



Doctoral Thesis

Modifizierung von Vermikulitfilmen, Muskovit- und SiO₂- Oberflächen durch Interkalation, Ionenaustausch, Adsorption oder chemische Reaktion

Author(s):

Herzog, Erwin

Publication Date:

1996

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001556470> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Modifizierung von Vermikulitfilmen, Muskovit- und SiO₂-
Oberflächen durch Interkalation, Ionenaustausch, Adsorption
oder chemische Reaktion**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels
Doktor der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Erwin Herzog
Dipl. Chem. ETH
geboren am 5. September 1966
von Aesch (LU), Schongau und Beromünster

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. U.W. Suter, Referent
Prof. Dr. N.D. Spencer, Korreferent
PD Dr. W.R. Caseri, Korreferent

Zürich 1996

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von drei verschiedenen Silikaten untersucht.

Durch die Behandlung mit wässrigen Lösungen von organischen Salzen adsorbierten Vermikulitfilme Kationen und wurden hydrophob. Die Adsorption erfolgte dabei anfangs hauptsächlich durch Ionenaustausch, mit zunehmender Behandlungsdauer wurde aber Interkalation der Kationen in Form ihrer Salze immer wichtiger. Dies wurde gezeigt mittels Chloridanalyse von überstehenden Lösungen nach der Adsorption von Hexadecyltrimethylammonium-Chlorid. Die dielektrischen Eigenschaften der behandelten Filme verbesserten sich durch die Behandlung wesentlich, sie verschlechterten sich jedoch wieder, nachdem die Filme einige Tage an der Luft standen.

Die Oberflächenionen auf Muskovit-Glimmer übten einen entscheidenden Einfluss auf das Adsorptionsverhalten des Glimmers aus. So adsorbierte Poly(4'-vinylbenzo[15]krone-5) bevorzugt auf Glimmer mit K^+ -, Rb^+ - und Ba^{2+} -Oberflächenionen, wie mit UV-Spektroskopie und thermogravimetrischer Analyse (TGA) gezeigt wurde. Niedermolekulare Kronenether adsorbierten unter den gleichen Bedingungen nicht.

Durch die Behandlung von Muskovit-Glimmer mit organischen Salzen erfolgte an der Oberfläche ein Ionenaustausch, wie mit Atomabsorptions-, UV-Spektroskopie und TGA gezeigt wurde. Mit UV-Spektroskopie wurde gezeigt, dass die Kinetik des Ionenaustausches sehr stark von den Oberflächenionen abhing: Mit kleinen Oberflächenionen (z.B. Li^+) erfolgte der Austausch in einer Hexadecylpyridinium-Chlorid-Lösung innerhalb von einer Stunde, bei grösseren Ionen dauerte der Austausch Tage (z.B. K^+). Bei Li-Glimmer erfolgte mit allen Salzen ein vollständiger Ionenaustausch, während auf K-Glimmer manchmal auch nach zwei Wochen ein unvollständiger Austausch gefunden wurde.

Nach der Behandlung von Aerosil (eine pyrogene Kieselsäure) mit Orthoestern, Orthocarbonaten, Phosphiten, Phosphoniten und Sulfiten wurde mit TGA, IR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie eine alkoxylierte SiO_2 -Oberfläche gefunden. Die Anzahl umgesetzter Hydroxylgruppen auf der Oberfläche nahm unter gleichen Reaktionsbedingungen in der Reihenfolge Orthocarbonate, Orthoester > Phosphite, Phosphonite > Sulfite ab. Unter Verwendung eines neuen Oberflächenmodells, welches davon ausgeht, dass die

VIII

Hydroxylgruppen an der SiO_2 -Oberfläche in der Form von koordiniertem Wasser vorliegen, können alle Reaktionen mit einem einfachen Reaktionsmechanismus erklärt werden: die Hydrolyse. Dabei wird das koordinierte Wasser wegreaktiert und durch einen entstehenden Alkohol substituiert. Um eine funktionalisierte SiO_2 -Oberfläche zu erhalten, wurden neue Orthoester mit Epoxygruppen hergestellt und auf Aerosil angewendet. Eine so behandelte Oberfläche reagierte mit Alkoholen und Thiolen.

Die Reaktion von gut getrocknetem Aerosil mit Phosphortrichlorid verlief ähnlich wie mit Phosphiten. Wieder konnte der Reaktionsmechanismus mit einer Hydrolyse erklärt werden, wobei hier wegreaktiertes Wasser durch entstehenden Chlorwasserstoff ersetzt wurde. Ausserdem wurden mit ^{31}P -Festkörper-NMR-Spektroskopie $-\text{O}-\text{PCl}_2$ -Gruppen auf der Oberfläche gefunden. Dabei könnte es sich um ein schwach adsorbiertes Nebenprodukt der Hydrolyse von PCl_3 handeln, vermutlich um $\text{Cl}_2\text{P}-\text{O}-\text{PCl}_2$. Die anschliessende Behandlung des so chlorierten SiO_2 mit Alkoholen ergab wieder eine alkoxylierte Oberfläche.

