

О.С. Курта², В.С Луців¹, С.А. Курта¹

Кількісне визначення метильних CH_3 -груп на поверхні модифікованих кремнеземів методом ІЧ-спектроскопії

¹Прикарпатський національний університеті ім. В. Стефаніка
76000 м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57

²Національний університет «Львівська політехніка»
м. Львів, вул. С. Бандери, 12

Проведено дослідження по визначенню кількості метильних CH_3 -груп на поверхні модифікованих кремнеземів в залежності від величини питомої поверхні різних марок промислових зразків кремнеземів, модифікованих олігомерами диметилдихлорсилів, методом кількісної ІЧ-спектроскопії та зроблене уточнення способу розрахунку поверхневої концентрації CH_3 -груп графічним методом.

Ключові слова: пірогенний кремнезем, диметилдихлорсилан, олігомер, метильні групи, ІЧ-спектроскопія, питома поверхня, оптична густина, концентрація.

Стаття поступила до редакції 11.05.2006; прийнята до друку 10.10.2006.

При виробництві і використанні вискодисперсних кремнеземів, для визначення якості продукту, необхідно точно визначати концентрацію хімічно зв'язаних груп, які знаходяться у поверхневому шарі кремнезему.

Визначення концентрації привитих груп проводиться по формулі [1]:

$$C = \frac{2,303 \cdot D_{\max} \cdot \Delta U_{1/2} \cdot 10^6}{A_{\Delta 0} \cdot S_0 \cdot P_{\text{пт.}}} \text{ ммоль / г SiO}_2 \quad (1)$$

де: S_0 – загальна площа питомої поверхні таблетки, яка знаходиться під ІЧ випромінюванням, см^2 .

$$S_0 = \frac{m \cdot A_0 \cdot S_{\text{пт.}}}{A_m \cdot 1000} \quad (2)$$

де: m – маса всієї таблетки, мг; A_0 – площа таблетки під ІЧ- випромінюванням, см^2 ; A_m – площа всієї таблетки, см^2 ; $S_{\text{пт.}}$ – величина питомої поверхні досліджуваного кремнезему, $\text{см}^2/\text{г}$; $P_{\text{уд.}}$ – питома товщина поглинаючого шару таблетки, $\text{г}/\text{см}^2$ ($P_{\text{уд.}} = m/A_m$); $A_{\Delta 0}$ – інтегральний коефіцієнт поглинання; $\Delta U_{1/2}$ – півширина ІЧ – смуги поглинаючого шару.

Нами було проведено дослідження методом ІЧ-спектроскопії метилкремнеземів марок АМС та МАС модифікованих олігомерами диметилдихлорсилану. Питома поверхня вимірювалась методом низькотемпературної адсорбції азоту методом БЕТ або хроматографічним методом. Порошки пірогенних кремнеземів пресувалися в пігулки розміром $2,7 \times 0,8$ см під тиском $30 \text{ кг}/\text{см}^2$, вагою 30 ± 2 мг.

ІЧ-спектри знімалися на спектрометрі UR-20 в

проміжках довжини хвиль смуг поглинання для області $2500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. На рис. 2 та рис. 9 представлені ІЧ-спектри пірогенних кремнеземів марок МАС-200 та АМС відповідно, на основі яких проводився кількісний розрахунок привитих CH_3 -груп.

Кількісне визначення привитих груп на поверхні кремнезему проводилося за методикою Соболева [2]. Визначення концентрації проводили за формулою (1).

Результати дослідів визначення концентрації CH_3 -груп пірогенного кремнезему марки МАС-200 представлені в табл. 1 і на рис. 1 говорять про те, що між оптичною густиною та концентрацією CH_3 -груп поверхневого шару існує залежність, яка описується кривою рис. 1 яка рівна в середньому значенні формулі $\text{tg} \alpha = C/D = 1$, тобто кут нахилу кривої залежності $C=f(D)$ дорівнює 45° .

Максимум залежності оптичної густини (D) від довжини хвилі поглинання ($1/\lambda$) для кремнезему марки МАС-200, представлено на рис. 3, знаходиться в області 2965 см^{-1} .

Залежність оптичної густини та концентрації диметилсилільних груп від питомої поверхні модифікованого кремнезему марки МАС-200 описується кривою рис. 4. При збільшенні питомої поверхні ($S_{\text{пт}}$) ці величини дещо зменшуються до певної величини, а потім вже не змінюються.

