

УДК 544.723

І.С. Процак, В.А. Тьортих, О.В. Гончарук, Ю.М. Больбух, Р.Б. Козакевич

## ГІДРОФОБІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ ПОЛІДИМЕТИЛСИЛОКСАНАМИ В ПРИСУТНОСТІ АЛКІЛКАРБОНАТІВ

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: irynka29@rambler.ru

Досліджено модифікацію поверхні пірогенного кремнезему з використанням полідиметилсилоксанів з різними довжинами полімерного ланцюга та алкілкарбонатів. Контроль за перебігом поверхневих процесів проводився методом ГЧ-спектроскопії. За допомогою елементного аналізу визначено вміст органічних груп у прищепленому шарі модифікованих кремнеземів. Мікрокалориметричним визначенням теплот змочування водою і *n*-деканом та вимірюваннями крайових кутів змочування охарактеризовано гідрофільно-гідрофобні властивості поверхні одержаних матеріалів. Встановлено можливість одержання модифікованих кремнеземів з високим вмістом прищеплених органічних груп обробкою поверхні сумішами полідиметилсилоксанів і диметилкарбонату.

**Ключові слова:** пірогенний кремнезем, модифікація поверхні, полідиметилсилоксани, алкілкарбонати, гідрофобні-гідрофільні властивості

### ВСТУП

Як відомо, ліофільно-ліофобні властивості твердих тіл визначаються силою взаємодії їх центрів з молекулами рідин різної полярності та відображують ступінь змочуваності поверхні цими рідинами. Гідрофільно-гідрофобні властивості поверхні характеризують ступінь змочуваності твердого тіла водою і органічними сполуками. Ці характеристики є надзвичайно важливими для прогнозування властивостей поверхні твердих тіл, в тому числі кремнеземних адсорбентів, загущувачів і наповнювачів. Гідрофільно-гідрофобні властивості кремнеземів суттєво змінюються при хімічному модифікуванні їх поверхні в результаті адсорбції або хемосорбції органічних і елементоорганічних сполук. Зокрема, вискодисперсні пірогенні кремнеземи набувають високих гідрофобних властивостей в результаті хемосорбції полідиметилсилоксанів, які тепер здебільшого використовуються провідними фірмами-виробниками для хімічної модифікації поверхні. Застосування полідиметилсилоксанів як модифікуючих агентів дозволяє одержувати наноматеріали з високим вмістом прищеплених органічних груп в поверхневому шарі при

повній відсутності потенційних електролітів в кінцевому продукті.

Хемосорбція навіть найпростішого з метилсилоксанів – гексаметилдисилоксану  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$  на пірогенному кремнеземі за участю структурних силанольних груп поверхні ефективно відбувається при досить високих температурах (350–380 °С) [1]. Ще більших енергетичних витрат потребує використання для хімічного модифікування поверхні кремнеземів полідиметилсилоксанів, особливо з великою молекулярною масою. В цьому випадку для модифікації поверхні необхідно застосовувати температури 400 °С і вище, коли значно зростає також і швидкість процесів деструкції прищепленого органічного шару. Хемосорбція метилсилоксанів значно прискорюється в присутності  $\text{HCl}$ , тіонілхлориду, амоніаку і органічних амінів [2], проте використання таких каталізаторів пов'язане з певними технологічними труднощами та, крім того, при цьому зростає ризик наявності в одержаних продуктах потенційних електролітів. Нові, більш сприятливі можливості використання полідиметилсилоксанів для хімічної модифікації поверхні пірогенних кремнеземів виникають, на нашу думку, при одночасному застосуванні

алкілкарбонатів для часткової деолігомеризації органосилоксанів. Дійсно, в останні роки було показано, що диметилкарбонат та діетилкарбонат є ефективними реагентами в реакціях розриву силоксанового зв'язку в олігомерних полідиметилсилоксанах [3–7]. Можна очікувати, що застосування алкілкарбонатів, які відносять до реагентів «зеленої» хімії [6], в процесах хімічної модифікації поверхні кремнезему забезпечить не лише деолігомеризацію полідиметилсилоксанів, але й сприятиме розщепленню силоксанових містків на поверхні кремнезему і пом'якшить умови хемосорбції.

В цій роботі досліджено особливості хемосорбції пірогенним кремнеземом олігомерних полідиметилсилоксанів в присутності алкілкарбонатів та проведено оцінку гідро-

фільно-гідрофобних властивостей поверхні одержаних модифікованих продуктів.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для модифікації поверхні обрано пірогенний кремнезем марки А-300 з питомою поверхнею близько 300 м<sup>2</sup>/г, який було одержано високотемпературним гідролізом прекурсора - тетрахлориду кремнію у воднево-кисневому полум'ї на державному підприємстві «Калуський дослідно-експериментальний завод» (Калуш, Україна). Обробку поверхні проводили олігомерними полідиметилсилоксанами ПМС-5, ПМС-20, ПМС-50 та ПМС-100 виробництва державного підприємства «Кремнійполімер» (Запоріжжя, Україна), що різняться ступенем полімеризації та в'язкістю (табл. 1).

