

УДК 544.723
PACS 78.30.JW, 33.20.EA

ISSN 1729-4428

І.Ф. Миронюк¹, С.А. Курта¹, Т.В. Гергель¹, Є.П. Воронін², В.Л. Челядин¹, О.С. Курта¹

Хемосорбція олігомерного полідиметилсилоксану на поверхні пірогенного кремнезему

¹Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, e-mail: myrif@rambler.ru

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164
e-mail: e.voronin@bigmir.net

У роботі з'ясувалась можливість використання оліго(полі)диметилсилан(ді)олів, одержаних сірчанокислотою деструкцією полідиметилсилоксану ПМС 400, в якості модифікатора-прекурсора для гідрофобізації поверхні частинок пірогенного кремнезему.

Показано, що за низьких температур хемосорбційного процесу (~220 °С) і малих витрат вказаного модифікатора повністю заміщуються ОН групи поверхні та формується гідролітично стійке покриття з вмістом 2,0-3,5 ммоль метильних груп в 1г SiO₂.

Модифікований кремнезем передбачається використовувати в якості наповнювача силіконових каучуків.

Ключові слова: пірогенний кремнезем, метилкремнезем, хемосорбція, полідиметилсилоксан, оліго(полі)диметилсилоксани, силанольні групи, метильні групи, силоксановий зв'язок.

Стаття постуила до редакції 05.03.2008; прийнята до друку 15.12.2008.

Вступ

До найважливіших напрямків хімії, що істотно впливають на прискорення науково-технічного прогресу, можна віднести хімію поверхні дисперсних твердих тіл, серед яких одне з чільних місць займає кремнезем. Дисперсні різновиди SiO₂ (силікагель, аерогель, пірогенний кремнезем, аеросилогель) знаходять широке застосування як сорбенти, наповнювачі полімерів, згущувачі дисперсійних середовищ, носії активних речовин тощо.

Сфери використання даних продуктів безперервно розширюються, охоплюючи дедалі частіше нетрадиційні галузі життєдіяльності людини, особливо за рахунок використання пірогенного кремнезему.

Починаючи з 40 років минулого століття набули розвитку пірогенні методи одержання синтетичного кремнезему, в основі яких лежать такі процеси:

- гідроліз галогенідів кремнію в полум'ї;
- окислення галогенідів кремнію при високих температурах;
- відновлення природних кремнеземів до монооксиду кремнію в електродузі або струмені плазми з наступним його окисленням.

Серед зазначених методів широкого застосування знайшли технології, що базуються на спалюванні

галогенідів кремнію, а саме SiCl₄, SiF₄ або кремнійорганічних речовин CH₃SiCl₃, (CH₃)₆SiO у воднево-повітряному полум'ї [1-4].

На світовому ринку в даний час фігурує понад 50 найменувань пірогенного кремнезему. Загальна кількість нанодисперсного продукту, що виробляється вказаним методом, перевищує 100 тисяч тонн у рік.

Основними виробниками пірогенного кремнезему є фірми: Degussa AG, ФРН (назва продукту аеросил); Cabot Corporation, США (кабосил); Wacker-Chemie GmbH, ФРН (діоксид кремнію НДК); Франсоль-Пари (франсил); TOKUYAMA Corporation, Японія (реолосил).

За ліцензією фірми Degussa (Німеччина) в колишньому СРСР з 1965 року виробляється продукт під назвою «аеросил» у м. Калуші. Проектна потужність заводу складала 5000 тонн у рік. У даний час зазначене виробництво належить приватній фірмі, яка поставляє на ринок пірогенний кремнезем під торговим найменуванням «орисил».

Інший вітчизняний виробник Калуський дослідно-експериментальний завод Інституту хімії поверхні НАН України пропонує споживачам різні марки пірогенного продукту під назвою «Асил».

Адсорбційні та хімічні властивості пірогенного кремнезему визначаються головним чином наявністю

на поверхні частинок структурних гідроксильних (силанольних) груп та сорбованих молекул води [5].

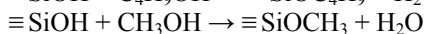
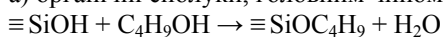
Головними адсорбційними та хемосорбційними центрами на поверхні частинок SiO₂ є ізольовані вільні силанольні групи ≡SiOH, які в ІЧ спектрах проявляються у вигляді інтенсивної вузької смуги поглинання з максимумом при 3750 см⁻¹ і характеризуються високою термічною стійкістю [6].

За літературними даними на поверхні аморфного високодисперсного кремнезему міститься 2,0-2,5 мкмоль · м⁻² або 1,2-1,5 нм⁻² вільних силанольних груп [7].

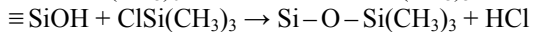
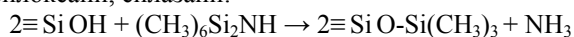
Хімічне модифікування кремнезему, що здійснюється шляхом заміни вільних силанольних груп на інші органічні або елементоорганічні функціональні групи в результаті проведення хімічних реакцій у поверхневому шарі, широко використовується на практиці для надання пірогенному продукту нових фізико-хімічних властивостей [8-9].