Nach der Behandlung von feuchtem Aerosil mit Phosphortrichlorid wurde mit ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie manchmal Silizium in sechsfach koordiniertem Zustand gefunden. Dies wurde so erklärt, dass entstehende bidentate Phosphorverbindungen (evt. pyrophosphorige Säure) als Chelatliganden an oberflächenständige Siliziumatome koordinieren.

Mit Butyl-Lithium wurde das SiO_2 -Gerüst angegriffen: Nach der Behandlung des Aerosils konnte mit Methanol eine Butylverbindung abgewaschen werden, welche mit Hilfe von NMR-Spektroskopie Butylsiloxanen zugeordnet wurde.

Polyethylenglykol, Polybutadien-diol und Poly(styrol-allylalkohol)copolymer adsorbierten auf Aerosil. Dies wurde gezeigt mit IR-Spektroskopie und mit TGA. Aerosil, das zuerst mit Orthocarbonaten oder Orthoestern alkoxyliert wurde, adsorbierte deutlich weniger Polymer.

Abstract

In this work, the adsorption properties of three different types of silicates were investigated.

Upon treatment with aqueous solutions of organic salts, vermiculite films adsorbed cations and became hydrophobic. The mechanism of adsorption was at first mainly ion exchange, but after some time intercalation of the cations as salts became increasingly important. This was shown by chloride analysis of the supernatant solutions after adsorption of hexadecyltrimethylammonium chloride. The dielectric properties of the vermiculite films improved significantly after the treatment but subsequently worsened when the films were stored under ambient conditions for several days.

The type of ions present on the surface of muscovite mica influenced the adsorption properties of the mica greatly. Poly(4'-vinylbenzo[15]crown-5) adsorbed on mica, as shown by UV spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA), particularly with K^+ , Rb^+ and Ba^{2+} surface ions. Low molecular weight crown ethers did not adsorb under the same conditions.

It was shown by atomic absorption spectroscopy, UV spectroscopy and TGA that ions on the surface of muscovite micas exchange upon treatment with organic salts. The kinetics of this process were followed by UV spectroscopy. They depended very much on the type of surface ion: Small surface ions (e.g. Li^+) exchanged within one hour in a solution of hexadecylpyridinium chloride; bigger ions (e.g. K^+) required several days for complete ion exchange. On muscovite mica with Li^+ surface ions, complete ion exchange was found with all salts studied, while on mica with K^+ surface ions ion exchange was sometimes found to be incomplete even after two weeks.

After treatment with orthoesters, orthocarbonates, phosphites, phosphonites, and sulfites the surface of aerosil (a fumed silica) was investigated by TGA, IR and solid-state NMR spectroscopy and found to be alcoxylated. The fraction of surface hydroxyl groups reacted under the same conditions, was found to decrease in the order orthocarbonates, orthoesters > phosphites, phosphonites > sulfites. With a new surface model, in which all hydroxyl groups on the SiO_2 surface derive from coordinated water, the reactions can be explained by a very simple mechanism: hydrolysis. Coordinated water, in this view, reacts and is replaced by the alcohol molecule produced. To obtain a functionalised SiO_2 surface, new

orthoesters with epoxy groups were synthesized and reacted with aerosil. The treated surface subsequently reacted with alcohols and thiols.

The reaction of well-dried aerosil with phosphorus trichloride is very similar to that with phosphites. This can again be explained by hydrolysis, but here the reacted water is replaced by a hydrogen chloride molecule produced by the reaction. Using solid-state ^{31}P NMR spectroscopy, $-\text{O}-\text{PCl}_2$ was also found on the surface. This might be a weakly adsorbed by-product of the hydrolysis of PCl_3 , probably $\text{Cl}_2\text{P}-\text{O}-\text{PCl}_2$. Treating this chlorinated SiO_2 surface with alcohols again yielded an alcoxylated surface.

When wet aerosil was treated with phosphorus trichloride, sixfold coordinated silicon was occasionally found by solid-state ^{29}Si NMR spectroscopy. This can be explained by the possible coordination of a bidentate phosphorous compound product, probably pyrophosphoric acid, chelating a silicon atom on the surface.

The SiO_2 bulk material was attacked by butyllithium. After treatment of Aerosil with butyllithium a butyl compound was extracted with methanol. This compound was identified using NMR spectroscopy as a butylsiloxane.

Poly(ethylene glycol), polybutadiene diol and styrene-allyl alcohol copolymer adsorbed on aerosil, as shown by IR spectroscopy and TGA. Aerosil that was first alcoxylated with orthocarbonates or orthoesters adsorbed polymer to a much smaller degree.