

УДК 547.1'128:543.42-74

М.О. Савченко, канд. техн. наук, доц.,
О.П. Мысов, канд. техн. наук, доц.,
И.М. Черненко, д-р физ.-мат. наук, проф.,
В.Г. Олейников, магистр,
Укр. гос. хим.-технолог. ун-т, г. Днепропетровск

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

Введение. Нанодисперсный кремнезем, SiO_2 , обладает свойствами, которые могут быть использованы во многих отраслях промышленности. Диоксид кремния может эффективно применяться в качестве пигмента и активного наполнителя в лакокрасочной, резинотехнической, шинной промышленности, в полимерных композициях [1].

Перспективными являются также композиционные материалы на основе нанодисперсного кремнезема в качестве среды для создания фотонных кристаллов, предназначенных для управления световыми потоками в интегральной оптике.

Анализ последних исследований и публикаций. Для получения нанодисперсного кремнезема применяют метод, основанный на золь-гель технологии [2], которая позволяет синтезировать диоксид кремния в виде частиц с варьируемыми размерами в диапазоне значений от единиц до сотен нанометров. Кроме того, золь-гель технология позволяет модифицировать поверхность частиц SiO_2 различными органическими и неорганическими соединениями. Это дает возможность придавать конечному продукту разнообразные свойства, необходимые для практического использования.

Одним из вариантов модификации поверхности кремнезема является добавка органических соединений при его синтезе, таких как карбаминоформальдегидный полимер и др. В частности, использование этих продуктов синтеза в качестве промоторов адгезии резинокордовых изделий придает им высокие эксплуатационные показатели [3].

Изучение параметров и характеристик нанодисперсных материалов осуществляют различными физическими и химическими методами [4]. Особенно информативным способом изучения структуры и химического состава таких объектов является метод инфракрасной спектроскопии.

Результатам исследования инфракрасных (ИК) спектров поглощения продукта синтеза кремнезема золь-гель технологией без добавок и с добавками карбаминоформальдегидного полимера посвящена работа [5]. Однако полное представление о строении нанодисперсного диоксида кремния в присутствии органических соединений не получено, и до сих пор отсутствует идентификация его полос инфракрасного поглощения. Для установления более полного представления о микроструктурных особенностях строения нанодисперсного кремнезема требуются более глубокие исследования.

Целью работы является детальное исследование инфракрасных спектров поглощения нанодисперсного диоксида кремния модифицированного карбаминоформальдегидным полимером с идентификацией полос спектра.

Изложение основного материала. Для исследований приготовлен нанодисперсный кремнезем с добавкой карбаминоформальдегидного полимера. Технология получения диоксида кремния основана на сернокислотной золь-гель методике, подробно описанной в работе [3].

DOI 10.15276/opus.2.44.2014.31

© М.О. Савченко, О.П. Мысов, И.М. Черненко, В.Г. Олейников, 2014

Исходными компонентами для синтеза коллоидного раствора использованы силикат натрия (жидкое стекло) с кремнеземным модулем $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,16$ и плотностью $\rho=1,077 \text{ кг/м}^3$, мочевины с плотностью $\rho=1,335 \text{ кг/м}^3$, формальдегид и серная кислота с концентрацией $0,142 \text{ моль/л}$.

В качестве исходного для синтеза гидрозоля SiO_2 использован раствор базового состава: 25 мл силиката натрия, 20 г карбамида, 45 мл формальдегида, 8 мл H_2SO_4 в 250 мл воды. Коллоидный раствор получен при температуре 90°C . В процессе исследований варьировали в базовом составе соотношение содержания силиката натрия и карбадиформальдегидного полимера.

На заключительном этапе технологии полученный осадок высушен при температуре 110°C . Синтезированный нанодисперсный порошок кремнезема по данным электронной микроскопии состоит из частичек, средний размер которых составляет $10\text{...}15 \text{ нм}$, и представляет собой сыпучий порошок белого цвета. Рентгенофазовый анализ свидетельствует об аморфном состоянии порошка кремнезема.

