

УДК 539.51

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОСТИКОВЫХ ТРИАЛКИЛОКСИСИЛАНОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АМИНОГРУПП

Головка Л.В.¹, Тычинин И.В.¹, Гомза Ю.П.², Васильев А.Н.³

¹*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев, Украина*

²*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Украина*

³*Государственный Университет Восточного Теннесси, Джонсон Сити, США*

E-mail: lgolovko@merlin.net.ua

Проведен синтез гибридных органо-неорганических силикатных материалов на основе мостиковых триалкилоксисиланов в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и без них. В ходе процесса гидролиза и поликонденсации триалкилоксисиланов поддерживалась щелочная среда. Исследованы структурные и адсорбционные свойства полученных материалов. Такие материалы являются перспективными в качестве поглотителей парниковых газов, носителей катализаторов.

Ключевые слова: гибридные материалы, аминосиланы, гидролиз, поликонденсация.

ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего десятилетия все большее внимание уделяется разработке и изучению органо-неорганических гибридных материалов. Оживление в этой области началось с исследования мезопористых силикатных материалов с гексагональной кристаллической решеткой [1–4]. Эти материалы имеют высокую удельную поверхность и легкодоступное однородное сквозное пористое пространство. Размер пор в них превышает достигаемый в цеолитах и порам можно придать необходимую форму в нанометрическом диапазоне путем подбора соответствующей темплатной системы на основе коллоидных мицелл соответствующего размера, иногда с растворителем или набухающим агентом. Таким образом, представляются значительные перспективы для создания новых катализаторов, сорбентов, поглотителей кислых газов, сенсоров на основе этих материалов. Структуры с однородными порами могут быть получены в широком диапазоне размеров пор, охватывающий 2-50 нм [5]. Несмотря на значительное количество работ в области синтеза полисилилсесквиоксанов, только немногие посвящены амино-функционализированным полисилилсесквиоксанам [6, 7]. В данной работе представлен синтез мостиковых амино-полисилилсесквиоксанов.

Гидролиз и поликонденсация триалкилоксисиланов

Гибридные органо-неорганические материалы могут быть получены из молекулярных блоков, которые содержат органический фрагмент, прикрепляемый к двум трифункциональным силанольным группам через углерод-силикатные связи

[8]. Золь-гель полимеризация с использованием бис(триалкилоксисиланов) в качестве молекулярных блоков для гибридных материалов ведет к образованию мостиковых полисилесквиоксанов. В процессе золь-гель полимеризации бис(триалкилоксисиланы) подвергают гидролизу, а затем полимеризуют в мягких условиях. Исходные мономеры растворяют в этаноле, а процесс полимеризации катализируют, чаще всего добавлением основания. Вода добавляется с избытком. Алкилоксидные группы у атома кремния гидролизуют до силанольных, которые затем соединяются друг с другом или с другими оксиалкильными группами увеличивая количество силоксановых связей в материале (рис. 1).

