



УДК 547.1'128:620.22-022.53

Гидротермостабильность и объемные свойства мезопористых органо-неорганических композитных материалов на основе MCM-41 по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и рентгеноструктурного анализа

Карпов С.И., Беланова Н.А., Крижановская О.О., Недосекина И.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Roessner F.

Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany

Inayat A.

University, Erlangen, Germany

Поступила в редакцию 10.10.2012 г.

Аннотация

На основе данных низкотемпературной адсорбции/десорбции азота рассмотрено изменение поверхностных свойств, пористости мезопористых материалов на основе MCM-41 при силилировании триметилхлорсиланом, диметоксидиметилсиланом, триметоксиоктилсиланом, дихлорометилфенилсиланом. Степень прививки и объемные свойства материала, варьируются при изменении температуры кондиционирования, силилирования и концентрации модификатора. На основе данных рентгеноструктурного анализа отмечены значительные структурные изменения MCM-41 после гидротермальной обработки, указывающие на нарушение гексагональной структуры мезопор. В отличие от исходного MCM-41, гидротермальное воздействие на мезопористые композиты способствует увеличению стабильности силикатной матрицы.

Ключевые слова: MCM-41, мезопористые композиты, силилирование, гидротермостабильность

The processes of silylation of MCM-41 using trimethylchlorosilane, dimetoxymethylsilane, trimethoxyoctylsilane, and dichloromethylphenylsilane are studied. Based on the data of the low-temperature nitrogen adsorption/desorption the surface properties, the porosity of high ordered mesoporous materials is considered. It is noted that the degree of grafting and, consequently, the pore size, as well as other bulk material properties vary with conditioning of temperature and modifying agent concentration. X-ray diffraction data indicates significant structural changes of MCM-41 after hydrothermal treatment. The partial destruction of the hexagonal structure of mesoporous materials takes place. Hydrothermal treatment of mesoporous composites based on MCM-41 does not change the structure of the silica matrix. Silylation of mesoporous silica results in higher stability of matrix of MCM-41 analogues.

Keywords: MCM-41, mesoporous composites, silylation, hydrothermal stability

Введение

Значительный интерес к высокоупорядоченным материалам типа MCM-41 обусловлен их уникальными объемными и поверхностными свойствами [1]. Мезопористые материалы, а также композиты на их основе применяются в катализе,

в качестве сенсоров, в полупроводниковых материалах и др. Большие значения площади поверхности мезопористых материалов (более 1000 м²/г), объем пор, а также узкое распределением пор демонстрируют возможность использования их как сорбентов с высокой сорбционной емкостью. Модификация материалов на основе силикатов путем прививки активных групп – доминирующее направление в синтезе материалов, обладающих способностью к хроматографическому разделению веществ [2-4]. Органически модифицированные силикаты широко применяются в различных областях технологии как сорбенты, самоорганизующиеся монослои, наполнители хроматографических колонок, фильтры и др. [5]. Образцы с полярными группами (амино-, сульфо-, циано-) обладают свойствами, аналогичными синтетическим смолам, хорошо зарекомендовавшими себя в области хроматографического разделения. Стабильность указанных композитов при высоких температурах, особенно значима для их использования в качестве селективных сорбентов, эффективных, специфичных катализаторов. Органо-функциональные мезопористые материалы сохраняют свою структуру и стабильны при 250-400°C [6].

Сорбционные свойства МСМ-41 продемонстрированы на примере аминокислот, токоферолов и других физиологически активных веществ [7, 8]. Однако остаются сложности в понимании механизмов закрепления (удерживания) сорбатов. Наличие значительного количества силанольных групп на поверхности МСМ-41 с одной стороны позволяет управлять процессом поверхностной модификации высокоупорядоченных мезопористых материалов [6], а с другой приводит к возможности адсорбции воды на его поверхности [9, 10]. Молекулы воды могут способствовать разрушению матрицы высокоупорядоченного материала, особенно в условиях гидротермальной обработки [11]. Как было показано в работе [11], поверхностная прививка триметилсилана способствует экранированию силикатной матрицы и сохранению структуры неорганического материала при воздействии агрессивных сред. Применение таких сорбентов для экстракции веществ из водно-органических смесей при варьировании рН предполагает изучение поверхностных и объемных свойств, устойчивости матрицы к гидротермальному воздействию.

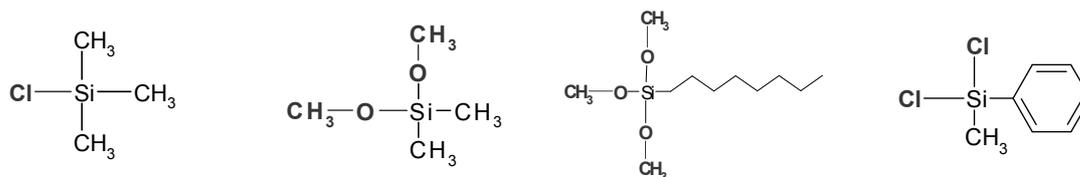
Целью данной работы является изучение термо- и гидротермостабильности органо-неорганических композитов на основе МСМ-41 по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, рентгеноструктурного анализа.

