

СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРНО-АДСОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МІСТКОВИХ ПОЛІСИЛСЕСКВІОКСАНІВ З АМІНОПРОПІЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Н.В. Швайковська, І.В. Мельник, Г.Р. Юрченко,
О.К. Матковський, Ю.Л. Зуб

*Інститут хімії поверхні НАН України
вул. Ген. Наумова 17, e-mail: zub@public.icyb.kiev.ua*

Шляхом спільної гідролітичної поліконденсації 1,2-біс(триетоксисил)етану та 3-амінопропілтриетоксисилану синтезовано полісилсесквіоксанові ксерогелі. Встановлено, що основними чинниками, які впливають на формування поруватої структури таких ксерогелів, є час старіння гелю та співвідношення реагуючих алкоксисиланів. При старінні гелю протягом 30 діб і співвідношенні компонентів 4:1 (каталізатор – фторид амонію) формується мезопоруватий ксерогель з питомою поверхнею $290 \text{ м}^2/\text{г}$ і сорбційним об'ємом пор $0,78 \text{ см}^3/\text{г}$.

The polysilsesquioxane xerogels have been synthesized using hydrolytic copolycondensation of 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane and 3-aminopropyltriethoxysilane. Time of gel aging and ratio of reacting alkoxy silanes have been found to be major factors effecting on the formation of porous structure xerogels. A mesoporous xerogel is formed with specific surface area of $290 \text{ м}^2/\text{г}$ and pore volume of $0,78 \text{ см}^3/\text{г}$ when aged for 30 days with the ratio of reacting components of 4:1 (NH_4F being a catalyst).

Вступ

Сучасні сорбційні технології потребують адсорбентів з високорозвинутою поруватою структурою, селективністю, високими значеннями сорбційної ємності та стійких в агресивних середовищах [1]. Методики синтезу таких сорбентів мають бути відносно простими та легко відтворюваними. З цієї точки зору привертають увагу місткові полісилсесквіоксанові (МПС) ксерогелі, які одержують з допомогою золь-гель методу [2].

МПС ксерогелі належать до класу гібридних органічно-неорганічних матеріалів, утворених молекулярними будівельними блоками. До складу таких будівельних одиниць входить місток органічного походження, який з'єднує дві (чи більше) триалкоксисилільні групи гідролітично стійким зв'язком вуглець–кремній. Містки між алкоксисилільними групами можуть мати різну природу, наприклад, вони можуть бути представниками гомологічного ряду насичених [3] або ненасичених вуглеводнів [4]. Змінюючи природу та геометрію такого органічного містка, частково можна впливати як на хімічні, так і на фізичні властивості кінцевого продукту, в тому числі на його структурно-адсорбційні характеристики.

Цікавим є пошук шляхів синтезу специфічних адсорбентів, в яких структуруючими агентами виступали б трифункціональні силани з містками органічної природи. Ми обрали біс-трифункціональний силан з етиленовим містком $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, та трифункціональний 3-амінопропілтриетоксисилан [5]. Мета цієї роботи полягає у

встановленні можливості одержання функціоналізованих полісилоксанових ксерогелів золь-гель методом при використанні таких двокомпонентних систем та визначенні основних чинників, які впливають на формування поруватої структури аміновмісних полісилсесквіоксанових адсорбентів.

Експериментальна частина

Для синтезу використовували: 1,2-біс(триетоксісиліл)етан (БТЕСЕ, 97%, ABCR), 3-амінопропілтриетоксілан (АПТЕС, 98%, Aldrich), NH_4F (98%, Aldrich). Етанол попередньо абсолютизували згідно [6].

Синтез ксерогелю в однокомпонентній системі (БТЕСЕ) (зразок 1). До розчину $1,46 \text{ см}^3$ (0,004 моль) БТЕСЕ в 2 см^3 етанолу при перемішуванні додавали по краплях розчин $0,003 \text{ г}$ NH_4F (0,08 ммоль) в $0,2 \text{ см}^3$ (0,011 моль) води, а потім приливали додатково 2 см^3 етанолу. Через декілька хвилин перемішування припиняли. Через 1 год. спостерігалось утворення прозорого гелю, у якого з часом з'являлася опалесценція. Через 30 діб гель подрібнювали і сушили у вакуумі 6 год. при 105°C .

