поверхнею оксидів головним чином біфункціонально за схемою (на прикладі SiO_2):





Дисперсні кремнеземи, у тому числі і пірогенні, широко використовуються для загущення як органічних так і водних середовищ.

В результаті проведених досліджень встановлено, що заміщення поверхневих гідроксильних груп пірогенного кремнезему на амінопропілсилільні підвищує його загущувачі властивості. Ефективність амінопропілкремнезему як загущувача водних середовищ приблизно вдвічі вища ніж немодифікованого пірогенного SiO_2 .

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.

1. Вперше систематично досліджено вплив ступеня дегідратації поверхні дисперсного кремнезему та присутності молекул триетиламіну на хемосорбцію триметилхлорсилану. Знайдено, що хемосорбція триметилхлорсилану при кімнатній температурі і при 590 K зростає із зменшенням ступеня дегідратації кремнезему. В присутності триетиламіну ТМХС повністю заміщує силанольні групи при кімнатній температурі при будь-яких ступенях дегідратації поверхні. Визначена будова сорбційних комплексів, які включають силанольну групу та молекули ТМХС і ТЕА.

2. Встановлено, що заміщення силанольних груп на триметил-

силільні на повністю гідратованій поверхні кремнезему призводять до значного підвищення термічної стійкості поглинання в області ІЧ-спектру $3600-3700 \text{ см}^{-1}$. Висловлено припущення, що це зумовлено стеричними затрудненнями конденсації близькорозміщених силанольних груп, які викликані присутністю об'ємних триметилсилільних груп.

3. Досліджено будову і властивості пірогенного кремнезему, синтезованого шляхом спільного високотемпературного гідролізу парів SiCl_4 і TiCl_4 . Встановлено, що такі змішані оксиди складаються з окремих фаз SiO_2 і TiO_2 , з'єднаних між собою титаносилоксановими зв'язками. Виявлено також, що титаносилоксанові ланцюги поверхневого шару є активними центрами сорбції води.

4. Досліджено процес утворення фази TiO_2 на поверхні пірогенного кремнезему шляхом хемосорбції парів TiCl_4 і послідовного гідролізу при температурах $450-470 \text{ K}$. Встановлено, що при цьому не відбувається утворення рівномірного шару TiO_2 , а виникає грубодисперсна полікристалічна фаза.

5. Вперше проведено порівняльне вивчення реакційної здатності силанольних груп на поверхні чистого кремнезему, а також титано- і алюмокремнеземів. Грунтуючись на ІЧ-спектральних і кінетичних результатах досліджень, зроблено висновок про те, що реакційна здатність груп Si-OH в усіх випадках практично однакова і не залежить від присутності гетероатомів титану чи алюмінію. Відмінності деяких фізико-хімічних властивостей чистого кремнезему та змішаних оксидів обумовлені не зміною характеристик силанольних груп, а тим, що гетероатоми утворюють нові активні центри.

6. Досліджено хемосорбцію γ -амінопропілтриетоксисилану на

поверхні оксидів кремнію, титану і титанокремнеземів. Виявлено, що у водному середовищі амінопропілсилільне покриття частково гідролізується. Показано, що умови синтезу амінопропілкремнезему впливають на його гідролітичну стійкість. Методами ІЧ-спектроскопії та десорбційної мас-спектрометрії встановлено, що термоліз поверхневих амінопропілсилільних груп іде через утворення проміжних циклічних сполук.

7. Показано, що амінопропілкремнезем має високу структуруючу здатність. Встановлено, що ефективність амінопропілкремнезему як загущувача водних середовищ приблизно вдвічі вища ніж немодифікованого пірогенного SiO_2 .

8. Розроблено спосіб модифікування пірогенного високодисперсного кремнезему у псевдозрідженому стані малолеткими сполуками.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО У ПУБЛІКАЦІЯХ:

1. Применение кинетического метода для определения концентрации поверхностных гидроксильных групп кремнезема /Е.М.Пахлов, Ю.В.Плюто, Е.Ф.Воронин, А.А.Чуйко// Теорет. и эксперим. химия.-1987.-Т.22, N 2.-С.252-255.
2. Пахлов Е.М., Воронин Е.Ф., Сушко Р.В. Характер распределения кремния и титана в пирогенных титанокремнеземах по данным ИК-спектроскопии.// Журн. прикл. спектроскопии.-1987.-Т.47, N 2.- С.311-313.
3. Адсорбция паров воды, метанола и пропанола-2 на поверхности титанокремнеземов. /Г.Р. Юрченко, А.В. Морев, Е.М. Пахлов, Л.В. Головки, А.А. Чуйко// Укр.хим.журн.-1988.-Т.54, N 5.- С.476-479.
4. Влияние состава пирогенного титанокремнезема на адсорбцию паров воды. /Е.Ф.Воронин, Е.М.Пахлов, Н.В.Турутина, Р.В.Сушко// Журн.прикл.химии.-1989.-Т.62, N2.-С.399- 401.
5. Сравнение реакционной способности силанольных групп поверхности чистого и алкмо(титано)содержащих кремнеземов./ Е.М. Пахлов, Е.Ф. Воронин, В.И. Богилло, А.А. Чуйко//