Влияние природы силилирующих агентов, а также условия модификации на поверхностные и объемные свойства, а также гидротермостабильность модифицированных кремнеземов мало изучена. В настоящей работе рассмотрено изменение термостабильности при силилировании моно-, дихлоро-, а также диметоксипроизводными органосиланов: хлоротриметилсиланом, диметоксидиметилсиланом и дихлорометилфенилсиланом.

Эксперимент

Модификация материала МСМ-41 органосиланами

Исходными образцами являлись мезопористый материал типа МСМ-41 («Sud-Chemie», Германия). Предварительно проводили кальцинирование мезопористого материала, как описано Брантоном П. с соавт. [12], при 540°C в течение 1 часа. Силилирующими агентами в настоящей работе являлись:



триметилхлорсилан
(TMXS,
Aldrich)

диметоксидиметил-
силан (ДМОДМС,
Aldrich)

триметоксиоктил-
силан (OTMOC,
Aldrich)

дихлорометил-
фенилсилан
(DXMPC, Aldrich)

Модификацию мезопористого материала осуществляли по схемам (1 - 2). Полученные образцы обозначены как MMet (схема 1), MDC (X=Cl, R2=phenyl, R3= -CH₃), MC2 (X=-OCH₃, R2=R3= -CH₃) и MC8 (X=R2=-OCH₃, R3= -C₈H₁₇) (схема 2).

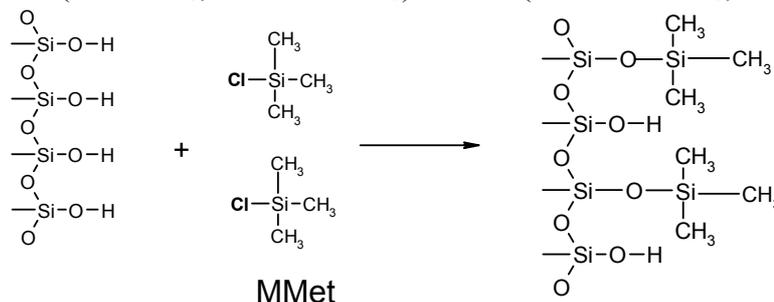


Схема 1

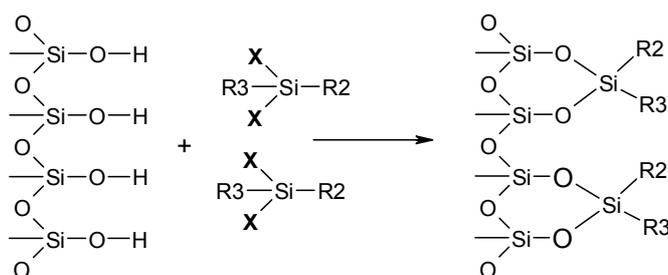


Схема 2

Гидротермальная обработка

Гидротермальная обработка была выполнена согласно методике, представленной в работе [8]. Образец массой 0,75 г был диспергирован в 60 мл деионизованной воды. Смесь термостатировали в автоклаве при 95°C в течение 18 часов. После фильтрации и последовательного промывания водой и этанолом образец был высушен под вакуумом.

Низкотемпературная адсорбция/десорбция азота

Изотермы адсорбции/десорбции азота были измерены при температуре жидкого азота (77 К) с помощью анализатора Quantachrome Quadrasorb SI. Образцы были кондиционированы при 373 К под вакуумом в течение 12 часов непосредственно перед измерениями.

Рентгеноструктурный анализ

Спектры рентгеновской дифракции регистрировались с помощью дифрактометра ARL XTRA применяя Cu K α излучение (λ = 1.54056 Å°).

Обсуждение результатов

Модификация поверхности

Для регулирования степени прививки органосиланов предварительно был проведен расчет количества силилирующего агента, с учетом поверхностной

плотности силанольных групп МСМ-41. В работе [14] отмечено, что число Si-OH групп на единицу поверхности мезопористого МСМ-41 составляет 2,5-3,0 OH групп/нм², что значительно меньше, чем на поверхности силикагеля (5,0-8,0 OH групп/нм²). Знание поверхностной плотности силанольных групп и величины удельной площади поверхности материала на основе данных адсорбции азота (изотерма ВЕТ), позволило оценивать удельное количество OH-групп, способных участвовать в реакциях силилирования. Для силикагеля, с площадью поверхности 360 м²/г удельная плотность OH-групп может составлять 2,9-4,6 ммоль/г. Для используемых нами образцов МСМ-41 площадь поверхности по данным адсорбции азота составила 1000-1250 м²/г, что соответствует 5-6 ммоль/г OH-групп. Таким образом, можно полагать, что для проведения поверхностной прививки с наибольшей степенью силилирования МСМ-41 необходимо эквивалентное количество силилирующего агента в пересчете на удельную плотность поверхностных свободных силанольных групп.

