

УДК 544.022.822:544.022.533

В.Г. СЕРОВ, Л.П. РОБОТА, В.И. ЛИТВЯКОВ, Ю.Л. ЗУБ, О.А. ДУДАРКО, Ю.В. САВЕЛЬЕВ

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА НА
МОРФОЛОГИЮ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ**

**Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, г. Киев**

Методом низкотемпературной адсорбции азота оценены удельные площади поверхности и объемы пор синтезированных гибридных органо-неорганических полимеров, химическая структура которых изучена методами ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием. Показано влияние температурных условий синтеза полимеров на их площади поверхности и пористость структуры.

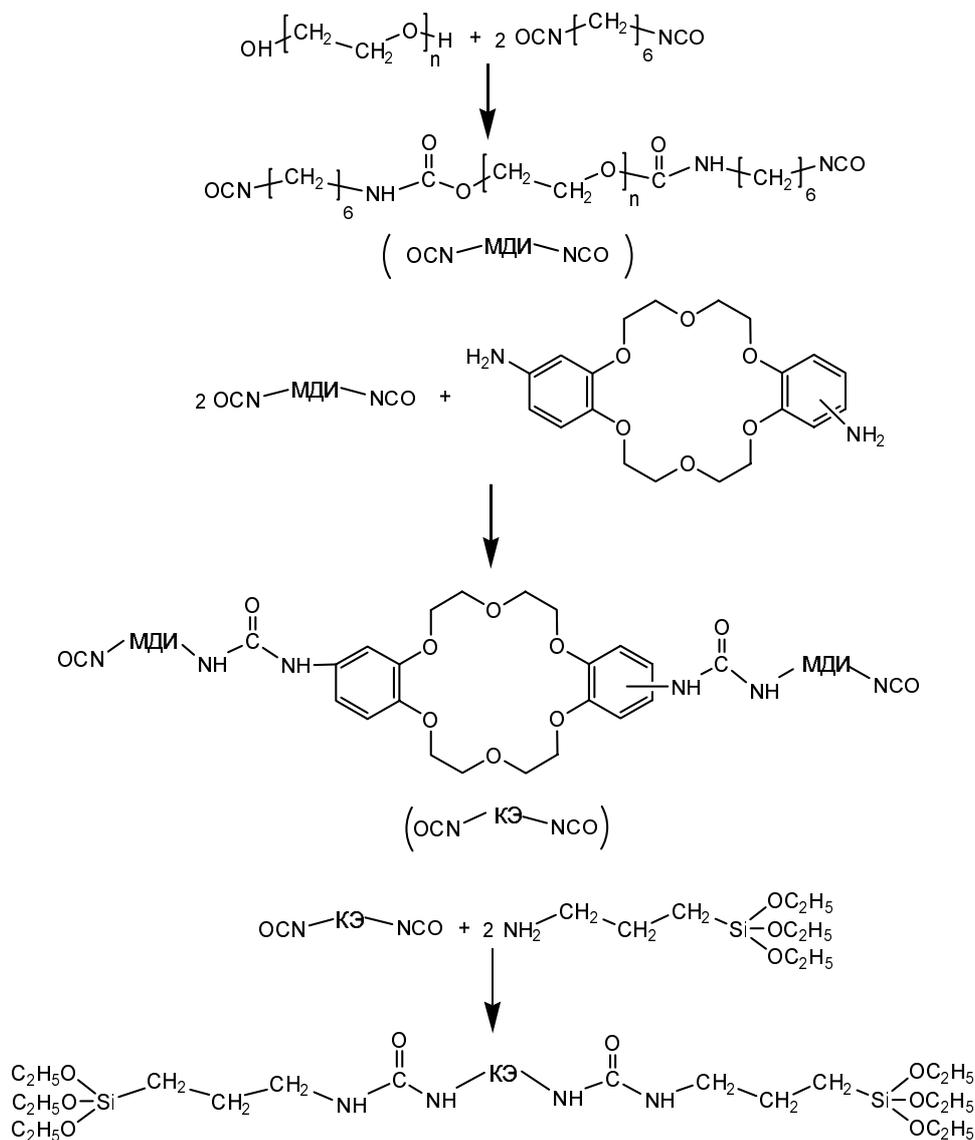
Процесс золь-гель синтеза позволяет получать материалы как с прогнозируемым широким диапазоном распределения пор, так и материалы непористой структуры [1]. Размер пор полученных материалов можно регулировать посредством использования различных добавок — “темплатов” [2] или же с помощью изменения природы катализатора, а также физических условий золь-гель синтеза. Описан метод создания мезо- и макропористых структур путем регулирования температурных условий золь-гель синтеза [3]. Получение материалов указанной химической структуры с различной пористостью и поверхностью весьма актуально, поскольку использование их весьма разнонаправлено: так пористость структуры важное качество для гетерогенных катализаторов [4], мембран [5] и т.д., тогда как непористые материалы могут быть использованы для инкапсулирования токсических веществ [6], а также в качестве защитных пленочных покрытий [7] и т.д. Золь-гель синтез может быть использован для получе-

