ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **57, №3, 2004** Химический журнал Армении

УДК 543.54;546.621:533.583

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С. С. АЙРАПЕТЯН, А. А. ТОРГОМЯН, А. О. САРГСЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 I 2004

Рассмотрены вопросы нанесения кремнеземного покрытия на поверхность пористого активного оксида алюминия. Последний был получен термической обработкой гидроксида алюминия производства Донецкого металлургического завода при температуре 500°С в течение 5 *ч*.

Пористые характеристики оксида алюминия до и после нанесения кремнеземного покрытия изучены методом БЭТ на приборе “Accusorb 2300A” (Micromeritics, США). Рассмотрена также возможность модифицирования поверхности полученных систем хлорсиланом (C_8) и применения таких систем в качестве упаковочных материалов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Показано, что кремнеземное покрытие создает благоприятные условия для успешного модифицирования поверхности силанами. Исходя из хроматографических исследований показано, что на основе оксида алюминия путем нанесения кремнеземного покрытия могут быть получены упаковочные материалы для обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Рис. 2, библ. ссылок 10.

Без решения вопросов модифицирования поверхности пористых материалов различными функциональными группами невозможно получение сорбентов и носителей для хроматографии. В настоящее время поиск новых типов пористых сорбентов и носителей для хроматографии и особенно для ВЭЖХ с комплексом заданных свойств остается весьма актуальным.

Возможность ковалентного закрепления органических соединений на поверхности кремнезема преимущественно обусловлена наличием на его поверхности силанольных групп [1-2]. Накопленный большой опыт по модифицированию кремне-

земных поверхностей различными функциональными группами указывает на то, что получение подложек с активными силанольными Si-OH группами на их поверхности является решающим фактором.

В настоящей работе рассмотрены вопросы получения активных силанольных групп на поверхности пористого оксида алюминия. Из литературных источников, посвященных нанесению кремнеземистых покрытий на различные подложки [3-8], следует, что существует ряд способов нанесения кремнеземного покрытия.

Айлер [9] считает, что одной из важных модификаций является поверхность кремнезема, получаемая при его взаимодействии с алюминат-ионами. Существует очень сильное специфическое взаимодействие между оксидами Al_2O_3 и SiO_2, что доказывается чрезвычайно низкой растворимостью алюмосиликатных ионов. Повышенная устойчивость в широкой области pH может расширить практическое применение подобных систем. Известно, что использование чисто кремнеземных и чисто алюмоксидных пористых подложек ограничено узким рабочим интервалом pH. Поэтому применение таких новых композиционных материалов может решить вопросы стабильности в широком диапазоне pH [10].

Обычно перед модифицированием кремнеземные сорбенты подвергаются регидроксилированию с целью восстановления и активации силанольных групп. В ряде случаев в результате регидроксилирования невозможно полностью восстановить и активировать все силанольные группы. Например, когда такие системы являются кристаллическими модификациями SiO_2. С другой стороны, если приходится работать с некремнеземными сорбентами, у которых на поверхности вовсе нет силанольных групп, то без предварительного нанесения кремнеземных покрытий на такие подложки невозможно проводить модифицирование их поверхности группами, ориентированными на силанольные группы. Следовательно, одним из способов быстрого регидроксилирования поверхности как кремнеземного, так и некремнеземного происхождения можно считать нанесение кремнеземного покрытия на поверхность этих систем. Исследование вопросов нанесения кремнеземного покрытия на различные кремнеземные поверхности не входит в цели настоящей работы.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для нанесения на него кремнеземного покрытия использовали оксид алюминия, полученный на основе термической обработки гидроксида алюминия производства Донецкого металлургического завода при температуре 500°С в течение 5 *ч*.

Методика нанесения кремнеземного покрытия на поверхность частиц оксида алюминия заключается в следующем. Порошкообразный гидроксид алюминия после фракционирования водной седиментацией (на фракции 2.0; 3.0; 5.0 *мкм*) отфиль-

тровывали и сушили при 150°С. Седиментацию проводили в стеклянном цилиндре высотой 30 *см*, вместимостью 1000 *см*^{3}. Высота столба суспензии 20 *см*. Фракции отбирали 10-15 раз соответственно через 24, 16, 8 *ч*. Для получения образцов оксида алюминия эти фракции прокаливали при 500°С в течение 5 *ч*. Полученные таким образом образцы оксида алюминия суспендировали при постоянном перемешивании в нагретой до температуры кипения дистиллированной воде. Затем к полученной суспензии медленно добавляли разбавленное жидкое стекло (2 масс. % по SiO_2) с силикатным модулем М (3 (М – мольное отношение SiO_2/Na_2O). При этом количество раствора жидкого стекла выбирали таким образом, чтобы массовое отношение оксида алюминия к диоксиду кремния было примерно 7-8. В процессе добавления раствора жидкого стекла объем исходной суспензии поддерживали постоянным. После введения всего заданного количества раствора жидкого стекла нагревание прекращали, суспензию охлаждали до комнатной температуры, декантировали, промывали на фильтре дистиллированной водой и фильтровали. Полученный порошок высушивали в сушильном шкафу при температуре 250°С и подвергали термообработке при 500°С в муфельной печи в течение 5 *ч*. После такого нанесения кремнеземного покрытия на поверхности оксида алюминия осаждается около 10% SiO_2. Начальный объем пор, измеренный по сорбции паров бензола (V_s = 0.35 *см*^{3}/*г*), уменьшился при этом до 0,24 *см*^{3}/*г*. Остальные параметры пористой структуры определяли на приборе “Accusorb 2300 A” (фирма Micromeritics, США). Удельная поверхность исходного оксида алюминия 116, после нанесения кремнеземного покрытия – 84 *м*^{2}/*г*.

