

УДК 541.183

*А. Н. Мурашкевич, П. П. Мардилович, Г. Н. Лысенко, В. И. Полойко***СТРУКТУРНОЕ РАСПОЛОЖЕНИЕ СИЛАНОЛЬНЫХ ГРУПП  
НЕКОТОРЫХ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ-НАПОЛНИТЕЛЕЙ  
ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ И ГРАВИМЕТРИИ**

Наиболее полные данные о структуре поверхностного слоя получены для пирогенного кремнезема (аэросила), отличающегося высокой чистотой, отсутствием пор и лабильных структурных элементов [1]. Согласно ранее выполненным исследованиям, поверхностные гидроксильные группы могут быть одиночными изолированными (в ИК спектре им соответствует полоса в области  $3750\text{--}3748\text{ см}^{-1}$  [2, 3],  $3749,3\text{ см}^{-1}$  [4]), двойными изолированными или геминальными ( $3747,5\text{ см}^{-1}$  [4],  $3743,4\text{--}3742,8\text{ см}^{-1}$  [3],  $3741,0\text{ см}^{-1}$  [5]), а также обусловленными слабым взаимодействием с негидроксильными ( $3729,2\text{--}3731,5\text{ см}^{-1}$ ) и гидроксильными центрами ( $3715,5\text{--}3720,6\text{ см}^{-1}$ ) на местах контакта частиц [3]. Согласно [4], полосы при  $3715$  и  $3510\text{ см}^{-1}$  соответствуют связанной линейной, а при  $3745$  и  $3675\text{ см}^{-1}$  — нелинейной водородной связью соседним ОН-группам. Спектр в области  $3650\text{--}3260\text{ см}^{-1}$  обусловлен валентными колебаниями координационно связанной и адсорбированной воды. Для аэросилов, имеющих удельную поверхность  $135\text{--}320\text{ м}^2/\text{г}$ , концентрация поверхностных гидроксидов оценена на уровне  $7,8\text{ мкмоль ОН}/\text{м}^2$  или  $4,7$  групп ОН/1  $\text{нм}^2$  при предварительной откачке образца в условиях высокого вакуума при  $200^\circ\text{C}$  [6]. Для различных марок силикагелей, резко отличающихся структурно-адсорбционными характеристиками ( $S=210\text{--}945\text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V=0,2\text{--}1,19\text{ г}/\text{см}^3$ ), данная величина оценена на уровне  $7,0\text{--}9,5\text{ мкмоль ОН}/\text{м}^2$  или  $4,2\text{--}5,7$  групп ОН/1  $\text{нм}^2$  [7], причем топография гидроксильного покрова в известной мере определяется условиями получения силикагелей [8].

Целый ряд аморфных дисперсных кремнеземов, получаемых осаждением из водных растворов щелочных силикатов, гексафторсиликатов и известных под техническим названием «белые сажи» (носящих за рубежом имена фирм-изготовителей), по своим структурно-адсорбционным характеристикам занимают промежуточное положение между непористыми аэросилами и высокопористыми силикагелями. Удельная поверхность у них колеблется в интервале  $50\text{--}200\text{ м}^2/\text{г}$ , сорбционный объем не превышает  $0,05\text{--}0,15\text{ см}^3/\text{г}$ . Особенности структурной организации данных дисперсных кремнеземов обусловили основные области их применения — как наполнителей полимерных композитов, антислеживающей присадки, носителей инсектофунгицидов и т. д. Данные о количестве поверхностных гидроксидов у них ограничены [9] и оцениваются в основном путем определения потерь массы образцов при прокаливании [10]. Сведения же о структурном расположении поверхностных гидроксильных групп практически отсутствуют, хотя в реализации разнообразных функциональных возможностей дисперсных кремнеземов важнейшую роль играет состояние их гидратного покрова. Большой

комплекс ранее выполненных исследований [2, 11] свидетельствует о том, что даже тонкие отличия в структурном расположении гидроксильных групп могут повлиять на строение поверхностных соединений, особенно при взаимодействии с полифункциональными реагентами. Настоящая работа посвящена исследованию структурного расположения силанольных групп дисперсных кремнезёмов-наполнителей с помощью ИК спектроскопии и гравиметрии.

