Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Курта Сергій Андрійович,
Сулим Ірина Ярославівна

БУДОВА ТА МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМ ВМІСНИХ СПОЛУК

Навчальний посібник

Івано-Франківськ
2021 р.

УДК 546.28
ББК 24.511.2
Друкується відповідно до рішення Вченої Ради Факультету природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, протокол № ___ від від «__» _____ 20121року. Рекомендовано до друку Вченою Радою ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника (прот.№____від «___»___2021 р.)
Рецензенти:
Тертих В.А. - доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу відділу хемосорбції та гібридних матеріалів Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,м. Київ.
Токарєв В.С - доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, професор кафедри Органічної хімії Національного університету «Львівська політехніка» м. Львів
Староста В.І. -доктор педагогічних наук, кандидат хімічних наук, професор кафедри фізичної і колоїдної хімії Ужгородського національного університету, м. Ужгород.
Курта С. А., Сулим І.Я. "БУДОВА ТА МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМ ВМІСНИХ СПОЛУК " – Навчальний посібник. – Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника – Івано-Франківськ, 2021. – 400 с.
Підручник є рукопис, який являє собою літературний огляд по темі " БУДОВА ТА МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМ ВМІСНИХ СПОЛУК". У роботі розглянуто синтез, властивості та застосування природного кремнезему, силікагелів, водорозчинних силікатів, кристалічні й аморфні види кремнезему, рідкофазний і пірогенний методи синтезу високодисперсних кремнеземів, хімію поверхні дисперсних кремнеземів та структуру її активних центрів, будову гідратованого шару поверхні кремнезему і механізми її де- і регідратації, реакційну здатність поверхневих структур кремнезему і механізми їх модифікації та хімічних перетворень, реакції модифікування при полімеризації в поверхневому шарі кремнезему і закономірності їх протікання досліджені авторами самостійно, а також описані сфери використання кремнезем вмісних модифікованих сполук.
400 с., Рис. 27, Табл. 6, Літ. 979 посилань

Kurta S.A. Sulim I. J. "STRUCTURE AND MODIFICATION OF SURFACE BY SILICA-CONTAINING COMPOUNDS" - Textbook on specialty 102 - chemistry. - Carpathian. Univ. Vasyl Stefanyk - Ivano-Frankivsk, 2021. - 400 p.
Course work is a manuscript, which is a literary review on the subject of surface chemistry of solids silica containing compounds . Here considered synthesis, properties and application of natural colloidal silica, silica gel, soluble silicates, crystalline and amorphous silica species, liquid–phase and pyrogenic synthesis methods of highdispersed silica, chemistry of the surface of dispersed silica and structure of her active centers, the structure of hydrated layer of silica surface and mechanisms of its de- and rehydration, reactivity of the surface structures of silica and mechanisms of their modification and chemical transformation, reaction in the surface layer of silica and regularity of their flow, and scope of the use of silica containing compounds. 433 p., Fig. 27, Tabl. 6, Refr. 938.

ISBN _____

© Курта С.А., Сулим І.Я.., 2021
© Кафедра хімії Факультету природничих наук ДВНЗ «Прикарпатский університет імені Василя Стефаника»
© Вид. Голіней О.М. Івано-Франківськ,:gsm1502@ukr.net

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ……6
Вступ……... 8
Розділ 1. Кремнезем та його види……..12
1.1. Поширення кремнезему в природі ……..……..12
1.1.1. Водні дисперсії кремнезему……12
1.1.2 Термодинаміка систем з кремнеземом…….....16
1.1.3. Взаємозв'язок розміру частинок і складу кремнезему……....17
1.2. Силікати……...19
1.2.1. Силікати натрію і калію…… 21
1.2.2. Кристалічні силікати натрію і калію……..…….. 25
1.2.3. Властивості розчинів силікатів…….. ……26
1.2.4. Області застосування силікатів……..……....27
1.2.5. Перетворення силікатних кислот…..……35
1.2.6. Реакція з молібденовою кислотою…… 35
1.2.7. Розчини полісилікатів……36
1.3. Органічні сполуки силіцію……..……...40
1.3.1. Похідні катехіну……..……41
1.3.2. Гумінові кислоти……..……... 42
1.3.3. Розчинні, органічні силіцій вмісні сполуки…….……43
1.3.4. Пероксісилікати……..……..45
Розділ 2. Високодисперсний і колоїдний кремнезем. Силікагелі ……..46
2.1. Концентровані кремнезем вмісні золі……..……...…46
2.1.1. Визначення колоїдного кремнезему……..……46
2.1.2. Ріст і стабілізація кремнезему……..……..47
2.1.3. Характеристики та аналіз кремнезолів……...63
2.2. Застосування колоїдного кремнезему…….... 64
2.2.1. Приготування носіїв, каталізаторів і адсорбентів…… 68
2.2.2. Неорганічні в'яжучі……..……..……..70
2.2.3. Термостійкі вироби……..72
2.2.4. Вогнетривкі покриття……..... 74
2.2.5. Модифікування твердих поверхонь……75
2.2.6. Полірувальні реагенти ……80
2.2.7. Вплив ПАР на повехню кремнеземів…… 81
2.2.8. Вироби із кремнезему……...83
2.3.9. Тверді силікати – цементи……...84
2.4. Силікагелі й кремнезем вмісні порошки……85
2.4.1. Типи силікагелів і порошків……..87

2.4.2. Фізичні характеристики силікагелів……....89
2.4.3. Природні силікагелі……..120
2.4.4. Природні кремнеземні порошки.……121
2.4.5. Мікрокристалічні гідратовані типи кремнезему…….123
2.4.6. Гідрофобні та органофільні кремнеземи……124
2.4.7. Етерифікація поверхні кремнеземів…….…….....127
2.5. Кремнійорганічні сполуки……....133
2.5.1. Кремнійорганічні сполуки і їх властивості……..133
2.5.2. Основні класи кремнійорганічні сполуки і їх властивості……140
2.5.2. Основні методи отримання кремнійорганічних сполук……166
2.5.3. Одержання полімерних кремнійорганічних сполук……...174
2.5.4. Основні кремнійорганічних сполуки-гідрофобізатори……..176
2.5.5. Силікони……...183
2.5.6. Органічні полімери……..184
2.5.7. Фарби і ґрунтовки……188
2.5.8. Фармацевтичні й косметичні препарати……..188
2.5.9. Модифікатори оптичних властивостей……..…189
2.5.10. Гідрофобізатори…….190
2.6. “Суха” вода з кремнеземом…….190
2.7. Каталізатори……..……..191
2.8. Кремнезем у біосфері……..……..……192
2.8.1. Кремнезем у біохімічних сполуках……..192
2.8.2. Сполуки кремнезему з полісахаридам……193
2.8.3. Сполуки кремнезему з білками……195
2.8.4. Сполуки кремнезему з іншими біосполуками……..……..203
2.8.5. Комбінаторний синтез на твердій поверхні кремнезему……...207
Розділ 3. Кристалічний і аморфний кремнезем. ...……..227
3.1. Кристалічні й аморфні види кремнезему…….……229
3.1.1. Будова силіцію і силікатів…….…..237
3.1.2. Силоксановий зв'язок структур кремнеземів і силікатів…….…237
3.1.3. Особливості стереохімії кисневих сполук силіцію...……...237
3.1.4. Кристалічні форми кремнезему…….……246
3.1.5 Аморфні різновиди кремнезему…….……259
3.2. Рідкофазний і пірогенний методи синтезу дисперсних кремнеземів…..265
3.2.1. Одержання силікагелів, їхня будова і властивості……..265
3.2.3. Особливості синтезу пірогенного кремнезему…….275
3.2.4. Структуроутворення у високодисперсних кремнеземах …… 283

3.3. Будова поверхні дисперсних кремнеземів і її активні центри……. 285
3.3.1. Структурні гідроксильні групи на поверхні кремнеземів……..…..288
3.3.2. Будова гідроксильної поверхні кремнезему…….…… 294
3.3.3. Активні центри поверхні дисперсних кремнеземів…….…… 316
3.3.4.Поверхня кремнезему і механізми її де- і регідратації……. 317
3.3.5. Будова і властивості центрів адсорбції поверхні кремнезему…….318
Розділ 4. Хімічні реакції на поверхні кремнезему……291
4.1. Реакційна здатність поверхні кремнезему …….291
4.2. Термодинамічні і кінетичні умови протікання реакцій…….328
4.3. Дослідження механізмів хімічних реакцій на поверхні кремнезему…...330
4.4. Класифікація хімічних реакцій на поверхні кремнезему……..336
4.4.1. Процеси термічної деструкції гідроксильваної поверхні кремнезему337
4.5. Хімічні реакції в поверхневому шарі кремнезему…..…….....344
4.5.1. Реакції заміщення поверхневих функціональних груп……..……345
4.5.2. Реакції електрофільного заміщення..……..346
4.5.3. Взаємодія поверхні кремнезему з хлорсиланами ……..…..346
4.5.4. Взаємодія поверхневих гідроксилів з алкоксісіланами..... 363
4.5.5. Реакції алкілсилоксанів з ОН–групами поверхні SiO_2…….…….. 369
4.5.6. Реакції нуклеофільного заміщення на поверхні кремнезему…….372
4.5.7. Реакції сіланольних груп зі спиртами…….…….……372
4.5.8. Особливості хемосорбції моноетаноламіну на поверхні SiO_2……377
4.5.9. Реакції гідролізу поверхневих функціональних груп……..…… 379
4.5.10. Реакція гідролізу метоксисилільних груп поверхні SiO_2…….……381
4.5.11. Реакції термодеструкції модифікованих кремнеземів……..…...384
4.6.12. Реакції мономолекулярного розпаду поверхневих груп ≡SiOR..…385
4.7. Гомолітичні реакції на поверхні кремнезему……..…….388
4.7.1 Проведення процесу полімеризації мономерів на поверхні кремнеземів.347
4.7.2.. Властивості латексу та порошку ПВХ отрманого полімеризаційним наповненням та модифікуванням поверхні кремнеземів……..
Предметний покажчик……337
Список використаних літературних джерел…….340

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

k – константа швидкості реакції
a – частка іонізованих поверхневих груп
K – константа дисоціації
γ – величина питомої вільної енергії поверхні розділу між кремнеземом і водою
ψ – валентне зусилля зв'язку
χ – електронегативність атома (ЕН)
Δχ – різниця ЕН атомів
d – середній діаметр сферичних часток пірогенного кремнезему
h – висота шарового сегмента
θ – ступінь заповнення
τ – час дії магнітного поля
$n_{сер}$ – середнє значення головних квантових чисел валентних електронів атома
p_O – сума валентних зусиль, одержуваних кожним атомом кисню
ν_{OH} – частота валентних коливань зв'язку O–H
α_{OH} – теоретична оцінка густини гідроксильного покриву не контактуючих часток із середнім діаметром d
$d(N_2)$ – діаметр молекули азоту
ΔG – зміна вільної енергії Гіббса
ΔH – ентальпія реакції
E – напруженість електростатичного поля
E_a – ефективна енергія активації
$S_{пит}$ – питома поверхня
$E_{атом}$ – енергія атомізації молекули
$S_{теор}$ – очікувана питома поверхня за умови відсутності контактів між глобулами
C_{SiO2} – масова частка SiO_2
R_K – радіус катіона
R_A – радіус аніона
P_S – тиск насичених парів адсорбата
Z_O – заряд на атомі кисню
Z_{Si} – заряд на атомі силіцію
R_{SiSi} – відстань між атомами силіцію
R_{SiO} – довжина зв'язку Si—O
R_{OO} – довжина ребра тетраедра
$S_N i$ – реакція нуклеофільного заміщення
$S_E i$ – реакція електрофільного заміщення
R_{KA} – катіон–аніонні відстані
C_{OH} – концентрація поверхневих гідроксилів
$C_{АСК}$ – концентрація "активної" силікатної кислоти
B(O) – величина ізотропного температурного фактора атома кисню
Ат. од. – атомні одиниці
А.о.м. – атомна одиниця маси

Р – тиск парів адсорбата
АК – адсорбційний комплекс
АЦ – адсорбційний центр
АП – адсорбційний потенціал
РЗ – реакційна здатність
ІЧ – інфрачервоний
AM1 – Остін (Austin) метод (варіант перший)
ЕПР – електронний парамагнітний потенціал
ТПД – термопрограмована адсорбція
ТМС – триметилсилільна група (триметилсілан)
ТБС – трет–бутиловий спирт
МТХ – метилхлорсиліленова група
МЕА – моноетаноламін
МДХ – метилдихлорсілан
ТХФ – 2,3,6-трихлорфенол
ДСМ – дисилоксановий місток
ФРР – функція радикального розподілу атомної густини
ЕДМ – електронодонорна молекула
ЯМР – ядерний магнітний резонанс
КЧО – координаційне число атома кисню
ППЕ – поверхня потенціальної енергії
MNDO – модифікована зневага двохатомним перекриванням
ТДГП – термічне дегідроксилювання поверхні
МЕСП – молекулярний електростатичний потенціал
МЕСП – молекулярний електростатичний потенціал
ТМХС – триметилхлорсілан
МТХС – метилтрихлорсілан
ПАОС – поліалкоксисилан
ССП X_a – самоузгоджене поле у варіанті X_a
ГМДСА – гексаметилдисилазан
ДМДХС – диметилдихлорсілан
ТММОС – триметилметоксисілан
МТЕОС – метилтриетоксисілан
ДМДЕОС – диметилдиетоксисілан
АПТЕОС – γ-амінопропілтриетоксисілан
ГМДС – гексаметилдисилоксан
ГМЦТСА – гексаметилциклотрисилазан
ОСТ – орбіталь слетерівського типу
ОСТ – 3G – представлення орбіталей слетерівського типу у вигляді розкладу по трьом гауссовим орбіталям

Вступ

Кремнезем SiO_2 – найпоширеніша речовина на Землі. За середніми оцінками, у літосфері міститься 58,3 % SiO_2, причому у виді самостійних мінеральних порід (кварц, опал, халцедон) – приблизно 12%. Земля, очевидно, є найбільш "кремнеземною" частиною Всесвіту; місячний ґрунт містить 41% SiO_2, а кам'яні метеорити – у середньому 21%. Разом з тим слід зазначити, що SiO_2 зустрічається не тільки у вигляді мінералів і в диспергованому стані у водах, але міститься також (правда, у незначних кількостях) у багатьох рослинах і живих організмах, у тому числі ссавців, граючи в життєвому процесі істотну і ще не до кінця пізнану роль. Традиційні штучні будівельні й інші матеріали, створювані на основі кремнезему,– цемент і бетон, вогнетриви, силікатні стекла, кераміка, емалі і т.п. – мають величезне значення в житті людини і по масштабах виробництва є на першому місці, перевершуючи продукцію металургійної і паливної промисловості.

За останні десятиліття спостерігається інтенсивне зростання областей науки і техніки, зв'язаних з одержанням і застосуванням різних дисперсних, колоїдних і мікрогетерогенних форм кремнезему з розвитою поверхнею – золів, гелів і порошків. Колоїдна хімія кремнезему охоплює дуже широке і різноманітне коло наукових і прикладних проблем, що дозволяє говорити про неї вже зараз як про важливу самостійну і прогресуючу область колоїдної хімії, що переплітається з рядом суміжних фізико-хімічних і інших дисциплін. На основі проведених досліджень створені технологічні процеси виробництва нових кремнеземвмісних матеріалів, що володіють цінними , наперед заданими і специфічними – властивостями.

Різноманітне застосування вже знайшли ефективні кремнеземні адсорбенти і селективні поглиначі, носії активної фази в каталізі, а також наповнювачі, у тому числі армуючі волокна, для полімерних систем, загущувачі дисперсійних середовищ, зв'язуючі для формувальних матеріалів, адсорбенти і носії для газової хроматографії й ін. Великий розвиток одержало хімічне модифікування поверхні

дисперсного кремнезему, що дає можливість направленно змінювати адсорбційні властивості і технологічні характеристики синтезованих наповнювачів і композиційних матеріалів на їх основі.

Для розуміння й опису механізмів адсорбції, адгезії, хроматографічного поділу сумішей, наповнення полімерних систем і т.п. важливе значення має вивчення природи взаємодії різних речовин з твердою високо розвинутою поверхнею кремнезему. В усіх подібних явищах основними факторами представляються геометрична пориста структура і хімія поверхні кремнеземних часток.

Будова і хімія поверхні кремнезему та сполук відноситься до найбільш передових областей наукових досліджень в наш час. Тому ця наука вимагає детального вивчення синтезу, властивостей та застосування природного і синтетичного кремнезему, силікагелів, водорозчинних силікатів, кристалічних й аморфних видів кремнезему, освоєння рідкофазного і пірогенного методу синтезу високодисперсних кремнеземів, дослідження хімії поверхні дисперсних кремнеземів та структуру її активних центрів, визначення будови гідратованого шару поверхні кремнезему і механізмів її де- і регідратації, дослідження реакційної здатності поверхневих структур кремнезему і механізми їх модифікації та хімічних перетворень в реакціях поверхневого шару кремнезему та закономірностей їх протікання, а також сфери використання кремнезем вмісних сполук.

Мета дослідження – провести літературний-патентний огляд, підібрати, узагальнити і систематизувати матеріал про прикладні аспекти викладання спецкурсу: “ Будова та модифікації поверхні кремнезем вмісних сполук ”.

Завдання дослідження – допомогти студентам та аспірантам детально вивчити всі види природного, штучного і синтетичного кремнезему та його застосування. Завдання навчально-методичного посібника полягає в тому, щоб допомогти студентам одержати повний комплекс знань та практичних навиків по використанню теоретичних основ з хімії і технології поверхні кремнезему та наноструктkр в лабораторних заняттях та на практиці.

Предмет дослідження – Будова і хімія поверхні кремнезему та сполук.

Об'єкт дослідження – природний, колоїдний і високодисперсний кремнезем, кристалічні й аморфні та модифіковані різновиди кремнезему.

Структура та обсяг роботи. Робота складається з анотації, вступу, чотирьох розділів та списку 979 використаних джерел. Додатково робота містить теоретичні та практичні питання модульного контролю знань, а також алфавітний покажчик всіх хімічних назв речовин згаданих в роботі. Робота викладена на 350 сторінках і містить 27 малюнків, 6 таблиць і 979 посилань на літературні джерела.

Наукова новизна одержаних результатів. Проведений пошук та аналіз більше 900 літературних джерел, в тому числі 10 монографій по хімії поверхні кремнезему і сполук та технології їх одержання і використання, а саме відомих авторів : Ральфа Айлера, Генрі Баумана, Володимира Алесковского, Івана Неймарка, Алексія Кисилева, Валентина Соболева, Алексія Чуйко, Олександра Брика, Володимира Стрелко, Юрия Голова, Володимира Огенка, Івана Миронюка, Валентаина Тертих, Людмили Белякової, Володимира Богомаза, Володимира Брея і інших, показав, що всі вони написані і вигляді наукових статей і монографій, в той час як навчального посібника чи підручника для освоєння цієї дисципліни студентами та аспірантами не написано. В роботі вперше систематизовано і узагальнено величезний матеріал, опублікований у відомих виданнях та монографіях по хімії повехні кремнезему і сполук та викладено в стислій формі, близько 433 ст., українською мовою, що дає можливість студентам і аспірантам за короткий період швидко ознайомитись з усіма типовими класами високодисперсних кремземів та їх властивостями і способами синтезу в лабораторних та промислових умовах.

Практичне значення роботи. Представлена робота – підбір матеріалів для створення навчально-методичного посібника по хімії поверхні кремземів і сполук, що складається з 4 розділів та викладена на 433 сторінках, в тому числі – 27 малюнків, 6 таблиць і 162 хімічних формул, реакцій і рівнянь може служити посібником або підручником для студентів-хіміків, які починають вивчати синтез, властивості та застосування твердих тіл та сполук на основі кремнеземів.

Авторами проаналізовано і систематизовано відомі та опубліковані результати в області методів синтезу, вивчення властивостей та використання твердих тіл та сполук на основі кремнеземів в різних галузях промисловості та побуту.Авторами самостійно опичано власні дослідження модифікування та полімеризації ненасичених мономерів на поверхні дисперсних окислів та вивчено властивості отриманих на основі цього полімерних композиційних матеріалів та приведено посилання на 15 власних публікацій.

Розділ 1

КРЕМНЕЗЕМ ТА ЙОГО ПОХІДНІ

1.1. Поширення кремнезему

Кремнезем являє собою один з найбільш важливих компонентів земної кори. Однак у хімії кремнезему ще багато чого не вивчено, зокрема його розчинність у воді. Процеси осадження кремнезему, у результаті яких виникають такі дивні явища, як включення нафти, ртуті чи рідкої вуглекислоти в кристалах кварцу, залишаються поки нерозгаданими [1]. Кремінь, який наші віддалені предки вважали найбільш міцним і твердим камнем, очевидно, утворився в ряді випадків із кременистих кістяків древніх губок шляхом загадкового процесу переносу розчину кремнезему. Розчинний усередині деяких рослин і морських організмів кремнезем переноситься й осаджується у виді характерних заплутаних візерунків. Тільки недавно стало відомо, що розчинний кремнезем, навіть у дуже малих кількостях, відіграє роль в обміні речовин ссавців.

1.1.1. Водні дисперсії кремнезему

Наскільки вода є унікальною рідиною, настільки й аморфний кремнезем унікальний як тверда речовина. Вони багато в чому схожі. Як вказують Уейль і Марбо [2], “деякі властивості води і кремнезему настільки схожі, що спостерігається поступовий перехід між гідратованими силікатними кислотами і матрицею води”. Уошберн [3] відзначив, що як вода, так і аморфний кремнезем мають температуру, при якій спостерігається мінімальний об’єм речовини. Іфрейм [4] вказав на іншу подібність між кремнеземом і водою: вода має значно меншу густину, що випливає з представлення про щільне упакування складових її атомів і з дослідження методом дифракції рентгенівських променів. Бернал і Фоулер [5а] прийшли до висновку, що молекули води утворюють досить відкриту кварцеподібну структуру, а переохолоджена вода, подібно тридиміту, має ще більш відкриту структуру. Інша модель була запропонована Уересом і Райсом [5б].

Ці ідеї привели до припущення, що існує деяка залежність між густиною води і розчинністю різних форм кремнезему, оскільки обидві властивості

визначаються упакуванням атомів кисню. У структурі кремнезему і води об'єм займають головним чином атоми кисню. Ці атоми розташовуються з характерною щільністю упакування. Невеликі по величині атоми водню і кремнію заповнюють порожнечі між атомами кисню, даючи незначний внесок в об'єм. У чистій ортосилікатній кислоті $Si(OH)_4$ (якщо її можна було б приготувати) невеликі атоми силіцію і водню, розташовуючись в порожнечах між великими атомами кисню, розподілялися б більш-менш рівномірно по всій масі. Полімеризація силікатної кислоти, у процесі якої утворяться твердий кремнезем і вода, приводить до поділу на дві фази: на кремнезем, у якому атоми силіцію оточені атомами кисню при більш щільному упакуванні, і на воду, у якій атоми водню оточені атомами кисню при більш відкритому упакуванні. В аморфному кремнеземі на один кубічний сантиметр приходиться 1,17 г кисню, а у воді, при густині 1,0 г/см^3, міститься 0,89 г кисню.

Немає доказів, що кремнезем у значній мірі розчинний у якій-небудь іншій рідині, крім води. Однак це твердження залежить від самого визначення "розчинний". Розчинення кремнезему припускає наявність хімічної реакції чи гідролізу в надлишку води:

$$SiO_2 + 2H_20 = Si\ (OH)_4 \qquad (1.1)$$

Таким чином, розчинення кремнезему не є простим процесом, подібним до розчинення цукру у воді, коли молекула цукру залишається в розчині такою ж, як у кристалічному стані. На відміну від цього розчинення кремнезему аналогічно гіпотетичній рівновазі між кремнеземом і ефіром у надлишку ефіру:

$$SiO_2 + 2\ (CH_3)_2\ O = Si\ (OCH_3)_4 \qquad (1.2)$$

Так як низькомолекулярні конденсаційні полімери, такі, як, наприклад, $[(HO)_2SiO]_4$, являють собою, очевидно, прозорі рідини, що змішуються з водою і нагадують органічну поліоксісполуку, подібну до гліцерину [6], то і мономер – "розчинний кремнезем" $Si(OH)_4$, – імовірно, був би прозорою рідиною, якби цю сполуку можна було виділити у безводних умовах. У чистому вигляді мономер міг би навіть кристалізуватися.

Незвичайна природа системи кремнезем – вода була відзначена Дж.А. Кітченером [7]. Він вказував на розбіжності в науковій літературі щодо поверхні розділу кремнезем – вода, що виникали лише тому, що не були зрозумілі такі характеристики, як гідратація і розчинність. Наприклад, чому золі кремнезему надзвичайно стабільні при pH 2, коли електрокінетичний потенціал дорівнює нулю, але стають високочутливими до електролітів при більш високих pH, коли потенціал максимальний. Таке явище суперечить загальноприйнятій теорії подвійного електричного шару. Інше загадкове явище виявляється в тім, що кристалічний кварц покривається плівкою аморфного кремнезема, навіть якщо розчин не насичений по відношенню до такої поверхні.

Розчинення й осадження кремнезему у воді включає у собі реакції гідратації і дегідратації, які каталізуються іонами OH^-:

$$nSiO2 + HOHn \longleftrightarrow 2nH2SiO3 \qquad (1.3)$$

Для масивного аморфного кремнезему рівноважна концентрація $Si(OH)_4$ при 25°C відповідає 70 ваговим частинам SiO_2 на мільйон частин води, чи 0,007 мас. %. Це і є "розчинність" безводного непористого аморфного SiO_2. Однак, за винятком кварцового скла, звичайні різновиди аморфного кремнезему складаються з надзвичайно малих частинок чи пористих агрегатів, поверхня яких гідратована, тобто містить групи SiOH. Подібні різновиди виявляють трохи більшу розчинність, так що більшість порошків і гелів мають розчинність біля 0,010–0,013 мас. % SiO_2.

З іншого боку, кристалічний кремнезем, наприклад кварц, що розповсюджений майже всюди у вигляді піску, має значно меншу розчинність – порядку 0,0006 % SiO_2.

Пересичені розчини мономера $Si(OH)_4$ утворюються в тому випадку, коли кремнезем розчиняється у воді при високій температурі під тиском, а потім охолоджується чи коли підкисляється водний розчин розчинного силікату:

$$Na_2SiO_3 + H_2O + 2HCl = Si(OH)_4 + 2NaCl \qquad (1.4)$$

Пересичені розчини силікатної кислоти в чистій воді термодинамічно нестабільні, оскільки внаслідок дегідратації відбувається конденсаційна

полімеризація. Любий кремнеземний полімер незалежно від його розміру, молекулярної маси чи стану гідратації може бути представлений загальною формулою, що містить *n* атомів силіцію. Процеси полімеризації наявних у розчині молекул мономера й осадження кремнезему можна представити як

$$[Si_nO_{2n-(nx/2)}(OH)_{nx}] + mSi(OH)_4 = [Si_{n+m}O_{2n-(nx/2)+2m(2-p)}(OH)_{nx+4(m-p)}] + 2pm\,H_2O \quad (1.5)$$

n – число атомів силіцію в молекулі полісилікатної кислоти, або в частці, або в полімерній сітці;

x – число груп ОН (не більше 4), що приходиться на один атом силіцію в полімері;

m – число приєднаних до полімеру молекул моносилікатної кислоти;

p – частка гідроксильних груп (у розрахунку на одну молекулу моносилікатної кислоти), що перетворюються у воду в процесі реакції полімеризації.

Таким чином, коли $p = 1$, молекула мономера перетворюється в SiO_2 всередині молекули полімеру без зміни числа ОН – груп у полімері. Звичайно є обмеження, що накладаються на величини *n, m, x і p*. Так, *n* і *m* повинні бути цілочисельними, а *x і p* обмежуються можливими структурами полімерів і умовами полімеризації.

Однак для випадку, коли щільний аморфний кремнезем осаджується на великій поверхні масивного кремнезему зі слабопересиченого розчину мономера, особливо при високій температурі і нейтральному чи лужному значенні pH, величина *x* дуже мала, *n* – велика, а $p = 1$. Тому осаджений кремнезем фактично буде щільним і безводним:

$$Si_nO_{2n} + mSi(OH)_4 = Si_{n+m}O_{2n+2m} + 2m\,H_2O \quad (1.6)$$

Навіть кварцове скло містить деяку кількість води, ймовірно у вигляді груп SiOH. Згідно Хетерінгтону і Джеку [8], при даній температурі і вологості маємо рівноважну “розчинність” води в кварцовому склі. Як було визначено методом ІЧ–спектроскопії, при довжині хвилі смуги поглинання 2,73 мкм кварцове скло, отримане полум'яним способом, містить 0,04 мас. % груп ОН, тоді як розплавлений в електропечах кварц містить тільки 0,0003 мас. %. На підставі екстраполяції до 30°С Моулсон і Робертс [9] прийшли до висновку, що в кварцовому склі

рівноважна концентрація води, що знаходиться, імовірно, усередині матеріалу у вигляді груп SiOH, може досягати 0,22%.

Повернемося до поводження розчинного кремнезему у воді. Поверхня твердого кремнезему сприяє процесу його швидкого осадження в тому випадку, коли розчин сильно перенасичений і взятий в обмеженій кількості, причому в результаті взаємної конденсації мономера і низькомолекулярних полімерів утворяться нові невеликі зародкові частки. Кремнезем осаджується також і на них доти, поки не зменшиться перенасичення.

Це і є процес, у результаті якого формуються колоїдні частки кремнезему. Такі частки можуть у свою чергу агрегувати, утворюючи гель, чи можуть відкладатися у процесі утворення опала, причому обидва різновиди дуже пористі з розвинутою внутрішньою поверхнею, що містить групи SiOH. Так утворюються “гідратовані” форми кремнезему. Дуже повільне осадження може приводити до утворення кварцу.

1.1.2. Термодинаміка систем з кремнеземом

Теплота утворення кремнезему по реакції:

$$Si\ (кр.) + O_2\ (г.) = SiO_2\ (тв.) \qquad (1.7)$$

як повідомлялося в роботах [10, 11], складає: $\Delta H°_{298K}$= –217,5±0,5 ккал/моль для α–кварцу і – 215,9±0,3 ккал/моль для аморфного кремнезему.

Грінберг і Прайс [12] приводять значення, які трохи відрізняються, для випадку повної рівноваги:

$$SiO_2\ (тв.) + mH_2O\ (р.) = H_2SiO_4\ (водн.) \qquad (1.8)$$

	$\Delta H°_{f298K}$ ккал/моль	ΔF, кал/моль
α–Кварц (к)	–210,260	
Колоїдний кремнезем (к. к.)	–205,570	–1220 (ΔF к – ΔF кк, 200°С)
Кварцове скло (к. с.)		–550 (ΔF кс – ΔF кк, 25°С)

Грінберг [13] розрахував наступні значення термодинамічних функцій:

	Аморфний кремнезем	Кварц
ΔH, ккал/моль	+2,65 ± 0,28	+7,34 0,37
$\Delta F°_{298K}$, ккал/моль	+3,98 ± 0,04	+5,20 ± 0,04

$\Delta S°_{298K}$, кал/(град ◌моль)	–2,82 ± 0,50	+4,53 ± 0,71

Відповідно до цих даних теплота утворення кварцу, отриманого з твердого аморфного кремнезему, складає ΔH = –4,69 ккал/моль, що більше значення –1,78 ккал/моль, визначеного Уайзом і ін. [14]. Останнє ближче до значення 0,54±0,2 ккал/моль, підрахованому недавно Кокреном і Фостером [15].

Морі, Фурньє і Рове [16] знайшли інші значення термодинамічних величин для аморфного кремнезему відповідно до приведеної вище реакції гідратації: ΔH_{298K} = 3,85 ккал/моль і ΔF_{298K} = 3,70 ккал/моль.

Кітахара [17а] виміряв розчинність аморфного кремнезему в інтервалі температур 0 – 100 °С і визначив ΔH_{298K} = 3,2 ккал/моль.

Уолтер і Хелгесон [17б] розрахували термодинамічні властивості водного розчину кремнезему і розчинність кварцу і його поліморфних різновидів у широкій області температур і тисків. На підставі наявних даних автори дали оцінку термодинамічним константам:

	α–кварц	Аморфний кремнезем
Ентропія $S°$, кал/(градмоль)	9,88	14,34
Молярний об'єм $V°$, см^3/моль	22,69	29,0
Вільна енергія Гіббса $\Delta G°$, ккал/моль	–204,65	–202,89
Ентальпия $\Delta H°$, ккал/моль	–217,65	–214,57

Були також приведені коефіцієнти рівнянь, що застосовувалися для розрахунку зазначених значень у широкій області температур і тисків.

1.1.3. Взаємозв'язок розміру і складу кремнезему

У більшості золів, що складаються з дискретних сферичних часток аморфного кремнезему, внутрішня частина часток являє собою безводний SiO_2 із густиною 2,2 г/см^3. Поверхневі атоми силіцію несуть ОН–групи, причому останні залишаються на поверхні в тому випадку, коли кремнезем висушується для видалення вільної (фізично адсорбованої) води.

Залежність складу часток від їхнього розміру може бути цілком розрахована з геометричних співвідношень і густин компонентів. Нехай:

n_t – повне число атомів силіцію в частці;

n_s – число атомів силіцію на поверхні частки;

d – діаметр безводної частки, нм;

d_h – діаметр гідроксованої частки, нм;

$x = n_s/n_t$ – відношення числа групп SiOH до повного числа атомів Si при допущенні, що одна ОН–група приходиться на один поверхневий атом силіцію;

w – маса однієї безводної частки SiO_2, г;

w_h – маса однієї частки з гідроксованою поверхнею, м;

p – середнє число атомів силіцію, що розміщуються по діаметрі частки.

Були використані наступні рівняння:

$$n_t = \square\, p^3 \qquad (1.9)$$

$$w = \frac{60 \cdot n_t}{6 \cdot 10^{23}} = 2{,}2\,\frac{\pi}{6}\,d^3 \cdot 10^{-21} \qquad (1.10)$$

$$n_t = 11{,}5d^3 = 1{,}24 n_t^{\,1/3} \qquad (1.11)$$

або

$$p = 2{,}80d = 1{,}24 n_t^{\,1/3} \qquad (1.12)$$

$$n_s = \frac{\pi}{6}\,[p^3 - (p-2)^3] \qquad (1.13)$$

$$x = 2{,}14d^{-1} - 1{,}53d^{-2} + 0{,}36d^{-3} \qquad (1.14)$$

Вміст гідроксильних груп, виражений у мас. % води, складає:

$$\%\ H_2O = 32d^{-1} - 23d^{-2} + 5{,}45d^{-3} \qquad (1.15)$$

Склад частинки можна записати у вигляді $Si_nO_a(OH)_b$, де $2a - b = 4n$. Тоді склад, як функція діаметра безводної частинки, визначиться рівняннями:

$$n = 11{,}5d^3 \qquad (1.16)$$

$$a = 23d^3 - 12{,}3d^2 + 8{,}8d - 2{,}09 \qquad (1.17)$$

$$b = 24{,}6d^2 - 17{,}6d + 4{,}18 \qquad (1.18)$$

Концентрації гідроксильних груп, віднесені до одного квадратного нанометра, а також відношення вмістів OH : Si і O : Si в одній частинці представлені нижче:

n	d , нм	d_h , нм	OH : S	O : Si	OH, $(нм)^{-2}$
8	0,89	1,0	0,99	1,51	2,9
40	1,52	1,7	0,85	1,57	4,3
100	2,06	2,2	0,72	1,64	5,0
311	3,0	3,2	0,55	1,72	5,7
1438	5,0	5,2	0,37	1,82	6,5
1500	10,0	10,2	0,20	1,90	7,2
∞	∞	∞	0	2,0	7,8

В аморфному кремнеземі описаної вище структури деякі з поверхневих атомів силіцію розташовані вище, а деякі – нижче стосовно середньої поверхні сферичної частинки. Тоді поверхнева концентрація груп OH, що знаходяться на вище розташованих, зовнішніх атомах силіцію, наближається до значення 4,6 (у розрахунку на 1 $нм^2$). Однак на поверхні дуже невеликих частинок, наприклад менших 5 нм, концентрація, імовірно, наближається до зазначених вище значень.

1.2. Силікати

Незважаючи на те що пройшло понад 25 років з моменту видання двотомної монографії Вейла [18] по розчинних силікатах, ця книга все ще залишається першоджерелом технічної і промислової інформації в даній області. Однак доцільно представити огляд деяких успіхів, досягнутих з тих пір у хімії розчинних силікатів, з яких в основному отримуються кремнеземні колоїди і гелі.

До тепер силікат– і полісилікат–іони не вивчені досить добре. Основне розходження між полісилікат–іонами і дуже невеликими негативно зарядженими частками колоїдного кремнезему, імовірно, полягає лише в термінології. Раніше здавалося, що розчини силікатів лужних металів, отримані розчиненням у воді натрієвого (чи калієвого) силікатного скла, безумовно, відрізняються від золей колоїдного кремнезему, стабілізованого незначною кількістю лугу. Силікатні

розчини приготовлялись розчиненням силікатного скла, що мали відношення SiO_2 : Na_2O (модуль) менше, ніж 4 : 1. Оскільки таке скло не розчиняється, якщо містить більше кремнезему чи менше лугу, то силікатні розчини з відношеннями, що перевищують 4 : 1, раніше не застосовувалися.

З іншого боку, коли дослідники навчилися готувати частинки кремнезему різних розмірів, то виявилося, що більш дрібні частинки могли бути стабілізовані у виді золів при додаванні додаткової кількості лугу. Так, частки розміром 5 нм стабілізувалися при відношенні 25 : 1. Однак усі спроби одержати концентровані розчини з ще меншими по розміру частками із відношеннями в інтервалі від 25 : 1 до 4 : 1 приводили до желатинізації сумішей, коли в якості лугу використовувався гідроксид натрію. Потім було знайдено, що подібні розчини можна було готувати при використанні інших лугів, і, таким чином, виходили розчини, що містять частки золю розмірами від 5 нм і менші, аж до молекулярних.

Розчини в зазначеній області будемо називати "полісилікатами", припускаючи, що поліаніони, що утворилися, одночасно можуть трактуватися і як дуже невеликі заряджені частки.

Подальше вивчення цього питання спростилося, коли було визнано, що іони натрію незвичайні з погляду того впливу, який вони роблять на поводження системи в процесі гелеутворення. Приготовлені в цій проміжній області відношень розчини, що містили основи калію, літію чи тетраметиламонію, як було доведено, були більш стабільними стосовно процесів загущення і гелеутворення. Іншими стабілізуючими систему речовинами виявилися ґуанідин і комплекс міді з етилендіаміном.

