

УДК 544.7+543.51

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИФЕНИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА И НАНОКОМПОЗИТОВ M_xO_y/SiO_2

Богатырев В.М. *, Покровский В.А., Мисчанчук Б.Г.

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

Методом термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии исследованы термические превращения полифенилметилсилоксана (ПФМС), адсорбированного на поверхности кремнеземных материалов. Изучены образцы пирогенного кремнезема с содержанием ПФМС 5–40 масс. % к массе SiO_2 и образцы нанокomпозитов M_xO_y/SiO_2 (M – Cu, Mg, Mn, Ni и Zn) с содержанием ПФМС 30 масс. %. Показано, что термическая деструкция протекает с образованием бензола, метана, триметилсиланола, воды, толуола и следовых количеств соединений с массой ионов m/z более 100. Рассмотрено влияние оксидов металлов на образование продуктов реакции, особенности термодесорбции воды и участия ее в протекающих процессах.

ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические полимеры, вследствие своих особых свойств, представляют практически важный класс синтетических материалов, среди которых наибольшее распространение получили полиорганосилоксаны [1]. Одна из важнейших характеристик полиорганосилоксанов – высокая термическая стабильность, обусловленная наличием силоксановой связи. Ввиду разнообразных применений полиорганосилоксанов термическая и термоокислительная деструкция стали предметом многих исследований [2, 3]. Полисилоксаны имеют как самостоятельное применение, так и в сочетании с органическими полимерами и неорганическими наполнителями. Большое распространение получили кремнийорганические лаки, силиконовые герметики и кремнийорганические жидкости [1–4]. Во многих случаях применение полиорганосилоксанов связано с использованием их в контакте с поверхностью кремнезема и других оксидных материалов. На основе наполненных оксидными системами полиорганосилоксанов получены органосиликатные материалы, которые нашли широкое применение для изготовления клеев, покрытий и материалов с повышенной теплостойкостью и бензостойкостью. Термической обработкой полиорганосилоксаноксидных систем получены органосиликатные покрытия,

сочетающие эластичность, термостойкость и влагостойкость при сохранении высоких диэлектрических характеристик [5]. В многочисленных исследованиях на протяжении десятилетий изучаются особенности химических, физических и физико-химических явлений на границе раздела фаз системы кремнезем-полиорганосилоксан. Это свидетельствует о практической важности данной системы, а с другой стороны, развитие исследовательской техники и научные подходы в области нанотехнологии сопровождаются новыми исследованиями в этой области. Важным представителем кремнийорганических соединений является полифенилметилсилоксан (ПФМС). Типичный продукт ПФМС представляет собой линейный полисилоксан, в цепочке Si–O–Si которого у каждого атома кремния находится фенильная и метильная группы. Кремнийорганическая жидкость ПФМС – промышленно доступный продукт, использующийся как гидравлическая жидкость, теплоноситель с рабочей температурой 150–250 °С, основа для высокотемпературных и радиационно стойких смазок [1], стационарная фаза в хроматографии, компонент для синтеза новых кополимеров, прекурсор в синтезе керамических материалов. Особый интерес представляет использование ПФМС для синтеза ячеистой и высокопористой металлосодержащей керамики [6–10]. Свое

* контактный автор vbogat@ukr.net
ХФТП 2013. Т. 4. № 4

место может занять ПФМС и в синтезе новых гибридных нанокompозитных углерод-металлоксидных материалов.

Ранее нами было установлено, что термическая деструкция (пиролиз) метилсилильных и фенилсилильных групп в кремнийорганических полимерах, адсорбированных на поверхности кремнеземной матрицы, модифицированной оксидами металлов, в значительной степени зависит от природы металла на поверхности кремнезема [11–13]. Влияние металлов на процесс пиролиза органических групп у атомов кремния может определять структурные особенности новых материалов. В настоящей работе методом термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПД МС) рассмотрены особенности протекания термических превращений ПФМС в поверхностном слое пирогенного кремнезема, в том числе и кремнезема, модифицированного оксидами магния, марганца, меди, никеля и цинка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В синтезе образцов использованы:

– ПФМС – жидкость с торговой маркой 710[®], вязкость 500 сСт, CAS 63148-58-3 Sigma-Aldrich;

– пирогенный кремнезем марки А-380;

– нанокompозиты общей формулы M_xO_y/SiO_2 , где М – Cu, Mg, Mn, Ni и Zn. Кремнеземный нанокompозит синтезировали термодеструкцией адсорбированных на пирогенном кремнеземе А-380 ацетатов соответствующих металлов на воздухе при 600 °С по ранее описанной методике [14]. Содержание оксидов металлов составляло 0.2 ммоль/г SiO_2 . В качестве контрольного образца использовали А-380, прошедший все операции синтеза нанокompозитов, но без введения ацетатов металлов;

– гексан марки «ч» ТУ 6-09-3375-78.