При одержанні модифікованих кремнеземів у лабораторних умовах використовуються такі класи речовин:

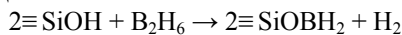
а) органічні сполуки, головним чином спирти:



б) елементоорганічні сполуки, насамперед кремнійорганічні, зокрема алкокси- та галоїдсилани, силосани, силасани:



в) неорганічні сполуки - галогеніди, гідриди тощо:



Наявність хемосорбованих органічних або елементоорганічних груп на поверхні частинок кремнезему робить їх органіфільними, що покращує спорідненість продукту із іншими матеріалами при використанні модифікованого SiO₂ в якості наповнювача полімерів, лакофарбних матеріалів,

згущувача органічних дисперсійних середовищ.

При наповненні еластомерів на основі силіконового каучуку, поліуретану, акрилатів, що використовуються в якості герметиків, клеїв, застосовують органокремнеземи із гідролітично стійким покриттям [10,11].

Для створення такого покриття у виробничій практиці використовують мономери (CH₃)₂SiCl₂, (CH₃)₃SiCl, (CH₃)₆Si₂NH [9].

У таблиці 1 приведені фізико-хімічні характеристики промислових марок органо-кремнеземів вітчизняного виробництва.

При одержанні метилкремнезему АМС в якості модифікатора-прекурсора використовується хлоролігомер Cl[(CH₃)₂SiO]_nH, у лінійній структурі якого міститься 4 ÷ 6 диметилсилоксанових групвань (n = 4 ÷ 6), а вміст атомів хлору складає 7-10 мас. % [13].

Хлоролігомер одержують солянокислотним гідролізом (CH₃)₂SiCl₂. Застосування соляної кислоти дозволяє зменшити швидкість реакцій гідролізу диметилдихлорсилану і поліконденсації утвореного диметилсиланолу. Визначальною стадією, що обмежує швидкість росту молекули хлоролігомеру, є реакція десольватизації води. Вказана реакція ендотермічна і супроводжується зменшенням температури реакційного середовища до -14 ÷ -18 °С. Температура кипіння хлоролігомеру 160-180 °С.

Модифікування поверхні частинок SiO₂ хлоролігомером ведуть при температурі 260-280 °С [13]. У реакції з гідроксильними групами поверхні кремнезему беруть участь як атоми хлору, так і ОН групи.

Використання хлоролігомеру дозволяє одержувати гідрофобний продукт із вмістом 1,3 ммоль CH₃ груп у 1 г SiO₂. Гідролітична стійкість (гідрофобність) диметилсилоксанового покриття > 99%.

Недоліком даної технології є те, що використання хлорвмісного прекурсора вимагає великих енергетичних затрат для очистки

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики вітчизняних марок метилкремнезему [12,13]

Найменування показників	Значення показників для марок			
	АМ-1-175	АМ-1-300	АМС	АМД
1. Прекурсор-модифікатор	(CH ₃) ₂ SiCl ₂		Cl[Si(CH ₃) ₂ O] _n H n = 4÷6	[(CH ₃) ₂ SiO] _n n = 3÷6
2. Зовнішній вигляд	пухкий порошок від білого до світло-сірого кольору			
3. Вміст CH ₃ груп, ммоль в 1 г SiO ₂ не менше	0,4	0,6	1,3	1,2
4. Гідролітична стійкість хемосорбованого покриття, %, не менше	99,0		99,3	98,0
5. рН суспензії	не менше 3,6		4,5÷7,0	4,0÷7,0
6. Насипна густина, г · дм ⁻³	не менше 35		40÷60	45÷120

органокремнезему від адсорбованих побічних продуктів реакції, а саме HCl. Вилучення HCl із поверхні модифікованого продукту здійснюють шляхом тривалого його нагрівання при температурі 360-380 °С. Водневий показник 4 % суспензії очищеного продукту в водно-спиртовому розчині не перевищує 3,8.

З метою економії енергетичних затрат, а також запобігання забруднення продукту доцільно застосовувати безхлорні прекурсори-модифікатори.

Фірма TOKUYAMA (Японія) при одержанні органокремнезему із вмістом 2-2,9 ммоль метильних груп в 1г SiO₂ (питома поверхня кремнезему 200 м² · г⁻¹) використовує гексаметилдисилазан (CH₃)₆Si₂NH [14].

Серед відомих кремнійорганічних речовин практичне застосування для модифікування поверхні SiO₂ знаходять циклічні полідиметилсилоксани [(CH₃)₂SiO]_n, де n = 3 ÷ 6 [15-18].

При одержанні органокремнезему марки АД використовують деполімеризат Д4 [13]. Він являє собою суміш циклічних диметилсилоксанів, а саме 70-80 мас. % октаметилтетрациклосилоксану та 20-30 мас. % три-, пента- і гексациклосилоксану [15,16].

Літературні дані [17,18] засвідчують, що взаємодія циклічних алкілсилоксанів з поверхнею частинок SiO₂ проходить у дві стадії (рис. 1).

Спочатку в результаті гетеролітичного розщеплення силоксанового зв'язку в молекулі циклічного алкілсилоксану виникають кінцеві силанольні групи. Потім ці групи вступають у реакцію з силанольними групами поверхні SiO₂. Перебіг зазначених реакцій здійснюється при температурі 300 ÷ 320 °С. Вміст метильних груп у

диметилсилоксановому покритті складає ~ 1,2 ммоль / 1г SiO₂, а його гідролітична стійкість становить 98 % [12,13].

Зазначені кремнійорганічні модифікатори-прекурсори, що використовуються для одержання в промислових умовах органокремнеземів не забезпечують високу концентрацію диметилсиланольних груп на поверхні частинок SiO₂. Сам процес гідрофобізації здійснюється при значному передозуванні модифікуючої речовини, що становить 15-25 % від маси SiO₂.