**Таблиця 1.** Характеристики полідиметилсилоксанів, використаних для гідрофобізації поверхні пірогенного кремнезему [8]

Параметр	ПМС-5	ПМС-20	ПМС-50	ПМС-100
середній ступінь	4–5	13–15	23–28	35–68
густина при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0.93	0.96	0.97	0.98
в'язкість при –50 °С, мм <sup>2</sup> /с	30	172	398	880
в'язкість, при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	4.5–5.5	18–22	45–55	95–105
в'язкість, при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с	2–2.5	14	32	55
температура кипіння, °С	170	250	250	315

Модифікацію поверхні кремнезему полідиметилсилоксанами здійснювали при 220 °С протягом 2 год без та в присутності диметилкарбонату або діетилкарбонату (Sigma-Aldrich). Модифікуюча суміш містила полісилоксан та алкілкарбонат у об'ємному співвідношенні 1 : 1. Кількість полісилоксану становила 40 % від маси взятого кремнезему. Властивості одержаних хімічно модифікованих кремнеземів порівнювали з характеристиками промислового продукту R202 виробництва фірми Evonik (Німеччина) з питомою поверхнею 100±20 м<sup>2</sup>/г і розміром частинок близько 14 нм, що являє собою високодисперсний пірогенний кремнезем (аеросил), модифікований полідиметилсилоксаном. Вміст вуглецю в цьому продукті за даними виробника складає від 3.5 до 5.0 мас. %, вміст води ≤ 0.5 мас. %, втрати при прокалюванні протягом 2 год при 1000 °С становлять 4–6 мас. %.

Модифікацію поверхні високодисперсного кремнезему проводили у реакторі інтенсивного перемішування, що являє собою круглодонну

тригорлу колбу з термостійкого скла місткістю 1 л і має лопатну мішалку, число обертів якої можна плавно регулювати від 20 до 300 об/хв. Після завантаження пірогенним кремнеземом весь об'єм повітря в реакторі заміщували на азотну атмосферу і прогрівали при 220 °С. Після припинення подачі азоту в реактор вводили модифікуючий реагент його розпиленням в капельно-аерозольному стані через форсунку.

Для реєстрації ІЧ-спектрів використовували спектрофотометр Спекорд М-80 з діапазоном хвильових чисел 4000–200 см<sup>-1</sup>. Зразки пресувалися в таблетки розміром 28×8 мм і масою 25 мг. Визначали інтегральну інтенсивність смуг поглинання в області 2980–2990 см<sup>-1</sup> ( $I_{2985}$ ) та 1865–1870 см<sup>-1</sup> ( $I_{1865}$ ) і їхнє співвідношення. В даній роботі метод ІЧ-спектроскопії був застосований для контролю повноти залучення силанольних груп поверхні кремнезему у взаємодію з молекулами модифікатора.

Для визначення вмісту прищеплених органічних груп проводили елементний аналіз

зразків на приладі Perkin-Elmer 2400 CHN-analyzer. Модифікуючий органічний шар окиснювали до  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CO}_2$  при нагріванні зразків в потоці кисню при температурі  $750^\circ\text{C}$  [9].

Гідрофобність синтезованих матеріалів оцінювали за теплотами змочування водою та *n*-деканом, що визначали методом мікрокалориметрії і вимірюванням крайових кутів змочування. Для досліджень методом калориметрії зразки готували вакуумуванням з одночасним прогріванням у скляних ампулах при  $150^\circ\text{C}$  протягом 2 год для видалення фізично сорбованої води, після чого ампули запаювали і вносили до калориметра і зламували після занурення у відповідну рідину. Маса зразка в ампулі становила 0.10–0.17 г, рідина для змочування (вода або *n*-декан) потрапляла в ампулу в кількості  $\approx 1$  мл (в комірці містився надлишок рідини об'ємом 3 мл). Для кожного зразка проводили по 2–3 паралельних вимірювання, за результатами яких розраховували середнє значення теплоти змочування. Похибка вимірювань не перевищувала 5 %.

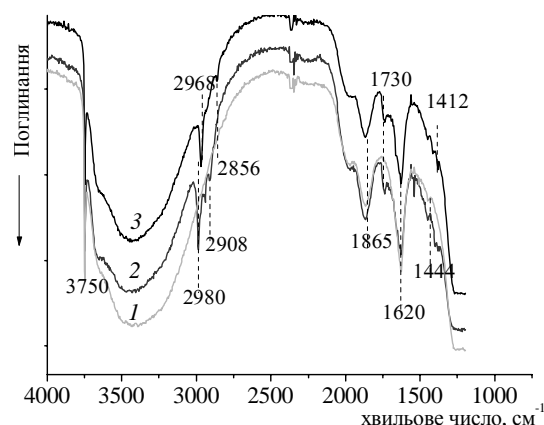
Питому поверхню одержаних зразків вимірювали хроматографічно методом низькотемпературної десорбції аргону.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Було синтезовано три серії зразків: в першій серії до 5 г пірогенного кремнезему було додано 2 г полідиметилсилоксану (ПМС) з обраним ступенем полімеризації, в другій серії обробку поверхні пірогенного кремнезему здійснювали сумішшю ПМС і диметилкарбонату (ДМК), а в третій – сумішшю ПМС і діетилкарбонату (ДЕК). Реагенти брали у масовому співвідношенні  $\text{SiO}_2 : \text{ПМС} : \text{ДМК/ДЕК} = 2.5 : 1 : 1$  для серій зразків, одержаних із застосуванням ДМК або ДЕК.