Исследовали две серии образцов. Первая представлена образцами SiO_2 (А-380) с различным содержанием ПФМС, синтезированные по следующей методике. Предварительно готовили рабочий раствор полисилоксана в гексане. В стеклянные стаканчики взвешивали по 3.00 г кремнезема и сушили 1.5 ч при 120 °С в сушильном шкафу на воздухе. После остывания в стаканчики вливали расчетное количество рабочего раствора ПФМС в гексане и доводили чистым

гексаном до общего объема 50 мл. Далее дисперсию гомогенизировали на УЗ-диспергаторе УЗДН-А и переливали в чашки Петри для удаления гексана при комнатной температуре. Сухой порошок досушивали 1.5 ч при 80 °С. Содержание ПФМС в образцах к весу кремнезема составило 5, 10, 20 и 40 %.

Во второй серии образцов использованы кремнеземные нанокompозиты с одинаковым содержанием ПФМС – 30 масс. %. Готовили образцы по общей схеме. В стеклянные стаканчики помещали по 2.00 г кремнезема и сушили 1 ч при 120 °С в сушильном шкафу на воздухе. После остывания в стаканчики вливали расчетное количество раствора ПФМС в гексане до содержания ПФМС 30 масс. % к весу кремнеземного нанокompозита. Дисперсию переливали в выпарные чашки для удаления гексана при комнатной температуре. Сухой порошок досушивали 1.5 ч при 80 °С.

ИК-спектроскопические измерения проводили на приборе ThermoNicolet Nexus методом диффузного отражения с Фурье-преобразованием (Фурье-ИКС). Величины интегральной интенсивности полос поглощения определяли с использованием функции Кубелка-Мунка (КМ, отн. ед.), используя приведенные к единице интегральной интенсивности полосы поглощения обертона Si–O–Si при 1870 cm^{-1} .

Масс-спектрометрические измерения проводили на приборе МХ-7304А (Украина) с приставкой для термодесорбционных экспериментов. Описание экспериментальной техники и моделей, применяемых для интерпретации полученных данных, приведено в работах [15, 16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК спектрах всех полученных образцов наблюдаются полосы поглощения (ПП) в области 3000–2900 и 3100–3000 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний связей С–Н в метилсилильных $\equiv Si-CH_3$ и фенилсилильных $\equiv Si-C_6H_5$ группах, соответственно (рис. 1). Количество полимера определяли по полосе поглощения метильных групп при температуре 100 °С для удаления физически сорбированной воды, которая препятствует определению интенсивности ПП связей С–Н при малом содержании полимера. На графике (рис. 1 б) показана линейная зависимость интенсивности

ПП и расчетного содержания полимера в образце. При этом с увеличением содержания полимера уменьшается интенсивность ПП силанольных групп поверхности кремнезема. Как показали результаты измерений, присутствие 0.2 масс. % M_xO_y на кремнеземе не вносит изменений в ИК спектры адсорбированного ПФМС и спектры образцов с равным содержанием адсорбированного полимера идентичны.

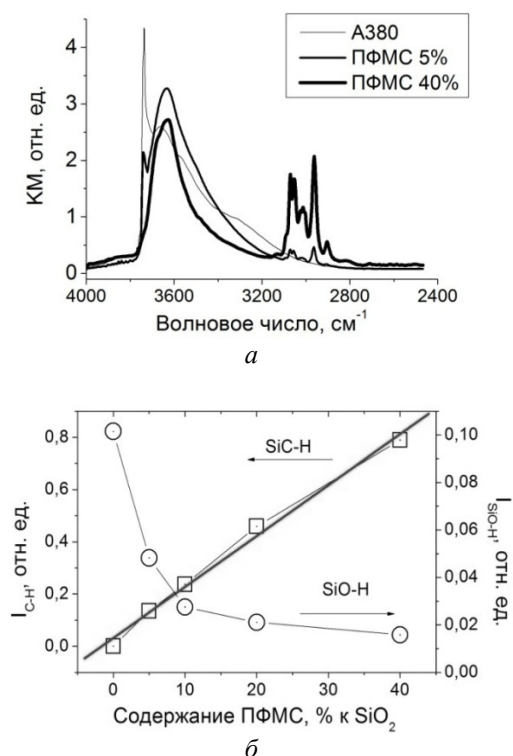


Рис. 1. Спектры Фурье-ИКС исходного кремнезема А-380 и образцов с различным содержанием ПФМС при 100 °С (а); зависимость величины интегральной интенсивности (I_{C-H}) ПП валентных колебаний связей С–Н при 2920 см⁻¹ и интенсивности (I_{SiO-H}) ПП силанольных групп SiO–Н при 3748 см⁻¹ от содержания адсорбированного ПФМС (б)

Почти все оксиды металлов в нанокomпозитах при мольном содержании металлов 0.2 ммоль/г кремнезема рентгено-аморфны [14]. Только образец с никелем содержит 27 % кристаллической фазы от общего содержания оксида в образце [18]. Можно предположить, что размер оксидных частиц не превышает 2 нм, массовое содержание металлов, в зависимости от атомной массы металла, составляет 0.8–1.6 масс. % к SiO₂.

В процессе термической деструкции адсорбированного ПФМС в масс-спектрах регистрируются молекулярные ионы бензола (m/z 78), метана (m/z 16), толуола (m/z 92), этилена (m/z 28) и воды (m/z 18). Интенсивность ионного тока бензола при температуре $T_{\text{макс}}$ принимаем за 100 % для сравнительной оценки интенсивности выделения иных продуктов реакции. Основными продуктами пиролиза адсорбированного ПФМС являются бензол, метан и вода. Интенсивность их ионного тока в точке максимума термического выделения $T_{\text{макс}}$ превосходит 10 % интенсивности молекулярного иона бензола.