В работе [14] по данным ИК-спектроскопии было показано, что силанольные группы не могут быть полностью замещены силилирующим агентом, так как после прививки органического модификатора полосы в области 3200-3600 см⁻¹ все еще присутствуют. Можно полагать, что SiOH группы, связанные водородными связями остаются недоступными для силилирования. При этом, удельная плотность OH групп, участвующих в прививке органосиланов составляет 0,7 OH групп/нм², что соответствует количеству свободных SiOH групп на поверхности мезопористого материала. Остальные силанольные группы, стабилизированные водородными связями (1,8-2,3/нм²), не способны участвовать в модификации.

Характеристика объемных и поверхностных свойств методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота

Для описания структурных особенностей неорганических адсорбентов часто используется метод регистрации изотерм низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Вид изотерм, а также применение математических моделей [16, 17] для описания адсорбционных равновесий позволяет изучать пористость материалов, рассчитывать площадь поверхности, объем, диаметр пор. Площади поверхности были вычислены, используя модель ВЕТ [18]. Объемы поры были рассчитаны при относительном давлении 0,994, принимая полное поверхностное насыщение азотом. Распределение пор по размеру было оценено, используя модель ВЖ [17]. На рис. 1-2 представлены изотермы адсорбции/десорбции азота и кривые распределения пор по размеру для образцов МСМ-41 до и после силилирования. Для всех модифицированных образцов характерны изотермы IV типа по классификации IUPAC (типичные для высокоупорядоченных мезопористых материалов с гексагональной структурой типа МСМ-41). Данный факт указывает на то, что структурные особенности материалов на основе МСМ-41 не были повреждены во время силилирования. Для модифицированных образцов, по сравнению с исходным МСМ-41, наблюдается снижение интенсивности «адсорбционных порогов» в области низких значений относительных давлений. Резкое увеличение количества адсорбированного азота при относительном давлении 0,3 может быть отмечено для исходного МСМ-41. Указанный подъем происходит из-за капиллярной конденсации азота в объеме пор мезопористого материала. Относительные давления конденсации азота в силилированных образцах несколько ниже и составляют от 0,17 до 0,25. Подъемы, характеризующие капиллярную конденсацию, для силилированных образцов не имеют резкого подъема как на изотерме исходного МСМ-41. Гистерезис типа Н3 может наблюдаться для всех образцов выше относительных давлений 0,42, который как отмечено в работе [15], соответствует капиллярной конденсации азота в

межчастичном пространстве и/или некоторых фаз примеси, таких как щелевидные мезоструктуры, часто получаемые темплатным синтезом.

Поверхностные свойства, а также изменение пористости мезопористых материалов можно видеть по кривым распределения пор по размерам. Очевидно, что в ходе поверхностной модификации органосиланами стоит ожидать снижения количества адсорбированного азота и уменьшения размера пор (рис. 1, 2). Из рисунка 2 видно, что уменьшение в диаметре пор после силилирования составляет приблизительно 0,50 нм для МС2 и ММет и 0,8-1,0 нм для МС8 и МДС. Максимум распределения пор наблюдается при 3,4 нм. Более значительное снижение диаметра пор может быть связано с увеличением степени силилирования. В нашем случае изменения в поверхностных свойствах могут быть обусловлены варьированием природы силилирующего агента. Более значительное падение диаметра пор отмечается для наименее объемных диметил- и триметилсиланов. Для более объемных модификаторов (оксил-, фенилпроизводных) диаметр пор по сравнению с исходным МСМ-41 снижается в меньшей степени. Можно полагать, что меньший размер органосилана позволяет достигать более высокой степени прививки. С ростом же длины органосилана снижается доступность силанольных групп и, как следствие, размер пор, рассчитанный на основе данных адсорбции азота по изотермам ВЕТ, имеет более высокие значения.