Контроль за перебігом поверхневих процесів при модифікації поверхні кремнезему полідиметилсилоксанами і алкілкарбонатами здійснювали методом ІЧ-спектроскопії (рис. 1). У спектрі кремнезему, модифікованого диметилкарбонатом (спектр 2), спостерігаються смуги поглинання при  $2868$  і  $2856\text{ cm}^{-1}$  валентних коливань С–Н в групах  $\text{CH}_3$  та відповідно смуги деформаційних коливань цих груп при  $1444$  і  $1412\text{ cm}^{-1}$ . У спектрі кремнезему, модифікованого діетилкарбонатом (спектр 3), наявні смуги при  $2980$  та  $2908\text{ cm}^{-1}$ ,

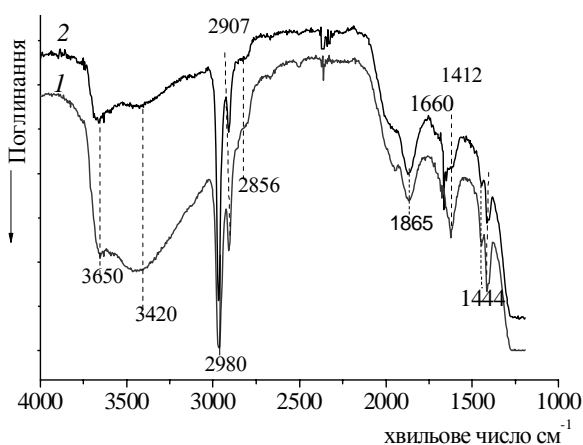
що відносяться до валентних коливань С–Н в групах  $\text{CH}_3$ , а також смуга валентних коливань С–Н в групах  $-\text{CH}_2-$  при  $2940\text{ cm}^{-1}$ . У спектрі вихідного кремнезему (спектр 1) немає смуг, що відносяться до валентних коливань С–Н. Для трьох спектрів характерним є наявність смуги при  $3750\text{ cm}^{-1}$  валентних коливань О–Н у вільних силанольних групах, що найбільш інтенсивна у спектрі вихідного кремнезему та широкої смуги поглинання в області  $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ , яка відповідає коливанням О–Н в адсорбованій воді ( $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ ) і в силанольних групах, що утворили водневі зв'язки із молекулами адсорбату ( $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ ). Деформаційним коливанням адсорбованої води відповідає смуга  $1620\text{ cm}^{-1}$ , що проявляється для всіх спектрів, але найбільш інтенсивна для спектру вихідного кремнезему (спектр 1). В спектрах кремнеземів, оброблених діалкілкарбонатами (спектри 2 і 3) присутня також малоінтенсивна смуга поглинання близько  $1730\text{ cm}^{-1}$ , що може обумовлюватися наявністю невеликих кількостей адсорбованого діоксиду вуглецю.



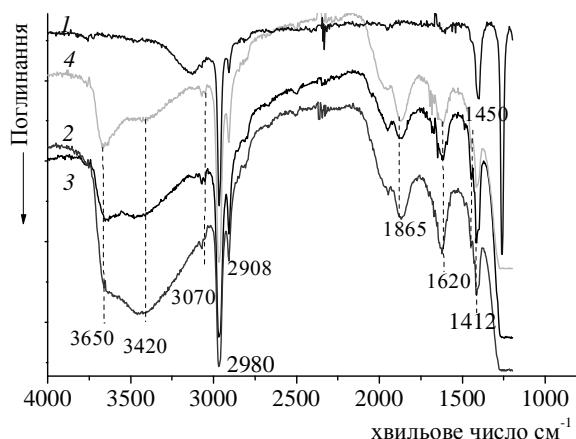
**Рис. 1.** ІЧ-спектри вихідного пірогенного кремнезему А-300 (1) після обробки диметилкарбонатом (2) та діетилкарбонатом (3) при  $220^\circ\text{C}$  протягом 2 год

На рис. 2 наведено ІЧ-спектр зразка хімічно модифікованого зразка пірогенного кремнезему, синтезованого із застосуванням ПМС-5 (спектр 1), обробку яким здійснювали при  $220^\circ\text{C}$  протягом 2 год. Для порівняння наведено спектр метилаеросилу R202 фірми Evonik, для виробництва якого використовується полідиметилсилоксан (спектр 2). Для обох зразків спостерігається висока інтенсивність смуг валентних коливань С–Н при  $2966$  і  $2908\text{ cm}^{-1}$  та деформаційних коливань при  $1444$

і  $1412\text{ см}^{-1}$ . Проте пірогенний кремнезем, модифікований із застосуванням ПМС-5, характеризується більшим вмістом адсорбованої води (широка смуга з максимумом поглинання близько  $3450\text{ см}^{-1}$ ), що може бути пов'язано із меншою температурою, застосованою для підготовки вихідного кремнезему та модифікації його поверхні, порівняно із умовами синтезу промислового продукту R202. Характерно, що в спектрах обох зразків відсутня смуга валентних коливань О–Н ізольованих силанольних груп поверхні кремнезему при  $3750\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про їхню повну участь в реакціях з полідиметилсилоксаном.