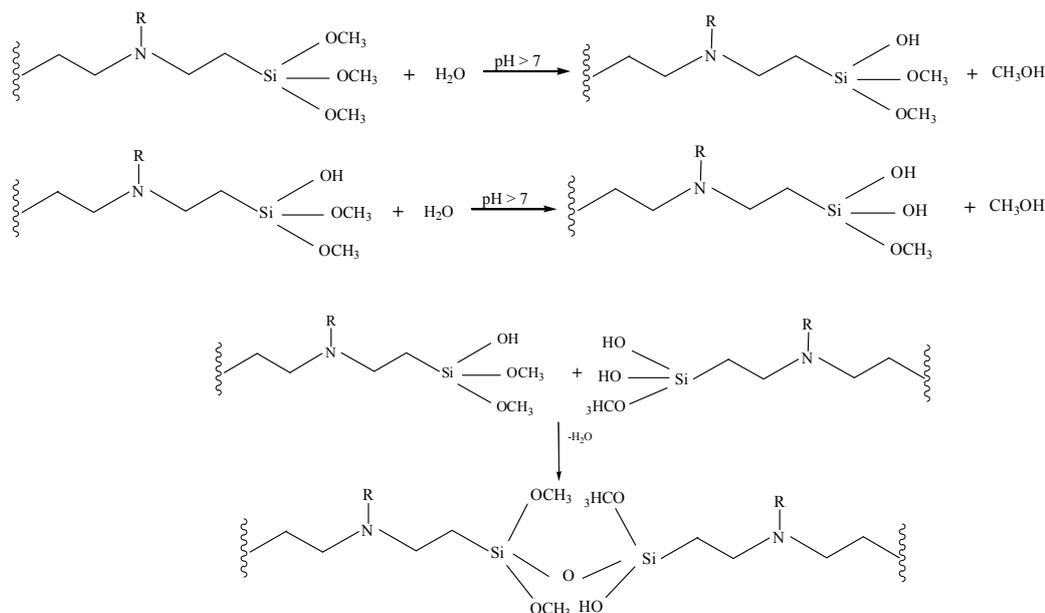


Рис. 1. Гидролиз и конденсация триалкилоксисиланов.

После прохождения процесса гидролиза и конденсации высокоразветвленные полисилесквиоксаны разрастаются в объеме, что приводит к загустению раствора триалкилоксисиланов.

Синтез гибридных органико-неорганических материалов

Материалы и реактивы

Тетраэтоксисилан (ТЕОС) 98%-й (Sigma-Aldrich), бис(3-(триметоксисил)пропил)амин 98%-й (Sigma-Aldrich), додецилсульфат натрия (ТУ 6-09-64-75), гидроксид аммония ГОСТ 3760-79, концентрированная хлористоводородная кислота ГОСТ 3118-77, ацетонитрил (Мерк 100003), дистиллированная вода ГОСТ 6709-72.

Методика синтеза

Для получения полисилесквиоксанов в смесь содержащую ТЕОС, аminosилан

и этанол в необходимом количественном соотношении добавляли водно-этанольный раствор содержащий NH_4OH при механическом перемешивании в течении 1 часа. Затем полученную смесь гомогенизировали на средних оборотах в смесителе марки GOMOGENIZER type HPW-302 (Poland). Полученный продукт высушивали при $60\text{ }^\circ\text{C}$. Досушивание образца проводили на воздухе при комнатной температуре.

Соотношение компонентов в смеси [TEOS : аminosилан] : вода : этанол : аммиак = [10] : 100 : 40 : 0,1. Соотношение [TEOS : аminosилан] представлено в таблице 1. Полисилсесквиоксаны с высоким содержанием TEOS малоперспективны из-за низкого содержания в них аминогрупп.

Для получения полисилсесквиоксанов с порообразователем навеску ПАВ растворяли в водно-этанольном растворе при перемешивании. Готовили смесь силанов в необходимом количественном соотношении. Вносили раствор ПАВ в смесь силанов при перемешивании. Полученную гелеобразную массу оставляли на 7 дней при комнатной температуре для более полного гелеобразования и старения геля. Затем образец досушивали при $60\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления остатков влаги и спирта. Полученный сухой продукт отмывали раствором ацетонитрила с конц. соляной кислотой в соотношении $\text{CH}_3\text{CN} : \text{HCl} = 10 : 1$ для удаления ПАВ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Структуру пористого пространства полученных материалов исследовали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) на дифрактометре Дрон-2.0 (Россия), используя камеру Кратки. Для интерпретации кривых МУР пользовались уравнением Бьюкейджа [9, 10].

Определение удельной поверхности синтезированных образцов ($S_{\text{уд}}$) проводили хроматографическим методом по низкотемпературной десорбции азота на газометре ГХ-1 (Россия), в качестве эталона использовали коммерческий силихром с удельной поверхностью $80\text{ м}^2/\text{г}$. Общий объем пор (W_s) определяли по поглощению паров бензола эксикаторным методом. С этой целью навески исследуемых образцов прогревали при температуре $105\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3-х часов и размещали на решетке эксикатора, на дно которого был налит бензол. Эксикатор ставили в воздушный термостат с температурой $25\text{ }^\circ\text{C}$. Образцы в атмосфере бензола выдерживали в течение 1 суток. Весовым методом определяли предельные значения адсорбции паров бензола образцами, т.е. их общий объем пор. Насыпную плотность ($\gamma_{\text{нас}}$) материалов определяли по ГОСТ 10898.2-74.

