

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА НА КРЕМНЕЗЕМЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ Fe₂O₃

В.М. Богатырев, М.В. Галабурда, В.А. Покровский, Б.Г. Мисчанчук

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

Методом температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии исследован процесс термической деструкции полидиметилсилоксана на поверхности пирогенного кремнезема и нанокompозита Fe₂O₃/SiO₂. Установлено, что присутствие наночастиц Fe₂O₃ снижает температуру образования метана. Начало выделения CH₄ наблюдается при 150 – 200°C, тогда как в исходном кремнеземе – выше 300°C. Рассмотрено влияние воды на процесс высокотемпературного гидролиза связей Si–C.

Введение

Кремнийорганические полимеры имеют широкое применение в различных областях техники, строительства и приборостроения благодаря комплексу важнейших физико-химических свойств, таких как термостойкость, гидрофобность, биологическая инертность и др. [1]. На основе полиметилсилоксанов, полифенилсилоксанов и полиметилфенилсилоксанов промышленно производятся полимеры для производства лаков, красок, герметиков и силиконовых резин. Практические полимерные композиции состоят из кремнийорганических полимеров с наполнителями различной природы для придания необходимых эксплуатационных свойств [2]. Интересной и важной областью использования кремнийорганических полимерных композитов является получение гибридных и неорганических композитных покрытий, композитных керамических материалов [3–5]. Строение и природа поверхности наполнителя оказывают существенное влияние на термические превращения в процессе синтеза таких материалов [6]. Особое значение приобретают исследования взаимодействия поверхности наполнителей с полимером при термической деструкции полимерных композитов в случае синтеза на их основе новых неорганических наноструктурированных материалов и пленок.

Ранее нами было показано влияние химического модифицирования поверхности пирогенного кремнезема соединениями алюминия, титана, фосфора, ванадия, олова, и др. на термическую и термоокислительную деструкцию адсорбированного полидиметилсилоксана [7, 8]. В данной работе методом термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПД МС) исследованы особенности термических превращений полидиметилсилоксана, адсорбированного на поверхности нанокompозита Fe₂O₃/SiO₂.

Материалы и методы

В работе использован пирогенный кремнезем марки Биосил, (Калушский опытно-экспериментальный завод Института химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины), ацетилацетонат железа Fe(асас)₃ «ч.» ТУ 6–09–09–631–75, полидиметилсилоксан (ПДМС), коммерческое название «Кремнийорганическая жидкость ПМС-1000» («Кремнийполимер», Украина).

Кремнезем, модифицированный наночастицами оксида железа, синтезировали обработкой пирогенного кремнезема раствором ацетилацетоната Fe(III) в изопропанолe с последующим упариванием дисперсии и прокаливанием сухого продукта при 600 °С. В этих условиях в кремнеземной матрице формируются наночастицы γ -Fe₂O₃ [9, 10]. Использованные образцы рентгеноаморфны, содержание железа по расчету исходных компонентов составило 0,5 ммоль/г SiO₂.

Образцы с ПДМС готовили, используя исходный кремнезем и кремнезем, модифицированный Fe₂O₃. Образцы с адсорбированным ПДМС (10 и 20 % мас. в составе образца по расчету) получали удалением растворителя из дисперсий порошка кремнезема с раствором ПДМС в гексане. Полученную дисперсию сушили при комнатной температуре для удаления гексана и досушивали при 80 °С на воздухе до полного удаления растворителя.

Удельную поверхность определяли стандартным хроматографическим методом по низкотемпературной десорбции аргона (ГОСТ 28794-90). Некоторые характеристики образцов приведены в таблице.