**Рис. 2.** ІЧ-спектри пірогенного кремнезему А-300, модифікованого ПМС-5 при  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 2 год (1), та промислового продукту R202 фірми Evonik (2)



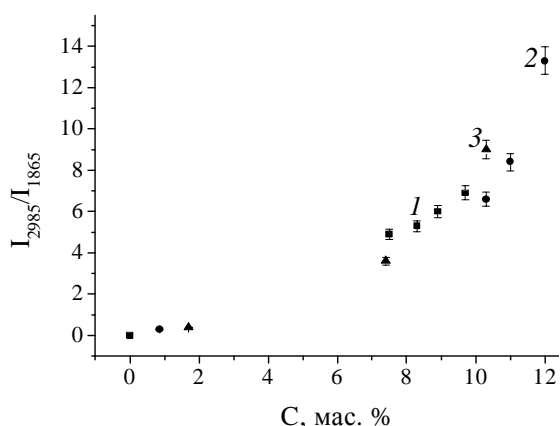
**Рис. 3.** ІЧ-спектри ПМС-100 (1), а також пірогенних кремнеземів, модифікованих ПМС-100 (2), сумішами ПМС-100 і ДМК (3) та ПМС-100 і ДЕК (4) при  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 2 год

Проведення процесу модифікації при одночасній наявності в реакційній суміші алкілкарбонатів дозволяє здійснити синтез метилкремнеземів при відносно помірних температурах навіть при використанні ПМС з більш високими ступенями полімеризації. На рис. 3 представлено ІЧ-спектри пірогенних кремнеземів, модифікованих олігомером ПМС-100, що має найбільшу із досліджених полідиметилсилоксанів молекулярну масу. Було досліджено метилкремнеземи, одержані як без (спектр 2), так і в присутності диметилкарбонату (спектр 3) або діетилкарбонату (спектр 4). В спектрі кремнезему, модифікованому чистим ПМС-100, відмічено значне зростання інтенсивності широкої смуги з максимумом поглинання близько  $3450\text{ см}^{-1}$ , що віднесена до коливань О–Н в адсорбованій воді та в силанольних групах, які взаємодіють з адсорбатом. Для зразків, модифікованих ПМС-100/ДЕК та ПМС-100/ДМК, інтенсивність цієї смуги є значно меншою. Це свідчить про те, що на поверхні цих двох зразків частка фізично адсорбованого ПМС-100 значно зменшується. Використання диметилкарбонату в складі модифікуючої суміші дозволяє досягти більшого вмісту хемосорбованих молекул полідиметилсилоксану, на що вказує зростання інтенсивності смуг валентних коливань С–Н в метильних групах при  $2960$  та  $2908\text{ см}^{-1}$ . Для зразка, модифікованого сумішшю ПМС-100/ДМК, збільшується інтенсивність смуг деформаційних коливань метильних груп при  $1450$  та  $1412\text{ см}^{-1}$ . Наявність в спектрах 2–4 малоінтенсивної смуги поглинання при  $3070\text{ см}^{-1}$  можна віднести до валентних коливань С–Н в ненасичених або ароматичних сполуках. У спектрі вихідного ПМС-100 ця смуга не проявляється.

Подібні результати одержано і при застосуванні для модифікації поверхні кремнезему ПМС-20, ПМС-50 та їх сумішей з діалкілкарбонатами. Потрібно відмітити при цьому подібність спектрів в області валентних коливань С–Н для усіх зразків, високу інтенсивність смуг  $\nu_{\text{СН}}$  в одержаних метилкремнеземах та відсутність смуги  $3750\text{ см}^{-1}$  вільних силанольних груп поверхні кремнезему.

Визначений за допомогою елементного аналізу вміст органічних груп у прищепленому шарі кремнеземів, модифікованих різними полідиметилсилоксанами (ПМС-5, ПМС-20,

ПМС-50 і ПМС-100), задовільно корелює із відносним співвідношенням інтенсивностей смуг при 2985 та 1865  $\text{cm}^{-1}$  –  $I_{2985}/I_{1865}$  (рис. 4, ■).



**Рис. 4.** Залежність відносного співвідношення інтенсивностей смуг при 2985 та 1865  $\text{cm}^{-1}$  ( $I_{2985}/I_{1865}$ ) від вмісту вуглецю (C) для пірогенних кремнеземів, модифікованих полідиметилсилоксанами (1) та їх сумішами з диметилкарбонатом (2) та діетилкарбонатом (3)

Смугу 1865  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах кремнеземів відносять до обертопу коливань Si–O і часто використовують як внутрішній стандарт (reference band) при порівнянні інтенсивностей поглинання. Дещо гірше, особливо при високому вмісті вуглецю на поверхні, одержані двома незалежними методами величини

корелюють між собою для зразків, модифікованих сумішами полідиметилсилоксанів з алкілкарбонатами (рис. 4, ▲, ●).

Найбільш високі концентрації прищеплених органічних груп в модифікованих зразках (>10 мас. % вуглецю) досягнуто при використанні сумішей ПМС з диметилкарбонатом. Для зразків, синтезованих в присутності діетилкарбонату, вміст вуглецю є дещо меншим (8–10 мас. %). Для обох досліджених алкілкарбонатів найбільш високі концентрації прищеплених метилсилільних груп досягнуто при використанні як модифікуючих агентів ПМС-20, ПМС-50, ПМС-100 (табл. 2).

Для характеристики гідрофільно-гідрофобних властивостей поверхні було проведено дослідження теплот змочування полярною (водою) та неполярною (n-деканом) рідинами. Як відомо, змочування твердих тіл рідиною супроводжується виділенням тепла (теплота змочування) через зміну поверхні поділу тверде тіло-повітря з порівняно високим значенням вільної поверхневої енергії на поверхню поділу тверде тіло-рідина, що має нижче значення вільної поверхневої енергії. Теплоти змочування визначаються величиною питомої поверхні і природою поверхні твердого тіла [10].