Для определения соединений, выделяющихся с поверхности синтезированных адсорбентов в процессе термораспада поверхностных комплексов при их нагреве в интервале температур $20\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$ использовали масс-спектрометр MX7304A SELMI (Сумы, Украина) при скорости нагрева $20\text{ град}/\text{мин}$. Исследуемые образцы помещали в кварцевую ампулу, присоединенную к масс-спектрометру и погруженную в печь с линейным подъемом температуры. После вакуумирования образца при комнатной температуре синхронно проводилась регистрация масс-спектра выделяющихся продуктов. Также использовались методы ИК-

спектроскопии (Vertex 70/80 FT-IR Bruker Spectrometer) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), JEOL 1230.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены характеристики полученных материалов.

Таблица 1.

Структурно-адсорбционные характеристики полученных материалов

№ п/п	Образец	W_s , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	$\gamma_{нас}$, г/см ³
Без добавления ПАВ				
1	0 % TEOS	0,264	54	0,11
2	5 % TEOS	0,157	29	0,08
3	10 % TEOS	0,204	44	0,09
4	15 % TEOS	0,152	18	0,08
5	25 % TEOS	0,096	0	0,07
6	35 % TEOS	0,071	0	0,07
7	45 % TEOS	0,079	0	0,11
С добавления ПАВ				
8	0 % TEOS	0,351	117	0,60
9	5 % TEOS	0,333	208	0,61
10	10 % TEOS	0,381	188	0,61
11	15 % TEOS	0,383	195	0,60
12	25 % TEOS	0,364	213	0,57
13	35 % TEOS	0,620	233	0,41
14	45 % TEOS	0,786	297	0,33

W_s – общий объем пор;

$S_{уд}$ – удельная поверхность БЭТ;

$\gamma_{нас}$ – насыпная плотность.

Как видно из Таблицы 1, добавление порообразователя в систему исходного золя существенно улучшает характеристики пористости готовых адсорбентов, а также стабилизирует их структуру с образованием плотного каркаса ($\gamma_{нас}=0,6$ г/см³), хорошо развитой пористостью 0,3-0,8 см³/г и высокой удельной поверхностью пор. Адсорбенты, которые синтезированы без добавления ПАВ, имеют низкую насыпную плотность и относительно низкую удельную поверхность.

На рис. 2 представлены кривые МУР исследуемых образцов в двойных логарифмических координатах. Кривая 1 (рис. 2) представляет экспериментальный профиль МУР и результаты моделирования по Бьюкейджу образца 1. На этой кривой имеются два участка линейного хода интенсивности (I), аппроксимируемые следующим выражением (закон Порода [11])

$$I = C q^\alpha$$

Значения данного параметра $1 < \alpha < 3$ соответствуют массово-фрактальным агрегатам. В случае $3 < \alpha < 4$ имеют место поверхностно-фрактальные агрегаты. Значение $\alpha = 4$ отображает наличие гладкой поверхности частиц. В таком случае наблюдаемое значение 1.7 наклона первого участка кривой 1, рис. 2 может соответствовать близким к двумерным образованиям типа чешуек или сильно сплюснутых

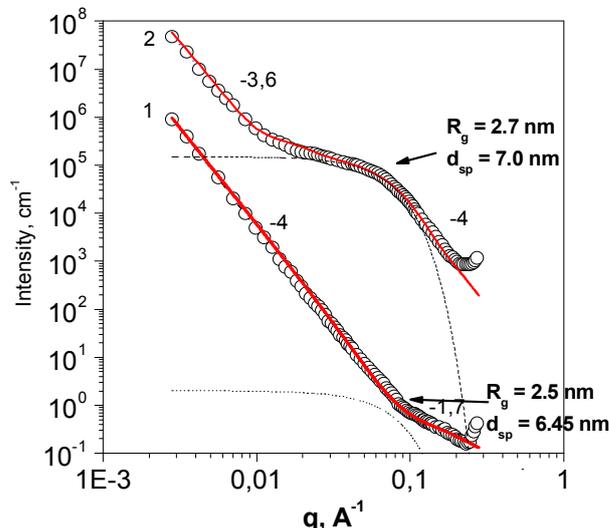


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в двойных логарифмических координатах образцов 2 и 8.