ния гибридных органо-неорганических полимеров (ГОНП), которые сочетают в своей структуре химически инертные неорганические фрагменты и легко модифицируемые органические фрагменты [8].

Задача нашего исследования состояла в выяснении влияния температурных условий синтеза на удельную площадь поверхности и пористость структуры ГОНП. Синтез ГОНП осуществляли на основе предварительно синтезированных бисалкоксилановых прекурсоров, особенности синтеза которых и ГОНП представлены [9].

Исследованные образцы получены путем постадийного синтеза с использованием в качестве исходных веществ 4,4'(5')-диаминодibenзо-18-краун-6, гексаметилендиизоцианата, 3-аминопропилтриэтоксисиланов и различных полиэфиров (ПЕГ-300 (ПУМС-1), ПЕГ-600 (ПУМС-2), ПЕГ-1000 (ПУМС-3)).

Синтез прекурсоров осуществлен по схеме. FTIR-спектры поглощения полученных



Схема

ГОНМ (16 сканов) регистрировали на спектрометре Tensor FTIR (Bruker) с разрешением 4 см^{-1} в области $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при температуре: $18(\pm 1)^{\circ}\text{C}$. Образцы готовили путем криогенного измельчения с КВг и последующим прессованием в таблетку.

Измерения удельной поверхности и изучения пористой структуры проводились на приборе Sorptometer KELVIN 1042 методом низкотемпературной адсорбции азота. Образцы получали по следующей схеме: в диметилформамидные (ДМФА) растворы предварительно синтезированных прекурсоров вводили рассчитанное количество воды и катализатора (молярное соотношение триэтоксисилановая группа:вода:фторид-ион составляло 1:1,5:0,01), затем реакционную массу запаивали в ампулы и выдерживали при температуре $-18, +19$ и $+60^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) 5 суток. После чего ампулы вскрывали, образцы сушили при $60(\pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ в термощкафу 7 суток и далее при той же температуре в вакуум-сушильном шкафу трое суток.

Оценку удельной поверхности образцов (изотермы адсорбции) производили с применением уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [10] (рис. 1). Объем микропор определен с использованием t-графика [11].

