

## تثبيت طريقة كفاءة لفصل وتحليل مركبات الكيل الكوكسي سايلان بوساطة كروماتوغرافيا الغاز

جميل موسى ضباب، مؤيد كاصد جلهوم\*، حقي اسماعيل ابراهيم\*  
قسم الكيمياء، كلية العلوم، الجامعة المستنصرية  
\*وزارة الصناعة شركة ابن سينا العامة

### الخلاصة

اختيرت طريقة كروماتوغرافيا الغاز أفضل وسيلة لفصل وتعيين مركبات مثيل أيثوكسي سايلان المحضرة بدورها من خلال تفاعل الأيثانول المطلق الجاف مع مركبات مثيل كلورو سايلان . ولقد وجد من خلال هذا البحث إن إضافة الأيثانول المطلق إلى مركبات مثيل كلورو سايلان بوجود تيار من غازالنتروجين الذي يعمل على إزاحة غاز HCl المتولد من عملية التفاعل ، أنسب الطرائق لتحضير هذه المركبات . تثبت الظروف المثلى و الادق لفصل و تحليل مركبات مثيل ايثوكسي سايلان و تتراوح سرعة الغاز الناقل من ٢٠-٣٠ مل بالدقيقة و بدرجات حرارة المتحسس و غرفة الحقن ٢٥٠ و ٢٢٥ درجة مئوية على التوالي. و بينت نتائج التحليل ان أفضل عمود كروماتوغرافي يمكن أستخدامه لفصل وتحليل مركبات مثيل كلورو سايلان هو [10%OV - 101]+50%[5%dioctyl phthalate] 50%. أما أفضل عمود لفصل و تحليل مركبات مثيل أيثوكسي سايلان فكان 10% OV - 101 . تم الحصول على علاقة خطية عند عمل منحنى المعايرة بين التركيز والمساحة تحت المنحني لجميع مركبات مثيل كلوروسايلان، ومثيل أيثوكسي سايلان ، وبمعامل ارتباط R تراوح بين 0.9991 - 1 و قيم ال RSD% لها بمدى من ٠,٥١ - ٢,٠٨ و ٠,٥٣ - ١,٣٧ على التوالي.

### المقدمة

ان السالبية الكهربائية الواطئة للسليكون ووجود أوربيتال d الفارغ وكبر حجم ذرة السليكون نسبة الى ذره الكاربون أعطى خصائصا فريدة لهذا العنصر في تحضير مركبات السليكون العضوية ومنها مركبات الكيل الكوكسي سايلان(Marcelo) (١). تستعمل مركبات السليكون بوليمرات لتحضير مركبات عزل أو وقاية السطوح(Mult) (٢). وفي كيمياء لبولمرات تعد هذه المركبات موادا تزيد خاصية التشابك ومركبات بادئات السلسلة (Matsuyama) (٣) . و من الصفات المهمة للسليكون او مركباته جعلته يدخل في أستعمالات صناعية واسعة يمكن تقسيمها على قسمين(Robert West) (٤). ومن أهم ما يتميز به مطاط السليكون هو المدى الواسع من درجات الحرارة التي يمكن أستعمالها به حيث يمكن أستعماله بين درجة حرارة 100 °C-300 °C(Edward) (٥). ركزت معظم البحوث العلمية والتقنية في مجال الصناعات السليكونية على مركبات السيلان silane والساييلوكسان siloxane التي تحتوي على مجاميع الألكيل أو الأريل أو مجاميع الألكيل والأريل معا والتي ترتبط بذرة السليكون مباشرة(Yates) (٦) والتي تعتمد الى تقليل الملوثات الكيميائية الى أدنى مستوياتها( Brinker) (٧) و ذلك من خلال التقليل من طرح المخلفات الصلبة بعد عمليات التفاعل و تجنب

