

УДК 541.183

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. АРИСТОВА, И. М. ЗИММЕР, А. И. ГОРБУНОВ,
академик К. А. АНДРИАНОВ

О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ АЭРОСИЛА ПАРАМИ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА

В последние годы в качестве модификаторов поверхности аэросила стали применять полиорганосилоксаны (¹⁻²). Предлагаются способы модифицирования растворами полиорганосилоксанов или парами полиорганосилоксанов при температуре порядка 450–500°С. Определенный интерес представляют возможные пути каталитического расщепления силоксановой связи на поверхности аэросила, приводящего к модифицированию последней при относительно низкой температуре. Известно (³), что в гомогенных системах расщепление силоксановой связи происходит в присутствии сильных протонных и апротонных кислот, особенно их сольватов. Показано также, что сокатализатором процесса превращения силоксанов под действием хлористого водорода является вода (⁴). В связи с этим в настоящей работе изучено влияние хлористого водорода и воды, адсорбированных на поверхности аэросила, на характер

Таблица 1

Влияние HCl, адсорбированного на гидратированной поверхности аэросила, на последующую адсорбцию ГМДС
Адсорбция, $\mu/\text{м}^2$, $t = 30^\circ$

№ опыта	H ₂ O, общая, $p/p = 0,43$, $p_{\text{остат}} = 1 \cdot 10^{-2}$ тор	HCl, общая $p_{\text{остат}} = 20$ тор	ГМДС, необратимая
1	0,38	$0,33 \pm 0,12$	0,44
2	2,3	$0,22 \pm 0,08$	1,13

генных системах расщепление силоксановой связи происходит в присутствии сильных протонных и апротонных кислот, особенно их сольватов. Показано также, что сокатализатором процесса превращения силоксанов под действием хлористого водорода является вода (⁴). В связи с этим в настоящей работе изучено влияние хлористого водорода и воды, адсорбированных на поверхности аэросила, на характер

взаимодействия ее с парами гексаметилдисилоксана (ГМДС), от которого следует ожидать наибольшей реакционной способности в ряду линейных полидиметилсилоксанов.

Аэросил марки А-380 с удельной поверхностью 275 м²/г, измеренной по низкотемпературной адсорбции аргона, прокаливали на воздухе при температуре 750° для удаления адсорбированных примесей, затем гидроксильный покров либо не восстанавливали (табл. 1, 2 опыты № 1), либо восстанавливали кипячением в воде без подкисления (табл. 1 и 2, опыты № 2). ГМДС, хроматографически и спектрально чистый, обезгаживали многократным замораживанием и размораживанием в вакууме. Сухой хлористый водород получен из химически чистых хлористого натрия и серной кислоты. Исследование проведено парадсорбционным весовым методом, чувствительность которого по ГМДС составляла 0,02, по хлористому водороду от 0,08 до 0,15 и по воде около 0,2 $\mu/\text{м}^2$.

До проведения адсорбционных измерений образцы в обоих опытах тренировали при 200° и давлении $1 \cdot 10^{-5}$ тор, затем в определенной последовательности подвергали действию хлористого водорода ($p = 180\text{--}200$ тор), паров воды в ГМДС при давлениях, достаточных для образования монослоя. Каталитическое расщепление силоксановой связи на поверхности аэросила количественно оценивали по величине необратимой адсорбции ГМДС после вакуумной откачки образцов при 200° и качественно по и.-к. спектрам в области C—H- и OH-валентных колебаний.

Влияние микропримеси необратимо адсорбированного HCl и адсорбированной H₂O на каталитическую активность поверхности аэросила по отношению к ГМДС
Адсорбция, $\mu/\text{м}^2$, $t = 30^\circ$

№ опыта	Серия опытов 1				Серия опытов 2	
	HCl, необратимая	ГМДС, необратимая	H ₂ O общая, $p/p_s = 0,3$	ГМДС, необратимая	H ₂ O, общая, $p/p_s = 0,15$	ГМДС, необратимая
1	$<0,01$	$<0,02$	0,52	$<0,02$	—	—
2	$<0,15$	$0,04 \pm 0,02$	5,46	$0,48 \pm 0,02$	4,1	$<0,03$

На аэросил со степенью покрытия его поверхности водой в 4% (опыт № 1) и 20% (опыт № 2) адсорбировали хлористый водород и затем ГМДС. В обоих опытах наблюдалась необратимая адсорбция ГМДС (табл. 1). На п.-к. спектре образца (рис.1) с содержанием необратимо адсорбированного ГМДС в количестве $1,13 \mu/\text{м}^2$ (табл. 1, опыт № 2) исчезает полоса свободных гидроксильных при 3750 см^{-1} . Это дает основание представить необратимую адсорбцию ГМДС как поверхностную реакцию с участием свободных гидроксильных, т. е. как химическое модифицирование поверхности. В пересчете на число прореагировавших гидроксильных (из расчета одна молекула ГМДС на два гидроксильных) величина $1,13 \mu/\text{м}^2$ соответствует $1,36 \text{ OH}$ на $100 \text{ \AA}^2$, что близко к концентрации свободных гидроксильных на поверхности аэросила (^{5, 6}). Меньший эффект модифицирования на дегидроксилированной поверхности (табл. 1, опыт № 1), вероятно, связан с меньшим содержанием адсорбированной воды, что подтвердилось в последующих экспериментах.