Протягом минулих 50 років докорінно змінилися погляди на природу кремнезему, що знаходиться в звичайних лужних силікатних розчинах з відношеннями SiO_2 : Na_2O від 2 : 1 до 4 : 1. Подібність фізичних властивостей в'язких, "тягучих" розчинів розчинних силікатів з розчинами лінійних органічних полімерів давало привід у деяких випадках припускати, що в'язкі силікатні розчини повинні були містити лінійні полімери з високими молекулярними масами. (Таке представлення мало місце, незважаючи на той очевидний факт, що концентровані

розчини чи сиропи цукру, тобто речовини з низькою молекулярною масою, також виявляються дуже в'язкими.) Більш того, швидке гелеутворення в силікатних розчинах при додаванні кислоти, очевидно, підтримувало ідею про те, що механізм утворення гелю за аналогією з органічними полімерними системами включав стадію поперечної зшивки вже існуючих до цього моменту лінійних полімерів. Розвиток таких теоретичних представлень, застосовних до органічних полімерів і помилково використаних при розгляді розчинних силікатів, може затримати виявлення правильної інтерпретації неорганічної системи. Полімерні лінійні силікатні різновиди, безумовно, у розчині зустрічаються, але вони не дуже витягнуті, а механізм полімеризації зовсім інший чим у будь–якій органічній системі.

1.2.1. Силікати натрію і калію

Ще з XVII ст. було відомо, що пісок і карбонат натрію чи калію вступають у реакцію між собою при температурі червоного розжарювання, утворюючи водорозчинну сполуку, яка називається “рідким склом”. Як відзначив Вейл [18], Іоганн Непомук фон Фукс був першим дослідником, що систематично вивчав лужні силікати і запропонував ще до 1850 р. використовувати їх в якості клеїв, зв'язувальних речовин і вогнестійких фарб. До 1855 р. рідке скло виготовлялося і у Європі, і в Америці для продажу.

Рідке скло звичайно вироблялося у величезних відкритого типу печах – горнах при температурі вище 1300°С по наступних реакціях:

$$3SiO_2 + Na_2SO_4 + \frac{1}{2}C = \frac{1}{2}CO_2 + SO_2 + 3SiO_2 \cdot Na_2O \qquad (1.19)$$

$$3SiO_2 + Na_2CO_3 = CO_2 + 3SiO_2 \cdot Na_2O \qquad (1.20)$$

За винятком якихось особливих умов, в останній реакції завжди застосовується кальцинована сода.

Одержання розчинних силікатів представлено в огляді Уільямса [19]. Для реакційних печей були запропоновані різні вдосконалення. Так, Бурке [20] виявив, що нанесення на пісок шару, що складається із суміші силікату натрію і NaOH із заданим відношенням SiO_2 : Na_2O в інтервалі від 2,5 : 1 до 4 : 1, і наступне нагрівання часток піску в суспензії, що утвориться, у полум'ї до температури вище

1920°C дозволяють сформувати розчинне скло у вигляді однорідних частинок. Пропозиції інших авторів стосуються використання печі циклонного типу [21], чи вертикальної баштової печі, у якій реагенти подаються зверху вниз у гарячу зону реактора, а отриманий продукт рухається вгору навколо колони, що служить теплообмінником [22], чи, нарешті, печі, занурені у воду, що дозволяє знизити на 70% витрату палива і зменшити на 80% габарити печі [23]. В даний час стали доступними кількісні дані по величинах швидкості розчинення піску (кварцу) у розплавленому карбонаті Na_2CO_3 чи в розплавленому склі SiO_2—Na_2O. Було виявлено [24], що при атмосферному тиску продуктом реакції в граничній зоні системи SiO_2 – розплав Na_2CO_3 є метасилікат натрію, тоді як у вакуумі швидкість реакції знижується і метасилікат не виявляється. Дифузія іонів кисню через прикордонні шари силікату дозволяє регулювати швидкість реакції, але дифузія іонів натрію на швидкість не впливає. Трухларова і Вепрек [25] виявили, що швидкість розчинення плавленого кремнезему в розплаві SiO_2—Na_2O мала енергію активації в температурному інтервалі 1050 – 1250°C, рівну 29,8 ккал/моль. При 1200°C швидкість розчинення залежала від константи дифузії, що зростала від 1,86 $\cdot 10^{-8}$ см^2/с до 64,5 $\cdot 10^{-8}$ см^2/с при відповідному збільшенні вмісту Na_2O від 22,5 до 50,8 мас. %. Крейдер і Купер [26] виміряли швидкість, з якою кварцові кульки діаметром 1 мм розчинялися в натрієвому силікатному склі при 950°C, і прийшли до висновку, що саме дифузія була регулюючим чинником процесу розчинення. При вмісті 40 % Na_2O коефіцієнт дифузії складав 4,4 $\cdot 10^{-8}$ см^2/с. До аналогічних результатів прийшли Главак і Надельмінска [27].

Дослідники продовжують вводити незначні вдосконалення з метою одержання прозорих і чистих силікатних розчинів. Так, було виявлено [28], що якщо натрієве силікатне скло з відношенням 3,25 розчиняється у воді під тиском до занадто високого значення концентрації, то отриманий розчин стає мутним. Якщо ж процес розчинення зупиняється при концентрації, що відповідає значенню 38°В., а потім у вакуумі концентрація доводиться до 41°В., то утворюється прозорий концентрований розчин. Ратмел [29] виявив, що додавання TiO_2 до рідкого скла при

концентрації в точці плавлення від 0,04 до 0,3 %, дає можливість одержувати більш прозорі розчини силікату натрію. Очевидно, присутність 4 молів TiO_2 на 1 моль кальцію запобігає утворенню нерозчинних силікатів кальцію.

Використання інших солей натрію, крім карбонату, до тепер обмежено. Айлер і Точ [30] у 1941 р. вивчили рівноважну реакцію

$$SiO_2 \text{ (тв.)} + 2NaCl \text{ (газ)} + H_2O \text{ (газ)} = 2HCl \text{ (газ)} + Na_2SiO_3 \text{ (р.)} \qquad (1.21)$$

і найшли:

$$K = \frac{[HCl]^2}{[NaCl]^2[H_2O]} = +2{,}9 \text{ при } 1000°C \qquad (1.22)$$

Розрахунки показали, що неможливо виготовляти HCl для практичних цілей, хоча конверсія NaCl цілком прийнятна. Хімічна рівновага більш зміщена при температурі 1000°C, але, однак, при цьому занадто низька швидкість реакції. Хенф і Соул [31] у 1972 р. повторно вивчили цю реакцію при більш низьких температурах, аж до 700°C, і прийшли до висновку, що константа хімічної рівноваги дозволяла використовувати дану реакцію при технологічній обробці деяких мідних руд, що містять кремнезем.

Сульфат натрію вступає в реакцію з піском навіть в окисній атмосфері при 1400°C, якщо тільки реагуючі речовини розподіляються в дуже тонкому шарі (0,5 мм). Однак використання відновлюючого середовища (очевидно, CH_4) при 900°C дозволяє одержувати по даній реакції H_2S [32].

У закритій системі при 700 – 900°C сульфіт натрію реагує з кремнеземом у такий спосіб [33] :

$$3Na_2SO_3 + SiO_2 = 2Na_2SO_4 + Na_2SiO_3 + S \qquad (1.23)$$

У тому випадку, коли вартість NaOH більш низка в порівнянні з Na_2CO_3, силікатні розчини з відношеннями SiO_2 : Na_2O аж до 2,0 чи навіть до 2,5 можна готувати прямою автоклавною обробкою піску з використанням міцного розчину NaOH. Повідомлено [34], що є можливість отримати силікатні розчини з відношенням аж до 3,22, якщо застосовувати такі гідратовані чи мікрокристалічні кремнеземи, як опал, халцедон, діатоміт чи триполіт. Морі і Хесельгессер [35]

досліджували систему вода – кремнезем – моноксид натрію при 400°С і тисках аж до 2500 бар. Твердими фазами були Na_2SiO_3, $Na_2Si_2O_5$ і кварц.

Уелдес і Ланге [36] узагальнили властивості розчинних силікатів і їхнє застосування. Типові комерційні (США) розчини перераховані в табл. 1.1. При розгляді силікатних розчинів представляють інтерес наступні основні параметри, що можуть змінюватися:

а) різновид лужного металу;

б) відношення SiO_2 до оксиду лужного металу (молярне чи по масі); у випадку силікату натрію обидва ці відношення приблизно однакові;

в) концентрації твердих речовин.

Таблиця 1.1

Склади типових комерційних силікатів лужних металів виготовлених у США

Лужний метал	Відношення $SiO_2 : M_2O$ (по масі)	Вміст, %		Густина, г/см^3	В'язкість,сП
		SiO_2	M_2O		
Натрій	3,75	25,3	6,75	1,32	220
	3,25	29,9	9,22	1,41	830
	3,25	28,4	8,7	1,39	160
	3,22	27,7	8,6	1,38	100
	2,87	32,0	11,1	1,49	1250
	2,58	32,1	12,5	1,51	780
	2,50	26,5	10,6	1,40	60
	2,40	33,2	13,85	1,56	2100
	2,20	29,2	13,3	1,50	-
	2,00	29,4	14,7	1,53	400
	2,00	36,0	18,0	1,69	70000
	1,90	28,5	15,0	1,52	–
	1,80	24,1	13,4	1,44	60
	1,60	31,5	19,7	1,68	7000
Калій	2,50	20,8	8,3	1,26	40
	2,20	19,9	9,05	1,26	7
	2,10	26,3	12,5	1,38	1050

Силікати натрію виробляються у вигляді рідкого скла в інтервалі молярних відношень SiO_2 : Na_2O від 1,6 до 3,9. Вони надходять у продажу в грудковій чи в порошкоподібній формі, як частково гідратовані порошки і концентровані розчини. Рідкі стекла силікату калію мають молярні відношення SiO_2 : K_2O в інтервалі 2,83 – 3,92 і продаються у вигляді порошків і розчинів.

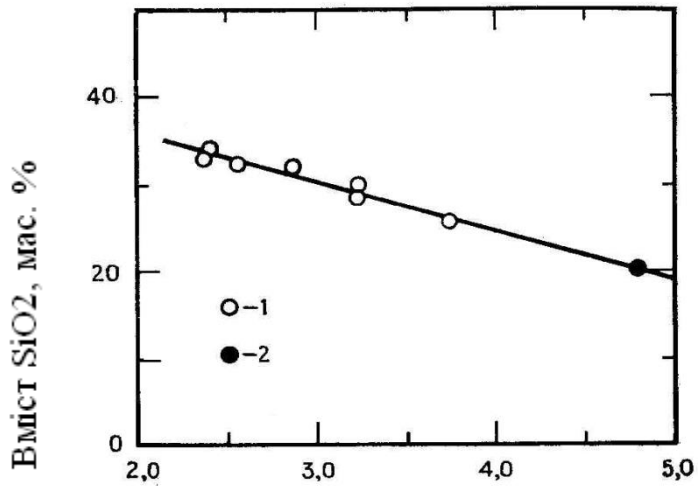


Рис. 1.1. Залежність максимальної концентрації SiO_2 від молярного відношення SiO_2 : M_2O силікатного розчину з в'язкістю, при якій ще зберігається його текучість. 1 – M = Na; 2 – M = Li.

Для одержання колоїдного кремнезему чи тонкодисперсних порошків SiO_2 майже повсюди використовується розчин силікату натрію з відношенням 3,25. Максимальна, практично одержувана концентрація кремнезему в комерційних розчинах силікату натрію обмежується значенням в'язкості, що для таких розчинів повинне бути досить низьким, що б їх можна було перекачувати при звичайних умовах. Як показано на рис.1.1, чим вище відношення SiO_2 : Na_2O у комерційних розчинах, тим нижча максимальна концентрація кремнезему.

1.2.2. Кристалічні силікати натрію і калію

Наногідрат метасилікату натрію $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (т. пл. 47°C) являє собою єдиний, що готується в хімічно чистій формі силікат, застосовуваний в якості стандартної речовини. Для промислових цілей поряд з іншими, більш високо

лужними сортами силікатів випускається як безводний Na_2SiO_3, так і $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$.

Наступні форми безводних кристалічних силікатів, отримані з розплаву, мають відношення $SiO_2 : M_2O$, рівне 1 чи вище:

Силікат	Т. пл., °С
Na_2SiO_3	1089
$Na_2Si_2O_5$	874
K_2SiO_3	976
$K_2Si_2O_5$	1045
$K_2Si_4O_9$	770

Численні гідрати мета– і дисилікатів розглянуті Вейлом [18], але основним комерційним продуктом є $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ (т. пл. 72,2°С).

1.2.3. Властивості розчинів силікатів

Властивості розчинів силікату натрію при різних відношеннях $SiO_2 : Na_2O$ докладно були описані Вейлом [18] у 1952 р. Дуже корисні узагальнені зведення по таких основних властивостях розчинів, як величини pH, густина, в'язкість і розчинність, і їх фазовим діаграмам були зібрані Уелдесом і Ланге [36]. Нижче приведені приклади деяких інших досліджень.

Якщо відоме відношення $SiO_2 : Na_2O$, то знання величини густини силікатного розчину дозволяє визначити його концентрацію. У противному випадку потрібно проводити аналіз на вміст кремнезему або лугу. Штиренков і ін. [37] пропонують визначати нормальність лугу титруванням, на підставі чого можна визначити молярне відношення $SiO_2 : Na_2O$, використовуючи відношення:

$$55{,}16\ (d - 1)\ N - 2{,}28 \qquad (1.24)$$

де d – густина розчину і N – нормальність лугу.

Вимірювання деяких фізичних властивостей розчинів силікату натрію проводилися в широкій області відношень і концентрацій. Точні дані по величинах pH були опубліковані Беконом і Уілсом [38], які для своїх вимірів використовували

спеціально розроблені електродні комірки. Повідомлялися також дані по густинам розчинів, для яких було дано емпіричне рівняння:

$$d = 1 + aA + bA^2 + cA^3 \qquad (1.25)$$

d – густина, 20°C/20°C;

A – вміст Na_2O у розчині, мас .%;

a, b, c – константи, що міняються в залежності від молярного відношення $SiO_2 : Na_2O$ (правда, за умови, що величини відношення охоплюють лише область від 1,3 до 0,5).

Була обміряна [39] електропровідність розчинів в області відношень $SiO_2 : Na_2O$ 1,0—3,95 і концентрацій від 10^{-3} н. до максимальної в'язкості розчинів.

Грант і Массон [40] вимірювали в'язкість розчинів силікату натрію при відношенні 3,41 у межах концентрацій 0,005 – 0,3253 г/мл. Було визначено, що величина істинної в'язкості (тобто питома в'язкість, віднесена до концентрації) не залежить від швидкості зрушення. При концентрації 0,325 г/мл істинна в'язкість склала 16 мл/г; при 0,02 г/мл – 3,2 мл/г і при нульовій концентрації екстрапольоване значення в'язкості виявилося рівним 3,1 мл/г. Це показує, що силікат–іони мали низьку молекулярну масу, і навіть у розведеному розчині спостерігалась відсутність ланцюгових утворень.

1.2.4. Області застосування силікатів

Для розчинних силікатів, зокрема для силікатів натрію, є три основні області застосування:

1. Як засоби для чищення і миючі засоби, що в залежності від контрольованої величини лужності, як правило, готуються із силікатів, що мають молярне відношення $SiO_2 : Na_2O$ менше 2,5, зокрема з мета– і ортосилікатів.

2. Застосування як клеїв, в'яжучих і диспергуючих речовин залежить від присутності полісилікат–іонов, і, як правило, для цих цілей придатні силікати, у яких відношення змінюються в інтервалі 2,5—3,8. З метою одержання максимальної адгезійної міцності використовуються силікати з найбільш низькими відношеннями в цьому інтервалі, оскільки подібні силікати можна одержати з більш високим

вмістом твердих речовин. Для більшої водостійкості в'язучих необхідно використовувати силікати з більш високим відношенням $SiO_2 : Na_2O$.

3. Виробництво осаджених кремнеземів, золів і гелів. Тут переважно використовується силікат натрію з відношенням близько 3,3 у порівнянні з матеріалами, що мають більш низькі силікатні відношення, оскільки в першому випадку потрібно меншу кількість кислоти для нейтралізації лугу в розрахунку на одиницю кількості кремнезему. Завдяки великим обсягам виробленої продукції силікат натрію з відношенням $SiO_2 : Na_2O \sim 3,3$ має більш низьку вартість. Однак, якщо важливим фактором вартості продукту є споживання кислоти, то використання силікату з відношенням 3,8 дає деякі додаткові вигоди.

Для кожного приватного застосування фірми – виготовлювачі силікатів дають рекомендації з вибору конкретних видів продукту з сумлінно підібраною величиною силікатного відношення і концентрації (чи в'язкості).

Загальні тенденції у використанні силікатів будуть, без сумніву, зазнавати зміни, оскільки поряд із силікатом натрію застосовуються органічні зв'язуючи і клеючі речовини, що стають усе більш дорогими. За останні більш ніж 40 років крохмаль у значній мірі замінив силікатні клеї, застосовувані при виготовленні гофрованих картонних коробок, але така тенденція може змінитися й у зворотну сторону. Смоли, що використовуються як зв'язуючі речовини при виготовленні в ливарному виробництві при формувальних стрижнів, стають усе менш економічними у зв'язку з підвищенням цін на сировину і необхідністю зниження рівня атмосферних забруднень. Заміна подібних смол силікатами стає привабливим в міру появи нових засобів, що забезпечують швидке затвердіння застосовуваних сумішей [41]. Швидке затвердіння за рахунок використання диоксиду вуглецю, застосовуваного протягом багатьох літ, але в обмеженому масштабі, може стати універсальним методом [42]. Застосування силікатних матеріалів у якості зв'язуючих у формувальних стрижнях породжує проблеми, що не зустрічаються при застосуванні смол, що легко спалювалися. Додавання аморфного кремнезему разом із силікатною зв'язувальною речовиною дозволяє при високій температурі

одержувати сильне схоплювання матеріалу за рахунок утворення областей, багатих фазою кристобаліта, що розпадаються при охолодженні системи нижче 200°С [43].

Силікати натрію, що використовуються як клеї, мають відношення SiO_2 : Na_2O в інтервалі від 2 : 1 до 4 : 1. Силікати з відношенням 3,3 найбільш широко використовуються при виробництві паперу чи азбесту. При силікатних відношеннях 2 і нижче адгезійне схоплювання слабшає і стає дуже чутливим до води. При відношеннях вище 4,0 (полісилікати) адгезійна міцність ще знижується, хоча водостійкість поліпшується. Оскільки при обраному значенні в'язкості зі зниженням відношення SiO_2 : Na_2O зростає вміст твердих речовин, то силікати з відношенням, рівним 2, із більш високою концентрацією використовуються в таких щільних матеріалах, що йдуть, на приклад, на виготовлення деталей млина. У подібних виробах вода повинна бути цілком вилучена для одержання високої міцності.

Як буде показано нижче, силікатний розчин, що володіє адгезійними властивостями і має відношення SiO_2 : Na_2O 3,3, можна уявити собі як розчин з відношенням 2, що містить іони Na^+ і $HSiO_3^-$, у якому інший кремнезем знаходиться у вигляді зважених колоїдних часток дуже невеликого розміру діаметром 1—2 нм. При більш високих відношеннях частка кремнезему в іонному стані зменшується.

Відзначається, що в тому випадку, коли силікатні розчини з підвищеними відношеннями SiO_2 : Na_2O наносять у виді однорідних тонких плівок на скляну підкладку і потім висушують, вище деякого відношення подібні плівки починають розтріскуватися чи покриватися волосяними тріщинами. Передбачається, що умови формування плівки і її висушувань досить постійні, а такі величини, як товщина плівки, швидкість її висушування і температура, можуть впливати на ступінь утворення волосяних тріщин. Чим більша ступінь покриття тріщинами чи ступінь мікророзтріскування, тим менш міцне склеювання силікатним клеєм.

Імовірно, що розтріскування відбувається в умовах, коли кількості висушеного $NaHSiO_3$ недостатньо, щоб заповнити весь простір чи пори між сферичними колоїдними частками коли вони спільно упаковуються в процесі

висушування. Якщо твердий силікат, що утвориться з іонної форми, не заповнює пори, то подібна до гелю сітка з часток буде давати усадку й у плівці почнуть розвиватися тріщини. Таким чином, чим більша тенденція до утворення мікротріщин, тим нижча буде міцність висушеної плівки.

Можна підрахувати відносні об’єми, займані $NaHSiO_3$ і колоїдним кремнеземом у висушених силікатах з різним відношенням SiO_2 : Na_2O. Передбачається, що розчин $NaHSiO_3$ висушується до зазначеного складу у випадку, коли його густина складає близько 2,0 г/см^3. Частинки кремнезему діаметром ~ 11 Å містять 23 % H_2O і 77 % SiO_2 і мають густину 1,72 г/см^3. Допускається, що коли такий силікат висушується, то іони натрію координують з атомами кисню і сіланольними групами в системі і є відсутня вода, зв'язана з іонами натрію. У тому випадку, коли висушується суспензія, що має невеликі по розміру сферичні частки, такі глобулярні частки упаковуються довільним образом із щільністю упакування близько 50 % по об’єму.

Для задоволення вище зазначених вимог, тобто необхідності заповнення пор з метою створення умов, що виключають утворення сітки волосяних тріщин, одержуваний об’єм висушеного $NaHSiO_3$ повинний дорівнювати об’єму колоїдних часток. У такому випадку для одержання 100 см^3 висушеного клею потрібно витратити 85 г колоїдного кремнезему (19,5 г H_2O і 64,5 г SiO_2) і 100 г $NaHSiO_3$ (31 г Na_2O, 60 г SiO_2, 9 г H_2O). Даний клей має відношення по масі 4,0 : 1, чи молярне відношення 4,13. Ця суміш відповідає спостереженням, що показують, що силікатні розчини натрію чи літію, що мають відношення вище 4 (“полісилікати” у комерційній термінології), на відміну від розчинів з більш низьким відношенням SiO_2 : Na_2O не здатні висихати до прозорих суцільних плівок, оскільки відбувається утворення мікротріщин.

Слід зазначити, що подібна суміш, що містить 50 об’ємн. % у вигляді твердої речовини, ще до видалення останньої порції води в процесі висушування стає дуже тендітною. Якщо такі наповнювачі вводять у пластмаси, що на приклад містять понад 40 об’ємн. %, то виявляється, що отримана система являє собою

тверду, відносно тендітну масу. Аналогічним чином при вмісті менше 40 об'ємн. % колоїдного кремнезему в силікаті при видаленні залишків води повинне відбуватися формування менш тендітної плівки. В останньому випадку розрахунковим шляхом знайдено, що склад відповідає відношенню SiO_2 : Na_2O 3,5. Цілком можливо, що близький збіг цього значення з відношенням SiO_2 : Na_2O , що звичайно використовується у клеях, просто є випадковим.

Здається, що принаймні деякі з рис поводження розчинних силікатів із відношенням більшим 2 знаходяться в згоді з теорією, що затверджує, що розчини містять не тільки $NaHSiO_3$, але і дуже невеликі частки колоїдного кремнезему, поверхня яких покрита сіланольними групами.

1.2.5. Перетворення силікатних кислот

Не можна визначити властивості кремнезему в силікат–іонах хімічними методами, якщо такі іони знаходяться в якому-небудь лужному розчині. Хімічні методи так чи інакше змінюють концентрацію кремнезему чи лугу, вміст електроліту чи температуру, оскільки усі вони зрушують рівновагу між мономерними і різними полімерними й іонними різновидами. Однак якщо зразок лужного силікатного розчину одночасно дуже швидко розбавити і підкислити до pH 2 при температурі нижче 30°C, то силікатна кислота, що утвориться, виявляється досить стабільною, щоб одержати її характеристику. Питання полягає лише в здійсненні настільки швидкого підкислення, щоб різні різновиди кремнезему в системі не встигли полімеризуватися чи деполімеризуватися по мірі зниження pH від звичайної величини 11 – 13 до 1,5 – 2,0. Одночасно концентрація кремнезему повинна бути доведена до 1 % чи нижче, для того щоб звести до мінімуму процес полімеризації навіть при такому pH, коли швидкість процесу і так мінімальна. Крім того, бажано підтримувати температуру 0 – 5°C, щоб мати можливість зберегти зразок протягом часу, більшого чим кілька хвилин.

Цей метод, за даними Александера й інших, дозволяє одержувати мономер $Si(OH)_4$ із силікату $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. Методами іонного обміну можна одержувати і безсольові розчини. Після того як були знайдені умови для перетворення

мономерних силікат–іонів у моносилікатну кислоту, що схильна у великому ступені до полімеризації, здається, що подібні перетворення вищих полісилікатів можливі навіть з меншими труднощами і з утворенням більш стабільних у порівнянні з мономером $Si(OH)_4$ полісилікатних кислот.

Як показано вимірами молекулярних мас, розчини метасилікату натрію $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, особливо при попередньому змішуванні їх з надлишком лугу, містять мономерні іони і після того, як швидким підкисленням отримані молекули моносилікатної кислоти $Si(OH)_4$ [44–46]. Александер [47] і Айлер [48] описали приготування 0,1 М розчину моносилікатної кислоти перемішуванням тонко подрібленим кристалічним $Na_2SiO_3 \cdot 9H2O$ у вигляді суспензії з іонообмінною смолою сульфокислотного типу в H^+ – формі при 0°С в 10^{-3} н. розчині HCl, що забезпечувало підтримку pH ~ 3,0. Ступінь полімеризації, визначений по температурі замерзання, виявилася рівною 1,1. З успіхом використовувався також і подріблений у порошок силікат Na_4SiO_4.

В аналогічних дослідженнях Айлер [49] виявив, що при відношенні SiO_2 : Na_2O 3,3 : 1,0 розчин силікату натрію, що містить 12 % SiO_2, доданий до кислого смоляного шламу, утворить силікатну кислоту зі середньою молекулярною масою 200 у перерахунку на SiO_2. Більш розведений розчин, що містить 2 % кремнезему, давав можливість одержувати силікатну кислоту з молекулярною масою 180 [48]. Останнє значення порівняно з молекулярною масою 325, визначеної Науманом і Дебаєм [50] у випадку більш розведеного розчину силікату натрію, коли через низьке значення pH процес полімеризації полісилікат–іонів протікає трохи далі.

1.2.6. Реакція з молібденовою кислотою

Треба відзначити, що молібденова кислота вступає в реакцію тільки з мономерним кремнеземом, утворюючи жовту силіціймолібденову кислоту. Сприятливим є те, що ця реакція відбувається при pH 1–2, тобто коли з найменшою швидкістю йде полімеризація силікатної кислоти. Таким чином, кремнезем у полімерній формі, перш ніж зможе вступати в реакцію з молібденовою кислотою,

повинний бути деполімеризований. Отже, чим вищий ступінь полімеризації, тим більший проміжок часу потрібно для деполімеризації й утворення забарвлення.

Подібний метод одержання характеристики розчинних силікатів ускладнюється тим, що для обраного типу силікату можуть бути отримані результати, що відрізняються, якщо не проводити процес старіння розчину при фіксованих концентрації і температурі, аж до встановлення рівноваги. Наприклад, Айлер проводив розведення зразків силікату натрію з концентраціями від 400 г/л до 200 – 100 г/л, що мали відношення SiO_2 : Na_2O 3,25. Кожний зразок розділяли на дві частини: а) зразок, що піддавався старінню при 30°С протягом 6 год., і б) зразок, витриманий при 100°С протягом 6 год., а потім охолоджений до 30°С і підданий старінню при цій температурі також протягом 6 год.

Зразки щодо концентрованого розчину силікату обсягом 50 мкл за допомогою мікрошприца дуже швидко вводилися при енергійному перемішуванні в розчин молібденової кислоти обсягом 50 мл. При цьому кінець голки мікрошприца перед упорскуванням занурювався на кілька міліметрів нижче рівня розчину кислоти. Виявилося, що іонні різновиди силікату вступають у реакцію з кислотою за час менший 10 хв., тоді як час реакції більшої частини колоїдних чи полісилікатних різновидів складає більш 20 хв.

Завдяки процесу деполімеризації, що відбувається в результаті розведення розчину силікату, вміст колоїдних часток чи полісилікатних різновидів зменшувався приблизно від 70 % при концентрації кремнезему 400 г/л до 45 % при 100 г/л SiO_2. З іншого боку, нагрівання розчину при даній високій концентрації і наступному його охолодженні впливали дуже мало чи ж зовсім не давали якого-небудь постійного ефекту, тому що рівноважний стан системи повторно встановлювався при 30°С лише протягом декількох годин. До такого висновку прийшов також О'Коннор [51], що виконав аналогічні експерименти з концентрованими силікатними розчинами, що мали різні відношення SiO_2 : Na_2O. Так, він виявив, що розчини з відношенням SiO_2 : Na_2O в інтервалі 0,5—2,4 містять тільки незначну кількість полісилікат–іонов. Але вміст полісилікатних (чи колоїдних) різновидів помітно

підвищується в міру зростання відношення SiO_2 : Na_2O від 2,4 до 2,8 і ще вище. О'Коннор пропонує рівняння швидкості розглянутої реакції, що встановлює взаємозв'язок між константою швидкості реакції з молібденовою кислотою і молекулярними масами іонних силікатних різновидів, обумовленими методом розсіювання світла. Він показав, що розподіл іонних різновидів залежав головним чином від концентрації розчину і що рівноважний стан досягався швидко навіть у тому випадку, коли розчин розбавлявся від 400 г/л SiO_2 до 20 г/л, і надалі не змінювалося протягом двох тижнів при 25°С.

Швидкості реакцій ряду визначених полісилікатних кислот з молібденовою кислотою також були обміряні Вікером і Хоббелем [52]. Їхні дані показали, що час, необхідний для того, щоб 95 % кремнезему вступало в реакцію з молібденовою кислотою, приблизно дорівнює 1,5 хв. для моносилікатної кислоти, 2,5 хв. – для дисилікатної кислоти (яка майже не відрізняється в суміші) і 9,5 хв. – для октасилікатної кислоти, що має молекули кубічної форми. Автори в наступній роботі обчислили константи швидкостей реакції $k_{НМ}$ для різновидів з високими молекулярними масами. Виявилося, що константа швидкості була приблизно обернено пропорційна молекулярній масі полісилікатної кислоти [53]. З отриманих ними даних середній ступінь полімеризації n_t, тобто число атомів кремнію, що приходяться на одну молекулу полісилікатної кислоти, може бути в такий спосіб зв'язана з константою швидкості реакції:

$$k_{НМ} = 2n_t^{-1,1} \qquad (1.26)$$

При подальшому дослідженні цих реакцій [686] було доведено, що і моно– і дисилікатна кислоти безпосередньо реагують з молібденовою кислотою, причому остання реагує в два рази повільніше. Вищі полімери повинні попередньо деполімеризуватися до мономера, перш ніж реакція зможе відбутися. На підставі цих даних було встановлено емпіричне співвідношення між молекулярною масою полімеру і швидкістю утворення силіціймолібденової кислоти. Тіло, Вікер і Штаде [54] стандартизували молібдатну реакцію, проведену із силкатними різновидами, і розрахували константи швидкостей цієї характеристичної реакції:

$$k = 2{,}3\,(t_1 - t_2)\,[\lg(1 - r_2) - \lg(1 - r_1)] \qquad (1.27)$$

де r_1 — частка кремнезему, яка перетворюється в сіль силіціймолібденової кислоти за час t_1 (хв.), а r_2 — частка кремнезему, яка перетворюється за час t_2 (хв.). На графіку залежності —lg (1—r) від часу t звичайно виходить лінійна ділянка з постійним нахилом між t_1 і t_2, з якого вираховується константа швидкості реакції.

Деякі кристалічні силікати, такі, як $NaH_2SiO_4 \cdot 8H_2O$ ($Na_2SiO_3 \cdot 9\ H_2O$), Ca_2SiO_4, Li_4SiO_4 і MgK_2SiO_4, які містять іони SiO_4^{4-}, мають ту саму величину константи швидкості реакції, яка характерна для мономерного кремнезему. Інші кристалічні силікати, такі, як $Ca_2Na_2Si_2O_7$ і $Na_6Si_2O_7$, містять дисилікат–іон і служать як стандарти для димерного кремнезему.

Константа швидкості для мономера складає $k = 1{,}7$ хв$^{-1}$, а для димера $k = 0{,}90$ хв$^{-1}$. Константа швидкості для циклічного тетрамера дорівнює приблизно половині величини константи для димера. У цьому випадку як стандарт використовувався силікат $(KH)_4Si_4O_{12}$.

Було показано, що в розчині з відношенням SiO_2 : Na_2O 2:1 при більш сильному розведенні відбувається деполімеризація. Так, у розчині, одномолярному по SiO_2, крива молібденової реакції була подібна до кривої для циклічного тетрамера. Однак при розведенні розчину до 0,1 М хід реакції був таким ніби кремнеземним різновидом був димер. При розведенні до 0,01 М відбувався гідроліз циклічного тетрамера до мономера.

1.2.7. Перетворення силікатних кислот

Деякі відомості, зокрема про найбільший розмір силікатних різновидів, що знаходяться в розчині силікату натрію із відношенням SiO_2 : Na_2O, рівним 3,3, були отримані на підставі вивчення відповідного складного ефіру силікатної кислоти [55]. Силікатна кислота з низькою молекулярною масою настільки нестабільна у водних розчинах, що будь–яка спроба виділити її шляхом випару води навіть при кімнатній температурі приводить лише до швидкої полімеризації такої силікатної кислоти в гель. Унаслідок цього пряма етерифікація силікатної кислоти залишалася непрактичною аж до того часу, коли Кірк [56] відкрив метод переведення силікатної

кислоти з низькою молекулярною масою з водного розчину в спиртовий. Це досягається екстракцією силікатної кислоти придатним полярним органічним розчинником з одночасним насиченням водної фази хлоридом натрію. Потім додається придатний спирт, наприклад н–бутиловий. При цьому ефективно протікає етерифікація за рахунок азеотропної дистиляції води зі спиртового розчину [57].

Складний полісилікатний ефір, що після видалення бутилового спирту під вакуумом являв собою липку смолу, містив, як правило, близько 25% вуглецю і 62% SiO_2. Склад отриманої речовини можна виразити у вигляді молярних відношень $(C_4H_9)_2O : SiO_2 = 0,25$ і $H_2O : SiO_2 = 0,22$.

Дослідження в'язкості показали, що полімер складався з одиничних утворень скоріше сферичної, чим лінійної форми. Можна підрахувати з отриманого складу, що відношення суми гідроксильних і бутоксі–груп до числа атомів силіцію складає 0,95, що повинно відповідати відношенню OH : Si для даної силікатної кислоти. Використовуючи формулу, яка зв’язує розмір силікатної частки з її складом, одержують для випадку гідроксованої поверхні $OH : Si = 24,6\ d^2/11,5\ d^3$. Діаметр частки по такій оцінці повинний дорівнювати 2,3 нм.

Мономерний кремнезем і різновиди з низькими молекулярними масами, що містилися у вихідному силікаті, полімеризувались у полісилікатні різновиди з високими молекулярними масами чи в колоїдні частки, діаметр яких, як було вказано, складає 1,0—1,5 нм. Отже, кінцевий діаметр частки, що знаходиться в складному ефірі, буде трохи більшим.

1.2.8. Розчини полісилікатів

Протягом багатьох років передбачалося, що розчини лужних силікатів не можуть бути приготовлені з відношеннями $SiO_2 : M_2O$ вище, ніж 4 : 1. Відповідні таким високим відношенням рідке силікатне скло не є гомогенно розчинним у воді. Спроби одержати бажані високі відношення $SiO_2 : M_2O$ безпосереднім розчиненням порошків кварцу чи аморфного кремнезему в дуже слабкому розчині NaOH виявилися безуспішними. Рідкі силікати з відношеннями вищими ніж 4 : 1 вишукувалися з метою використання їх у клейових сумішах, оскільки очікувалося,

що більш низький вміст лугу додає сполучним матеріалам велику водостійкість. У вогнетривких сумішах також бажано мати більш низький вміст лугу, для того щоб підвищити температуру розм'якшення матеріалу і поліпшити його термостійкість.

Як відзначалося, силікати з відношенням SiO_2 : Na_2O від 4 : 1 до 25 : 1 звичайно називаються “полісилікатами”. У них вміст іонів натрію і силікат–іонів значно нижчий, ніж у звичайних розчинних силікатах з відношенням меншим за 4 : 1. Однак і в них вміст лугу помітно більший, ніж це необхідно для стабілізації золів у вигляді часток з найменшими розмірами, що виробляються і продаються як колоїди.

Границю між полісилікатним розчином і “стабілізованим лугом золем колоїдного кремнезему” цілком логічно провести при такому розмірі часток кремнезему, нижче якого при кімнатній температурі підвищена розчинність кремнезему викликає мимовільний ріст часток за умови, що луг більше не додається. Однак у тому випадку, коли частки розміром менше 5 нм стабілізуються з метою запобігання їхнього росту, для чого доводять відношення до 25 : 1 і менше, всезростаюча, значна частка кремнезему перетворюється в силікат–іони. Таким чином, “полісилікатний” розчин можна розглядати як рівноважну суміш силікат–іонів і негативно заряджених часток колоїдного кремнезему таких надзвичайно малих розмірів, що останні також можуть бути класифіковані як поліаніони.

Полісилікати натрію

В’язучі речовини, що складаються із силікату лужного металу і золю колоїдного кремнезему,які мають відношення SiO_2 : Na_2O 10 : 1, пропонуються для виготовлення водонепроникних вогнестійких сумішей для покриттів, незважаючи на те що такі суміші мають короткий термін зберігання [58].

Приблизно в 1950 р. у пошукових роботах, що виконувались з метою одержання концентрованих стабілізованих лугом золів кремнезему, було виявлено, що, чим менший розмір часток, тим більша кількість лугу і більш низьке відношення SiO_2 : Na_2O потрібно для стабілізації системи. Однак в області відношень приблизно від 4 : 1 до 25 : 1 суміші із зниженою концентрацією натрію

виявлялися, як правило, нестабільними і зрештою перетворювалися в гель. Коли розчин силікату натрію з відношенням 3,25 додавався до концентрованого золю кремнезему, для того щоб понизити відношення SiO_2 : Na_2O, наприклад, від 100 : 1 до 5 : 1, то негайно утворювався гель. Проте Айлер [59] виявив, що при старінні чи нагріванні подібної суміші виходила знову стійка рідина. Таким чином, розчини з відношеннями від 4,2 : 1 до 6 : 1 при вмісті в них 10—30% SiO_2 могли бути приготовлені з вихідних золів, що містять спочатку частки з типовими розмірами 5—25 нм. Однак більш тривале нагрівання викликає дестабілізацію такої суміші, і знову починає з'являтися нерозчинний кристалічний полісилікат чи гель. Полісилікатний розчин являє собою світлу прозору рідину з низькою в'язкістю, в якому приблизно половина кремнезему присутня у вигляді розчинного чи іонного силікату, про що свідчить його здатність вступати в реакцію з молібденовим реактивом. Таким чином, значна частина кремнезему, що вводилася у вигляді колоїдних часток, у такому стані і залишилася, але завдяки процесу часткової деполімеризації, що йде в умовах рівноваги, розмір подібних часток зменшується.