**Таблиця 2.** Вміст органічних груп у модифікованих зразках кремнезему за даними елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії

Модифікований кремнезем	Вміст вуглецю, мас. %	
	Елементний аналіз	ІЧ-спектроскопія
R202	4.5	2.3
SiO <sub>2</sub> + ПМС-5	8.0	6.0
SiO <sub>2</sub> + ПМС-20	8.3	5.3
SiO <sub>2</sub> + ПМС-50	9.7	6.9
SiO <sub>2</sub> + ПМС-100	7.5	4.9
SiO <sub>2</sub> + ПМС-20 + ДМК	11.0	8.4
SiO <sub>2</sub> + ПМС-50 + ДМК	10.3	7.0
SiO <sub>2</sub> + ПМС-100 + ДМК	12.0	13.3
SiO <sub>2</sub> + ПМС-20 + ДЕК	8.1	8.1
SiO <sub>2</sub> + ПМС-50 + ДЕК	10.0	9.0
SiO <sub>2</sub> + ПМС-100 + ДЕК	7.4	3.6

Теплота змочування водою вихідного кремнезему складає 44 Дж/г, що відповідає досить інтенсивній взаємодії гідрофільної поверхні кремнезему з водою. Для гідрофобного промислового продукту R202 теплота змочування водою складає лише 2.3 Дж/г, що майже у 20 разів менше, ніж для

вихідного кремнезему. Таке зменшення пов'язане з гідрофобною природою поверхні зразку R202 і, відповідно, меншою інтенсивністю її взаємодії з водою, та зі зменшенням величини питомої поверхні у порівнянні з вихідним кремнеземом, для якого  $S_{\text{пит}} \sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$ .

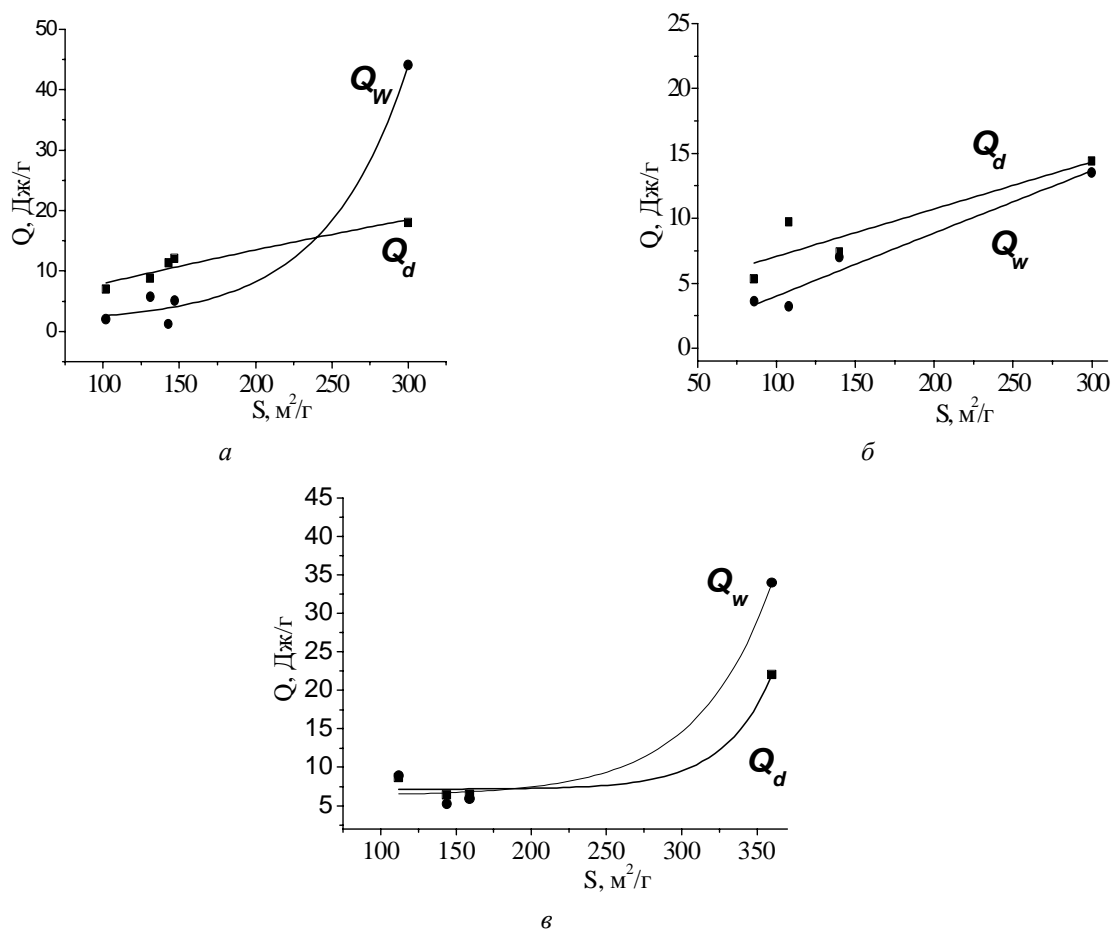
Як видно з рис. 5, для вказаних трьох серій зразків зі зменшенням величини питомої поверхні зменшуються теплоти змочування як водою, так і *n*-деканом. Для більшості зразків теплота змочування водою менша за теплоту змочування *n*-деканом, що вказує на гідрофобний характер поверхні модифікованих кремнеземів. Це підтверджується вимірюваннями величин крайового кута змочування водою ( $\Theta$ ), який для всіх синтезованих зразків складає від 111 до 128° (табл. 3).