Півширина контуру кривої модифікованого аеросилу МАС-200 залежить від питомої поверхні, як показано на рис. 5, з якого видно, що при збільшенні поверхні величина півширини зменшується, тобто при збільшенні концентрації привитих метильних

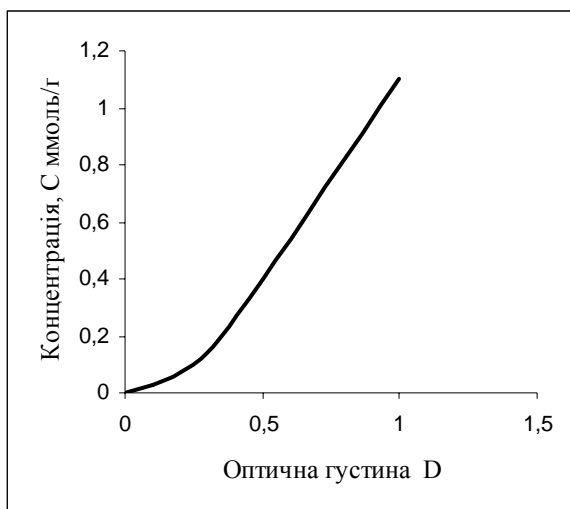


Рис. 1. Залежність концентрації метильних груп (C_{CH_3}) в MAS-200 від оптичної густини D .

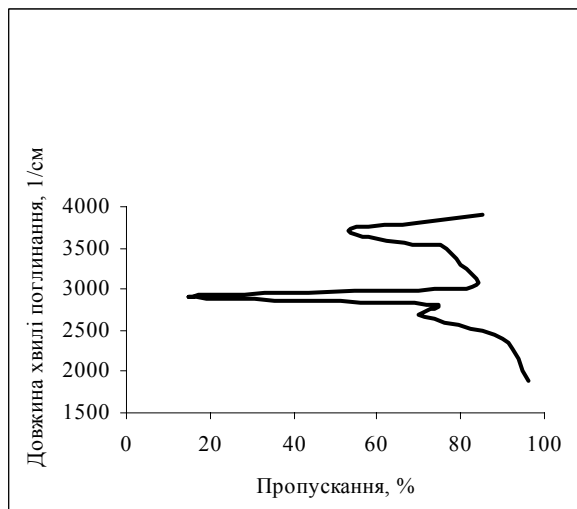


Рис. 2. ІЧ-спектр пірогенного кремнезему марки MAS-200.

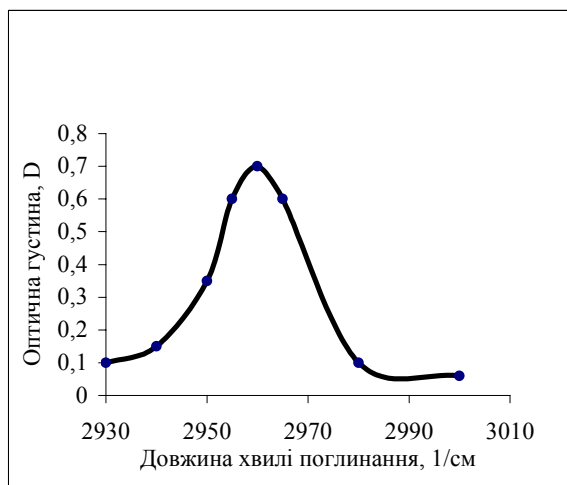


Рис. 3. Залежність оптичної густини (D) від довжини хвилі поглинання ($1/\lambda$) для кремнезему марки MAS-200.

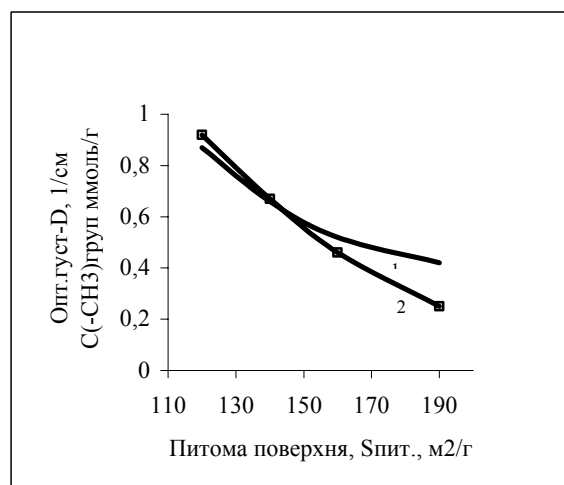


Рис. 4. Залежність концентрації метильних груп (1) (C_{CH_3}) та оптичної густини (2) від питомої поверхні для MAS-200 ($S_{пит.}$).

