

УДК 543.544

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА МАГНИЯ ЭТОКСИСИЛАНАМИ

А.М. Икаев, Л.Б. Дзараева*, А.Р. Тарасов, П.Г. Мингалев, Г.В. Лисичкин

(кафедра химии нефти и органического катализа)

Изучено химическое модифицирование поверхности дисперсного оксида магния 3-аминопропилтриэтоксисиланом и различными по числу уходящих групп арилэтоксисиланами. Проанализирована зависимость поверхностной плотности прививки модификатора от числа уходящих групп и присутствия на поверхности носителя физически сорбированной воды.

Интерес к материалам, представляющим собой неорганическую матрицу с химически привитым к ее поверхности монослоем органических соединений, обусловлен возможностью их использования в качестве селективных сорбентов, гетерогенных катализаторов, сенсоров, наполнителей полимеров и т.д. [1]. Химически закрепленные молекулярные слои позволяют регулировать адгезию, гидрофильно-липофильный баланс, могут обладать антикоррозионными свойствами.

Модифицирование поверхности оксида магния органическими реагентами мало изучено, хотя работы в этом направлении представляют практический интерес. Гидрофобизированный оксид магния можно использовать в качестве наполнителя полимеров [2], а также для покрытия окисленной поверхности высокодисперсных магниевых порошков защитным слоем, предотвращающим их самовоспламенение (такие порошки используются в металлургии в качестве восстановителей, а также входят в состав ряда пигментов).

Экспериментальная часть

Получение дисперсного оксида магния [3–6]

К теплomu (50°C) раствору 270 г (1,2 моль) $Mg(ClO_4)_2$ в 1,5 л дистиллированной воды при перемешивании медленно прибавляли раствор 400 г (7,1 моль) КОН в 2 л дистиллированной воды. Полученный осадок промывали декантацией (3 раза), после чего переносили на фильтр и тщательно промывали водой. Далее осадок сушили в течение 2 ч при пониженном давлении, создаваемом водоструйным насосом (15 Торр) при 100°C, и помещали в трубчатую печь для прокаливания. Прокаливание проводили в вакууме водоструйного

насоса, повышая температуру на 100°C каждые 40 мин. После достижения 650°C увеличение температуры останавливали и вели прокаливание еще в течение 4 ч. Полученный оксид магния хранили в эксикаторе с NaOH. Величина удельной поверхности синтезированного оксида магния составляла 150 м²/г.

Модифицирование поверхности оксида магния

В колбу объемом 250 мл, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 1,2 г носителя и 100 мл толуола. Толуол доводили до кипения, и в колбу вводили 0,01 моль модификатора. Реакцию проводили в течение 8 ч при температуре кипения толуола, а затем модифицированный порошок промывали последовательно толуолом (2 раза по 50 мл), изопропанолом (2 раза по 50 мл), смесью (1:1) изопропанола и дистиллированной воды (2 раза по 50 мл), водой (4 раза по 50 мл) и ацетоном (50 мл). Образцы сушили в вакууме водоструйного насоса при температуре 110°C в течение 4 ч.

В серии экспериментов, когда из реакционной среды удалялась вода, перед модифицированием оксида магния толуол доводили до кипения и отгоняли из колбы азеотроп толуола с водой до тех пор, пока не начинал отгоняться чистый и сухой (прозрачный) толуол. Затем водоотделитель заменяли на обратный холодильник, снабженный хлоркальциевой трубкой, и в колбу вводили расчетное количество модификатора [7].

Определение содержания углерода в образцах проводили с помощью сжигания вещества в быстром токе кислорода по методу М.О. Коршун и В.А. Климовой [8]. Расчет поверхностной плотности привитых групп проводили по формуле [7]:

*Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова.

Т а б л и ц а 1

$$N(\text{нм}^2) = \frac{6,02 \cdot 10^5 \cdot 12n}{S_{\text{уд}}(P_C - P_0)(100 - \frac{P_C}{P_0})}$$

где P_C – содержание углерода в образце (%), P_0 – содержание углерода в носителе (%), n – количество атомов углерода в фенильных кольцах молекулы модификатора, $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность носителя.

