

МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОКРЕМНЕЗЕМА ТРУДНОЛЕТУЧИМИ СИЛАНАМИ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

И.Г. Телегеев, Е.М. Пахлов, Е.Ф. Воронин

*Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164, e.voronin@rambler.ru*

Методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие наноразмерного кремнезема с труднолетучими алкил- и алкилакрилатсодержащими ди- и триалкоксиланами при атмосферном давлении в псевдоожигенном состоянии с использованием реактора интенсивного перемешивания. Определены оптимальные условия взаимодействия. Установлено, что соотношение исходных свободных силанольных групп и привитых органосилильных групп составляет 1,4:1. Это означает, что примерно 55% молекул силанов реагирует с поверхностными силанольными группами монофункционально, а 45 % – бифункционально.

Введение

Высокодисперсный наноразмерный кремнезем (нанокремнезем) применяется в качестве наполнителя как отдельно при создании нанокомпозитов [1], так и в составе гибридных наполнителей стоматологических композиционных материалов [2]. Для придания нанокремнезему необходимых эксплуатационных свойств, таких как полимерофильность, адгезия, способность к сшивке с матрицей и т.п., используется химическое модифицирование. Оно состоит в том, что исходные поверхностные силанольные группы путем химических реакций замещают на различные органические или кремнийорганические [3, 4].

Для химического модифицирования кремнеземов чаще всего используют кремнийорганические соединения, поскольку в этом случае образуются гидролитически стабильные поверхностные группы. Кремнийорганические соединения, содержащие в углеводородном радикале активные группы, например аминные, эпоксидные, метакрилатные и др., как правило, являются труднолетучими, поэтому модифицирование проводят из жидкой фазы.

Жидкофазный способ является универсальным и позволяет модифицировать кремнезем практически любыми соединениями. Однако он имеет и ряд существенных недостатков, главным образом технологического и экологического характера. Во-первых, необходимость использования растворителей, которые зачастую токсичны или экологически опасны; во-вторых, удаление растворителей связано с трудностями процесса фильтрации; в-третьих, наличие стадии их последующей утилизации. Сушка фильтрата и его помол – это тепло- и энергоемкие процессы, которые требуют дополнительных затрат.

Более прогрессивным и технологичным является газофазный метод модифицирования дисперсных оксидов. Газофазное модифицирование может осуществляться при пониженном (в вакууме), при нормальном (атмосферном) или при повышенном давлении (автоклавирование). Однако основное требование к модификаторам, которое и ограничивает более широкое применение газофазного способа, – летучесть не всегда выполнимо.

Поэтому задача настоящего исследования состояла в разработке способа модифицирования нанокремнезема труднолетучими силанами в условиях отсутствия жидкой фазы.

Экспериментальная часть

В работе в качестве наполнителей, некоторые характеристики которых приведены в табл. 1, были использованы нанокремнеземы производства Калушского опытного завода ИХП (Украина) и фирмы «Дегусса» (Германия).

Таблица 1. Некоторые характеристики нанокремнеземов

Марка нанокремнезема	S _{уд} , м ² /г	d _{част.} , нм	α _{ОН}	
			ммоль/г	мкмоль/м ²
А-300	320	8,5	0,65	2,0
А-175	170	16	0,38	2,2
А-100	109	25	0,24	2,3
А-70	68	38,5	0,19	0,28
ОХ-50	54	50	0,15	0,28

Структурные формулы и названия силанов (проспект фирмы Aldrich), выбранных в качестве модификаторов, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Некоторые параметры модификаторов

Химическое название	Структурная формула	t _{кип.} , °С	Молекулярная масса
Метилметакрилат-метилдиэтоксисилан (ММДЭС)	$ \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \parallel \parallel \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{O} \text{CH}_2 \end{array} $	79 (4 мм рт. ст.)	232
Пропилметакрилаттри-метоксисилан (ПМТМС)	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \parallel \parallel \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \text{CH}_2 \end{array} $	190 (атм. давл.)	248
Проилакрилаттри-метоксисилан (ПАТМС)	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}-\text{CH} \\ \qquad \qquad \qquad \parallel \parallel \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \text{CH}_2 \end{array} $	68 (4 мм рт. ст.)	234
Октилтриэтоксисилан (ОТЭС)	$ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_7(\text{CH}_3) $	85 (0,5 мм рт. ст.)	276
Метилтриэтоксисилан (МТЭС)	$ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3) $	142 (атм. давл.)	178