استعمال مركبات الكلور في تحضير مركبات الكيل الكوكسي سيلان (Lewis) (٨) ومن الطرائق المستعملة في تحليل و تعيين مركبات السليكون العضوية هو التحليل الكروماتوغرافي و المزود بتحسس التوصيل الحراري (Smith) (٩) و ان افضل الاعمدة المستخدمة لفصل و تحليل هذه المركبات هي الاعمدة القطبية او الشبه قطبية (حبوش) (١٠). كما ان تاثير المادة التي تصنع منها حشوة العمود و التي تعتمد على عوامل عديدة و منها سرعة الغاز الناقل و يكون فعال في عملية الامتزاز (Jeffry) (١١) و ركزت بحوث اخرى لاختيار افضل ساند صلب ملائم لعملية الفصل لمركبات السليكون العضوية عن بعضها (Kanner) (١٢). يهدف هذا البحث لتثبيت طريقة كفوءة لفصل و تعيين مركبات مثل ايثوكسي سيلان المحضرة من مركبات مثل كلورو سيلان و متابعة افضل الطرائق لتحضيرها باستخدام انسب الاعمدة المحضرة بتقنية كروماتوغرافيا الغاز.

## المواد و طرائق العمل

### الاجهزة المستخدمة:

جهاز كروماتوغرافيا الغاز نوع GC. Shimadzu 14 A ، جهاز معالج البيانات Shimadzu CR4A ، ميزان حساس A & D 200 ، مسخن حراري ذو محرك stirring hot plate ، مسخن حراري وعائي heating mantel ، سرنجة مايكروية نبيذة micro syringe ، و سرنجة مايكروية (10 ul) ESSG .

### المواد الكيميائية:

جميع المواد الكيميائية المستعملة كانت عالية النقاوة (Analytical Grade Reagent)

### تحضير الاعمدة:

أستخدمت أنواع عديدة من الأعمدة المصنوعة من الفولاذ المقاوم للصدأ stainless steel في عمليات الفصل والتحليل ، وهي كما موضحة في الجدول رقم (١) :-

### التحليل الكروماتوغرافي :

- أ- تحليل مركبات مثل كلورو سايلان القياسية وتثبيت الظروف المثلى للفصل  
ب- تحليل مركبات مثل أيثوكسي سايلان القياسية وتثبيت الظروف المثلى للفصل

### التحليل النوعي: Qualitative analysis

أستعملت المحاليل القياسية للمركبات السليكونيه ( كلورو سايلان، وأيثوكسي سايلان كل على حدة ) وحقن 10 مايكروليتر من كل محلول بعد اختيار أفضل طريقة فصل لخلائط هذه المحاليل لغرض تثبيت زمن الأحتجاز لكل منها.

### التحليل الكمي Quantitative analysis

#### أ- تحضير المحاليل القياسية :

حضرت المحاليل القياسية لمركبات مثل كلورو ، ومثل أيثوكسي ، سايلان بأستعمال مذيب رابع كلوريد الكاربون من خلال أذابة حجم معين من المركب السليكوني في هذا المذيب . اذ حضرت التراكيز الآتية لهذه المركبات 1 % , 5 % , 10 % , 20 % , 30 % , 50 % , 80 % , 95 % ، ان هذه النسب هي نسب مئوية حجمية V \ V .

#### ب- عمل منحنى المعايرة القياسي

تم عمل المنحنى القياسي لمركبات مثل كلورو سايلين، و مثل أيثوكسي سايلان القياسية من خلال حقن التراكيز الآتية : 95 % , 80 % , 50 % , 30 % , 20 % , 10 % , 5 % , 1 % وذلك من خلال حقن 10 مايكروليتر من كل تركيز في جهاز كروماتوغرافيا الغاز ، وأخذ المساحة تحت الذروة ، بعد أن تم تثبيت أفضل

عمود كروماتوغرافي لها . ولقد رسم منحني المعايرة للعلاقة بين قيم المساحة تحت القمة وتركيز المادة وعولجت النتائج .