Удельную поверхность носителя определяли методом адсорбции азота при постоянном давлении на вакуумной адсорбционной установке аналогично [9]. Объем и средний размер мезопор оценивали по приросту массы образцов, выдержанных в эксикаторе в парах бензола.

Обсуждение результатов

Носитель

Показано, что применяемая методика синтеза позволяет получить оксид магния с развитой удельной поверхностью ($150 \text{ м}^2/\text{г}$), который не содержит заметного количества примесей. Полученный образец представлял собой пористые гранулы размером в десятые доли миллиметра. Чистоту образцов контролировали с помощью метода РФА. Все линии на рентгенограмме были проиндексированы и отнесены к MgO. Рентгенограмма приведена на рис. 1.

Несмотря на хранение в эксикаторе со щелочью, оксид магния даже при кратковременном контакте с атмосферным воздухом поглощал диоксид углерода, что было показано элементным анализом. Все дальнейшие расчеты, основанные на содержании углерода в образцах, проводили с соответствующей поправкой.

Полосы поглощения в ИК-спектре дифенилдиэтоксисилана

$\nu, \text{см}^{-1}$	Связь и тип колебаний
3071, 3051	валентные колебания C–H в ароматическом кольце
2975, 2922, 2883	валентные колебания в $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$
1591, 1485	колебания C–C в ароматическом кольце
1430, 1125	Si–C ₆ H ₅ , деформационные колебания
1090–1030	колебания Si–O–C
783, 738, 719, 699	деформационные колебания C–H в ароматическом кольце