Синтез ксерогелів в двокомпонентній системі (БТЕСЕ/АПТЕС=4:1) без каталізатора (зразки 2 і 3). До розчину 15 см^3 БТЕСЕ (0,04 моль) в 15 см^3 етанолу при постійному перемішуванні додавали $2,35 \text{ см}^3$ АПТЕС (0,01 моль). Через 5 хв. до розчину краплями приливали $2,45 \text{ см}^3$ води (0,136 моль). Через 1 хв. перемішування припиняли. За кілька хвилин спостерігалось утворення прозорого гелю. Зразок 2 старів 7 діб, зразок 3 – 14 діб, після чого одержані гелі подрібнювали та сушили в вакуумі протягом 6 год. при 105°C .

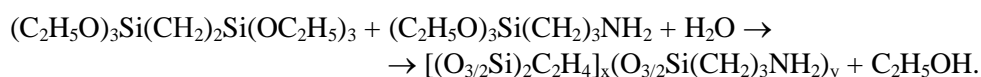
Синтез аміновмісного ксерогелю з використанням F^- як каталізатора (БТЕСЕ/АПТЕС=4:1) (зразок 4). До розчину 15 см^3 БТЕСЕ (0,04 моль) в 15 см^3 етанолу при перемішуванні додавали розчин $0,033 \text{ г}$ NH_4F в $2,45 \text{ см}^3$ води (0,27 моль). Через 5 хв. до цього розчину приливали розчин $2,35 \text{ см}^3$ АПТЕС (0,01 моль) в 15 см^3 етанолу. Через 1 хв. перемішування припиняли. За кілька хвилин утворювався прозорий гель. Через 30 діб гель подрібнювали і сушили у вакуумі.

Синтез аміновмісного ксерогелю з каталізатором (БТЕСЕ/АПТЕС=2:1) (зразок 5). До розчину $7,4 \text{ см}^3$ БТЕСЕ (0,02 моль) в 15 см^3 етанолу при перемішуванні додавали розчин $0,033 \text{ г}$ NH_4F в $1,35 \text{ см}^3$ води (0,15 моль). Через 5 хв. до цього розчину приливали розчин $2,34 \text{ см}^3$ АПТЕС (0,01 моль) в 15 см^3 етанолу. Через 1 хв. перемішування припиняли. За кілька хвилин спостерігалось утворення прозорого гелю. Через 30 діб гель подрібнювали і сушили у вакуумі.

Елементний аналіз було виконано в аналітичній лабораторії Інституті органічної хімії НАН України. Вміст аміногруп на поверхні одержаних зразків визначали кислотно-основним титруванням [7]. ІЧ-спектри відбиття в області $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ записували на спектрофотометрі NEXUS FT-IR. Адсорбційні дослідження виконано на вакуумній установці [8] з використанням пружинних ваг типу Мак-Бена-Бакра при 20°C (чутливість складала $2,2\text{-}3,8 \text{ мг/мм}$). Перед вимірюванням зразки вакуумувались при 150°C до досягнення постійної маси. Повітря, розчинене у *n*-гексані, видаляли шляхом багаторазового заморожування-розморожування в процесі вакуумування. За ізотермами адсорбції розраховували питому поверхню за BET, сорбційний об'єм і розмір пор зразків [9].

Результати та їхнє обговорення

Для одержання функціоналізованих місткових полісилсесквіоксанових ксерогелів використовували реакцію спільної гідролітичної поліконденсації БТЕСЕ і АПТЕС за схемою:



Оскільки попередніми дослідями в системі БТЕСЕ–АПТЕС було встановлено неомогенне гелювання, надалі у всіх випадках як розчинник використовували етанол. Ці досліді також показали необхідність попереднього гідролізу БТЕСЕ (як каталізатор використовувався фторид амонію [10]) – в цьому випадку спостерігався плавний перехід від золю до гелю при подальшому введенні в систему АПТЕС.

Відомо, що формування структури ліогелів алкоксисиланів відбувається за рахунок реакцій гідролізу та поліконденсації, які перебігають на різних стадіях процесу. Оскільки в наших дослідях кількість води, взятої для гідролізу, становила $\frac{1}{2}$ від стехіометричної кількості, можна було очікувати, що завершення процесу гідролізу і конденсації буде відбуватись значною мірою на стадії старіння ліогелю. В зв'язку з цим досліджено вплив часу старіння на структурно-адсорбційні характеристики ксерогелів при однакових співвідношеннях реагуючих компонентів та умовах сушки (див. табл.).