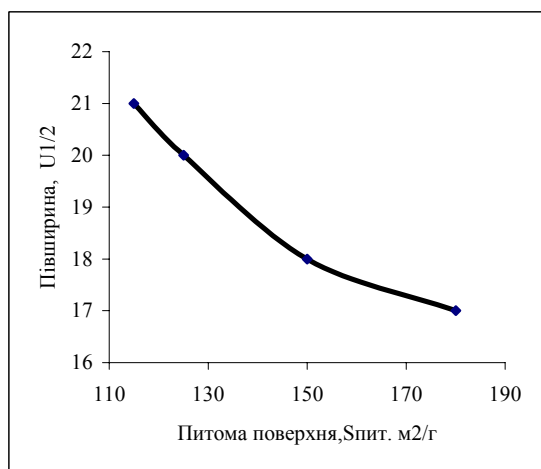


Рис. 5. Залежність півширини $U_{1/2}$ для MAS-200 від його питомої поверхні $S_{пит.}$.

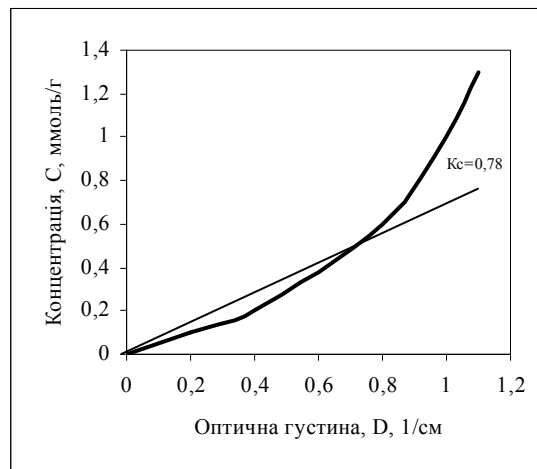


Рис. 6. Залежність концентрації метильних груп від (C_{CH_3}) оптичної густини для кремнезему АМС.

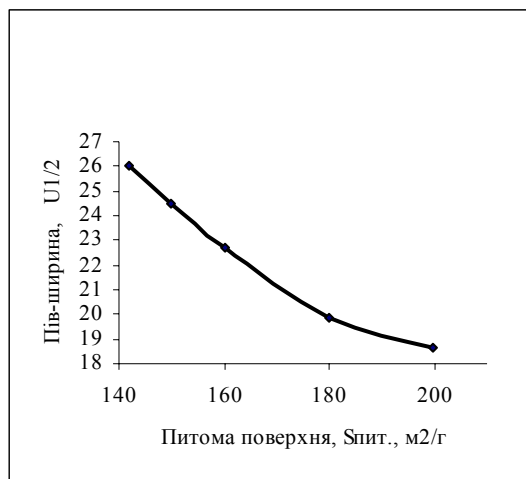


Рис. 7. Залежність півширини $U_{1/2}$ від питомої поверхні для кремнезему марки АМС.

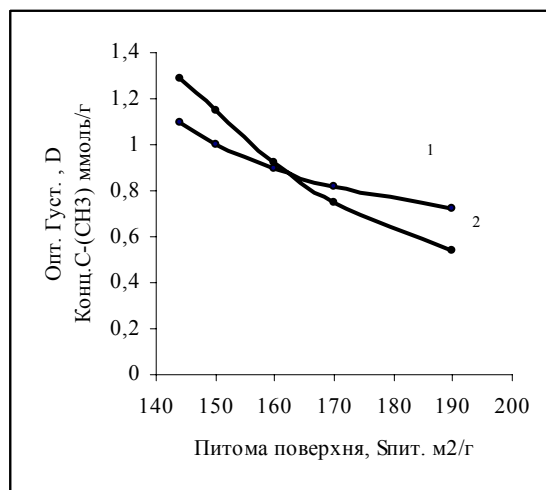


Рис. 8. Залежність концентрації метильних груп $S_{\text{спт.}} (C_{\text{СН}_3})$ (1) та оптичної густини D (2) від питомої поверхні $S_{\text{спт.}}$ кремнезему марки АМС.