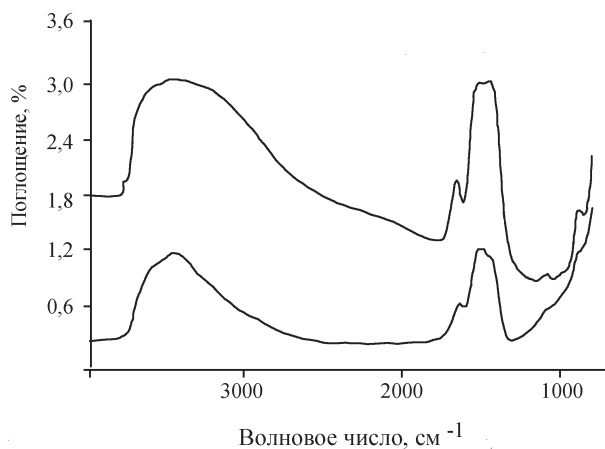


Рис. 2. ИК-спектр исходного оксида магния

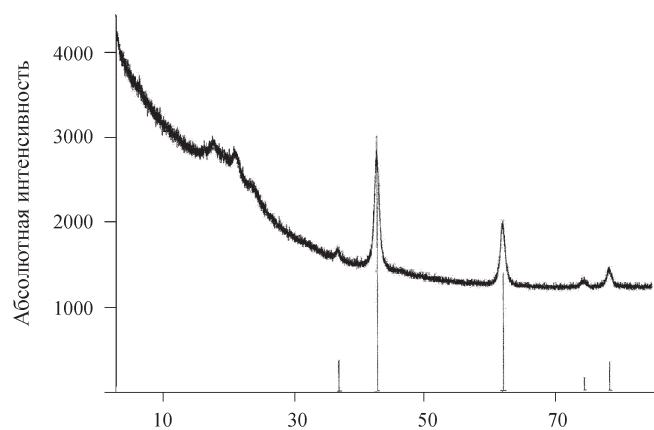


Рис. 1. Рентгенограмма полученного оксида магния

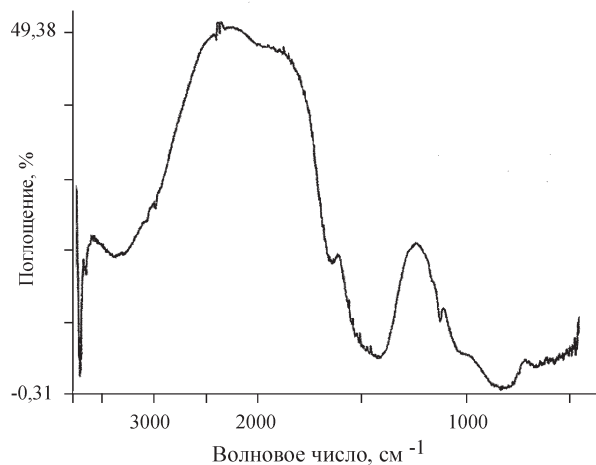


Рис. 3. ИК-спектр оксида магния, модифицированного дифенилдиэтоксисиланом

Характеристики поверхности образцов модифицированного оксида магния

Условия модифицирования	В присутствии влаги			Безводные		
	N, нм ²	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{\text{микро- и мезопор}}$, см ³ /г	N, нм ²	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{\text{микро- и мезопор}}$, см ³ /г
3-АПТЭС	1,8 (по C), 1,2 (по N)	150	0,2	1,7 (по C), 1,2 (по N)	170	0,2
PhSi(OEt) ₃	1,9	160	0,3	1,7	160	0,2
Ph ₂ Si(OEt) ₂	1,3	170	0,2	1,0	180	0,3
Ph ₃ Si(OEt)	0,7	150	0,2	0,7	170	0,2

Синтезированный оксид магния обладал следующими характеристиками: $S_{уд} = 150 \pm 15$ м²/г; $V = 0,30 \pm 5$ см³/г; $D_{пор} = 10 \pm 2$ нм; содержание углерода $1,2 \pm 0,1\%$.

ИК-спектроскопия

Для доказательства ковалентного закрепления молекул арилсиланов на поверхности оксида магния использовали метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры модифицированных поверхностей образцов регистрировали с помощью Фурье-спектрометра "Perkin Elmer" с использованием приставки диффузного отражения. Число сканирований составляло 64, разрешение 2 см^{-1} (рис. 2, 3).

Учитывая то, что поглощение самим носителем очень велико, а толщина модифицирующего слоя имеет молекулярный порядок, спектры регистрировали в режиме отражения. Качество спектральной информации не высоко, но о ковалентном закреплении молекул модификатора на поверхности можно судить по появлению в спектре характерных пиков. Для отнесения полос пользовались данными [10]. Отнесение полос представлено в табл. 1.

Влияние типа модификатора и условий реакции на поверхностную плотность прививки

Рассчитанные значения поверхностной плотности в зависимости от типа модификатора и условий реакции представлены в табл. 2 (плотность прививки модификаторов рассчитана по данным элементного анализа (относительная погрешность определения $dN/N = \pm 10\%$)).

Процессы прививки этоксисиланов с разным числом уходящих групп на поверхности полученного оксида магния представлены на схемах 1–3. Следует отметить, что приведенные схемы, отражая наши

представления о процессе модифицирования, не противоречат полученным экспериментальным данным.

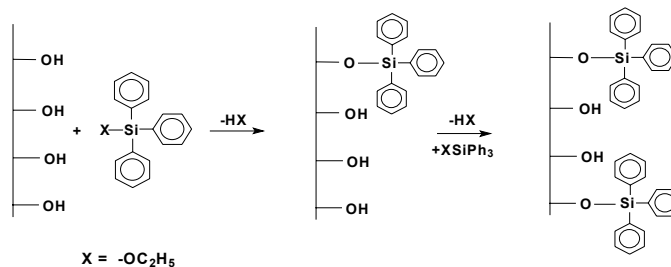
Различие в плотности прививки, рассчитанной для 3-аминопропилтриэтоксисилана по анализу на содержание азота и углерода, можно объяснить тем, что этоксигруппы модификатора были гидролизированы не полностью, и часть углерода содержится не только в 3-аминопропильной части модификатора, но и в непрореагировавших этоксигруппах, что не было учтено при расчете. Если принять, что на одну привитую молекулу приходится не 3, а 4 атома углерода, плотность прививки, рассчитанная по содержанию углерода и азота, совпадает.

Количество уходящих групп, определяющее функциональность силана, является основным фактором, влияющим на плотность заполнения силаном поверхности. Плотность прививки трифенилэтоксисилана, полученная для оксида магния, равняется $0,7 \text{ нм}^{-2}$. Плотность прививки дифенилдиэтоксисилана на поверхность MgO чуть выше плотности прививки трифенилэтоксисилана. Такая закономерность очевидна по двум причинам. Во-первых, молекула силана с двумя фенильными заместителями занимает меньшую площадь, чем молекула с тремя заместителями, благодаря чему возможна более плотная упаковка молекул на поверхности. Во-вторых, монофункциональные силаны могут закрепляться на поверхности лишь по одной связи, а бифункциональные – по двум, что может увеличивать прочность связывания с поверхностью, и, более того, они могут связываться друг с другом.