Своєрідність такого полісилікатного розчину виявляється в тому, що коли розчин змішується з рівною масою золя кремнезему, що містить колоїдні частки розміром 7 нм, і золю, що містить колоїдні частки розміром 100 нм, то суміш, що утворилася, після її осадження у вигляді плівки на скляній підкладці і висушування при 150°С перетворюється в прозоре, тверде, міцно зчеплене з поверхнею скла водостійке покриття. Простір між частками діаметром 100 нм заповнюється частками розміром 7 нм, а між останніми розташовуються ще менші по розміру колоїдні частки полісилікату. У свою чергу порожнини молекулярного розміру, що залишилися, заповнюються розчинними іонними різновидами силікату. Коли плівка висихає, на розвитій поверхні кремнезему утвориться шар адсорбованого натрію, ніякого розчинного кремнезему не залишається і плівка виявляється непроникною.

Замість золю, що мав уже попередньо сформовані частки, Окен [60] запропонував використовувати розчин силікатної кислоти з низькою молекулярною масою. Тимчасово стабілізовані рідини могли бути отримані в цьому випадку в

інтервалі відношення SiO_2 : Na_2O від 4 : 1 до 6 : 1, як і у випадках композицій, запропонованих Айлером. Крім того, були отримані суміші з відношеннями в інтервалі від 8 : 1 до 40 : 1.

Недавно були приготовлені суміші з відношенням SiO_2 : Na_2O, що перевищує 4 : 1. Їх готували нагріванням порошку аморфного кремнезему, що мав силікатне відношення 3,22, до температури трохи вище 100°C, щоб викликати набрякання. Частково висушену масу нагрівали потім до 315°C, після чого вона могла бути розчинена з утворенням полісилікатного розчину [61]. Очевидно, що при більш високій температурі відбувається часткове розчинення злиплих часток порошку кремнезему і їх дезагрегація. Очевидно, використаний аморфний порошок повинний складатися з часток кремнезему тих же розмірів, що і частки золів, вживаних у згадуваних раніше процесах. Відповідно до патенту ФРН [62], якщо використовувати порошок силікатної кислоти, одержуваний у вигляді відходів від виробництва AlF_3, то він настільки легко зліпається, що може бути диспергований тільки лугом. У результаті виходить розчин з відношенням SiO_2 : Na_2O 4,3 : 1 і вмістом 13,7 % SiO_2.

Полісилікати калію

У загальному не було встановлено, що іони калію поводяться в полісилікатній системі інакше, чим іони натрію. Хоча коагуляційний вплив цих іонів в основному однаковий для більшості колоїдних систем, і навіть для випадку колоїдного кремнезему при pH 7–10, однак калій на відміну від натрію не робить коагулюючої дії, при ще більш високих значеннях pH.

Коли концентрований силікат натрію з відношенням SiO_2 : Na_2O 3,25 змішується із стабілізованим лугом золем, що містить 30 % SiO_2, то відразу ж відбуваються коагуляція і гелеутворення. При додаванні силікату калію ці процеси не відбуваються. Очевидно, що цей факт і є основою відкриття, зробленого Уолтерсдорфом [63]. У такий спосіб можуть бути приготовлені стабільні суміші колоїдного кремнезему і силікату калію з концентрацією кремнезему 15 – 30 мас. % і в інтервалі молярних відношень SiO_2 : K_2O від 11 : 1 до 24 : 1. Хоча прямо і не

затверджувалося, тим не менше такі суміші відносно більш стабільні до тривалого нагрівання в порівнянні з аналогічними сумішами із силікатом натрію, що мають тенденцію кристалізуватися при нагріванні.

Цей ефект послужив основою розвитку ряду практичних застосувань. Так, при нагріванні аморфного порошку силікатної кислоти з розчином силікату калію, що має відношення SiO_2 : K_2O 2,4 : 1, отримують грузлий розчин, придатний в якості зв'язуючої речовини для пігментних покрить на асбоцементному картоні [64]. Кінцеве молярне відношення SiO_2 : K_2O складає 5,7 : 1. Склад суміші для подібних застосувань описується в роботі [65].

Шоуп [66] описує інше незвичайне застосування суміші силікату калію з очищеним від натрію колоїдним кремнеземом. Змішуванням концентрованого розчину силікату калію з концентрованим золем кремнезему і додаванням складного ефіру, альдегіду чи аміду, здатних виділяти кислоту, що є агентом гомогенного гелеутворення, можна приготувати дуже міцні, щільні й однорідні гелі кремнезему у виді виливків у формах. Після промивання кислотою для видалення солі калію подібні гелі виявляються настільки міцно зв'язаними, що при висушуванні приймають форму, у яку відливалися. Оскільки такий кремнезем сильно концентрований, то розтріскування в процесі усадки гелю при його висушуванні мінімальне. У процесі нагрівання до 900°С утвориться міцна тверда маса з об'ємною пористістю близько 70%. Зразок може бути потім нагрітий до 1400°С, при цьому відбувається його подальша усадка, маса плавленого кремнезему стає прозорою, але зберігає початкову форму [67].

1.3. Органічні сполуки силіцію

Той факт, що атом силіцію може утворювати сполуки хелатного типу з окремими кисень– і азотвмісними органічними сполуками, у яких атом силіцію координований із шістьма навколишніми його полярними атомами, ще не є широковизниним. Уся структура цілком може бути заряджена як негативно, так і позитивно чи навіть може бути нейтральною, у залежності від того, яка органічна молекула попадає в утворення. Подібні шестикоординовані сполуки силіцію

зустрічаються відносно рідко через просторові обмеження в розташуванні й орієнтації координованих атомів.

Такою структурою володіє катехін, у якому суміжні гідроксильні групи утримуються в площині за рахунок ненасиченості вуглецевого кільця і завдяки тому, що відстань кисень – кисень у точності дорівнює необхідній відстані між атомами кисню в структурі з октаедричною координацією атомів силіцію. Якщо ж вуглецеве кільце насичене, як, наприклад, у 1,2–циклогександіолі, то гідроксильні групи вже не розташовуються в одній площині і прагнуть відхилитися далі у бік. Іншою структурою, у якій знову виявляється ненасиченість вуглецевого кільця, виявляється 1–оксіпіридин–N–оксид, де два атоми кисню приєднуються до суміжних атомів вуглецю й азоту в шестичленному кільці. Очевидно, два атоми кисню чи дві гідроксильні групи, розташовані у сусідніх атомах вуглецю в структурах, відмінних від шестичленного кільця, можуть утворювати хелатний зв'язок з атомом силіцію, якщо вони утримуються на визначеній відстані один від одного.

Хелатні сдолуки силіцію вже розглядалися досить докладно у зв'язку з впливом, що можуть робити органічні сполуки на розчинність кремнезему, а також на швидкість його розчинення. Подальше обговорення ми обмежимо розглядом таких сполук, що вже згадувалися.

1.3.1. Похідні катехіну

Флінн і Боуер [68] методом дифракції рентгенівських променів досліджували аніони шести координованого силіцію в трис (о–фенілендиоксі) силіконаті піридину. Для атомів кисню є лише невелике відхилення від октаедричної симетрії. Правильна формула такої сполуки записується, як $[C_6H_5NH]_2^{2+}$ $[(C_6H_4O_2)_3Si]^{2-}$.

Числом дослідників були вивчені реакції кремнезему з катехіном, пірокатехіном і 2,3–нафталіндіолом [69–73]. Однак, очевидно, лише Бартелс і Ерленмеєр [74] використовували подібну реакцію для одержання характерних даних про швидкість деполімеризації кремнезему. Наприклад, мономерна силікатна кислота, отримана з етилсилікату в стандартному розчині катехіна в 0,8 н. HCl,

швидко вступала в реакцію і могла бути відтитрована до постійного значення pH 8,5 еквівалентною кількістю стандартного розчину NaOH протягом декількох хвилин. На реакцію еквівалентної кількості гелю кремнезему було потрібно 2,5 год., тоді як прожарений гель реагував уже слабо протягом 5 год. По швидкості реакції і значенню pH, установленому методом титрування, можна оцінювати відносний ступінь полімеризації кремнезему і навіть питому поверхню.

Бауман [75] вивчив відносні константи стійкості аніонних комплексів шестикоординованого силіцію з деякими похідними катехіна. Він виміряв константу хімічної рівноваги K, а також значення pH , при якому 99 % всіх атомів силіцію в розчині, що містить 0,006 % кремнезему у вигляді мономера, переходило в комплекс при концентрації органічної речовини, рівної 0,1 М:

Речовина (X)	K	pH
Катехін	$2{,}1 \cdot 10^{11}$	8,25
Допамін	$2{,}4 \cdot 10^{10}$	7,8
Адреналін	$5{,}7 \cdot 10^{9}$	7,3

$$3X(OH)_2 + Si(OH)_4 = Si(O_2X)_3^{2-} + 2H^+ + 4H_2O \qquad (1.28)$$

Бауман детально вивчив реакцію силікатної кислоти з катехіном [76] з конденсованою сумішшю катехін – формальдегід, що діє аналогічно поліфенолу [77]. Остання речовина, що представляє собою смолу, при не занадто розвинутому поперечному зв'язку між ланцюгами здатна видаляти розчинний кремнезем із слаболужного водного розчину.

1.3.2. Гумінові кислоти

Виявлення в рослинності, що розкладається, речовин подібних катехіну, таких, наприклад, як дубильна кислота, і їхньої здатності розчиняти кремнезем привело до появи цікавої теорії, відповідно до якої алюмінієва руда – боксит – повинна зустрічатися переважно в тропічній зоні внаслідок кращого олужнення кремнезему з глин в умовах сильних злив і величезних кількостей рослинності, що розкладається. З іншого боку, у холодних кліматичних зонах в осадових породах

виявляються відносно великі вмісти кремнезему завдяки підвищеній розчинності алюмінію у воді, що має більш низьке значення pH і більш високий вміст вугільної кислоти через недостаток рослинності [78].

Передбачається, що гумінова кислота, що утвориться з рослинності, що розкладається, має структуру, подібну структурі фульвінової кислоти, що має суміжні гідроксильні групи на ненасиченому шестичленному вуглецевому кільці і здатна утворювати хелатні сполуки з атомом силіцію [79]. Розчинні хелатні сполуки з гуматом амонію знайшли застосування для забезпечення силіцієм рисових культур, які потребують його як живильну речовину при формуванні своєї структури [80].

Утворення гумінової кислоти в ґрунті може викликати процес окислювання фенольних речовин рослинного походження, таких, як таніни, які здатні адсорбуватися на кремнеземі. При швидкому пропущенні розчину пірогаллола через силікагель отримують продукти окислювання коричневого кольору. Поверхня кремнезему в таких процесах відіграє визначну роль, оскільки вона втрачає свою активність при нагріванні до високих температур чи внаслідок адсорбції таких іонів металів, як Al, Ca чи Mg [81]. Механізм відзначеної реакції вивчався Цихманом [82].

Силіційорганічні похідні з п’ятикоординованим кремнієм $RSi(OH)_3$ (R – вуглеводнева група), утворені в результаті реакції з катехіном, були описані Фраєм [83, 84].

1.3.3. Розчинні, органічні силіційвмісні сполуки

Оскільки більшість розчинних силікатів готуються розчиненням відповідних натрієвих чи калієвих силікатних стекол, то, очевидно, буде цілком доречний огляд по деяких з досліджень, виконаних з такими стеклами за період після опублікування в 1952 р. Вейлом [18] його вичерпного огляду. Однак варто мати на увазі, що структури, що мають місце в подібних стеклах, дуже мало чи зовсім ніяк не зв'язані з природою кремнезему в утворених водних розчинах, вище меж впливу відношення $SiO_2 : Na_2O$.

Існує теорія, що пояснює, чому силікатні стекла не так легко відстеклюються, і постулуюча присутність в системі невеликих полімерних силікатних утворень, що мають п’ятикутну симетрію і не здатні вписуватися в яку–небудь регулярну кристалічну решітку. Тілтон [85] припускає, що ці так звані “вітрони” утворюються з п’ятикутних кілець, що складаються з тетраедрів SiO_4, у яких атоми силіцію лежать в одній площині, а величина всіх кутів Si—O—Si близька до 180°. В міру додавання нових тетраедрів буде вибудовуватися кластер з 20 одиниць SiO_2, що має напружену сітчасту структуру, що перешкоджає подальшому росту кластера.

У натрієвих (чи калієвих) силікатних стеклах при молярних відношеннях SiO_2 : Na_2O від 2 : 1 до 4 : 1 “вітронні” одиниці, якщо вони насправді присутні, могли б диспергувати без повної деполімеризації, утворюючи колоїдні різновиди, що існують, як відомо, у розчині. Однак оскільки при відношенні 3,3 : 1 властивості розчинів, приготовлених із силікатного скла або ж шляхом розчинення аморфного, тонкодисперсного кремнезему в лужному розчині, очевидно, однакові, то здається малоймовірним, що подібні “вітронні” одиниці мимовільно формуються в розчині. Можливо, що докладне дослідження розчинів силікату натрію з відношенням 3,3 чи 3,8, приготовлених вказаними двома методами, дало б можливість розкрити ще збережене розходження.

“Вітронна” теорія, імовірно, зв'язана з більш пізньою теорією “айсберга”, відповідно до якої кремнезем має тенденцію утворювати невеликі кластери, що не змішуються, у розплавах зі зниженим вмістом лугу [86]. У натрієвих силікатних стеклах з відношенням SiO_2 : Na_2O 7 : 1 така модель пророкує, що діаметр колоїдних кремнеземних одиничних утворень чи часток повинний складати ~ 1,9 нм.

Електронно–мікроскопічне дослідження натрієвих силікатних стекол показало наявність двох основних структурних елементів: кремнезему і груп $3SiO_2 \cdot Na_2O$ [87]. Массон застосував теорію органічних полімерів до силікатних розплавів для того, щоб доказати розподіл іонних різновидів у всій області сумішей, аж до складу, у якому має місце максимальна полімеризація, що допускається зазначеною

теорією. Результати порівнювалися з експериментальними значеннями для розподілу полімерних різновидів, знайденими шляхом перетворення іонних різновидів у силікатних стеклах у триметилсилільні похідні [88 – 93] .

Подібні розрахунки розподілу іонів по розмірах у силікатних розплавах були виконані Гессом [94]. Структурні моделі бінарних силікатних розплавів були запропоновані також Гаскеллом [95], який обговорив експериментальні докази, що підтверджують так і відкидають обґрунтованість подібних моделей.

1.3.4. Пероксісилікати

Єдиним згадуванням Вейла [18] про пероксидні структури в силікатах був той факт, що стабілізуюча дія силікату натрію в комбінації із силікатом магнію спостерігалася в пероксидних відбілюючих ваннах. Така дія, імовірно, викликана адсорбцією і деактивуванням слідів каталітично активних металів, таких, наприклад, як мідь.

Ріц і Копп [96] виявили, що розчинення метасилікату натрію $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$ у 30 % – му H_2O_2 приводить до утворення кристалічного силікату $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O_2$. Однак такий пероксид розпадається при кімнатній температурі спочатку до $Na_2SiO_3 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$, а потім до $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O$, що дегідратується до $Na_2SiO_3 \cdot H_2O$. Остання сполука стабільна до 480°C, а вище цієї температури розпадається екзотермічно до $(Na_2SiO_3)_x$.

Пероксид водню виявляється корисним у якості газоутворюючої речовини, коли разом з MgO і параформальдегідом використовується при приготуванні з розчину силікату натрію пін з низькою густиною [97].

Розділ 2

КОЛОЇДНИЙ КРЕМНЕЗЕМ. СИЛІКАГЕЛІ

2.1. Концентровані кремнезем вмісні золі

2.1.1. Визначення колоїдного кремнезему

Термін “колоїдний кремнезем” відноситься до стабільних дисперсій або золів, що складаються із дискретних часток аморфного кремнезему. Таке визначення виключає розчини полісилікатних кислот, у яких полімерні молекули або частки настільки малі, що виявляються нестабільними. Розчини полісилікатних кислот, звичайно одержані підкисненням розчинів силікату натрію, гідролізом складних ефірів або галоїдних сполук кремнію при звичайних температурах, розглядаються як стадія, що передує утворенню колоїдних кремнеземних часток.

Стабільні концентровані золі кремнезему, що відрізняються від гелю і не випадають в осад протягом принаймні декількох років, стали доступними з 1940 р., після того, як був знайдений спосіб приготування однорідних колоїдних часток, більших по розміру чим ~ 5 нм, і стабілізованих при оптимальній кількості лугу.

Коли Вейл [1] в 1925 р. і Тредвелл і Віланд [2] в 1930 р. розглядали проблему колоїдного кремнезему, золі кремнезему із вмістом більше 10 % SiO_2 були рідкістю, причому подібні золі не були стійкі стосовно процесу гелеутворення. В 1933 р. Гріссбах [3] у своєму огляді повідомив про те, що 10% – вий золь, стабілізований аміаком, був приготовлений фірмою ІГ Фарбеніндустрі АГ. В 1941 р. Берд [4] запатентував спосіб видалення лугу із розведеного розчину силікату натрію. Використовувалася іонообмінна смола у водневій формі. Для стабілізації кремнезему повторно додавалася невелика кількість лугу й проводилося концентрування системи випарюванням води при нагріванні. Тепер ми знаємо, що при подібних умовах частки кремнезему можуть виростати до 5 – 10 нм. В 1945 р. Уайт [5] запатентував спосіб вимивання солей із кремнеземного гелю приготовленого підкисненням розчину силікату натрію. Гель просочували лужним розчином і нагрівали настільки, щоб більша його частина пептизувалась у

золь. Звичайно такими способами одержували золі з вмістом 15 – 20 % SiO_2, принаймні тимчасово стабілізовані проти гелеутворення або випадання в осад. В 1951 р. Бечтольд і Снайдер [6] уперше розробили спосіб приготування однорідних і регульованих по розміру колоїдних часток кремнезему. Рул [7] визначив оптимальні концентрації лугу, що необхідні для стабілізації системи при обмеженому вмісті домішок електролітів. У книзі, опублікованої в 1954 р., Айлер [8] привів історичний огляд розвитку даної області хімії кремнезему й узагальнив досягнуті на той час успіхи. Подальші вдосконалення, запропоновані Александером [9] відносно контролювання розмірів часток, ступені агрегування, чистоти й оптимальної концентрації стабілізуючого лугу, дали можливість одержувати стійкі золі з розміром часток ~ 8 нм і з вмістом кремнезему більше 30 %. У роботах [10, 11] були запатентовані способи приготування стабільних прозорих водних золів, що містять до 50 мас. % SiO_2 часток, що мають розмір частинок 20 – 25 нм. Для стабілізації системи вводили оптимальну кількість лугу, а для зниження в'язкості (без порушення стійкості) додавали достатню кількість солі.

Золі з розміром дискретних часток 300 нм і більше, що утворюють осад при стоянні, готували автоклавною обробкою суміші вологого гелю кремнезему з лугом при тиску вище атмосферного з наступним помелом незначно агрегованих часток у колоїдному млині [12а].

Таким чином, за минулі 30 років були розроблені способи приготування дискретних стабілізованих часток кремнезему у всій області колоїдних розмірів, що дозволило організувати випуск концентрованих технічних золів.

Непер і Хантер [12б] написали великий огляд по способах приготування й властивостях “гідрозолів”.

2.1.2. Ріст і стабілізація кремнезему

Силікатна кислота полімеризується в області значень pH 7–10 з утворенням дискретних часток. Ніякої агрегації часток не відбувається, якщо концентрація електроліту становить менше 0,1–0,2 н. залежно від концентрації кремнезему.

Внаслідок неоднорідного розподілу часток по розмірах, особливо коли їх діаметр менший за 10 нм, спостерігається мимовільний ріст часток. Розмір, якого можуть досягти частки, сильно залежить від температури системи. При температурі 50 – 100°С діаметр часток становить 4 – 8 нм, тоді як в автоклаві при температурі 350°С вони можуть виростати до 150 нм. Такий, мимовільний ріст виявився відносно незалежним від концентрації кремнезему. При автоклавній обробці водних золів розмір одержуваних часток обмежений в області високих температур перетворенням аморфного кремнезему в кристалічний кварц. Файр і Мак–Кей [13] показали, що швидкість перетворення в автоклаві при 330°С і відповідному тиску пропорційна квадрату концентрації гідроксил–іонів. Олер [14] повідомив, що при автоклавній обробці (150°С і 2000 бар) тривалістю 4 тижня утворювалися мікросфери із кристалічного тридиміту діаметром 50 мкм.

2.1.3. Збільшення розміру часток активного кремнезему

Стабільні концентровані золі не могли бути отримані через те, що колоїдний кремнезем із частками невеликого розміру готували при кімнатній температурі. Оскільки було відомо, що при більш високій температурі процес гелеутворення прискорюється, то вбачалось цілком логічним проводити приготування золів саме за умови підтримки кімнатної температури. Отже, граничний розмір часток у таких золях рідко перевищував 2—3 нм. Коли ж значення pH для золю даного виду підвищували до 8—10 і потім проводили концентрування кремнезему у вакуумі при 20—30°С, то при досягненні концентрації SiO_2 ~ 10 % спостерігався процес гелеутворення. У той час ще не було відомо, що подібну кремнеземну систему можна нагріти до 100°С і випарювати при такій температурі до одержання стійкого значення концентрації SiO_2, рівного 10—20 %, оскільки при більш високій температурі розмір часток підвищується до 4—6 нм.

Однак для одержання ще більш концентрованих золів необхідні більші по розміру частки. Уперше це було доведено шляхом подальшого осадження розчинного кремнезему на частках. Додавали силікатну кислоту із частками, розмір яких був менший 5 нм (в основному менший 2 нм) або ще більш дрібні

полімерні утворення. Такі частки називаються “активним” кремнеземом, оскільки вони виявляються більш розчинними в присутності часток більшого розміру або “зародків”, на яких осаджується кремнезем.

Такий спосіб був розроблений Бечтольдом і Снайдером [6], які першими одержали стабільні концентровані золі колоїдного кремнезему з будь–яким бажаним розміром часток від 10 до 130 нм. Насамперед готують 3,5 % – вий розчин силікатної кислоти, пропускаючи розчин силікату натрію через шар іонообмінної смоли у водневій формі, що необхідно для видалення натрію. Після цього додають достатню кількість лугу, щоб одержати pH > 7, використовуючи для цього кремнезем з нанесеним на нього Na_2O в кількості близько 1 мас. %. Ця частина процесу запозичена із способу, запропонованого Бедом [4]. Однак, далі, замість прямого випарювання всього розчину проводять нагрівання деякої його частини до 100°С, у результаті чого в даній порції утворюються частки кремнезему діаметром принаймні 4—6 нм. Потім інша частина підлужненого розчину полісилікатної кислоти, у якій розмір часток не перевищує 3—4 нм, поступово додається до цього гарячого золю в міру підвищення його концентрації в процесі випарювання. Виконуючи таку процедуру досить повільно, домагаються того, щоб увесь кремнезем, що поступає, осаджувався на вихідних частках, які в такий спосіб ростуть із постійною швидкістю. Звичайно при цьому одночасно відбувається випар води, так що при збереженні сумарного числа часток в одиниці об'єму системи частки будуть збільшуватися в розмірі в міру підвищення концентрації золю. У патентній літературі США першочергово підлужнений золь із частками кремнезему, які здатні діяти в якості зародків, одержав назву “п'яти” тобто такий золь являє собою “осад” у частково заповненій посудині, до якої може додаватися розчин з меншою в'язкістю.

Модифікувавши процес, запропонований Бечтольдом і Снайдером, Рул [7] у своєму способі почав з аналогічного підлужненого основного золю. Але потім до такого золю він додавав розчин полісилікатної кислоти, отриманий іонним обміном, причому перед цією процедурою ніякого лугу в систему не вводилося.

Таким чином, частки кремнезему виростали в середовищі, що мало постійну концентрацію лугу необхідну для стабілізації подібних систем, що забезпечувало одержання стабільних концентрованих золів при мінімальному її вмісті. Альбрехт [15] запатентував спосіб додавання полісилікатної кислоти з оптимальною швидкістю у вище зазначеному процесі Рула з метою одержання часток кремнезему розміром 45—100 нм. Аналогічним способом, але застосовуючи тиск вищий атмосферного, вдавалося одержувати частки розміром аж до 150 нм [16].

Частки діаметром більш ніж 100 нм приготовлялись Міндіком й Воссосом [17] шляхом додавання кремнезему із середньою молекулярною масою нижче 90 000 до основного золю, що мав pH 7—11, що містив ~ 0,1 мас. % щодо однорідних сферичних часток кремнезему із середнім діаметром рівним принаймні 30 нм. Швидкість подачі живильного розчину підтримувалася нижче максимальної, визначеної по відношенню $F_t = kS_tC_t$, де F_t – максимальна швидкість у момент часу t, виражена числом грамів кремнезему, що додається до 1 мл суміші за 1 год.; k – заздалегідь вирахувана константа швидкості реакції, рівна ~ 0,005 для процесу, що протікає при 100°С і постійному об'ємі системи; S_t – питома поверхня часток у момент часу t, м^2/г SiO_2; C_t – концентрація кремнезему в суміші в момент часу t, г/мл.

Подібний метод збільшення розмірів часток кремнезему іноді називають “способом нарощування”. Колоїдні частки, у яких лише поверхня складається із кремнезему, а внутрішня частина містить яку–небудь іншу нерозчинну речовину, можуть бути приготовлені “способом нарощування”, якщо вибрати в якості вихідних часток придатні колоїдні зародки, що відрізняються по складу від кремнезему. Таким чином, створюється можливість одержання золів, що мають дисперсність і поверхневі характеристики колоїдного кремнезему, але, які складаються із пластинчастих або волокнистих часток.

Айлер [18] розробив спосіб кремнеземного покриття, завдяки якому кремнезем може наноситись на вихідні колоїдні дисперсні матеріали, що представляють собою пластинчасті або волокнисті силікатні мінерали, оксиди,

метали або які–небудь інші матеріали в колоїдному стані. У процесі збільшення розмірів часток по даному методі додавання “активного” кремнезему до системи не повинно проводитися швидше, чим його може поглинути наявна поверхня кремнезему. А якщо ні, то розчин стає настільки пересиченим, що починають формуватися нові невеликі зародки, і, отже, остаточно утворений золь не буде складатися з однорідних по розміру часток. Максимальна швидкість додавання кремнезему, при якій не відбувається утворення зародків, становить при 90°С близько 10 г активного SiO_2 в перерахунку на 1000 м^2 площі поверхні кремнезему за 1 год. Теоретично збільшення розмірів часток залежить від так званого “відношення нарощування” B_r:

$$B_r = \frac{W_a}{W_n} \qquad (2.1)$$

W_a – кількість “активного” кремнезему, що додається до часток; W_n – маса кремнезему, що спочатку перебуває в системі у вигляді зародків. Очевидно, що діаметр частки буде збільшуватися від початкового розміру d_i до кінцевого d_f у відповідності з наступним рівнянням:

$$\left(\frac{d_f}{d_i}\right)^3 = \frac{W_n + W_a}{W_n} \quad \text{або} \quad \left(\frac{d_f}{d_i}\right)^3 = 1 + B_r \qquad (2.2)$$

Айлер і Уолтер [19] розробили спосіб, за допомогою якого 15 % – вий золь можна приготувати безпосередньо іонним обміном. По цьому способу основний золь у воді або в розведеному водному розчині силікату натрію нагрівають і перемішують. Потім до нього одночасно додають зволожену, відстояну, регенеровану іонообмінну смолу (переважно слабокислотного типу) і відносно концентрований розчин силікату натрію. Швидкість додавання регулюється так, щоб підтримувати pH близько 9, і, крім того, вона залежить від температури й відносної кількості й розміру часток основного золю. Це сприяє збільшенню розміру часток кремнезему й запобігає процесу утворення зародків. У методі із застосуванням колони або псевдозрідженого шару смола безупинно додається у верхню частину колони й переміщається вниз протитечією стосовно руху золю кремнезему [20] .

З метою вивчення росту часток кремнезему, що відбувається за рахунок додавання мономерного кремнезему до дисперсійного середовища з попередньо сформованих зародків, було досліджено утворення зародкових часток при pH 8 у процесі старіння силікатної кислоти з низькою молекулярною масою, приготовленої із силікату натрію іонним обміном [21]. Дуже чистий силікат натрію був отриманий з етилового ефіру ортосилікатної кислоти. У цьому випадку 2,5 % – вий золь, підлужнений до потрібного значення pH, зберігали при температурі 4°C, щоб звести до мінімуму мимовільний ріст часток і промотувати формування мікрогелю, чому сприяє висока концентрація часток невеликого розміру. При нагріванні агрегати такого мікрогелю конденсувалися, і після осадки з них формувалися більш–менш щільні сферичні частки діаметром близько 100 Å. Однак слід зазначити, що зародки виходили набагато більш однорідними по розміру при повільному східчастому нагріванні від 4 до 80°C (протягом 2 год.), ніж у випадку швидкого нагрівання (протягом 10 хв.), як це було показано більшою однорідністю золів, отриманих на кінцевій стадії в результаті додавання свіжоприготовленого розчину силікатної кислоти, попередньо також відрегульованої до pH 8.

Одночасно з ростом невеликих часток (менших 20 нм) по зазначеному процесі спостерігається і їх деякий мимовільний ріст. Це важливо мати на увазі при приготуванні часток з розміром меншим чим 15 нм. Дійсно, навіть і без додавання якої-небудь форми “активного” кремнезему повинен відбуватися деякий ріст зародкових часток за період у кілька годин, необхідних звичайно для такого процесу.

Приведені вище зауваження застосовуються до систем, коли SiO_2 додається у вигляді розчину “активного” кремнезему, приготовленого, як правило, іонним обміном. Більш швидкий ріст часток спостерігається в тому випадку коли розчин силікату натрію безпосередньо додається до “основного золю”, що складається із зародкових часток, з якого безупинно виділяються іони натрію за рахунок використання іонообмінної смоли у водневій формі, що буде розглянуто нижче. У

зазначеному прикладі кремнезем спочатку перебував у системі у вигляді мономеру й олгомерів. Отже, не було потрібно було затрат часу на процес деполімеризації більш високомолекулярних полісилікатних кислот, які постійно присутні, якщо кремнезем спочатку готується у вигляді окремого розчину "активного" кремнезему.

Інші різновиди методу "нарощування" згадуються також у роботах числа дослідників. Альбрехт [22] визначив максимальну концентрацію, до якої вихідні золі із частками, що відрізняються по розміру, можуть бути сконцентровані шляхом процесу осадження коли розмір часток збільшується до 100 нм. По даним Клосака [23], по способу "нарощування" при температурі вище 100°С і тисках пари 0,35 –7 кг/см^2 отримують золі з концентрацією до 55 % SiO_2. По цьому методі повинні отримуватись частки більшого розміру ніж ті, які формуються тільки при 100°С. Був досліджений [21] ріст часток у підлужнених розчинах чистої силікатної кислоти з наступним вимірюванням розмірів кременеземних часток сферичної форми методом розсіювання світла. Якщо необхідно підвищити концентрацію золю без подальшого збільшення розміру часток, то можна випарювати золі з вмістом 28–38 % SiO_2 (у вигляді часток діаметром 13–50 нм) з одночасним додаванням золю точно такого ж складу доти, поки не буде досягнута концентрація 52 % SiO_2 [24].

Ірані [25] запропонував готувати методом "нарощування" частки з дуже однорідним розподілом по розміру. Вихідним розчином служить або чиста вода, або "основний золь" з однорідними маленькими частками, до якого при 60–150°С додають силікат натрію й іонообмінну смолу у водневій формі при встановлених заздалегідь умовах. В іншій модифікації даного способу [26] передбачається використання золю "активного" кремнезему, що утворюється безпосередньо в результаті іонного обміну при pH 2,5–5,5, а не приготовленого заздалегідь у лужному середовищі. Цей золь–живильник потім додають до "основного золю" у процесі випарювання. Однак, імовірно, що відношення SiO_2 : Na_2O повинне безупинно підвищуватися під час такого процесу. Сіппел [27] запевнює, що,

працюючи по наведеному вище способу, можна одержувати золі з низькою густиною, якщо до “основного золю” із частками розміром 8–20 нм додавати силікатну кислоту й підтримувати при цьому pH 8,5–9,5 за рахунок введення розчину силікату натрію, що забезпечує сталість відношення $SiO_2 : Na_2O$. Інший спосіб приготування запропонували Уелдес, Бойль і Бобб [28], які додавали до чистої води “активний” кремнезем. Каммінгс [29] вказує необхідні специфічні умови для одержання часток діаметром понад 50 нм сформованих із зародків при додаванні силікатної кислоти. Егбрегт [30] у своїй роботі запропонував використовувати циркуляцію розведеного розчину силікату натрію через колону наповнену іонообмінною смолою у водневій формі, при введенні з певною швидкістю ще деякої кількості силікату натрію.

Кремнезем може осаджуватися на багатьох підкладках різного роду. Як тільки поверхня якої–небудь частки покривається моношаром SiO_2, то надалі у всіх випадках відбувається відкладання кремнезему на кремнеземі. Так, наприклад, непроникним кремнеземним шаром можуть покриватися частки хромату свинцю [31]. Уже згадувалося покриття кремнеземом пігменту TiO_2, що знайшло широке застосування.

Способи приготування часток розміром меншим за 10 нм

Спочатку технічні золі приготовлялись із розміром часток, що перевищують 8 нм, і, отже, могли бути сконцентровані принаймні до 30 % SiO_2. Такі золі цілком транспортовані, тому що надзвичайно стабільні проти подальшого росту часток при звичайній температурі. Згодом з'ясувалося, що для деяких випадків доцільніше використання часток ще меншого розміру, і тому були розроблені золі з більш низькими концентраціями кремнезему. Однак при цьому виникає проблема, що полягає в тому, що частки розміром менше 8 нм, і особливо менше 5 нм, починають мимовільно рости у контейнері, у якому вони перебувають, що супроводжується відповідними змінами в їхніх властивостях. Більше того, оскільки такі золі в загальному випадку можна сконцентрувати по крайній мірі до 15%, частки золю діаметром менше 5 нм можуть при зберіганні частково

агрегувати із певними змінами властивостей золю. До питання одержання й стабілізації золів даного типу має відношення цілий ряд патентів.

Александер [9] уперше приготував очищені від солей золі з розміром часток 5–8 нм, для яких визначив граничні концентрації кремнезему й лугу, необхідної для їхньої стабілізації, залежно від розміру часток. Діаметр часток пов'язаний наступною залежністю із середнім значенням питомої поверхні кремнезему:

Питома поверхня, $м^2/г$	Діаметр, нм	Концентрація SiO_2, %	Відношення $SiO_2 : Na_2O$
600	4,6	15 – 20	20 – 200
350	7,9	15 – 34	34 – 340

Айлер [32] розробив метод приготування золю із вмістом 10% SiO_2 і розміром часток ~ 3 нм. По цьому методі передбачалося додавати до золю, розмір часток якого менший 3 нм, силікат натрію в такій кількості, щоб ввести не більше 4% SiO_2 і щоб концентрація іонів натрію не перевищувала 0,4 н. Золь піддавали старінню протягом 10 хв., потім пропускали через колону, заповнену сильно кислотною іонообмінною смолою у водневій формі, щоб знову одержати золь із pH 3,5. Після цього повторювали весь процес, підтримуючи кімнатну температуру.

Для того щоб підвищити концентрацію кремнезему, але не допустити ріст часток більше 5–10 нм, розчин силікатної кислоти підлужнюють силікатом натрію, а потім додають додаткову кількість силікатної кислоти, у той час як воду видаляють вакуумною дистиляцією. За даних умов використання низької температури дозволяє уникнути надмірного росту часток, незважаючи на додавання до системи “активного” кремнезему [33]. По більш ранній методиці необхідно було сформувати частки до бажаного розміру в розведеному розчині, а потім сконцентрувати кремнезем за рахунок випарювання води й додавання ще деякої кількості розбавленого золю. Тому якщо частки кремнезему, що додаються, мають той же самий розмір, що й частки, що перебувають у випарнику, то ніякого “нарощування” не відбувається [34].

Використання аміаку як стабілізуючого засобу, безсумнівно, зводить до мінімуму ріст часток. Уелдес і Деролф [35] запевнюють, що золі з розмірами часток 2–3 нм, що містять аж до 12% SiO_2, отримують коли система стабілізується сумішшю NaOH і NH_4OH при відношеннях $(NH_4)_2O$: Na_2O в інтервалі 25–150 і SiO_2 : $(NH_4)_2O$ в інтервалі 2–8. Імовірно, у цьому випадку адсорбція NH_3 на поверхні кремнезему знижує швидкість розчинення кремнезему й, отже, сповільнює ріст часток. Беркхеймер [36] також вважає, що золь стабілізується в надлишку аміаку, і потім цей надлишок видаляється у процесі випарювання.

Мак–Неллі й Розенберг [37] методом деіонізації розчину силікату натрію слабо кислою іонообмінною смолою у водневій формі (попередньо нейтралізованої у вигляді суспензії при pH 6–7) готували частки кремнезему, розмір яких оцінювався в 1–3 нм. Імовірно, завдяки обробці смоли при pH 6–7 запобігають утворенню зародків кремнезему й ріст часток до великого розміру, які могли б сформуватися при більш низькому значенні pH суспензії в процесі попередньої нейтралізації смоли. Відношення SiO_2 : Na_2O цих золів становило від 4 : 1 до 40 : 1 при концентраціях 15–25 % SiO_2. Можливо, що під час відсутності яких–небудь зародків більшого розміру розглянутий золь стає незвичайно стійким стосовно мимовільного росту часток, хоча висока концентрація, що досягає 25%, наводить на думку, що в останньому випадку розмір часток повинний перевищувати 3 нм.

Воссос [38] зробив авторську заявку на золі із частками менше 5 нм, стабілізовані при pH 9–11, що містять до 25% SiO_2. Для того щоб звести до мінімуму ріст часток, автор використовував підлужнений розведений золь, який концентрувався у вакуумі при температурі нижче 65°C.