Таблиця. Вплив умов синтезу на структурно-адсорбційні характеристики ксерогелів

Зразок	Функціональна група	Співвідношення БТЕСЕ/АПТЕС	Час старіння гелю, діб	$S_{\text{пит.}}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	$d_{\text{эф}}$, нм	$[\text{NH}_2]$, ммоль/г
1	–	–	30	164	0,11	2,7	–
2	–(CH ₂) ₃ NH ₂	4:1	7	64	0,20	12,5	1,0
3	–(CH ₂) ₃ NH ₂	4:1	14	174	0,22	5,0	1,9
4	–(CH ₂) ₃ NH ₂	4:1	30	290	0,78	10,7	1,7
5	–(CH ₂) ₃ NH ₂	2:1	30	300	0,21	2,8	2,8

Наведені в цій таблиці параметри поруватої структури синтезованих ксерогелів розраховано з ізотерм адсорбції *n*-гексану (рис. 1). Із збільшенням часу старіння гелю процеси структуроутворення відбуваються повніше, що відбивається на характері ізотерм адсорбції. Так, ізотерма адсорбції для зразка 2 (час старіння гелю 7 діб) розташовується дуже близько до вісі P/P_s (рис. 1, *a*, крива 2). Із збільшенням часу старіння гелю (зразки 3 та 4) ізотерми стають більш крутими (рис. 1, *a*, криві 3 та 4), питома поверхня і об'єм пор в таких ксерогелях зростають (табл.). Однак у випадку зразка 3 при зростанні питомої поверхні істотних структурних змін ще не відбувається. Вочевидь, кількість контактів між глобулами в цьому ксерогелі збільшується, про що свідчить зростання величини питомої поверхні, але сорбційний об'єм його пор практично співпадає з таким для зразка 2 (табл.). Досить ймовірно, що за 14 діб старіння гелю процеси гідролізу і конденсації відбулися недостатньо для формування в зразку 3 розвинутої пористої структури. На противагу цьому ізотерма адсорбції *n*-гексану для зразка 4 (час старіння гелю 30 діб) має S-подібний характер (рис. 1, крива 4), а V_s цього ксерогеля більше ніж втричі перевищує V_s зразків 2 і 3. Це може свідчити про завершення формування каркаса ксерогелю. Для зразка 5, при синтезі якого співвідношення БТЕСЕ/АПТЕС складало 2:1, у зв'язку зі збільшенням кількості амінопропільних фрагментів формування структури має, ймовірно, інший характер, ніж у випадку зразка 4. Дійсно, при майже однакових значеннях $S_{\text{пит.}}$ (тобто при близькому розмірі глобул) спостерігається істотна різниця в сорбційному об'ємі пор цих ксерогелів. Можна припустити, що збільшення вмісту АПТЕС перешкоджає процесам структуроутворення за рахунок, наприклад, стеричного чинника.

Для синтезованих ксерогелів встановлено вміст аміногруп (за результатами елементного аналізу і кислотно-основного титрування). Для зразка 2 кількість аміногруп, розрахована за даними елементного аналізу, складала 1,4 ммоль/г, що помітно відрізняється від результатів кислотно-основного титрування (1,0 ммоль/г). Така розбіжність може бути обумовлена недоступністю частини аміногруп для протонів. Зазначимо, що теоретично розрахований вміст аміногруп при співвідношенні

БТЕСЕ/АПТЕС, рівного 4:1, складає 1,6 ммоль/г, а при співвідношенні 2:1 – 2,8 ммоль/г. Порівнюючи ці величини з наведеними в таблиці, можна припустити, що менший вміст аміногруп для зразка 2 обумовлений неповним перебігом процесів гідролізу та конденсації і, як результат, видаленням низькомолекулярних продуктів різного складу під час сушки гелю в вакуумі. Для зразка 3 спостерігається протилежна картина, що може бути обумовлено тими ж процесами, але при цьому олігомери формуються в основному за рахунок продуктів неповного гідролізу БТЕСЕ. Для зразків 4 та 5 теоретично розраховані значення вмісту аміногруп практично співпадають з одержаними експериментально. Отже, співвідношення компонентів, яке задається на початку синтезу, практично зберігається в ксерогелях при часі старіння гелю протягом 30 діб.