### التطبيقات العملية للطريقة التحليلية قيد الدراسة

بعد تثبيت الظروف التحليلية المثلى للمركبات السليكونية القياسية وتحديد نوعها وكميا ، أستغلت هذه الطريقة لمتابعة تحضير هذه المركبات ( مركبات مثيل أوكسي سايلان ) التي يمكن تحضيرها صناعيا بثلاث طرائق والتي من خلالها يمكن تحديد أي من هذه الطرق هي الأنسب في تحضير هذه المركبات في شركة أبين سينا العامة .

### حساب كفاءة العمود الكروماتوغرافي :

تمت عمليات حساب كفاية الأعمدة المستخدمة من خلال حقن نماذج المركبات القياسية على الأعمدة المختلفة لغرض اختيار أكفا عمود تحت أفضل الظروف التحليلية .

### حساب العلاقات الثرموديناميكية :

لغرض حساب ومعرفة شدة التأثير بين الأطوار السائلة والمركبات المدروسة، تم تعيين حجم الأحتجاز النوعي لكل من مركبات مثيل أيتوكسي سايلان القياسية مقابل مقلوب درجات الحرارة المطلقة ،التي تمثل درجة حرارة التحليل ، والتي من خلالها تم حساب الأنتالبي المولاري الجزئي، والأنتروبي المولاري الجزئي لمحاليل هذه المركبات . أنتختب درجات الحرارة الآتية لهذا الغرض :  $120\text{ C}^\circ$  ,  $130\text{ C}^\circ$  ,  $140\text{ C}^\circ$  ,  $150\text{ C}^\circ$  ,  $160\text{ C}^\circ$  ,  $170\text{ C}^\circ$  ,  $180\text{ C}^\circ$

## النتائج و المناقشة

بعد ان تم تحضير و تهيئة عدد من اعمدة الفصل الكروماتوغرافي و المبينة في الجدول (١) و حقن حجم (١٠) مايكرو لتر من مزيج المركبات القياسية لكل من مركبات مثيل كلورو سايلان، و مثيل أيتوكسي سايلان اظهرت نتائج التحليل ان العمود [101] - [10%OV + 50% diocetylphthalate] كان هو الأنسب لفصل مزيج هذه المركبات ، كما يبينه الشكل (١).

أما مزيج مركبات مثيل أيتوكسي سايلان القياسية فأظهرت نتائج التحليل الكروماتوغرافي ان العمود 10%OV - 101 هو العمود الأنسب لفصل هذه المركبات كما يبينه الشكل (٢).

يعد زمن الأحتجاز (tR) من المقاييس الأساسية في التشخيص النوعي في كروماتوغرافيا الغاز (Jonhson) (١٣) و يعتمد على عوامل عديدة منها معدل جريان الغاز الناقل ونوع الطور الثابت والتداخلات بين المادة التي يراد فصلها وهذا الطور ودرجة حرارة العمود وطوله ونوع الغاز الناقل . وتوضح الجداول (٢) و (٣) زمن الأحتجاز للمركبات المدروسة على الأعمدة المختلفة .

تشير خواص مركبات مثيل كلورو سايلان(Kenrick) (١٤) اذ يلاحظ التقارب الشديد بدرجات غليان كل من ثلاثي كلورو مثيل سايلان، وثنائي كلورو ثنائي مثيل سايلان ،و هذا التقارب يجعل عملية فصل هذين المركبين عن بعضهما كروماتوغرافيا صعب جدا حتى لو أستخدمنا أطول الأعمدة ، ان هذا التقارب بدرجات الغليان يعطي للمركبين خاصية التساوي بالطاقة الحركية على السطح الممتز (الساند الصلب) وهذا يؤدي الى التقارب بالزمن المتاح للأمتزاز عليه ،مما يضعف عملية الفصل بين هذين المركبين . لذلك يجب أستغلال الخاصية القطبية الضعيفة الموجودة في هذين المركبين بأستخدام طور ثابت عالي القطبية للتأثير في عملية الأمتزاز وزمن المكوث على السطح الممتز فيسهل فصلهما وذلك من خلال تأثير ظاهرة الحث من الجزئيات القطبية ، ان جميع الأطوار الثابتة المستخدمة لم تستطع فصل هذين المركبين عن بعضهما الا عندما أستخدمنا الطور الثابت الذي يحتوي على diocetyl phthalate ذي القطبية العالية . ويمكن تحسين معامل الفصل