Таблица. Состав, расчетное содержание компонентов и измеренные характеристики исследованных образцов

Образец	Состав	Содержание Fe ₂ O ₃ , % к SiO ₂	Содержание ПДМС, % к SiO ₂	Удельная поверхность, м ² /г
Si-0	SiO ₂	-	-	290
SiFe-0	Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	4	-	300
Si-10	ПДМС/SiO ₂	-	11	202
Si-20	ПДМС/SiO ₂	-	25	139
SiFe-10	ПДМС/Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	4	12	210
SiFe-20	ПДМС/Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	4	26	120

ИК спектроскопические измерения проводили на приборе ThermoNicolet Nexus методом диффузного отражения с Фурье преобразованием. Перед измерением образцы растирали с KBr в соотношении 1:10. Для обработки спектров использовали программу «Omnis v.6.1». Величина интегральной интенсивности полос поглощения (ПП) приведена в единицах функции Кубелка–Мунк. Масс-спектрометрические измерения проводили на масс-спектрометре MX-7304 (Сумы, Украина) с кварцевой приставкой для термодесорбции. Скорость линейной развертки по температуре составляла 0,16 град/с. Масс-спектры записывали в диапазоне 10–240 Да.

Результаты и обсуждение

Все исследуемые образцы характеризовали методом ИК-Фурье. На рис.1 приведены ИК-спектры диффузного отражения исходных кремнеземных материалов и кремнеземов с адсорбированным ПДМС. ИК-спектры с равным количеством адсорбированного ПДМС на пирогенном и железосодержащем кремнеземе практически не отличаются. Интегральную интенсивность ПП валентных колебаний структурных силанольных групп SiO–H при 3747 см⁻¹ оценивали относительно ПП обертона колебаний связей Si–O–Si при 1870 см⁻¹. Для образца SiFe-0 модифицированного кремнезема интенсивность ПП групп SiO–H составила 80 % от исходного кремнезема (Si-0). Вероятно, часть силанольных групп поверхности кремнезема взаимодействует с наноразмерными структурами оксида железа. Присутствие связей Si–O–Fe в подобных

образцах ранее показано нами в [10].

Адсорбция ПДМС также сопровождается уменьшением интенсивности ПП силанольных групп вследствие образования водородных связей между водородом силанольных групп и кислородом силоксановых связей. Для образцов Si-10 и SiFe-10 интегральная интенсивность ПП SiO–H уменьшилась на 75 и 73 % соответственно. Для образцов Si-20 и SiFe-20 все поверхностные силанольные группы связаны водородной связью с ПДМС и ПП в области 3747 см^{-1} отсутствует. Увеличение количества адсорбированного ПДМС сопровождается также уменьшением удельной поверхности образцов (таблица), что может быть связано с заполнением мезопор, образованных из первичных непористых частиц SiO_2 в агрегатах и ассоциатах пирогенного кремнезема и кремнезема модифицированного оксидом железа.

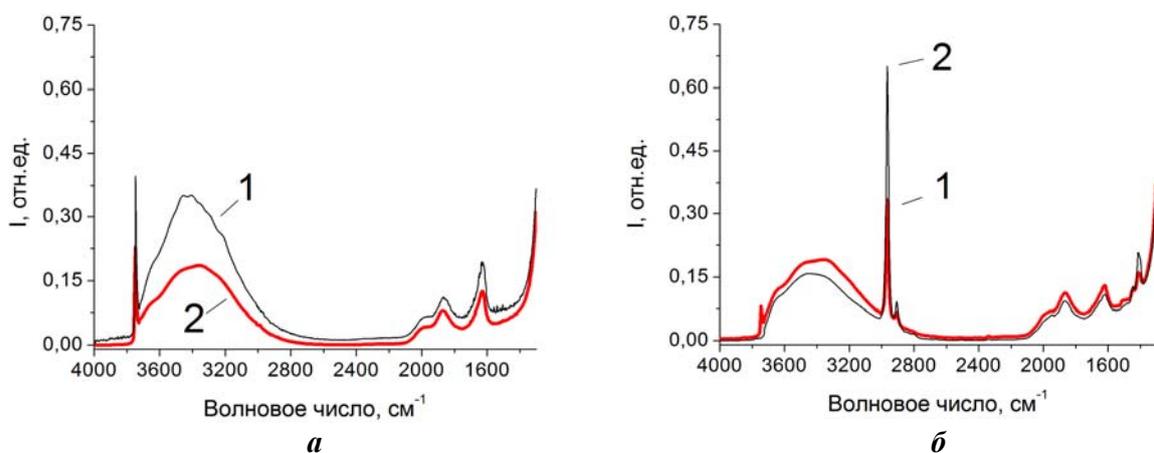


Рис. 1. ИК-спектры кремнезёмов (а) - SiO_2 (1); $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (2) и кремнезема с адсорбированным ПДМС: (б) – 11 % мас. (1); 25 % мас. (2).