Реутер і Ревен [39] приготували 15 % – вий золь із частками діаметром 7,5 нм із золю із частками величиною 1–3 нм за допомогою нагрівання при pH 8,7 і проведення “нарощування” при температурі 75°C.

Маротта [40] одержав частки розміром 5–10 нм додаванням розчину силікатної кислоти до розведеного розчину силікату натрію, нагріваючи суміш

протягом декількох годин при 25–50°С, потім більш довгостроково при 50–90°С і, нарешті, – протягом ще більш тривалого періоду при 70–100°С з одночасним випарюванням води. Очевидно, що такий метод містить у собі комбінацію процесів додаткового утворення зародків і “нарощування” часток.

Інші методи приготування золів із частками діаметром менше 5 нм і стабілізація таких золів розглядалися в розділі, присвяченому полісилікатам. Золі з такими невеликими по розміру частками стабілізувалися відносно більшими кількостями лугу; при цьому допускалося, що характерні властивості розчинних силікатів або полісилікатів переважали над відповідними властивостями колоїдного кремнезему.

Стабілізація системи для запобігання росту часток (теорія Пауля Єтса)

Полісилікати або золі з дуже невеликими по розміру частками стабілізувалися за рахунок введення в систему достатньої кількості лугу. Єтс [41] припустив, що стабілізовані лугом золі стійкі не тільки до гелеутворення, але також і в термодинамічному розумінні. Він вказував, що існують термодинамічні фактори, що запобігають мимовільному росту часток або їх агрегування і стабілізуючі високорозвинену поверхню розділу тверде тіло– рідина у випадку системи кремнезем–вода. Головним таким фактором, який протидіє зміні вільної енергії, що відбувається при зменшенні площі поверхні в системі кремнезем – вода, є сильна адсорбція рідкої фази, що стабілізують протиіони або існування яких–небудь інших адсорбованих різновидів на поверхні дисперсної фази, що змінює в такий спосіб значення вільної енергії поверхні розділу.

Такий адсорбційний ефект можна легко зрозуміти при розгляді змін вільної енергії, що відбуваються в трикомпонентній системі SiO_2 – H_2O –NaOH на наступних гіпотетичних оборотних ізотермічних стадіях, починаючи із стабілізованого лугом золю:

1. Десорбція лугу NaOH з поверхні колоїдних часток, ΔF_1.
2. Десорбція води з поверхні колоїдних часток, ΔF_2 (вільна енергія змочування поверхні).

3. Зменшення поверхні колоїдних часток до мінімально можливої площі, що допускається густиною колоїдної фази, ΔF_3 (вільна енергія твердих колоїдних утворень).

4. Повернення розчинника (води) до поверхні колоїдних чсток, що скоротилися до мінімально можливої площі поверхні, ΔF_4.

5. Повернення лугу NaOH у розглянуту систему, ΔF_5.

По визначенню

$\Delta F_1 + \Delta F_5$ – зміна вільної енергії в результаті пройдених адсорбційних процесів для системи NaOH – колоїдні частки;

$\Delta F_2 + \Delta F_3 + \Delta F_4$ – зміна вільної енергії поверхні розділу колоїдних часток для бінарної системи $SiO_2 – H_2O$.

Якщо

$$\Delta F_1 + \Delta F_5 = \Delta F_2 + \Delta F_3 + \Delta F_4 = 0 \qquad (2.3)$$

то вихідна колоїдна система, що складається із трьох компонентів, перебуває в термодинамічній рівновазі. Інакше кажучи, золь виявляється термодинамічно стабільним, якщо вільна енергія адсорбції гідроксиду натрію на поверхні колоїдних часток рівна вільній поверхневій енергії системи під час відсутності NaOH.

До тепер усі подібні золям колоїдні системи розглядалися як термодинамічно нестабільні.

У золях кремнезему вільна енергія поверхні розділу аморфний кремнезем – вода виявляється рівною ~ 50 ерг/см^2. Зниження вільної поверхневої енергії, що супроводжується зменшенням величини поверхні, доходить до 900 кал/моль поверхневих атомів силіцію, якщо вважати, що на 1 нм^2 приходиться приблизно 8 атомів силіцію. Якщо колоїдні частки стабілізовані термодинамічно, то рівноважна величина вільної енергії повинна бути приблизно такого ж порядку. Ця стабілізуюча енергія з'являється в результаті адсорбції іонів OH^- і протиіонів Na^+ на поверхні колоїдних часток.

Єтс підрахував кількість лугу необхідного для стабілізації часток кремнезему (запобігання їх росту). Згідно з його розрахунками, зміна вільної енергії, пов'язана з іонізацією груп на поверхні кремнезему, залежить від константи кислотної дисоціації, на яку у свою чергу впливають зміни концентрації солі й ступені іонізації поверхневих груп. Зміна вільної енергії при постійних умовах записується як

$$\Delta F = a\,(-RT \ln K') \tag{2.4}$$

де a – частка іонізованих поверхневих груп і K' – значення константи дисоціації в цей момент часу при даному значенні a й при інших фіксованих умовах у припущенні, що на поверхні міститься один моль сіланольних груп.

Єтс вивів також формулу, що розкриває функціональну залежність константи K' від pH, концентрації іонів N_{Na^+} і ступеня дисоціації поверхневих груп a (яка буде докладно розглянута нижче у зв'язку з обговоренням величини заряду на поверхні часток):

$$\text{pH} = \text{p}K - n \lg \frac{1-a}{a} - 0{,}74 \lg (A \cdot N_{Na^+}) \tag{2.5}$$

де K – сумарна константа дисоціації і $(A \cdot N_{Na^+})$ – добуток активності іонів натрію на їхню нормальність.

Із даних по титруванню при фіксованій величині концентрації іонів Na^+ графічно вимальовується залежність $-\lg [(1 - a)/a]$ від pH, з якої по нахилу лінії визначається величина n, а з перетинання лінії з віссю ординат – величина pK. Отримане з експериментальних даних значення n виявилося рівним 3,47.

Відповідний вираз, який містить величину K', записується у вигляді:

$$\text{pH} = \text{p}K' - lg \frac{1-a}{a} \tag{2.6}$$

де

$$\text{p}K' = pK - (n - 1)\, lg \frac{1-a}{a} - 0{,}74 \lg (A \cdot N_{Na^+}) \tag{2.7}$$

З рівнянь (2.4) і (2.7) отримуємо:

$$\Delta F = 2{,}3aRT\,[-\lg \text{K} - (\text{n} - 1)\, lg \frac{1-a}{a} - 0{,}74 \lg (A \cdot N_{Na^+})] \tag{2.8}$$

Можна показати, що

$$a = \frac{2430}{rS} \tag{2.9}$$

де r – масове відношення SiO_2 : Na_2O в розглянутій системі і S – питома поверхня кремнезему, м^2/г. Єтс приймав густину кремнезему рівну 2,3 г/см^3.

Підставивши числові значення K, a і n, одержимо:

$$\Delta F = \frac{3{,}38 \cdot 10^6}{rS}\,[12{,}08 - 2{,}47 \lg \frac{rS-2430}{2430} - 0{,}74 \lg (A \cdot N_{Na^+})] \tag{2.10}$$

Це рівняння виражає зміну вільної енергії залежно від числа молів поверхневих груп при будь–якому рівні іонізації або вмісту солі в розчині.

Для того щоб знизити питому поверхневу вільну енергію золю кремнезему шляхом збільшення розмірів часток або ступеня їх агрегації, необхідно змінити іонізацію поверхневих груп на протилежну за знаком і повернути адсорбовані іони в міжміцелярну рідку фазу. При цьому формується золь із більш низькою величиною поверхні. Згідно Єтсу, зміна вільної енергії рівна γS, де γ – величина питомої вільної енергії поверхні розділу між кремнеземом і водою. Ця величина є функцією розміру часток і, отже, питомої поверхні S.

Нехай зміна вільної енергії, що відбувається в тому випадку, коли частки з діаметром D зменшують свою поверхню на величину ΔS в см^2, становить

$$\Delta F_D = -\gamma_D \Delta S \tag{2.11}$$

Аналогічно для плоскої кремнеземної поверхні

$$\Delta F_0 = -\gamma_0 \Delta S \tag{2.12}$$

і

$$\Delta F_D - \Delta F_0 = (\gamma_0 - \gamma_D)\,\Delta S \tag{2.13}$$

Останній вираз являє собою різницю між вільними енергіями колоїдних часток діаметром D і тієї ж самої колоїдної фази, але із плоскою поверхнею. Ця різниця повинна дорівнювати $-RT \ln (S_D/S_0)$, де S_D і S_0 – величини розчинності кремнезему із скривленою і плоскою поверхнями відповідно.

Єтс використовував рівняння, опубліковане Айлером в 1955 р. [8]:

$$\ln \frac{S_D}{S_0} = \frac{3{,}8}{D} \tag{2.14}$$

де D виражене в мілімікронах. Зазначене рівняння було основане на значенні енергії поверхні розділу, рівної 80 ерг/см^2. Однак, правильніше прийняти значення рівним близько 50 ерг/см^2. Отже, рівняння (11) має бути, імовірно, записане у вигляді

$$\ln \frac{S_D}{S_0} = \frac{2,4}{D} \tag{2.15}$$

Тоді

$$\Delta F_D - \Delta F_0 = - RT \frac{2,4}{D} \tag{2.16}$$

З рівнянь (2.11) і (2.13) маємо

$$(\gamma_0 - \gamma_D)\, \Delta S = - 2,4 \frac{RT}{D} \tag{2.17}$$

$$\gamma_D = \gamma_0 + 2,4 \frac{RT}{D\, \Delta S} \tag{2.18}$$

$$\Delta F_D = - \gamma_0' \, \Delta S - 2,4 \frac{RT}{D} \tag{2.19}$$

Однак діаметр D може бути виражений через питому поверхню S, враховуючи густину кремнезему, яку Єтс прийняв рівною 2,3 г/см^3:

$$D = \frac{2554}{S} \tag{2.20}$$

Тоді

$$-\Delta F_D = \gamma_0 \, \Delta S + \frac{2,4\, RT}{2554} S \tag{2.21}$$

Так як при 25°С T = 298 К, R =1,987 кал/(градмоль), то

$$-\Delta F_D = \gamma_0 \, \Delta S + 0,56\, S \tag{2.22}$$

При γ_0 = 50 ерг/см^2 ΔS дорівнює площі, яку займає 6 $\cdot 10^{23}$ атомів силіцію на поверхні кремнезему. Якщо допустити, що на 1 нм^2 доводиться 8 атомів силіцію, то значення S дорівнюватиме 7,5 $\cdot 10^8$ см^2. Якщо виразити значення енергії не в ергах, а в калоріях, то можна записати

$$-\Delta F_D = 50\ (2,39\ 10^{-8})\ (7,5 \cdot 10^{-8}) + 0,56\, S \tag{2.23}$$

або

$$-\Delta F_D = 896 + 0,56\, S \tag{2.24}$$

У такому випадку величина $-\Delta F_D$, отримана з рівняння (2.23), повинна дорівнювати величині ΔF,що вичислюється з рівняння (2.10), а саме:

$$896 + 0{,}56\,S = \frac{3{,}38 \cdot 10^6}{rS}\,[\,12{,}08 - 2{,}47\,\lg\frac{rS-2430}{2430} - 0{,}74\,\lg\,(A \cdot N_{Na^+})] \qquad (2.25)$$

Звідки r дорівнює

$$r = \frac{3{,}38 \cdot 10^6\,\{\,12{,}08 - 2{,}47\,lg\,[(rS-2430)/2430] - 0{,}74\,lg\,(A \cdot N_{Na^+})\}}{S(896+0{,}56S)} \qquad (2.26)$$

При відсутності сторонніх солей концентрація іонів Na^+ легко вираховується зі значень концентрації кремнезему C_3 і силікатного відношення r, тому що

$$\frac{[SiO_2]}{[Na_2O]} = r \qquad (2.27)$$

або

$$[Na_2O] = \frac{[SiO_2]}{r} \qquad (2.28)$$

Оскільки концентрація іонів натрію в стабілізованих золях рідко перевищує 0,1 н., то можна прийняти, що активність приблизно дорівнює одиниці:

$$[Na^+] = \frac{2C}{r} \qquad (2.29)$$

де C – молярна концентрація SiO_2 у розглянутій системі:

$$r = \frac{3{,}38 \cdot 10^6\,\{\,12{,}08 - 2{,}47\,lg\,[(rS-2430)/2430] - 0{,}74\,lg\,(2C/r)\}}{S(896+0{,}56S)} \qquad (2.30)$$

Для конкретних прикладів при певних значеннях S і C із останнього рівняння були підраховані значення r. Для 15 % – вого золю з розміром часток 4,5 нм (600 м^2/г) відношення SiO_2 : Na_2O становить 47 : 1, а для 39 % – вого золю із частками діаметром 13,4 нм (200 м^2/г) таке відношення рівне 170 : 1. (Раніше підраховані Єтсом відношення SiO_2 : Na_2O були рівні 32 : 1 і 115 : 1.)

У комерційних золях з наведеними розмірами часток фактично використовуються відношення відповідно рівні приблизно 25 : 1 і 100 : 1. Частки діаметром ~ 16 нм, стабілізовані при відношенні 100 : 1, дуже мало збільшилися в розмірі за 20 років. Однак частки розміром 4 – 5 нм у деяких випадках незначно збільшуються в діаметрі (на 10 – 20%) протягом приблизно року, незважаючи на те, що вони були стабілізовано при відношенні 25 : 1. Проте може бути безліч відхилень від теоретично розрахункових відношень SiO_2 : Na_2O, імовірно, через різноманітність розподілу вихідних часток по розміру.

Вище наведені формули швидше за все не застосовуються до часток, що мають діаметр значно нижчий 7 – 8 нм, оскільки їх підвищена розчинність приводить до появи помітних кількостей силікат–іонів, що необхідно брати до уваги при розгляді подібних стабілізованих систем. Імовірно, для таких випадків потрібна була б більша кількість стабілізуючого лугу, що випливає із зазначених рівнянь, тобто більш низькі значення *r*.

2.1.4. Характеристики та аналіз кремнезолів

Лише після того, як були розроблені методи, що дозволяють спостерігати за полімеризацією кремнезему, вимірювати розміри часток і визначати ступінь їх агрегування, що цілком достатньо для вивчення поводження колоїдного кремнезему, з'явилася можливість контролювати розмір часток і пророкувати їхнє поводження під час якої–небудь обробки. Для того щоб одержувати стабілізовані системи, тобто вирощувати частки до визначеного розміру без їхньої агрегації, необхідне залучення відомостей по хімії поверхні кремнезему і розуміння природи взаємодії кремнезему з водою в межах широкої області значень pH.

Найбільш важливими характеристиками золю чи кремнезему є:

1. Хімічний склад. Кремнезем, стабілізуюча основа, вуглець, включаючи диоксид вуглецю і вуглець в органічній сполуці, розчинні солі лужних металів. Хімічним аналізом визначається загальний вміст твердих речовин, вміст золю без включень кремнезему, металів, у тому числі алюмінію і заліза.

2. Характеристики часток. Розмір часток і їхній розподіл по розміру, пористість, ступінь агрегації, питома поверхня, швидкість розчинення.

3. Фізичні характеристики. Значення pH, густина, в'язкість, мутність, показник заломлення, розсіювання світла, швидкість седиментації при ультрацентрифугуванні.

Хімічний аналіз

Вміст кремнезему можна приблизно визначати по густині і показнику заломлення або ж яким–небудь стандартним аналітичним методом. Кількість стабілізуючої основи визначається титруванням до pH ~ 3,5 чи 2,0 із введенням

поправки на присутність 10^{-2} н. кислоти. Може бути також використаний традиційний метод визначення “безсилікатного золю”. За цим методом висушують і нагрівають пробу у платиновій чашці, зважують пробу, що залишилася, видаляють кремнезем дією суміші кислот, що димлять, HF + H_2SO_4 і остаточно зважують. У залишку легко можна визначити інші елементи методом атомно–абсорбційного аналізу. Уся втрата в масі відноситься до кремнезему.

Такий метал, як алюміній, становить особливий інтерес, оскільки його присутність показує, що поверхня проби може бути модифікована за рахунок присутності на ній алюмосилікатних груп, що впливають на поведінку колоїдних часток. Алюміній на поверхні кремнезему може бути визначений екстракцією висушеного кремнезему хлористим воднем з наступним аналізом екстракту. Карбонати й органічні речовини виявляються важливими в тому розумінні, що карбонат діє як додатковий електроліт, і може знадобитися корекція при титруванні основи, а органічні речовини (звичайно одержані екстракцією низькомолекулярного полімеру з іонообмінної смоли) можуть впливати на поведінку кремнезему у деяких областях застосування. Аналіз на сумарний азот і вуглець показує на можливу присутність органічних основ.

Характеристики часток іноді виміряються безпосередньо, а в інших випадках виводяться з таких фізичних властивостей золю, як в’язкість, мутність, розсіювання світла і швидкість седиментації.

2.2. Застосування колоїдного кремнезему

У цьому огляді неможливо показати відносну практичну цінність або важливість різних специфічних додатків таких типів кремнезему. Тому даний розділ в основному є путівником по наявних у літературі питанням, що відносяться до застосувань у дослідницьких цілях. Тільки невелика частка опублікованих патентів пов'язана з такого роду використанням колоїдних кремнеземів, тому може бути згадана в даному розділі. Великий перелік даних по

Таблиця 2.1. Властивості комерційних золів кремнезему

Золь, фірма-виготовлювач	Марка, сорт	SiO_2, %	Стабілізатор		Відношення $SiO_2 : Na_2O$	pH	Діаметр, нм	Питома поверхня, $м^2/г$	Промисловий бюлетень
			тип	склад, %					
Людокс (E.I. du Pont de Nemours and Co., Уілмінгтон, США)	HS-40	40	Na_2O	0,41	95	9,7	12	230	E10260(1976)
	HS-30	30	Na_2O	0,32	95	9,8	12	230	E10260(1976)
	TM	50	Na_2O	0,21	240	9,0	21	130	E10260(1976)
	SM	30	Na_2O	0,56	54	9,9	7	360	E10260(1976)
	AS[а]	40	NH_3	-	-	9,0	12	130	E10260(1976)
	LS	30	Na_2O	0,10	300	8,2	21	130	E10260(1976)
	WP[б]	35	Na_2O	0,62	130	11,0	21	130	E08913(1976)
	(AS)[в]	30	NH_3	-	-	9,6	13-14	210-230	A82273 (1974)
	AM[г]	30	Na_2O	0,13	230	9,0	15	210	A21163
Позитивно заряджені золі Al_2O_3									
Налкоаг (Nalco Chemical Co., Чікаго, США)	130M[д]	30	Cl	0,9	-	4,4	13-15	210	A85845 (1973)
	CL-X	46	-	-	-	9,1	-	-	E09550 (1976)
	1115	15	Na_2O	0,8	19	10,4	4	750	K-1115
	2326[е]	14,5	Na_2O	0,01	-	9,0	5	600	K-2326 (1975)
	E136								
	1130	30	Na_2O	0,65	46	10,0	8	375	K-1030 (1976)
	1030	30	Na_2O	0,40	75	10,2	11-13	190-270	
	1140	40	Na_2O	0,40	100	9,7	15	200	K-1140(1972)
	1050	50	Na_2O	0,35	143	9,0	17-25	120-176	K-1050(1976)
	1034A[ж]	34			-	3,1	16-20	135-190	K-1034(1972)
	1129[з]	30			-	3,5	16,25	150	Специфікація (1974)
	E127								
	2327[к]	40			-	9,3	20	150	K-2327(1975)
	41D01		NH_3	0,10					
	2600[л]	57			-	-	20	150	Специфікація 1973
	1060	50	Na_2O	0,10	-	8,5	60	50	K-1060(1975)
	40D04[м]	50	Na_2O	0,25	-	4,0	16-22	-	
	D5149[н]	30	-	-	-	9,5	12-15	210	
	D2361[о]	30	NH_3	0,03	-	3,8	20	150	
			Al_2O_3	1,8					
Найкол (Nyacol,Inc., Ашленд, США)	215	15				11	3-4	-	Дані представлені в 1976р.
	830	30	Na_2O	0,75		10,7	8	-	
	1430	30	Na_2O	0,45		10,4	14	-	
	1440	40	Na_2O	0,35		10,4	14	-	
	2050	50	Na_2O	0,48		10	20	-	
	2034A[п]	34	Na_2O	0,48		3,5	20	-	
	2046EC	46	-	-		9,8	20	-	
	$1430NH_3$	30	немає даних	немає даних		9,4	13-15	-	
Сноутекс (Nissan Chem. Industries, Ltd., Токіо, Японія; Нью-Йорк, США)	20		NH_3	0,2					
	30	20			-	9,5-10	10-20	-	Дані отримані в 1977р.
	C	30		0,35	-	9,5-10,5	10-20	-	
	T[р]	20	Na_2O	0,6	-	8,5-9	10-20	-	
	O[р]	20	Na_2O	0,2	-	9-10	10-20	-	
		20	Na_2O	0,04	-	3-4	10-20	-	
	W15		Na_2O	немає даних					
	W30	15	Na_2O		-	9,8-10,6	36	75	№53-3(E) M-E-2 (1975)
	W50	30			-	9,8-10,6	36	75	
Сітон (Monsanto, Ltd., Лондон, Англія)	T15	50	немає даних	немає даних	-	9,8-10,6	36	75	
	T30	15			-	9.6-10.2	18	150	
	X30	30			-	9.6-10.2	18	150	
	D30	30			-	9.6-10.2	11	250	
		30			-	9.6-10.2	8,5	250	
Золі більше не випускаються									
Сітон (Monsanto Co., Сент-Луїс, США)	C-30	30	немає даних	немає даних	0,04	10,1	40	-	
	C-40	40			0,26	9,8	40	-	
	C-50	50			0,22	9,8	40	-	
	200	30			0,04	9,3	16	-	
	240	40			0,26	8,9	16	-	
	250	45			0,25	9,2	16	-	

а Золь містить 0,16 % NH_3 і 0,08 % Na_2O, оклюдовані усередині часток.

б У значення для SiO_2 включено 0,6 % Al_2O_3.

в Раніше випускався тип, який був більш розведений і мав менші по розміру частки.

г Модифікована алюмосилікатними іонами поверхня 0,2 % Al_2O_3.

д 30 % твердої складової включає 26 % SiO_2 і 4 % Al_2O_3.

е Стабілізований аміаком (0,3 %).

ж Стабілізований тільки кислотою.

з Стабілізований кислотою розведеною у водному спирті.

и Диспергований у диметилформаміді; значення pH дане при 50 % – вому розведенні у воді.

к Стабілізований аміаком.

л Диспергований у маслі (43 %); випускається у вигляді волокон.

м Диспергований в етиленгліколі простого моноетилового ефіру (випускався в 1970 р.).

н Стабілізований 0,25 % – вим розчином NH_3 (випускався в 1970 р.).

о Позитивно заряджений золь (випускався в 1970 р.).

п Стабілізований тільки кислотою.

р Стабілізатор дисперсії не зазначений.

колоїдних комерційних системах був зібраний у Monsanto Technical Bulletin IC/SCS – 237 приблизно до 1967 р. (див. табл. 2.1).

Ніякого постійного застосування колоїдний кремнезем не знаходив, поки не стали доступними концентровані, стандартизовані, стійкі комерційні золі. Шверін [42] в 1915 р. одержав розведений золь у результаті процесу електролізу розчину силікату натрію. В 1933 р. Гріссбах [43] склав бібліографію, що відноситься до приготування й використання колоїдного кремнезему. 10% – вий золь, стабілізований аміаком, почала виготовляти фірма I. G. Farbenindustries. Багато з можливих тоді застосувань на сьогоднішній день здійснені: використання в паперовому і текстильному виробництві, у якості наповнювача гумових виробів, у керамічних і вогнетривких матеріалах. В 1945 р. Уайт [5] від фірми Monsanto Chemical запатентував спосіб перетворення за допомогою автоклавної обробки лужного гелю кремнезему у відносно стабільний 20 % – вий золь із неоднорідними по розміру частками. В 1941 р. Берд [4] із National Aluminate Co., а в 1951 р. Бечтольд і Снайдер [6] від фірми E. I. du Pont de Nemours Co. запатентували способи видалення натрію з розчину силікату натрію за допомогою іонного обміну й вирощування часток до бажаного розміру в процесі концентрування золю випарюванням. Завдяки цим роботам були створені

стабільні прозорі золі, що містять 30 % кремнезему у вигляді однорідних часток діаметром 10 – 15 нм. Відтоді масштаби практичного застосування колоїдного кремнезему виросли, нижче перелічуються види його використання відповідно до тих завдань, для яких потрібний такий кремнезем:

1. Приготування силікагелів з необхідними характеристиками: питомою поверхнею, розміром пор, механічною міцністю, обумовленими розміром часток колоїдного кремнезему; наприклад для використання таких силікагелів як основних каталізаторів і адсорбентів.

2. Одержання загущених і зв'язаних волокнистих і гранульованих матеріалів за допомогою введення золю і наступного висушування системи до утворення жорсткої структури гелю. Це застосовується при виготовленні, наприклад, точних ливарних форм, відформованих вогнетривких виробів і високотемпературних ізоляційних матеріалів.

3. Збільшення коефіцієнта тертя між поверхнями, що труться (“невидимий пісок”), що використовується, наприклад, на залізничних рейкових шляхах, натертих вощених підлогах і для текстильних волокон.

4. Приготування засобів для зменшення склеювання й злипання органічних плівок, а також для зняття статичних зарядів з таких плівок.

5. Проведення обробок поверхонь для усунення можливості їх забруднення. Це досягається шляхом заповнення золем мікропор пористих матеріалів і одержання їхньої ультраполірованої олеофобної поверхні, щоб унеможливити накопичення на них забруднюючих часток. Такій обробці можуть зазнавати, наприклад, тканини, папір і пофарбовані поверхні.

6. Надання різним поверхням гідрофільних, олеофобних властивостей завдяки присутності на поверхні кремнеземних часток високополярних груп SiOH. Прикладом можуть служити друковані форми, які використовують для офсетної печатки.

7. Підвищення або зниження адгезії між поверхнями залежно від застосовуваної підкладки й способу нанесення колоїдного кремнезему. Це

знаходить застосування при обробці поверхонь, наприклад органічних плівок, стекол і металів.

8. Використання як компонент:

а) для створення тонких тугоплавких плівок, що не проводять струм на електропровідних поверхнях, наприклад при обробці металевих пластинок, використовуваних у сердечниках трансформаторів;

б) для створення електропровідних плівок на непровідних матеріалах, наприклад при одержанні графітових покриттів на папері.

9. Використання як агентів, що викликають формування поперечних зв'язків, згущувачів і наповнювачів в органічних полімерних матеріалах, що забезпечується за допомогою зв'язування полімерних ланцюжків з рівномірно розподіленими колоїдними частками кремнезему. Це знаходить застосування при одержанні, наприклад, штучних шкір, виробів зі спіненого латексу, еластомерів.

10. Вживання як агента для полірування силікатних пластин.

11. Надання системам певних поверхнево–активних властивостей: флокуляційних, коагулюючих, диспергуючих, стабілізуючих, емульгуючих, суспендуючих; надання антипінних властивостей.

12. Регулювання в'язкості систем: загущення, драглiння.

13. Утворення адсорбційних плівок на поверхнях; одержання оптичних ефектів.

14. Використання у фотографії як компонент у багатошарових плівкових системах.

15. Застосування в біологічних дослідженнях; одержання живильних середовищ або середовищ при дослідженнях методом центрифугування.

16. Одержання реакційноздатного кремнезему.

2.2.1. Приготування каталізаторів і адсорбентів

Процес приготування силіційвмісних матеріалів з колоїдного кремнезему, а не із силікату натрію має очевидні переваги пов'язані з легкістю приєднання

колоїдного кремнезему до інших компонентів каталізатора, мінімальною процедурою промивання для видалення небажаних солей і можливістю одержання більш широкопористої однорідної структури за рахунок формування гелю з відносно більших однорідних колоїдних часток. Перевагою приготування основного каталізатора зі сферичних часток колоїдного кремнезему, розміщених у щільно упаковану систему, виявляється те, що при підвищеній температурі маса каталізатора не може легко стискатися й руйнуватися або спікатися, і, таким чином, однорідні пори, утворені між однорідними частками з однаковим упакуванням, забезпечують постійне значення питомої поверхні і високий ступінь каталітичної активності [45].

Маатман і Пратер [44] обговорили одержання з колоїдного кремнезему каталізатора з однорідним розподілом необхідних для каталізу компонентів, створеного на основі силікагелю. Важко досягти однорідного розподілу шляхом просочення попередньо таблеткованого гелю розчином каталізатора. Золь кремнезему, що містить солі металів, може бути висушений розпиленням або виморожуванням з утворенням невеликих сферичних часток гелю, які потім можуть ущільнюватися до бажаного ступеня [45]. Золь можна перетворити в тонкодисперсний порошок шляхом диспергування в органічному розчиннику, що частково змішується з водою, гелеутворення кремнезему й відгону рідкої фази [46].

Після того як каталізатор був осаджений на частках кремнезему, для підвищення міцності можна осадити й висушити силікатну кислоту [47]. Автори роботи [48] показали деякі типові приклади використання колоїдного кремнезему при приготуванні основного каталізатора. Очевидно, каталітичною активністю часток колоїдного кремнезему, що додаються до дизельного пального, пояснюється можливість попередження утворення забруднень [49].

Формування пористих мікросфер для використання в хроматографічних колонках уже раніше описувалося у зв'язку з коацервацією [50]. Наповнення хроматографічних колонок іншого типу проводилося із застосуванням

багатошарового способу. З метою досягнення найбільшої ефективності хроматографічних поділів необхідно так заповнювати колонки, щоб була найбільша поверхня й найбільший об'єм пор адсорбенту при мінімальній товщині останнього. Це вдалося досягти Кірклендy, який осаджував кілька шарів кремнеземних колоїдних часток на поверхні скляних кульок і тим самим одержав однорідну пористу плівку. Процеси дифузії в такій плівці протікають швидко. Відсутність пористості в самих кульках усуває можливість появи повільної дифузії при хроматографічних вимірах [51]. Структура й застосування набивок для хроматографічних колонок було описано в ряді статей [52, 53].

2.2.2. Неорганічні в’яжучі

Одним з порівняно давно запропонованих застосувань колоїдного кремнезему, отриманого із силікату натрію іонним обміном, було його використання для підвищення міцності керамічних цементів [54]. При подібного роду застосуваннях колоїдний кремнезем діє при звичайній температурі як зв’язуюча або згущуюча речовина, оскільки перетворюється у твердий гель. Ефективність цементів знаходиться в прямої залежності від міцності гелю.

У деяких випадках колоїдний кремнезем використовувався завдяки своїй високій хімічній активності. Так, коли скляний порошок покривається колоїдним кремнеземом то його можна формувати. При нагріванні кремнезем розплавляється в склі й виходить твердий спечений виріб [55]. Міцність при додаванні колоїдного кремнезему в якості зв’язуючого, мабуть, підсилюється при зануренні системи в спиртове середовище й утворенні суміші з етилсилікатом [56, 57]. У тому випадку, коли необхідно використовувати колоїдний кремнезем як зв’язуюче для кремнеземного порошку, то більш міцні зв'язки будуть утворюватися нижче температури відскління, що досягається додаванням до золю кремнезему борної кислоти (1 – 5 %) з метою зниження температури спікання [58]. Сполучення колоїдного кремнезему й кислих фосфатів полівалентних металів приводить при нагріванні до утворення міцних зв'язків, імовірно, внаслідок того, що з’являється

деяка кількість сполук кремнезему з фосфат–іонами. Однак при високій температурі фосфати, як правило, викликають зниження міцності.

Підвищена міцність зв'язків в керамічних виробах досягається за рахунок використання сумішей, що складаються із первинного кислого фосфату алюмінію й колоїдного кремнезему, при їхньому додаванні до тонкодисперсних тугоплавких порошків цирконію, оксиду цирконію або оксиду алюмінію [59]. У результаті реакції P_2O_5 із кремнеземом при відносно низькій температурі утворюється висока міцність зв'язків у тугоплавких композиціях. Так, золь кремнезему може змішуватися з фосфатом амонію або з іншими первинними фосфатами при відносно низькому значенні pH, і такий золь при мінімальних його кількостях застосовується в якості зв'язуючої речовини для тугоплавких порошків [60, 61]. Згідно даним Лі [62], зв’язуючі властивості колоїдного кремнезему поліпшуються за рахунок додавання розчинного четвертинного силікату амонію, такого, наприклад, як силікат тетраметиламонію, який виявляється в достатній ступені лужним, щоб взаємодіяти з колоїдним кремнеземом і викликати його коалесценцію в цементній структурі.

Рейтер [63] показав можливість типового застосування колоїдного кремнезему в якості сполучного для тугоплавких часток з метою одержання вогнетривкої кераміки. Автор описав здатну відливатися у форму суміш колоїдного кремнезему й здрібнених у порошок тугоплавких зерен разом з агентом желатинізації, щоб викликати схоплювання суміші. Мазиляускус [64] представив огляд робіт, що були в 1958 р., про використання колоїдного кремнезему в керамічних виробах. Міцні зв'язки в подібних керамічних речовинах утворюються при відносно низькій температурі.

Шоуп приготував гелі кремнезему, що володіють дуже високою міцністю із сумішей силікату калію й колоїдного кремнезему, про що вже згадувалося при розгляді питань про полісилікат калію. Такі композиції можуть мати високу міцність зв'язку в тих випадках, коли допускається присутність невеликих кількостей солі калію.

2.2.3. Термостійкі вироби

Тугоплавкі вироби різних типів приготовлялись або з одного чистого кремнезему, або при використанні кремнезему в якості сполучного для керамічних часток. Бергна [65] описує виготовлення прозорих брусків, подібних брускам з “плавленого кварцу”, шляхом гарячого пресування (при 1200°С і тиску 140 кг/см^2 протягом 5 хв.) чистого кремнеземного порошку з додаванням отриманого розпилюючим сушінням колоїдного кремнезему.

Бергна й Сімко [66] за рахунок ущільнення й спікання попередньо очищеного й висушеного розпиленням колоїдного кремнезему одержували непрозорі вироби, схожі на вироби з “плавленого кварцу”, але, що володіли у два рази більшою міцністю на поперечний розрив. Це досягалося внаслідок утворення у виробах циліндричних або тоннелеподібних пор, які діяли як “обмежувачі тріщин”. Така нова структура, що раніше не існувала, отримується у процесі ущільнення сферичних гранул гелю кремнезему діаметром 1 мкм. При пресуванні, перед тим як уся маса зазнає випалу, залишаються макропори між гранулами. Усередині сферичних гранул первинні частки колоїдного кремнезему повністю спікаються, утворюючи непористий кремнезем, тоді як між сферами залишаються макропори, що формують зв'язану тривимірну сітку каналів, які не скорочуються повністю в процесі спікання всієї маси. Такий виріб має густину рівну 91 – 99 % розрахованої. Якщо ж температура підвищується до такої точки, коли всі макропори повністю скорочуються, і при цьому досягається 100 % – ва розрахована теоретично густина матеріалу, то міцність виробу при цьому падає до міцності звичайного плавленого кварцу.

Формовані вироби із чистого кремнезему можуть приготовляться в результаті спікання міцного, щільного гелю кремнезему, приготовленого із суміші силікату калію й силікату натрію, як це описував Шоуп.

Тугоплавкий матеріал приготовлявся змішуванням колоїдного кремнезему й основного хлориду алюмінію, узятих у таких співвідношеннях, щоб утворювався муліт. Використовуючи колоїдний кремнезем у якості зв’язуючого для мулітового

порошку, формують мулітовий вогнетривкий виріб при 1300°С [68]. Подібним чином вогнетривкі вироби із силіманіту отримували в результаті зв'язування силіманітового порошку сумішшю колоїдного кремнезему й основного хлориду алюмінію, що діє на порошок як зв’язуюче. Для одержання виробу вся маса зазнавала випалу при 1300 – 1400°С [67].

Формовані при звичайній температурі металеві вироби, що не відносяться до кераміки, володіють підвищеною теплопровідністю, можуть приготовлятися з металевих порошків з додаванням колоїдного кремнезему й латексу як зв’язуючої суміші [69]. Коли колоїдний кремнезем змішується із частками тугоплавкого порошку й така суміш відливається у формі, то при цьому керамічні частки можуть осідати й сегрегувати. До того ж у міру висушування всієї маси колоїдний кремнезем буде мігрувати до поверхні розділу з водою, і тому внутрішня частина виявляється збідненою зв'язуючою речовиною. Із зазначеної причини, як правило, необхідно вживати заходів, щоб гель кремнезему залишався усередині маси, або принаймні треба створити умови для розвитку тиксотропії, що запобігає міграції колоїдного кремнезему. Це досягається або шляхом регулювання pH до області значень, де відбувається драглiння протягом відомого періоду часу, або додаванням агента, здатного загальмувати процес гелеутворення. Такою речовиною може бути сіль силіційфтористоводневої кислоти, що повільно виділяє HF. Іншим підходом може бути додавання порошкоподібного силікатного скла лужних металів, яке буде повільно розчинятися й викликати гелеутворення [70].

З’вязуючі для волокон

Неорганічне зв’язуюче для неорганічних волокон готується за допомогою диспергування глини в колоїдному кремнеземі з наступним підкисленням до pH 3,5 і додаванням солі алюмінію, наприклад форміату. Блок, виготовлений з ізоляційних скляних волокон, зв'язаних із зазначеною сполукою, залишається чудовим матеріалом при підвищеній температурі [71]. Суміш колоїдного кремнезему й полівінілового спирту запатентована як зв’язуюче при одержанні ізоляційного матеріалу зі скляних волокон, причому такий матеріал залишається

зв'язаним навіть після того, як полівініловий спирт випалюється [72]. Колоїдний кремнезем може притягатися до неорганічного волокнистого матеріалу в результаті введення позитивно зарядженого крохмалю в колоїдний кремнезем. Цим поліпшується зв'язування сумішей, що містять азбестові й алюмосилікатні волокна [73]. Жаростійкий відбиваючий ізоляційний матеріал готується за рахунок зв'язування волокнистого титанату калію із сумішшю з латексу й колоїдного кремнезему [74].