على هذا العمود ( زيادة القدرة على عملية الفصل ) اذا ما استخدمنا ساند صلب له مساحة سطحية أعلى ( larg mesh size ).

أما فيما يخص مركبات مثيل أيثوكسي سايلان فان الفرق الكبير بدرجات غليان هذه المركبات (30 – 25) درجة مئوية أتاح الفرصة لفصل هذه المركبات على جميع الأعمدة بسهولة ومن دون أي تعقيد ، ولكن عند المقارنة بين كروماتوغرامات التحليل للأعمدة المستخدمة يتضح لنا أن العمود SE – 30 يعطي فصل وقم حادة أفضل من العمود SE – 30 10% وهذا يرجع زيادة تأثير القطبية للعمود بزيادة النسبة المئوية للمادة المحملة على الساند الصلب .

أما العمود 10% OV – 101 وهو عمود غير قطبي فقد أعطى فصل جيد بقم حادة ويزمن تحليلي للانموذج قصير نسبيا ، مما يجعل من هذا العمود الأنسب من باقي الأعمدة المستخدمة .

#### حساب كفاية العمود الكروماتوغرافي :

تم حساب كفاية الأعمدة المستخدمة و ذلك من خلال حساب عدد الصفائح و ارتفاع الصفيحة النظرية و تبين الجداول ( ٤ و ٥ ) عدد الصفائح و كفاية الفصل ،اذ تبين النتائج ان العمودين التي تم الاعتماد عليهما في التحليل اعطيا افضل نتائج فكانت قيمة (n) ١٥,٧ و ١٢,٣ و (H) ٩,٥٥ و ١٦,٢٦ على التوالي.

#### منحنى المعايرة :

تستند التحاليل الكمية في تقنية كروماتوغرافيا الغاز الى العلاقة بين تركيز الانموذج الذي يجري أدخله الى منظومة التحليل ومساحة الذروة العائدة للمركب المدروس في كروماتو- غرام التحليل ، اذ يبين الجدول (٦) التالي معادلة الخط المستقيم و معامل الارتباط.

#### المعطيات الاحصائية للتحليل الكروماتوغرافي:

حسب الانحراف القياسي النسبي المئوي و الاسترجاعية للمركبات قيد الدراسة كما موضح في الجدول (٦)، اذ تشير النتائج حيود بسيط في دقة الجانب العملي نسبة الحسابات النظرية في تحضير تراكيز معينة من المركبات و هذا ناتج من صعوبة نمذجتها لحساسيتها الكبيرة تجاه الرطوبة.

#### الخواص الثرموديناميكية

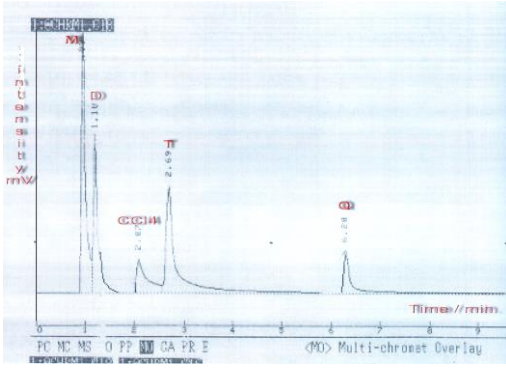
ان حجم الاحتجاز الصافي يعتمد على كمية الطور الثابت في العمود الذي يجب الاخذ بنظر الاعتبار وزن الطور السائل للحصول على حجم الاحتجاز النوعي (Vg) في درجة حرارة العمود (Martin)(15) كما مبين في الجدول (٧). و من خلال رسم العلاقة بين (Vg) و (1/T) تم حساب  $\Delta S$  و  $\Delta H$ .