Модифицирование нанокремнеземов проводили в реакторе интенсивного перемешивания (РИП), который представляет собой круглодонную колбу, снабженную лопастной мешалкой с регулируемым числом оборотов от 0 до 2000 мин⁻¹ и электронагревателем, позволяющим достигать температуры 400 °С. Процесс модифицирования осуществляли следующим образом. В реактор загружали навеску нанокремнезема и

включали мешалку. При достижении оборотов мешалки $\sim 500 \text{ мин}^{-1}$ нанокремнезем переходил во взвешенное, или псевдооживленное состояние. Расчетное количество силана прикапывали со скоростью 1 – 2 капли в секунду. После полного внесения модификатора в реактор включали нагрев до заданной температуры. Время модифицирования составило 1 час. После этого нагрев выключали, образец охлаждали и выгружали.

Глубину протекания процесса модифицирования контролировали методом ИК-спектроскопии. Степень замещения свободных силанольных групп определяли из соотношения оптических плотностей полосы поглощения 3750 см^{-1} до и после реакции с силаном (соответственно D_0 и D) по формуле:

$$\Theta = 1 - D/D_0,$$

где $D = \lg I_0/I$; а I_0 и I – интенсивности соответственно проходящего ИК-излучения (“базовая линия”) и в максимуме полосы 3750 см^{-1} .

Спектральные исследования проводили на спектрофотометре “Спекорд М80” (Карл Цейсс, Германия) и спектрометре с Фурье-преобразованием “Термо-Николет” (Nicolet Instrument Corporation, США). Образцы исследуемых кремнезёмов прессовали в пластинки размером $8 \times 28 \text{ мм}$ и массой $20 \pm 0,5 \text{ мг}$ в специальной пресс-форме.

Результаты и их обсуждение

Для определения оптимальной температуры взаимодействия поверхностных силанольных групп с вышеуказанными модификаторами было проведено модифицирование нанокремнезема А-300 силанами ПМТМС и ММДЭС с применением ступенчатого повышения температуры и отбором пробы образцов для анализа на каждой стадии процесса. В реактор при комнатной температуре вводилось $0,65 \text{ ммоль/г}$ силанов, исходя из предположения, что 1 молекула силана реагирует с 1 силанольной группой поверхности. Затем температура в реакторе ступенчато повышалась до 50 , 100 и $150 \text{ }^\circ\text{C}$ с часовой выдержкой при каждой температуре. ИК-спектры соответствующих образцов представлены на рис. 1.