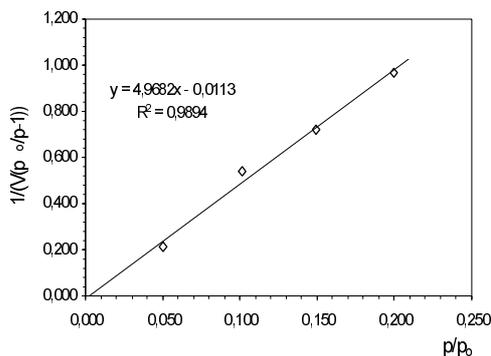


Рис. 1. Зависимость $1/(V(p_0/p-1))$ от p/p_0 для ПУМС-1(-18)

Химическая структура синтезированных ГОНП подтверждается наличием поглощений характеристических колебаний в FTIR-спектрах (рис. 2). В спектрах наблюдаются полосы с максимумами: 1614 и 1517 см^{-1} – скелетные колебания бензольного кольца; полоса $\sim 1230\text{ см}^{-1}$ – $\nu(\text{C}_{\text{аром}}-\text{O}-\text{C}_{\text{алиф}})$ – краун-эфирные фрагменты; $3330\text{--}3370\text{ см}^{-1}$ – $\nu(\text{NH})$; 1640 см^{-1} – полоса “Амид 1” мочевинные фрагменты; $1700\text{--}1721\text{ см}^{-1}$ – полоса “Амида 1” уретановые фрагменты; в области полос, связанных с валентными колебаниями простой эфирной связи ($1000\text{--}1150\text{ см}^{-1}$) присутствуют две интенсивные полосы $\sim 1050\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1130\text{ см}^{-1}$ (эти полосы характерны как для $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ фрагмента, так и для $\nu(\text{C}_{\text{алиф}}-\text{O}-\text{C}_{\text{алиф}})$ краун-эфирных фрагментов) [12].

Образец, синтезированный с использованием

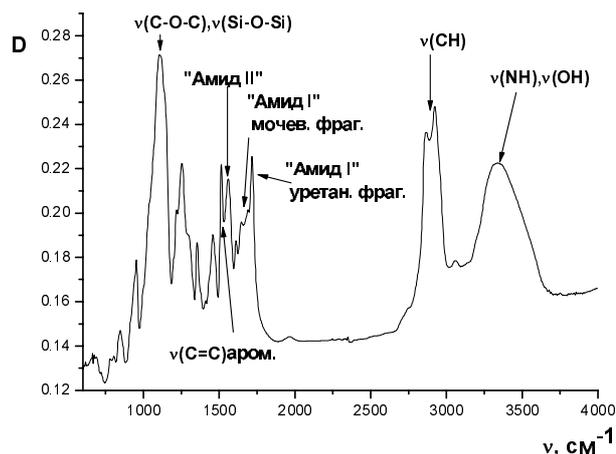


Рис. 2. FTIR спектр образца ПУМС-3

ем ПЕГ-300 избран для исследования влияния изменений температурного режима на пористую структуру. Такой выбор сделан, исходя из предположения, что формирование пористой структуры является следствием термодинамической несовместимости фрагментов разной природы, так как в гибридах присутствуют силоксановые неорганические фрагменты и органические межузловые цепи. В образце, полученном с использованием ПЕГ-300, содержание силоксановых фрагментов наибольшее: 5,5 мас. % для ПУМС-1 (4,18 и 3,16 мас. % для ПУМС-2 и ПУМС-3, соответственно). Данные исследования поверхности и пористости представлены в таблице.

Площадь поверхности и пористость ГОНП

Образец	Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем микропор, $\text{мм}^3/\text{г}$
ПУМС-1	4,74	0,00
ПУМС-2	1,89	0,00
ПУМС-3	9,64	0,00
ПУМС-1(-18)	0,89	0,31
ПУМС-1(+60)	1,26	2,19

Все образцы имеют малоразвитую поверхность, причем образцы, полученные в условиях комнатной температуры, имеют непористую структуру, тогда как изменения температурных условий формирования гелей ведет к образованию микропор. Такая ситуация несколько неожиданна, так как при использовании ДМФА в качестве растворителя [13] он является порогеном при формировании пористой структуры полимерных материалов: ДМФА – высококипящая жидкость с $T_{\text{кип.}}=151^{\circ}\text{C}$, тогда как максимальная температура эксперимента, проходящего в замкнутом сосуде, равна $60(\pm 0,5)^{\circ}\text{C}$, что исключает диффузию ДМФА из образца.

