

В. А. ТЕРТЫХ, В. М. МАЩЕНКО, А. А. ЧУВКО

ТРИХЛОР- И ТРИМЕТОКСИСИЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ НА ПОВЕРХНОСТИ АЭРОСИЛА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 23 III 1971)

Кремнеземы с химически модифицированной поверхностью могут служить удобными модельными системами для исследования межмолекулярных взаимодействий, если обеспечивается химическая однородность и равномерность в распределении адсорбционных центров.

В настоящей работе описаны аэросилы с плотными и однородными трихлор- и триметоксисилильными покрытиями и их свойства.

Аэросил с поверхностью 145 ± 15 м²/г спрессовывался под давлением 500 кг/см² в прямоугольные таблетки толщиной $\approx 0,14$ мм. Кремнезем прокаливался на воздухе 1,5 часа при 500—530°С, а затем при той же температуре вакуумировался ($P_{\text{ост}} = 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) в течение двух часов. Подготовка аэросила, все операции по химическому модифицированию поверхности и изучению адсорбции проводились в кварцевых вакуумных спектральных кюветах обычной конструкции с окнами из CaF₂. И.-к. спектры поглощения образцов записывались на приборе ИКС-14 в рабочей области призмы LiF (2000—4000 см⁻¹). Четыреххлористый кремний (т. кип. 57,6° при 740 мм рт. ст.), абсолютированный метанол и тяжелая вода с содержанием D₂O не менее 99% перед использованием тщательно обезгаживались.

В спектре кремнезема, подготовленного при 500°, наблюдается узкая полоса поглощения у 3750 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям свободных (изолированных) групп —ОН (рис. 1, 1). По значению молярного коэффициента поглощения свободных гидроксильных групп на частоте 3750 см⁻¹ $\epsilon = 1,0 \cdot 10^3$ см² · моль⁻¹ (1) определялась их концентрация, которая при указанном выше способе подготовки поверхности составляет 0,48 ммоль групп —ОН на 1 г SiO₂ ($3,3 \pm 0,3$ μмоль/м²). Следовательно, в случае равномерного распределения на площадь 50 ± 5 Å² приходится одна силанольная группа со средним расстоянием между атомами кислорода изолированных гидроксильных групп 7 Å. Если принять, что длина связи Si—O 1,64 Å (2), а угол Si—O—Si равен 105°, такому распределению групп —ОН соответствует строение поверхности:

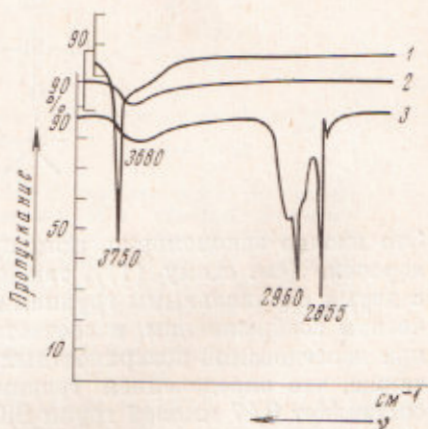
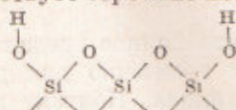


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения аэросила: 1 — вакуумированного ($P_{\text{ост}} = 2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) при 500°С 3 часа; 2 — обработанного парами SiCl₄ при 350° 30 мин. и вакуумированного ($P_{\text{ост}} = 2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) при 350° 2 часа; 3 — приведенного в контакт с парами метилового спирта при комнатной температуре в течение 20 мин. и вакуумированного ($P_{\text{ост}} = 2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) при 250° 2 часа

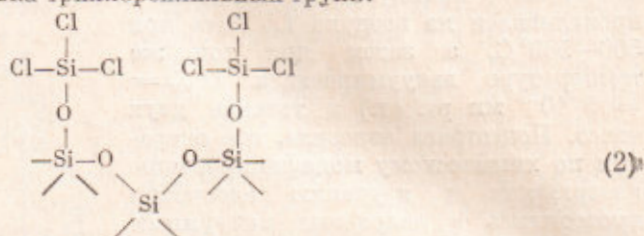


(1)

где расстояние между атомами кислорода силанольных групп около 7 Å.

Таким образом, с достаточным основанием можно считать, что в аэросиле, подвергнутом вакуумной тренировке при 400—500°, каждый второй поверхностный атом кремния несет гидроксильную группу.