Колоїдний кремнезем застосовується в якості зв’язуючого при одержанні матеріалів з високожаростійких алюмосилікатних волокон [75]. Для того щоб підтримувати рівномірний розподіл зв’язуючого, використовується такий згущувач, як акриловий полімер [76]. Моор [77] змішував колоїдний кремнезем з різними видами латексу, що коагулював після того, як зв’язуюче взаємодіяло з волокнами. Надавати міцність і твердість органічним листовим волокнистим матеріалам, а також аркушам паперу можна додаванням колоїдного кремнезему [78 – 81]. При виготовленні форзацного паперу, використовуваного для рифлення, його твердість поліпшується за рахунок просочення колоїдним кремнеземом [82]. Додавання від 1 до 5% колоїдного кремнезему в певного виду паперові маси надає паперу міцність, твердість і т.п. [83]. Небажана властивість поліамідних волокон розщеплюватися й розшаровуватися значною мірою усувається шляхом просочення колоїдним кремнеземом. Шкіра здатна розбухати й ущільнюватися після поглинання колоїдного кремнезему [84].

2.2.4. Вогнетривкі покриття

Основним застосуванням колоїдного кремнезему, як це показано в ряді відповідних патентів, є захисні покриття, що наносяться для надання протидії ефектам, що викликають ерозію, що спостерігаються при дії розплавленої сталі на “піддон” або на основу виливниці, в яку сталь відливається. Таке покриття продовжує життя основі виливниці й сприяє витяганню сталевого злитка [85]. У вміст покриттів, що наносяться на піддон, входять тонко здрібнене аморфне кварцове скло й колоїдний кремнезем. Однак у зв'язку з виділенням газоподібного

водню з домішок, що містяться в розплавленому металі, проблема захисту ускладнюється. Тому до складу покриттів додається також певний вміст водорозчинних барвників. Подібні інгібітори, крім того, перешкоджають виділенню водню із суспензій тонкодисперсних металів, таких, як цинк, і проникненню водню у зв'язувальну речовину – колоїдний кремнезем. Покриття представляє собою концентровані шлами, що складаються із ретельно відібраного по розміру тугоплавкого порошку, перемішаного з концентрованим золем кремнезему, що має розмір колоїдних часток 10—50 нм у діаметрі. Ця сполука повинна бути такою, щоб при розпиленні на гарячий піддон вона миттєво б затверджувалася і дегідратувала і створювалося б щільне, добре зв'язане покриття [86]. Для більшої міцності Снайдер [87] запропонував використовувати силікатну кислоту з низкою молекулярною масою (меншу чим 90 000). Згідно Полларду [88], стабілізатор дисперсії, що додається з метою запобігання осідання тугоплавких зерен, що перебувають у зв'язувальній речовині – золі, виявляє сприятливу дію. Автор запатентував “Xanthomonas” – гідрофільний колоїдний кремнезем, що поступив у продаж разом із згущувачем під назвою “Kelzan”. Інші сполуки були запатентовані Керфоттом і Баером [89]. Рушер [90] описує ще більш ускладнені сполуки, які він використовував у якості згущувачів, агентів проти виділення газів адгезійних промоторів, реагентів, що змочують, і інших типових удосконалених добавок, що застосовуються для такого досить спеціалізованого виду продукції.

2.2.5. Модифікування твердих поверхонь

Плівка колоїдного кремнезему, нанесена на поверхню волокон, наприклад на волокна килимових виробів, значно знижує захоплення забруднюючих часток і надає більш чистий зовнішній вигляд килиму після обробки порохотягом. Потрібно, щоб колоїдний кремнезем створював гладку, міцно утримувану на волокні плівку, до якої не повинні прилипати частки бруду, особливо у зв'язку з необхідністю заповнення зазорів і щілин на поверхні волокна, які на противагу заповнювалися б темними частками забруднень. Схожі ефекти спостерігалися на

розфарбованих фарбами поверхнях, на синтетичних пластмасових тканинах, віконних шторах і шпалерах [91]. Такого роду використання колоїдного кремнезему було запатентовано Когованом і Фредерічі [92]. Флоріо й Рейнард [93] повідомили про перевагу застосування двох водних колоїдних оксидів металів одночасно. Для підвищення адгезії колоїдного кремнезему до волокон пропонувалося додавати в препарат розчинний фосфат алюмінію [94].

Рашер і Єтс [95] описали теорію заповнення колоїдним кремнеземом субмікроскопічних поверхневих нерівностей, які є, наприклад, на розфарбованих поверхнях. Щоб понизити ступінь забруднення гідрофільної поверхні, такої, як поверхня оббивної тканини, додати їй гідрофобні властивості й стійкість проти забруднень, полідиметилсилоксанове масло змішують із колоїдним кремнеземом, використовуючи при цьому в якості емульгатора металеве мило. Такою сумішшю обробляють тканину й потім висушують [96]. Золь кремнезему з поліпшеними властивостями для одержання покриттів, що охороняють тканини від забруднень, одержують за допомогою підкислення колоїдного кремнезему й додавання невеликої кількості алюмінієвої солі мурашиної кислоти, щоб додати кремнезему міцне зв'язування з волокнами [97]. Щоб понизити твердість, а також поліпшити стійкість проти забруднень, можна використовувати комбіновану сполуку з колоїдного кремнезему й колоїдних часток глини, такий, наприклад, як монтморилоніт [98].

Навіть металеві поверхні можна обробляти шляхом адгезії вуглецевої сажі, що підвищує їхню стійкість проти забруднень. Металеві смужки від піднімальних жалюзі покривають колоїдним кремнеземом, нагрівають до 120°С і потім полірують тальком [99]. Препарат для швидкого очищення килимів виготовлять із колоїдного кремнезему й діатомової землі [100]. Для одержання водо – і брудовідштовхуючих покриттів для тканин передбачається їхня обробка колоїдним кремнеземом і метакрилатхромхлоридом марки Volan (торговельна марка фірми E. I. du Pont de Nemours and Co.) разом з 1,1–дегідроперфтороктаноловою смолою, поліетиленгліколем, гліоксалем і ацетатним

буферним розчином у змішаних спиртах. Після висушування при 150°С тканина має високу стійкість проти забруднень [101]. У тому випадку, коли обробляють такий матеріал, як найлон, з метою надання йому брудовідштовхуючих властивостей і запобігання нагромадження статичних електричних зарядів, перевага віддається позитивно зарядженим часткам оксиду алюмінію, покритих шаром кремнезему [102]. Ферч [103] обговорив основні положення використання колоїдного кремнезему як препарату для видалення статичних електричних зарядів.

Колоїдний кремнезем можна використовувати на різних поверхнях або з метою підвищення їх адгезії стосовно інших речовин (фактично шляхом огрубіння поверхні, якщо кремнезем, що вводиться, виявляється зчепленим з поверхнею), або з метою зниження адгезії в інших випадках за допомогою втримання на відстані здатні до “злипання” поверхні.

Посилення адгезії

Якщо частки кремнезему міцно зчеплені з поверхнею або включені в поверхню, то субмікроскопічні нерівності й полярність такої поверхні зростають то адгезія такої речовини звичайно поліпшується. З іншого боку, якщо кремнезем присутній у вигляді крихкого, незв'язаного покриття або ж кремнезем застосовується в суміші із силоксаном або із фторвуглецевим полімером, то адгезія такої речовини знижується.

Частки кремнезему включають у поверхню поліетиленової плівки, щоб поліпшити адгезію покриттів термопластичних полімерів [104]. Поверхня фторвуглецевого полімеру стає зцементованою в результаті нанесення покриття, що складається із суміші диспергованого політетрафторетилену й колоїдного кремнезему, і наступного нагрівання такої поверхні при температурі понад 500°С протягом декількох хвилин [105]. На пергаментному папері, що використовують для поділу невулканізованих аркушів гуми, адгезія, як це потрібно за умовами, повинна відбуватися лише на одній стороні паперу, але не на іншій. Тому одну сторону паперу обробляють колоїдним кремнеземом з концентрацією 0,2—2,9 г/м^2

поверхні й цією стороною накладають папір на аркуші гуми. Папір прилипає до гуми, і таку гуму можна без побоювань звертати в рулони при її зберіганні [106].

Плівка поліетилену міцно прилипає до паперу при нагріванні, якщо папір був покритий шаром колоїдного кремнезему [107].

Покриття, що складається з політетрафторетилену з додаванням силікату лужного металу й колоїдного кремнезему, має поліпшені адгезійні й електроізоляційні властивості, особливо при нанесенні на металеві поверхні [108].

Адгезія пофарбованих покриттів на скляних волокнах поліпшується шляхом первісної обробки волокон колоїдним кремнеземом і їх нагріванням при температурі трохи нижче температури плавлення [109]. Колоїдний кремнезем також додається до клеїв [110], а спресований зі смолою, що використовується в якості зв'язуючого, може застосовуватися для одержання шаруватих целюлозних тканин [111].

Колоїдний кремнезем разом із щавлевою кислотою наносився й "спалювався" на поверхні заліза й сталі перед формуванням хімічного покриття з оксалату або фосфату. Цей вихідний продукт, що складається з оксалату й реакційноздатного кремнезему, імовірно, зазнав піролізу з утворенням ділянок міцно зв'язаного кремнезему й силікату заліза, які потім закріплювали хімічне покриття [112]. З метою забезпечення підвищеної адгезії до органічних полімерів кремнеземне покриття на металевій підкладці готується шляхом змішування колоїдного кремнезему з розведеним розчином амонієвої солі карбоксильного полімеру при pH 6,5 і наступним накладенням суміші у вигляді плівки на поверхню чорного металу. Після висушування завдяки органічному полімеру зводиться до мінімуму утворення сітки волосяних тріщин на такому кремнеземному покритті. Може бути застосована альгінова кислота [113]. Хромова кислота використовується для формування інгібуючої протикорозійної плівки на поверхні цинку або оцинкованого заліза. Плівка з поліпшеними властивостями для більш надійного захисту від корозії з гарною адгезією кольорових покриттів отримується при змішуванні колоїдного кремнезему з

розчином H_2CrO_4 [114]. Очевидно, хромова кислота утворює суміш гідратів Fe_2O_3 і Cr_2O_3, у якій кремнезем здатний коагулювати й відкладатися на поверхні. Адгезія політетрафторетилену до металевої поверхні кухонного посуду поліпшується за допомогою включення колоїдного кремнезему у вихідне покриття [115]. У поліефірнім скловолокні пошарова адгезія між смолою й скловолокном може бути підвищена в результаті змішування колоїдного кремнезему зі звичайним ненасиченим алкіламіносіланом, який являє собою речовину для оздоблювальних покриттів. При цьому поверхня покривається частками, колоїдного кремнезему, на яких є реагуючі з полімером поверхневі групи [116]. Елмес [117] затверджує, що введення в скловолокнистий шинний корд складної сполуки з колоїдного кремнезему в суміші резорцином – формальдегід з додаванням полібутадієнстирол–2–вінілпіридину, дає можливість одержати більш міцну адгезію корду до сумішей з натурального й синтетичного каучуку [117]. Саката й Танака [118] повідомили, що отримане чотириразове підвищення адгезії поліефірного шинного корду до сумішей з натурального й синтетичного каучуку, коли такий корд попередньо оброблявся хлорфенолом, а кремнезем у диспергованому вигляді додавався в каучук перед його вулканізацією.

Введення 2,6 % колоїдного кремнезему в поліолефінову смолу перед полімеризацією з наступним травленням з метою виділення кремнезему на поверхні формованого виробу дозволяє покривати такий полімер металом за допомогою електролізу [119].

Зниження адгезії

Може здатися несподіваним, що кремнезем може не тільки підвищувати адгезію до поверхонь, але й знижувати адгезію між подібними поверхнями. Добре відомо, що додавання невеликої кількості сухого кремнеземного порошку з низькою густиною запобігає спіканню гранульованих матеріалів. У цьому розділі будуть показані приклади, у яких золі, що додаються до різних матеріалів, викликають зниження адгезії.

Маленькі скляні кульки стають незапилюваними в потоці завдяки обробці поверхні кульок сумішшю, що складається з водного колоїдного кремнезему, довголанцюжкової четвертинної амонієвої солі, що містить алкільні групи, і ізопропілового спирту [120].

Колоїдний кремнезем введений в Угорщині в перелік засобів для приготування фармацевтичних препаратів як офіційно затверджений інгредієнт [121]. Завдяки ньому стало можливим готувати різноманітні ліки в диспергованій твердій формі.

При відновленні залізної руди в псевдозрідженому киплячому шарі частки руди мають тенденцію до злипання ще до того, як закінчиться процес відновлення. Нанесення кремнеземної плівки на частки вирішує цю проблему [122].

Невеликі частки кремнезему на поверхні поліефірної плівки діють як прокладки, що охороняють плівку від склеювання й злипання. У цьому випадку кремнезем може осаджуватися з парів при протіканні реакції між $SiCl_4$ і H_2O [123]. Злипання листового целофану не відбувається, якщо його поверхня обробляється диспергованим пірогенним кремнеземом у водному розчині поліетиленіміну або кремнеземом, змішаним з меламіноформальдегідною смолою на стадії її розчинення [124]. Можливо ефект протизліпання матеріалів пояснює чому колоїдний кремнезем, як відзначав Бретон [125], в охолоджуючих агентах, що застосовують при різанні металів, запобігає можливому зварюванню стружки й поліпшує якість оброблюваної поверхні.

2.2.6. Полірувальні реагенти

В електронній промисловості пластинчасті заготовки для напівпровідників, відрізані від монокристалів кремнію, полірюються до надзвичайно високого ступеня чистової обробки із застосуванням у якості поліруючого середовища колоїдного кремнезему при високих значеннях pH. Навіть самі найтонші стандартні абразивні порошки виявляються занадто грубими для таких цілей. Уолш і Герцог [126] докладно описують цю проблему. Поліпшений склад золю

кремнезему представлений Сірсом, якому вдалося стабілізувати частки кремнезему проти їхнього розчинення в лужному середовищі шляхом нанесення на такі частки покриття, що містить алюмосилікатні аніонні групи. Це дало можливість працювати при значеннях pH 11 або навіть вище з метою збільшення швидкості полірування [127].

Частки кремнезему дуже високої чистоти й діаметром 10—20 нм формувалися в результаті гідролізу $(C_2H_5O)_4Si$ у системі бутанол – вода – амоній. Осаджений кремнезем висушували й диспергували при pH 11 у присутності $(CH_3)_4NCH$ для одержання полірувального реагенту (основа, імовірно, сприяє придушенню процесу розчинення кремнезему при високому значенні pH) [128]. Частки кремнезему розміром менше 100 нм, що перебувають у шламі при pH 10, як вказують автори роботи [129], згущувались водорозчинним похідним целюлози. Суспензія, що складається з найтонших часток осадженого кремнезему в розчині четвертинного амонієвого силікату при pH 10, також може використовуватися для полірування [130].

2.3.7. Вплив ПАР на повехню кремнеземів

Окура, Гото й Мураі [131] представили огляд, у якому ґрунтовно розібрали хімічні питання, пов'язані із флокуляційною дією кремнезему. Проблеми коагуляції при обробці кремнезему у водному середовищі надалі були обговорені в роботі [132]. Незважаючи на те що комерційний колоїдний кремнезем виявляє флокуляційну дію, силікатна кислота, полімеризована із суміші силікату натрію й кислоти, виявляється набагато дешевша й, імовірно, більш діючою, якщо тільки вона готувалася при контрольованих умовах.

Ефекти тиксотропії

Ефекти диспергування й суспендування, зокрема при виробництві емульсійних полімерів, продовжують викликати інтерес. Колоїдний кремнезем використовується в якості диспергуючого агента при виробництві певного виду органічних сополімерів, що дає можливість уникати застосування органічних ПАР або речовин, які викликають зниження поверхневого натягу при диспергуванні.

Високе значення поверхневого натягу є певною перевагою при нанесенні покриттів методами занурення або в потоці [133]. Емульсійна полімеризація на основі стиролу або акрилових мономерів з використанням колоїдного кремнезему в якості агентасуспендування дозволяє уникати застосування органічних ПАР, які зменшують термічну стійкість полімеру [134].

Коли колоїдний кремнезем частково покривається адсорбованими катіонними органічними молекулами, він виявляється дуже стійким емульгатором для емульсій масла у воді. Імовірно, непокриті ділянки часток кремнезему залишаються в контакті з водною фазою, тоді як органофільні ділянки (там, де адсорбовані міцели) перебувають у контакті з фазою масла. Широкий набір подібних катіонних речовин перелічується в каталогах, і є описи їх застосувань при емульсійній полімеризації органічних мономерів [135].

При мікрокапсуляції стабілізування емульсії відбувається за допомогою утворення міцних герметичних плівок навколо кожної крапельки. Такі плівки можна одержати, як описує Брокетт [136], за рахунок з'єднання колоїдного кремнезему й желатину. Очевидно, надалі доцільно проводити дослідження по взаємодії колоїдного кремнезему або з полімерами в катіонній формі, або з катіонними ПАР у масляному середовищі, або з полімерними емульсіями й іншими дисперсними фазами у воді, особливо з погляду утворення систем з високим ступенем стабілізації поверхні розділу фаз.

Миючі засоби можуть бути поліпшені шляхом додавання кремнезему. При видаленні масла з поверхні сталі колоїдний кремнезем, можливо, адсорбується на оксидній плівці, що покриває метал, і допомагає витиснути жирні кислоти. Таким чином, підкислений золь кремнезему в спирті або в інших розчинниках, що здатні змішуватися з водою, знежирює поверхню металу [137]. Колоїдний кремнезем може заміщати фосфат в аніонних миючих засобах, якщо він отримується із силікату натрію й кислоти, що утворює миючий засіб [138].

Частки колоїдних силікатів багатовалентних металів, наприклад частки глини й азбесту, адсорбують колоїдний кремнезем, додавання якого призводить до

поліпшення таких дисперсій. В'язкість системи, що складається з диспергованих часток азбесту у воді, вдається понизити без застосування сильного лугу, подібного силікату натрію, тільки за рахунок введення кремнезему [139, 140].

2.3.8. Вироби із кремнезему

Так як дуже невеликі частки кремнезему спікаються при відносно низькій температурі, різноманітні види виробів із кремнезему найбільш легко можуть бути виготовлені з колоїдного кремнезему. Кремнеземні сферичні частки з розвинутою пористістю готують змішуванням порошкоподібного плавленого кварцу й колоїдного кремнезему, що містить гідроксильні поверхневі групи, і формуванням гранул, які пропускають через зону нагрівання при температурі 2000°С. Вода, що виділяється при цьому, утворює пори всередині гранул [141]. Певною мірою подібний процес для виготовлення пустотілих сфер SiO_2 з використанням тільки одного колоїдного кремнезему був запатентований Уолшем [142]. Кварцові волокна більш легко готуються шляхом їхнього скручування з паличок, які у свою чергу отримуються з порошкоподібного кварцу, зв'язаного колоїдним кремнеземом [143].

Для приготування синтетичних кварцових кристалів колоїдний кремнезем міг використовуватися в якості джерела розчинного кремнезему, одержуваного при автоклавній обробці в умовах високої температури [144]. При виготовленні гарячим пресуванням прозорих виробів із кварцового скла вода, що виділяється із часток колоїдного кремнезему, виступає в ролі каталізатора, що дозволяє формувати повністю спечені вироби [145]. Саме прозоре кварцове скло мало найбільш високий вміст залишкових груп ОН.

Оккерс і де Бур [146] дали загальну оцінку реакційній здатності аморфного кремнезему. Для зниження температури спікання кремнеземних порошків, призначених для гарячого пресування, Айлер ввів оксид бору при рівномірному розподілі його по всій масі аморфного кремнеземного порошку [147]. Щоб виключити воду з порошку кремнезему перед одержанням виробу, порошок можна нагрівати в атмосфері газоподібного хлору при 600 – 1000°С [148]. Плівка

із чистого кремнезему навколо скляного волокна з більш високим коефіцієнтом термічного розширення підвищує міцність на розрив у результаті появи стискаючих напруг у склі при його охолодженні [149].

Склади кремнезем вмісного скла

Однорідні стекла можуть готуватися за допомогою додавання інших компонентів, що ретельно перемішуються з колоїдним кремнеземом [150]. Хімічна реакційна здатність колоїдного кремнезему відіграє роль при нанесенні на скло або вогнетривкі матеріали пофарбованих або провідних покриттів, у яких утворюється засклений сполучний матеріал без нанесення ушкоджень самій підкладці [151, 152].

2.3.9. Тверді силікати – цементи

Сама давня з відомих реакцій аморфного кремнезему – це реакція приготування цементу в Стародавньому Римі, по якій вапно змішувалося з піском і з подрібленим до колоїдних розмірів кремнеземом вулканічного походження, що добувався поблизу Поццуолі (Італія) і на грецькому острові Тіра (Санторін). Це стало основою для приготування надзвичайно непроникного цементного облицювального матеріалу, що використовувався в будівництві водойм по всьому Середземномор'ю й у будівництві будинків по всій території Римської імперії.

Без цього матеріалу ніколи не змогли б бути побудовані деякі прадавні величезні величні споруди [153]. Пісок і вапно не змогли б утворювати подібного цементу.

Реакція між $Ca(OH)_2$ і SiO_2 вивчалася протягом багатьох років. Міцність специфічної сполуки скоутіта – силікатокарбонату кальцію $6CaSiO_4 \cdot CaCO_3 \cdot xH_2O$ [154] була продемонстрована тим фактом, що Айлер знайшов спочатку прийняті за кварц кристали довжиною 5 мм, які виросли на стінках всередині бутлі, виготовленої з легкоплавкого скла. У цій бутлі протягом 20 років зберігався 30 % – вий золь кремнезему з розміром часток 14 нм при pH ~ 9,5. Ковпачок від бутлі був загублений і, очевидно, у неї попадав вуглекислий газ із атмосфери. У скоутиті кремнезем існує у вигляді циклогексасилікатних аніонів.

Реакція вапна й кремнезему вивчалася Грінбергом [155, 156] і Ассарссоном [157]. Утворення і властивості силікату кальцію в портландцементі досліджувалися й продовжують постійно вивчатися внаслідок очевидного практичного значення.

2.4. Силікагелі й кремнезем вмісні порошки

Розглянуті тут форми кремнезему являють собою тверді речовини, що мають величини питомих поверхонь більші чим ~ 5 $м^2/г$. По своїй будові такі речовини можуть бути надзвичайно різноманітними: від більших по розміру твердих мас до субмікроскопічних часток, а по ступеню гідратації – від майже безводного кремнезему до пластичних, драглистих мас, що містять 100 ч. води на 1 ч. SiO_2. Загальною рисою силікагелів і порошків є те, що вони складаються з первинних кремнеземних часток колоїдного розміру, що мають діаметр від 1 до 100 нм.

Структура гелю кремнезему може бути представлена у вигляді зв'язаної, твердої тривимірної сітки з дотичних між собою часток колоїдного кремнезему.

Кремнеземний порошок може містити невеликі гранули гелю кремнезему або зчеплені агрегати, що складаються у свою чергу із часток субмікронного розміру, причому такі агрегати з'єднуються разом у надзвичайно неміцні сітки. Теоретично порошок кремнезему може складатися з роздільних, дискретних кремнеземних часток, але в тому випадку, коли діаметр часток менший за 100 нм, подібні частки мимовільно злипаються разом у крихкі, нещільні агрегати. І тільки коли дискретні частки виявляються набагато більшими по розміру, тобто їхній діаметр перебуває в інтервалі 5 – 50 мкм (5000 – 50 000 нм), когезійні сили стають настільки слабкими, що частки вже не притягаються один до одного й виявляються “тими, що порошать”– при найменшому коливанні повітряного середовища утворюють “дим”.

Є й такі типи кремнезему, які можна представити як посередні між силікагелями й порошками. У тому випадку, коли зв'язки між первинними колоїдними частками дуже слабкі й здатні легко розриватися при механічних впливах, такий кремнезем можна класифікувати як порошок. З іншого боку, коли

колоїдні частки формуються у вигляді міцно зв'язаної структури, то кремнезем класифікується як силікагель, незважаючи на те, що розмір гранул цього кремнезему може доходити до декількох мікрон.

На рис. 2.1 схематично представлені такі змінні величини, як розмір часток, щільність їх упакування, пористість, здатність часток до злипання або ж міцність агрегування.

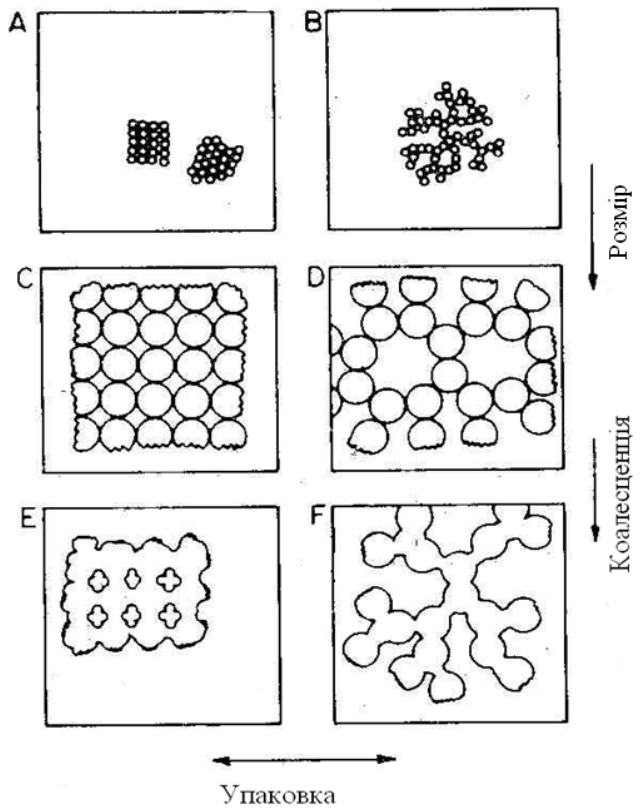


Рис. 2.1. Схеми поперечних перерізів різних структурних різновидів силікагелів і порошків кремнезему.

A – частки малого розміру, щільне упакування, коалесценція слабка; B – частки малого розміру, відкрите упакування, коалесценція слабка, C – частки великого розміру, щільне упакування, коалесценція слабка, D – частки великого розміру; відкрите упакування, коалесценція слабка; E – частки великого розміру, щільне упакування, коалесценція сильна; F – частки великого розміру, відкрите упакування; коалесценція сильна. Під коалесценцією розуміють ступінь зв'язування двох часток або їх спільного формування.

2.4.1. Типи силікагелів і порошків

Гелі кремнезему формуються в рідкому середовищі, як правило у водному. Терміни алкогель (спиртовий гель) і аквагель (водний гель, гідрогель) відносяться до гелів, пори яких заповнені відповідними рідинами, тобто спиртом або водою. Ксерогель (силікагель) являє собою гель, з якого вилучено рідке середовище, так що структура виявляється стислою, а величина пористості – певною мірою зниженою за рахунок сил поверхневого натягу, що діяли в процесі видалення рідини. Аерогелем називається спеціальний тип ксерогелю, рідка фаза з якого була вилучена таким способом, який дозволяє запобігати якому–небудь стиску або зміні структури при видаленні рідини. Зокрема, це виконується нагріванням заповненого рідиною гелю, звичайно алкогелю, в автоклаві вище критичної точки використовуваної рідкої фази до зникнення поверхні розділу рідина – пар з наступним видаленням такого пару.

Пористе скло являє собою по суті особливу форму силікагелю.

Кремнеземні порошки можна класифікувати у відповідності зі способом приготування, що викликають появу характерних рис порошку.

Порошкоподібні силікагелі готуються за допомогою розмелювання або дуже тонкого здрібнювання ксерогелей. Первинна структура гелю при цьому залишається незмінною.

Силікагелі кулястої форми готуються шляхом розділення первинної силікатної кислоти або колоїдного золю на дрібні крапельки перед процесом гелеутворення. Структура такого гелю подібна до структури масивних, суцільних зразків гелів, сформованих при тих же самих умовах. Такі крапельки можна суспендувати у повітряному середовищі і потім висушувати або ж суспендувати у не змішуваній рідині, у якій крапельки тверднуть. Подібні крапельки можуть також формуватися у водній фазі за допомогою коацервації колоїдного кремнезему при додаванні органічного агента; крапельки, що утворюються потім тверднуть.

Осаджений кремнезем утворюється в тому випадку, коли первинні частки кремнезему коагулюють у водному середовищі у вигляді крихких агрегатів, які виділяють, промивають і висушують. Коагуляцію можна здійснювати за допомогою додавання солі з високою концентрацією або додаванням інших коагулянтів, таких, наприклад, як аміак, здатних змішуватися з водою розчинників або деяких типів органічних речовин. Коли первинні частки по розміру більші чим 5—10 нм, то вони можуть лише слабо зв'язуватися один з одним. Якщо потім створюються умови для утворення структури з відкритим упакуванням, то частки можуть легко відриватись й диспергувати у таких середовищах, як масла або каучук.

Аеросили, або пірогенні кремнеземи – порошки, приготовлені конденсуванням кремнезему з парової фази при підвищеній температурі. Пар кремнезему можна одержувати такими способами:

а) прямим випаром SiO_2;

б) відновленням SiO_2 до леткої сполуки SiO, яка потім повторно окиснюється;

в) окисненням летких сполук кремнію, таких, як хлориди або складні ефіри;

г) гідролізом парової фази SiF_4.

Філлокремнезем (листоподібний) і лепідоїдальний (чешуйчатоподібний) кремнезем менш відомі й погано охарактеризовані, але в основному складаються із часток шаруватої або пластинчастої форми.

Органофільні кремнеземи готуються із усіх вищенаведених типів порошків шляхом нанесення на поверхню мономолекулярного хемосорбованого шару, що складається з органічних груп приєднаних до поверхневих атомів через зв'язки Si–C, Si–O–C, Si–O–N^+–C, Si–O–M–O–C (де M – багатовалентний катіон металу).

Алюмосилікатні аніони можуть заглиблюватись в кремнеземну поверхню, створюючи на ній більш сильний аніонний заряд з більшою катіонообмінною здатністю й більшою кислотною каталітичною активністю.

Швидко росте потік науково–технічних публікацій, що мають відношення до різних аспектів тонкодисперсних кремнеземів, як правило пов'язаних з якими–небудь конкретними додатками або областями технології. У ряді оглядів [158—169] у більшості випадків досить докладно узагальнені різноманітні аспекти силікагелів і порошків.

Незважаючи на великий об'єм літератури, здається, що різні проблеми цієї теми ще не зведені разом в одне зручне джерело інформації.

2.4.2. Фізичні характеристики силікагелів

Більшість методів одержання характеристик застосовується рівною мірою й до силікагелів, і до порошків. Фон Бузах [170] в 1937 р. чітко встановив змінні величини, які повинні прийматися в розрахунок при визначенні агрегованих структур:

1. Розмір і форма первинних часток.
2. Просторовий розподіл часток, включаючи порядок і щільність упакування (див. рис. 2.1).
3. Міцність зв'язку між частками (коалесценція).

Автор далі вказав, що розмір часток впливає на величину питомої поверхні; крім того, при даній щільності упакування розмір часток визначає й розмір пор або “меж міцелярних проміжків”, що повністю пронизують агрегат або гель.

Електронно–мікроскопічні знімки

Навіть у компактних силікагелях, коли первинні частки щільно упаковані разом, представляється можливим розрізняти первинні частки в тонкому зрізі шматочка гелю. Застосовуючи методики, розроблені Коханом і Уотсоном [171] для часток газової сажі, можна вимірювати видимий діаметр часток у тих випадках, коли частки розташовуються таким чином, що їх силуети на поперечному зрізі охоплюють більше половини кола. Після вимірювання розмірів декількох сотень часток можна підрахувати середні величини їх діаметрів, що виражаються як средньочисельний діаметр d_n або як середньоповерхневий діаметр

d_s. Остання величина являє собою діаметр частки, що має питому поверхню, рівну середній величині питомої поверхні, підрахованої для всіх виміряних часток:

$$d_s = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^{i=k} n_i d_i^2} \qquad (2.31)$$

де n_i – число часток в i–му інтервалі розмірів діаметрів, для якого середнє значення діаметра рівне d_i; k – число таких інтервалів.

Величина питомої поверхні S_c може бути підрахована зі середньоповерхневого діаметра d_s при припущенні, що частки являють собою щільний аморфний кремнезем з питомою масою 2,2 г/см^3. Таким чином, S_c рівна 2720/ d_s (S_c має розмірність у м^2/г, а d_s виражений у мілімікронах).

Медаліа й Хекман [172, 173] описали метод визначення розмірів первинних часток і агрегатів з подібних часток у газових сажах, який повинен бути застосованим рівною мірою й до кремнеземних порошків. Даний метод дозволяє визначати число часток, що складають агрегат, вимірювати об'єм, відповідний до значення пористості, а також розмір первинних часток. Аналогічне дослідження пористості для випадку мезопористого силікагелю було представлено Хавардом і Уілсоном [174]. Цей, силікагель розглядався як стандартний зразок з відомою питомою поверхнею (Gasil I), отриманий Евереттом і ін. [175] і рівною 286,1 ± 3,5 м^2/г. Хавард і Уілсон одержали електронно–мікроскопічні знімки при досить високому розширенні, з яких був підрахований середній діаметр частки, що склав 8,8 нм. Але при цьому вийшла деяка розбіжність. Відповідне значення питомої поверхні таких невеликих часток повинне було б становити приблизно 2750/d (де d – діаметр частки в мілімікронах); якщо допустити, що густина кремнеземних часток рівна 2,2 г/см^3, то питома поверхня повинна становити приблизно 2750/8,8, або 312 м^2/г. Насправді ж ця величина, по вимірах виявилася рівною 286 м^2/г. Така відмінність пояснюється тим, що навколо кожної точки контакту між сусідніми сферичними частками існує простір або кільцеподібна щілина, настільки вузька по розміру, що в неї не можуть проникати молекули азоту, які використовуються при вимірюванні питомої поверхні (діаметр молекули азоту, як відомо, рівний 0,4 нм).

У випадку ж більших по розміру кремнеземних часток значення питомої поверхні, підраховане по обумовлених з електронно–мікроскопічних знімків діаметрах часток, перебуває в кращій згоді зі значенням питомої поверхні, обмірюваним адсорбційними методами [176].

Визначення питомої поверхні

Величина питомої поверхні найбільш надійно виміряється широко розповсюдженим методом адсорбції азоту або інших газів і парів. Однак для методів, що передбачають адсорбцію яких–небудь специфічних іонів або молекул з розчину (водного або органічного), потрібно більш просте устаткування, і, як підтверджується, воно виявляються більш зручними, особливо для поточної роботи.

У всіх випадках використання адсорбційних методів ключовим представляється наступне питання: чи розділені первинні кремнеземні частки між собою настільки, щоб пори між ними виявлялися доступними для адсорбованих іонів або молекул і щоб поверхня кремнезему могла покриватися принаймні одиничним шаром адсорбованої речовини? Спостерігалися численні приклади, коли в мікропористих силікагелях молекули води або іони OH^- виявлялися здатними проникати усередину пор, а молекули азоту або які–небудь інші більші по розміру молекули не могли в них входити. Приймається, що у твердих адсорбентах, для яких виміряється питома поверхня, пори мають такий розмір, при якому величина поверхні, що визначається порами, виявляється в основному доступною для даної адсорбуючої речовини.

Інші властивості твердого тіла, що є функцією питомої поверхні, також можуть бути обміряні, але, однак, відповідні методи не знайшли широкого застосування. В огляді Молла [177], що включає відомості, взяті приблизно з 150 літературних посилань, були розглянуті різні способи вимірювання питомої поверхні, розроблені до 1954 р., для всіх типів твердих адсорбентів. Джой [178] у своєму огляді перелічив методи із застосуванням адсорбції азоту, які були розроблені до 1953 р. В 1969 р. проходив симпозіум [179] по загальних проблемах

визначення питомих поверхонь, на якому особлива увага приділялася аспектам адсорбційного методу БЕТ.

Адсорбція газів і парів. Цій темі присвячена велика кількість оглядових робіт, крім того, вона була основним питанням, яке розглядалося на численних симпозіумах [158—165, 179, 180].

Були обрані стандартні речовини для вимірювання питомої поверхні. Одним з таких адсорбентів є гідроксований кремнеземний порошок, що не має пор, “Fransil EF” [181] з питомою поверхнею 38,7 $м^2/г$. Згодом у якості підходящих стандартів для проведення дослідницьких робіт такого роду в лабораторіях всього світу було вирішено використовувати два типи вуглецевої газової сажі й два типи кремнеземних порошків. Два останні мають позначення ТК–800 (питома поверхня 165,8 ± 2,1 $м^2/г$) і Gasil I (286,2 ± 3,5 $м^2/г$) [182].

Уже давно з'явилася необхідність встановити величину площадки, яку займає одна молекула азоту при адсорбційних вимірюваннях на непористій поверхні адсорбенту з точно геометрично визначеною площею. Були використані однорідні зразки кристалів і скляних кульок, виміряні під мікроскопом. Типовим прикладом може служити робота Діца й Тернера [183], які застосували однорідні по розміру скляні волокна марки Е з точно обміряним діаметром. Були отримані наступні значення площадок, займаних окремою адсорбованою молекулою при температурі 77,4 К: для азоту 16,2 $Å^2$, для аргону 13,8 $Å^2$, для криптону 20,2 $Å^2$. Аналогічні значення були встановлені ще раніше іншими методами. Макклеллан і Харнсбергер [184] рекомендували наступні значення: для азоту (при – 195°С) 16,2 $Å^2$, для аргону (при – 195 і – 183°С) 13,8 $Å^2$, для криптону (при – 195°С) 20,2 $Å^2$, для бензолу (при 20°С) 43,0 $Å^2$ і для н–бутану (при 0°С) 44,4 $Å^2$.

Азот – найбільш широко розповсюджений адсорбат, що застосовується для визначення питомої поверхні по низькотемпературній адсорбції при – 196°С. Аргон і криптон при наявності аналогічних вимірювальних установок також можуть успішно використовуватися, оскільки відомі відповідні значення площадок для цих атомів [185]. Як було показано в роботі Везіна й Берубе [186],

перевагою криптону виявляється його здатність проникати в менші по розміру пори.

Брокхофф [187] представив загальний огляд по адсорбції азоту на твердих адсорбентах, і включив у нього різні способи пояснення одержуваних даних на прикладах широкого набору пористих твердих тіл.

У методі БЕТ Брунауера, Емметта, Теллера [188 – 190] для розрахунку значення питомої поверхні на основі отриманої ізотерми адсорбції використовується головним чином азот у якості адсорбата при температурі вимірювання – 196°С. Іннес [191] розробив швидкий автоматичний спосіб для одержання й вимірювання ізотерм адсорбції. Ліппенс і Херманс [192, 193] описали відповідну апаратуру більш докладно. Крім того, було розроблено комерційне устаткування, засноване на використанні статичного рівноважного методу. Таке устаткування не має потреби в попередньому градуюванні й автоматично видає значення питомої поверхні у вигляді цифрових даних (наприклад, прилад фірми Micromeritics, Inc.).