Особенностью термодеструкции полимеров является отсутствие скачкообразных изменений при повышении температуры, после начала деструктивных проявлений происходит непрерывное изменение химического состава и структуры полимерного материала.

Известно, что основными процессами при пиролизе линейных полисилоксанов являются деструкция с отщеплением боковых органических групп от силоксановой цепи с расщеплением связей Si–C и деполимеризация с образованием летучих циклических полисилоксанов с 3, 4 и более силоксановыми звеньями в цикле [2]. Деполимеризация сопровождается уменьшением массы за счет образования и удаления летучих циклических силоксанов, а разрушение боковых групп приводит к сшивке полимерных молекул с образованием разветвленных силоксановых цепей. В наших экспериментах образование циклических продуктов не зафиксировано. По-видимому, основное направление термической деструкции связано с разрушением связей Si–C и выделением летучих бензола и метана.

В литературе рассматриваются гомолитические и гетеролитические механизмы реакций, приводящие к образованию бензола и метана в процессе термодеструкции кремнийорганических соединений. Термолиз метилфенилди-хлорсилана в инертной атмосфере при температуре 720 °С сопровождается образованием бензола, толуола, дифенила, метана, этана и водорода в результате рекомбинации соответствующих радикалов. Кроме продуктов деструкции обнаружены также вновь синтезированные кремнийорганические соединения с фениленовыми и метиленовыми мостиками между двумя атомами кремния [19]. Термическая деструкция полиметил- и

полифенилсилоксанов сопровождается образованием метана и бензола, однако в этих случаях для полиорганосилоксанов в большей степени характерны гетеролитические реакции с участием гидроксильных групп и остатков катализаторов полимеризации. При этом, в зависимости от состава полиорганосилоксана и условий деструкции, наблюдается как структурирование, так и деполимеризация [2, 3].

На рис. 2 приведены термограммы выделения бензола и метана при термической деструкции ПФМС на поверхности кремнезема А-380. Образование бензола в таком широком интервале температур от 300 до 700 °С может быть связано с гетерогенностью системы и в результате непрерывных изменений структуры полиорганосилоксана.

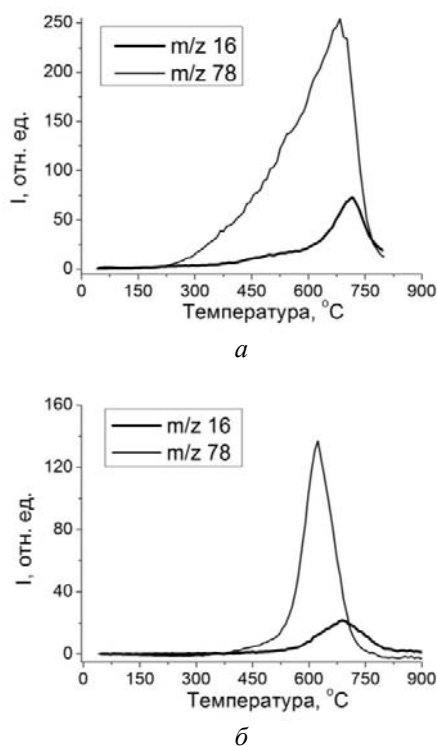


Рис. 2. Термограммы выделения бензола (m/z 78) и метана (m/z 16) в образцах кремнезема А-380 с 5% (а) и 40% (б) адсорбированного ПФМС

Упростим представление о протекающих процессах и рассмотрим модель только с двумя типами процессов деструкции. Первый тип (первая стадия) образования бензола связан с главным источником гетерогенности – поверхностью высокодисперсного кремнезема. Вторая стадия соответствует взаимодействию между полисилоксановыми цепями адсорбиро-

ванного полимера. В соответствии с моделью двух стадий пиролиза мы разложили пик термограммы образования бензола на две гауссовы компоненты с коэффициентом детерминации не менее 0.98 (рис. 3 и 4). Наблюдается линейная зависимость доли интегральной интенсивности первой стадии (A_1) в сумме интегральных интенсивностей обеих стадий (A_{1+2}) термолиза от содержания ПФМС на поверхности кремнезема, что подтверждает адекватность предложенной модели.

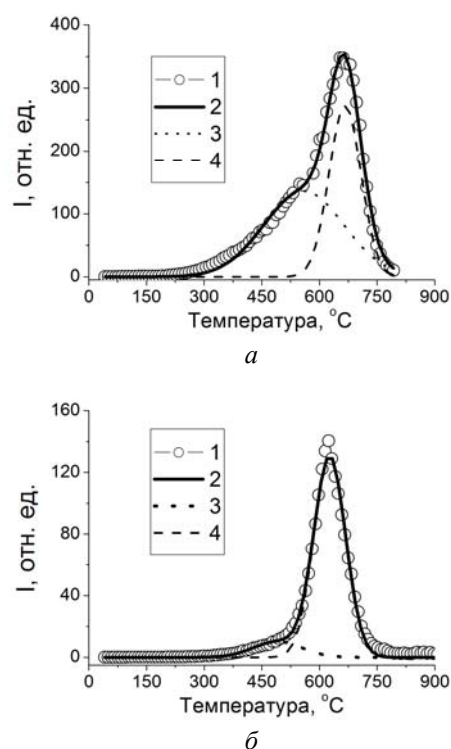


Рис. 3. Разложение на две гауссовы компоненты термограмм выделения бензола из образцов кремнезема А-380 с адсорбированным ПФМС при 5% полимера (а) и 40% полимера (б): экспериментальная термограмма (1); рассчитанная сумма компонент (2) и компоненты (3, 4)