Объектами исследования являлись: аморфный дисперсный кремнезём, известный под техническим названием «белая сажа БС-120»; БС-150Ф, получаемый, согласно [12], из гексафторкремниевых растворов осаждением гидроксидом аммония; три вида дисперсных кремнезёмов, известные под торговыми марками Токусил (Япония), Ультрасил VN-3 (ФРГ), Зеосил-175 (Франция). Удельная поверхность для данных образцов, определенная согласно [10], составила 120—180 м<sup>2</sup>/г. Общей характерной особенностью исследуемых объектов является получение их осаждением из водных растворов, в то же время условия достижения равновесия и природа растворов, например, для БС-120 и БС-150Ф существенно различны. БС-120 получают из раствора силиката натрия осаждением диоксидом углерода с изменением водородного показателя в интервале 12—8,0 ÷ 8,5. БС-150Ф образуется при взаимодействии гексафторкремниевых растворов ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и/или H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) с раствором гидроксида аммония при изменении водородного показателя раствора от —1 до 8,5 ÷ 9,5.

Исследуемые объекты для ИК-спектроскопических измерений были спрессованы в тонкие пластинки под давлением 275 МПа, плотность пластин ≈ 6 мг/см<sup>2</sup>. Термообработку образцов проводили в условиях высокого вакуума (5·10<sup>-3</sup> Па) в интервале температур от комнатной (30 °С) до 700 °С. Регистрация и обработка спектров осуществлялись с помощью автоматизированной системы для ИК-спектроскопических исследований, включающей ИК спектрофотометр Specord 75 IR и микроЭВМ ДЗ-38 [13]. Гравиметрические исследования выполнены на приборе системы Паулик, Паулик, Эр-

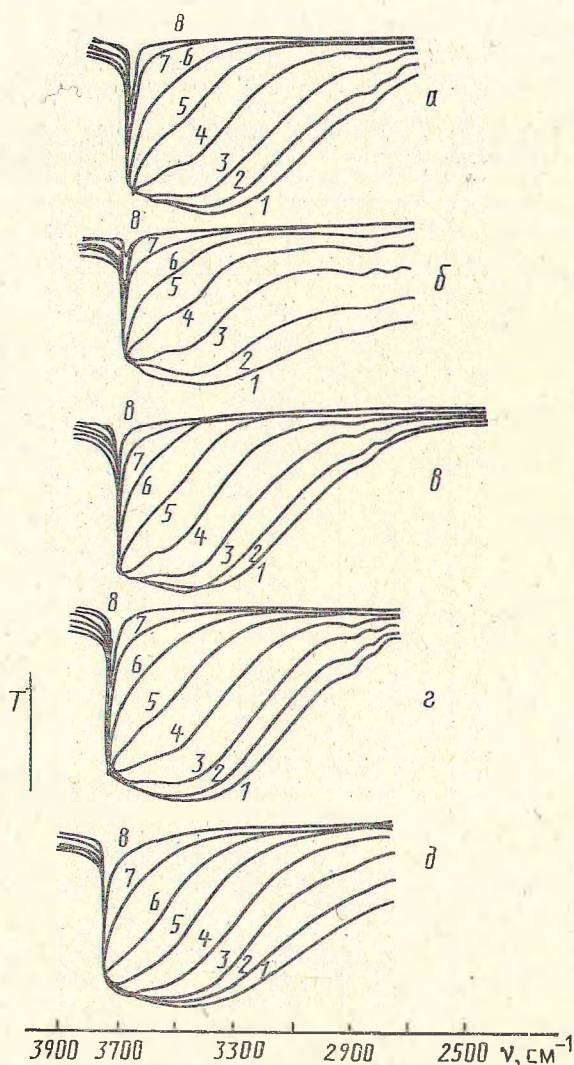


Рис. 1. ИК спектры дисперсных кремнезёмов-наполнителей: а — Ультрасил; б — БС-120; в — Зеосил-175; г — Токусил; д — БС-150Ф после обработки в вакууме при  $T=30$  (1), 100 (2), 200 (3), 300 (4), 400 (5), 500 (6), 600 (7) и 700 °С (8)

деи, скорость подъема температуры составляла 5 град/мин, эталоном являлся  $Al_2O_3$ .