Результаты измерений ТПД МС показали, что основными летучими продуктами при термической деструкции адсорбированного ПДМС в интервале температур $40\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ являются вода (ион 18 Да) и метан (ионы 15 и 16 Да). Кроме этих ионов, наблюдается образование этилена C_2H_4 и оксида углерода CO (28 Да) с интенсивностью ионного тока 30–40 % от интенсивности иона метана при $T_{\text{макс}}$. К летучим продуктам деполимеризации ПДМС относятся зарегистрированные положительные ионы массой 75 и 207 Да, соответствующие образованию триметилсиланола (75 Да) и гексаметилциклотрисилоксана (207 Да). Интенсивность ионного тока триметилсиланола в $T_{\text{макс}}$ для различных образцов находится в интервале 1,5–30 % от интенсивности выделения метана в $T_{\text{макс}}$. Для гексаметилциклотрисилоксана интенсивность ионного тока в $T_{\text{макс}}$ менее 10 % от интенсивности выделения CH_4 .

На рис. 2 показаны термограммы образования метана при термодеструкции ПДМС в присутствии наночастиц Fe_2O_3 . В образцах с оксидом железа наблюдается смещение начала образования CH_4 в область низких температур во всем интервале концентраций ПДМС на поверхности. При этом высокотемпературное плечо изменяется незначительно. По характеру термограмм видно, что в присутствии наночастиц железа в области более низких температур появляются дополнительные максимумы в скорости выделения метана. Мы предположили, что такие изменения могут быть связаны с деструкцией ПДМС, адсорбированного на поверхности наночастиц Fe_2O_3 .

Для подтверждения этого предположения, нами оценены размеры поверхности наночастиц Fe_2O_3 в модифицированном кремнеземе с использованием некоторых допущений. Во-первых, в [10] показано, что кремнезем с содержанием Fe 0,5 ммоль/г SiO_2 является рентгеноаморфным. Поэтому предполагалось, что размер частиц Fe_2O_3 менее 2 нм. Во-вторых, при оценке общей поверхности наночастиц принималось, что частицы имеют сферическую форму. В-третьих, по данным [10] при использованном в данной работе методе синтеза системы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в кремнеземной матрице стабилизируется форма маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Известно, что плотность маггемита составляет 4,87 г/см³ [11].

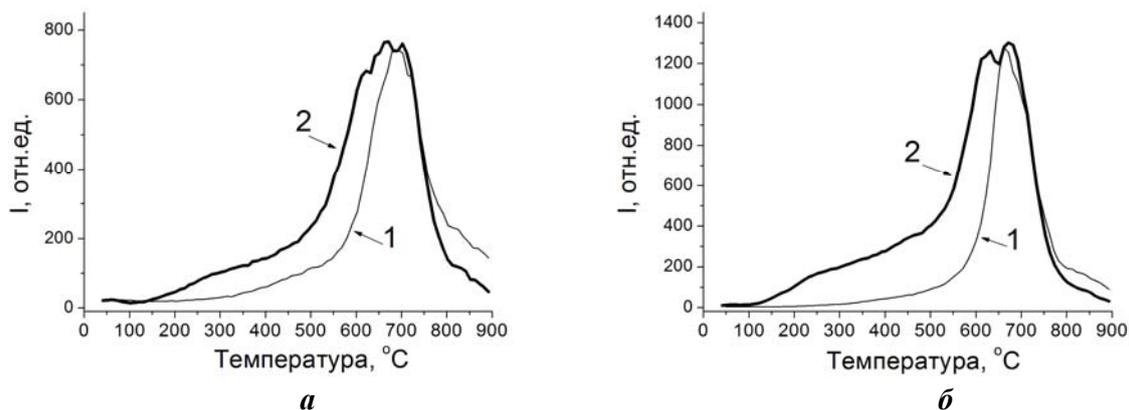


Рис. 2. Термограммы выделения метана (16 Да) при термодеструкции ПДМС в образцах: Si-10 (*а*, 1); SiFe-10 (*а*, 2); Si-20 (*б*, 1) и SiFe-20 (*б*, 2). Термограммы нормированы по $T_{\text{макс}}$.