Незважаючи на те що була запропонована велика кількість рівнянь, що описують ізотерму адсорбції, рівняння БЕТ зберігає свою практичну користь уже протягом багатьох років. Розроблені згодом способи виявляються корисними для деяких певних ситуацій, але тим не менше рівняння БЕТ усе ще широко використовується. Рівняння БЕТ записується у вигляді:

$$\frac{p}{v_a\,(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{v_m c p_0} \qquad (2.32)$$

v_a – кількість адсорбованої пари при рівноважному тиску р; моль адсорбата на 1 г адсорбенту;

v_m – ємність, моношару на поверхні, тобто число молів пари в перерахунку на 1 г адсорбенту, необхідне для покриття всієї поверхні щільним моношаром адсорбованих молекул;

p_0 –тиск насиченої пари при обраній температурі;

c – константа.

Якщо побудувати графік залежності величини $p/v\ (p_0 - p)$, що відкладається по осі ординат, від відносного тиску p/p_0, нанесеного на вісь абсцис, то виходить пряма лінія, що має нахил $(c - 1)/ v_m c$, що відтинає відрізок на осі ординат, рівний $1/v_m c$. Константа c є функцією теплоти адсорбції й залежить від хімічної природи поверхні.

Знаючи величину v_m, що розраховується з відомих експериментальних даних при використанні рівняння (1), можна визначити питому поверхню як:

$S_{БЕТ} = v_m a_m N \cdot 10^{-20}$

де $S_{БЕТ}$ – питома поверхня визначена методом БЕТ, м^2/г; a_m – майданчик, займаний окремою адсорбованою молекулою на поверхні, Å^2; N – число Авогадро, рівне $6\ 10^{23}$.

Значення a_m для азоту може трохи змінюватися залежно від виду поверхні, але звичайно воно приймається рівним ~ 16,3 Å^2 для окиснених поверхонь.

Для того щоб мати можливість порівнювати різні тверді кремнеземні адсорбенти, зручно використовувати так зване наведене значення v_s, яке визначається як $v_s = v/v_{0,4}$, де $v_{0,4}$ – об'єм адсорбованої пари при $p/p_o = 0{,}4$. Каррутерс і ін. [181] провели порівняння адсорбції азоту на чотирьох типах кремнеземних порошків; графічна залежність v/v_m як функція від v_s (де v_m – значення ємності моношару, що вираховується з рівняння БЕТ) є прямопропорційною.

Метод БЕТ дає можливість одержувати ті самі результати незалежно від того, гідроксована чи дегідроксована поверхня кремнезему. Так, у роботі Красильникова й ін. [194] при вимірюванні питомої поверхні на 19 зразках кремнезему, що різняться в значній мірі по стадіях дегідратації поверхні, виявилося, що ефект дегідратації не впливав практично на вимірювану величину питомої поверхні й не перевищував 5 %. Ловен і Броудж [195] показали, що, у міру того як вихідний кремнеземний порошок з повністю гідроксованою поверхнею зазнав дегідратації, те поряд з деяким зменшенням величини поверхні

внаслідок спікання зразка спостерігалося помітне зниження константи *c* у рівнянні БЕТ, що відповідало більш низькій енергії адсорбції:

Температура дегідратації, °С	Питома поверхня, $м^2/г$	Кількість SiOH– груп на 1 $нм^2$	Константа *c*
120	182	10	104
620	170	3	53
810	141	2	45

При повторній гідратації поверхні значення *c* відновлювалося приблизно до 100, тоді як питома поверхня залишалася без змін. Коберштейн і Волл [196] також досліджували вплив ступеня гідроксації поверхні на адсорбцію азоту при різних температурах.

Можна було припустити, що мікропористі матеріали – непідходящі об'єкти для визначення питомої поверхні методом БЕТ. Однак Брунауер [197] відзначив, що так як малі по розміру пори заповнюються при більш низькому парціальному тиску ніж пори більшого розміру, то спостерігається деяка компенсація при вивченні такого роду зразків, яка веде до збігу значення, одержуваного методом БЕТ, з дійсним значенням питомої поверхні за умови, що відсутні пори з радіусами, меншими приблизно 12 Å.

Абсолютний метод Гаркінса і Юра [198], що використовується для підрахунку питомої поверхні з адсорбційних даних, мабуть, дає більш реальні результати чим метод БЕТ, коли вивчається адсорбція різних речовин на різного роду твердих адсорбентах. Метод заснований на застосуванні емпіричного рівняння

$$\lg p/p_o = B - A/v_a^2 \qquad (2.33)$$

де *A і B* – константи; v_a – об'єм адсорбованого пару; p/p_o – парціальний тиск адсорбата.

Зображуючи графічно залежність lg p/p_o від v_a^{-2} одержують пряму лінію з величиною нахилу *s*.

Із цих даних розраховується питома поверхня по співвідношенню

$$S = k/s^2 \quad (2.34)$$

де S – питома поверхня, м^2/г; k – константа для даного адсорбата, визначена “абсолютним” методом [198] . Деякі значення константи k наведені нижче:

Пари	Температура, °С	k
Азоту	–195,8	4,04
Бутану	0	13,6
Води	25	3,83

Багато дослідників згодом перевіряли відповідність між методом Гаркінса і Юра й методом БЕТ на підставі розрахованих значень питомої поверхні з адсорбційних даних. Згідно Древінгу й ін. [199], рівняння БЕТ виконується на силікагелях при значеннях відносних тисків p/p_o в інтервалі 0,035 – 0,33, а рівняння Гаркінса і Юра – в інтервалі 0,075 – 0,58.

Шулл [200] запропонував метод t– діаграми, згідно з яким кількість адсорбованого азоту викреслюється як функція товщини адсорбованої плівки азоту на гладкій, непористій поверхні. Кренстон і Інклі [201] зібрали наявні доступні дані й опублікували метод складової t– діаграми, яким вони й інші дослідники широко користувалися для одержання характеристик пористих твердих тіл.

Де Бур і ін. [202] вивчали можливе використання цього методу до великої кількості твердих зразків адсорбентів, у яких були відсутні мікропори, використовуючи рівняння

$$t = 3{,}54\ v_a/v_m \quad (2.35)$$

де t – товщина адсорбованої плівки азоту, Å; v_a – об'єм адсорбованого азоту; v_m – об'єм адсорбованого азоту при утворенні мономолекулярного шару.

Питома поверхня S_t вираховується з рівняння

$$S_t = 15{,}47\ v_a/t \ \text{(для } N_2\text{)} \quad (2.36)$$

Величина t вибирається з таблиці або з рівняння, що зв'язує t і p/p_o і основаного на великому об'ємі експериментальних даних. Питома поверхня S_t має

розмірність $м^2/г$, v_a – об'єм газоподібного азоту, адсорбованого при нормальних значеннях температури й тиску, $см^3/г$.

Більш докладний опис і приклади використання цього методу викладені в серії статей де Бура й ін. [202–204] і узагальнені Броекхоффом і Лінсеном.

З метою обчислення t з відомого відношення p/p_o Доллімор і Хіл [205] вивчили 36 зразків кремнезему й оксиду алюмінію й прийшли до висновку, що придатна формула, представлена де Буром:

$$t = 3{,}54 \left[\frac{-5}{\ln p/po}\right]^{1/3} \qquad (2.37)$$

де t – виражається в ангстремах.

Різні дослідники робили спроби поліпшити первісну t – криву, запропоновану Кренстоном і Інклі, головним чином вважаючи, що відсутні які–небудь пори в розглянутому адсорбенті. Гіргіс [206] запропонував трохи інший тип t – кривої, але для одержання даних необхідно використовувати спеціальне рівняння

$$t = 6{,}15 - 2{,}25\ ln\ (ln\ p_0/p) + 10{,}5\ (p/p_0)^4 \qquad (2.38)$$

t – діаграма для непористого, але дуже тонко дисперсного об'ємистого кремнезему показує відхилення від t – кривої стандартного виду. Цей факт, як вважають де Бур і ін. [207], обумовлений адсорбцією речовини поблизу точок контакту дуже невеликих часток кремнезему. Автори запропонували рівняння адсорбції з урахуванням геометрії упакування часток.

Даний метод виявляється корисним для адсорбентів, у яких відсутня капілярна конденсація нижча p/p_o 0,7—0,8. Рівняння можна застосовувати аж до значення $p/p_0 = 0{,}3$. Тернан [208] запропонував теоретичне рівняння для t – кривої, що не вимагає яких–небудь констант для коректування з експериментальними даними. Засноване на положеннях термодинаміки з урахуванням дисперсійних сил по Леннарду–Джонсу, це рівняння встановлює зв'язок між відносним тиском і товщиною плівки в гарній згоді з експериментальними даними.

Трудність методу *t* – кривої полягає в тому, що необхідні дані про кількість адсорбованої речовини в моношарі, тобто треба знати питому поверхню зразка. Таким чином, застосування цього методу слід обмежувати ізотермами за умови, що метод БЕТ дає однозначне положення крапки *B* або ємності моношару. Однак Брунауер [209] відзначив, що питома поверхня мікропористих адсорбентів у звичайних умовах може бути надійно обміряна методом БЕТ. Отже, наявність мікропор не виключає використання *t* –методу.

У роботі [210] опубліковані дані для декількох *t* – кривих, що ставляться до випадку сорбції води на таких поверхнях твердих речовин, для яких були відомі диференціальні теплоти адсорбції. Щоб метод був придатний для даної поверхні, *t* – крива повинна відповідати теплоті адсорбції води на цій поверхні.

В "α_s – методі" Сінга [211] викреслюється залежність α_s від *x*, де $\alpha_s = x/x_s$, *x* – кількість адсорбованого газу і x_s – кількість адсорбованого газу при вибраному значенні відносного тиску (стандартний стан). Як правило, вважається, що α_s рівна 1,0 при $p/p_o = 0{,}4$. Такий відносний тиск обраний тому, що нижче цієї точки утворюється лише моношарове покриття поверхні й відбувається заповнення мікропор, тоді як гістерезисні петлі, що виникають внаслідок заповнення пор, у яких має місце явище капілярної конденсації, спостерігаються при більш високому відносному тиску.

Питома поверхня розраховується з нахилу лінійної ділянки графіка після того, як уже визначений "стандартний нахил" для непористого стандартного порошку з відомим значенням питомої поверхні. Бамбані й ін. [212] провели порівняння цього методу з методом БЕТ для безлічі пористих і непористих кремнеземів. У тому випадку, коли в зразків були відсутні мікропори, спостерігалася чудове згодження в значеннях питомих поверхонь, обумовлених цими двома методами.

Метод Кисельова заснований на термодинамічному розгляді повної адсорбційно–десорбційної петлі гістерезису із залученням явища поверхневого натягу рідкого адсорбата [163, 213, 214]. Однак цей метод корисний тільки для

адсорбентів, що володіють мезопорами, а також змушує проводити вимірювання цілком усієї ізотерми.

У методі Каганера [215] використовується рівняння, яке найбільш застосовується в області низьких відносних тисків p/p_o від 10^{-5} до 10^{-2}:

$$\lg v_a = \lg v_m - D\,(\lg \frac{p_0}{p})^2 \qquad (2.39)$$

де $D = 2{,}3\ kR^2T^2$. Питома поверхня підраховується з величини ємності моношару v_m, яку отримують із графічної залежності адсорбційних даних з використанням відзначеного рівняння при екстраполюванні залежності до значення $\lg p_0/p = 0$.

Метод Френкеля – Хелсі – Хілла [216 – 218] може застосовуватися при високих значеннях відносних тисків, коли товщина адсорбційної плівки становить кілька молекулярних шарів. Ізотерма в цьому випадку може описуватися наступним рівнянням:

$$-\ln \frac{p}{p_0} = \frac{K}{(v/v_m)^s} \qquad (2.40)$$

де показник степеня s визначається по зниженню поверхневих сил зі збільшенням відстані від поверхні. Пірс [219] показав, що для адсорбції азоту дане рівняння виявляється слушним і за межами мономолекулярного шару й що для $p/p_0 > 0{,}3$ ізотерма записується як

$$(\frac{v}{v_m})^{2,75} = \frac{1{,}305}{\lg p_0/p} \qquad (2.41)$$

де v_m – об'єм адсорбованого азоту при моношаровому покритті; v –адсорбований об'єм при тиску p; p_0 – тиск насиченої пари.

Оскільки в цьому випадку молекули азоту адсорбуються на шарі азоту, що лежить нижче,то така адсорбція не залежить від самої підкладки.

Метод безперервного потоку для вимірювання питомої поверхні на сьогоднішній день знайшов широке застосування. Метод заснований на адсорбції азоту або якої–небудь іншої речовини з потоку інертного газу. Нельсен і Еггертсен [220] дали опис методу, а Лі й Стросс [221] підтвердили його можливості. Були введені численні вдосконалення, і в цей час стали доступними компактні комерційні прилади (наприклад, модель приладу фірми Quantachrome

Corp.). Подальші подробиці методу описані в роботі [222]. Суміш відомої сполуки, наприклад, що складається з 20 % N_2 і 80 % Не, пропускається через попередньо очищений зразок адсорбенту при кімнатній температурі й далі через детектор теплопровідності (катарометр). При швидкому охолодженні зразка в рідкому азоті адсорбент поглинає деяку кількість азоту, але потім швидко досягається насичення. Це викликає тимчасове зниження вмісту азоту в потоці, що реєструється у вигляді піка, спрямованого вниз від нульової лінії на стрічці самопису, що безупинно рухається. Коли ж зразок швидко розігрівається до кімнатної температури, то азот десорбується; при цьому на самописі реєструється пік, спрямований вгору від нульової лінії. Одержувані на еталонних зразках адсорбентів з відомою питомою поверхнею (яка визначається звичайним методом БЕТ) площі піків і/або їх висоти служать для проведення каліброваних вимірів. Звичайно розрахунок ведуть по десорбційних піках. Комерційні прилади такого роду, що випускаються, дозволяють заміряти інтегральне значення площі піка й безпосередньо давати в цифровому вигляді величину питомої поверхні зразка.

Газієв, Яновський і Бражніков [223] відзначили, що цей метод не враховує зміни теплоти адсорбції, які відповідають змінам константи с у рівнянні БЕТ. Огляди, присвячені даному методу, з'явилися в 1972 р. [224, 225]. Поммієр, Джуллет і Тейчнер [226] продемонстрували, що цим методом можна визначати дуже невеликі значення питомих поверхонь. Ловелл [227], використовуючи замість азоту криптон, проводив вимірювання питомих поверхонь аж до 0,019 $м^2/г$. Пайн, Сінг і Турк [228] порівнювали цим методом адсорбцію аргону й азоту на гідроксованих поверхнях проб кремнеземів і знайшли величину площадки, яку займає одна молекула аргону, рівної 18,2 $Å^2$. Азот як адсорбат більш кращий при вимірюванні питомих поверхонь мікропористих твердих тіл.

Можуть використовуватися й інші гази й пари, особливо в тих випадках, коли деяке затруднення викликає застосування апаратури охолодження для створення температури рідкого повітря. Так, Кисельов і Камакін [229] для вимірювання питомої поверхні й пористих властивостей адсорбентів

використовували метанол при кімнатній температурі. При відносному тиску p/p_0 = 0,1 питома поверхня виявилася рівною 145а $м^2/г$, де а — кількість адсорбованого метанолу, ммоль/г, або приблизно 4 молекули CH_3OH на 1 $нм^2$. Фуран при 23°С і бутан і ізобутан при 0°С утворювали моношарове покриття, для них були обчислені площадки, що приходяться на одну молекулу в моношарі: 42, 54 і 53 $Å^2$ відповідно [230]. Аміак при температурі кипіння дає моношарове покриття, що змінюються залежно від природи поверхні кремнезему [231]. Моноксид азоту (NO) адсорбувався в температурному інтервалі 181—293 К, що визначалося вимірюванням магнітної сприйнятливості [232]. При p/p_0=0,214 адсорбований бензол утворював моношар на поверхні кремнезему; із цих даних можна було обчислити питому поверхню адсорбенту [233]. Виходячи з основних положень, Кисельов [234] провів обчислення ізотерм адсорбції, обміряних на силікагелях, які відрізнялися по величині питомої поверхні, розмірах пор і ступенях гідроксування поверхні.

Пари води можна використовувати як адсорбат, якщо передбачається, що поверхня кремнезему повністю гідроксована. Для тих проб кремнезему, поверхня яких після відповідної хімічної обробки або дегідратації при термообробці кремнезему вище 300°С ставала частково гідрофобною, вивчення адсорбції води виявляється корисним для визначення тільки ділянок поверхні, що залишилися гідрофільними. Однак для силікагелів і порошків, сформованих у водному середовищі й висушених при помірних температурах, ізотерма адсорбції води дає визначення питомої поверхні кремнезему, що заслуговує довіри. Питома поверхня силікагелів і кремнеземних порошків може визначатися по адсорбції пари води за умови гранично гідроксованого стану поверхні (тобто стану, коли з поверхні видалена фізично адсорбована вода, але ще практично залишаються незачепленими поверхневі сілонольні групи) і відсутності у пробах кремезему мікропор рівних по діаметру з розміром молекули води.

Адсорбція пар води вивчалася, наприклад, Гансом, Бруксом і Бойдом [235] і Кантро, Брунауером і Вайсом [236], які виявили, що питому поверхню

кремнеземів можна обчислювати, використовуючи рівняння БЕТ. Адсорбція вимірялася гравіметричним методом по збільшенню маси проби, що перебуває в ексикаторі у вакуумних умовах, у міру того, як він адсорбував воду протягом 7 діб при 25°С. Джерелом пари води із заданим рівноважним тиском був водний розчин солі, поміщений в окрему колбочку, що перебуває також в ексикаторі. Відносні тиски пари води змінювалися від 0,07 до 0,33 за рахунок використання різних насичених сольових розчинів. При проведенні вимірювань цим методом затрачається багато часу, але для подібних експериментів потрібно тільки простий лабораторний скляний посуд. Белякова, Джигіт і Кисельов [237] досліджували адсорбцію води на силікагелях, структурні характеристики яких змінювалися в широких межах. Вони повідомили, що одна молекула води при моношарному покритті займає площадку рівну 25 $Å^2$.

Адсорбція тетрахлориду вуглецю вимірялася при 28°С за допомогою мікрозважування, причому отримувалась лінійна ділянка на графіку, побудованому в координатах БЕТ. Певне за графіком значення питомої поверхні проби узгоджується зі значенням, знайденим по адсорбції азоту. При цьому не спостерігалося ніякої хімічної взаємодії [238]. Для диоксиду вуглецю, вивченого при температурі —78°С на тому ж самому устаткуванні, яке використовувалося при проведенні адсорбційних змін з азотом при —196°С, були отримані ті ж самі результати в межах 10 % [239].

Застосування методу потоку при пропущенні суміші бутану з диоксидом вуглецю дозволило виконати дослідження, у яких десорбований бутан виймали із суміші, а його об'єм вимірювали після поглинання диоксиду вуглецю в лужному розчині [240].

Адсорбція з розчинів взаємозалежна з величиною питомої поверхні колоїдного кремнезему. Ці й подібні методи можуть використовуватися також і для кремнеземних порошків і силікагелів. У якості адсорбатів беруть органічні сполуки з органічних і водних розчинів, а також застосовуються органічні й неорганічні катіони й іони OH^- з води. Полярні сполуки, що перебувають у

неполярних (вуглеводневих) розчинниках, здатні адсорбуватися на полярних поверхневих групах SiOH. Адсорбція на дегідроксованій силоксановій поверхні ще недостатньо добре зрозуміла. Однак є докази того, що у воді силоксанова поверхня кремнезему проявляє гідрофобні властивості. Вона адсорбує тільки гідрофобні речовини або групи.

Питомі поверхні проб кремнеземів з гідрофільною (гідроксованою) поверхнею вимірялися за допомогою адсорбції нітрофенолу з води або бензолу [241] і фенолу із декану або тетрахлориду вуглецю [242, 243]. Подібна система не повинна містити воду, тому органічні розчинники слід обезводнювати за допомогою молекулярних сит. Фенол можна визначати титруванням бромом або інтерферометрією. Стеаринова кислота адсорбується на кремнеземі з безводного метанолу й визначається по різниці в результатах, обумовлених потенціометричним титруванням лугом. Отримані результати показують, що кожна молекула стеаринової кислоти займає площадку рівну тільки 20,6 $Å^2$ [244].

Іони $Zn(en)_3^{2+}$ адсорбуються на силікагелях і порошках і, згідно даних Унгера й Видри [245], можуть використовуватися для визначення питомих поверхонь порошків кремнезему, що не мають мікропор. Зменшення вмісту цинку в розчині при pH 6—9, обумовлене титруванням, дає можливість вимірювати питому поверхню кремнезему приблизно в межах точності ± 3 %. При моношаровому покритті на 1 $нм^2$ доводиться близько 1,26 молекул, тобто площадка, займана однією адсорбованою молекулою, рівна 79 $Å^2$.

Адсорбція барвників на кремнеземних порошках, яка проводиться з метою оцінки значень питомих поверхонь, відома вже давно, оскільки для її вивчення досить простого колориметричного методу. Ряд дослідників вивчали адсорбцію метиленового блакитного, а також фактори, що впливають на таку адсорбцію [246, 247]. Автори робіт [248, 249] виконали порівняння адсорбції з розчинів ряду катіонних барвників, у тому числі метиленового блакитного й кристалічного фіолетового. Дослідження адсорбції проводилися на різних кремнеземних порошках з розчинів барвників у n–нітрофенолі або у воді, і отримані результати

були скоректовані зі значеннями питомих поверхонь, знайдених методом БЕТ по адсорбції азоту й криптону, а також методом електронної мікроскопії.

Адсорбція катіонних поверхнево–активних речовин (катіонних мил) на кремнеземі вивчалася Тер–Мінасян–Шарага [250] і Бійстербошем [251], які показали, що на поверхні може формуватися або моношар, або подвійний шар ПАР. Подібні складні утворення на поверхні дають і деякі барвники здатні утворювати міцели. Авторам довелося розробити спеціальні умови експерименту для кожного адсорбату для того, щоб усунути можливу поява некоректних результатів. Крім того, на адсорбцію таких іонних різновидів впливає величина pH і вміст домішок алюмосилікат–іонів на кремнеземній поверхні. Метод застосування катіонних барвників і ПАР має свої обмеження: він залежить від швидкості, з якою можуть порівнюватися значення питомих поверхонь при проведенні експериментів на серії кремнеземних порошків того самого типу.

Неіонні барвники, такі, як метиловий червоний, придатні для визначення питомої поверхні проб кременему, що мають гідроксовану поверхню, і в особливості для кремнеземів із частково дегідроксованою або частково органофільною поверхнею. Ловен і Броудж [195] використовували метод Шапіро й Кольтгофа [252], який включав фізичну адсорбцію метилового червоного з бензолу, взятого в якості розчинника, на полярній поверхні кремнезему. У паралельно проведених експериментах здійснювалася реакція між триметилхлорсіланом $(CH_3)_3SiCl$ і сіланольними поверхневими групами після дегідратації кремнезему при підвищених температурах, так що на поверхні утворювалася певна кількість хемосорбованих груп $(CH_3)_3SiO$ залежно від кількості, що залишилася, груп SiOH. Ясно, що для проб кремнезему з повністю гідроксованою поверхнею, які не мають мікропор, значення питомої поверхні може вимірюватися з використанням будь–якого реактиву (див. рис. 2.2). Кожна молекула метилового червоного займає площадку 116 $Å^2$, а кожна група $(CH_3)_3Si$ – 45 $Å^2$.

Страйкер і Матієвич [253] запропонували використовувати мономолекулярну адсорбцію $Hf(OH)_4$ на кремнеземі з нейтрального розчину з метою визначення питомої поверхні, приміняючи в якості міченого атому радіоактивний гафній. Автори роботи [254] повідомили, що спроби повторити даний спосіб виявилися невдалими. Обмін короткими повідомленнями між двома групами авторів не вніс ясності в це питання.

Фенілтрихлорсілан $C_6H_5SiCl_3$ вступає в реакцію з попередньо висушеними силікагелями кількісно; на основі необоротно прореагованого із сілanольними поверхневими групами кількості реагенту можна оцінити питому поверхню. Відзначається, що на 1 нм^2 приходиться 2,16 фенільних групи (або 3,6 мкмоль/м^2) [255].

Титрування кремнезему лугом у сольовому розчині в інтервалі pH 4,5—9,0 являє собою дуже продуктивний, швидкий метод для визначення питомої поверхні гідроксованого кремнезему. Іони OH^- досить малі по своєму розміру, тому вони проникають у такі невеликі пори, які виявляються недоступними навіть молекулам азоту. У тому випадку, коли процес ведеться із силікагелями або порошками, рівновага в кінцевій точці титрування при pH 9 досягається досить повільно. Мефферт і Лангенфельд [256] досліджували процес титрування кремнеземних порошків, застосувавши автоматичний титратор для досягнення кінцевої точки титрування. Абендрот [257] показав необхідність використання висококонцентрованих розчинів солі для того, щоб стало можливим титрування поверхні усередині тонких пор кремнезему.

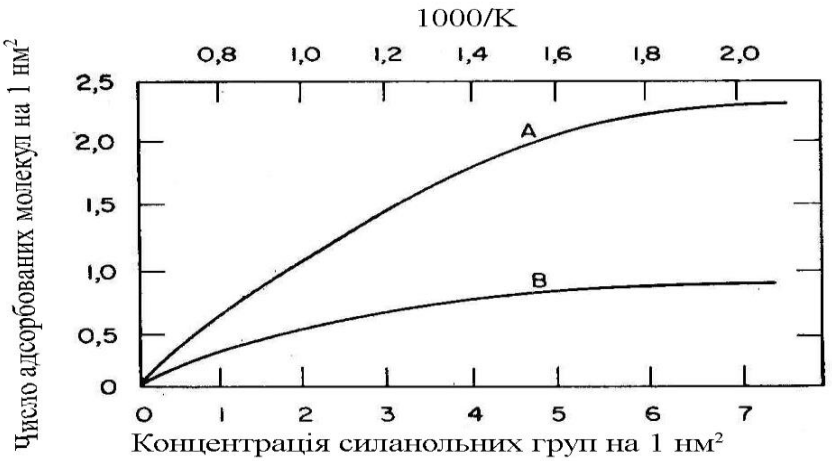


Рис. 2.2. Залежність між поверхневою концентрацією сілanольных груп, температурою дегідратації й адсорбцією.

А — для триметилсилильних груп; В — для молекул

метилового червоного.

Були розроблені хроматографічні методи, у яких використовувалася адсорбція речовин з рідкої фази. Якщо є досить велика кількість проби кремнезему, то їм можна заповнити хроматографічну колонку діаметром 2 мм. Вимірюванням довжини зафарбованої зони в хроматографічній колонці при пропущенні через неї метилового червоного в бензолі можна визначити питому поверхню кремнезему [258]. Хоффман і ін. [259] виміряли адсорбцію спиртів C_1 – C_4 при різних концентраціях їх розчинів у бензолі. З отриманих даних автори розрахували площадки, які займають на поверхні кремнезему фізично адсорбовані молекулами наступних спиртів:

Спирт	Молекулярна площадка, $Å^2$
Метанол	19,9
Етанол	25,5
1–Пропанол	30,2
2–Пропанол	30,8
1–Бутанол	34,4

Пізніше Хоффман і ін., використавши метод, розроблений Френкелем і ін. [260], досліджували рідинну хроматографічну систему CH_3OH—H_2O—кремнезем і визначили питому поверхню взятого кремнезему, яка виявилася в гарній згоді зі значенням питомої поверхні, знайденим методом БЕТ по адсорбції азоту. Автори прийшли до висновку, що використання систем нижчі спирти–бензол дає дослідникам простий метод вимірювання питомої поверхні кремнезему, для якого потрібно мінімум устаткування й не потрібно високе професійне вміння.

В іншому методі вимірювання питомої поверхні проб кремнезему з гідроксованою поверхнею застосовувався в якості адсорбата октадециловий спирт, визначення якого проводилися за допомогою газової хроматографії. Серпінет і ін. [261] використовували цей метод, щоб проконтролювати точність методу потоку, у якому в якості адсорбуючої речовини був взятий азот.

Діелектричні вимірювання. Цей метод використовувався для дослідження адсорбції рідин і пар на кремнеземі. В міру того як бензол проникає в мікропори, його взаємодія з поверхнею змінює хід діелектричної ізотерми кремнезему. Після нагрівання проби кремнезему також спостерігаються зміни в ході ізотерм [262]. У більш ранніх дослідженнях [263] була відзначена відсутність закономірності в нахилі експериментальної кривої, що виражає залежність електричної ємності кремнезему від кількості адсорбованої води. Куросакі [264] виявив, що для відносної вологості нижче 40 % адсорбція води підпорядковується рівнянню БЕТ, але на кривих ємності й діелектричних втрат з'являються розриви, що пояснюється зміною вільного обертального руху адсорбованих молекул на кремнеземній поверхні.

Діелектрична константа для даного типу кремнеземного порошку зв'язується з наявністю поверхневих груп SiOH і, отже, з величиною питомої поверхні. Для пірогенного кремнезему, у якого знижена концентрація сіланольних груп, спостерігається й більш низьке значення діелектричної константи [265].

Термічні ефекти. Результати численних вимірювань теплот адсорбції на пробах кремнезему з відомими значеннями питомих поверхонь були описані в цілому ряді робіт. Однак треба відзначити, що на отримані результати могли впливати багато факторів, крім того, устаткування для проведення подібних досліджень досить складне. Гаркінс і Юра [266] розробили абсолютний метод, у якому проба порошку ізотермічно приводиться в рівновагу з парою води аж до того моменту, коли поверхня кремнезему покриється плівкою води, після чого проба поринає у воду, що перебуває у високочутливому калориметрі. По кількості теплоти, що виділяється при цьому, вираженої в ергах на грам SiO_2, розділеної на повну поверхневу енергію води (118 ерг/см^2), можна визначити питому поверхню кремнезему. Даний метод застосовується тільки для обмеженої кількості типів кремнезему. Теплоти змочування різних порошків, у тому числі порошків кремнезему, також були пов'язані з питомою поверхнею [267].

Одним з ускладнюючих факторів є більш високе значення теплоти адсорбції в дуже тонких мікропорах [268], що правда, його можна використовувати для одержання характеристики пористості кремнеземів з відомими питомими поверхнями. Іншою важливою змінною величиною є ступінь гідратації поверхні кремнезему, що може приводити до трикратної відмінності в показниках для теплот змочування в бензолі або в циклогексані [269].

Теплота змочування у воді, рівна 160 ± 3 ерг/см^2, була визначена для кремнеземів з гідроксованою поверхнею в області питомих поверхонь 8 – 150 м^2/г під час відсутності мікропор. Тейлор і Хоккі [270] повідомили, що це значення залишається постійним у зазначеній області, доводячи тим самим подібність поверхневих властивостей вивчених проб кремнезему. У всіх випадках поверхня кремнезему дегідратувалась при підвищеній температурі в міру спікання при 700—1040°С протягом різних тимчасових інтервалів з метою зниження питомої поверхні. Потім поверхні проб кремнеземів регідроксувались до одержання поверхневої концентрації сіланольних груп, рівної 4,71 ОН–груп/нм^2. Таким чином, принаймні теоретично, питому поверхню кремнезему можна визначати після відповідної підготовки поверхні кремнезему шляхом вимірювання теплоти змочування у воді.

Тиск p, необхідний для того, щоб ртуть входила в пору, пов'язаний з діаметром пори обернено пропорційною залежністю. Отже, об'єм ртуті V, що потрапила в пору при даному тиску, дозволяє виміряти об'єм пори, а виходить, і “довжину” цієї пори. З таких даних може бути обчислена внутрішня поверхня пори. Однак на практиці пори в пробі сильно відрізняються по своїх розмірах, і тому питома поверхня кремнезему визначається інтегралом:

$$S = -\frac{1}{\sigma \cos\theta} \int_{V_0}^{V_{max}} p\, dv \qquad (2.42)$$

де σ і $\boldsymbol{\theta}$ – поверхневий натяг і крайовий кут, утворений ртуттю зі стінкою пори, відповідно; V_0 і V_{max} – об'єми, які займають ртуть при її вдавлюванні в пори під тиском, рівним 1 атм, і під максимальним тиском відповідно. Даний метод,

загалом, може бути використаний, тільки коли питома поверхня S дорівнює менше чим 100 $м^2/г$ [271].

Проникність газу. Опір ущільненого порошку стосовно газового потоку за певних умов може використовуватися для вимірювання розмірів часток або величини питомої поверхні. Методи подібного роду описані Арнеллем [272] і Дерягіним, Фрідляндом і Криловой [273]. Такі методи, імовірно, у цей час рідко використовуються, оскільки став доступним швидкий метод потоку, що включає адсорбцію азоту на кремнеземі.

Концентрація гідроксильних груп. Вимірювання кількості "зв'язаної води" на поверхні кремнезему після того, як поверхня виявляється повністю гідратованою, а проба висушеною у вакуумних умовах при температурі нижче 100°С, прямо дає величину питомої поверхні. Для проб кремнеземів, у яких відсутні мікропори, питома поверхня, обумовлена таким методом, перебуває в згоді зі значенням питомої поверхні, знайденим методом БЕТ по адсорбції азоту. Згідно даним Журавльова й Кисельова [274], у тому випадку, коли поверхнева концентрація ОН–груп вимірялася методом дейтерообміну на більш ніж 40 різних типах аморфного кремнезему , вона відповідала значенню 5,0 ОН–груп /$нм^2$. У випадку мікропористих або так званих лепідоїдальних і гідратованих силікатних кислот вміст ОН–груп визначає "поверхню" у тому розумінні, що він дозволяє враховувати всі атоми силіцію, які не повністю зв'язані через атоми кисню з навколишніми атомами силіцію.

Вивчаючи різні колоїдні й осаджені різновиди кремнезему, Тіварі й ін. [275] виявили, що піки диференціального термічного аналізу (ДТА), площі яких пропорційні числу груп SiOH, які підлягли дегідрації, можуть бути прямо скорегованими з величиною питомої поверхні, обумовленої методом БЕТ. Вміст ОН–груп в розрахунку на одиницю поверхні, обмірюваної методом БЕТ, не залежить від розміру часток або пор, якщо різновиди кремнеземів не містять мікропори .

Розміри агрегатів – часток порошку, гранул гелю

У порошках і гелях первинні частки в остаточному підсумку завжди збираються в утворення, які називаються по–різному: “вторинні частки”, “кластери” або “агреговані частки”. Далі вони будуть згадуватися просто як “агрегати”. Під “первинними частками” будуть в основному прийматися непористі частки, хоча в декількох особливих випадках частки можуть містити мікропори розміром меншим за 5 нм. Первинні частки, зв'язані разом в агрегатах за допомогою силоксанових зв'язків, диспергуються з механічним розривом.

Кремнеземні порошки, що складаються із дискретних непористих часток або гранул, розмір яких перевищує пів мікрона, наприклад порошки, приготовлені помелом масивного шматка кремнезему, виходять за межі розгляду даної книги. Вже були розглянуті дискретні частки кремнезему, поверхня яких покрита більшими органічними катіонами, оксидом алюмінію або хлорид–аніонами. Такі частки можуть бути висушені до порошкоподібного стану, а порошки здатні мимовільно диспергуватися у воді. Також розглядалися дискретні кремнеземні частки, поверхня яких покрита хемосорбованими алкокси– або органосилільними групами, так що отримані з них висушуванням колоїдні порошки можуть мимовільно редеспергуватись в органічних розчинниках.

Наочне представлення про такі надзвичайно малі по розміру первинні частки дає наступне порівняння. Якщо би невелику гранулу типового силікагелю діаметром 1 мм можна було розширити чи збільшити до 50 м, то тоді розмір первинних кремнеземних часток, що утворять гранулу, складав би приблизно 1 мм у діаметрі!

Розмір агрегату може вимірюватися рядом стандартних методів, включаючи просівання. В даний час є сита з розміром отворів аж до декількох мікронів. У деяких типах пірогенного кремнезему, іноді названих “димовий кремнезем” чи “біла сажа”, зв'язки між первинними частками надзвичайно слабкі, і таким чином, агрегати виявляються настільки неміцними, що їхні розміри, вимірювані методом просівання, міняються в міру того, як порошок піддається механічному впливу. З іншого боку, агрегати, отримані з осаджених кремнеземів, і особливо з

висушених кремнеземних гелів, виявляються досить міцно зв'язаними, і тому при просіванні виходять відтворені виміри їхніх розмірів.

Так звані методи змочування можуть використовуватися в тих випадках, коли порошки суспендовані в рідкій фазі, звичайно у воді в присутності ПАР для усунення можливої флокуляції агрегатів. Тоді розміри визначаються шляхом вибору агрегатів із суспензії і вимірювання їх під оптичним мікроскопом.

Придатні різноманітні методи седиментації і відмочування, але вони виявляються важливими лише тільки після стандартизації методу на визначений, заданий тип порошку чи гелю при постійній густині досліджуваних агрегатів. Те ж саме відноситься і до вимірювань проникності потоку повітря чи рідини. Зовнішня поверхня пористих агрегатів, що є непрямою мірою величини агрегату, може бути визначена за допомогою виміру "проникності навколишнього газу під тиском". Газ під тиском пропускають через шар досліджуваного порошку і заміряють швидкість газового потоку і градієнт тиску. У даному випадку може бути використана та ж апаратура, що і для вимірювання питомої поверхні по адсорбції азоту методом потоку (наприклад, прилад Quantasorb, що поставляється фірмою Quantochrome Corporation).

Повна бібліографія по вищенаведених методах аж до 1950 р. зібрана в довідковій літературі [276]. Для дослідницьких цілей найпростішим доступним методом звичайно є вологе чи сухе просівання. Однак Ван ден Хул і Ліклема [277] розглянули важливе питання про взаємозалежність розмірів первинних часток і розмірів агрегатів, а також досліджували різні методи, особливо "негативну" адсорбцію. Цей метод може виявитися практичним для кремнеземних гелів, що мають визначені розміри пор.

"Негативна" адсорбція – досить невизначений вираз, що відноситься до такого явища, коли в суспензії, утвореної частками адсорбенту в розчині, один з компонентів розчину виявляється сконцентрованим більшою мірою, а другий компонент, навпаки, меншою мірою поблизу поверхні адсорбенту на відстані одного–двох молекулярних діаметрів у порівнянні з концентраціями компонентів

в об'ємі рідини. Так, наприклад, у суспензії кремнезему, що має на поверхні негативний заряд, у водному середовищі аніони будуть відчувати відштовхування в безпосередній близькості від поверхні, і особливо поблизу вузьких пор. Ліклема й Ван ден Хул [278] включили метод “негативної” адсорбції в шість методів визначення питомої поверхні кремнезему й інших тонкодисперсних твердих речовин. Так, для кремнеземного порошку з питомою поверхнею 56 $м^2/г$, обмірюваної методом БЕТ, значення питомої поверхні по методу “негативної” адсорбції виявилося рівним 34,5 $м^2/г$.