Из табл. 2 видно, что наиболее плотные покрытия образуются на исследуемых оксидах в случае применения триэтоксисилана. Трифункциональные

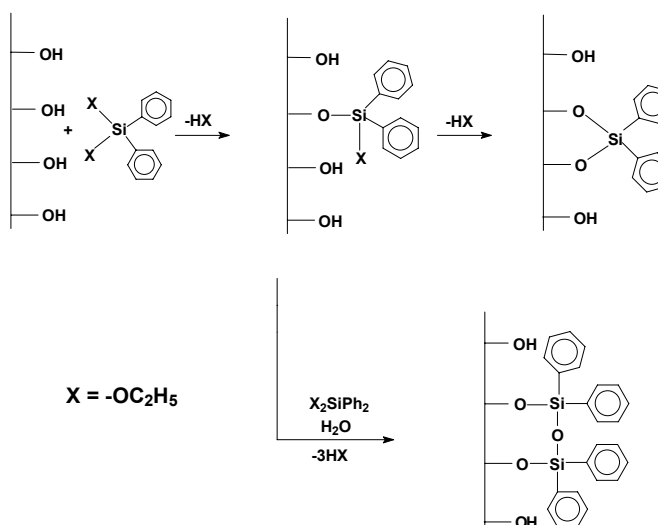
С х е м а 1

Модифицирование поверхности оксида магния трифенилэтоксисиланом



С х е м а 2

Модифицирование поверхности оксида магния дифенилдиэтоксисиланом



силаны могут формировать на поверхности слой сшитого полисилоксанового полимера, который удерживается на поверхности связями Si—O—Me. При этом не исключается формирование такой структуры, где молекула силана входит в состав полимерной сетки, но не имеет связи с поверхностью (схема 4).

Таким образом, можно утверждать, что максимально возможное заполнение поверхности происходит в случае использования в качестве модификатора триэтоксифенилсилана, закрепление которого на поверхности происходит за счет образования сшитого кремнийорганического полимерного слоя.

Модифицирование в присутствии воды

Роль воды в процессе химического модифицирования оксидов кремнийорганическими соединениями велика [1]. Вода, физически сорбированная на по-

верхности оксида, может вызывать полимеризацию трифункциональных силанов.

Сравнение данных элементного анализа для образцов, модифицированных в безводных условиях и в присутствии влаги, показывает, что для моноэтоксисилана влияние присутствия влаги при модифицировании практически отсутствует, а для диэтоксисилана и триэтоксисилана влияние этого фактора велико. Это хорошо соотносится со схемами модифицирования моно-, би- и трифункциональных силанов. У монофункционального силана нет возможности образовывать полислой, и все молекулы закрепляются на поверхности при помощи связи Mg—O—Si. Би- и трифункциональные силаны в присутствии влаги могут образовывать полислой за счет взаимодействия между молекулой модификатора, закрепленной на поверхности, и молекулой из раствора. В результате этого при модифицировании в присут-