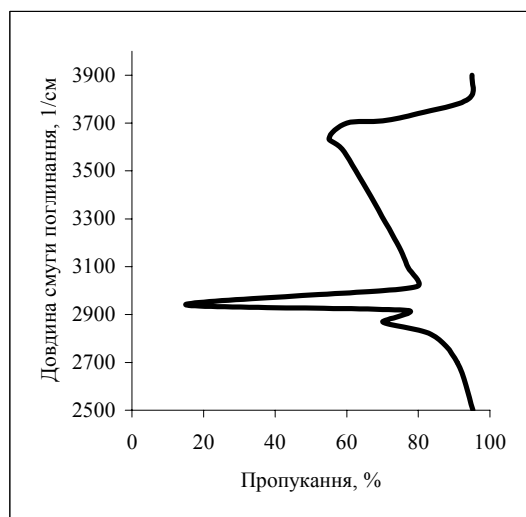


Рис. 9. ІЧ-спектр пірогенного кремнезему марки АМС.

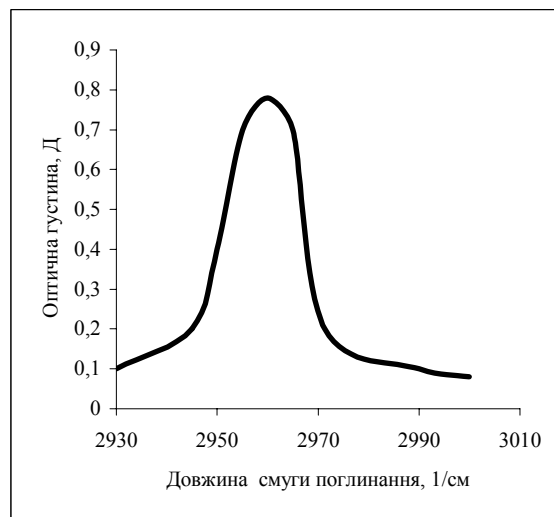


Рис. 10. Залежність оптичної густини (D) від довжини хвилі поглинання ($1/\lambda$) для кремнезему марки АМС-200.

груп $C_{\text{СН}_3}$ півширина збільшується. Дані досліджень метилкремнезему іншої марки АМС представлені в табл. 2, з якої видно, що залежність концентрації метильних груп від оптичної густини вкладається в криву, представлену на рис. 6. З кривої слідує, що це не пряма залежність яка описується алгебраїчною функцією, причому при концентрації $C(\text{СН}_3) < 0,8$ ммоль/г вона ще прямолінійна, $K = \text{tg}\alpha = C/D = 0,78$, але при $C(\text{СН}_3) \geq 0,8$, $K = \text{tg}\alpha = C/D = 1,16$ – залежність вже не прямолінійна рис. 6.

З трьох кривих залежностей концентрації, оптичної густини та півширини від питомої поверхні рис. 7,8. видно, що зі збільшенням $S_{\text{спт.}}$, D , $\Delta U_{1/2}$ C (конц.) падає (нелінійна залежність), тобто як і для АМС 200, півширина, зі збільшенням концентрації привитих метилсилієвих груп на кремнеземі АМС,

збільшується. Максимум залежності оптичної густини (D) від довжини хвилі поглинання ($1/\lambda$) для кремнезему марки АМС-200, представлено на рис.10, знаходиться в області 2965 см^{-1} .

Висновки

1. Залежність концентрації ($-\text{СН}_3$) груп хімічно привитих на поверхні кремнезему після обробки модифікаторами – диметилдихлорсиланом і його олігомером від оптичної густини D не прямолінійна. Причому для кремнезему марки (АМС) $\text{tg}\alpha$ нахилу кривої $C = f(D)$ складає $K = \text{tg}\alpha = 1$, а для кремнезему марки (АМС) до концентрації $C_{\text{СН}_3} \leq 0,7$ складає $\text{tg}\alpha = 0,78$, а для $C_{\text{СН}_3} \geq 0,8$, $\text{tg}\alpha = 1,16$, що

говорить про нестехиометричне протікання реакції на поверхні кремнезему при заповненні поверхневого шару і доказує ідею міжмолекулярного дегідрохлорування між ($\equiv \text{Si-OH}$) групами аеросилу і боковими хлорсилільними ($\text{Cl}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$) групами модифікаторів (ДМДХС і його олігомеру).