#### التطبيقات العملية للطريقة التحليلية المقترحة

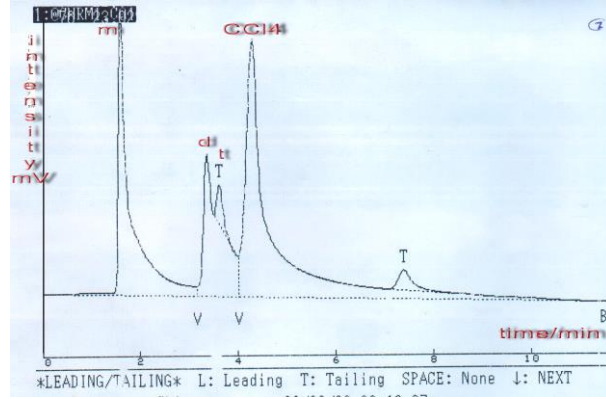
من خلال الشكل (٣) يبين ان الطريقة المستخدمة في تحضير المركبات قيد الدراسة اعطت نتائج واضحة و متطابقة مع الطريقة القياسية و عدم وجود نواتج جانبية مع و فرة الانتاج.

## الاستنتاجات

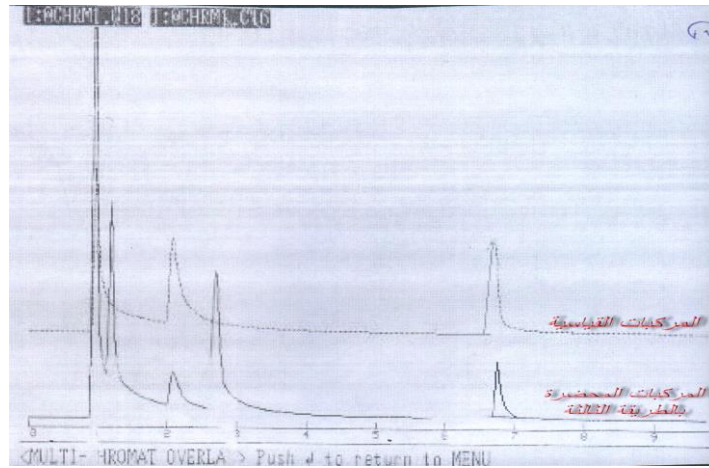
اظهرت النتائج العملية ان افضل عمود كروماتوغرافي يمكن استخدامه لفصل و تحليل مركبات الهالوسيلان هو العمود [10%OV – 101]+50% [5%dioctylphthalate] أما مزيج مركبات مثيل أيثوكسي سايلان القياسية فأظهرت نتائج التحليل الكروماتوغرافي ان العمود 10% OV – 101 هو الأنسب.



شكل (٢) : كروماتوغرام مزيج  
لمركبات مثيل أيتوكسي سايلان  
القياسية في  $CCl_4$  على العمود  
10% OV-101



شكل (١) : كروماتوغرام مزيج  $m, d, t$  في  $CCl_4$   
على العمود [10%OV – 101] + 50%  
50%[5%dioctyl phthalate]  
oven programme: int. temp.=35 C\6 min.  
rate=5 C\min.fin. Temp.=60 C\5 min  
flow=15ml\min. H



شكل (٣)

(: تطابق كروماتوغرام مزيج مركبات مثيل أيتوكسي سايلان القياسية مع أحد  
التفاعل بواسطة الطريقة الثالثة . التحليل على العمود 10% OV – 101 .  
نواتج