Метод производной ИК спектроскопии основан на дифференцировании исходного контура поглощения, выраженного в единицах оптической плотности по волновому числу. В результате математической обработки ИК спектров обеспечивается увеличение разрешения спектров, точное определение числа и положения составляющих полос за счет уменьшения полуширины полос в спектрах четных производных. В данной работе численное дифференцирование осуществлялось с помощью полиномиальных цифровых фильтров Савицкого—Голлея.

На рис. 1 приведены ИК спектры исследуемых дисперсных кремнезёмов, термообработанных в условиях высокого вакуума при 30—700 °С, в области 2500—3900  $cm^{-1}$ . Общей особенностью для всех образцов является наличие в исходном спектре широкой полосы при 3750—3000  $cm^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями различного рода поверхностных и внутримолекулярных гидроксильных групп, координационно связанной и адсорбированной воды. Однако профиль полосы и температурные границы существенного его изменения для исследуемых объектов различны. Так, например, в спектре белой сажи БС-120 уже при 400 °С фиксируется полоса при 3750—3748  $cm^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями одиночных изолированных гидроксильных групп, имеющая сравнительно небольшое плечо в низкочастотной области. При дальнейшей термообработке профиль полосы становится более симметричным, в спектре образца, откачанного при 700 °С, интенсив-

Т а б л и ц а 1. Изменение интегральной интенсивности полосы валентных колебаний силанольных групп и воды дисперсных кремнезёмов-наполнителей в зависимости от температуры обработки

T, °C	Интервал частот*	БС-150Ф	БС-120	Токусил	Зеосил-175	Ультрасил VN-3
30	1	61,56	50,56	46,79	60,96	57,82
	2	304,13	237,62	254,91	286,45	238,97
	3	1391,64	1072,43	1110,62	1027,64	958,26
100	1	65,22	51,70	51,08	60,71	59,46
	2	297,28	208,94	255,75	277,43	236,10
	3	1095,08	705,88	907,85	878,03	828,05
200	1	66,38	54,55	53,49	63,41	62,15
	2	297,46	174,56	237,10	256,17	220,95
	3	853,73	342,86	645,65	559,50	536,03
300	1	67,11	49,32	50,84	63,70	62,56
	2	274,81	108,76	180,75	195,50	170,93
	3	535,91	125,50	320,54	250,92	257,70
400	1	68,37	38,77	57,82	55,81	56,38
	2	214,31	50,63	121,29	114,03	106,34
	3	268,09	24,28	132,04	79,84	94,16
500	1	60,89	22,73	39,75	40,95	42,55
	2	134,90	14,39	57,53	46,46	48,81
	3	121,38	2,58	42,10	17,75	29,13
600	1	42,89	13,67	27,93	25,29	24,52
	2	59,03	0,58	16,80	16,53	12,93
	3	45,23	0,0	9,97	11,52	4,98
700	1	23,13	3,53	15,32	14,43	13,37
	2	20,03	0,0	4,22	7,32	4,67
	3	13,93	0,0	1,47	6,59	2,82

\* 1 — 3780—3720  $cm^{-1}$ ; 2 — 3720—3600  $cm^{-1}$ ; 3 — 3600—3000  $cm^{-1}$ .