2. На основі даних залежностей оптичної густини (D), півсмуги ($\Delta U_{1/2}$) та концентрації метилсилільних груп C(-CH₃) метилкремнеземів марки МАС та АМС

було визначено зниження значення коефіцієнта ($K = \text{tg}\alpha$). Зі збільшенням питомої поверхні модифікованого кремнезему півширина кривої зменшується, в той же час півширина ($\Delta U_{1/2}$) кривої інтенсивності коливань (-CH₃) збільшується зі збільшенням концентрації метилсилільних груп.

3. На основі одержаних даних проведених досліджень було запропоновано використовувати в методиці визначення хімічно привитих груп методом

Таблиця 1

Таблиця даних для визначення концентрації метильних груп в аеросилі МАС-200

| № п/п МАС-200 | S _{питт.} , м ² /г | m, мг | D | C(CH ₃), ммоль/г | $\Delta U_{1/2}$, см ⁻¹ | P _{питт.} ·10 ³ | A _{Дв} | K _{сеп.} | K' = K/ $\Delta U_{1/2}$ |
|------------------|---|--------------|--------------|---------------------------------|--|-------------------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|
| 1 | 195 | 28,35 | 0,422 | 0,34 | 19 | 13,37 | 89 | — | — |
| 2 | 195 | 29,7 | 0,433 | 0,26 | 15,8 | 14,01 | 85 | — | — |
| 3 | <u>195</u> | <u>29,7</u> | <u>0,388</u> | <u>0,289</u> | <u>19,5</u> | <u>14,01</u> | <u>85</u> | — | — |
| серед. | 195 | 29,25 | 0,414 | 0,296 | 18,1 | 13,79 | 86,3 | 0,79 | 0,043 |
| 1 | 159 | 26,65 | 0,466 | 0,423 | 18 | 12,57 | 104 | — | — |
| 2 | 159 | 30 | 0,566 | 0,45 | 16,3 | 14,15 | 85 | — | — |
| 3 | <u>159</u> | <u>28</u> | <u>0,570</u> | <u>0,5</u> | <u>18</u> | <u>13,21</u> | <u>98</u> | — | — |
| серед. | 159 | 28,22 | 0,534 | 0,458 | 17,4 | 13,31 | 95,6 | 0,95 | 0,054 |
| 1 | 139 | 29,5 | 0,723 | 0,71 | 19,0 | 13,92 | 95 | — | — |
| 2 | <u>139</u> | <u>26,45</u> | <u>0,71</u> | <u>0,7</u> | <u>19</u> | <u>12,48</u> | <u>117</u> | — | — |
| серед. | 139 | 28,0 | 0,715 | 0,705 | 19 | 13,2 | 106 | 0,99 | 0,052 |
| 1 | 128,5 | 32,05 | 0,952 | 1,08 | 23,5 | 15,12 | 93 | — | — |
| 2 | 128,5 | 28,9 | 0,92 | 1,08 | 21,7 | 13,63 | 102 | — | — |
| 3 | <u>128,5</u> | <u>28,35</u> | <u>0,915</u> | <u>0,973</u> | <u>19,6</u> | <u>13,37</u> | <u>105,7</u> | — | — |
| серед. | 128,5 | 29,8 | 0,929 | 1,04 | 21,6 | 14,04 | 100,2 | 1,12 | 0,053 |
| 1 | 112 | 33,8 | 0,961 | 1,01 | 19,7 | 15,94 | 87 | — | — |
| 2 | 112 | 34 | 0,978 | 0,89 | 19,5 | 16,19 | 97 | — | — |
| 3 | <u>112</u> | <u>28,8</u> | <u>0,788</u> | <u>0,985</u> | <u>20</u> | <u>13,58</u> | <u>102</u> | — | — |
| серед. | 112 | 32 | 0,909 | 0,962 | 19,73 | 15,23 | 95,3 | 1,06 | 0,054 |