Тогда, исходя из формулы для объема шара $V=4/3 \cdot \pi R^3$ и площади поверхности шара $S=4 \pi R^2$, с учетом плотности вещества получаем формулу для расчета удельной поверхности наночастиц заданного диаметра

$$S_{\text{уд}} = 6 \cdot 10^3 / \rho \cdot d,$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность наночастиц, м²/г; d – диаметр наночастиц, нм; ρ – плотность вещества, г/см³.

В результате такого подхода, рассчитанная общая площадь поверхности оксида железа в модифицированном кремнеземе, при диаметре частиц 1–2 нм, будет составлять 49–25 м². Источником погрешностей в приведенной оценке площади поверхности служит, с одной стороны, плотный контакт частиц Fe_2O_3 с частицами SiO_2 , что должно уменьшать доступную поверхность для адсорбции полимера. С другой стороны, реальные отклонения от расчетной сферической формы могут существенно увеличивать общую поверхность наночастиц.

Предложенная оценка общей поверхности наночастиц оксида железа в кремнеземной матрице дает основание полагать, что изменения в термодеструкции ПДМС могут быть связаны с адсорбцией полимера на частицах Fe_2O_3 . В этом случае образуются адсорбционные комплексы ПДМС с активными центрами поверхности оксида железа, которые и способствуют разложению метилсилильных групп Si–CH₃ при более низкой температуре.

Выделение воды в процессе термопрограммированного нагрева образцов с адсорбированным ПДМС и без полисилоксана существенно различаются (рис. 3). ИК-

спектры на рис.1 показывают, что для образцов SiFe-0 и SiFe-20 интенсивности ПП адсорбированной воды (3450 см^{-1}) практически равны. При подготовке образцов к измерениям в масс-спектрометре проводится предварительное вакуумирование, в результате которого вода, физически адсорбированная на поверхности кремнеземных образцов, удаляется. Однако адсорбированный ПДМС удерживает значительную часть адсорбированной воды, которая начинает удаляться только при нагревании (рис.3). Такой результат характерен для всех исследованных образцов с адсорбированным полисилоксаном. Удерживание воды на поверхности кремнезема может способствовать протеканию высокотемпературных гидролитических превращений с участием адсорбированных молекул ПДМС.

В масс-спектрах наблюдается образование и выделение положительно заряженного молекулярного иона триметилсиланола (75 Да). Макромолекула ПДМС содержит на концах триметилсилильные группы. Гидролитическое отщепление концевой триметилсилильной группы сопровождается образованием концевой гидроксильной группы в молекуле линейного полисилоксана или хемосорбцией полимера на поверхности кремнезема.

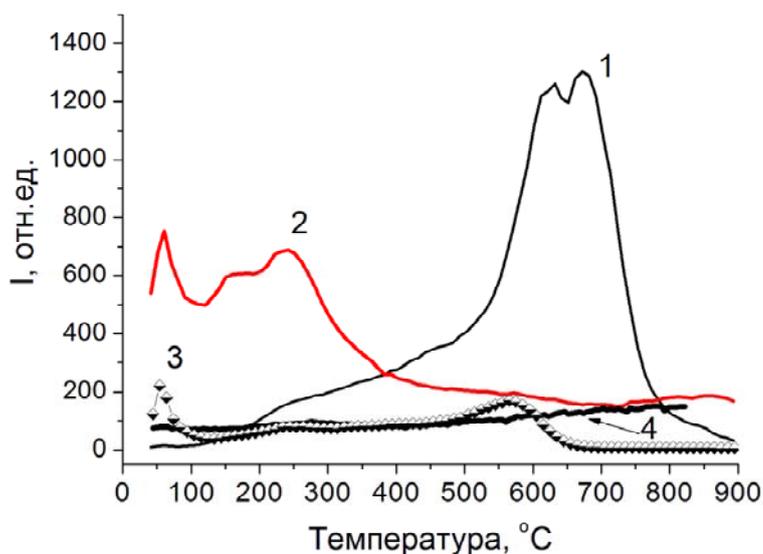


Рис. 3. Термограммы выделения метана (16 Да) -1, воды (18 Да) -2, триметилсиланола (75 Да) -3 из образца SiFe-20 и воды (18Да) -4 из образца SiFe-0.