эллипсоидов с радиусом вращения около 2,5 нм, что соответствует диаметру первичной частицы около 6,5 нм. Линейный участок с наклоном -4 отвечает гладкой поверхности агрегатов (вторичных частиц), сформированных образованиями первого структурного уровня. Размеры таких образований находятся в пределах от 6,5 нм до 200 нм (предел разрешения используемой малоугловой камеры) и выше.

Профиль МУР образца 2, (кривая 2, рис. 2) существенно отличается. Наклон первичного линейного участка равняется -4, после него следует колено, свидетельствующее о заметном вкладе Гинье [12], далее начинается линейный участок с наклоном -3,6. Участок с наклоном -4,0 свидетельствует о наличии на первом структурном уровне близких к сферическим образований с гладкой поверхностью и радиусом вращения около 2,7 нм, что соответствует диаметру первичных частиц (пор) около 7,0 нм. Следующий линейный участок с наклоном -3,6 отвечает шероховатой поверхности агрегатов (конгломератов пор) сформированных образованиями первого структурного уровня. Размеры таких образований находятся в пределах от 7,0 нм до 200 нм и выше.

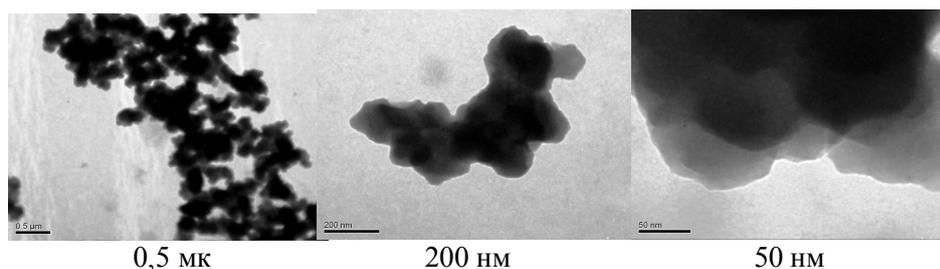


Рис. 3. Микрофотографии образца 1 при различных увеличениях.

Предположения о форме первичных частиц мостиковых аминопосилесквиоксанов близкой к двумерным образованиям типа чешуек или сильно сплюснутых эллипсоидов, следующие из промоделированных согласно Бьюкейджу данных МУР хорошо подтверждается микрофотографиями ПЭМ на краях частиц образца 1 (рис. 3) при высоких разрешениях (размер метки 50 нм).

На рис. 4 представлены ИК спектры исходного бис(3-(триметоксисилил)пропил)амин и 1-го образца.

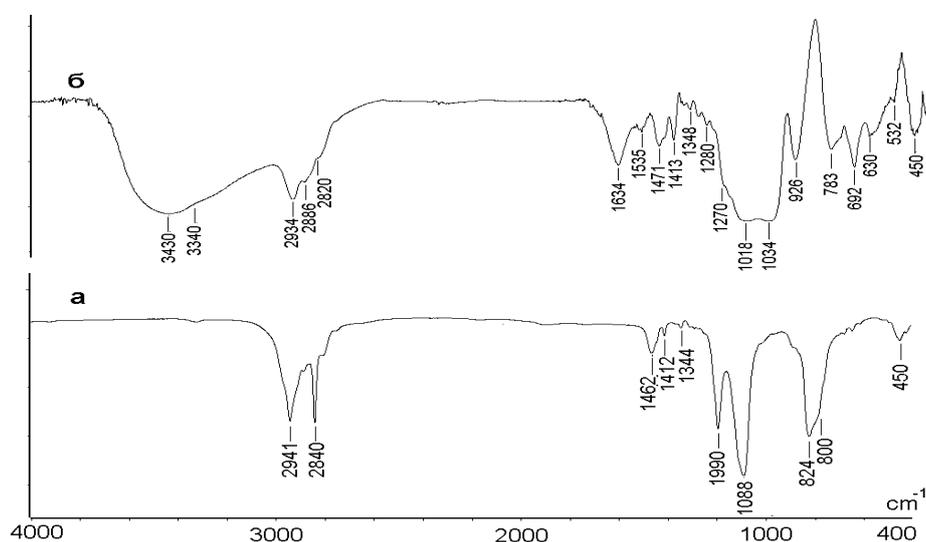


Рис. 4. ИК-спектры: а) бис(3-(триметоксисилил)пропил)амин и б) 1-го образца. Обозначения колебаний: ν – валентное, δ – деформационное, s – симметричное, as – асимметричное.