Таблица 2. Результаты гравиметрического исследования кремнеземов-наполнителей при термообработке

Наименование кремнезема	Общая потеря веса		Общая потеря сорбированной воды			Общая потеря химически связанной воды			Максимальная скорость потери веса		Доля сорбционной воды от общей потери веса, %
	мг	%	при T, °C	мг	%	при T, °C	мг	%	при T, °C	мг	
БС-120	27,0	10,80	160	16,3	6,52	1000	10,7	4,28	95	8,7	60,37
БС-150Ф	22,7	9,08	150	11,5	4,60	1000	11,2	4,48	95	6,0	50,66
Токусил	23,5	9,40	150	12,3	4,92	1000	11,2	4,48	100	6,5	52,34
Зеосил-175	22,7	9,08	150	13,4	5,36	1000	9,3	3,72	100	7,4	59,03
Ультрасил VN-3	22,2	8,88	145	12,5	5,0	1000	9,7	3,88	95	7,4	56,31

ность ее уже невысока. Для белой сажи БС-150Ф полоса изолированных одиночных гидроксидов отчетливо проявляется в спектре только после термообработки образца в условиях высокого вакуума при 500 °C, причем наличие плеча в низкочастотной области более очевидно. Интенсивность же ее сохраняется достаточно высокой при 700 °C (на уровне Токусила). Количественные данные о степени гидроксидирования исследуемых образцов и ее изменении при термообработке содержит табл. 1, в которой указаны изменения интегральной интенсивности полосы валентных колебаний различного рода гидроксидов и воды. Широкая полоса в области 3750—3000 см<sup>-1</sup> условно разделена на три участка: 3780—3720 см<sup>-1</sup> — изолированные одиночные, геминальные и вицинальные гидроксиды на поверхности и в объеме SiO<sub>2</sub>; 3720—3600 см<sup>-1</sup> — некоторые виды гидроксидов, возмущенных водородной связью, и координационно связанная вода; 3600—3000 см<sup>-1</sup> — преимущественно адсорбированная вода и некоторые виды гидроксильных групп. Условность такого деления связана с тем обстоятельством, что области проявления валентных колебаний различного рода гидроксидов, возмущенных водородной связью, координационно связанной и адсорбированной воды по интерпретации многих исследователей [1, 2, 3, 5] перекрываются.

Как видно из табл. 1, максимальные значения интегральной интенсивности на всех трех участках при температурах 30—700 °C установлены для образца БС-150Ф и минимальные — для БС-120, причем для последнего образца характерно исчезновение при температурах 600—700 °C в спектре полос при 3720—3600 и 3600—3000 см<sup>-1</sup>, что свидетель-

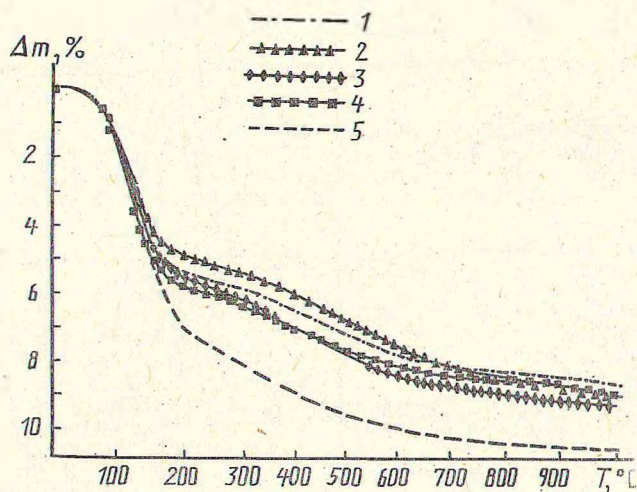


Рис. 2. Результаты исследования относительных потерь массы образцов дисперсных кремнеземов при термообработке в интервале 30—1000 °C: 1 — Ультрасил; 2 — БС-150Ф; 3 — Токусил; 4 — Зеосил-175; 5 — БС-120

ствует о более глубоко протекающем процессе дегидратации и дегидроксилирования данного типа дисперсного кремнезема при термообработке.