Адсорбция линейных полимеров на кремнеземном наполнителе и строение адсорбционных слоев детально изучено [20]. Строение адсорбционного слоя представляется в виде цепочек, хвостов и петель из полимерной цепи. Адсорбция ПФМС на кремнеземе сопровождается образованием адсорбционных комплексов со структурными силанолами, наблюдаемым как уменьшение интенсивности ПП групп Si–OH (рис. 1 б). Водород силанольной группы может

образовывать связи с кислородом силоксановой цепи и с π -электронами фенильной группы. Расположение молекул ПФМС на поверхности кремнезема при наименьшем и наибольшем содержании полимера показано на рис. 5. С уменьшением содержания полимера доля полимерных звеньев, контактирующих с поверхностью возрастает. Это обстоятельство хорошо согласуется с графиком на рис. 4.

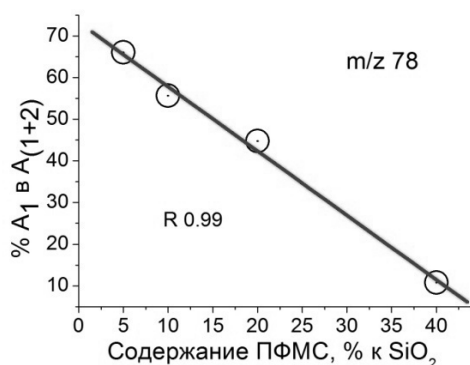


Рис. 4. Зависимость выделения бензола на первой стадии (A_1) к общему количеству выделившегося бензола (A_{1+2}) от содержания адсорбированного ПФМС в образцах



Рис. 5. Схематическое изображение строения адсорбционного слоя полимера на кремнеземе с 5 и 40 % адсорбированного ПФМС

По результатам разложения термограмм выделения бензола на две гауссовы компоненты определили значения температур $T_{\text{макс}}$ для всех образцов (табл. 1). Среднее значение $T_{\text{макс}}$ образования бензола для первой и второй стадии отличаются на 116 °С.

Таблица 1. $T_{\text{макс}}$ для первой и второй стадий выделения бензола при пиролизе ПФМС адсорбированного на кремнеземе А-380

$T_{\text{макс}}$, °С	5 %	10 %	20 %	40 %	$T_{\text{макс. ср.}}$
1 стадия	566	559	508	491	528±7.1 %
2 стадия	678	667	605	627	644±5.6 %

Асимметричная форма термограмм выделения метана также предполагает две стадии процесса термодеструкции. Результаты для среднего значения $T_{\text{макс}}$ оказались выше, чем в случае бензола приблизительно на 50 °С для обеих стадий, при сохранении разности, близкой к 113 °С (табл. 2). Низкотемпературное плечо термограмм метана более пологое, чем у бензола, и образование метана происходит, когда уже идет процесс деструкции бензола и гетерогенность системы возрастает. Это подтверждается увеличением разброса температур в максимуме первой стадии выделения метана. Уменьшение разброса температур на второй стадии объясняется тем, что процесс деструкции близок к завершению и система становится более однородной.

Таблица 2. $T_{\text{макс}}$ первой и второй стадий выделения метана при пиролизе ПФМС по результатам разложения термограммы на две гауссовы компоненты

$T_{\text{макс}}$, °С	5 %	10 %	20 %	40 %	$T_{\text{макс. ср.}}$
1 стадия	562	519	561	637	578±10.2 %
2 стадия	711	702	671	699	691±2.9 %

Иначе происходит выделение бензола и метана при пиролизе ПФМС, адсорбированного на кремнеземных нанокompозитах M_xO_y/SiO_2 (рис. 6).

В присутствии наночастиц оксидов металлов картина выделения бензола и метана существенно изменяется. Модель двух стадий протекания пиролиза показывает, что именно поверхностные наноструктуры оксидов металлов на кремнеземе ответственны за наблюдаемые изменения. Влияние природы оксидов металлов на снижение температуры выделения бензола и метана располагается в рядах: для бензола $Mn > Cu > Ni > Zn > Mg > Si$ и для метана $Cu > Ni > Zn > Mn > Mg > Si$.

При этом термограммы с наиболее активными металлами не удается разделить на два пика с коэффициентом детерминации более 0.99. Для этого требуется разделение на три компоненты. Содержание оксидов в нанокompозитах составляет 0.2 ммоль/г SiO_2 , что меньше количества структурных силанолов на поверхности пирогенного кремнезема А-380. Можно представить, что три пика соответствуют образованию бензола и метана на первой стадии термолитиза с участием поверхности наночастиц оксидов металлов и с

участием силанолов поверхности кремнезема, а на второй стадии – взаимодействию с силанами силоксановых цепей.