Крім циклічних поліметилсилоксанів провідні виробники органокремнезему застосовують в якості модифікатора-прекурсора лінійний полідиметилсилоксан (CH₃)₃Si[OSi(CH₃)₂]_nOSi(CH₃)₃ зі ступенем полімеризації n ~ 100 [14]. Вітчизняним аналогом зазначеного прекурсора є продукт ПМС 1000 [19].

У процесі температурного нагріву всі лінійні поліметилсилоксани зі ступенем полімеризації від 40 до 100 нижче 400 °С деструкують із утворенням переважно циклічних диметилсилоксанів [19]. Тому модифікування поверхні частинок SiO₂ у випадку застосування ПМС реалізується за схемою, зображеною на рисунку 1.

Аналіз перебігу хімічних реакцій на поверхні частинок SiO₂ із участю різних кремнійорганічних речовин дозволив нам з'ясувати, що високу реакційну активність при формуванні хемосорбованого гідролітично стійкого покриття за низьких температур та малих витратах модифікатора можна очікувати у випадку використання оліго(полі)диметилсилан(ді)ольного модифікатора HO[(CH₃)₂SiO]_nH (n = 4 ÷ 10).

У даній роботі ставилось завдання дослідити

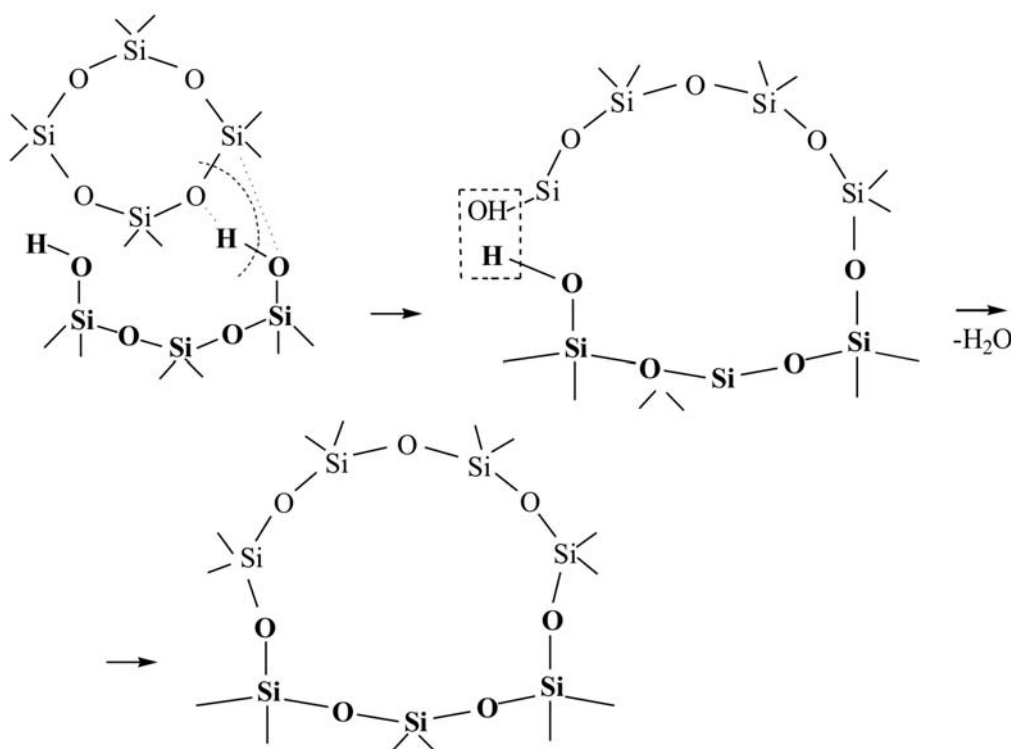


Рис. 1. Схема взаємодії поверхні кремнезему з октаметилтетрациклосилоксаном.

хемосорбцію на поверхні SiO_2 оліго(полі)-диметилсиландіолів та оліго(полі)диметилсиланолів, одержаних у результаті сірчаноокислотної деструкції високомолекулярного полідиметилсилоксану.

I. Методи одержання та діагностика дослідних зразків

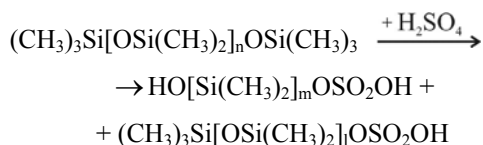
Дослідні зразки оліго(полі)диметилсилан(ді)олів одержували шляхом хімічної деструкції лінійного полідиметилсилоксану ПМС 400 під дією концентрованої сірчаної кислоти. У ланцюговій структурі молекули ПМС 400 (далі ПМС) міститься ~ 75 ланок диметилсилоксанових групувань [19].

Для покращення суміщення ПМС із H_2SO_4 застосовували алкілсульфати із довжиною вуглеводневого ланцюга C_{10} - C_{12} (емульгатор Е-30), що складає 0,5 % від маси кислоти.

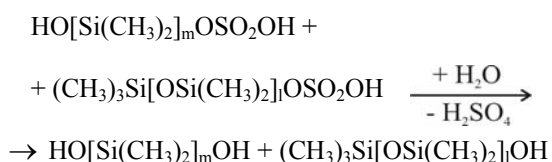
Ефективна деструкція ПМС здійснювалась при введенні 15-20 % H_2SO_4 .

Деструкцію ПМС проводили у реакторі, виготовленого із графіту і обладнаному якірною мішалкою. Температура процесу становила 80°C , а його тривалість 3 години.