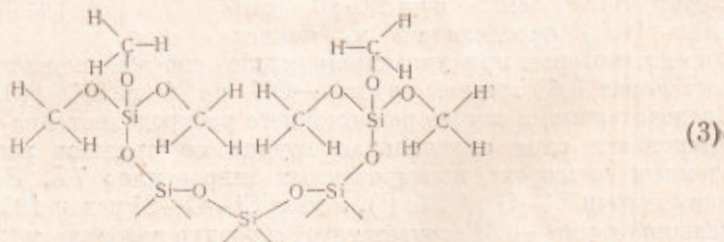
Ранее отмечено, что реакция замещения протона в свободных силанольных группах при обработке кремнезема органохлорсиланами протекает со значительной скоростью лишь при температурах выше 300°⁽³⁻⁵⁾. При использовании в качестве модифицирующего агента симметричных молекул тетрахлорида кремния взаимодействие начинается при более низких температурах (около 250°). В случае проведения процесса при 350° все свободные силанольные группы вступают в реакцию с SiCl₄ за 10—14 мин. В спектре полученного в результате этой реакции хлорированного кремнезема совершенно не проявляется полоса свободных гидроксильных (рис. 1, 2). Анализ поверхностных кремнийхлоридных химических соединений проводили весовым методом с argentометрическим контролем понов хлора⁽⁶⁾. Данные трех независимых опытов показывают, что отношение кремния к хлору в поверхностных химических соединениях составляет 1:2,9. Таким образом, можно считать установленным, что в случае аэросила, подготовленного в вакууме при 400—500°, в результате реакции с SiCl₄ происходит прививка трихлорсилильных групп:



Это вполне закономерно, если принять строение поверхности исходного аэросила (см. схему (1)), так как взаимодействие одной молекулы SiCl₄ с двумя силанольными группами невозможно в этом случае по геометрическим соображениям, и соответствует данным, полученным в работе⁽⁷⁾ при исследовании поверхностных реакций с органохлорсиланами. Отметим также, что определенная гравиметрически величина хемосорбции SiCl₄ составляет 0,47 ммоль групп SiCl₃ на 1 г SiO₂ и находится в хорошем соответствии с содержанием структурных гидроксильных.

Исследуя кремнеземы с хлорированной поверхностью, ряд авторов отметили высокую активность связей Si—Cl в реакциях замещения хлора при взаимодействии со спиртами и водой⁽⁸⁻¹⁰⁾.

Проведенный нами расчет показывает, что образующиеся на поверхности аэросила в результате хемосорбции SiCl₄ трихлорсилильные группы (2) можно количественно ввести в реакцию с метанолом и получить при этом плотное триметоксисилильное покрытие с расстоянием между привитыми радикалами не более 0,3 Å:



Практически это означает, что полное введение связей Si—Cl в группах SiCl₃ в реакцию со спиртами возможно для данной поверхности только в случае использования метанола. Контакт хлорированного кремнезема с парами абсолютного метилового спирта при 25° в течение 10 мин. показы-

вает, что после удаления физически адсорбированных молекул при 200—250° на поверхности остаются химически привитые метоксигруппы, валентным колебаниям связей C—H в которых соответствуют характеристические полосы поглощения у 2855, 2960 см⁻¹ и ряд других, менее интенсивных и разрешенных полос (рис. 1, 3). Для связей C—H в привитых к поверхности SiO₂ метоксигруппах молярный коэффициент поглощения на частотах 2855 и 2960 см⁻¹ составляет по Мак-Дональду $3 \cdot 10^4$ см²·моль⁻¹ (1). Используя это значение ϵ , мы определили, что на поверхности аэросила

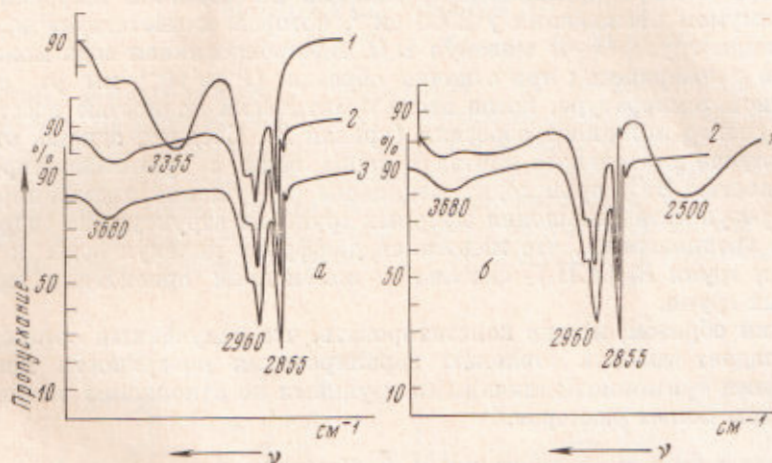


Рис. 2. Адсорбция метилового спирта (а) и тяжелой воды (б) триметоксисилированной поверхностью аэросила. И.-к. спектры поглощения образцов: а: 1 — после 30 мин. контакта с парами метанола при 50°; 2 — после вымораживания метанола жидким азотом в течение 3 мин.; 3 — после 30 мин. вакуумирования ($P_{\text{ост}} = 4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) при комнатной температуре; б: 1 — после 1 час. контакта с парами D₂O при 50° C; 2 — после 2 час. вакуумирования ($P_{\text{ост}} = 4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) при комнатной температуре

содержится около 1,44 ммоль групп —OCH₃ на 1 г SiO₂, или 0,48 ммоль групп Si(OCH₃)₃ на 1 г SiO₂, что находится в полном соответствии с концентрацией структурных гидроксидов на исходном кремнеземе и величиной хемосорбции трихлорсилильных групп при обработке поверхности парами SiCl₄.