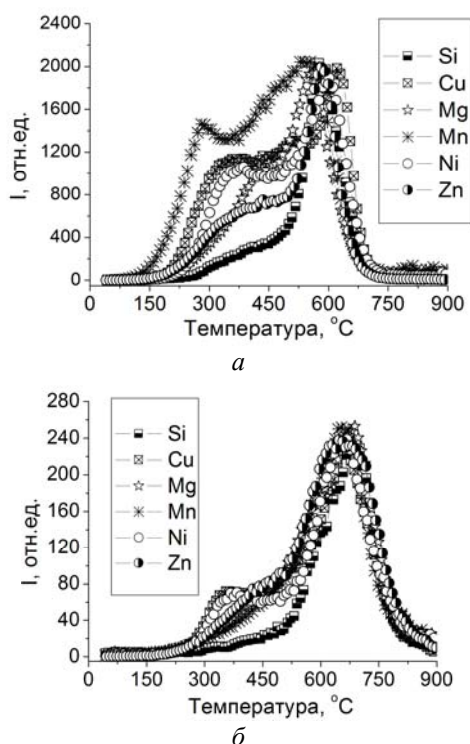


Рис. 6. Термограммы выделения бензола (а) и метана (б) при пиролизе ПФМС, адсорбированного на кремнеземных нанокompозитах M_xO_y/SiO_2 . Термограммы нормированы по $T_{\text{макс}}$

Разложение термограмм на симметричные компоненты предполагает второй порядок реакции образования бензола. Действительно,

Таблица 3. Эффективные $E_{\text{акт}}$ образования бензола и метана по стадиям пиролиза ПФМС, адсорбированного на кремнеземе (1 серия образцов) и нанокompозитах (2 серия образцов), кДж/моль

Продукт пиролиза	Стадия пиролиза	1 серия образцов, 5 %-40 % ПФМС	2 серия образцов, 30 % ПФМС					
			Si	Cu	Mg	Mn	Ni	Zn
бензол	1-а	232±4.9 %	223	175	215	161	180	206
	1-б	–	–	230	–	205	230	–
	2	266±4.1 %	250	262	243	241	256	250
метан	1-а	247±7.1 %	261	185	250	143	180	210
	1-б	–	–	228	–	205	204	261
	2	281±2.1 %	282	273	280	241	272	287

Во всех реакциях образования молекул бензола и метана из продуктов расщепления связей Si–C необходим источник атомов водорода. В полисилоксанах это могут быть гидроксильные группы или радикал H, образующийся после диссоциации связей C–H.

для образования бензола из фенилсилонильной группы требуется вначале расщепление связи Si–C и затем присоединение атома водорода к свободной вакансии в ароматическом кольце. Используя полученные значения $T_{\text{макс}}$ пиков выделения бензола и метана, мы рассчитали эффективные энергии активации для всех стадий образования бензола и метана по формуле, приведенной в работе [16]:

$$E_{\text{акт}} = \ln \frac{\varphi \cdot Tm}{\ln \varphi} \cdot R \cdot Tm$$

где Tm – $T_{\text{макс}}$, φ – экспериментальная константа. $\varphi = \frac{n \cdot v}{\beta}$, где β – скорость подъема температуры в град/мин; n – порядок реакции; v – частотный фактор, значение которого, по данным работы [17], в первом приближении можно принять равным 10^{13} c^{-1} .

В случае разложения термограммы на три пика, первые два мы отнесли к первой стадии, обозначив как 1-а и 1-б (табл. 3). Действительно, величины энергий активации образования бензола на исходном кремнеземе удовлетворительно соответствуют полученным значениям для пика 1-б. Та же картина наблюдается и для метана. В целом эффективные энергии активации образования бензола и метана снижаются на 30–60 кДж/моль в присутствии наночастиц оксидов использованных металлов.

Выделение воды при пиролизе образцов кремнезема А-380 с адсорбированным ПФМС происходит во всем интервале температур от 50 до 700 °C. В этой области температур для всех образцов наблюдается максимум выделения воды. Как видно из рис. 7 б, с

низму с образованием фенильных и метильных радикалов, в результате рекомбинации которых и происходит образование толуола. Появление толуола видно в масс-спектрах всех без исключения образцов при интенсивности ионного тока менее 10 % от интенсивности ионного тока бензола в $T_{\text{макс}}$.

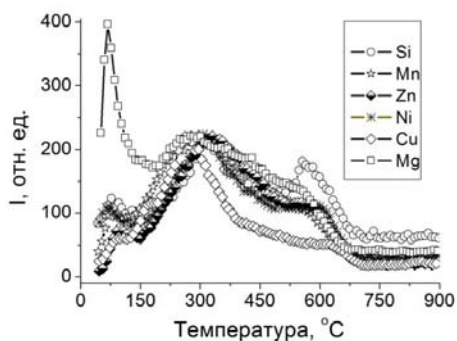


Рис. 8. Термограммы выделения воды при пиролизе ПФМС, адсорбированного на кремнеземных нанокompозитах M_xO_y/SiO_2

Интересно и важно появление в масс-спектрах пика m/z 75. Интенсивность его на термограммах составляет 4–10 % от интенсивности выделения бензола в $T_{\text{макс}}$. Мы отнесли этот ион к образованию триметилсиланола $(CH_3)_3SiOH$ (рис. 9). Промышленный ПФМС, который использован в работе, содержит концевые триметилсилильные группы для повышения термостойкости полимера. Триметилсиланол образуется в результате частичной деполимеризации ПФМС при деструкции по закону концевых групп. Такой пик m/z 75 наблюдался в области 300 °C для всех исследованных образцов.