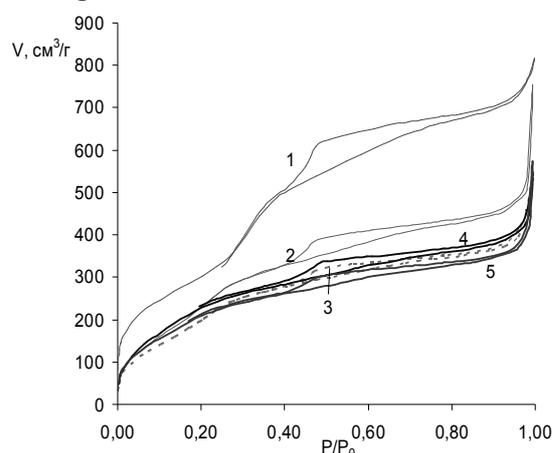


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной (77 К) адсорбции/десорбции азота для 1 - МСМ-41, 2 - МС2, 3 - ММет, 4 - МС8, 5 - МДС

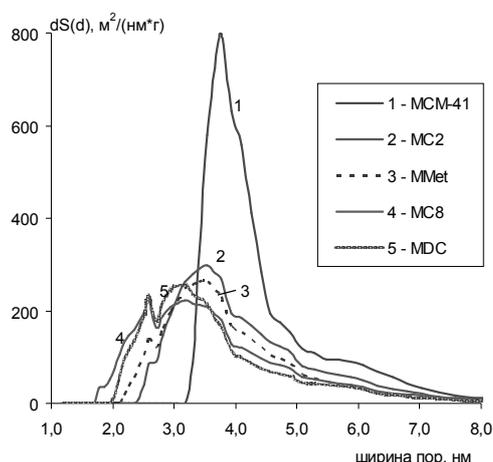


Рис. 2. Кривые распределения пор по размеру для 1 - МСМ-41, 2 - МС2, 3 - ММет, 4 - МС8, 5 - МДС

Структурные параметры силилированных мезопористых материалов (ММет, МС2, МС8, МДС), представлены в таблице 1. Размер пор, площадь поверхности и объем пор также уменьшаются в ходе модификации. Площадь поверхности, рассчитанная на основе изотерм ВЕТ, мало меняется при силилировании триметилхлорсиланом (ТМХС), (1100 м²/г для МСМ-41 и 1075 м²/г для ММет - мезопористого материала силилированного ТМХС).

Более значительное уменьшение площади по ВЕТ наблюдается при модификации диметоксидиметилсиланом (ДМОМС) – МС2 (до 900 м²/г), при прививке октилтриметоксисилана (ОТМОС) - МС8 (до 950 м²/г) и при силилировании дихлорометилфенилсиланом (ДХМФС) - МДС (до 890 м²/г). Как видно наибольшее снижение площади поверхности достигается при модифицировании ДХМФС, способным экранировать поверхности силикатной основы мезопористого материала, а наименьшее для ТМХС.

Таблица 1. Характеристика адсорбентов на основе MCM-41 с соответствующей площадью поверхности, рассчитанной по данным адсорбции-десорбции азота [16, 17]

Параметр	MCM-41	MC2	MMet	MC8	MDC
Площадь поверхности MultiPoint BET, м ² /г	1100	895	1075	950	890
Общий объем пор с диаметром пор менее 0.35 при P/P ₀ =0.994, см ³ /г	1.26	0.79	0.96	0.85	0.89
Средний диаметр пор, нм	4.5	3.5	3.55	3.6	4.0

Объем пор при силилировании варьируется в достаточно широких пределах: от 1,26 см³/г для MCM-41 до 0,957 см³/г для MMet; 0,90 см³/г для MDC; 0,85 см³/г для MC8; 0,79 см³/г для MC2. В данном случае можно констатировать, что наименьшее снижение объема пор отмечается для MMet. Более значительное снижение отмечено для MC2. В данном случае можно полагать, что имеет место более значительное закрепление модификатора. Силилирование диметоксиорганосиланами протекает с участием двух силанольных групп, как это было показано по данным ЯМР спектроскопии [18]. Аналогично площади поверхности и объему пор снижается и величина среднего диаметра пор: от 4,5 для MCM-41 до 4,0 для MDC и до 3,5 нм для MMet, MC8 и MC2.

Изучение структуры композитных материалов по данным рентгеноструктурного анализа

Структурные изменения MCM-41 и композитов на его основе, были изучены методом рентгеноструктурного анализа. На дифрактограмме образца MCM-41 присутствует пик большой интенсивности с рефлексом (пиком отражения) (100) с двумя маленькими пиками при 4,0 (110), 4,4 (200), характеризующие гексагональную структуру мезопор материала MCM-41. После того, как темплат, на основе которого синтезируется данный мезопористый материал, удален прокаливанием, как отмечено в работе [14], дифракция с интенсивностью пика (100) немного увеличивается, в то время как положение пика смещается в низко-угловую область. Это указывает, что кальцинирование приводит к большей упорядоченности структуры MCM-41 и небольшому сжатию в размере пор из-за уплотнения групп SiOH.