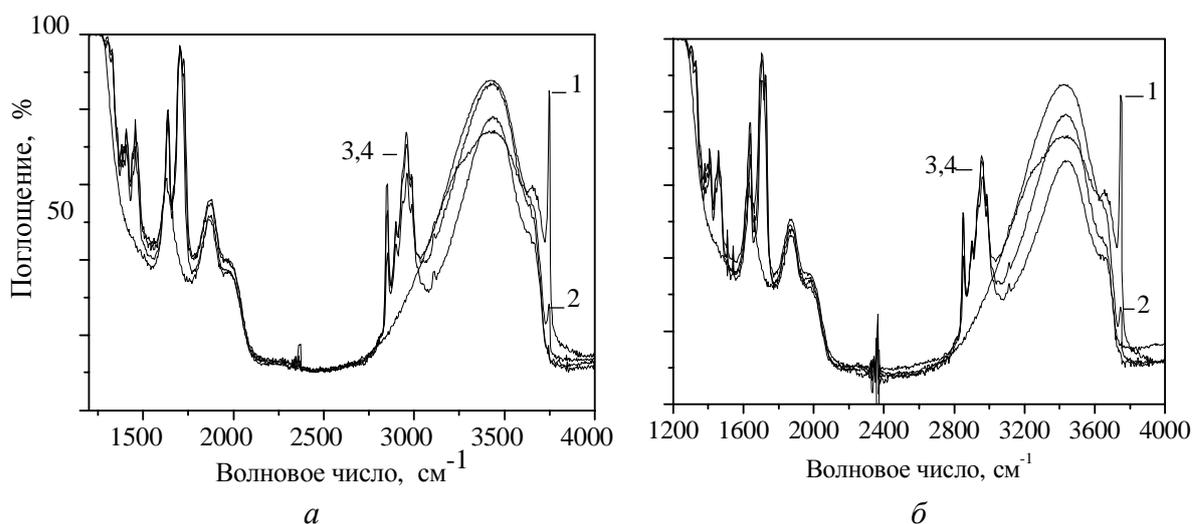


Рис. 1. ИК-спектры кремнезема А-300 ($\alpha_{\text{ОН}} = 0,65 \text{ ммоль/г}$): исходного (1), а также после взаимодействия с ПМТМС ($0,65 \text{ ммоль/г}$) (а) и ММДЭС ($0,65 \text{ ммоль/г}$) (б) при 50 (2), 100 (3) и $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (4).

Видно, что уже при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ почти 90% свободных силанольных групп вступили во взаимодействие с силанами, а при более высоких температурах достигается их полное

замещение. Поэтому температуру модифицирования 100 °С можно рассматривать как оптимальную.

При этой температуре было достигнуто также полное модифицирование силаном ПМТМС для всех остальных нанокремнеземов (рис. 2). Это свидетельствует о полной доступности поверхности наночастичек для химического взаимодействия с молекулами модификатора, независимо от степени дисперсности и агрегирования исследуемых кремнеземов. Отметим также, что для каждого образца количество вводимого в реактор силана равнялось содержанию поверхностных свободных силанольных групп (α_{OH}).

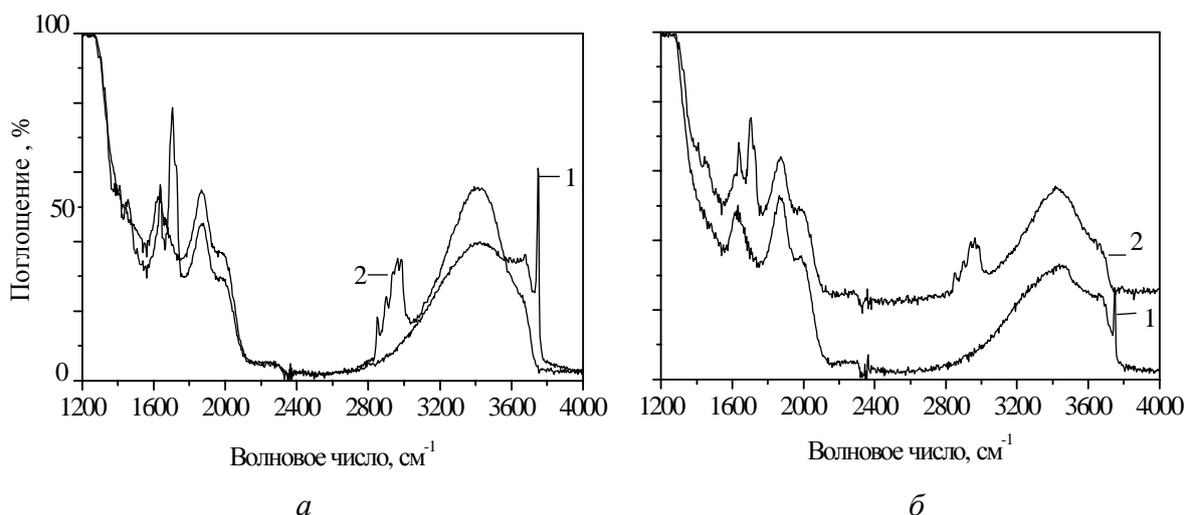


Рис. 2. ИК-спектры нанокремнеземов А-100 (а) и ОХ50 (б): исходных (1) и после взаимодействия при 100 °С с силаном ПМТМС (2).

Согласно литературным данным алкилалкоксисиланы, содержащие в углеводородном радикале различные электронодонорные атомы (например, γ -аминопропилтриэтоксисилан), как правило, взаимодействуют с поверхностью кремнезема в более мягких условиях, чем просто алкилалкоксисиланы [4]. Это объясняется тем, что указанные атомы одной молекулы силана могут участвовать в формировании промежуточного сорбционного комплекса другой молекулы силана, облегчая ему превращение в конечный продукт реакции, т.е. выступать в качестве так называемого «третьего компонента» – катализатора процесса модифицирования [5].