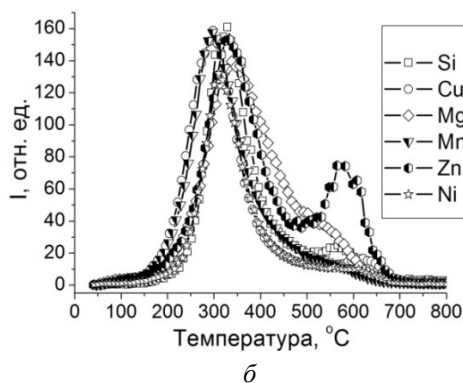
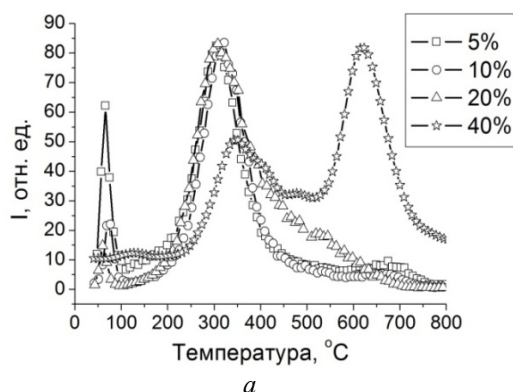
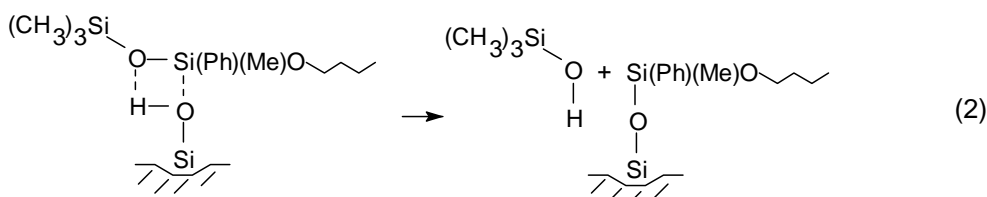


Рис. 9. Термограммы выделения триметилсиланола (m/z 75) при пиролизе ПФМС, адсорбированного на кремнеземе А-380, с различным содержанием полимера (а) и на кремнеземных нанокompозитах M_xO_y/SiO_2 с 30 масс. % ПФМС (б). Термограммы нормированы по максимальной интенсивности выделения m/z 75

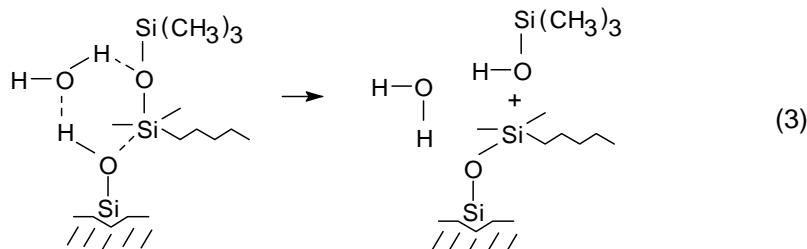
Реакция образования триметилсиланола может быть представлена схемой:



Если в реакции принимают участие силанольные группы поверхности кремнезема, результатом будет хемосорбция ПФМС. Когда в реакции участвуют силанольные группы, образующиеся при высокотемпературном гидролизе метильных и фенильных групп ПФМС, будет происходить сшивка полисилоксановых цепей. С увеличением содержания полимера в

образцах на термограмме наблюдается рост высокотемпературного плеча пика, которое в образце с 40 % полимера формирует в отдельный пик в области 600 °C. С увеличением содержания полимера общее количество концевых триметилсилильных групп возрастает, что и наблюдается в высокотемпературной области.

Интересным является образование первого узкого пика выделения триметилсиланола при пиролизе образцов с 5–20 % ПФМС (рис. 9 а). Интенсивность этого пика увеличивается с уменьшением содержания ПФМС, что вероятно обусловлено увеличением содержания воды



В кремнеземных нанокompозитах также наблюдается максимум выделения триметилсиланола в области 300 °С. При этом, в отдельных случаях, отмечается частичное влияние оксидов металлов. Наибольшее влияние наблюдается в нанокompозите $\text{Zn}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, у которого образуется второй максимум в области 600 °С (рис. 9 б).

Кроме рассмотренных ионов, в присутствии оксидов металлов наблюдается образование ионов с массой m/z более 100 и интенсивностью 1–4 % от интенсивности ионного тока бензола при $T_{\text{макс}}$. Выделение незначительного количества этих продуктов происходит в интервале температур 350–800 °С. Можно предположить, что в области выше 500 °С формируются алкилбензолы различной природы, а в области 350–500 °С образуются ароматические соединения с включением атомов кислорода.