У результаті деструкції ПМС утворювалися оліго(полі)диметилсилоксани, що містять на кінцях сульфогрупи – OSO_2OH :



Для заміщення сульфогруп на гідроксильні групи одержаний продукт відмивали деіонізованою водою:



Одержаний модифікатор може містити оліго(полі)диметилсилоксани (у подальшому ОПМС), що мають у ланцюговій структурі різну кількість диметилсилоксанових групувань. Для визначення фракційного складу ОПМС модифікатор нагрівали і за ізотермічних умов кипіння кожної фракції здійснювали їх відгонку.

Для дослідження хемосорбційних процесів використовували пірогенний кремнезем «Асил 300» (питома поверхня $294 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

Модифікування кремнезему здійснювали в промислових умовах на технологічній лінії одержання органокремнеземів Калуського дослідно-експериментального заводу ІХП НАН України.

Для запису ІЧ спектрів кремнезему та органокремнезему в інтервалі довжин хвиль $4000\text{-}2400 \text{ см}^{-1}$ із досліджуваного порошкового матеріалу

пресування формували пластинку розміром $27 \times 8 \text{ мм}^2$ і масою 30 мг.

Пластинки для запису спектрів у інтервалі довжин хвиль $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ формувались із суміші досліджуваного матеріалу (4 мг) та порошкового KBr (масове співвідношення 1 : 100). Суміш гомогенізували у вібраційному млині впродовж 5 хвилин. Розмір пластинки складає $8 \times 20 \text{ мм}^2$, а її маса 20 мг.

Для запису спектрів рідкофазних зразків ПМС та ОПМС їх у вигляді тонкої плівки наносили на поверхню пластинок монокристалічного KBr .

Сpektри зазначених матеріалів знімалися з використанням Фур'є - спектрометра Thermo Nicolet та спектрометра SPECORD M80.

Гідролітичну стійкість хемосорбованого покриття встановлювали за відносною масою модифікованого продукту, що не втрачає гідрофобність і не переходить у водне середовище при кип'ятінні води разом із досліджуваним матеріалом впродовж 0,5 години [12].

Вміст метильних груп у хемосорбованому покритті визначили шляхом їх повного окислення до H_2O та CO_2 при нагріванні модифікованого продукту в потоці кисню при температурі 750°C [20]. Виміряну з допомогою газоаналізатора кількість CO_2 перераховували в масову долю CH_3 у 1 г SiO_2 .

II. Результати експерименту та їх обговорення

Оліго(полі)метилсилан(ді)оли, отримані в результаті сірчаноокислотної деструкції ПМС, є поліфракційними. На рисунку 2 показані гістограми масового розподілу фракцій ОПМС за їх температурою кипіння. Можна бачити, що при використанні емульгатора в процесі кислотної деструкції ПМС утворюються оліго-

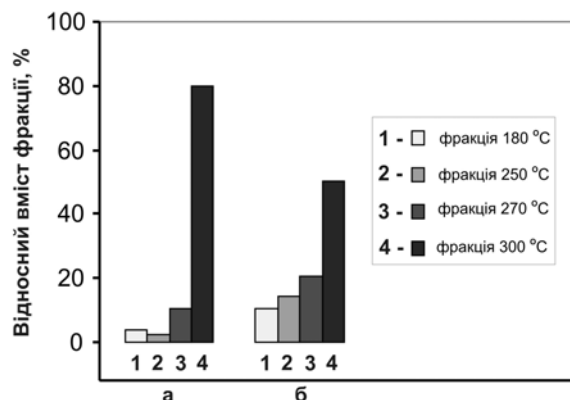


Рис. 2. Гістограми масового розподілу фракцій оліго(полі)диметилсилан(ді)олів за температурою їх кипіння отриманих при змішуванні ПМС 400 з 15 % H_2SO_4 (а) та 15 % H_2SO_4 і 0,5 % емульгатора Е30. (б).

(полі)диметилсилан(ді)оли з низькою температурою кипіння.

Фракції ОПМС із температурою кипіння в інтервалі від 180 до 300 °С можуть містити в ланцюгу від 4 до 10 –OSi(CH₃)₂– груп.

Приведені гістограми не відображають істинний склад фракцій у модифікаторі, оскільки в процесі відгонки молекулярна маса окремих фракцій може зростати за рахунок поліконденсації малих молекул ОПМС.

У таблиці 2 наведені аналітичні характеристики ПМС 400 та ОПМС.

Таблиця 2
Фізико-хімічні властивості ПМС 400 та олігомерного продукту

Аналітичні показники	Найменування матеріалу	
	ПМС 400	Олігомерний продукт
Температура кипіння, °С	> 350	180-300
Густина, г · см ⁻³	0,965	0,976
Умовна в'язкість, с	40	45

Бачимо, що густина олігомерного продукту складає 0,976 г · см⁻³ і є більшою за густину ПМС.

Зростання густини ОПМС пов'язане з тим, що сумарна маса ОН груп на кінцях олігомерних молекул одиниці об'єму матеріалу перевищує сумарну масу метильних груп на кінцях молекул ПМС.

Більша величина умовної в'язкості олігомерного продукту у порівнянні з в'язкістю ПМС обумовлена морфологічним станом молекул [20]. Молекули олігомерного продукту в порівнянні з молекулами ПМС не скручуються в клубок. Активна взаємодія між молекулами ОПМС спричинює значно більший опір руйнуванню сформованої структури при проходженні продукту через капіляр віскозиметра.

На рис. 3 наведені ІЧ спектри ПМС 400 (спектр а) та олігомерного продукту (спектр б).