Для регистрации ИК спектров поглощения порошок SiO_2 смешан с 92 % (вес) бромидом калия (KBr), и после гомогенизации смесь спрессована под давлением для получения образцов толщиной 100 мкм .

Инфракрасные спектры поглощения сняты в диапазоне частот $1,2 \cdot 10^{13} \text{...} 1,2 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$, соответствующих длинам волн $25\text{...}2,5 \text{ мкм}$ или значениям волновых чисел в спектрометрических единицах в интервале $400\text{...}4000 \text{ см}^{-1}$. Регистрация ИК спектров выполнена при помощи двулучевого спектрофотометра SPECORD 75 IR фирмы Carl Zeiss Jena GmbH. В референтном канале сравнения спектрофотометра использована кювета из чистого бромида калия. Длительность регистрации спектров составляет 44 мин.

Для функционирования спектрофотометра в режиме накопления данных измеритель сопряжен с микропроцессорной системой обработки сигналов. В этом режиме работы длительность регистрации спектров составляет 11 мин.

Результаты. Для идентификации полос инфракрасного спектра поглощения конечных продуктов синтеза получены спектральные характеристики нанодисперсного кремнезема, полученного без добавок карбадиформальдегидного полимера сразу после синтеза, а затем термообработанного на воздухе при температуре 920°C в течение 40 мин. Результаты этих исследований представлены на рис. 1 в виде зависимости коэффициента поглощения T от волнового числа k , $k=1/\lambda$, где λ — длина волны падающего на образец оптического излучения.

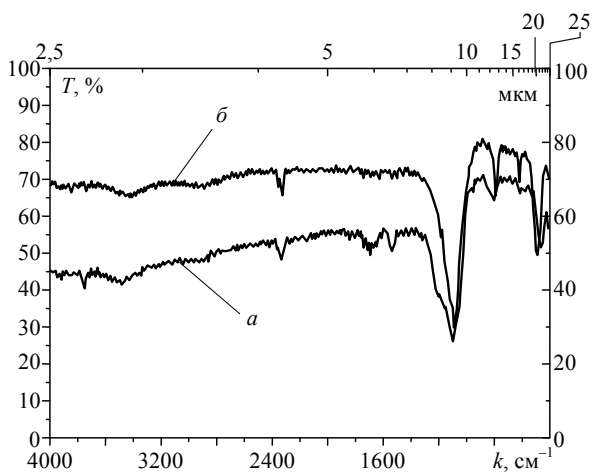


Рис. 1. Инфракрасный спектр поглощения исходного нанодисперсного кремнезема (а) и прокаленного нанодисперсного кремнезема в течение 40 мин при температуре 920°C (б)

Как следует из сравнения спектров, четыре полосы поглощения с волновыми числами 480 , 620 , 800 и 1100 см^{-1} проявляются более четко в термообработанных образцах, чем в исходных. Следовательно, происхождение этих полос поглощения в свежеполученном диоксиде кремния связано с влагой, удаляемой при термообработке. Это свидетельствует о значительной гидрофильности нанодисперсного SiO_2 .

Полоса поглощения, расположенная в диапазоне волновых чисел $3200\text{...}3600 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1), уменьшается по интенсивности при термообработке, но все же остается достаточно заметной в ИК спектре прокаленного SiO_2 . Такое поведение этой линии указывает на ее связь с гидроксильными группами, связанными с кремнеземом. Остальные полосы поглощения присущи обоим видам кремнезема и будут обсуждены позже.

На рис. 2 и 3 приведены ИК спектры поглощения карбамида и карбамидоформальдегидного полимера (КФП), полученного из карбамида и формальдегида, смешанных в водном растворе в мольном соотношении 1:1 соответственно и высушенного для исследований. Как видно, линии поглощения карбамида с $k=530, 710, 1150, 1450, 1600, 2800, 3320, 3450 \text{ см}^{-1}$ отсутствуют в спектре смеси, что указывает на трансформацию этого полимера в смеси и образование полимерного продукта с новыми функциональными группами.