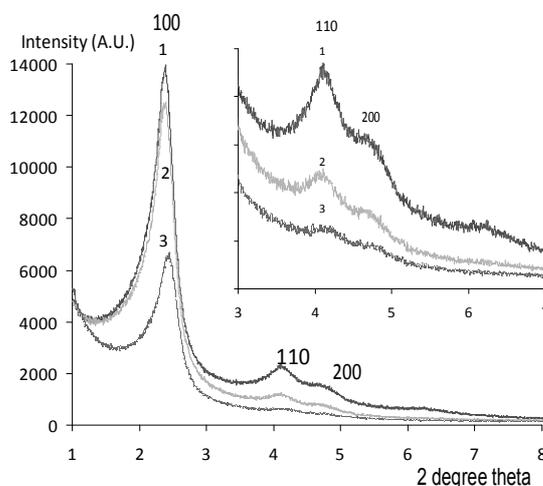


Рис. 3. Твердофазные рентгеновские дифрактограммы мезопористых материалов MCM-41 (1), MC2 (2), MDC (3)

Как отмечено Жао с соавт. [14], если при пробоподготовке или модификации, не меняется структура высокоупорядоченного материала, то и площадь поверхности, и полный объем поры не претерпевают существенных изменений, что следует из данных низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, и рентгеноструктурного анализа. Однако, интенсивность рефлексов (100) при рентгеноструктурном анализе (рис. 3) может уменьшаться, внутренний объем пор при этом снижается (как показывают данные адсорбции азота). Силилирование приводит к общему уменьшению площади поверхности, полный объем пор, средний размер пор (табл. 1).

Данные рентгеноструктурного анализа показывают снижение интенсивности рефлексов для пиков 2,4 (100), 4,0 (110), 4,4 (200) (рис. 3). Снижение интенсивности пиков обусловлено прививкой органического слоя модификатора и общим уменьшением интенсивности рентгеновской дифракции. Сравнение данных адсорбции азота и рентгеноструктурного анализа указывают на то, что падение рентгеновских рефлексов обусловлено наличием метильных или метилфенилсилильных групп. В большей степени такое падение характерно для материала силилированного ДХМФС (MDC) и в меньшей ДМОДМС (MC2).

Влияние гидротермальной обработки на структуру и объемные свойства композитов на основе МСМ-41

Гидротермальный тест был выполнен согласно методике, представленной в работе [14]. Очевидно, что воздействие молекул воды может приводить к разрушению стенок пор упорядоченного материала. Подобный эффект уже был продемонстрирован в работе [11]. Однако поверхностное силилирование может приводить к увеличению термостабильности, что было отмечено при прививке триметилсилана [11].

Структурные параметры и их изменение после гидротермальной обработки, изучены с использованием данных низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, и приведены в табл. 2. Гидротермальная обработка МСМ-41 приводит к значительным структурным изменениям мезопористого материала. Как видно из рис. 4, после гидротермального воздействия (МСМh) изотерма исходного МСМ-41 (IV тип по классификации IUPAC), изменяется, приобретая вид изотермы III типа. Крутой адсорбционный подъем в области относительных давлений 0,2-0,4 исчезает, и появляется петля гистерезиса, которая является признаком уменьшения степени упорядоченности структуры. В результате расчетов кривых распределения размера поры по адсорбционным ветвям изотерм адсорбции/десорбции азота по уравнениям ВЖН [17] (рис. 5) отмечено расширение кривых распределения с появлением максимума для пор с размером 6-10 нм. Объем пор при этом значительно уменьшается (табл. 2). Отмеченная закономерность указывает на то, что структура мезопористого МСМ-41 претерпевает изменения, а именно происходит повреждение стенок материала посредством гидротермального воздействия. Молекулы воды, адсорбирующиеся на SiOH группах, вызывают гидролиз соседних связей Si-O-Si, приводящих к разрушению упорядоченной гексагональной структуры.

Изотермы же силилированных материалов до и после гидротермальной обработки принципиально не меняются (рис. 4). Это указывает на то, что прививка органосиланов (MC2, MC8, MMet, MDC) может значительно повысить гидротермальную стабильность мезопористых кремнезёмов. Силанольные группы связываются, и увеличивается гидрофобность поверхности. Повышенная гидрофобность поверхности связана с уменьшением плотности силанольных групп, что препятствует адсорбции воды. Это, защищает связи Si-O-Si от гидролиза. Таким образом, существенно увеличивается гидротермальная стабильность.