Таблиця 2

Таблиця даних для визначення концентрації метильних груп в аеросилі марки АМС

| № п/п АМС | S _{питт.} , м ² /г | m мг | D | C(CH ₃) ммоль/г | U _{1/2} , см ⁻¹ | P _{питт.} ·10 ³ | A _{Дв} | K _{сеп.} | K' = K/ $\Delta U_{1/2}$ |
|--------------|---|--------------|--------------|--------------------------------|--|-------------------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|
| 1 | 206 | 32 | 1,0 | 0,775 | 22 | 15,18 | 71,7 | 0,775 | - |
| 2 | 206 | 31,25 | 1,18 | 1,35 | 26,5 | 14,74 | 81,11 | 1,04 | - |
| 3 | 174 | 30 | 1,176 | 1,45 | 27,5 | 14,15 | 84,17 | 1,23 | - |
| 4 | <u>206</u> | <u>29</u> | <u>1,12</u> | <u>1,27</u> | <u>24,5</u> | <u>13,80</u> | <u>84,9</u> | <u>1,07</u> | - |
| серед. | 198 | 30,07 | 1,16 | 1,36 | 26,2 | 14,23 | 81,07 | 1,17 | 0,045 |
| 1 | 173 | 32,5 | 0,881 | 0,71 | 19,5 | 15,33 | 78,4 | 0,805 | - |
| 2 | 173 | 26 | 0,784 | 0,561 | 19 | 12,26 | 136 | 0,79 | - |
| 3 | 173 | 26,35 | 0,79 | 0,5 | 17,5 | 12,42 | 136 | 0,63 | - |
| 4 | <u>173</u> | <u>29,5</u> | <u>0,878</u> | <u>0,73</u> | <u>18</u> | <u>13,96</u> | <u>85</u> | <u>0,84</u> | - |
| серед. | 173 | 28,6 | 0,833 | 0,625 | 18,5 | 13,4 | 108,8 | 0,75 | 0,041 |
| 1 | 151 | 31 | 1,21 | 1,35 | 24 | 14,62 | 81 | 1,11 | - |
| 2 | 151 | 25 | 1,01 | 1,07 | 21 | 11,97 | 124,2 | 1,06 | - |
| 3 | 151 | 33 | 1,14 | 1,42 | 27 | 15,56 | 78 | 1,25 | - |
| 4 | <u>151</u> | <u>31,35</u> | <u>1,1</u> | <u>1,28</u> | <u>23,5</u> | <u>14,78</u> | <u>81,1</u> | <u>1,17</u> | - |
| серед. | 151 | 30,11 | 1,11 | 1,28 | 23,9 | 14,23 | 91,07 | 1,15 | 0,047 |
| 1 | 200,8 | 33 | 1,08 | 0,84 | 21,5 | 15,58 | 75 | 0,78 | - |
| 2 | 200,8 | 28 | 0,983 | 0,91 | 22 | 13,2 | 89 | 0,925 | - |
| 3 | <u>200,8</u> | <u>29,6</u> | <u>1,03</u> | <u>0,86</u> | <u>21</u> | <u>13,96</u> | <u>85</u> | <u>0,835</u> | - |
| серед. | 200,8 | 30,2 | 1,03 | 0,87 | 21,5 | 14,24 | 83 | 0,845 | 0,045 |

ІЧ-спектроскопії уточнений коефіцієнт $K' = K/\Delta U_{1/2}$ замість $K = tga$. З метою відтворюваності результатів та їх точності, значення K' , який незначно відрізняється (лише в сотих) від других значень для всіх відомих марок кремнеземів, є більш універсальним, ніж просто $K_c = tga$. Таким чином методика визначення концентрації поверхневих груп буде зводитись не тільки до визначення оптичної густини $D = \lg I/I_0$, але і до визначення півширини

$C = DK'$, причому K' враховує значення всіх інших величин з формули (1).

Курта О.С. – студент;
Луців В.С. – аспірант кафедри хімії;
Курта С.А. – к.т.н., доцент кафедри хімії.

- [1] А.Н. Теренин. *Сб. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции*. Изд-во МГУ, М. (1968).
[2] В.А. Соболев, В.А. Тертых // *Ж. Практик. Спектры*, 10, с. 928 (1969).

О. Kurta², V. Lutsiv¹, S. Kurta¹

Quantitative Determination of Methyl CH₃-Groups on Modified Silica Surface by IR-Spectroscopy

¹*Precarpathian national university named after V. Stefanyk 57, Shevchenko str., 76000, Ivano-Frankivsk*

²*National university «Lvivska Polytechnika» 8, Bandery Str., 79000, Lviv*

The quantitative determination of CH₃-groups by IR-spectroscopy method for different industrial types of pyrogenic silica modified by methylchlorosilanes has been carried out. In the freim of experiment the influences of specific surface of pyrogenic silica on result of experiment was determined.

Keywords: pyrogenic silica, methylchlorosilanes, methyl groups, IR-spectroscopy.