Схема 3

Модифицирование поверхности оксида магния фенилтриэтоксисиланом

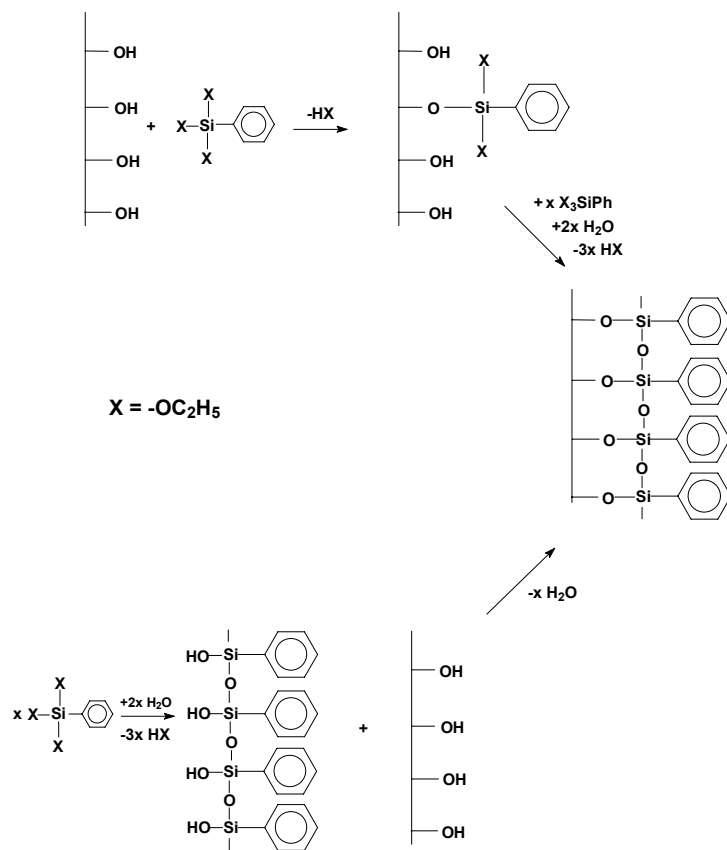
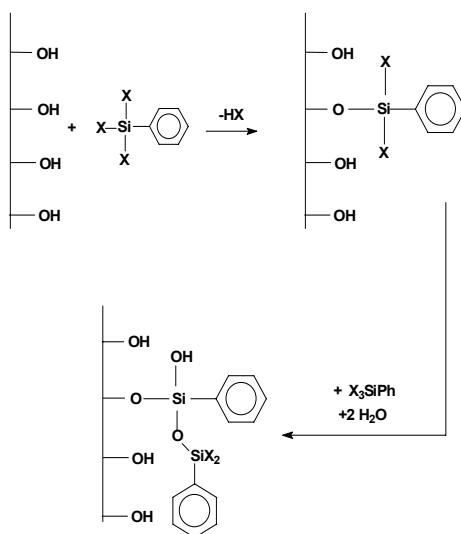


Схема 4

Формирование полислоя при модифицировании оксида трифункциональным силаном



стии влаги плотность прививки триэтоксифенилсилана и дифенилдиэтоксисилана больше, чем при модифицировании в безводных условиях (табл. 2).

Таким образом, разработана методика химического модифицирования поверхности оксида магния различными по функциональности арилэтоксисиланами и 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Плотность при-

вивки арилэтоксисиланов на поверхности оксида магния зависит от функциональности силана. Наибольшая плотность прививки достигается для фенолтриэтоксисилана, наименьшая — для трифенилэтоксисилана. Присутствие воды в системе увеличивает плотность прививки дифенилдиэтокси- и фенолтриэтоксисилана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г. В. Лисичкина. М., 2003.
2. *Pluedemann E. P.* Composite materials / L.J. Brautman and R.H. Krock (Eds.) N.Y., 1974.
3. *Alvarado E., Torres-Martines L.M., Fuentes A.F., Quintana P.* // Polyhedron. 2000. **19**. P. 2345.
4. *Дзисько В.А.* Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск, 1983. С.135.
5. *Дзисько В.А. и др.* Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск, 1978. С. 31.
6. *Razouk R.J., Mikhail R.Sh.* // J. Phys.Chem. 1959. **63**. P. 1050.
7. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М., 1986.
8. *Коршун М. О., Климова В. А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1978. С. 21.
9. *Белявский С.Г.* Дис. ... канд. хим. наук. М., 2004.
10. *Беллами Л.* ИК-спектры сложных молекул. М., 1963.

Поступила в редакцию 17.10.05

A TECHNIQUE OF CHEMICAL MODIFICATION OF MGO SURFACE WITH 3-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE AND VARIOUS ARYLETHOXYSILANES IS ELABORATED

A.M. Ikaev, L.V. Dzaraeva, A.R. Tarasov, G.V. Lisichkin

(Division of Petroleum and Organic Catalysis)

Surface density value for arylethoxysilanes on the surface depends on the functionality of the silane. Phenyltri ethoxysilanes gives the highest density value, trifenilethoxy silane — the lowest one. Presence of water in the reaction mixture leads to the increase of the surface density value for diphenyldiethoxysilane and phenyltriethoxysilane.