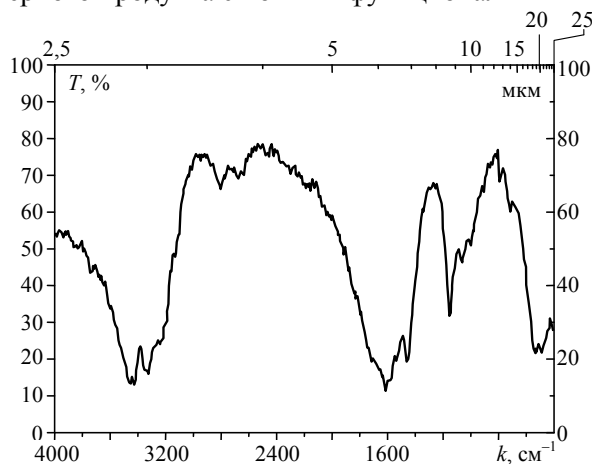


Рис. 2. Инфракрасный спектр карбамида

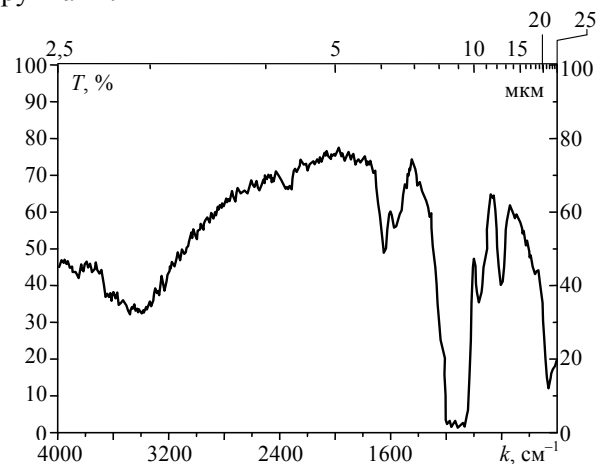


Рис. 3. Инфракрасный спектр карбамидоформальдегидного полимера

Линии поглощения этого продукта с $k=450, 950$ и 1620 см^{-1} в соответствии с заключением, сделанным выше по поводу подобных полос поглощения в свежеприготовленном SiO_2 , формируются водными остатками после сушки КФП.

Для установления закономерностей формирования характера поведения оптического коэффициента поглощения в изучаемом диапазоне частот выполнены исследования ИК спектров поглощения для сухих продуктов, полученных по золь-гель технологии при различных соотношениях в исходных растворах кремнезема и карбамидоформальдегидного полимера. Исследованы продукты составов с соотношением содержания SiO_2 к КФП (вес %): 44/56, 60/40, 75/25, 86/14. Поведение $T(k)$ для всех этих составов качественно и количественно практически однотипно.

Для примера на рис. 4 показан процентный коэффициент поглощения продукта состава $\text{SiO}_2/\text{КФП}$ (44/56). Как видно, для конечного продукта наблюдаются полосы поглощения при 480, 790, 950, 1100, 1600 см^{-1} и широкая полоса в диапазоне $3700 \dots 3000 \text{ см}^{-1}$.

Для анализа генезиса наблюдаемых полос поглощения в таблице приведены значения волновых чисел оптического излучения в см^{-1} , проходящего через исследуемую среду, при котором наблюдается минимальное пропускание светового потока.

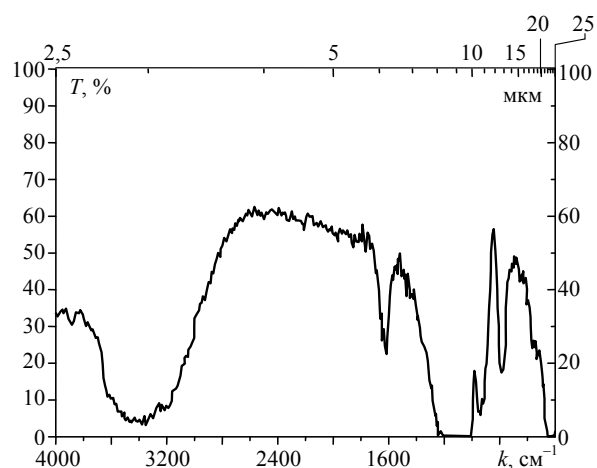


Рис. 4. Инфракрасный спектр модифицированного нанодисперсного кремнезема состава (вес %):