В ТПД МС-спектрах наблюдается образование положительно заряженного молекулярного иона с массой 28 Да. Молекулярную массу 28 Да имеют этилен C_2H_4 и монооксид углерода CO . Кроме того, при электронной ионизации в масс-спектрометре этана, также образуется пик 28 Да. Используемая модель масс-спектрометра не позволяет различать их по изотопному составу. Однако этилен в результате электронного удара образует ионы C_2H_3^+ и C_2H_2^+ с массой 27 и 26 Да, интенсивность ионного тока которых составляет ~50 % от интенсивности ионного тока молекулярного иона C_2H_4^+ . Для этана наблюдается образование положительных ионов с массой 26, 27, 29 и 30 Да, интенсивность ионного тока которых составляет 20–35 % от интенсивности тока положительного иона 28. На рис.4 видно, что в масс-спектре в области 26–30 Да наблюдаются пики ионов с массой 28 Да и меньше. Такой подход позволяет исключить

образование этана и разделить по характеру термограмм температурные области образования этилена и CO (рис. 5). На термограммах видно, что этилен образуется только при высокотемпературном разложении метилсилильных групп ПДМС в температурном интервале 600–800 °С. Это может свидетельствовать о гомолитическом характере разложения групп Si–CH₃ при указанных температурах и возможности рекомбинации образующихся радикалов. Наблюдаемый характер выделения этилена и монооксида углерода соблюдается для всех исследованных образцов с адсорбированным ПДМС.

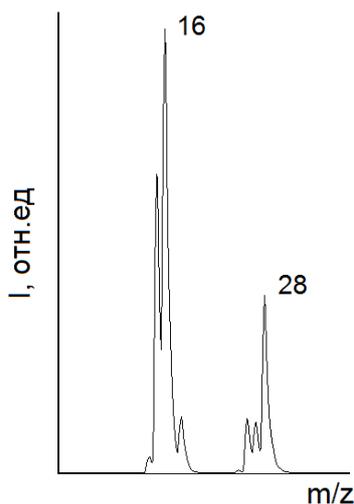


Рис. 4. Спектр ТПД МС при температуре 670 °С. Изменение величины ионного тока (I) от величины отношения массы иона к заряду (m/z) при термодеструкции образца SiFe-20.

Образование циклических полисилоксанов наблюдается при термодеструкции линейных молекул как в нативном, так и в адсорбированном состоянии [6, 7]. Выделение гексаметилциклотрисилоксана (207 Да) зарегистрировано во всех наших образцах с ПДМС в температурном интервале 200–600 °С со слабо выраженным максимумом. Интенсивность ионного тока составляет 3–10 % от величины ионного тока выделения метана в $T_{\text{макс}}$ для разных образцов. Выраженных отличий в образовании циклических структур в присутствии наночастиц оксида железа не прослеживается.