Враховуючи труднощі точного визначення крайового кута змочування для порошків, для

більш точної оцінки ліофільно-ліофобних властивостей поверхні синтезованих хімічно модифікованих кремнеземів були розраховані коефіцієнти гідрофільності  $\beta$  [10], як відношення експериментально визначених теплот змочування в полярній і неполярній рідинах:

$$\beta = Q_w / Q_d,$$

де  $Q_w$  – теплота змочування водою і  $Q_d$  – теплота змочування *n*-деканом.



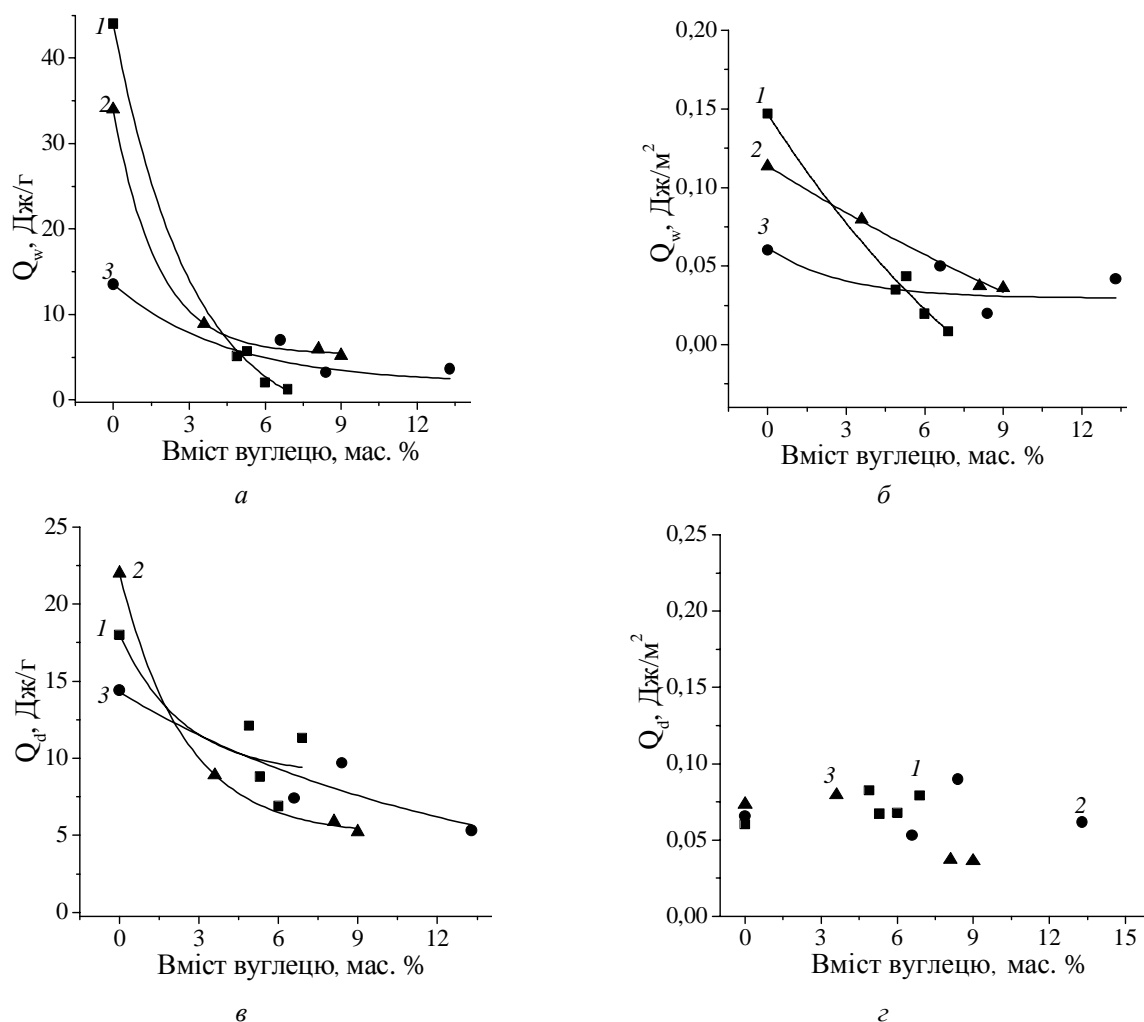
**Рис. 5.** Залежність теплот змочування водою ( $Q_w$ ) та *n*-деканом ( $Q_d$ ) від питомої поверхні для пірогенних кремнеземів, модифікованих полідиметилсилоксанами (а) та їх сумішами з диметилкарбонатом (б) та діетилкарбонатом (в)

Гідрофільно-гідрофобні властивості твердого тіла визначаються природою центрів його поверхні, тобто залежать від властивостей поверхневих функціональних груп (полярних чи неполярних). Для оцінки гідрофільно-гідрофобних властивостей хімічно модифіко-

ваних кремнеземів була проаналізована залежність теплот змочування зразків водою та *n*-деканом від вмісту органічних груп на поверхні. З одержаних даних видно (рис. б а, в), що розраховані на одиницю маси теплоти змочування водою і *n*-деканом зменшуються зі

збільшенням вмісту вуглецю у поверхневому шарі зразків. Залежність від вмісту вуглецю для теплот змочування модифікованих кремнеземів водою, віднесених до одиниці поверхні (рис. 6 б), свідчить, що величини  $Q_w$  визначаються природою поверхні і помітно

зменшуються зі збільшенням вмісту вуглецю на поверхні. В той же час, такі величини питомої теплоти змочування синтезованих зразків *n*-деканом (рис. 6 з) знаходяться у відносно вузькому діапазоні (0.08–0.04 Дж/м<sup>2</sup>) і мало залежать від вмісту вуглецю на поверхні.