44 — кремнезема, 56 — карбамидоформальдегидного полимера

Значения волновых чисел (см^{-1}), соответствующих минимальным коэффициентам поглощения сухих продуктов

SiO ₂	КФП	Смеси SiO ₂ /КФП вес. %			
		44/56	61/39	16/24	86/14
	450	—	—	—	—
480	—	480	480	480	480
620	—	—	—	—	—
800	800	790	790	800	800
—	950	950	950	950	950
1100	1100	1100	1100	1100	1100
—	—	—	1550	1550	1550
—	1620	1600	1650	1650	1650
3000...3780	3000...3780	3000...3780	3000...3780	3000...3780	3000...3780

Данные таблицы позволяют заключить, что в процессе синтеза зольных частиц происходит взаимодействие между кремнеземом и карбамидоформальдегидной фракцией растворов. Об этом свидетельствует отсутствие в смесевых продуктах полосы поглощения 450 см^{-1} ($\lambda=22,2$ мкм), присутствующим в чистом КФП, и полосы 620 см^{-1} ($\lambda=16,1$ мкм), свойственной SiO₂.

Характерная линия SiO₂ при $k=480 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=10,8$ мкм), соответствующая σ -колебательным процессам в кремнеземе, сохраняется во всех смесях. Это свидетельствует о том, что такие процессы формируются в объеме глобул SiO₂, присутствующих во всех кремнеземных продуктах.

Подобным образом ведет себя линия КФП с $k=950 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=10,5$ мкм), что указывает на ее принадлежность к молекулярным колебательным процессам в объеме органической среды.

Специфическими для исследуемых сред являются полосы поглощения с $k=800 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=12,5$ мкм) и $k=1100 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=9$ мкм). Эти полосы наблюдаются в исходных ингредиентах смесей SiO₂ и КФП. В кремнеземе линия с $k=800 \text{ см}^{-1}$ формируется симметричными валентными колебаниями ν_s связи Si-O, а характеристическая линия с $k=1100 \text{ см}^{-1}$ возникает благодаря асимметричным валентным колебаниям ν_{as} связей Si-O-Si [6]. В органических смесях эти линии поглощения формируются колебаниями связей, входящих в их состав углерода и азота.

Присутствие в смесях 61/39, 76/24 и 86/14 линий поглощения с $k=1550 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=6,45$ мкм) свидетельствует о взаимодействии между кремнеземом и органической фракцией при повышенном содержании в растворах SiO₂. Результатом такого взаимодействия является создание нового вида связей, возможно С-О или N-О, в которых участвуют поверхностные атомы кислорода глобул кремнезема и атомы углерода и азота органической среды.

Линия с $k=1600 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=6,25$ мкм) смеси 44/56 и подобные ей линии с $k=1650 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=6$ мкм) смесей 76/94 и 86/14 еще раз указывают на взаимодействие SiO₂ и КФП, поскольку они являются трансформируемой по длине волны линией с $k=1620 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=6,2$ мкм) КФП.

Для всех исследованных исходных и смесевых продуктах характеристической является широкая полоса поглощения с волновыми числами, лежащими в диапазоне $3000...3780 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=3,3...2,6$ мкм). Согласно [4], эта полоса обусловлена валентными колебаниями различного рода поверхностных и внутриглобулярных гидроксильных групп, координационно связанной и адсорбированной воды. Поэтому эту полосу следует рассматривать как аддитивный набор линий, обусловленных указанными водородосодержащими группировками.

Так для этих сред проявляется область с характеристической полосой в диапазоне волновых чисел $3780...3720 \text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями ν_s O-H свободного иона гидроксила (OH)⁻ кремнезема, имеющая сравнительно небольшое плечо в низкочастотной области. Причем, в этом случае речь идет об изолированных одиночных, геминальных и вициальных гидроксильных на поверхности и в объеме SiO₂.