جدول (1): الأعمدة المهيئة والمستخدمة في فصل وتحليل المركبات المدروسة

Liquid phase	Chemical Name	Formula	Support Mesh size	Dimention length X OD
10% SE-30	Dimethyl Poly Siloxane	$[(CH_3)_2SiO]_n$	Chromosorb 60-80 mesh	2 m X 1/8"
5 % SE-30	=	=	=	=
5 % OV-07	Phenyl methyl + Dimethyl poly – Siloxane	$[(ph)CH_3SiO]_n + [(CH_3)_2SiO]_n$	=	=
10% OV-101	Dimethyl Poly Siloxane	$[(CH_3)_2SiO]_n$	=	1.5 m X 1/4"
5% OV-17	50% phenyl + 50% methyl polysiloxane	$[(ph)_2SiO]_n + [(CH_3)_2SiO]_n$	=	2 m X 1/8"
50% [10% ov-101] + 50% [5% dioctyl phthalate]	75% phenyl + 25% alkyl group	$[(CH_3)_2Si-O]_n + [C_6H_4]_n (C_7H_{19}COOH)_2$	=	2m X 1/8"

out side diameter = OD

جدول (٢): زمن الأحتجاز بالدقيقة لمركبات مثيل كلورو سايلان القياسية على الأعمده المختلفة

compound	5% SE-30	10% SE-30	10% OV-101	5% OV-7	5% OV-17	5% Dioctyl oven int. T = 45 C	5% Dioctyl oven int. T = 35 C
SiCl <sub>4</sub>	0.881	1.195	0.867	1.40	0.95	1.57	1.83
m	1.15	1.675	1.15	1.90	2.86	3.57	3.42
d	1.681	2.558	1.717	2.05	6.89	3.84	3.89
t	1.681	2.558	1.717	2.05	6.89	4.61	4.83

جدول (٣): زمن الأحتجاز بالدقيقة لمركبات مثيل أيثوكسي سايلان القياسية على الأعمده المختلفة

Compound	10% SE-30	5% SE-30	10% OV-101
$(CH_3)_3SiOC_2H_5$	1.35	2.01	1.10
$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	3.56	5.92	2.07
$CH_3Si(OC_2H_5)_3$	11.69	12.76	2.69
$Si(OC_2H_5)_4$	14.10	17.88	6.28

جدول (٤): عدد الصفائح النظرية للأعمدة المستخدمة في فصل مركبات مثيل أيثوكسي سايلان

	10%OV-101	5%SE-30	10%SE-30
n	15.7	14	12.3

جدول (٥): ارتفاع الصفيحة النظرية للأعمدة المستخدمة في فصل مركبات مثيل أيثوكسي سايلان

	10% OV 101	5%SE-30	10%SE-30
H	9.55	14.28	16.26

جدول (٦): يبين الدقة و الطبط و معادلة الخط المستقيم و معامل الارتباط لمركبات مثيل أيثوكسي سايلان

Compound	Calc. conc.%	Recovery %	RSD %	Y=bX+a	R
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	9.94	99.44	0.93	Y = 11310 X + 6116.6	0.9999
CH <sub>3</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	9.97	99.72	1.08	13596 X + 3271.8	١
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	9.97	99.71	1.08	14167 X + 6616	١
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	9.96	99.6	1.09	= 9749.9 X + 131.64	0.9996

جدول (٧): الأنتالبي المولاري الجزئي  $\Delta H_S$  - ( كيلو سعره ١ مول ) و الأنتروبي المولاري الجزئي  $\Delta S$  (وحدات أنتروبي ) لمحاليل مثيل أيثوكسي سايلان في CCl<sub>4</sub> على الإعمدة قيد الدراسة.