Влияние адсорбированной воды и микроколичеств необратимо адсорбированного хлористого водорода на изучаемый процесс представлено в табл. 2. Обработка аэросила только сухим хлористым водородом при 30° с последующей откачкой практически не влияет на характер адсорбции

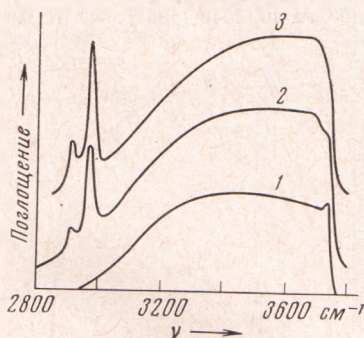


Рис. 1

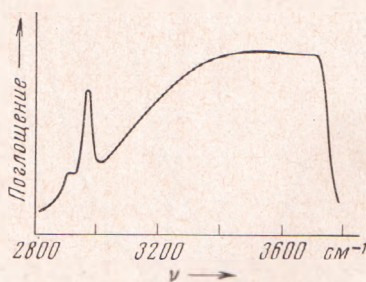


Рис. 2

Рис. 1. И.-к. спектры аэросила А-380 после прокаливания на воздухе при 700° и восстановления гидроксильного покрова кипячением в воде (1) с необратимо адсорбированным на нем гексаметилдисилоксаном после адсорбции при 30° и откачки при 200° : 2 — $A_{\text{необр}} = 0,48 \mu/\text{м}^2$; 3 — $A_{\text{необр}} = 1,13 \mu/\text{м}^2$

Рис. 2. И.-к. спектр аэросила А-380, высушенного в вакууме при 200° с необратимо адсорбированным на нем гексаметилдисилоксаном

ГМДС, однако он зависит от величины последующей адсорбции воды, которая больше на гидроксильной поверхности аэросила (табл. 2, серия 1). Поскольку одна адсорбированная вода по результатам серии опытов 2 не способствует необратимой адсорбции ГМДС в пределах чувствительности метода, наблюдаемый модифицирующий эффект (серия 1) можно от-

нести за счет каталитического действия необратимо адсорбированного хлористого водорода, количество которого ниже чувствительности метода.

Аналогичное действие микропримеси адсорбированного хлористого водорода наблюдается на поверхности непрокаленного промышленного аэросила с рН водной вытяжки, равным 4,5, что в пересчете на поверхностную концентрацию хлористого водорода составляет $0,005 \mu/\text{м}^2$. При содержании адсорбированной воды в количестве двух монослоев обработка такого аэросила парами ГМДС приводит к необратимой адсорбции последнего, равной $0,79 \mu/\text{м}^2$ без специальной обработки хлористым водородом (рис. 2). На основании этого можно предположить, что подобные поверхностные реакции могут иметь место в реальных кремнийорганических полимерных системах, наполненных аэросилом, содержащим микропримесь адсорбированного хлористого водорода.

Роль адсорбированной воды в процессе модифицирования, по-видимому, заключается, с одной стороны, в образовании промежуточного активного комплекса (силоксан — хлористый водород — вода), превращение которого приводит к гетеролитическому расщеплению силоксановой связи. С другой стороны, образование плотного монослоя адсорбированной воды, вероятно, способствует миграции хлористого водорода на поверхности. В этой связи очевидна роль поверхностной плотности гидроксильных групп, определяющей величину адсорбции воды. При малой плотности гидроксильных групп (дегидроксилированные поверхности, опыты № 1) каталитическое действие хлористого водорода определяется величиной его адсорбции, так как адсорбированная вода не образует плотного монослоя.

Поступило
11 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ U. S. Pat. № 3 334 062, 1967. ² Заявка патента фирмы «Рона Нуленк», Франция, № 27009, конвенционный приоритет от 28 2 1967. ³ М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, ЖСХ, 5, № 3, 482 (1964). ⁴ К. К. Попков, Пластмассы, № 2, 28 (1964). ⁵ C. G. Armistead, J. A. Hockey, Trans. Farad. Soc., 63, № 10, 2549 (1967). ⁶ B. Evans, T. E. White, J. Catalysis, 11, 336 (1968).