Модифицирование поверхности октилхлорсиланом проводили согласно [1, 2].

Хроматографирование тестовой смеси осуществляли на ВЭЖХ хроматографе фирмы Biotronic BI 8100 с детектором «Spectro Monitor 5000» на фотодиодной матрице (254 *нм*). В качестве мобильной фазы использовали смесь ацетонитрил-вода с объемным соотношением компонентов 40:60; скорость потока элюента 1,0 *мл*/*мин*; давление 75 *бар*. Для хроматографирования использовали колонку размерами 150·4.6 *мм*. Использовали гидроксид алюминия квалификации «ч.д.а»; ацетонитрил, вода, а также тестовая смесь (урацил, фенол, бензол, толуол, нафталин) имели квалификацию «для хроматографии».

Обсуждение результатов

На рис.1 представлены изотермы адсорбции азота на оксиде алюминия до (кр. 1) и после (кр. 2) нанесения кремнеземного слоя на его поверхность (а), а также интегральные кривые распределения пор по размерам для указанных систем (б).

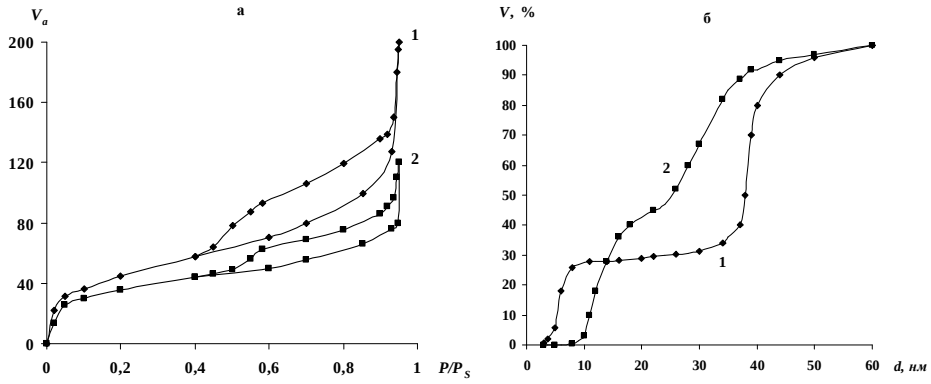

Рис. 1. Изотермы адсорбции (а) азота на оксиде алюминия до (кривая 1) и после (кривая 2) нанесения кремнеземного слоя и интегральные кривые распределения пор по размерам (б) для соответствующих образцов.

Как видно из рисунка, исходный образец оксида алюминия характеризуется бипористой структурой с порами со средними размерами 5 и 39 *нм*. После нанесения кремнеземного покрытия на поверхность оксида алюминия наблюдается уменьшение размеров крупных пор. Если у исходного образца распределение крупных пор по размерам наблюдается в области 36-44 *нм*, то после нанесения кремнеземного покрытия они распределены в пределах 20-40 *нм*. Наблюдается также увеличение среднего диаметра более мелких пор до 12 *нм*. По всей видимости, это является результатом исчезновения части мелких пор и уменьшения размеров части более крупных пор. Об этом свидетельствует также «сглаживание» интегральной кривой распределения пор по размерам. Четко выраженная бипористость структуры практически исчезает после нанесения кремнеземного покрытия на поверхность оксида алюминия.

На рис. 2 представлена хроматограмма тестовой смеси (урацил, фенол, бензол, толуол, нафталин) на оксиде алюминия с кремнеземным покрытием с фазой C_8 (размер частиц 5,0 *мкм*, упакован в колонки размерами 150·4.6 *мм*). В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрил-вода с объемным соотношением 40:60 при скорости потока 1 *мл/мин*.

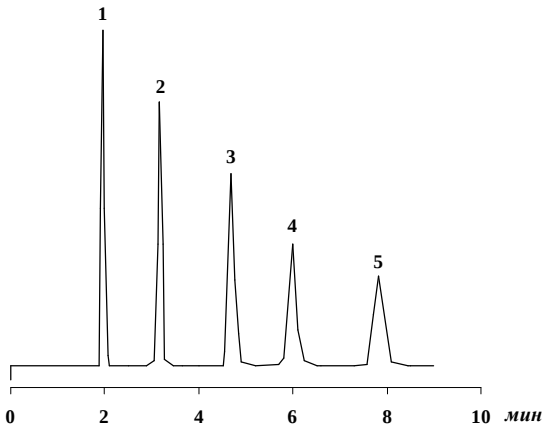

Рис.2. Хроматограмма тестовой смеси: 1 – урацил, 2 – фенол, 3 – бензол, 4 – толуол, 5 – нафталин на сорбенте Al_2O_3-SiO_2 + C_8.