Асиметричні та симетричні валентні коливання зв'язку Si–O у ПМС проявляються двома інтенсивними смугами поглинання з максимумами відповідно при 1096 см⁻¹ та 1016 см⁻¹ (рис. 3, спектр а).

Смуга при 1096 см⁻¹ уширена в напрямку коротких хвиль до 1200 см⁻¹.

У деструктованому матеріалі смуги валентних коливань зв'язку Si–O змінюють свої частотні характеристики. Максимум смуги при 1096 см⁻¹ зміщується до 1092 см⁻¹, а смуга при 1016 см⁻¹ зсувається до 1028 см⁻¹.

Зміна частотних характеристик коливань зв'язку Si–O у деструктивному матеріалі пов'язана із розривом силоксанових зв'язків у молекулі лінійного полідиметилсилоксану і утворення олігомерного продукту, що містить H[OSi(CH₃)₂]_nOH та (CH₃)₃Si[OSi(CH₃)₂]_mOH, у яких ступінь полімеризації n і m більшості молекул становить 5.

За даними [21] при зменшенні кількості груп –OSi(CH₃)₂– у лінійному ПМС максимум асиметричних коливань зміщується в довгохвильову

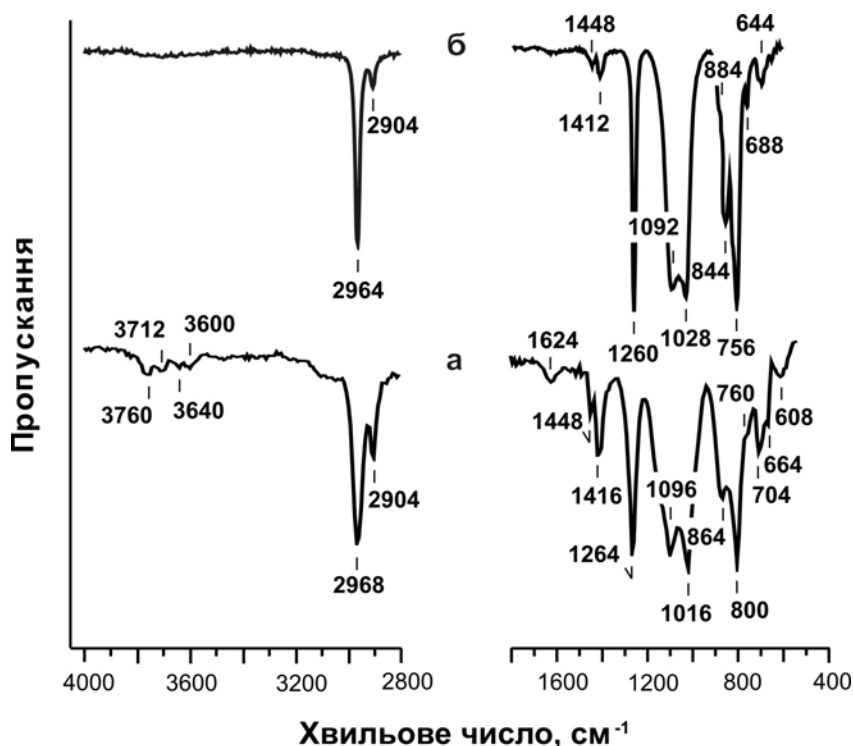


Рис. 3. ІЧ спектри полідиметилсилоксану ПМС 400 (а) та композиційної суміші оліго(полі)диметилсилан(ді)олів одержаної шляхом сірчаноокисlotної деструкції ПМС 400 (б).

область, а симетричних – у короткохвильову область спектру. Характерно, що якраз у спектрах оліго(полі)диметилсилоксану, що містить п'ять диметилсилільних груп, реєструються смуги при 1092 см^{-1} та 1028 см^{-1} .

Зміна частоти валентних коливань силоксанового зв'язку при фрагментуванні ПМС є проявом розмірного ефекту.

Зазначений ефект характерний також для наночастинок пірогенного SiO_2 [22]. Із зменшенням розміру глобул кремнезему у межах від 56 нм до 7 нм максимумами смуг, що належать валентним та деформаційним коливанням силоксанового зв'язку, зміщуються в напрямку довгих хвиль. Зменшення частоти такого виду коливань вказує на зростання довжин силоксанового зв'язку в малих частинках.

У нашому випадку лінійні молекули ПМС є фактично наночастинками, оскільки зменшуючи свою вільну енергію молекули скручуються в спіралеподібний клубок.

Деформаційні асиметричні та симетричні коливання зв'язку С–Н зв'язку в метильних групах проявляються відповідно середньою за інтенсивністю смугою при 1416 см^{-1} та слабкою смугою при 1448 см^{-1} [21,23,24]. Валентним асиметричним коливанням даного зв'язку у CH_3 групах ПМС належить інтенсивна смуга при 2968 см^{-1} . Смуга симетричних коливань має малу інтенсивність і реєструється при 2904 см^{-1} .

Інтенсивні смуги поглинання з частотою 800 см^{-1} та 1264 см^{-1} характерні для валентних та деформаційних симетричних коливань зв'язку $=\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$.

Характерно, що в олігомерних сполуках, валентні коливання зазначених зв'язків істотно зміщені в довгохвильову область до 756 см^{-1} .

Валентні коливання триметилсилільних груп $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ у ПМС реєструються смугою 864 см^{-1} , а в олігомерних сполуках – 884 см^{-1} .