Во второй области в диапазоне волновых чисел $3720...3600 \text{ см}^{-1}$ осуществляются колебания некоторых видов гидроксильных, возмущенных водородной связью, и антисимметричные ко-

лебания адсорбированных молекул координационно связанной с SiO_2 воды. Последнее подтверждается тем, что линия с $k=3680 \text{ см}^{-1}$ полностью исчезает при нагреве силикагеля до температур 550...700 °С.

Третья область волновых чисел — $3600...3000 \text{ см}^{-1}$ — характеризуется валентными колебаниями адсорбированной воды и некоторых видов гидроксильных групп. Следует отметить, что исследуемая среда имеет сложную пространственную структуру, состоящую из гранул SiO_2 и межгранульных областей, в которых расположены ленточные или цепочечные кремнекислотные структуры разной формы и размеров. На этих структурных единицах и осуществляется локализация гидроксильных групп, частоты колебаний которых зависят от кристаллохимических, геометрических и энергетических параметров структурных образований. Этим объясняется такая широкая гамма инфракрасных колебаний исследуемой среды.

Выводы. Коллоидные продукты кремнезема, модифицированные карбаминоформальдегидным полимером, демонстрируют взаимодействие исходных ингредиентов на стадии фазообразования в растворах. Органические компоненты локализуются на поверхности глобул и в межглобульном пространстве. Результатом такого взаимодействия является физическая и структурная трансформация глобулярных поверхностей кремнезема и образование новых химических соединений. Это позволяет целенаправленно управлять свойствами нанодисперсных неорганно-органических продуктов на основе SiO_2 .

Литература

1. Утешев, В.М. Особенности разработки технологии получения активного кремнеземного наполнителя Росил-175 / В.М. Утешев, В.Ф. Аннопольский // Химия и технология производств основной химической промышленности: Труды НИОХИМ / Гос. научно-исслед. и проект. ин-т основной химии. — Харьков: НИОХИМ, 2003. — Т. 73. — С. 194 — 197.
2. Шабанова, Н.А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем: монография / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. — М.: Бином. Лаб. знаний, 2012. — 328 с.
3. Мельников, Б.И. Исследование технологии получения модифицированного диоксида кремния / Б.И. Мельников, М.О. Савченко // Вопросы химии и химической технологии. — 2005. — № 1. — С. 82 — 85.
4. Чуйко, А.А. Строение и химия поверхности кремнезема / А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов, В.В. Лобанов; ред. П.П. Горбик; НАН Украины, Ин-т химии поверхности. — К.: Наукова думка, 2007. — 354 с.
5. Особенности синтеза и влияния состава кремнийсодержащего органо-неорганического композита на его эффективность в эластомерах / И.А. Качкуркина, М.О. Савченко, В.И. Овчаров, Б.И. Мельников // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2006. — Т. 49, № 2. — С. 112 — 116.
6. Чукин, Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема / Г.Д. Чукин. — М.: Тип. "Паладин": Принта, 2008. — 174 с.

References

1. Uteshev, V.M. and Annopolskiy, V.F. (2003). Peculiarities of development of process of obtaining Rosil-175 active silica filler. *NIOCHIM Collected Works*, 73, 194 - 197.
2. Shabanova, N.A. and Sarkisov, P.D. (2012). *The Sol-Gel Technologies. Nano-Dispersed Silica*. Moscow: BINOM.
3. Melnikov, B.I. and Savchenko, M.O. (2005). Research on technology of modified silicon dioxide production. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 1, 82 - 85.
4. Chuiko, A.A., Gorlov, Yu.I. and Lobanov, V.V. (2007). *Structure and Chemistry of Silica Surface*. Kyiv: Naukova Dumka.
5. Kachkurkina, I.A., Savchenko, M.O., Ovcharov, V.I. and Melnikov, B.I. (2006). Features of synthesis and influence of silicacontaining organic-inorganic composite on its efficiency in elastomers. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii: Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 49(2), 112 - 116.
6. Chukin, G.D. (2008). *Surface Chemistry and Disperse Silica Structure*. Moscow: Paladin Publishing House.