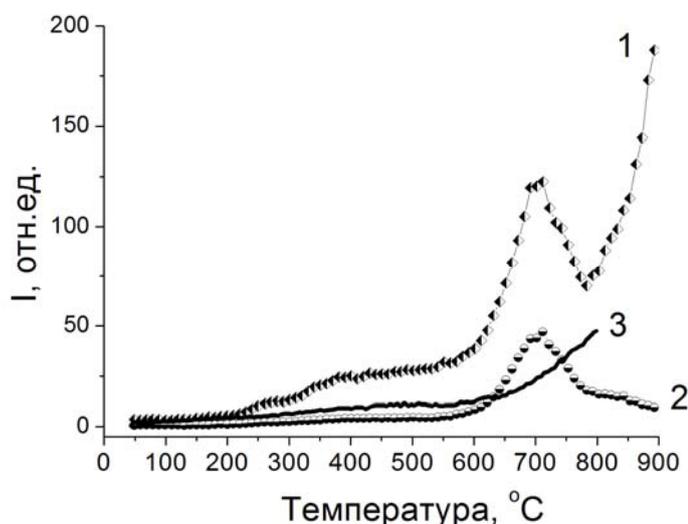
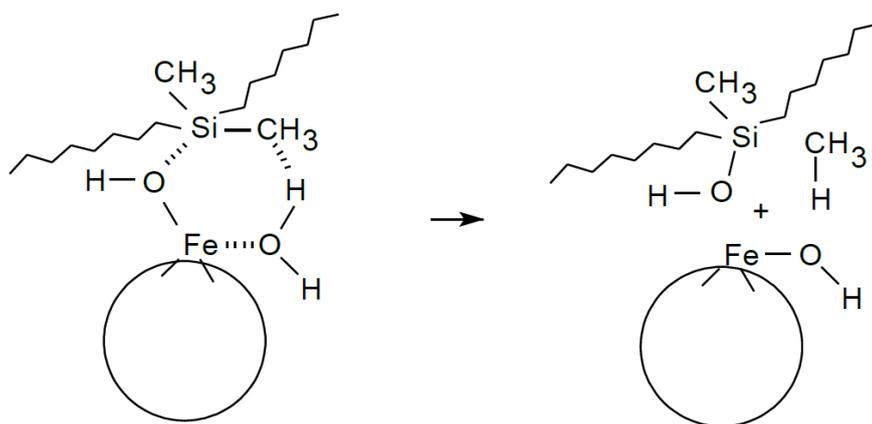


Рис. 5. Термограммы выделения ионов с массой 28^+ Да (1) и 27^+ Да (2) из образца SiFe-10 с ПДМС и молекулярного иона 28^+ Да (3) из исходного образца Si-0.

Процесс термической деструкции ПДМС на поверхности кремнезема, модифицированного наночастицами Fe_2O_3 , определяется, главным образом, взаимодействием полимера с силанольными группами поверхности кремнезема. В присутствии наночастиц оксида железа, доступного для адсорбционного взаимодействия с ПДМС, часть полисилоксана образует адсорбционные комплексы с активными центрами поверхности наночастиц Fe_2O_3 . Одновременно способность полисилоксана удерживать на поверхности кремнеземного материала различные формы адсорбированной воды создает возможность для участия молекул H_2O в гидролитических процессах расщепления связи Si–C при повышении температуры образца. При этом у атома кремния вместо метильного радикала образуется гидроксильная группа, активно участвующая в дальнейших процессах сшивки линейного полимера с поверхностью кремнезема и между полисилоксановыми цепями молекул полимера.

Одним из возможных путей протекания гидролитической реакции деструкции связи Si–C и выделения метана в присутствии наночастиц железа может быть образование активированных шестицентровых комплексов с участием молекул воды по схеме:



Известно, что железо легко образует кристаллические и аморфные твердофазные структуры, содержащие группы Fe–ОН [11]. К ним можно отнести ферригидрит $\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, берналит $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, акагенит $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$, лепидокрокит $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$. Маггемит, полученный из этих минералов содержит 0,16–2,34 ОН на формульную единицу оксида железа [11]. Несовершенство кристаллической структуры частиц оксида железа размером 1–2 нм, позволяет предположить существование поверхностных гидроксильных групп, особенно в присутствии воды.

По аналогичной схеме может проходить процесс высокотемпературного гидролиза связей Si–C и с участием поверхностных силанольных групп кремнезема выше 300 °С. Присутствие воды в реакционном пространстве будет способствовать протеканию гидролитических реакций. При повышении температуры термической деструкции до 600 °С начинается процесс гомолитической диссоциации связей Si–C и C–H с образованием этилена в результате разнообразных радикальных реакций [6].