Смуги з максимумами при 704 см^{-1} та 688 см^{-1} відповідно у спектрах ПМС та ОПМС належать деформаційним коливанням зв'язку $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$.

У спектрі ПМС реєструється незначна кількість молекулярної води. Коливання зв'язку О–Н у молекулах води проявляються смугами в інтервалі $3760\text{-}3600\text{ см}^{-1}$ та 1624 см^{-1} .

Смугу при 844 см^{-1} у спектрі ОПМС ми приписуємо деформаційним коливанням зв'язку $\equiv\text{Si}-\text{OH}$.

Слабкі за інтенсивністю смуги 608 см^{-1} у спектрі ПМС і 644 см^{-1} у спектрі ОПМС слід віднести до деформаційних коливань містка $-\text{O}-\text{Si}-\text{C}\equiv$.

Процес модифікування поверхні частинок пірогенного кремнезему ОПМС включав такі операції:

- завантаження в нержавіючий реактор об'ємом 6 м^3 80 кг дисперсного SiO_2 ;
- заміщення повітря в реакторі на газоподібний азот;
- нагрів реактора до температури $220\text{ }^\circ\text{C}$;
- подачу в реактор 5,0-9,0 кг попередньо нагрітого до температури $160\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$ модифікатора-

прекурсора шляхом його розпилення;

- суміщення модифікатора з кремнеземом при безперервному перемішуванні порошкового матеріалу протягом 3 годин;

- охолодження реактора з модифікованим продуктом;

- вилучення агрегатованих частинок (гріту) із порошкового продукту в апараті «киплячого шару»;

- транспортування готового продукту в накопичувальний бункер.

Запропонований спосіб модифікування поверхні частинок пірогенного кремнезему, що базується на використанні в якості модифікатора-прекурсора оліго(полі)диметилсилан(ді)олів, дозволяє за низьких температур хемосорбційного процесу ($\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$) і малих витрат модифікатора, що складають 6-10 % від маси порошкового матеріалу, повністю замінити ОН групи поверхні і сформувати гідролітично стійке покриття з вмістом 2,0-3,5 ммоль CH_3 груп у 1 г SiO_2 . Гідролітична стійкість (гідрофобність) хемосорбованого покриття становила 98-99 %.

Слід зазначити, що велика щільність CH_3 груп в хемосорбованому покритті досягається при малих витратах модифікатора. Вони в 2-4 рази є меншими в порівнянні з витратами при одержанні вітчизняних промислових марок метилкремнеземів.

Простежимо за змінами в ІЧ спектрі модифікованого кремнезему (рис. 4, спектр в). У вказаному спектрі проявляються інтенсивна смуга при 2964 см^{-1} та незначна за інтенсивністю смуга 2904 см^{-1} , що відповідають асиметричним та симетричним коливанням зв'язку С–Н метильних груп олігодиметилсилоксанового покриття [21]. У довгохвильовій області спектру реєструються інтенсивні смуги 802 см^{-1} та 1261 см^{-1} , що відповідають валентним та деформаційним симетричним коливанням зв'язку $=\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$. Коливання триметильних груп проявляються смугою 860 см^{-1} .

У хемосорбованому стані частота валентних коливань диметилсилільних груп суттєво зростає в порівнянні із частотою коливань зазначених груп у ОПМС. Це вказує на зменшення довжини зв'язку і засвідчує напружений стан хемосорбованих молекул олігометилсилоксану.

Разом з цим за змінами в спектрах кремнеземного матеріалу можна виявити структурну перебудову в частинках SiO_2 .

Максимум інтенсивності смуги при 1109 см^{-1} у спектрі вихідного кремнезему, що належить асиметричним валентним коливанням силоксанового зв'язку (рис. 4, спектр а), зміщується до 1095 см^{-1} у спектрі модифікованого SiO_2 (рис. 4, спектр в). Аналогічна зміна характерна для спектральних ліній, пов'язаних з деформаційними валентними коливаннями містка $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ зазначених матеріалів (смуги $472, 469\text{ см}^{-1}$ на спектрах а і в).

Хемосорбція оліго(полі)диметилсилоксану викликає релаксацію структури в поверхневому прошарку частинок SiO_2 . Вона знімає виродження окремих коливних мод кремнезему, викликане