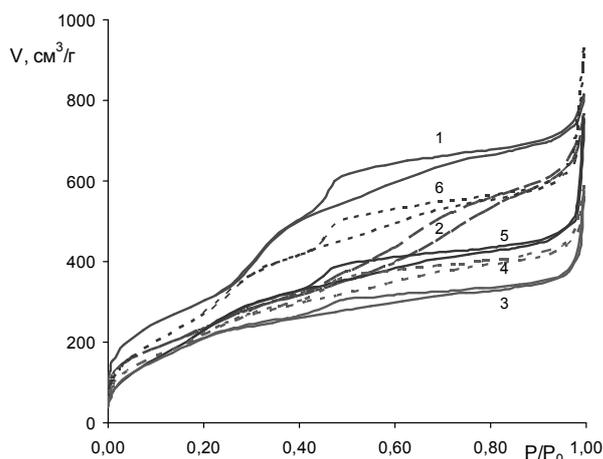


Рис. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота мезопористыми материалами МСМ-41 (1, 2), МДС (3, 4), МС2 (5, 6) до (сплошные линии 1, 3, 5) и после (пунктирные линии 2, 4, 6) гидротермальной обработки с индексами „h“

Таблица 2. Характеристика адсорбентов на основе МСМ-41 до и после гидротермальной обработки

Параметр	МСМ-41	МСМh	МС2	МС2h	МДС	МДСh
Площадь поверхности MultiPoint ВЕТ, м ² /г	1100	960	900	1040	890	990
Общий объем пор с диаметром пор менее 0,35 при P/P ₀ =0,994, см ³ /г	1.26	1.19	0.79	1.01	0.89	0.91
Средний диаметр пор, нм	4.5	4.9	3.5	3.9	4.0	3.6

Анализ данных табл. 2 показывает, что для силилированных материалов после гидротермального воздействия площадь поверхности увеличивается от 890 для МДС (МСМ-41 модифицированный ДХМФС) до 990 м²/г для образца МДСh после гидротермальной обработки (табл. 2); и от 900 для МС2 (МСМ-41, модифицированного ДМОМС) до 1040 м²/г для МС2h (табл. 2). Можно полагать, что при гидротермальном воздействии происходит частичная деструкция слоя модификатора и его десорбция из фазы мезопористого материала, в связи, с чем наблюдается рост площади поверхности.

Аналогичные закономерности проявляются и для объема и диаметра пор. Увеличение объема пор при этом для МДС незначительно (0,89 - 0,91 см³/г). Более существенный рост объема пор отмечается для МС2 (0,78 и 1,01 см³/г до и после гидротермальной обработки). В данном случае можно полагать, что модификатор в большей степени экранирует поверхность мезопористой матрицы и обуславливает ее большую устойчивость к воздействию молекул воды при высоких температурах и давлении. Величина среднего диаметра в результате гидротермального воздействия для МСМ-41 увеличивается с 4,5 нм до 4,9 нм, а для МДС снижается от 4,0 до 3,7 нм (рис. 5 и табл. 2).

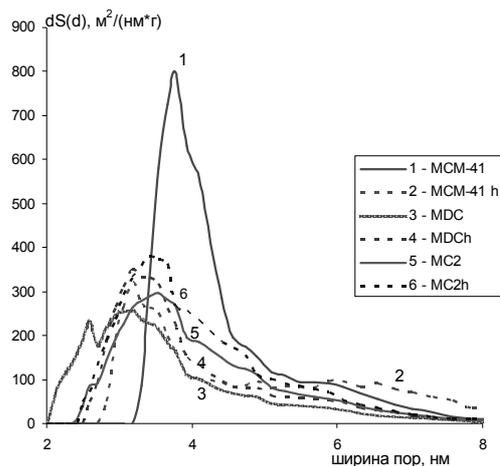


Рис. 5. Кривые распределения пор по размерам для мезопористого материала MCM-41 (1, 2), MDC (3, 4), MC2 (5, 6) до (сплошные линии 1, 3, 5) и после (пунктирные линии 2, 4, 6) гидротермальной обработки с индексами „h“

Отмеченные закономерности по изменению объемных и поверхностных свойств силилированных образцов могут свидетельствовать о том, что структура силилированных мезопористых материалов весьма устойчива и в меньшей степени меняется во время длительной гидротермальной обработки по сравнению с исходным MCM-41. Различия между MC2 и MDC в процессе гидротермального воздействия могут быть вызваны измененными поверхностных свойств, включая уменьшение степени поверхностной прививки органических групп и большей гидрофобностью. Последний факт является достаточно противоречивым, требующим дополнительных изучения гидрофобности материалов с привлечением данных ИК-спектроскопии, термогравиметрии, и других физико-химических методов анализа структуры и свойств высокоупорядоченных органо-неорганических композитов.