Исходный реагент содержит следующие полосы в ИК-спектре: 450 (δSiO), 800 (νasSiC), 824 (RCH_3), 1090 и 1192 (νsSiOC), 1412 (νCN), 1462 (δCH_2), 2840 и 2941 (νCH_2) (кривая а). ИК-спектр мостикового силесквиоксана (кривая б) имеет полосы поглощения как органических, так и неорганических групп, что подтверждает образование органо-неорганического гибрида. Сильные полосы 450 (δSiO), 783 (νsSiO), 1034 и 1118 cm^{-1} (νsSiOSi) связывают с колебаниями кремнезема

кристаллической решетки. Для силанольных групп характерны полосы: полосы 926 (νSiO), 1634 (δHOH) и 3430 см^{-1} (νOH). CH_2 группы поглощаются в области 1348, 1471 (δCH_2) и 2886, 2934 см^{-1} (νCH_2). Кроме того, слабая полоса при 1270 см^{-1} связана с ωCH_2 вибрациями. Сильные полосы 692 см^{-1} и 630 указывают на νasSiC вибрации. Полоса νCN находится на 1413 см^{-1} . Кроме того, спектр образцов $\text{C}>\text{NH}$ группы в мостиковых силанах содержит слабые полосы при 1535 (δNH) и 3310 см^{-1} (νNH), а третья полоса в области групп CH спектра (2820 см^{-1}) объясняется νCH_3 вибрацией.

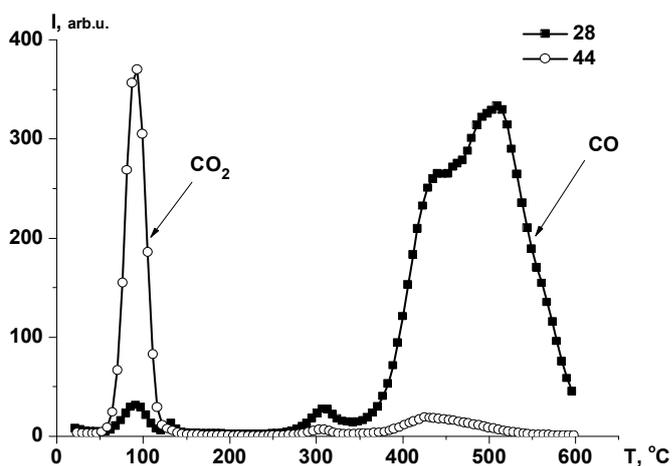


Рис. 5. Масс-спектры десорбции CO_2 и CO с образца 1

На Рис. 5 показаны кривые термодесорбции CO_2 и CO (44 и 28 массы, соответственно) с поверхности образца 1. Как видно с Рис. 5 десорбция CO_2 проявляется в виде острого пика с максимумом в области $90\text{--}95\text{ }^\circ\text{C}$. Ниже $60\text{ }^\circ\text{C}$ десорбция CO_2 вообще не происходит. Это очень важно для поглощения кислых парниковых газов, поскольку обычные мелкопористые адсорбенты (активные угли, цеолиты и т.п.) теряют адсорбированные газы при даже небольших повышениях температуры из-за изменения адсорбционного равновесия. Взаимодействие CO_2 и других кислых газов с аминогруппой мостиковых полисилсесквиоксана специфичное и любые колебания температуры вплоть до $60\text{ }^\circ\text{C}$ не приводит к потере газов поглотителем. Мостиковые полисилсесквиоксаны обладают высокой термостабильностью. Как видно с Рис. 5 десорбция CO , как свидетельство начала разложения структуры гибридного материала, в незначительной степени наблюдается в области выше $260\text{ }^\circ\text{C}$. Основательное разрушение материала наблюдается выше $360\text{ }^\circ\text{C}$. В этой области наблюдается также обильное выделение и других летучих соединений, которые не приведены на Рис. 5.