**Рис. 6.** Залежність теплот змочування водою  $Q_w$  (а, б) та *n*-деканом  $Q_d$  (в, з), розрахованих на 1 г зразка (а, в) та на 1 м<sup>2</sup> його поверхні (б, з), від вмісту вуглецю в прищепленому шарі для кремнеземів, модифікованих полідиметилсилоксанами (1) та їх сумішами з диметил-карбонатом (2) і діетилкарбонатом (3)

Визначений експериментально коефіцієнт гідрофільності для вихідного кремнезему складає 2.5, що співпадає з літературними даними [10]. Коефіцієнт гідрофільності визначається суто природою поверхні, і його значення закономірно зменшуються із зростанням вмісту вуглецю в поверхневому шарі модифікованих зразків (рис. 7).

Для багатьох зразків кремнеземів, які модифіковані полідиметилсилоксанами та сумішами ПМС із диметилкарбонатом і мають

високий вміст вуглецю,  $\beta < 1$ , тобто більшу змочуваність поверхні виявляє неполярна рідина, що свідчить про високу гідрофобність порошоків.

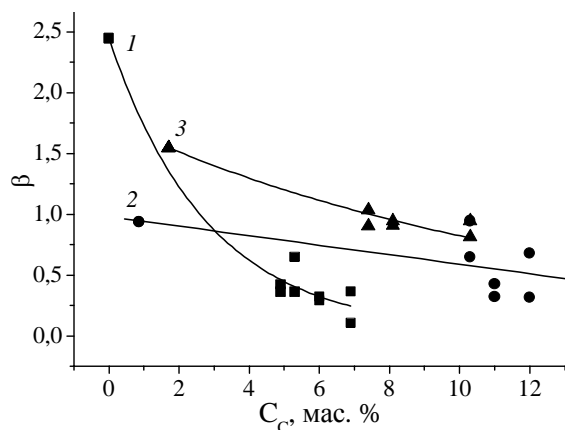
Кремнеземи, модифіковані сумішами ПМС і діетилкарбонату, мають менший вміст вуглецю і коефіцієнти гідрофільності для цих зразків близькі до 1. Разом із тим, значення крайових кутів змочування для таких порошоків (табл. 3) складають 115–116°, що відповідає гідрофобній поверхні. Слід при цьому

зауважити, що метод визначення гідрофобності за контактним кутом змочування відрізняється від методу визначення теплот змочування тим, що в першому випадку здійснюється контакт трьох фаз: газової, рідкої та поверхні твердого

тіла, а в другому – внаслідок вакуумування зразків газова фаза практично відсутня. Через вказану обставину термодинаміка процесів змочування поверхні кремнеземів в цих двох випадках різниться.

**Таблиця 3.** Характеристика гідрофільно-гідрофобних властивостей поверхні модифікованих полідиметилсилоксанами кремнеземів за величинами коефіцієнтів гідрофільності і крайових кутів змочування

Модифікований кремнезем	Коефіцієнт гідрофільності $\beta$	Крайовий кут змочування водою $\Theta$ , град
R202	0.33	128
SiO <sub>2</sub> + ПМС-5	0.29	116
SiO <sub>2</sub> + ПМС-20	0.65	111
SiO <sub>2</sub> + ПМС-50	0.11	113
SiO <sub>2</sub> + ПМС-100	0.42	112
SiO <sub>2</sub> + ДМК	0.94	0
SiO <sub>2</sub> +ПМС-20 + ДМК	0.33	112
SiO <sub>2</sub> +ПМС-50 + ДМК	0.95	119
SiO <sub>2</sub> +ПМС-100 + ДМК	0.69	115
SiO <sub>2</sub> + ДЕК	1.55	0
SiO <sub>2</sub> + ПМС-20 + ДЕК	0.91	116
SiO <sub>2</sub> + ПМС-50 + ДЕК	0.80	115
SiO <sub>2</sub> + ПМС-100 + ДЕК	1.04	115



**Рис. 7.** Залежність коефіцієнта гідрофільності ( $\beta$ ) від вмісту вуглецю ( $C$ ) для кремнеземів, модифікованих полідиметилсилоксанами (1) та їх сумішами з диметилкарбонатом (2) і діетилкарбонатом (3)

## ВИСНОВКИ

З використанням методу ІЧ-спектроскопії, хімічного аналізу на вміст вуглецю, мікрокалориметричного визначення теплот змочування водою і *n*-деканом та вимірювань крайових кутів змочування досліджено особливості хемосорбції пірогенним кремнеземом олігомерних полідиметилсилоксанів з різною довжиною полімерного ланцюга (ПМС-5,

ПМС-20, ПМС-50 та ПМС-100) в присутності алкілкарбонатів (диметилкарбонату і діетилкарбонату) і проведено оцінку гідрофільно-гідрофобних властивостей поверхні одержаних модифікованих продуктів. Встановлено, що визначений за допомогою елементного аналізу вміст органічних груп у прищепленому шарі модифікованих полідиметилсилоксанами кремнеземів в цілому задовільно корелює з відносним співвідношенням інтенсивностей смуг при 2968 та 1865 см<sup>-1</sup> –  $I_{2968}/I_{1865}$  в ІЧ-спектрах зразків. Показано, що використання для модифікації поверхні сумішей полідиметилсилоксанів з диметилкарбонатом забезпечує збільшення концентрації прищеплених органічних груп в поверхневому шарі і повну участь вільних силанольних груп в хемосорбційних процесах вже при відносно помірних температурах (220 °С). При цьому вдається одержувати високогідрофобні продукти з коефіцієнтами гідрофільності поверхні, значно меншими за одиницю. Не таким результативним є застосування для модифікації поверхні сумішей полідиметилсилоксанів з діетилкарбонатом, проте і в цьому випадку одержані хімічно модифіковані кремнеземи мають крайові кути змочування водою 115–116°, що характерно для гідрофобних матеріалів. Дослідження