Изучение структуры композитных материалов после гидротермальной обработки по данным XRD

Для подтверждения сохранения высокоупорядоченной гексагональной структуры мезопор силилированных образцов до и после гидротермальной обработки были получены дифрактограммы методом рентгеноструктурного анализа. Как и видно из рис. 6, для MCM-41h после гидротермального воздействия заметны значительные структурные изменения, связанные с отсутствием рефлексов при углах 2θ 4.0 (110), 4.4 (200). Данные полностью согласуются с результатами анализа адсорбции/десорбции азота (рис. 4, 5), которые были обсуждены выше и свидетельствуют о значительных структурных изменениях, частичном разрушении силикатной матрицы при воздействии паров воды при высоких давлениях. Силилированные же материалы сохраняют структуру после гидротермального воздействия, рефлексы 4,0 и 4,8 сохраняются на рентгенограммах (рис. 6). Модификация фенилсиланами в большей степени способствует сохранению матрицы высокоупорядоченного материала. Однако для MC2 все же наблюдается снижение их интенсивности. Силилирование диметоксидиметилсиланом недостаточно экранирует матрицу высокоупорядоченного силиката и в жестких условиях обработки при температуре 95°C в автоклаве все же приводит к частичному разрушению стенок силикатной основы мезопористого материала.

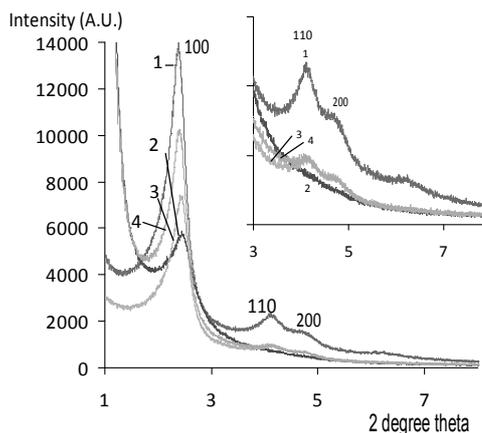


Рис. 6. Твердофазные рентгеновские дифрактограммы мезопористых материалов МСМ-41 (1) и композитов МСМh (2), MDCh (3), MC2h (4) после гидротермальной обработки

Заключение

На основе данных низкотемпературной адсорбции/десорбции азота показано, что при силилировании наблюдается уменьшение диаметра пор составляет приблизительно 0,50 нм для MC2 и MMet и 0,8-1,0 нм для MC8 и MDC. Более значительное снижение диаметра пор может быть связано с более полным силилированием при использовании оптимального соотношения количества модификатора и количества поверхностных силанольных групп. Изменения в поверхностных свойствах обусловлены варьированием природы силилирующего агента. Степень прививки и, как следствие, размер пор, а также другие объемные свойства материала, варьируются при изменении температуры кондиционирования, температуры силилирования и концентрации силилирующего агента.

При силилировании не происходит повреждения гексагональной структуры композитов на основе МСМ-41. Размер пор, площадь поверхности, уменьшаются для в ряду МСМ-41>MMet>MC8>MC2>MDC (1100, 1075, 950, 900 и 890 м²/г соответственно). Наибольшее снижение площади поверхности достигается при модифицировании ДХМФС, способным экранировать поверхности силикатной основы мезопористого материала.

Гидротермальное воздействие на мезопористые материалы на основе МСМ-41 приводит к изменению структуры силикатной матрицы только в случае исходного МСМ-41. Объем пор силиката при этом значительно уменьшается и распределение размера пор расширяется до 6-10 нм; происходит повреждение стенок материала посредством гидротермального воздействия.

Силилирование мезопористого материала МСМ-41 приводит к увеличению стабильности неорганической матрицы. Прививка органосиланов (MC2, MC8, MMet, MDC) значительно повышает гидротермальную стабильность мезопористых композитов.

Для силилированных материалов после гидротермальным воздействием в большей степени отмечается рост объема пор для материала, силилированного диметоксидиметилсиланом (MC2h) после гидротермального воздействия (от 0,785 до 1,014 см³/г). Модификатор (MDCh) в большей степени способствует сохранению поверхностных и объемных свойств композита при гидротермальной обработке.

На основе данных рентгеноструктурного анализа отмечены значительные структурные изменения MCM-41 после гидротермальной обработки, указывающие на нарушение гексагональной структуры мезопор. Силилированные же материалы в большей степени сохраняют структуру. Однако, для MС2 после гидротермального воздействия все же наблюдается относительное снижение интенсивности рефлексов 4,0 и 4,8. Можно полагать, что модификация фенилсиланами в большей степени способствует сохранению матрицы высокоупорядоченного материала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы
Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036.*