Таким образом, площадь поверхности синтезированных ГОНП неоднозначно зависит от температуры их формирования. Наиболее оптимальной температурой для формирования макси-

мальной площади поверхности синтезированных ГОНП является комнатная температура $+19(\pm 0,5)^{\circ}\text{C}$. Объем пор, согласно полученным данным, при указанной температуре не зависит от молекулярной массы использованных ПЕГ. Формирования ГОНП на основе ПЕГ300 при пониженных (-18°C) и повышенных ($+60^{\circ}\text{C}$) температурах сопровождается уменьшением поверхности, но способствует формированию микропор.

Особенности ГОНП, полученных при комнатной температуре, позволяют рекомендовать их как для создания систем оптического назначения, так и для создания защитных покрытий, тогда как пониженные и повышенные температуры формирования ГОНП приводят к получению материалов, перспективных в области катализаторов и мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brinker J.C., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing // San Diego: Academic Press, 1990. — 909 p.
2. Wan Y., Zhao D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates // Chemical Reviews. — 2007. — Vol.107. — № 7. — P.2821-2860.
3. Cerveau G., Corriu R.J.P., Framery E. Sol-gel process: influence of the temperature on the textural properties of organosilsesquioxane materials // J. Mater. Chem. — 2000. — Vol.10. — № 7. — P.1617-1622.
4. Blum J., Avnir D. Catalysis and reactivity with sol-gel entrapped organic and organometallic chemicals // Handbook of sol-gel science and technology V.3 / Edited by S. Sakka: Osaka. Kyoto University. — New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer academic publishers, 2005. — P.507-527.
5. Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation / H. Cong, M. Radosz, B.F. Towler, Y. Shen // Separation and Purification Technology. — 2007. — Vol.55. — № 3. — P.281-291.
6. Пат. 5743842 США, МКИ А 62 D 3/00. Method for encapsulating and isolating hazardous cation, medium for encapsulating and isolating hazardous cation / Wasserman Stephen R. (США); United States Department of Energy. — № 635437; Заявл. 11.04.1996; Опубл. 28.04.1998; НКИ 588/256. — 8 с.
7. Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications // Progress in Polymer Science. — 2007. — Vol.32. — №3. — P.352-418.
8. Ethylene and phenylene bridged polysilsesquioxanes functionalized by amine and thiol groups as adsorbents of volatile organic compounds / D.Н.бrowski A., Barczak M., Robens E., Stolyarchuk N.V., Yurchenko G.R., Matkovskii O.K., Zub Yu.L. // Applied Surface Science. — 2007. — Vol.253. — № 13. — P.5747-5751.
9. Новые органо-неорганические системы на основе краун-эфирсодержащих прекурсоров, полученные золь-гель методом / Серов В.Г., Литвяков В.И., Перехрест А.И., Робота Л.П., Савельев Ю.В. // Доповіди НАН України. — 2008. — № 8. — С.134-138.
10. Химия привитых поверхностных соединений / Ред. Г.В. Лисичкина. — М.: Физматлит, 2003. — 592 с.
11. The *t*-curve of multimolecular N₂-adsorption / de Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.G., Broekhoff J.C.P., van den Heuvel A., Osinga Th. J. // J. Colloid Interface Sci. — 1966. — Vol.21. — № 4. — P.405-414.
12. Справочник по физической химии полимеров. Т.3. ИК- и ЯМР-спектроскопия полимеров. // Ред. Г.М. Семенович, Т.С. Храмова. — К.: Наук. Думка, 1985. — 587 с.
13. Fluorescence-based optical sensor design for molecularly imprinted polymers / Chen Y.-Ch., Brazier J.J., Yan M., Bargo P.R., Prahl S.A. // Sensors and Actuators B. — 2004. — Vol.102. — № 1. — P.107-116.

Поступила в редакцию 21.05.3009