Полученные результаты позволяют предположительно описать процессы термических превращений адсорбированного ПФМС в условиях высокого вакуума в масс-спектрометре следующим образом. При достаточном количестве адсорбированной воды, в первую очередь, с повышением температуры до 100 °С, происходит хемосорбция ПФМС по концевым силоксановым группам с отщеплением триметилсиланолов (реакция 3). С дальнейшим повышением температуры начинается гидролитическая деструкция связей Si–C с образованием бензола и силанольных групп в основной цепи полисилоксана (реакция 1), реакция концевых силоксановых групп с образовавшимися силанолами основной цепи полисилоксана и выделением триметилсила-

нола (реакция 2). Один из возможных реакционных путей может быть реализован путем формирования шестицентрового активированного комплекса при гидролизе концевой силоксановой связи по схеме:

нола (реакция 2). Со сдвигом на ~ 50 °С начинается выделение метана вследствие гидролитического термолитического метилсилильных групп у поверхности кремнеземной матрицы. Образующиеся силанольные группы основной цепи полимера могут вступать в реакцию конденсации как с силанольными группами поверхности, так и между собой. При этом происходит сшивка полимерных цепей адсорбированного ПФМС и формирование нового кремнеземного каркаса связанного с поверхностью кремнезема силоксановыми связями. Присутствие на поверхности кремнезема оксидов металлов сдвигает оптимальную температуру этих реакций в низкотемпературную область, снижая энергию активации образования бензола и метана на 30–60 кДж/моль. Рассмотренные процессы, протекающие с участием силанольных групп поверхности кремнезема и активных центров наночастиц оксидов металлов, составляют основную часть первого этапа термических превращений адсорбированного ПФМС. Источником атомов водорода для образования бензола и метана на этой стадии является вода, адсорбированная на поверхности с $T_{\text{макс}}$ в области 300 °С, и вода, образующаяся в результате поликонденсации силанольных групп.

С повышением температуры пиролиза образцов до 400–500 °С адсорбированные полисилоксановые цепи теряют изначальную подвижность и формируют достаточно жесткую сшитую полифенилметилсилоксановую структуру. На второй стадии пиролиза происходит гомолитическое расщепление части связей Si–C с образованием фенильных и метильных радикалов, рекомбинация которых

приводит к образованию и выделению толуола. В этих условиях источником водорода может быть и диссоциация связей С–Н. Расщепление этих связей является источником атомов водорода для образования бензола и метана по радикальному механизму и источником накопления углерода в системе. После пиролиза образцы имеют черный цвет. Однако, основными процессами на второй стадии деструкции адсорбированного ПФМС до 700 °С является все же высокотемпературный гидролиз связей Si–C и поликонденсационные процессы образования силоксановых связей. Это согласуется с описанием термических превращений в индивидуальных полиорганосилоксанах [2].

ВЫВОДЫ

Предложена модель двух стадий термического превращения адсорбированного ПФМС: На первой стадии реакции протекают с участием активных центров поверхности кремнеземного материала, на второй стадии –

между силоксановыми цепочками полимера. Адсорбированный ПФМС способствует удерживанию воды на кремнеземе, которая принимает участие в гетеролитической деструкции связей Si–C, являющейся основным процессом в образовании бензола и метана в широком интервале температур. Хемосорбция ПФМС протекает по концевым группам полисилоксановой цепи с выделением триметилсилола. Гомолитический распад связей Si–C осуществляется в значительно меньшей степени и способствует образованию толуола при рекомбинации метильных и фенильных радикалов, а также продуктов с более высокой молекулярной массой. Оксиды металлов в кремнеземной матрице наибольшее влияние оказывают на гетеролитическую деструкцию связей Si–C на первой стадии пиролиза ПФМС. Вместе с тем, наблюдается также специфическое влияние металлов на образование летучих продуктов деструкции с массой ионов m/z более 100.

Термічна деструкція поліфенілметилсилоксану на поверхні кремнезему і нанокompозитів M_xO_y/SiO_2

Богатырев В.М., Покровский В.О., Мисчанчук Б.Г.

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, vbogat@ukr.net*

Методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії досліджено термічні перетворення поліфенілметилсилоксану (ПФМС), адсорбованого на поверхні кремнеземних матеріалів. Вивчено зразки пірогенного кремнезему з вмістом ПФМС 5–40 мас. % до маси SiO_2 і зразки нанокompозитів M_xO_y/SiO_2 (M – Cu, Mg, Mn, Ni і Zn) з вмістом ПФМС 30 мас. %. Показано, що термічна деструкція відбувається з утворенням бензолу, метану, триметилсилола, води, толуолу і слідових кількостей сполук з масою іонів m/z понад 100. Розглянуто вплив оксидів металів на утворення продуктів реакції, особливості термодесорбції води та участі її в досліджуваних процесах.

Thermal degradation of polyphenylmethylsiloxane on surfaces of silica and nanocomposites M_xO_y/SiO_2

Bogatyrov V.M., Pokrovskiy V.A., Mischanchuk B.G.

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Science of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, vbogat@ukr.net*

Temperature-programmed desorption mass spectrometry has been used for investigation of thermal transformations of polyphenylmethylsiloxane (PPMS) adsorbed on the surface of silica-based materials. Pyrogenic silica samples containing PPMS in amount 5–40 wt. % with respect to SiO_2 mass and

nanocomposite samples M_xO_y/SiO_2 ($M - Cu, Mg, Mn, Ni$ and Zn) with PPMS amount 30 wt. % were studied. It has been shown that thermal destruction is accompanied by formation of benzene, methane, trimethylsilanol, water, toluene and trace amounts of compounds with masses of ions m/z more than 100. Effect of metal oxides on reaction products has been discussed as well as specific features of thermal desorption of water and its participation in surface reactions.