ВЫВОДЫ

Синтезированы высокотермостабильные гибридные органико-неорганические материалы на основе мостиковых триалкилоксисиланов. Показано, что добавление порообразователя в систему исходного золь существенно улучшает характеристики пористости готовых адсорбентов, а также стабилизирует их структуру с образованием плотного высокопористого каркаса с развитой удельной поверхностью. На основании данных МУР и ПЭМ установлена чешуйчатая эллипсообразная форма первичных частиц мостиковых аминополисилсесквиоксанов. Показано, что десорбция CO₂ с поверхности полученных адсорбентов происходит в диапазоне 60 - 100 °С. Это дает возможность предположить, что данные адсорбенты могут быть использованы в качестве эффективных поглотителей кислых парниковых газов, а также носителей катализаторов, ферментов и биологически активных веществ.

Авторы выражают благодарность фонду CRDF за поддержку этой работы (грант UKC2-2956-KV-08).

Список литературы

1. Kresge C. T. / C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck // Nature. – 1992, V. 359, – P. 710.
2. Beck J. S. / J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth et al. // J. Am. Chem. Soc. 1992, V. 114, № 10. – P. 834.
3. Yanagisawa T. / T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1990. – V. 63, – P. 988.
4. Inagaki S. / S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, // J. Chem. Soc., Chem. Commun.– 1993. – P. 680.
5. Ryo R. / R. Ryo, S. Jun, // J. Phys. Chem. (B). – 1997. V. 101. – P. 317.
6. Park S. S. / S. S. Park, J. H. Shin, D. Zhao, C.-S. Ha // J. Mater. Chem. – 2010. – V. 20. – P. 7854.
7. Park M. / M. Park, S. S. Park, M. Selvaraj, D. Zhao, C.-S. Ha // Micropor. Mesopor. Mater. – 2009. – V. 124. – P. 76.
8. Loy D. A. / D. A. Loy, K. J. Shea // Chem. Rev. – 1995. – V. 95. – P. 1431–1442.
9. Beaucage G. / G. Beaucage // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – V. 29. – P. 134.
10. Hyeon-Lee J. / J. Hyeon-Lee, G. Beaucage, S.E. Prausnits, S. Vemury // Langmuir. – 1998. – V. 14. – P. 5751.
11. Porod G. / G. Porod // Small Angle X-ray Scattering. Part II. Chapter 2. Edit. by Glatter O., Kratky O. London: Academic Press. 1982.
12. Guinier A. / A. Guinier, G. Fournet // Small angle scattering of x-rays. New York: Wiley. 1995. 331c.

Головко Л.В. Високопоруваті наноструктуровані матеріали на основі місткових триалкілоксисиланів з високим вмістом аміногруп / Л.В. Головко, І.В. Тычинин, Ю.П. Гомза, О.М. Васильев // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 67-75.

Синтезовано гібридні органіко-неорганічні силікатні матеріали на основі місткових триалкілоксисиланів в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР) і без них. В ході процесу гідролізу та поліконденсації триалкілоксисиланів підтримувалось лужне середовище. Досліджено структурні та адсорбційні властивості отриманих матеріалів. Такі матеріали є перспективними в якості поглиначів парникових газів, носіїв каталізаторів.

Ключові слова: гібридні матеріали, аміносилани, гідроліз, поліконденсація.

Golovko L.V. High porosity nanostructured materials on the base of bridged trialkoxysilanes with high amides content / L.V. Golovko, I.V. Tychinin, Yu.P. Gomza, A.N. Vasiliev // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 67-75.

Synthesis of hybrid organic-inorganic silica materials on the base of bridged trialkoxysilanes in presence and without surfactants was made. Alkaline medium was kept up in trialkoxysilanes hydrolysis and polycondensation process. Structured and adsorption characteristics of made materials were studied. That synthesized materials are prospective as adsorbents of greenhouse gases and catalytic supports.

Keywords: hybrid materials, aminosilanes, hydrolysis, polycondensation.

Поступила в редакцию 24.09.2011 г.