В целом же, как видно из табл. 1, для всех исследуемых образцов (за исключением БС-120) вплоть до 700 °С спектр в области 3780—3000 см<sup>-1</sup> представлен всеми составляющими валентных колебаний гидроксидов и воды, что, например, не характерно для пирогенных кремнеземов, получаемых в несколько иных условиях. Количественные данные по суммарным потерям массы образцов в зависимости от температуры обработки приведены на рис. 2 и в табл. 2. Поскольку содержание летучих компонентов (за исключением Н<sub>2</sub>О) в образцах не превышало 0,1—0,5 мас.%, полученные значения можно интерпретировать как потери воды, образующейся в результате протекания процессов дегидратации и дегидроксилирования. Эти данные, с одной стороны, достаточно хорошо коррелируют с результатами ИК-спектроскопических исследо-

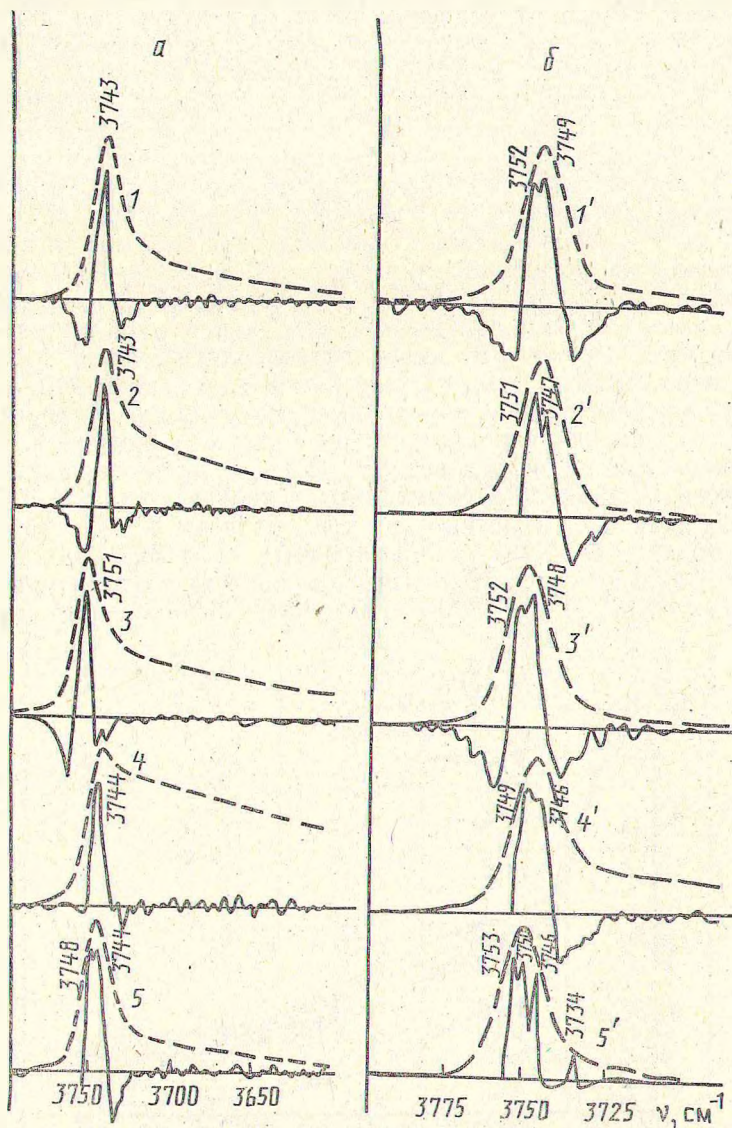


Рис. 3. Анализ профиля полосы валентных колебаний поверхностных гидроксидов дисперсных кремнеземов после дегидратации при 500 (а) и 700 °С (б); штриховые линии — исходный контур, сплошные — результат математической обработки; 1, 1' — Зеосил-175; 2, 2' — Ультрасил VN-3; 3, 3' — Токусил; 4, 4' — БС-150Ф; 5, 5' — БС-120

ваний в плане наиболее глубоко протекающих процессов дегидратации и дегидроксилирования образца БС-120. Однако результаты, содержащиеся в табл. 1 и 2, свидетельствуют о несколько более высокой степени гидроксирования кремнезема марки БС-150Ф, так как при максимальной величине потерь при термообработке химически связанной воды ИК-спектроскопически зафиксирована максимальная величина интегральной интенсивности суммарной полосы валентных колебаний гидроксидов и воды для данного образца. В определенной степени этот вывод справедлив и для диоксида кремния марки Токусил.