Из вышеизложенного следует, что нанесение силикатного покрытия на поверхность оксида алюминия создает благоприятные условия для модификации поверхности этих систем различными органическими соединениями, в частности, фазой C_8. По-видимому, сокращение удельной поверхности обусловлено как геометрическим модифицированием поверхности оксида алюминия при кипячении с жидким стеклом, так и осаждением кремнезема. На основе оксида алюминия путем нанесения кремнеземного покрытия могут быть получены упаковочные материалы для обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱՀՈՂԱՅԻՆ ԾԱԾԿՈՒՅԹԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱ ՈՐՈՇ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ս. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ա.ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ, Հ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Քննարկվել են ծակոտկեն ակտիվ ալյումինի օքսիդի մակերեսի վրա սիլիկահողային ծածկույթի նստեցման հարցերը: Վերջինս ստացվել է Դոնեցկի մետալուրգիական գործարանի արտադրության ալյումինի հիդրօքսիդից 500°C ջերմաստիճանում 5-ժամյա ջերմային մշակման միջոցով: Ալյումինի օքսիդի ծակոտկեն բնութագրերը մինչև սիլիկահողային ծածկույթի նստեցումը և դրանից հետո ուսումնասիրվել են ԲԷԹ-եղանակով “Accusorb 2300A” (Micromeritics, ԱՄՆ) սարքի օգնությամբ: Քննարկվել է նաև քլորսիլանով (C_8) ստացված համակարգերի մակերեսի մոդիֆիկացման հնարավորությունը և նման համակարգերի կիրառումը որպես աշտարակների լցանյութեր բարձրարդյունավետ հեղուկային քրոմատոգրաֆիայի (ԲԱՀՔ) համար: Ցույց է տրվել, որ սիլիկահողային ծածկույթը բարենպաստ պայմաններ է ստեղծում սիլաններով մակերևույթի հաջող մոդի-ֆիկացման համար: Ելնելով քրոմատոգրաֆիական ուսումնասիրություններից ցույց է տրվել որ ալյումինի օքսիդի հիման վրա սիլիկահողային ծածկույթի նստեցման ճանապարհով կարող են ստացվել շրջված ֆազային ԲԱՀՔ-աշտարակների լցանյութեր:

THE INFLUENCE OF THE SILICA COATING ON THE ALUMINA SURFACE ON SOME ITS PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

S. S. HAYRAPETYAN, A. A. TORGOMYAN,
H. H. SARGSYAN and H. G. KHACHATRYAN

Problems of the deposition of the silica coatings on the porous active alumina surface have been considered. The latter has been obtained by means of the hydrothermal treatment of the aluminum hydroxide (manufactured by Donetzk metallurgical plant) at 500°C temperature during 5 *hours*. Porous characteristics of the aluminum oxide before and after deposition of the silica coating have been studied by means of the BET method using Accusorb 2300A instrument (Micromeritics, USA). It has been considered also modifying possibility of the obtained systems' surface by chlorsilane (C_8) and application of such systems as packing materials for high performance liquid chromatography (HPLC). It has been shown that the silica coating creates auspicious conditions for successful modifying of the surface by silanes. Issuing from chromatographic studies it has been shown also that packing materials for reversed-phase HPLC may be obtained on the base of aluminum oxide by means of the silica coating deposition.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии (под ред. Лисичкина Г.В.). М., Химия, 1986, 248 с.
[2] *Neue U.D.* HPLC columns. Theory, Technology and Practice. Wiley-VCH, 1997, 393 p.
[3] *Zhang L., Papaethymiou G.G.* // Nanostructural Materials, 1997, v. 9, p. 185.
[4] *Li D., Wu D., Wang X.* // Material Research Bulletin, 2001, v. 36, p. 2437.
[5] *Xue J.M, Zhou Z.H., Wang J.* // Materials Chemistry & Physics, 2002, v. 75, p. 81.
[6] *Zhou Z.H., Xue J.M.* // Materials Chemistry & Physics, 2002, v.75, p.181.
[7] *Furusawa K., Matsumura H., Majima T. J.* // Coll. Interface Sci., 2003, v. 264, p.95.
[8] *Atarashi T., Kim V.S., Fujita T., Nakatsuka K. J.* // J. Magnet. & Magn. Mat., 1999, v. 201, p. 7.
[9] *Айлер Р.К.* Химия кремнезема, т. 2, М., Мир, 1982, 1127 с.
[10] Resolution that Lasts Agilent ZORBAX RP-HPLC Columns for Analytical Chemistry. Agilent Technologies, 2000, p. 30.