Характеристики пор

Вимірювання і визначення пористості можливо тільки для таких агрегатів, які механічно досить міцні й на які не будуть мати вплив методи дослідження. Наприклад, одержання характеристик пористості за допомогою вимірювання методом вдавлювання ртуті можливо для звичайних силікагелів, використовуваних у якості каталізаторів, однак структура аерогелів або осаджених кремнеземів повинна при цьому методі зруйнуватися, і отримані результати виявляються безглуздими. З іншого боку, вимірювання розмірів пор шляхом заповнення їх рідким азотом — значно менш руйнуючий спосіб, а аналіз методом малокутового розсіювання рентгенівських променів, мабуть, зовсім не руйнує структуру.

Об'єм літератури по даній темі величезний, особливо з питань, що стосуються використання силікагелів як основних каталізаторів, а також по виниклій недавно проблемі використання кремнезему для набивання хроматографічних колонок. Опублікований ряд вичерпних оглядів, що стосуються питань пористості кремнеземів [158–163]. Унгер [163] представив особливо чіткий і конкретний опис природи пор і їх характеристики стосовно до кремнезему.

Є монографія [279] по пористих структурах, у якій розглянуті також методи вимірювання.

Наступні структурні змінні величини, що характеризують пористість :

1. Питома поверхня (розмірність $м^2/г$). У цю величину входить поняття сумарної поверхні твердої фази. За винятком надзвичайно невеликих агрегатів субмікронного розміру, зовнішня поверхня незначна в порівнянні із площею поверхні стінок пор. Методи вимірювання питомої поверхні обговорювалися в попередньому розділі.

2. Питомий об'єм пор v_p, вимірюваний у мілілітрах на грам, являє собою сумарний об'єм пор, віднесений до грама твердої речовини. Ця величина звичайно визначається за допомогою вимірювання об'єму рідини, необхідної для заповнення власне пор, а не проміжків між агрегатами.

3. Середній діаметр пор d_p (виміряється в ангстремах).

4. Розподіл пор по розмірах, що виражається у вигляді функції розподілу

$$\Delta v_p/\Delta d_p = f(d_p) \qquad (2.43)$$

5. Ступінь, до якого вхід у пори більшого розміру обмежується наявністю пор меншого діаметру (пори, що мають форму “пляшки з вузькими відкритими кінцями” або форму “пузирьок для чорнила”).

Подібні параметри звичайно отримують за допомогою наступних експериментальних методів:

1. Ізотерми адсорбції газів і пар, за допомогою яких кількість адсорбату x_a виміряється як можливо найбільш точно в межах усієї області відносних тисків p/p_o 0 – 1,0.

2. Метод ртутної порометрії – вимірювання об'єму ртуті, яка вдавлюється в пори, залежно від тиску. Пори повинні бути зовсім не змочуваними по відношенню до проникної в них рідини, тому ртуть є єдиною підходящою рідиною, доступною при звичайній температурі.

3. Малокутове розсіювання рентгенівських променів представляю відомості про відстань між поверхнями розділу тверде тіло – газ, тобто дає значення діаметра пор (або діаметра часток).

4. Електронна мікроскопія виявляється корисним методом для підтвердження математичних моделей, висунених при інтерпретації адсорбційних даних і даних по вдавленню ртуті.

5. Проникність газів у деяких випадках виявляється вимірною функцією від середнього розміру пор.

6. Недоступність входження в пори іонів і молекул з відомого розміру може використовуватися при відповідних умовах для виміру розмірів пор .

7. Об'єм рідини, що поглинається, дає можливість виміряти об'єм пор, якщо такі вимірювання проводяться при підходящих контрольованих умовах.

Оскільки адсорбційні характеристики твердих тіл залежать від розмірів пор, то зручно класифікувати пори як субмікро–, мікро–, мезо– (або перехідні) і макропори. Ця термінологія була запропонована, а потім трохи змінена Дубініним [167, 280], який дав наступний розподіл:

Тип пор	Діаметр, Å
Мікро–	Від 10 – 12 до 26 – 38
Мезо–	Від 30 – 32 до 2000 – 4000
Макро–	Понад 2000 – 4000

Розмір часток і упакування

Протягом багатьох років структура силікагелів залишалася предметом дискусій. Структура гелю найчастіше представлялася у вигляді сітки з поперечними зв'язками, складеної з молекулярних “ланцюжків” полісилікатної кислоти, подібно структурі органічних гелів. Однак в 1926 р. Френдліх запропонував, а в 1940 р. Кармен обґрунтував пропозицію розглядати структуру силікагелю такою, яка складається з первинних сферичних часток.

Перше ніж була відкрита можливість готувати однорідні частки кремнезему з діаметром більше 5—10 нм, силікагелі виходили з типів кремнезему, сформованих у результаті підкислення силікату натрію або гідролізу складних силікатних ефірів. Навіть за допомогою електронного мікроскопа було важко розрізнити структуру таких гелів. Однак з розглядів Айлера [159], Кисельова

[160], Висоцького (у роботі [162]) і Унгера [163], безсумнівно, випливає, що силікагелі й кремнеземні порошки спочатку утворюються з “корпускулярних” або “глобулярних” дискретних часток. Шугар і Губа [281] розробили спосіб приготування тонких зрізів з дуже тонкодисперсних структур гелю, що дозволило одержати знімки з 10^5 –кратним збільшенням. Завдяки цьому вдалося розрізнити, що структура в дійсності являла собою подібні волокон нитки, що складаються із ланцюжків глобул. Були виміряні розміри пор і діаметри часток і підраховані значення питомої поверхні й середнього розміру пор, які задовільно узгоджувалися зі значеннями, отриманими по адсорбції азоту. Леонтьєв і Лук'янович [282] при проведенні електронно–мікроскопічних досліджень різних кремнеземів використовували метод вуглецевих реплік, одержуваних зі структур силікагелів.

У даному розділі описується вплив розмірами часток і їх упакуванням на пористість.

Модель типової пори в компактному силікагелі з кубічним упакуванням сферичних часток показана на рис. 2.3. Об'єм пор становить 48 % від загального об'єму. Оскільки 52 % припадає на об'єм самого кремнезему, який має густину 2,2 г/см^3, то питома пористість виявляється рівною 0,42 см^3/г.

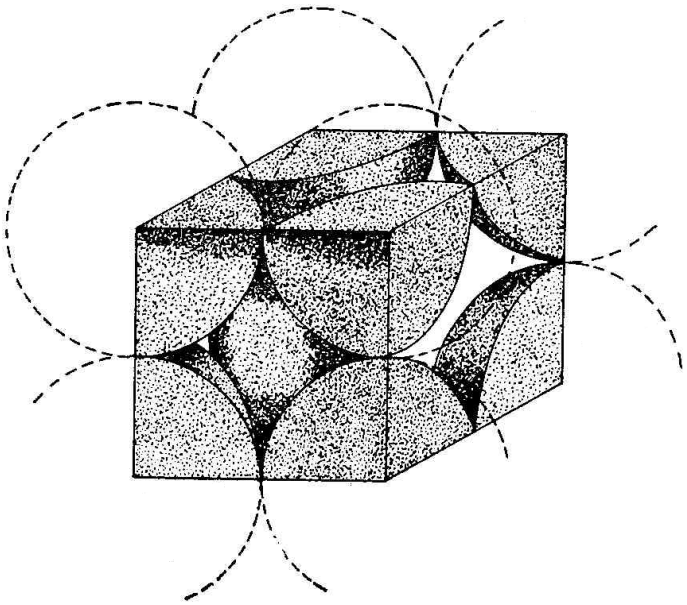
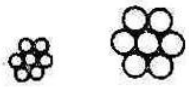
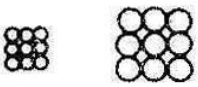
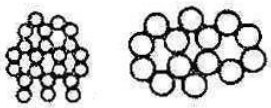
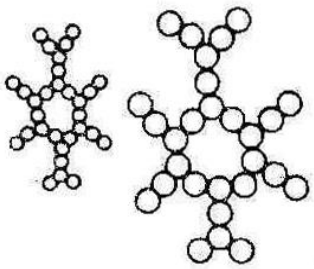
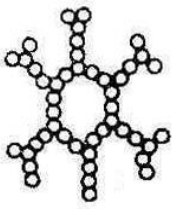


Рис. 2.3 Модель “елементарної пори”, що утворюється у випадку регулярної упаковки сфер при координаційному числі 6.

Ще в 1954 р. Кисельов [283] підрахував значення питомої поверхні, об'ємів пор, розмірів пор, а також координаційне число середньої частки залежно від зміни щільності упакування таких сферичних часток. Як видно з табл. 2.2, якщо геометрія упакування залишається без змін, то діаметр пор зменшується зі зменшенням діаметра часток. З іншого боку, при зміні упакування часток постійного розміру діаметр пор може змінюватися. До того ж два фактора – упакування й розмір часток – можуть змінюватися одночасно таким чином, що діаметр пор зберігається постійним.

Таблиця 2.2

Схеми структур з різною пористістю.

Координаційне число	Об'єм %		Об'єм пор, $см^3/г$
	1	2	
12 	74,5	25,5	0,155
6 	52	48	0,42
3 	5	95	8,6
3-2-3 	1,3	98,7	35
3-2-2-3 	0,83	99,17	54

Розміри первинних часток і координаційне число визначають об’єм пор і їх середній діаметр. В дійсності структури трьохмірні. 1 – об’єм твердої речовини; 2 – об’єм пор.

На основі експериментальних даних вважається, що всі гелі й осаджені кремнеземи мають тенденцію стискуватися під дією сил поверхневого натягу води, що визначають усадку в міру того, як вода видаляється при висушуванні з пор. Якщо не приймати спеціальних запобіжний заходів, щоб зміцнити структуру й понизити вплив сил поверхневого натягу, то вологий осад, що утворювався, або гель, виявляється сильно ущільненим до приблизно того самого координаційного числа рівного 5 – 6. У цьому випадку діаметр пор пропорційний розміру часток і змінюється обернено пропорційно величині питомої поверхні. Унгер [163] дає наступний взаємозв'язок діаметра пор за даними Дубініна й питомої поверхні:

Тип пор	Діаметр пор, Å	Питома поверхня, $м^2/г$
Мікро–	<20	>50
Мезо–	20 – 2000	500 – 10
Макро–	>2000	<10

Однак такий зв'язок не завжди існує; так, у деяких пухких аерогелях, що мають дуже низьку густину, можуть бути й пори великого діаметра, і високі значення питомої поверхні.

Взаємозв'язок розмірів часток і їх упакування з характеристиками пор розглядалася на прикладах декількох моделей. Масон [284] розглянув довільне упакування сфер, оскільки в силікагелях упакування, звичайно, не є регулярною (за винятком опала). Він розглядав пору у вигляді тетраедричного вузла, у якому центри сусідніх сфер з'єднані, хоча при цьому сфери не обов'язково доторкаються один одного. Пори, отже, визначаються координатами центрів сфер. Властивості таких пор оцінювалися на ЕОМ по складеній програмі. Згідно з Масоном, довільне упакування сфер дає об'ємну густину, рівну 0,63, що виявляється приблизно середнім значенням між значенням 0,52, характерним для відкритого

(кубічного) упакування, і значенням 0,72 для закритого (гексагонального) упакування.

Упакування часток вивчалося експериментально, починаючи з дуже тонкодисперсних кремнеземних порошків, що складаються із однорідних по розміру часток, що й перебувають у пухкому стані з низьким значенням об'ємної густини, коли кожна одинична частка стосується тільки лише двох, трьох або чотирьох сусідніх часток. Коли ж така система механічно спресовується, то число контактів між частками стає усе більше й більше.

Були підраховані [285] адсорбційні характеристики й геометрія упакованих сферичних часток. Використовуючи координаційні числа 4, 6 і 8, автори цієї роботи вивели рівняння для підрахунку кількості речовини, адсорбованого при різних значеннях відносних тисків.

Евері й Рамзай [286] також підрахували характеристики різних способів упакування однорідних по розміру сфер, представлені в табл. 2.3. Хоча в дійсності в гелях, імовірно, відсутня подібна регулярність упакування, проте з даних по пористості гелю можна оцінити значення координаційного числа n. Якщо середній діаметр часток відомий, то по густині гелю можна приблизно підрахувати діаметр пор. При цьому заздалегідь передбачається, що всі первинні частки в гелі однорідні по розміру, і це в загальному виявляється слушним, якщо тільки не приймаються особливі умови, що дозволяють мати в системі частки двох розмірів.

Мейсснер, Міхаельс і Кайзер [287] розглянули інші розташування упакувань при значеннях частки ф, що доводиться на тверду фазу ([1 – ф] – частка, що відноситься до пористості), підрахованої для різних координаційних чисел. Автори посилалися на раніше виконані роботи Хіша й Лавеса [288] і Манегольда, Хоффмана й Соффа [289] із приблизно таким же загальним підходом. Мейсснер запропонував загальне рівняння:

$$n = 2 \exp (2{,}4\ ф) \qquad (2.44)$$

для якого були підраховані деякі величини, представлені на мал. 2.4. При цьому частка об'ємної пористості приймається рівною 1 – ф.

Щоб більш точно змоделювати дійсні структури гелів, доцільно провести дослідження щільно, але довільно упакованих сфер. Скотт [290] повідомляє, що при пухкім довільнім упакуванні однорідних сфер значення об'ємної густини рівне 0,60, тоді як при щільному довільному упакуванню виходить значення 0,64. Ці результати обговорювалися Берналом, Масоном і Найтом [291, 292]. Дія довільного упакуванням сфер на капілярні властивості системи була описано Масоном [284].

Таблиця 2.3.

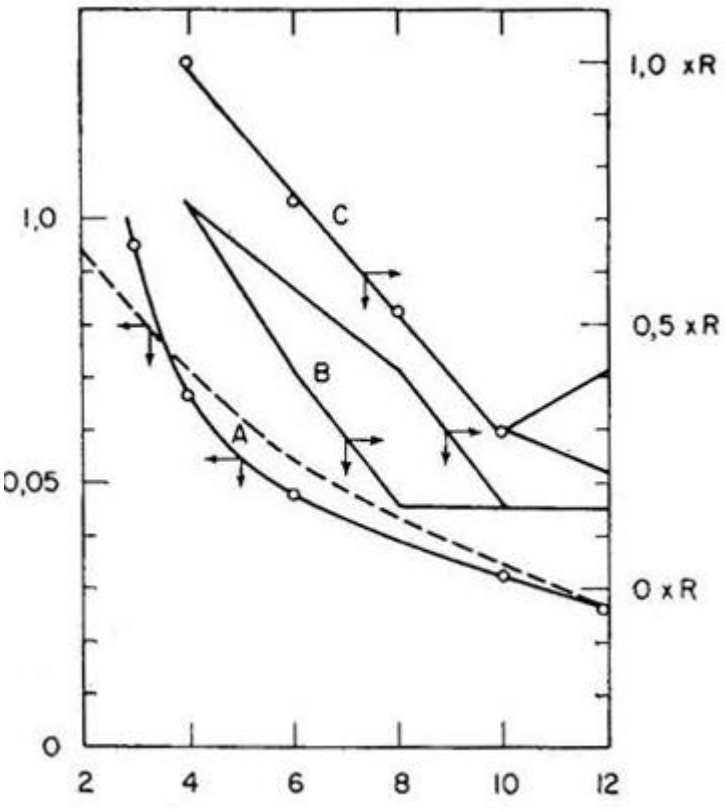
Характеристики геометричних тіл, одержуваних з упакованих сфер радіусом *R* по даних [286]

Тип упаковки	Координацій–не число	Пористість $см^3$ пор на $см^3$ тіла	Удавана густина тіла, $г/см^3$	Радіус вписаної в порожнину сфери	Радіус вписаної в горловину окруж–ності
Гексагональна (щільна)	12	0,260	1,63	0,225 R 0,414 R	0,155 R
Тетрагональна (центрована)	10	0,302	1,54	0,291 R	0,265 R 0,155 R
Гексагональна (проста)	8	0,395	1,33	0,527 R	0,414 R 0,155 R
Кубічна (проста)	6	0,476	1,15	0,732 R	0,414 R
Тетрагональна	4	0,666	0,73	1,00 R	0,732 R

Приймається, що дійсна густина самих кремнеземних сфер рівна 2,2 $г/см^3$.

Об’ємна пористість,

$см^3/см^3$ Радіус пор



Координаційне число

Рис. 2.4. Залежність об'ємної пористості й радіуса пор від координаційного числа сферичних часток, сформованих у тривимірну сітку подібну сітці гелю.

А – об'ємна пористість (тобто об'єм пор, віднесений до одиниці об'єму твердої речовини, $см^3/см^3$); *В* – радіус пор у горловинах; С – радіус пор у порожнинах залежно від зміни координаційного числа сферичних часток, R – радіус частки. Штрихова лінія проведена на основі рівняння Мейсснера, Міхаельса й Кайзера [287].

2.4.3. Природні силікагелі

Теорія формування й структури силікагелів, що утворюються в результаті полімеризації силікатних кислот, була наведена, а аналогічні питання, пов'язані з готуванням гелів із золів, що містять дискретні колоїдні частки, теж розглядалися. Характеристики силікагелів були дані в попередньому розділі. Тут же будуть описані методи приготування силікагелів і мінливі технологічні режими, які впливають на властивості одержуваних силікагелів, а також визначають їхнє використання.

Походження й історія силікагелів освітлені в ряді оглядів, опублікованих протягом минулого півстоліття, починаючи з роботи Волфа й Преторіуса, що опублікувалась в 1928 р., [293]. Вейл узагальнив питання історії, виробництва й

використання комерційних силікагелів в 1952 р. [294]. Теорія структури гелю, утвореної із часток, і поведінка таких систем описані Айлером в 1955 р. [159]. Огляд Неймарка охоплював головним чином роботи радянських авторів, що опублікувались до 1953 р. [295]. Приблизно в ті ж роки був опублікований огляд Ромоса й Вега [296].

Через два десятиліття з'явилася нова серія оглядів. Кисельов розглянув структуру й поведінку силікагелів у процесі висушування [297]. Кондо [298] в 1972 р. представив оглядову роботу з хімічних і фізичних властивостей силікагелів. Огляд Неймарка й Шейнфайн [299], у якому задіваються аналогічні питання, з'явився в СРСР в 1973 р. До того ж у цей час побачив світло один з оглядів Барбі [165], який найбільш повно охоплював дану тему.

Починаючи з 1970 р. активність у проведенні дослідницьких робіт і ріст публікацій стимулювалися всезростаючою необхідністю одержання гелів з особливою структурою для застосування в хроматографічних колонках, досить необхідних при проведенні хімічних аналізів і контролюванні технологічних процесів.

Гелі, одержані з колоїдного кремнезему, поряд з гелями, сформованими із силікату натрію й інших речовин, розглядаються нижче разом з питаннями, що відносяться до факторів, що регулюють характеристики гелів.

2.4.4. Природні кремнеземні порошки

В деяких випадках кремнеземні порошки мають досить високе значення питомої поверхні й принаймні деякі їхні фракції можуть мати розміри колоїдних часток. Нижче згадується кілька прикладів.

Кварцове скло, одержане плавленням високоякісного кварцового піску, розмелюється на кульовому млині до утворення тонкодисперсного порошку марки GP–31, у якому розмір 99 % усіх часток менший 30 мкм, а 21 % з них менший 1 мкм. З найбільш тонких фракцій такого порошку, мабуть, можна було б приготувати золь колоїдного аморфного кремнезему [300]. Подібний порошок, що

використовується як наповнювач епоксидної смоли, викликає помітне зменшення її термічного розширення.

Частки кварцу колоїдних розмірів можуть бути отримані з південноіллінойського (США) трепелу, що представляє собою тонкозернисту осадову кременисту породу [301]. Порода представляється “аморфною” у тому розумінні, що частки не мають характерних для кристалів кутових гранованих форм. Мікрокристалічні частки мають середні розміри 1—10 мкм і, мабуть, мають походження від кістяків морських організмів. Завдяки низькій вартості такий кремнезем широко використовується як наповнювач [302].

Аморфний, тонкодисперсний кремнезем, що нагадує аерогель по деяких характеристиках, зустрічається в Японії. Він сформувався під впливом природного розчину H_2SO_4 на силікати вулканічного походження. Аморфний характер цього кремнезему підтверджується відсутністю типового малюнка при дослідженні методом дифракції рентгенівських променів, високим значенням питомої поверхні й, напослідок, характерною розчинністю в 2 н. розчині NaOH при 100°C [303].

Діатомова земля, або діатоміт, являє собою форму тонкодисперсного кремнезему , що зустрічається в природі, який має велике практичне значення в промисловості завдяки питомій поверхні й розміру часток, що наближаються до відповідних величин для кремнеземів у колоїдному стані. Комерційні продукти з діатоміту містять частки діаметром у пару мікрон, але вони мають характеристичну тонкопористу структуру кістяка, яка дозволяє одержати питому поверхню близько 20 $м^2/г$ [304]. Вміст кремнезему в такому матеріалі доходить до 94 %. Кремнезем складається з кістякових “раковин” – оболонок великої кількості мікроскопічних водних одноклітинних водоростей, що нагадують диск або овал за формою. Ці водорості, відомі як діатомеї, звичайно складаються з одноклітинних кліток, оточених двома стулками, кожна з яких наполовину закриває клітку й складається із прозорого кремнезему товщиною приблизно в одну десятитисячну міліметра. Такі стулки мають тонку структуру з порожнин і перегородок, що

розділяють їх, що нагадують мережива, які відрізняються надзвичайною красою й складністю візерунка. У живих організмах і у відкладеннях, що недавно утворилися, кремнезем виявляється аморфним, але оскільки вік більшої частини природних відкладань діатомової землі становить мільйони років, то кремнезем стає в ній мікрокристалічним.

Дуже тонкодисперсний аморфний кремнезем, що містить невелику кількість вуглецю, може бути отриманий прожарюванням рисової лушпайки при контрольованих умовах. Повідомляється, що такий кремнезем виявляється гарним армованим наповнювачем для гуми, конкурентоспроможним з термічними вуглецевими чорними сажами [305].

Є висококремнеземний, що піддався змінам продукт, що складається з вулканічного попелу, який виявляється на стільки реакційноздатним стосовно вапна, що утворює основний компонент цементу, що використовувався ще із часів Римської імперії. Айлер провів дослідження проби такого продукту, взятого зі справжнього вулканічного відкладу в Поццуолі, біля Неаполя (Італія), і виявив, що продукт являє собою дуже тонкодисперсний, аморфний кремнеземний порошок з величиною питомої поверхні більш 100 $м^2/г$. Цей природний кремнезем обговорювався у зв'язку з розглядом питання про використання колоїдного кремнезему в цементах.

Очевидно, більшість аморфних форм кремнезему, що утворюються в природних умовах, протягом мільйона років кристалізуються до мікрокристалічного кварцу й, таким чином, стають набагато менш розчинними й менш реакційноздатними.

2.4.5. Мікрокристалічні гідратовані типи кремнезему

Порошки такого типу незмінно приготовлялись із кристалогідратів солей металів, здебільшого із солей лужних металів або комплексних солей, за допомогою видалення катіонів кислотою. До цих пір такі типи кремнезему рідко досліджувалися й не представляють практичного інтересу.

Після дегідратації подібні кристали стають субмікропористими, так що в них проникає вода й невеликі по розміру іони. Вони мають шарувату структуру, яка в деяких типах кремнезему здатна розширюватися й стискуватися в процесі іонного обміну або в процесі гідратації й дегідратації, що нагадує аналогічні ефекти, що спостерігаються в глинистих шаруватих мінералах. Таким чином, шаруваті структури відрізняються від цеолітоподібних структур алюмосилікатів, що мають тверду, тривимірну решітку.

2.4.6. Гідрофобні та органофільні кремнеземи

Розгляд даного питання обмежується порошками кремнезему, які зазнають поверхневому модифікуванню в результаті утворення хемосорбованих молекул, що глибоко змінює адсорбційні характеристики або здатність до диспергуванню кремнеземних часток у рідких системах.

Інтерес, що проявляється до гідрофобних, органофільним дисперсним кремнеземам приблизно із середини цього сторіччя, був стимульований декількома очевидними практичними потребами:

1. Необхідністю використання армованого наповнювача не чорного кольору для каучуку, що йде на виготовлення гумових покришок з бічною поверхнею білого кольору;

2. Розробкою згущувачів масла для приготування консистентних змазок, що перевершують по своїх властивостях такі широко використовувані присадки, як кальцієві мила;

3. Створенням ефективних армуючих наповнювачів для силіконового каучуку, який у той час розроблявся.

Більше того, цілий ряд використовуваних у цей час способів приготування тонкодисперсних проб кремнезему в той період перебували в стадії розробки й одночасно вивчалися питання модифікування поверхні кремнезему.

По різних причинах випуск деяких з таких гідрофобних типів кремнезему в цей час припинений, інші ще проводяться, а також створені нові типи. Однак, у міру того як вартість вуглеводнів і одержаних вуглецевих чорних саж зростає, в

остаточному підсумку може відновитися інтерес до гідрофобного кремнезему, здатного частково, якщо не повністю, замінити у великотоннажному виробництві чорну газову сажу, що застосовується в цей час як істотний компонент у гумових покришках. Проведені в минулому дослідження обмежувалися лише модифікуванням поверхні кремнезему органічними сполуками, але не торкалися проблем розмірів часток, ступеня формування сітки, складеної із цих часток, і оптимального значення коалесценції, необхідного для зміцнення системи при використанні подібного кремнезему. Крім того, цілком імовірно, що для кожного певного виду еластомеру потрібний індивідуальний ступінь покриття поверхні й оптимальний тип поверхневих органічних груп.

Найбільше поширення одержали п'ять типів поверхонь кремнезему, модифікованих такими способами:

1) адсорбованими органічними катіонами або полікатіонами;

2) адсорбованими багатозарядними іонами металів із приєднаними органічними кислотними групами (металічні мила);

3) етерефікованими спиртами, що утворюють із поверхневими сіланольними групами покриття, що має групи SiOR;

4) полімерними органічними покриттями різних типів;

5) поверхневими групами $Si–O–SiR_3$ або подібними багаторазово зв'язаними групами $(SiO)_2SiR_2$, які утворюються при реакції поверхневих сіланольних груп із силіційорганічними проміжними сполуками.

Тільки останній тип поверхневої модифікації, як виявилося, знайшов найбільш широке застосування, імовірно, внаслідок простоти використання й стабільності модифікованої поверхні, що утворюється. Однак має сенс розглянути всі типи таких модифікованих поверхонь.

Поверхні з адсорбованими органічними катіонами

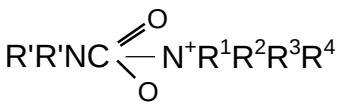
Адсорбція на поверхні кремнезему органічних катіонів, таких, як заміщені амонієві іони з довгими ланцюгами, застосовується при відділенні кремнезему методом флотації від руд [306]. Наприклад, у випадку коли хлоргідрат

додециламіну додається до суспензій тонко розмеленого вапняку, що містить кремнезем, додециламонієві іони утворять адсорбований шар на кремнеземі. Завдяки цьому кремнезем стає гідрофобним і підлягає флотації при барботуванні повітря через суміш.

Органічні катіони з довгими ланцюгами задовільняють усі вимоги, необхідні для виникнення сильної адсорбції. Полярна кінцева група молекули заряджена позитивно, тому в нейтральному чи в лужному розчині вона притягається до негативно зарядженої поверхні кремнезему й одночасно гідрофобні вуглеводневі ланцюги молекули прагнуть звільнитися від води і приєднатися один до одного, формуючи адсорбований моношар. На підставі цього загального принципу були запатентовані численні практичні способи. Так, поліаніони поліетилену, змішані з органічними довголанцюговими кислотами, утворять сполуки, у яких реалізується відзначений принцип [307]. Айлер [308] одержав патент на тонкодисперсний кремнезем покритий азотвмісними органічними сполуками, наприклад довголанцюговими амінами і четвертинними амонієвими сполуками.

При застосуванні тонкодисперсного кремнезему в якості загущувача олії при приготуванні консистентного змащення додавання довголанцюгового аміну [309] чи четвертинних амонієвих катіонів [310, 311] поліпшує стабільність системи в присутності води.

Катіон солі четвертинної амонієвої основи з довгим ланцюгом, що розчинна в олії, може використовуватися для збереження органофільності і гідрофобності кремнезему при його здрібнюванні в масляному середовищі в процесі приготування консистентного змащення. Було повідомлено [312] про використання солі карбамінової кислоти



(2.45)

де R з різними індексами – атом водню й вуглеводневі групи, що мають від 1 до 16 атомів вуглецю, причому принаймні одна з таких груп R, що приєднана до атома азоту, має довгий ланцюг. Немає сумніву, що існує безліч комбінацій іоновмісних

амонієвих солей з довгими ланцюгами, що могли б бути використані для утворення гідрофобних покрить на поверхні кремнезему. Однак подібні системи мають два недоліки. Насамперед молекулярна маса сполуки такого типу виявляється занадто великою у випадку тонкодисперсних проб кремнезему з величиною питомої поверхні 200 – 300 $м^2$/г. Тому продукт, що модифікує поверхню кремнезему, має дуже високий вміст відносно дорогої органічної речовини. Остання, крім того, термічно не завжди стійка. Застосування подібного способу для перетворення поверхні кремнеземів у гідрофобний стан, очевидно, залишиться обмеженим.

2.4.7. Етерифікація поверхні кремнеземів

У класі гідрофобних силікагелів і кремнеземних порошків, заявленому в патенті Айлера [313], передбачається хімічне приєднання мономолекулярного шару з первинних або вторинних алкоксігруп, що містять від 2 до 18 атомів вуглецю, до поверхні кремнезему. Оскільки така поверхня виявляється покритою групами Si—OR, аналогічними по своїх зв'язках складним силікатним ефірам, те одержані продукти одержали назву “естерсили”. Більшість завершених покриттів наноситься шляхом нагрівання кремнезему разом зі спиртом під час відсутності надлишкової вологи протягом 1 год при 190°С для первинних спиртів або ж при температурі аж до 275°С для вторинних спиртів. Для часткових покриттів кремнезему виявляються цілком ефективними набагато більш прості способи обробки. Структура самого кремнезему залишається незмінною при етерифікації поверхні, але кінцевий продукт стає органофільним і гідрофобним. Коли проба естерсилу нагрівається в атмосфері кисню при 500°С із метою видалення покриття, потім повторно зволожується шляхом занурення у воду й знову висушується, то кремнезем, що виходить у такому випадку, неможливо відрізнити від вихідного матеріалу.

Для спиртів з нормальним нерозгалуженим ланцюгом, таких, наприклад, як н–бутиловый спирт, потрібно приблизно три ефірні групи, щоб покрити площу в 1 $нм^2$. Це відповідає площі 30—35 $Å^2$, яку займає кожна бутилова група. Групи OR

хімічно зв'язані й не можуть десорбуватися в умовах високого вакууму при 150°С. Повне завершення покриття поверхні підтверджується тим, що одержаний продукт не адсорбує барвник метиловий червоний з розчину бензолу, тоді як вихідний гідрофільний кремнезем із сілanольною поверхнею адсорбує мономолекулярний шар такого барвника. Естерсили приготовлялись із різних кремнеземистих матеріалів, включаючи аерогелі, тонкодисперсні порошки й тонкодисперсні або волокнисті силікатні мінерали після їхньої обробки кислотою.

Особливий вид естерсилу, найбільш перспективний для практичного використання, приготовлявся із золю кремнезему із частками розміром ~8 нм шляхом наступного драглінням золю при pH 5,5, зміцнення структури отриманого гелю нагріванням при pH 5,5 і повторного зміцнення структури гелю або додатковим нагріванням, або осадженням деякої кількості кремнезему. Після цього кремнезем переводять у середовище н–бутилового спирту за допомогою азеотропної дистиляції доти, поки вся вода не буде вилучена. Наступне нагрівання проводиться в автоклаві для завершення процесу етерифікації поверхні, щоб поверхня кремнезему виявилася повністю покритою бутоксігрупами й зовні не залишалось ні однієї групи SiOH. Такий висушений продукт являв собою надзвичайно легкий, з низькою уявною густиною порошок, подібний аерогелю, за винятком того, що був повністю гідрофобним і органофільним, мав величину питомої поверхні в інтервалі 275—325 $м^2/г$ і мав здатність повністю диспергуватися в силіційорганічних еластомерах, маслах, фарбах і т.д. Беллард і ін. [314] описали цей спосіб модифікування з деякими подробицями. Усадка такого гелю запобігалась за допомогою нагрівання суміші води й н–бутилового спирту вище критичної температури розчинення й наступним випарюванням, коли відбувається фракційний відгін води [315].

Частково гідрофобний і органофільний кремнезем можна приготувати дуже просто шляхом використання методу, запатентованого Гобелем [316]. Тонкодисперсний кремнеземний порошок дегідратувався, а його поверхня дегідроксувалась до оптимального ступеня шляхом нагрівання кремнезему

протягом 1,5 год на повітрі при 470—530°С. Питома поверхня, обміряна методом БЕТ, склала 297 $м^2$/г, але остаточно величина питомої гідроксованої поверхні цієї ж проби виявилася рівною тільки 184 $м^2$/г. Коли такий порошок охолоджували, а потім повторно розріджували при 118°С у бутиловому спирті при атмосферному тиску або навіть просто піддавали його дії парів бутанолу в закритому об'ємі протягом тижня, то відбувалася етерифікація порошку, і його поверхня приблизно наполовину покривалася приєднаними бутоксігрупами.

На повністю етерефікованій поверхні н–бутоксігрупи виявляються досить стійкими. Наприклад, проби подібного порошку, які закопувалися в землю й перебували там протягом року, залишалися після цього ще сухими й порошили, навіть якщо перебували під дощем. У якості загущуача консистентного мастила, використовуваного в гірничодобувнім устаткуванні, такий продукт виявив дуже високу стійкість проти деструкції при впливі води. Однак при тривалому витримуванні у воді при високій температурі естерсильне покриття не може конкурувати з покриттям з метилсилильних груп, оскільки останнє не піддане гідролізу.

Був вивчений цілий ряд груп складних ефірів. Є багато груп загального типу SiOR, де R може:

а) являти собою нітро-, хлор- або алкоксіалкіл [317];

б) містити заміщені кислоти, такі, як меркапто-, феноло-, фосфо- або карбамінові кислоти [318];

в) містити фторвуглецеві групи, наприклад, $OCH_2(CF_2)_nX$, де X — атом H або F і n 1—17 [319];

г) являти собою групи ORN^+ і ORS^+, де N і S входять до складу "онієвих" іонів;

д) входити до складу групи OROH, причому в цьому випадку R – це двохатомна вуглеводнева група, така наприклад як гліколь [320], ненасичена група [321] або аміногрупа [322].

Броудж виявив, що найбільш за все на поверхні може розташовуватися метоксігруп у порівнянні з якими–небудь іншими типами груп (аж до 5,8 метоксігрупа/нм^2) у процесі проведення модифікування при досить високих температурі й тиску і у безводних умовах з метою одержання гідрофобної поверхні [324]. Згодом естерсили з метоксігрупами привернули увагу ряд дослідників. Так, Чортовий і ін. [325] у якості етерифікуючого реагенту використовували діазометан. Баверез і Бастік [326] виявили, що в тому випадку, коли поверхня кремнезему була спочатку частково дегідроксована при високій температурі, метиловий спирт CH_3OH вступав у реакцію як із групами SiOH, що залишилися на поверхні, так і, очевидно, розкривав поверхневі груп SiOSi [326].

Кітахара й Асано [327] досліджували систему кремнезем–метиловий спирт у широкій області аж до високих температур і тисків і виявили, що на етерифікованій поверхні втримується до 5 метокси–груп/нм^2. Вони також виконали аналогічні дослідження з вищими спиртами.

Етерефікована поверхня у випадку пірогенного кремнезему можна отримати шляхом його обробки в парах $(C_4H_9O)_4Si$ при температурі аж до 300°С, але без контакту з повітрям з додаванням деякої кількості сухого аміаку як каталізатора [328].

У методі, що раніше застосовувався для гідрофобізації поверхні кремнезему, потрібно було змішувати метилсиліконат натрію із силікатом натрію перед проведенням підкислення [329]. Слинякова й Курінна [330] приготували силікагелі з різними відносними кількостями поверхневих груп CH_2=CH – Si і вивчили адсорбційні властивості таких проб. Силіконове масло може адсорбуватися на поверхні кремнезему й вступати з нею в реакцію з виділенням тепла [331, 332]. Моношарове покриття, що складається з метилсилильних груп, наносилося на тонкодисперсний кремнезем за допомогою реакції з кулею $(CH_3)_2SiCl_2$ [333] або з аміносіланами [334]. Аерогелі з покриттям із силіційорганічних проміжних сполук виявляються гідрофобними й не дають осідки при зануренні зразків у воду й наступному висушуванні, але осідка

з'являється коли зразки поринають у спирт, і останній змочує пори [335]. Покриття із силіційорганічного полімеру може наноситися на кремнезем [336, 337]. Гідрофобне покриття може бути нанесене на кремнезем у водній суспензії за допомогою проведення реакції зі $CH_3Si(OH)_3$, який одержують зі складного етилового ефіру або із солі натрію [338]. Силіконове консистентне мастило приготовлялось заміщенням води в силікагелі на здатний змішуватися з водою розчинник, а потім заміщенням розчинника на диметилсилоксановий різновид силіконового масла [339].

Описуються багато способів, що використовуються для гідрофобізації пірогенних кремнеземів за допомогою їхньої обробки парами силіційорганічних сполук. Як досить давно вже показав Кістлер [340] на прикладі обробки аерогелів, алкілхлорсілани в суміші з аміаком вступають у реакцію з поверхневими групами SiOH. Однак при проведенні такої реакції, очевидно, у продукті зберігаються залишкова кількість хлоридів [340]. У запропонованих більш пізніше патентах використовуються методи нанесення гідрофобних покриттів, у яких не містяться небажані залишкові речовини. Пірогенний кремнезем можна гідрофобізувати шляхом його обробки силазаном, таким, наприклад, як $R_3SiNH(SiR_2NH)_nSiR_3$, де R – алкільна група із числом вуглецевих атомів від C1 до C6 і n = 0—3. Фактично, як правило, використовується гексаметилдисилазан $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ [532, 533]. При його реакції із групами SiOH на поверхні утворюються групи $SiOSi(CH_3)_3$ і аміак NH_3. Така реакція протікає повністю, тобто аж до стану, поки вся поверхня кремнезему не покриється зазначеними групами протягом декількох хвилин при кімнатній температурі [341].