Для выявления, соблюдается ли эта тенденция в описанных условиях модифицирования, было проведено изучение взаимодействия нанокремнезема А-100 со всеми используемыми силанами в одинаковых условиях – количество модификатора равно α_{OH} , температура реакции – 100 °С. Для всех силанов, за исключением МТЭС, наблюдается полное замещение силанольных групп и лишь в случае МТЭС степень замещения θ составила 83 % (рис. 3).

Мы предполагаем, что отличие полученных результатов от литературных данных обусловлено различными условиями модифицирования. Данные [4] были получены в условиях полностью или почти полностью дегидратированных в вакууме образцов. В нашем случае кремнеземы находились в максимально гидратированном состоянии и сорбированные молекулы воды сыграли роль «третьего компонента» [6] для всех модификаторов, тем самым, нивелировав влияние электронодонорных атомов кислорода акрилатсодержащих силанов. Более низкая активность МТЭС обусловлена, по-видимому, кинетическим фактором вследствие его большей летучести и тем самым смещения равновесия поверхность – газовая фаза в сторону последней.

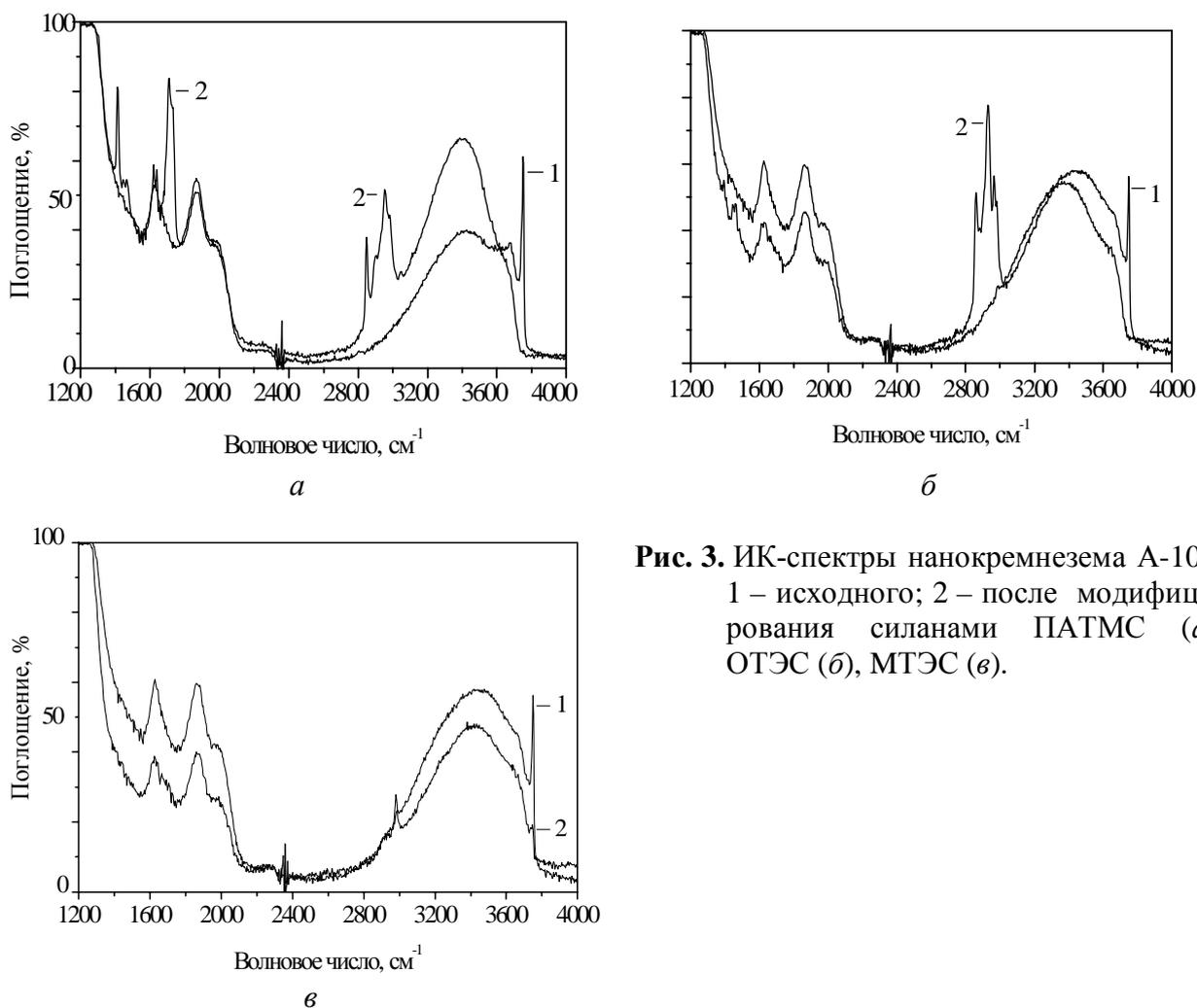


Рис. 3. ИК-спектры нанокремнезема А-100: 1 – исходного; 2 – после модифицирования силинами ПАТМС (а), ОТЭС (б), МТЭС (в).

Оптимизацию температуры модифицирования мы проводили исходя из соотношения силанольная групп – молекула силана 1 : 1. Однако, поскольку исследуемые молекулы модификаторов содержат две или три алкоксильные группы, то согласно литературным данным возможно их взаимодействие одновременно с двумя, а то и тремя силанольными группами [4, 7]. Для выяснения этого вопроса было проведено модифицирование нанокремнезема А-300 силианом ПМТМС, взятом в количестве 0,4 ммоль/г, что составляет примерно 62 % от $\alpha_{\text{ОН}}$. Степень замещения силанольных групп при этом составила 90 % (рис. 4), т.