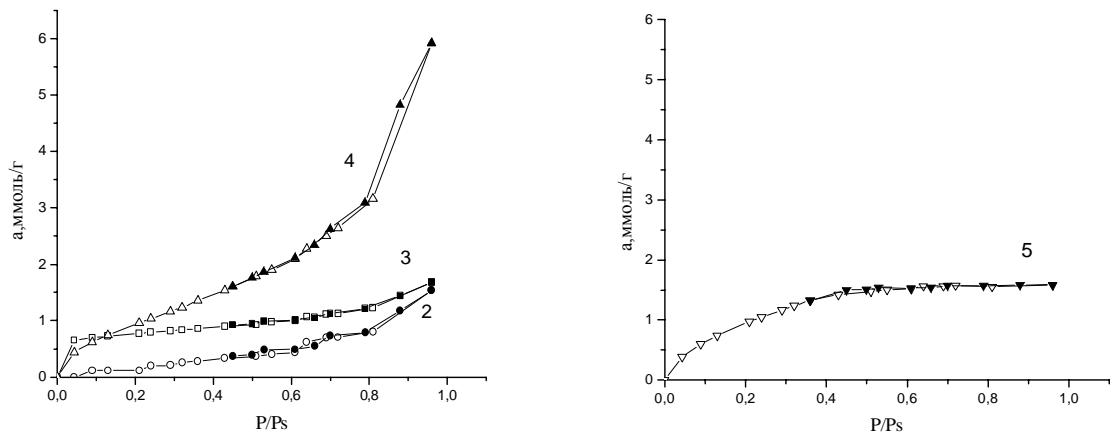


Рис. 1. Ізотерми адсорбції *n*-гексану для синтезованих ксерогелів (нумерація кривих відповідає нумерації зразків в таблиці).

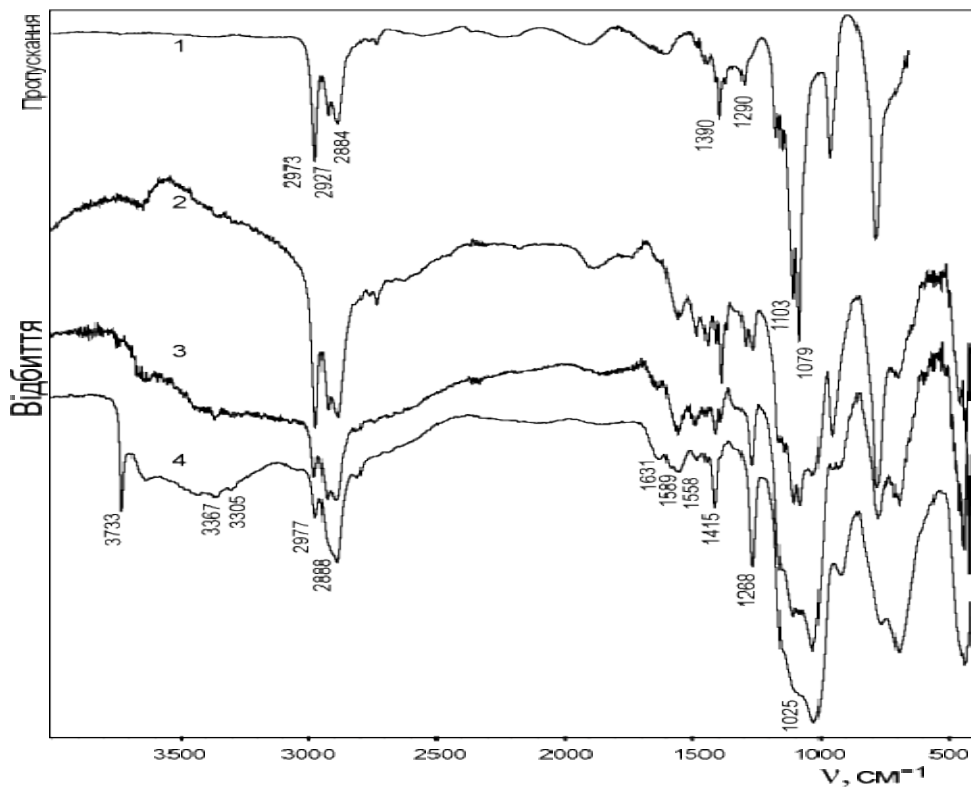


Рис. 2. ІЧ спектри поглинання вихідного силану БТЕСЕ (1) та відбиття синтезованих ксерогелів (нумерація спектрів відповідає нумерації зразків в таблиці).