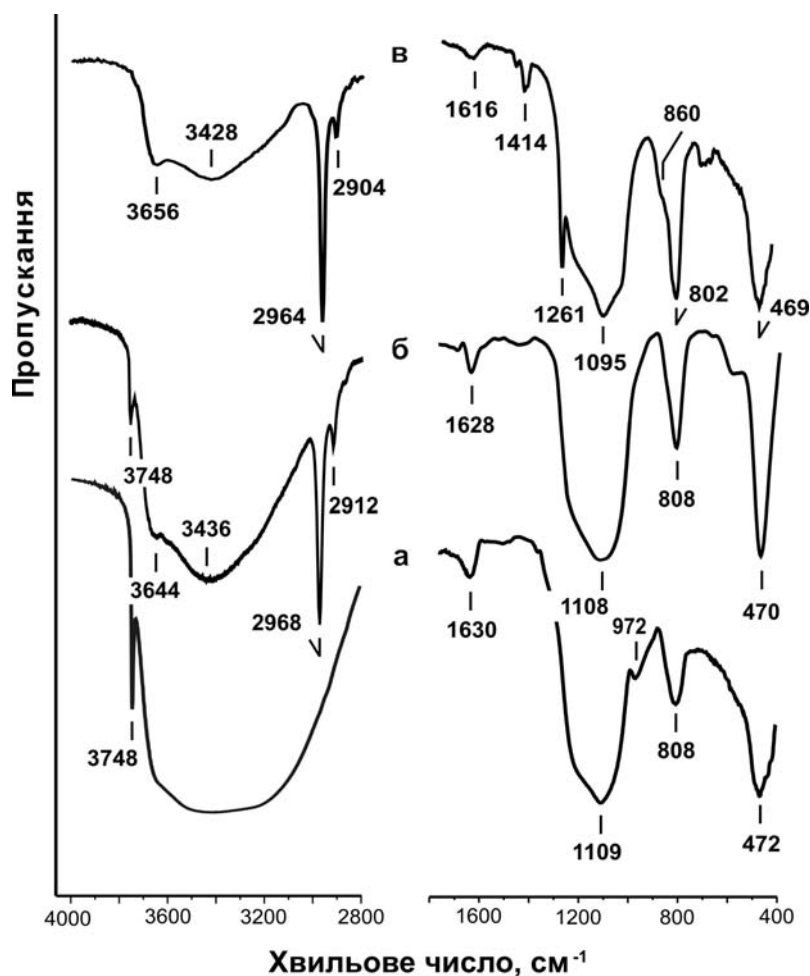


Рис. 4. ІЧ спектри пірогенного кремнезему «Асил 300» (а) та органокремнеземів отриманих із використанням модифікатора-прекурсора ПМС 400 (б) та суміші оліго(полі)диметилсилан(ді)олів (в).

спотворенням структурних тетраедрів SiO_4 внаслідок дії на малі частинки Лапласового тиску. Дане явище супроводжується зникненням у спектрі модифікованого кремнезему смуги при 972 cm^{-1} .

Характерною особливістю хемосорбційних процесів на поверхні частинок високодисперсного кремнезему є те, що зв'язані силанольні групи участі в них практично не беруть [25]. Це проявляється в тому, що хімічна обробка поверхні кремнезему різними неорганічними, органічними та кремнійорганічними речовинами (за винятком D_2O та HF) приводить до зменшення або повного зникнення лише смуги вільних силанольних груп при 3750 cm^{-1} . При цьому інші смуги в інтервалі частот $3650\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ свою інтенсивність суттєво не змінюють [25,26].

Автори [27,28] вважають, що утворення водневих зв'язків між сусідніми ОН групами заважає участі таким силанольним групам в адсорбційних та хемосорбційних процесах.

Хемосорбція оліго(полі)диметилсилоксану приводить до повного зникнення в спектрі модифікованого кремнезему смуги 3748 cm^{-1} (рис. 4, спектр в). При цьому реєструється істотне зменшення

інтенсивності широкої смуги в інтервалі $3656\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$.

Зазначені зміни в спектрах модифікованого кремнезему вказують, що не тільки вільні ОН групи (3748 cm^{-1}), але й зв'язані силанольні групи (3550 cm^{-1}) беруть участь у формуванні хемосорбованого покриття. При цьому погіршуються умови для утримання на поверхні частинок SiO_2 координаційно зв'язаних молекул води, а також молекул води, що утворюють міцні зв'язки з координаційною водою (3540 cm^{-1}) та молекул фізично сорбованої води (3450 cm^{-1}).

Велика щільність диметилсилільних груп у хемосорбованому покритті екранує структуруючу дію частинок SiO_2 на органічні дисперсійні середовища [11]. Це дозволяє застосовувати модифікований продукт для наповнення силіконового каучуку.

Для порівняння на рисунку 4 наведений ІЧ спектр кремнезему модифікованого ПМС 400 при температурі $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (спектр б).

Вказаний температурний режим не забезпечує формування суцільного хемосорбованого покриття. У спектрі модифікованого кремнезему реєструється

смуга 3748 см^{-1} . Її наявність засвідчує, що не всі вільні ОН групи прийняли участь у хемосорбційному процесі.

Висновки

Використання в якості модифікатора-прекурсора оліго(полі)диметилсилан(ді)олів, отриманих шляхом сірчаноокислотної деструкції полідиметилсилоксанів, дозволяє у м'яких температурних умовах і при малих витратах сформувати в процесі хемосорбції гідралітично стійке покриття на поверхні частинок пірогенного кремнезему з вмістом метильних груп 2,0-3,5 ммоль у 1 г SiO_2 .

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;
Курта С.А. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії;
Гергель Т.В. – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії;
Воронін Є.М. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.
Курта О.С. – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії.