Compound	Column 10 % OV-101		Column50% [10%ov-101]50% [5%dioctylpht-halite]	
	- $\Delta H_S$	$\Delta S$	- $\Delta H_S$	$\Delta S$
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	17.114	0.675	2.416	6.44
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	16.372	0.887	2.748	5.872
CH <sub>3</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	18.304	1.275	3.191	7.116
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	16.758	1.399	3.335	6.284

## References

1. Marcelo, A. ; Mercado, L. (2000) , Highr Coordination in Organosilicon Compound, Electronic Docttoral issertations.
2. Mult, H. C. and Karl, H. Heinz, (2007) , Industrial Inorganic Chemistry , 2<sup>nd</sup> ed. Wiley – VCH Verlag Gmbh, 34.
3. Matsuyama, H. and Shiraishi, T. (2003) , Polymer Science and Technology , J. of Applied Polymer Science , Vol. 54 : 1665 – 1672
4. Robert West, (2001), Chemical Reactions and Properties of Organosilicon compounds , Academic Press N.Y. , 46 – 53.
5. Edward, R. and S. Lawrence, (2005) , Organosilicon Compounds and Their Uses as Photoinitiators , U.S. Patent 6849668.
6. Yates ,D. J. C.; Behal ,S. K. and Kear, B. H. (2000), Materials Research Society , Studies of Reactions Between Gaseous Organosilicon compounds and Metal Surface , 3: 714 – 722
7. Brinker ,C. J. , and Schener, G. W. (1990), "The phsics and chemistry of Sol – Gel processing " Academic press , N. Y.
8. Lewis, L. N.; Schattenmann , F. J.; Jordan , T. M.; Jordan , J. C. ;Jordan , W. P.; Flanagan , R. J.; Wroczynski , J. M.; Anostario , and M. A. Othon, (2002) , Inorg. Chem., 41, 2608 –2615 .
9. Smith and Albert Lee , (1975), Analysis of silicones , Widey , New York, P.149.  
١٠. ألبرتئين حبوش، (١٩٨٢) ، طرق الفصل ، جامعه بغداد.
11. Jeffry, A. , (1958), Gas analysis by gas chromatography , welly , N.Y. ,1978 , P.127.
12. Kanner, B. and King, R. E. (1990), In silicon – based polymer science , Adv. Chem. Ser. , 224,(1987), 607 – 618 , J. M. Ziegler and F. M. G. Fearon , editors . Am. Soc. Washington DC
13. Jonhson, H. W. and Stross , F. H. (1958), Analytical chem., P. 30 .
14. Kenrick, M. Lewis, (1993) , Catalyzed direct reactions of silicone , Elsevif London , N.Y. , Tokyo, P. 265 .
15. Martin R. L., (1961), Anal.Chem. ,33:347 .



## **Fixation of Efficient Method for Separation and Analysis of Alkyl Alkoxy Silane Compounds by Gas Chromatography**

**J.M.Dhabab , M.G.Jalhoon\* , H.E.Ibrahim\***

**Department of Chemistry, College of science, Al-Mustansiriyah ,University**

**\*Ibn Sina State CO.,Ministry of Industry and Minerals**

### **Abstract**

Modification of gas chromatographic technique for the separation and determination of methyl ethoxy silane compounds which were synthesized by the addition of absolute ethanol to methyl chlorosilane compounds have been elaborated experimentally. The addition of absolute dry ethanol to methyl chlorosilane compounds in the presence of a dry stream of nitrogen gas led to sweep out the liberated HCl gas. This method was found to be the suitable method for the preparation of methyl ethoxy silane compounds. The optimum parameter selected after careful and precise studies was between 20 – 30 ml / min to carrier gas flow rate, while applied temperatures of detector and injection part were 250 °C and 225 °C respectively. The results showed that suitable chromatographic column for the separation of methyl chloro silane compounds is 50% [5% dioctyl phthalate ] + 50% [10% OV- 101 ] .While 10 % OV – 101 column was found to be the best for the separation of methyl ethoxysilane compounds . Accordingly , a linear relationship for the calibration curve between concentration and peak area is achieved for methyl chlorosilane and methyl ethoxysilane . Correlation coefficients here ranged between 1 – 0.9991. The results of percentage RSD obtained for the methyl chlorosilane and methyl ethoxysilane were 0.51-2.08 and 0.053-1.37 respectively.