На рис. 2 представлено ІЧ спектр пропускання вихідного біс-силану БТЕСЕ та ІЧ-спектри відбиття зразків 2-4. Для зразка 4 характерна наявність в області 1025–1150 cm^{-1} найбільш інтенсивної смуги поглинання з характерним високочастотним плечем, що свідчить про наявність просторового каркаса силосанових зв'язків $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ [11]. При 3733 cm^{-1} спостерігається вузька інтенсивна смуга поглинання, яка свідчить про присутність в цьому зразку залишкових силанольних груп. В цій області (3100-3600 cm^{-1}) фіксується широка смуга поглинання, яка відповідає коливанням валентних зв'язків О-Н сорбованої води. Дві малоінтенсивні смуги поглинання при 3305 і 3367 cm^{-1} слід віднести до валентних коливань аміногруп – відповідно до $\nu_s(\text{NH})$ і $\nu_{as}(\text{NH})$ [5]. Імовірно, що смуга середньої інтенсивності при 1558 cm^{-1} з плечем при 1589 cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням $\delta(\text{NH}_2)$ цих груп, оскільки в ІЧ спектрі вихідного біс-силану ці смуги відсутні (рис. 2); малоінтенсивна смуга поглинання при 1631 cm^{-1} відповідає $\delta(\text{H}_2\text{O})$.

Про наявність ланцюга $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ в зразку 4 свідчить присутність в ІЧ спектрі двох вузьких смуг поглинання при 1268 і 1415 cm^{-1} , які можна віднести відповідно до $\delta_s(\text{CH}_2)$ і $\delta_{as}(\text{CH}_2)$. В області 2800-3000 cm^{-1} фіксуються смуги поглинання середньої інтенсивності, які пов'язані з валентними коливаннями С-Н як цього ланцюга, так і 3-амінопропільної групи. Зі зменшенням часу старіння гелів в спектрах зразків наростає інтенсивність смуг поглинання, характерних для ІЧ спектра вихідного БТЕСЕ (1025–1150 і 2800-3000 cm^{-1}).

Висновки

Показано можливість одержання аміновмісних полісилсесквіоксанових ксерогелів шляхом спільної гідролітичної поліконденсації БТЕСЕ та АПТЕС. Знайдено оптимальні умови синтезу адсорбентів при використанні двокомпонентної системи БТЕСЕ/АПТЕС.

Література

1. Dabrowski A. Adsorption – from theory to practice // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2001. – V. 93. – P.135-224.
2. Loy D. A., Shea, K. J. Bridged polysilsesquioxanes. Highly porous hybrid organic-inorganic materials // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95. – P.1431-1442.
3. Oviatt H.W., Shea K.J., Small J.H. Alkylene-bridged silsesquioxane sol-gel synthesis and xerogel characterization. Molecular requirements for porosity // *Chem. Mater.* – 1993. – V. 5. – P.943-950.
4. Shea K.J., Loy D.A., Webster O. Arylsilsesquioxane gels and related materials. New hybrids of organic and inorganic networks // *J. Am. Chem. Soc.* - 1992. - V. 114. - P.6700-6710.
5. Зуб Ю.Л., Чуйко О.О., Стеченко О.В. // Синтез, будова та структурно-адсорбційні характеристики деяких поліаміносилосанів // *Доп. НАН України.* – 2002. – № 4. – С.150–155.
6. *Органические растворители* // Под ред. Я.М. Варшавского. – М.: ИЛ, 1958. – С.308.
7. Khatib I.S. and Parish R.V. Insoluble ligands and their application. I. A comparison of silica-immobilized ligands and functionalized polysiloxanes // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – V. 369. – P.9–16.
8. *Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии* //Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. - М.: Изд-во МГУ, 1990. – 318 с.
9. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Application. - Academic Press, 1999. – 467 p.
10. Cerveau G., Corriu R.J., Framery E. Nanostructured organic-inorganic hybrid materials: kinetic control of the texture // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – P.3373-3388.
11. Финн Л.П., Слиякова И.Б. Строение и термодеструкция ксерогелей полиорганосилосанов по данным ИК-спектров // *Коллоид. журн.* - 1975. – Т. 37, № 4 – С.723-729.