- [1] І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко, О.О. Чуйко. Вплив умов одержання пірогенного кремнезему на розміри його проточастинок та агрегатів // *Укр. хім. журн.*, **66**(11), сс. 25-30 (2000).
- [2] S.H. Ehrman, S.K. Friedlander, M.R. Zachariah. Characteristics of $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ nanocomposite particles formed in a premixed flat flame // *J. Aerosol.Sci.*, **29**(5/6). pp. 687-706 (1998).
- [3] N.G. Glumac, Y.-J. Chen, G. Skadan, B. Cear. Scalable high-rate production of non-agglomerated nanopowders in low pressure flame // *Materials Letters*, **34**, pp. 148-153 (1998).
- [4] R. Mueller, A. Vital, H.K. Kammler, S.E. Pratsinis, G. Beaucage. Non-agglomerated fumed silica nanoparticles // *Chemie Ingenieur Technik*, **74**(51), pp. 543-544 (2002).
- [5] Basic Characteristics of Aerosil // *Technical Bulletin Pigments*. – DEGUSSA AG, Frankfurt, N11, 35 p. (1997).
- [6] G.D. Ulrich, J.W. Riehl. Aggregation and grow of submicron oxide particles in flames // *J. Colloid and Interface Sci.*, **87**(1), pp. 257-265 (1982).
- [7] H. Barthel, L. Rösch, J. Weis. Fumed silica – production, properties, and application // *Organosilicon Chemistry. 2. From Molecules to Materials / Eds. N. Auner, J. Weis*. – Weinheim: VCH, pp. 761-778 (1995).
- [8] І.Ф. Миронюк, Є.П. Воронін, Є.М. Пахлов, О.О. Чуйко. Вплив умов одержання на гідрофільність високодисперсного пірогенного кремнезему // *Укр. хім. журн.*, **66**(10), сс. 81-83 (2000).
- [9] В.А. Тёртых, Л.А. Белякова. *Химические реакции с участием поверхности кремнезёма*. Наук. думка. К., 264 с. (1991).
- [10] *Химия привитых поверхностных соединений* / Под. ред. Г.В. Лисичкина. ФИЗМАТЛИТ. М., 592 с. (2003).
- [11] А.П. Піднебесний, Л.О. Мельник, Н.В. Савельєва. *Силоксанові гуми та їх властивості*. Фітосоціоцентр. К., 320 с. (2006).
- [12] *Технічні умови на метилкремнезем «АСИЛ-О-АСИЛ» (Діоксид кремнію модифікований)*. ТУ-У-246-055-4029-006:2006.
- [13] *Постійний технологічний регламент виробництва метилкремнеземів (модифікованої білої сажі) № 05540209-002-2002*. – Калуш: Калуський дослідно-експериментальний завод ІХП НАН України. 81 с. (2002).
- [14] *REOSIL* // TOKUYAMA Corporation. – 2002 (April). – 27 p.
- [15] *Химия и технология кремнийорганических эластомеров* / Под ред. В.О. Рейхсфельд. Химия. Л., 176 с. (1973).
- [16] В.Г. Аристова, И.М. Зиммер, А.И. Горбунов, К.А. Андрианов. О низкотемпературном модифицировании поверхности аэросила парами гексаметилдисилоксана // *Докл. АН СССР*, **211**(1), сс. 130-132 (1973).
- [17] Г.Я. Губа, В.И. Богилло, А.А. Чуйко. Кинетика и механизм взаимодействия органосилоксанов с поверхностью пирогенного кремнезёма // *ТЭХ*, **28**(2), сс. 167-172 (1992).
- [18] Г.Я. Губа, В.И. Богилло, М.И. Терец, А.А. Чуйко. Термическая деструкция органосилоксановых структур, химически связанных с поверхностью кремнезёма // *Укр. хім. журнал*, **60**(5-6), сс. 380-385 (1994).
- [19] *Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение* / Под ред. М.В. Соболевского. Химия. М., 264 с. (1985).
- [20] А.П. Крешков, В.А. Борк, Е.А. Бондаревская, А.В. Мышляева, С.В. Сявцилло, В.Т. Шемятенкова. *Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений*. Госхимиздат. М. 544 с. (1968).
- [21] К.А. Андрианов. *Методы элементорганической химии. Кремний*. Наука. М., 699 с. (1968).
- [22] І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, Т.В. Гергель. Розмірні ефекти в наночастинках пірогенного діоксиду кремнію // *ФХТТ*, **6**(1), сс. 34-38 (2005).

- [23] Л. Беллами. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. Изд-во иностранной литературы. М., 590 с. (1963).
[24] А. Гордон, Р. Форд. *Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография*. Мир. М., 541 с. (1976).
[25] В.И. Лыгин, А.В. Киселев. *Инфракрасные спектры поверхностных соединений*. Наука. М., 459 с. (1972).
[26] Воронин Е.Ф. Спектральные исследования хемосорбции фтористого водорода на поверхности аэросила с разной степенью дегидратации // *Журн. прикл. спектроскопии*, **42**(6), сс. 954-959 (1985).
[27] Р. Айлер. *Химия кремнезёма*: пер. с англ. Мир. М., ч.1,2. 1127 с. (1982).
[28] *The Surface Properties of Silicas*. Edited by A.P. Legrand. Wiley. New York, 470 p. (1998).

I.F. Myronyuk¹, S.A. Kurta¹, T.V. Gergel¹, E.P. Voronin²,
V.L. Chelyadyn¹, O.S. Kurta¹

The Chemosorbition of Oligomeric Polymethylsiloxane on the Surface of Fumed Silica

¹*Preคาร์pathion National University named after V. Stefanyk, 57 Shevchenko vul., Ivano-Frankivsk, 76025,
e-mail: myrif@rambler.ru*

²*Chuiko Institute of Surface Chemistry NASU, 17 General Naumov vul., Kiev, 03164, e-mail: e.voronin@bigmir.net*

The paper proved the possibility of using oligo(poly)methylsilane(di)ols, obtained by the sulfuric acid destruction of polydimethylsiloxane PMS 400, as a precursor modifier for hydrophobization of the surface of fumed silica particles.

It is shown that when the temperature of the chemisorption process is low (~220 °C) and the consumption of the mentioned modifier is low, the OH groups of the surface are substituted and the hydrolytically stable cover containing 2.0-3.5 mmole of methyl groups in 1 g of SiO₂ is formed.

Modified silica will be provided for use as a filler of silicon rubber.

Key words: fumed silica, methylsilica, chemosorbition, polydimethylsiloxane, oligo(poly)methylsiloxanes, silanol groups, methyl groups, siloxane bond.