змочування модифікованих полідиметилсилоксанами кремнеземів полярною та неполярною рідинами показали, що величини теплот змочування водою, розраховані на одиницю поверхні, в значній мірі визначаються природою поверхні і помітно зменшуються зі збільшенням вмісту метилсилільних груп на поверхні. В той же час, абсолютні величини теплот змочування синтезованих зразків

*n*-деканом знаходяться у відносно вузькому діапазоні (0.08–0.04 Дж/м<sup>2</sup>) і мало залежать від вмісту прищеплених груп.

Автори висловлюють вдячність Сьомій Рамковій Програмі Європейського Союзу FP7/2007-2013 (People Programme Marie Curie Actions under REA grant agreement n°PIRSES-GA-2013-612484) за фінансову підтримку.

### **Гидрофобизация поверхности пирогенного кремнезема полидиметилсилоксанами в присутствии алкилкарбонатов**

**И.С. Процак, В.А. Тертых, Е.В. Гончарук, Ю.Н. Больбух, Р.Б. Козакевич**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, irynka29@rambler.ru*

*Изучена модификация поверхности пирогенного кремнезема с использованием полидиметилсилоксанов с различными длинами полимерной цепи и алкилкарбонатов. Контроль за протеканием поверхностных реакций осуществляется методом ИК-спектроскопии. Содержание привитых органических групп в модифицированных кремнеземах определено с помощью элементного анализа. Гидрофильно-гидрофобные свойства поверхности полученных материалов охарактеризованы при помощи микрокалориметрического определения теплот смачивания водой и *n*-деканом, а также измерением краевых углов смачивания. Установлена возможность получения модифицированных кремнеземов с высоким содержанием привитых органических групп обработкой поверхности смесями полидиметилсилоксанов и диметилкарбоната.*

**Ключові слова:** *пирогенний кремнезем, модифікація поверхності, полідиметилсилоксани, алкилкарбонати, гідрофобно-гідрофільні властивості*

### **Hydrophobization of the fumed silica surface with mixtures of polydimethylsiloxanes and alkylcarbonates**

**I.S. Protsak, V.A. Tertykh, O.V. Goncharuk, Yu.M. Bolbukh, R.B. Kozakevych**

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, irynka29@rambler.ru*

*Surface modification of the fumed silica with polydimethylsiloxanes with different lengths of the polymer chain and alkylcarbonates has been studied. Surface reactions were monitored using IR spectroscopy method. The number of organic groups in the grafted layer of modified silica has been estimated from the data of elemental analysis. The hydrophilic-hydrophobic surface properties of the obtained materials were characterized by microcalorimetric determination of heats of wetting with water and *n*-decane and by measurements of contact angles of the wetting. A possibility to obtain modified silicas with a high content of grafted organic groups by surface treatment with mixtures of polydimethylsiloxanes and dimethylcarbonate has been shown.*

**Keywords:** *fumed silica, surface modification, polydimethylsiloxanes, alkylcarbonates, hydrophobic-hydrophilic properties*

ЛІТЕРАТУРА

1. Павлов В.В., Губа Г.Я., Тертых В.А., Чуйко А.А. Исследование взаимодействия алкилсилоксанов с поверхностью дисперсных кремнеземов // Адсорбция и адсорбенты. – 1980. – Вып. 8. – С. 35–39.
2. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наукова думка, 1991. – 260 с.
3. Okamoto M., Miyazaki K., Kado A., Suzuki E. Deoligomerization of siloxanes with dimethyl carbonate over solid-base catalysts // Chem. Commun – 2001. – V. 1, N 18. – P. 1838–1839.
4. Okamoto M., Suzuki S., Suzuki E. Polysiloxane depolymerization with dimethyl carbonate using alkali metal halide catalysts // Appl. Catal. – 2004. – V. 261, N 2. – P. 239–245.
5. Процак І.С., Козакевич Р.Б., Больбух Ю.М., Тьортих В.А. Віскозиметричне дослідження деполімеризації полідиметилсилоксану під дією диметилкарбонату // Хімічна промисловість. – 2013. – Т. 117, № 4. – С. 58–62.
6. Патент України на корисну модель u2013 13560. Спосіб формування на поверхні високодисперсних кремнеземів прищепленого модифікуючого шару із високим вмістом вуглецю / Козакевич Р.Б., Больбух Ю.М., Тьортих В.А., Процак І.С. // зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 21.11.2013.
7. Арико Ф., Тундо П. Диметилкарбонат - современный «зеленый» реагент и растворитель // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 6. – С. 532–541.
8. Жидкости полиметилсилоксановые. Технические условия. ГОСТ 13032-77 ([http://www.pms200.ru/gost\\_pms.htm](http://www.pms200.ru/gost_pms.htm)).
9. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Г.М. и др. Методы количественного органического элементного анализа. – Москва: Химия, 1987. – 296 с.
10. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. – Москва: Наука, 1979. – 384 с.

Надійшла 13.03.2014, прийнята 02.04.2014