Список литературы

- 1 Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E. et al A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – Vol. 114. – P. 10834.
- 2 Gomes D., Buder I., Nunes S. P. Sulfonated Silica-Based Electrolyte Nanocomposite Membranes // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2006. – Vol. 44. – P. 2278-2298.
- 3 Ohyama K., Shirasawa Y., Wada M., Kishikawa N., Ohba Y., Nakashima K., Kuroda N. Investigation of the novel mixed-mode stationary phase for capillary electrochromatography. II. Separation of amino acids and peptides on sulfonated naphthalimido-modified silyl silica gel // Electrophoresis. – 2004, Vol. 25. – P. 3224-3230.
- 4 Wei Y., Wang W., Jin D., Yang D., Tartakovskaya L. Synthesis of Sulfonated Polystyrene–Silica Hybrids and Their Application As Ion Exchange Materials // John Wiley & Sons. – 1997. – P. 1893-1902.
- 5 Vansant E. F.; Van Der Voort P., Vrancken K. C. In Studies in Surface and Catalysis. – 1995. - Vol. 93; Delmon, B.; Yates, J. T., Eds.; Elsevier: Amsterdam, Ch. 8 and 9.
- 6 Borodina E.V., Roessner F., Karpov S.I., Selemenev V.F. Synthesis and characterization of inorganic-organic composite materials with anion-exchange groups based on mesoporous silicates // Nanotechnologies in Russia. – 2010. – Vol.5. P. 808-816.
- 7 Vinu A., Hossain K.Z., Satishkumar G., Sivamurugan V. and Ariga K., Adsorption of amino acid on mesoporous molecular sieves // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2005. – V. 156. – P. 631-636.
- 8 Miyahara M., Vinu A., Hossain K.Z., Nakanishi T., Ariga K. Adsorption study of heme proteins on SBA-15 mesoporous silica with pore-filling models // Thin Solid Films. – 2006. – V. 499, № 1-2. – P. 13-18.
- 9 Llewellyn P. L., Schueth F., Grillet Y., Rouquerol F., Rouquerol J., Unger K. K. Water sorption on Mesoporous Aluminosilicate MCM-41 // Langmuir. – 1995. – Vol. 11. – P. 574.
- 10 R. Gläser, R. Roesky, T. Boger, G. Eigenberger, S. Ernst, J. Weitkamp Probing the Hydrophobic properties of the MCM-41-type materials by the hydrophobicity index // Progress in Zeolite and Microporous Materials. Studies in Surface Science and Catalysis. – 1997. – Vol. 105. – P. 695.
- 11 Yang H., Zhang G., Hong X., Zhu Y. Silylation of mesoporous silica MCM-41 with the mixture of Cl(CH₂)₃SiCl₃ and CH₃SiCl₃: combination of adjustable grafting density and improved hydrothermal stability // Microporous and Mesoporous Materials. – 2004. – Vol. 68. P. 119–125.

12 Branton P.J., Hall P.G., Sing K.S.W.. To probe the unique adsorption characteristics of M41S materials, adsorbates // Adsorption. – 1994. – Vol. 1. – P.77.

13 Beck J. S., Vartuli J. C., Kennedy G. J., Kresge C. T., Roth W. J., and Schramm S. E. Molecular or Supramolecular Templating: Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves // Chem. Mater. – 1994. – Vol. 6. – P. 1816.

14 Zhao X. S., Lu G. Q., Whittaker A. K., Millar G. J., Zhu H. Y. Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA // J. Phys. Chem. B 1997, 101, 6525-6531.

15 Zhao X. S., Lu G. Q. Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study // J. Phys. Chem. B 1998, 102, P. 1556-1561

16 Thommes M., Koehn R., Froeba M. Sorption and pore condensation behavior of nitrogen, argon, and krypton in mesoporous MCM-48 silica materials // Phys. Chem. – 2000. – Vol. 104. – P. 7932.

17 Barrett E.P. Joyner L.G., Halenda P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73. – P. 373.

18 Brunauer S., Emmett P., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // J. Amer. Chem. Soc. – 1938. – Vol. 60. – P. 309.

19 Бородина Е.В. Сорбционно-хроматографическое разделение жирорастворимых биологически активных веществ: автореф. дисс...канд. хим. наук/ Е.В. Бородина. - Воронеж, 2012.- 18 с.

Карпов Сергей Иванович – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел.(473)220-89-32

Рёсснер Франк – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Технической химии Университета им. Карла ф. Осецкого, Ольденбург, Германия

Александра Инят – аспирант, Университет Эрланген-Нюрнберг, Германия

Беланова Наталья Анатольевна – аспирант, Воронежский государственный университет

Крижановская Оксана Олеговна – аспирант, Воронежский государственный университет

Недосекина Ирина Владимировна – студент химического факультета, Воронежский государственный университет

Karpov Sergey I. – the senior lecturer of department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: karsiv@mail.ru

Frank Roessner - Prof. Dr. Dr. h.c.Chemical Technology II Institute of Pure and Applied Chemistry Faculty of Mathematics and Natural Sciences University of Oldenburg, Oldenburg, Germany, email: frank.roessner@uni-oldenburg.de

Inayat A. - postgraduate student, University, Erlangen, Germany

Belanova Natalia A. - postgraduate student, department of Analytical Chemistry, Voronezh State University

Krizhanovskaya Oksana O. - postgraduate student, department of Analytical Chemistry, Voronezh State University

Nedosekina Irina V. - student, department of Analytical Chemistry, Voronezh State University