Выводы

Установлено, что в присутствии наночастиц оксида железа на поверхности пирогенного кремнезема термическая деструкция ПДМС с образованием метана

начинается при температурах 150–200 °С, тогда как на исходном пирогенном кремнеземе метан начинает выделяться выше 300 °С.

В области температур 200–600 °С образование метана связано с гидролитическим расщеплением связей Si–C в метилсилильных группах. Адсорбция ПДМС приводит к более прочному удерживанию различных форм воды, адсорбированной на поверхности кремнезема и способствует ее участию в гидролитических процессах в широком интервале температур.

Выше температуры 600 °С деструкция ПДМС протекает с гомолитическим разложением метилсилильных групп.

Литература

1. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. – М. : Химия, 1975. – 296 с.
2. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие; Пер. с англ. Под ред. П.Г. Бабаевского. – М. Химия, 1981. – 736 с.
3. Харитонов Н.П., Кротиков В.А., Худобин Ю.И., Буслаев Г.С., Степанов К.Н. Органосиликатные материалы, их свойства и технология применения. – Л., Наука, 1979. – 202 с.
4. Schubert U. Preparation of Metal Oxide or Metal Nanoparticles in Silica via Metal Coordination to Organofunctional Trialkoxysilanes // *Polym. Int.* – 2009. – Vol. 58. – P. 317–322.
5. Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market // *Chem. Soc. Rev.*, – 2011. – Vol. 40. – P. 696–753.
6. Харитонов Н.П., Островский В.В. Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. – Л., «Наука», 1982. – 208. с.
7. Borysenko M.V., Bogatyrov V.M., Dyachenko A.G., Pokrovskiy V.A. Effect of chemical modification of silica surface with metal oxides on the thermal properties of adsorbed polydimethylsiloxane // “Chemistry, physics and technology of surfaces” Interdepartmental Digest, Iss. 7-8. – Kyiv: KM Akademiya, 2002. – P. 11–18.
8. Bogatyrov V.M., Borysenko M.V. Thermal destruction of polydimethylsiloxane on a phosphorus-containing silica surface // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2000. -Vol. 62. – P. 335–344.
9. Bogatyrov V. M., Borysenko M. V., Gaeva M. V. Synthesis of nanocomposites M_xO_y/SiO_2 : chemical modification of silica with acetylacetonates of iron and cerium // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies.* – 2007. – V. 5, № 2. – P. 425–433.
10. Bogatyrev V.M., Gun’ko V.M., Galaburda M.V. et al. Synthesis and characterization of Fe_2O_3/SiO_2 nanocomposites // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 338. – P. 376–388.
11. Cornell R.M., Schwertmann U. The iron Oxides. – Wiley-VCH GmbH &Co.KCaA, 2003. – 664 p.

ТЕРМІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІДИМЕТИЛСИЛОКСАНУ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО Fe₂O₃.

В.М. Богатирьов, М.В. Галабурда, В.О. Покровський, Б.Г. Місчанчук

*Інститут хімії поверхні ім. А.А. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164*

Методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії досліджено процес термічної деструкції полідиметилсилоксану на поверхні пірогенного кремнезему і нанокмползиту Fe₂O₃/SiO₂. Встановлено, що присутність наночастинок Fe₂O₃ знижує температуру утворення метану. Початок виділення CH₄ спостерігається при 150-200 °С, тоді як у вихідному кремнеземі - вище 300 °С. Розглянуто вплив води на процес високотемпературного гідролізу зв'язків Si-C.

THERMAL DESTRUCTION OF POLYDIMETHYLSILOXANE ON THE SURFACE OF SILICA, MODIFIED WITH Fe₂O₃.

V.M. Bogatyrov, M.V.Galaburda, V.A. Pokrovskiy, B.G. Maschanchuk

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine*

The process of thermal degradation of polydimethylsiloxane on the surface of fumed silica and Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites was studied using temperature-programmed desorption mass spectrometry. It was established that the presence of Fe₂O₃ nanoparticles reduce the temperature of methane formation. The beginning of CH₄ formation is observed at 150-200 °C, whereas in the case of the fumed silica - above 300 °C. The influence of water on the process of high-temperature hydrolysis of Si-C bonds was considered.