е. в среднем 1 молекула ПМТМС взаимодействует с 1,45 ОН-групп. Такой показатель возможен в том случае, когда 55 % молекул силана реагируют с ОН-группами поверхности в соотношении 1 : 1, а 45 % – 1 : 2. Соотношение 1 : 3, на наш взгляд, маловероятно [8]. Приведенный результат неплохо согласуется с литературными данными. В работе [9] для реакций триметилхлорсилана (ТМХС) и SiCl_4 с поверхностью дегидратированного в условиях вакуума кремнезема получен порядок реакции 1,6. Это позволило автору сделать вывод, что 40 % молекул указанных силианов прореагировало монофункционально, а 60 % – бифункционально.

Об одновременном осуществлении моно- и бифункционального механизмов взаимодействия ПМТМС с силанольными группами дополнительно свидетельствует, на наш взгляд, результат модифицирования нанокремнезема А-70. В реактор, содержащий этот кремнезем ($\alpha_{\text{ОН}}=0,19$ ммоль/г), добавили 0,14 ммоль/г силана ПМТМС. Если вышеуказанное соотношение молекул силана, реагирующих соответственно по моно- и бифункциональной схеме (55 и 45 %), верно, то при таком количестве модификатора

должно наблюдаться полное замещение свободных силанольных групп поверхности. Из рис. 5 видно, что такая степень модифицирования практически достигнута – значение θ , рассчитанное из ИК-спектров, составило 0,96. Оставшиеся 4 % – это погрешность эксперимента.

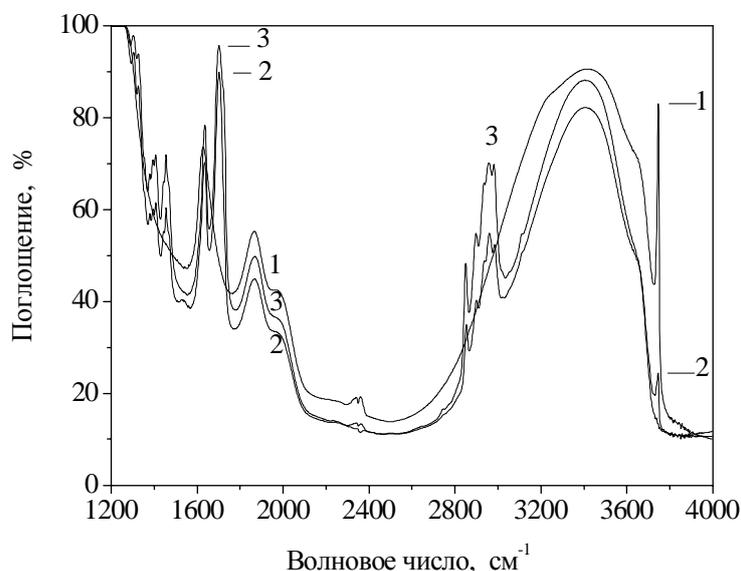


Рис. 4. ИК-спектры нанокремнезема А-300 ($\alpha_{\text{ОН}}= 0,65$ ммоль/г): исходного (1) и после реакции при 100°C с силаном ПМТМС в количестве 0,4 ммоль/г (2) и 0,65 ммоль/г (3).