Keywords: mass spectrometry, temperature-programmed desorption, polyphenylmethylsiloxane, thermal degradation, silica, silica surface

ЛИТЕРАТУРА

1. *Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С.* Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. – Москва: Химия, 1975. – 296 с.
2. *Харитонов Н.П., Островский В.В.* Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. – Ленинград: Наука, 1982. – 208 с.
3. *Брык М. Т.* Деструкция наполненных полимеров. – Москва: Химия, 1989. – 192 с.
4. *Молотова В.А.* Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. – Москва: Химия, 1978. – 112 с.
5. *Харитонов Н.П., Кротиков В.А., Худобин Ю.И. и др.* Органосиликатные материалы, их свойства и технология применения. – Ленинград: Наука, 1979. – 202 с.
6. *Cai L., Xing J., Dong L., Wu C.* Application of polyphenylmethylsiloxane coated fiber for solid-phase microextraction combined with microwave-assisted extraction for the determination of organochlorine pesticides in Chinese teas // *J. Chromatogr. A.* – 2003. – V. 1015, N 1–2. – P. 11–21.
7. *Chukhlanov V. Yu., Ionova M.* Modification of one-component polyurethane by organosilicone // *Am. J. Polym. Sci.* – 2012. – V. 2, N 5. – P. 129–134.
8. *Narisawa M.* Silicone resin applications for ceramic precursors and composites // *Materials.* – 2010. – V. 3. – P. 3518–3536.
9. *Kolár F., Machovič V., Svítlová J.* Cobalt-containing silicon oxycarbide glasses derived from poly[methyl(phenyl)siloxane and cobalt phthalate // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2006. – V. 352. – P. 2892–2896.
10. *Idesaki A., Colombo P.* Synthesis of a Ni-containing porous SiOC material from polyphenylmethylsiloxane by a direct foaming technique // *Adv. Eng. Mater.* – 2012. – V. 14, N 12. – P. 1116–1122.
11. *Borysenko M.V., Bogatyrov V.M., Dyachenko A.G. et al.* Effect of chemical modification of silica surface with metal oxides on the thermal properties of adsorbed polydimethylsiloxane // *Chemistry, Physics and Technology of Surfaces, Interdepartmental Digest, Iss. 7–8.* – Kyiv: KM Akademiya, 2002. – P. 11–18.
12. *Богатырев В.М., Гаевая М.В., Чуйко А.А.* ИК спектроскопическое исследование термоокислительной деструкции триметилсилилированного кремнезема, модифицированного ацетилацетонатом железа(III) // *Сб. Химия, физика и технология поверхности.* – Вып. 11–12. – Киев: Наукова думка, 2006. – С. 254–260.
13. *Богатырев В.М., Галабурда М.В., Покровский В.А. и др.* Влияние наночастиц оксида железа на термическую деструкцию адсорбированного на кремнеземе полиметилфенилсилоксана // *Сб. Поверхность.* – Вып. 1 (16). – Киев: Наукова думка, 2009. – С. 234–242.
14. *Богатырев В.М., Борисенко Л.И., Оранская Е.И. и др.* Нанокомпозиты M_xO_y/SiO_2 на основе ацетатов Ni, Mn, Cu, Zn, Mg // *Сб. Химия, физика и технология поверхности.* – Вып. 15. – Киев: Наукова думка, 2009. – С. 294–302.
15. *Покровский В.А., Чуйко А.А.* Температурно-программированная масс-спектрометрия и особенности неизотермической кинетики химических реакций на поверхности дисперсных твердых тел // *Химия поверхности кремнезема* Под. ред. А.А. Чуйко. – Киев, 2001. – Т. 1, Ч. 2. – С. 79–115.
16. *Ищенко О.В.* Мас-спектрометрия. – Київ: Київський університет, 1998. – 45 с.
17. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл – газ. – Москва: Мир, 1981. – 539 с.
18. *Богатырев В.М., Борисенко Л.И., Оранская Е.И. и др.* Влияние условий синтеза на структурные характеристики оксидных

- нанокomпозитов NiO/SiO₂ // Сб. Поверхность. – Вып. 2 (17). – Киев: Наукова думка, 2010. – С. 178–189.
19. Андрианов К.А., Котов В.М., Коваленко В.Я. О пиролизе метилфенилдиxлорсилана // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1973. – № 2. – С. 359–365.
20. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – Москва: Химия, 1991. – 260 с.
21. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces // Adv. Colloid Interface Sci. – 2005. – V. 118. – P. 125–173.
22. Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. – Киев: Наукова думка, 2009. – 694 с.
23. Богатырев В.М., Оранская Е.И., Гунько В.М. и др. Влияние содержания металлов на структурные характеристики неорганических нанокomпозитов M_xO_y/SiO₂ и C/M_xO_y/SiO₂ // Химия, физика и технология поверхности. – 2011. – Т. 2, № 2. – С. 135–146.

Поступила 17.07.2013, принята 13.09.2013