- Доклады АН УССР, сер.Б.-1989.- N 8.- С.50-52.
6. Пахлов Е.М., Воронин Е.Ф., Чуйко А.А. Влияние степени дегидратации кремнезема на реакцию триметилхлорсилана с поверхностными силанольными группами.// Кинетика и катализ.-1990.- Т.31, N 3.- С.760-761.
 7. Пахлов Е.М., Воронин Е.Ф., Чуйко А.А. Особенности модифицирования пирогенного кремнезема титаноксидными слоями.// Доклады АН СССР.- 1991.- Т.318, N 1.- С.148-151.
 8. Пахлов Е.М., Воронин Е.Ф., Чуйко А.А. Хемосорбция триметилхлорсилана в присутствии триэтиламина на поверхности пирогенного кремнезема.// Доклады АН УССР.- 1992.- N 4.- С.115-117.
 9. Chlorosilane interaction with a silica surface catalyzed by amines. /V.M. Gun'ko, E.F. Voronin, E.M. Pakhlov, A.A. Chuiko // Langmuir.- 1993.- V.9, N 3.- P.716-722.
 10. Pakhlov E.M., Gun'ko V.M., Voronin E.F. Interaction of trimethylchlorosilane with silanol groups silica surface in the presence of amines.// React. Kinet. Catal. Lett.-1993.- V.50, N 1-2.- P. 305-310.
 11. Voronin E.F., Zarko V.I., Pakhlov E.M. Structure and nature of active sites on the surface of pyrogenic titanosilica.// React. Kinet. Catal. Lett.-1993.- V. 50, N 1-2.- P. 175-178.
 12. Каталитические реакции электрофильного замещения на поверхности кремнезема. / Е.Ф.Воронин, В.М.Гунько, Е.М.Пахлов, А.А.Чуйко// Химия, физика и технология поверхности.-1993.- N 1.- С. 105-117.
 13. Пахлов Е.М., Зарко В.И., Воронин Е.Ф. Структура и природа активных центров поверхности пирогенного титанокремнезема. //Укр. хим. журнал.- 1993.- Т.59, N 4.- С. 373-376.
 14. Строение и свойства пирогенных титанокремнезёмов. / В.И. Зарко, Е.Ф. Воронин, Г.М. Козуб, Е.М. Пахлов, Р.В. Сушко// Химия, физика и технология поверхности.- 1993.- N 1.- С. 79-84.
 15. Активные центры поверхности пирогенного титанокремнезема. /Е.Ф. Воронин, В.И. Зарко, Г.М. Козуб, Е.М. Пахлов // Журн. физ. химии.-1993.- Т.67, N 10.- С. 2082-2084.
 16. Воронин Е.Ф., Пахлов Е.М., Сушко Р.В. Аминопропилаэросилы

- активные наполнители композиционных материалов. // В сб.: АН УССР - отраслям народного хозяйства. - Киев: Наук. думка, 1988. - С. 72-73.
17. А.С. № 1326701 СССР. Способ изготовления состава для поверхностной обработки бумаги и картона. / А.А.Чуйко, Е.Ф.Воронин, А.В.Морев, Т.М.Пахлов, Р.В.Сушко, А.С.Головков, Л.И.Воронина, М.Г.Крымер, Э.А.Бакай, В.И.Богомаз, М.И.Хома, С.М.Юдин // Опубл. 30.07.87. - Бюл. № 28.

Pakhlov E.M. Influence of the silica surface state on chemisorption of trimethylchlorosilane and γ -aminopropyltriethoxysilane.

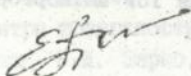
The candidate dissertation on academic degree in chemistry, speciality 02.00.17 - Surface Chemistry. Institute of Surface Chemistry. Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, 1996.

Thesis is based on 17 works containing the study of influence of the silica surface state on chemical reactions with the participation of the Si-OH groups. The surface state is determined by dehydration degree, the availability of preadsorbed triethylamine (TEA) molecules as well as the presence of the Ti and Al atoms. It was found that water molecules on total hydrated surfaces do not hinder formation of sorption complexes including Si-OH, TMCS, TEA. It was reached mechanism of TMCS interaction with the Si-OH groups catalyzed by TEA. Reactivity of the Si-OH groups is independent on the presence of Ti or Al in the SiO₂ matrix. Uniform TiO₂ layer does not form on silica at TiCl₄ chemisorption and subsequent hydrolysis but the individual TiO₂ phase appears as the rough-dispersed particles. It was shown that synthesis conditions for aminopropylsilica have influence on its hydrolyzability.

Пахлов Е.М. Влияние состояния поверхности кремнезема на хемосорбцию триметилхлорсилана и γ -аминопропилтриэтоксисилана. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.17 – химия поверхности. Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины, Киев, 1996.

Защищается 16 научных работ и 1 авторское свидетельство, которые содержат исследования влияния состояния поверхности кремнезема на протекание химических реакций с участием силанольных групп. Под состоянием поверхности подразумевается: степень ее дегидратации, наличие преадисорбированных молекул триэтиламина (ТЭА), а также присутствие атомов титана или алюминия. Установлено, что на полностью гидратированной поверхности кремнезема молекулы воды не препятствуют образованию сорбционных комплексов, включающих силанольные группы и молекулы ТМХС и ТЭА. Установлен механизм взаимодействия ТМХС с силанольными группами кремнезема в присутствии ТЭА. Реакционная способность поверхностных силанольных групп не зависит от присутствия в кремнеземе атомов титана или алюминия. В процессе хемосорбции на поверхности кремнезема паров TiCl_4 и последующего гидролиза не образуется равномерный титаноксидный слой, а выделяется фаза диоксида титана в виде грубодисперсных частичек. Показано, что условия синтеза аминопропилкремнезема влияют на его гидролитическую устойчивость.

Ключові слова: пірогенний кремнезем, механізм поверхневих реакцій, хемосорбція, гідролітична стійкість.



Підп. до друку 17.04.96. Формат 60×84¹/₁₆. Папір
друк. № 1 . Друк офсетний. Умовн. друк. арк. 10
Умовн. фарбо-відб. 10 . Облік.-вид. арк. 10
Тираж 100 . Зам. № 6-1539

Фірма «ВІПОЛ».
252151, Київ, вул. Волинська, 80.

446684

AB 34.668