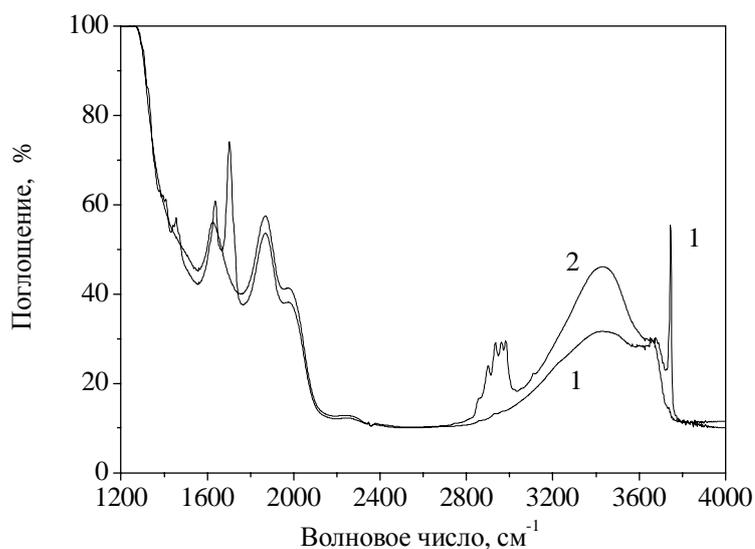


Рис. 5. ИК-спектры нанокремнезема А-70 ($\alpha_{\text{ОН}}= 0,19$ ммоль/г): исходного (1) и после реакции при 100°C с силаном ПМТМС (0,14 ммоль/г) (2).

Выводы

1. Разработан и оптимизирован способ модифицирования наноразмерного кремнезема труднолетучими алкилалкоксисиланами в условиях псевдооживленного состояния.

2. Показано, что в условиях эксперимента достигается полное замещение изолированных свободных силанольных групп силанами для всех нанокремнеземов независимо от их дисперсности и агрегирования.

3. Рассчитано, что примерно 55 % молекул модификатора в условиях эксперимента взаимодействуют с поверхностными свободными силанольными группами в соотношении 1:1, а 45 % – 1:2.

Литература

1. Basic characteristics of Aerosil. Technical bulletin pigments. – DEGUSSA AG, Frankfurt, 1997. – № 11. – 35 p.
2. Кремнеземы в медицине и биологии / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев-Ставрополь, 1993. – 259 с.
3. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высш. шк., 1986. – 360 с.
4. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – К.: Наук. думка, 1991. – 264 с.
5. Тертых В.А., Павлов В.В., Ватаманюк В.И. О влиянии третьего компонента на протекание реакций в поверхностном слое кремнезема // Адсорбция и адсорбенты. – 1976. – № 4. – С. 57 – 62.
6. Особенности хемосорбции триметилхлорсилана поверхностью кремнезема / В.А. Тертых, А.А. Чуйко, В.М. Мащенко, В.В. Павлов // Журн. физ. химии. – 1973. – Т. 47, № 1. – С. 158 – 163.
7. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – М.: Наука, 1972. – 459 с.
8. Тертых В.А., Павлов В.В. Проблемы реакционной способности молекул, атакующих фиксированный центр // Адсорбция и адсорбенты. – 1978. – № 6. – С. 67 – 75.
9. Hair M.L. Hydroxyl groups on silica surface // J. Non. Cryst. Solids. – 1975. – V. 19. – P. 299 – 309.

MODIFICATION OF NANOSILICA BY LOW VOLATILE SILANES IN PSEUDO-LIQUID STATE

I.G. Telegeev, E.M. Pakhlov, E.F. Voronin

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164, e.voronin@rambler.ru*

The interaction of nanosized silica and low volatile alkyl- and alkylacrylate-containing di- and trialkoxysilanes at atmospheric pressure in pseudo-liquid state using a reactor of intensive mixing has been studied by means of IR-spectroscopy. Optimum conditions of interaction were defined. The ratio of parent free silanol and grafted organosilyl groups was found to be 1.4:1. This means that about 55 % of silane molecules react with surface silanol groups in monofunctional and 45 % – in bifunctional way.