Адсорбция паров метанола поверхностью аэросила с химически привитыми триметоксисилильными группами при температуре образца в пучке и.-к. радиации (около 35—40°) в течение 12 и 30 мин. приводит к одинаковому изменению интенсивности полос поглощения и появлению широкой, довольно симметричной полосы в области валентных колебаний O—H (≈ 3355 см⁻¹) — (рис. 2а, 1). Если принять коэффициент поглощения связей C—H в адсорбированном метаноле на частотах 2855 и 2960 см⁻¹ также равными $3 \cdot 10^4$ см²·моль⁻¹ (1), то величина адсорбции по спектральным данным составляет в среднем 0,47 ммоль CH₃OH на 1 г SiO₂, что практически совпадает с содержанием групп —Si(OCH₃)₃ на поверхности. Можно предположить, что в условиях проведения опыта каждая триметоксисилильная группа выступает адсорбционным центром для одной молекулы спирта. В этом случае возмущение колебаний спиртовых групп —OH должно быть вызвано образованием водородной связи между протоном гидроксила и атомом кислорода привитой эфирной группы, хотя не исключена и обычная ассоциация спиртовых молекул, когда полоса связанных групп —OH появляется в интервале частот 3370—3344 см⁻¹ (11).

Адсорбция метанола на исходной гидроксилсодержащей поверхности SiO₂ превышает таковую на модифицированном кремнеземе, а прочность

образующихся адсорбционных комплексов существенно различна. Гидроксильированная поверхность кремнезема прочно удерживает адсорбированные молекулы спирта, которые полностью можно удалить тренировкой образца в вакууме при 200° (¹²). В случае аэросила с привитыми $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ -группами практически полная десорбция метанола происходит уже при вымораживании жидким азотом в течение 3 мин. (рис. 2а, 2), после чего на поверхности остается не более 0,01 ммоль CH_3OH на 1 г SiO_2 . В аналогичных условиях при адсорбции тяжелой воды (рис. 2б, 1) в спектре модифицированного кремнезема наблюдается широкая полоса с максимумом поглощения у 2500 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям групп $\text{O}-\text{D}$ молекул D_2O . Адсорбированная вода может быть удалена с поверхности при откачке образца ($P \geq 10^{-2}$ мм рт. ст.) при комнатной температуре, после этого практически полностью восстанавливается спектр исходного аэросила (кривая 2). Следует, однако, отметить, что в случае длительного контакта паров воды с триметоксильированной поверхностью SiO_2 происходит медленное разрушение модифицирующего слоя в результате замещения эфирных групп на структурные гидроксилы. Можно предположить, что медленная диффузия молекул воды к атомам кремния групп $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ связана с изменением ориентации привитых эфирных групп.

Таким образом, можно констатировать, что полученный органокремнезем обладает высокой степенью экранирования поверхности химически привитыми триметоксисилильными группами по отношению к полярным молекулам малых размеров.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
22 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. S. McDonald, J. Phys. Chem., 62, 1168 (1958). — ² V. Schmaker, D. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., 63, 37 (1941). — ³ T. E. White, Proc. XX Anniversary Technical Conference, Sp. 1, Reinforced Plastics Division, Chicago, 1965, Section 3-B, p. 1. — ⁴ В. М. Машенко, А. А. Чуйко и др., Тез. докл. на Всесоюз. совещ. по модификации полимеров, Харьков, 1968, стр. 56. — ⁵ B. Evans, T. E. White, J. Catalysis, 11, 336 (1968). — ⁶ А. К. Бабко, И. В. Пятницкий, Количественный анализ, М., 1956, стр. 619. — ⁷ C. G. Armstead, J. A. Hockey, Trans. Farad. Soc., 63, 2459 (1967). — ⁸ H. Deuel, G. Huber, R. Iberg, Helv. chim. acta, 33, 1229 (1950). — ⁹ H.-P. Boehm, M. Schneider, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 301, 326 (1959). — ¹⁰ К. Д. Щербакова, К. И. Словецкая, ДАН, 111, 855 (1956). — ¹¹ Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963, стр. 145. — ¹² E. Borello, A. Zecchina, C. Morterra, J. Phys. Chem., 71, 2938 (1967).