На рис. 3 представлены результаты более детального анализа профиля полосы валентных колебаний поверхностных гидроксидов исследуемых дисперсных кремнезёмов после дегидратации при 500 и 700 °С. Полоса при 3750—3748 см<sup>-1</sup>, обусловленная валентными колебаниями изолированных одиночных гидроксидов, фиксируется в спектрах только двух образцов (при 500 °С БС-120 и Токусил). Для остальных исследуемых образцов характерно наличие в спектре полосы при 3743—3744 см<sup>-1</sup> и полос 3733, 3727 см<sup>-1</sup>, обусловленных валентными колебаниями гидроксидов, связанных линейными и нелинейными Н-связями с соседними ОН-группами. Такое поведение в распределении составляющих гидроксильный покров дисперсных кремнезёмов характерно скорее для силикагелей, в то же время белая сажа БС-120 в данном случае приближается к пирогенному кремнезёму. При 700 °С спектр исследуемых дисперсных кремнезёмов представлен практически всеми видами полос, характерными для поверхностных гидроксидов, особенно это типично для белой сажи БС-120. В то же время соотношение между изолированными одиночными и геминальными гидроксильными группами у данных марок кремнезёмов различно. Так, например, для Зеосила-175 и Токусила соотношение между одиночными и геминальными гидроксидами распределилось в сторону преимущественного содержания геминальных ОН-групп, для Ультрасила и БС-150Ф отмечена более высокая интенсивность полосы 3751—3750 см<sup>-1</sup>, характерная для изолированных одиночных гидроксильных групп.

Установленные особенности структурного расположения силанольных групп дисперсных кремнезёмов-наполнителей свидетельствуют о том, что предыстория образца, т. е. условия его осаждения из растворов и природа последних, тесно взаимосвязаны со структурно-адсорбционными характеристиками продукта и топографией гидроксильного покрова. Можно ожидать, что условия модифицирования данных объектов и структура модифицирующего слоя могут иметь свои особенности в соответствии с их биографией.

### Summary

The structure and properties of the hydration cover of amorphous disperse silica fillers, prepared by precipitation from aqueous solutions, are studied using the infrared spectroscopy method and the thermogravimetric analysis. Specific features of dehydration and dehydroxylation processes of silica under study during thermal treatment are established.

### Литература

1. Чуйко А. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 10. С. 2393—2406.
2. Лыгин В. И., // ЖФХ. 1989. Т. 63, № 2. С. 289—305.
3. Fink P., Hobert H., Rudakoff G. // Wis. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Naturwis. R. 1987. Bd 36, H. 4. S. 581—588.
4. Hoffmann P., Knözinger E. // Surface Science. 1987. V. 188. P. 181—198.
5. Fink P., Müller B. // Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwis. R. 1981. H. 4. S. 589—599.
6. Давыдов В. Я., Журавлев Л. Т., Киселев А. В. // ЖФХ. 1964. Т. 38, № 8. С. 2047—2052.
7. Азамходжаев А. А., Журавлев Л. Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 10. С. 2111—2116.
8. Sindorf D. W., Maciel G. E. // J. Phys. Chem. 1982. V. 82. P. 5208—5219.

9. Мурашкевич А. Н., Печковский В. В., Зазулов В. А. // ЖПХ. 1978. Т. 1, № 12. С. 2708—2713.
10. ГОСТ 18307-78. Сажа белая. Технические условия.
11. Чуйко А. А. // Теор. и эксп. химия. 1987. Т. 23, № 5. С. 597—619.
12. Способ получения высокодисперсного диоксида кремния: А. с. 1641773 СССР; МКИ<sup>3</sup> С 01 В 33/18.
13. Ржевский А. М., Буслов Д. К., Макаревич Н. И. // ЖПС. 1986. Т. 45, № 2. С. 257—261.

*Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова, Минск*

*Поступила 13.02.92.*