АНОТАЦІЯ / ANNOTATION / ABSTRACT

М.О. Савченко, О.П. Мисов, І.М. Черненко, В.Г. Олейніков. **Інфрачервоні спектри поглинання нанодисперсного кремнезему з органічними добавками.** Показана перспектива використання нанодисперсного кремнезему, модифікованого карбамідоформальдегідними полімерами, отриманого на основі сірчанокислотної золь-гель технології. Метою є детальне дослідження інфрачервоних спектрів поглинання нанодисперсного діоксиду кремнію, модифікованого карбамідоформальдегідними полімерами з ідентифікацією смуг поглинання спектру. Використано метод інфрачервоної спектроскопії, за допомогою якого отримані спектральні характеристики нанодисперсного кремнезему, карбамідоформальдегідного полімеру, карбаміду і нанодисперсного кремнезему, модифікованого карбамідоформальдегідними полімерами при різних співвідношеннях. Встановлено, що в колоїдних продуктах кремнезему, що містять карбамідоформальдегідні полімери, відбувається взаємодія вихідних інгредієнтів на стадії фазоутворення в розчинах. Органічні компоненти локалізуються на поверхні глобул і в міжглобульному просторі. Результатом такої взаємодії є фізична і структурна трансформація глобулярних поверхонь кремнезему і утворення нових хімічних сполук. Це дозволяє надавати кінцевому продукту різноманітні властивості, необхідні для практичного використання в багатьох областях промисловості.

Ключові слова: кремнезем, діоксид кремнію, нанодисперсність, карбамідоформальдегідний полімер.

М.О. Савченко, О.П. Мисов, І.М. Черненко, В.Г. Олейніков. **Инфракрасные спектры поглощения нанодисперсного кремнезема с органическими добавками.** Показана перспектива использования нанодисперсного кремнезема, модифицированного карбамидоформальдегидными полимерами, полученного на основе сернокислотной золь-гель технологии. Целью является детальное исследование инфракрасных спектров поглощения нанодисперсного диоксида кремния, модифицированного карбамидоформальдегидными полимерами с идентификацией полос поглощения спектра. Использован метод инфракрасной спектроскопии, с помощью которого получены спектральные характеристики нанодисперсного кремнезема, карбамидоформальдегидного полимера, карбамида и нанодисперсного кремнезема, модифицированного карбамидоформальдегидными полимерами при различных соотношениях. Установлено, что в коллоидных продуктах кремнезема, содержащих карбамидоформальдегидные полимеры, происходит взаимодействие исходных ингредиентов на стадии фазообразования в растворах. Органические компоненты локализуются на поверхности глобул и в межглобульном пространстве. Результатом такого взаимодействия является физическая и структурная трансформация глобулярных поверхностей кремнезема и образования новых химических соединений. Это позволяет придавать конечному продукту разнообразные свойства, необходимые для практического использования во многих областях промышленности.

Ключевые слова: кремнезем, диоксид кремния, нанодисперсность, карбамидоформальдегидный полимер.

М.О. Савченко, О.П. Мисов, І.М. Черненко, В.Г. Олейніков. **Infrared absorption spectra of nanosized silica with organic additives.** The prospects of using of silica nanoparticles modified with urea-formaldehyde polymers which is obtained by sulfuric acid sol-gel technology are shown. The aim is a detailed research on the infrared absorption spectra of nanodispersed silica modified with urea-formaldehyde polymers with identification of the absorption bands of the spectrum. The method of infrared spectroscopy is used to research spectral characteristics of nanosized silica, urea-formaldehyde polymer and nanodispersed silica modified with urea-formaldehyde polymers in different ratio. It is found that interaction of initial ingredients occurs at the stage of phase formation in solutions in colloidal silica products containing urea-formaldehyde polymers. Organic components are localized on the surface of the globules and in the interglobular space. This result of such interaction is the physical and structural transformation of globular surfaces of silica and new chemical compounds formation. This allows to give to final product a variety of properties required for practical use in many industries.

Keywords: silica, silicon dioxide, nanodispersion, urea-formaldehyde polymers.

Рецензент д-р хим. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Куншенко Б.В.

Поступила в редакцию 13 октября 2014 г.