За іншим методом проводиться реакція між поверхнею кремнезему й $HSiCl_3$, а потім реакція поверхневих груп SiH, що утворювалися, з етиленом або бутадієном, які приєднуються своїми алкільними групами до поверхні [342].

Буеч і Олівер [343] витримували в контакті з парами сілану, що викликає органофілізацію кремнеземної поверхні, свіжоприготовлений кремнезем в області температур 150 – 500°C у міру того, як такий зразок зазнавав охолодження [343].

Обробка кремнезему парами $(CH_3)_3SiO(CH_3)$ і родинними сполуками з додаванням 1% каталізатора амінного типу, такого, як бутиламін, може проводитися в замкненому контейнері протягом двох тижнів при кімнатній температурі, для того щоб одержати поверхневе покриття гарної якості. Одержаний модифікований кремнезем знаходить застосування в полісилоксанових еластомерах у якості армуючого наповнювача [344].

Унгер, Берг і Галлей [538] вивчали термічну стабільність моношарового покриття $C_6H_5Si\equiv$ на кремнеземі. При реакції зі $C_6H_5 - SiCl_3$ на поверхні утворюються групи $C_6H_5Si(Cl)=$, а потім Cl видаляється в результаті гідролізу. Розмір пор кремнезему може оцінюватися за допомогою вимірювання ступеня, до якого пори меншого розміру закупорюються таким реагентом. Велика кількість подібних реакцій модифікування кремнеземних поверхонь була виконана у зв'язку з необхідністю одержання набивочного матеріалу для хроматографічних стовпчиків, що відіграє роль адсорбентів і носіїв. Ці питання розглядаються нижче.

Кремнеземи, що несуть на поверхні органічні групи, мають властивості, що зовсім відрізняються від властивостей немодифікованих кремнеземів. Бурвелл [345] розглянув у своєму огляді дослідження, в яких отримувались покриття поверхні кремнезему різними типами органічних груп, наприклад аміногрупами, здатними у свою чергу адсорбувати атоми міді за рахунок утворення координаційному зв'язку, а також адсорбувати SiO_2 і CO_2, як це можна було передбачити для випадку поверхні, покритої аміногрупами, що має основний характер. Різноманітний набір інших типів органічних груп, здатних приєднуватися до атомів силіцію на поверхні через вуглецеві ланцюги. Групи в сполуках, здатні викликати каталітичний вплив у випадку однорідного розчину, зберігають свій каталітичний ефект коли ці групи втримуються на кремнеземній поверхні й розташовуються на ній так, що вони спрямовані назовні від поверхні: “Поверхня кремнезему являє собою подобу зручної дошки, утиканої гвоздиками, до яких може бути приєднаний цілий ряд різних груп, що виявляється дуже

корисним при перетворенні гомогенних каталізаторів у гетерогенні і при приготуванні нових типів каталізаторів" (Бурвелл).

2.5. Кремнійорганічні сполуки

2.5.1.Основні етапи розвитку хімії кремнійорганічних сполук

Серед численних сполук силіцію з різними хімічними елементами особливе місце займають силіційорганичні сполуки. До них відносяться органічні сполуки, у яких один чи кілька атомів вуглецю заміщені атомами силіцію [459]. Однак серед силіційорганічних зустрічаються цілі класи речовин, що не мають собі подібних серед органічних сполук.

Вивчення хімії сполук силіцію почалося з 1824 р., коли був синтезований чотирьоххлористий силіцій [460]. Відкриття силіційорганічних сполук відноситься до 1844 р. — до моменту одержання ефірів силікатної кислоти з чотирьоххлористого силіцію і спирту [461, 462].

У початковий період історії вивчення силіційорганічних сполук (до відкриття Д.І. Менделєєвим періодичного закону) у науці безроздільно панувала гіпотеза А. Ладенбурга про повну аналогію сполук силіцію з сполуками вуглецю, основана головним чином на формальній подібності деяких силіційорганічних сполук з їхніми органічними аналогами. Ця гіпотеза зіграла відому позитивну роль у розробці способів одержання багатьох силіційорганічних сполук, аналогічних методам синтезу органічних речовин. Однак з нагромадженням нових експериментальних даних виявилася її неспроможність, а надалі вона навіть стала гальмувати розвиток хімії силіційорганічних сполук, направляючи дослідження по хибному шляху. А. Ладенбург і його послідовники звертали увагу на вивчення властивостей тільки тих силіційорганічних сполук, що підтверджували їхню аналогію зі сполуками вуглецю, залишаючи без уваги особливості силіцію й інших його сполук.

Остання чверть XIX і початок XX ст. характерні новими дослідженнями в області силіційорганічних сполук, усе більш і більш привертали увагу вчених.

Ч. Фрідель, Ж. Крафтс і А. Ладенбург [463-471, 472-477] для синтезу відповідних алкілпохідних сіланів застосували цинкорганічні сполуки. Реакції проводилися в запаяних трубках і протікали при нагріванні відповідно до наступних рівнянь:

$$2Zn(C_2H_5)_2 + SiCl_4 \xrightarrow{160^\circ} 2ZnCl_2 + (C_2H_5)_4Si \qquad (2.46)$$

$$3Zn(C_2H_5)_2 + J_3Si — SiJ_3 \rightarrow 3ZnJ_2 + (C_2H_5)_3Si — Si(C_2H_5)_3 \qquad (2.47)$$

Надалі замість нагрівання цинкорганічних сполук з галогенсіланами в запаяних трубках Ч. Фрідель і А. Ладенбург стали вводити в суміш цинкорганічних сполук з ефірами ортосилікатної кислоти металічний натрій:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2Na + Si(OC_2H_5)_4 \rightarrow (C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2 + 2C_2H_5ONa + Zn \text{ і т. д.} \qquad (2.48)$$

Такі реакції, очевидно, основані на взаємодії металічного натрію з $Zn(C_2H_5)_2$ з утворенням натрійорганічних сполук

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2Na \rightarrow 2C_2H_5Na + Zn \qquad (2.49)$$

які реагують далі з тетраетоксісіланом з утворенням алкілетоксісіланів.

Ч. Фрідель і Ж. Крафтс хлоруванням тетраетилсілану одержали його моно- і дихлорпохідні [463-465]. Досліджуючи дію цинкорганічних сполук на гексахлородисилоксан, Ч. Фрідель і А. Ладенбург одержали два типи продуктів:

$$3Zn(C_2H_5)_2 + Cl_3SiOSiCl_3 \rightarrow 3ZnCl_2 + (C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3 \qquad (2.50)$$

$$4Zn(C_2H_5)_2 + Cl_3SiOSiCl_3 \rightarrow 3ZnCl_2 + ZnO + 2(C_2H_5)_4Si \qquad (2.51)$$

Ними ж були досліджені й інші реакції галогенування, сульфування і нітрування силіційорганічних сполук.

Серед учених, що сприяли розвитку хімії силіційорганічних сполук, ведуче місце, безсумнівно, належить англійському ученому Ф. С. Кіппінгу і його співробітникам з університетського коледжу в Ноттінгемі. Починаючи з 1901 по 1944 р., Кіппінг зі співробітниками опублікував понад п'ятдесят робіт з хімії силіційорганічних сполук [478-497]. Багато хто з цих робіт зіграли велику роль у розвитку даної області хімії.

Ф. С. Кіппінг і Л. Л. Ллойд використовували для синтезу численних силіційорганічних сполук реактив Гріньяра. Принцип цього методу виражається наступним рівнянням:

$$C_2H_5MgBr + SiCl_4 \xrightarrow{\text{ефір}} C_2H_5SiCl_3 + MgBrCl \qquad (2.52)$$

Кіппінг синтезував ряд силіційорганічних сполук — тетразаміщені сілану з асиметричним атомом силіцію і досліджував дію сірчаної кислоти на тетразаміщені сілани, гідроліз алкіл(арил)хлорсіланів, дегідратацію алкіл(арил)сіланів і численні перетворення одних силіційорганічних сполук в інші.

Великий інтерес до силіційорганічних сполук виявляв геніальний російський хімік Д. І. Менделєєв. Розглянувши подібність фізичних властивостей органічних сполук і відповідних сполук силіцію, він першим підкреслив, що при великій подібності вуглецю і силіцію кисневі сполуки силіцію здатні полімеризуватися за рахунок силоксанових зв'язків, до чого нездатні сполуки вуглецю. Він писав: “.... Форми і якість сполук С і Si дуже похожі. При цій подібності силіцій має наступну надзвичайно важливу відмінність від вуглецю: вищий ступінь окислювання, тобто кремнезем, чи двоокис силіцію, чи кремнієвий ангідрид SiO_2, є тіло тверде, нелетуче і надзвичайне тяжкоплавке, не так, як вугільний ангідрид CO_2, який є тіло газоподібне... Причину цього розходження імовірніше всього шукати в полімерному складі SiO_2 порівняно з вуглекислим газом”.

Аналізуючи природні і штучно отримані сполуки силіцію, Д. І. Менделєєв звернув увагу на особливості властивостей ангідриду силікатної кислоти, висунувши гіпотезу про полімерну будову SiO_2, і привів у захист цієї гіпотези ряд доказів.

Д. І. Менделєєв перший встановив правильну будову силіційетилового ефіру, приписавши йому формулу $(C_2H_5)_4SiO_4$, уперше точно визначив ряд фізичних констант силіційетилового ефіру і хлористого силіцію. Він звернув увагу на те, що сполуки силіцію з галогенами поводяться в хімічних реакціях зовсім не так, як

відповідні сполуки вуглецю. Наприклад, чотирьоххлористий силіцій має характерні властивості хлорангідриду, чого не можна сказати про чотирьоххлористий вуглець.

Д. І. Менделєєв перший показав, що алкоксильні групи в ортосилікатних ефірах можуть бути замінені галогеном. Він установив, що силіційетиловий ефір реагує з п'ятихлористим фосфором по схемі

$$Si(OC_2H_5)_4 + 2PCl_5 \rightarrow Cl_2Si(OC_2H_5)_2 + 2C_2H_5Cl + 2POCl_3 \qquad (2.53)$$

утворюючи дихлорортоефір. Ця реакція дозволила відкрити новий, невідомий до того часу клас силіційорганічних сполук — галоїдоортоефіри силікатної кислоти.

Таким чином, своїми дослідженнями Д. І. Менделєєв уніс найбільший внесок у розвиток хімії силіційорганічних сполук. Розповсюджена в хімічній літературі думка, що ясність у питання про взаємовідносини хімій силіцію і вуглецю була вперше внесена в 1917 р. німецьким хіміком Штоком, зовсім невірна.

Першим у світовій літературі підручником органічної хімії, що описує силіційорганічні сполуки, було знамените "Введення до повного вивчення органічної хімії" А. М. Бутлерова, що вийшов у світ в 1864 р. Творець теорії хімічної будови у своїй книзі вперше послідовно розглянув з погляду структурної теорії всі найважливіші класи органічних речовин, у тому числі органічні сполуки силіцію. На основі своєї теорії хімічної будови Бутлеров передбачив невстановлену в той час структуру різних похідних тетраметил- і тетраетилсілану, наприклад так званого "силікононільного спирту". Він же пророчив можливість існування триметилсилілкарбінола, отриманого лише кілька років тому назад. Крім вищевказаних робіт Д. І. Менделєєва й А. М. Бутлерова, вперше в історії світової науки встановивших будову силіційполімерів і запропонувавших механізм їхнього утворення, відомі роботи багатьох інших російських і радянських учених, що зіграли велику роль у розвитку хімії силіційорганічних сполук.

Протягом майже цілого сторіччя силіційорганічні сполуки представляли лише теоретичний інтерес, не знаходячи ніякого практичного застосування. Буржуазні учені вкрай скептично відносилися до можливості подальшого розвитку силіційорганічної хімії.

Іншого, прямо протилежного погляду на майбутнє силіційорганічних сполук дотримувалися радянські вчені. Уже в перші роки після Великої Жовтневої соціалістичної революції радянські хіміки виявили цікавість до силіційорганічних сполук.

Систематичні дослідження в області силіційорганічних сполук почалися в Радянському Союзі з 1928 р. Ці дослідження проводилися професором Ленінградського державного університету Б. Н. Долговим, котрий власне кажучи є піонером радянської силіційорганічної хімії. Роботи Б. Н. Долгова і його співробітників, що відкрили першу сторінку радянської хімії силіційорганічних сполук і триваючі безперервно аж до дійсного часу, внесли значний внечок у цю науку.

Ще в 1933 р. професор Б. Н. Долгов писав: "...Сучасна промисловість через кілька років може знайти для них область цінних застосувань" [498]. І дійсно, через кілька років, у 1935-1939 рр. радянські вчені К. А. Андріанов [499] і М. М. Котон [500] одержали ряд високомолекулярних силіційорганічних сполук (поліорганосилоксанів) і вперше показали, що вони мають винятково цінні і своєрідні властивості, що дозволяють широко використовувати їх у різних областях народного господарства.

Починаючи з 1938-1940 рр., кількість робіт радянських авторів по силіційорганічних сполуках різко зросла. У цей час з'ясувалися головні напрямки досліджень радянських хіміків-силіційорганіків, що в основному виявилися продовженням і розвитком робіт і ідей великого Менделєєва по одержанню і вивченню фізичних і хімічних властивостей силіцієвих ефірів і хлористого силіцію (роботи Б. Н. Долгова, К. А. Андріанова, А. П. Крешкова, І. В. Гребенщикова).

Для вітчизняної хімії силіційорганічних сполук дуже характерною є розробка методів їхнього одержання з металорганічних сполук (дослідження К. А. Андріанова, К. А. Кочешкова, А. Д. Петрова, А. В. Топчієва й ін.) і з елементарного силіцію (А. В. Топчієв, К. А. Андріанов і ін.). У Радянському Союзі була уперше вивчена реакція гідрування силіційорганічних сполук (Б. Н. Долгов). Варто

також відмітити дослідження радянських силіційорганіків в області ненасичених органічних сполук силіцію (роботи К. А. Андріанова, Ю. Н. Вольнова й ін.).

Дуже цінним внеском у світову науку є дослідження радянських учених (Б. Н. Долгов, Б. А. Арбузов, К. А. Андріанов і ін.), які одержали нові класи силіційорганічних сполук і розробили оригінальні методи їхнього синтезу.

Становить інтерес також ряд робіт А. П. Крешкова і його співробітників, присвячених розробці методів аналізу.

Самою характерною рисою для радянської хімії силіційорганічних сполук, як і для усієї вітчизняної науки в цілому, є її нерозривний зв'язок із практикою. Тому основна увага радянських хіміків-силіційорганіків була спрямована на одержання і вивчення властивостей силіційорганічних сполук, що представляють інтерес для народного господарства. Саме цій найціннішій рисі радянської науки ми зобов'язані дослідженням К. А. Андріанова і його співробітників, що поклали основу новому прикладному розділу хімії силіційорганічних сполук — хімії силіційорганічних полімерів.

К. А. Андріанов — найбільший радянський хімік-силіційорганік — почав свої дослідження по силіційорганічних сполуках у 1935 р. Метою цих досліджень була розробка технічно доступних методів синтезу високомолекулярних силіційорганічних сполук, що складаються з полісилоксанових ланцюгів, зв'язаних з бічними органічними радикалами.

Вже в 1937 р. К. А. Андріанов одержав авторське посвідчення, у якому вперше описаний спосіб одержання технічно цінних штучних смол на основі силіційорганічних сполук гідролізом алкіл- і арилалкоксі- і хлорсіланів з наступною конденсацією сіланолів, що утворяться, у смолоподібні продукти.

У 1940-1945 рр. Андріанов [501], вивчивши ряд фізико-хімічних властивостей отриманих ним різних силіційорганічних смол, плівкоутворювальних речовин, мастил і висококиплячих рідин, вказав, що вони є найважливішою новою галуззю прикладної хімії і становлять великий інтерес для народного господарства, зокрема для електропромисловості.

К. А. Андріанов є автором багатьох оглядових статей і монографій по хімії силіційорганічних сполук і їхньому практичному застосуванню. Його монографія "Силіційорганічні полімерні сполуки" (1946 р.)— перша у світовій хімічній літературі книга, спеціально присвячена цим сполукам. Великий інтерес представляє монографія К. А. Андріанова і М. В. Соболевського "Високомолекулярні силіційорганічні сполуки" (1949 р.), а також монографія К. А. Андріанова "Силіційорганічні сполуки" (1955 р.). У цих монографіях поряд з оглядом робіт ряду дослідників і коротким описом ряду мономерних і полімерних силіційорганічних сполук докладно розглядаються хімічні процеси утворення високомолекулярних силіційорганічних сполук, їхні фізико-хімічні властивості і застосування.

Різноманітні можливості технічного застосування силіційорганічних сполук були запропоновані А. П. Крешковим [502]. Він і Г. С. Петров описали одержання ефірів ортосилікатної кислоти і їхній подальший гідроліз і конденсацію шляхом продування сирим повітрям з наступним нагріванням у присутності води. Отримані в такий спосіб високомолекулярні силіційорганічні сполуки запропоновані авторами як вихідні матеріали для одержання пластичних мас.

Велика кількість силіційорганічних сполук була вперше отримана А. П. Крешковим і його співробітниками. Дослідження Крешкова і його співробітників зведені й узагальнені в монографії "Силіційорганічні сполуки в техніці" (1930 р.). Аналізу силіційорганічних сполук присвячена книга А. П. Крешкова, В. А. Борка, Л. В. Мишляєвої і Г. Д. Нессонової "Аналіз силіційорганічних сполук" (1954 р.).

Нові методи синтезу деяких практично цінних силіційорганічних сполук розроблені акад. А. В. Топчієвим [503]. Ним вивчені фізико-хімічні властивості важливих представників цихсполук, у результаті чого отриманий великий матеріал і знайдені області технічного застосування силіційорганічних сполук.

Радянський фахівець з хімії силіцію акад. і. В. Гребенщиков запропонував використовувати силіційорганічні сполуки для так званого "просвітління оптики"

[504] — створення на склі тонких плівок, що зменшують відображення світлових променів від поверхні скла.

2.5.2. Основні класи кремнійорганічні сполуки і їх властивості

Насичені сілани. Насичені сілани відповідають метановому ряду вуглеводнів, але до самих вищих сполук цього ряду, які вдалося одержати і досліджувати, виявився гексасілан Si_6H_{14}. Причиною цього є дуже мала стійкість сіланів, що падає в міру зростання числа атомів силіцію в молекулі. Усі відомі і вивчені насичені сілани являють собою легко самозаймисті на повітрі речовини.

Фізичні властивості насичених сіланів подібні з фізичними властивостями нижчих парафінів. Моносілан SiH_4 і дисілан Si_2H_6 при звичайній температурі являють собою гази з неприємним запахом. Під час відсутності вологи і кисню повітря вони досить стійкі. Трисілан Si_3H_8 і тетрасілан Si_4H_{10} — отруйні рідини, легкоподвижні і леткі, із ще більш неприємним запахом, чим нижчі сполуки ряду сіланів. Пентасілан Si_5H_{12} і гексасілан Si_6H_{14} також є леткими рідинами, надзвичайно нестійкими, у зв'язку з чим їх властивості не вивчені. Сілани розчиняються в спирті, бензині, сірковуглеці.

Ненасичені сілани — сілени Si_nH_{2n} і сіліни Si_nH_{2n-2} відповідають по будові ненасиченим вуглеводням етиленового й ацетиленового рядів. У мономерній формі ненасичені сілени ще не отримані.

Силіційвуглеводні (алкіл- і арілсілани). Молекули силіційвуглеводнів, чи алкіл- і арілсіланів, по своїй будові представляють молекули сіланів, у яких один чи кілька атомів водню заміщені вуглеводневими радикалами.

Алкіл- і арілсілани по числу заміщених атомів водню в силіційвуглеводнях називаються моно-, ди-, три-, тетра- і т.д. заміщеними, наприклад:

CH_3SiH_3 — метилсілан;

$(C_6H_5)_2SiH_2$ — дифенілсілан;

$(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$ — диметилдиетилсілан;

$(C_2H_5)_4Si$ — тетраетилсілан і т.п..

Загальну формулу алкіл- і арілзаміщених сілана насиченого ряду можна написати так:

$$R_n\,[Ar_n]\,SiH_{4-n}$$

де R і Ar — насичені, ненасичені чи ароматичні вуглеводневі радикали.

При заміщенні в молекулах сіланів атомів водню вуглеводневими радикалами здійснюється зв'язок атомів силіцію з атомами вуглецю. Завдяки цьому змінюється міцність силіційорганічної сполуки. Максимальна міцність спостерігається при досягненні повної симетрії молекули.

Зі збільшенням довжини ланцюга атомів силіцію в силіційвуглеводнях стійкість алкіл- і арілзаміщених падає. Тому вищі алкіл- і арілсілани, що містять незаміщені атоми водню, нестабільні.

На даний час відома велика кількість алкіл- і арілсіланів, що містять різні аліфатичні й ароматичні групи, безпосередньо з'єднані з атомами силіцію.

Алкіл- і арілсілани (за винятком найпростіших газоподібних метилпохідних сілана і етилсілана) являють собою безбарвні рідини чи, рідше, кристалічні речовини, не розчинні у воді і кислотах, але легко розчинні у вуглеводнях. Питомі ваги їх менші одиниці. Алкіл- і арілсілани дуже термостійкі і переганяються, як правило, без розкладання. На повітрі горять яскравим полум'ям з утворенням SiO_2. У пароподібному стані в суміші з киснем при підпалюванні вибухають.

Галоїдозаміщені сілани. Атоми силіцію утворюють міцні з'єднання з галоїдами. Стійкість сіланів при введенні в їхні молекули галоїдів значно підвищується. Вищі сілани при введенні в них тільки одного атома галоїду можуть переганятися під вакуумом без розкладу.

Галоїдозаміщені сілани мають типові властивості хлорангідридів: реагуючи з водою і з сполуками, що містять гідроксил, вони обмінюють галоїд на гідроксил. Атоми галоїдів у галоїдосіланах легко заміщаються органічними радикалами. У відношенні реакційної здатності галоїдозаміщені сілани істотно відрізняються від своїх органічних аналогів.

Галоїдосілани не відновлюються у вихідні сілани і не утворюють металоорганічних сполук, як галоїдопохідні вуглеводнів. Це пояснюється великою спорідненістю силіцію до галоїдів, чим до водню. При дії води галоїдосілани утворюють сіланоли, сіландіоли і сілантріоли, аналогічні за структурою спиртам, кетонам і кислотам, але по властивостях не мають майже нічого спільного зі зазначеними органічними сполуками.

Галоїдозаміщених сіланів отримано багато, але найбільш повно вивчені різні галоїдозаміщені моносілана. Відомі трьохгалоїдні похідні $SiHF_3$, $SiHCl_3$, $SiHBr_3$, $SiHJ_3$. Повністю заміщені галоїдосілани отримані для всього ряду сіланів. У найбільших кількостях отримані $SiCl_4$, Si_2Cl_6, Si_3Cl_8.

Чотирьоххлористий силіцій-тетрахлорсілан $SiCl_4$ — уперше був отриманий Берцеліусом ще в 1824 р. Це безбарвна рідина, що димить на повітрі з питомою вагою 1,48, температура кипіння 57—60°С. Добре розчиняється в спирті, бензолі, толуолі й інших вуглеводнях. При дії води швидко розкладається з виділенням хлороводню.

Трьохгалоїдомоносілани по своїх властивостях — типові хлорангідриди: вони димлять на повітрі, горючі, дуже реакційноздатні й у суміші з повітрям легко вибухають.

Можливість одержання моногалоїдосіланів і дигалоїдосіланів довгий час не була точно встановлена. Перше повідомлення про дослідження H_3SiCl і H_2SiCl_2 з'явилося в 1909 р. Ці сполуки описані як рідини з температурою кипіння 10 і 12°С, що реагують з водою й утворюють з повітрям суміші, що вибухають. Моно- і дихлорсілани, а також монобромсілани при кімнатній температурі газоподібні; H_2SiBr_2 являє собою рідину. Броміди на повітрі самозаймаються. Виняткова чутливість хлоридів до води ілюструється таким дослідом: якщо хлориди внести в суху скляну посудину, то при їхній взаємодії з вологою, сорбованою стінками посудини, буде виділятися HCl. При повній відсутності вологи монохлорсілани можуть зберігатися протягом довгого часу.

Алкіл- і арілгалоїдосілани. Молекули алкіл- і арілгалоїдосіланів по своїй будові представляють сілани, у яких два чи кілька атомів водню заміщені одночасно на вуглеводневі радикали і галогени. Їхні загальні формули у випадку насиченого ряду алкіл- і арілгалоїдокремневоднів такі:

I. $RSiH_2X$, R_2SiHX, $RSiHX_2$;

II. $RSiX_3$, R_2SiX_2, R_3SiX.

Алкіл- і арілгалоїдозаміщені сілани першого типу, що містять атоми водню, нечисленні, другого - відомі у великій кількості.

В алкіл- і арілгалоїдосіланах атоми галогенів, безпосередньо з'єднані з атомами силіцію, легко рухливі і тому схильні до всіляких реакцій (омилення й обміну).

Алкіл- і арілгалоїдосілани представляють велику групу мономерних силіційорганічних сполук, що мають велике значення як вихідні речовини для синтезу високомолекулярних силіційорганічних продуктів. Конденсація продуктів гідролізу алкіл- і арілгалоїдосіланів приводить до утворення полімерних органополісилоксанів.

Найпростіші алкіл- і арілфторсілани являють собою газоподібні речовини. У більшості випадків алкіл- і арілгалоїдосілани є рідинами, рідше — твердими речовинами. У воді вони нерозчинні, але легко розкладаються водою, лугами і кислотами. Більшість з них розчинні в органічних розчинниках (петролейному ефірі, ароматичних вуглеводнях і їх хлорпохідних, чотирьоххлористому вуглеці, тетрахлоретані, диетиловому ефірі, етилацетаті й ін.). Питомі ваги їх, як правило, більше одиниці. В атмосфері сухого повітря розганяються без розкладу. Сполуки, що розкладаються при нагріванні, переганяються під вакуумом.

Алкіл- і арілзаміщені сілани з галоїдом у бічному ланцюзі. Молекули алкіл- і арілзаміщених сіланів з галоїдом у бічному ланцюзі, чи галоїдопохідних силіційвуглеводнів, по своїй будові являють собою алкіл- і арілсілани, у яких один чи кілька атомів водню, які стояли коло атомів вуглецю, заміщені відповідним числом атомів фтору, хлору, брому чи йоду.

У залежності від того, скільки атомів водню заміщено атомами галоїдів, розрізняють моногалоїдо-, дигалоїдо-, тригалоїдо- і полігалоїдопохідні. Наприклад, при заміщенні в одній з метильних груп молекули тетраметилсілана одного, двох і трьох атомів водню атомами хлору відповідно отримують наступні сполуки:

$(CH_3)_3SiCH_2Cl$ — триметилхлорметилсілан;

$(CH_3)_2SiCHCl_2$ — диметилдихлорметилсілан;

$(CH_3)_2SiCCl_3$ — диметилтрихлорметилсілан.

Характерною рисою таких галоїдопохідних силіційвуглеводнів є те, що атоми галоїдів, що входять у їхній склад, зв'язані безпосередньо з атомами вуглецю, а не силіцію. Тому по характеру ці атоми зовсім відмінні від атомів галоїдів у галоїдосіланів чи алкіл- і арілгалоїдосіланів. У той час як у галоїдосіланів зв'язки атомів галоїдів з атомами силіцію носять галоїдоангідридний характер, атоми галоїдів у галоїдопохідних силіційвуглеводнів багато в чому нагадують галоїди в галоїдопохідних вуглеводнів.

Тетраалкілзаміщені моносілана з галоїдом у бічному ланцюзі являють собою безбарвні, дуже стабільні рідини, що переганяються при атмосферному тиску без розкладу.

Алкоксі- і ароксісілани (афири ортосилікатної кислоти). Молекули алкоксі- і ароксісіланів, чи ефірів ортосилікатної кислоти, по своїй будові представляють ортосилікатну кислоту H_4SiO_4, чи $Si(OH)_4$, у якій атоми водню заміщені вуглеводневими радикалами: $(R[Ar]O)_4Si$.

Розрізняють прості і змішані ефіри ортосилікатної кислоти. До простих ефірів відносяться:

$Si(OCH_3)_4$ — тетраметоксісілан, чи метиловий ефір ортосилікатної кислоти;

$Si(OC_2H_5)_4$ — тетраетоксісілан, чи етиловий ефір ортосилікатної кислоти;

$Si(OC_6H_5)_4$ — тетрафеноксісілан, чи феніловий ефір ортосилікатної кислоти і ін.

До змішаних ефірів відносяться сполуки типу:

$(CH_3O)_2Si(OC_2H_5)_2$ — диметоксідиетоксісілан;

$(C_2H_5O)_2Si(OC_6H_5)_2$ — диетоксідифеноксісілан.

Алкоксі- і ароксісілани здатні омилятися при дії води, кислот і лугів. Продукти їх гідролітичного розщеплення піддаються наступної конденсації з утворенням полімерних силіцій органічних сполук, що характеризуються наявністю силоксанних зв'язків.

Ефіри ортосилікатної кислоти з алкоксігрупами являють собою безбарвні прозорі рідини, з феноксігрупами — густі олії, що кристалізуються при охолодженні. Усі вони під час відсутності вологи є стійкими речовинами, що переганяються без розкладу. Ефіри з нижчими оксігрупами мають сильний запах, ефіри ж з вищими оксігрупами запаху не мають, і тільки при нагріванні їхній запах стає відчутним. У воді вони не розчинні і повільно гідролізуються, а в більшості органічних розчинників добре розчиняються. Зі збільшенням молекулярної маси закономірно підвищується температура кипіння (приблизно на 12° на кожну додаткову групу CH_2) і знижується густина.

Алкіл- і арілзаміщені ефіри ортосилікатної кислоти. Молекули алкіл- і арілзаміщених ефірів ортосилікатної кислоти по своїй будові є ефірами ортосилікатної кислоти, у якій одна чи кілька алкоксильних груп заміщені вуглеводневими радикалами.

Для ефірів ортосилікатної кислоти відомі три типи алкоксізаміщених: $R[Ar]Si(OR_2)_3$, $R_2[Ar_2]Si(OR')_2$ і $R_3[Ar_3]Si(OR´)$, де R, Ar, R' можуть бути однаковими чи різними вуглеводневими радикалами, наприклад;

$CH_3Si(OC_2H_5)_3$ — метилтриетоксісілан;

$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ — диметилдиетоксісілан;

$(CH_3)_3SiOC_2H_5$ — триметилетоксісілан;

$(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$ — диетилдиетоксісілан.

Заміщені ефіри ортосилікатної кислоти мають велике значення в хімії високомолекулярних силіційорганічних сполук. Продуктами їхнього гідролізу є сіланоли, що конденсуються з утворенням усіх відомих органополісилоксанів.

Заміщені ефіри ортосилікатної кислоти являють собою безбарвні рідини, що переганяються при атмосферному тиску без розкладу. Добре розчиняються в звичайних розчинниках.

Галоїдоортоефіри. До галоїдоортоефірів відносяться сполуки типу $R[Ar]OSiX_3$, $(R[Ar]O)_2SiX_2$ і ін., де R і Ar можуть бути вуглеводневими радикалами будь-якого виду, наприклад:

CH_3OSiCl_3 — метоксітрихлорсілан;

$(CH_3O)_2SiCl_2$ — диметоксідихлорсілан;

$(C_6H_5O)_2SiCl_2$ — дифеноксідихлорсілан і ін.

Галоїдоортоефіри являють собою дуже реакційноздатні силіційорганічні сполуки. Вони придатні для різних синтезів; зокрема, з їхнім застосуванням легко отримують змішані ефіри ортосилікатної кислоти, змішані хлорефіри, а при гідролізі у відповідних умовах утворяться сполуки полісилікатних кислот.

Галоїдоортоефіри представляють собою безбарвні рідини з різким запахом, що нагадує запах чотирьоххлористого силіцію. Вони добре розчиняються в сухих інертних розчинниках. При горінні дають яскраве полум'я з зеленою облямівкою. Пари деяких нижчих хлорефірів у суміші з повітрям при запалюванні вибухають. Переганяються без розкладу.

Сіланоли. Молекули сіланолів по своїй будові є алкіл- і арілсіланами, у яких один чи кілька атомів водню заміщені гідроксильними групами; таким чином, сіланоли по будові аналогічні спиртам.

Загальна формула сіланолів може бути представлена в такому виді: $R_n[Ar]_nSi(OH)_{4-n}$, де R і Ar — насичені, ненасичені чи ароматичні вуглеводневі радикали. У залежності від числа гідроксильних груп, що містяться в молекулі, розрізняють моно-, ди- і триалкіл- чи арилсіланолі, наприклад:

$(CH_3)_3SiOH$ — триметилсіланол;

$(C_2H_5)_3SiOH$ — триетилсіланол;

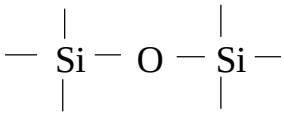
$(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ — диетилсіландіол;

$(C_2H_5)C_6H_5Si(OH)_2$ — етилфенілсіландіол.

Сіланоли відносяться до нестійких сполук, хоча сіландіоли є більш стійкими гідроксилвмісними сполуками, чим відповідні їм органічні.

Триалкілсіланоли являють собою безбарвні рідини з приємним запахом. У воді частково розчиняються тільки метил- і етилсіланоли. Усі сіланоли добре розчиняються в багатьох органічних розчинниках — спиртах, бензолі, толуолі й ін. Відносно легко конденсуються. Перегонка у вакуумі і при атмосферному тиску викликає утруднення. Триарилсіланоли — тверді кристалічні речовини, що розчиняються в багатьох розчинниках. Нерозчинні в спирті і лігроїні.

Силоксани. Силоксани представляють особливий клас силіційорганічних сполук, що не мають собі подібних серед органічних. Вони характеризуються наявністю в молекулі так званих силоксанних зв'язків:



(2.54)

Такі продукти можна одержати шляхом конденсації відповідних сіланолів.

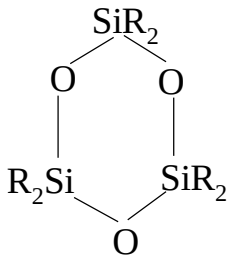
Загальні формули силоксанів можна записати так:

а) для силоксанів з відкритим ланцюгом:

$$R_3SiO[SiR_2O]_nSiR_3,$$

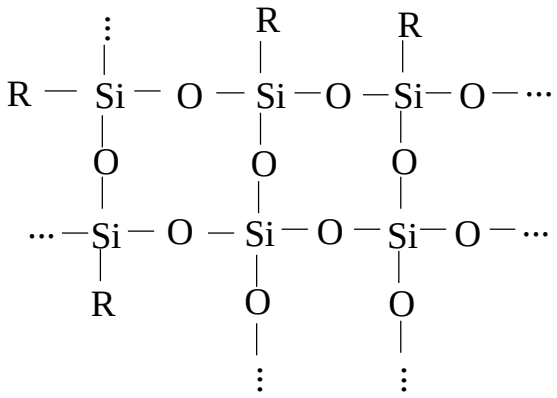
де R — водень, алкіл-, аріл-, алкоксі- чи інші радикали;

б) для силоксанів циклічної будови: $[R_2SiO]_n$, наприклад



(2.55)

в) для силоксанів сітчастої структури:



(2.56)

На даний час відомі силоксани з різноманітним складом, будовою і різним числом силоксанних зв'язків у молекулах.

У залежності від характеру вихідних продуктів поліконденсації й умов протікання реакції отримують полісилоксани, що представляють собою рідини, олії, еластомери, смоли чи тверді речовини.

Силоксанні зв'язки відрізняються високою міцністю і тяжко піддаються руйнуванню. Ланцюги із силоксанними зв'язками можуть досягати значної довжини.

Силоксани термостійкі, хімічно інертні, не піддаються корозії і мають нейтральну реакцію. При звичайних умовах не окисляються киснем і сильними окислювачами, не піддаються впливу розведених мінеральних кислот і не піддаються помітній дії сильних агресивних середовищ. Сполуки цього роду водостійкі.

Силоксани мають незначну летючість і пружність парів при температурі до 200° і характеризуються високими діелектричними показниками, що мало змінюються в залежності від температури.

Силоксани, які отримують в початкові стадії конденсації силанолів, добре розчиняються в більшості органічних розчинників — спиртах, рідких вуглеводнях, у галогенпохідних і т.д. У міру збільшення молекулярної маси розчинність силоксанів помітно зменшується.

Високомолекулярні силоксани мають винятково важливе технічне значення.

2.5.3. Основні методи отримання мономерних сіліційорганічних сполук

Полімери на основі ланцюжка з атомів кисню і силіцію, що чергуються,— поліорганосилоксани, що володіють цінними для техніки властивостями, зайняли місце в народному господарстві країни в якості однієї з дуже перспективних груп хімічних продуктів. Що стосується інших силіційорганічних сполук, наприклад силіційвуглеводнів, то в даний час немає основ розраховувати на який-небудь істотний обсяг їхнього виробництва в найближчі роки.

Процес одержання поліорганосилоксанів складається з двох основних стадій:

1) синтез мономерних сполук — звичайно алкіл(арил)хлорсиланів чи заміщених ефірів ортосилікатної кислоти;

2) одержання поліорганосилоксанів, звичайно за допомогою гідролізу мономера і конденсації продуктів гідролізу.

Для другої стадії процесу характерні труднощі, зв'язані з регулюванням структури і складу полімерів з метою одержання продуктів з тими чи іншими властивостями. Друга стадія протікає з гарними виходами і не є складною з погляду апаратури. Техніко-економічні показники виробництва мономерів є, як правило, визначальними для виробництва силіційорганічних продуктів у цілому, а розробка ефективних методів синтезу алкіл- і арилхлорсиланів чи заміщених ефірів ортосилікатної кислоти виявляється найбільш важливим етапом для створення раціонального технологічного процесу виробництва поліорганосилоксанів у цілому.

Мономерні органічні сполуки, що знайшли в даний час широке застосування в техніці, поділяються на наступні основні групи:

1. Сполуки з одним чи декількома однаковими органічними радикалами коло атома силіцію, у першу чергу метил- і фенілхлорсилани, а також етилхлорсилани (чи відповідні заміщені ефіри ортосилікатної кислоти).

2. Сполуки з різними радикалами коло атома силіцію, у першу чергу метилфенілдихлорсилан і етилфенілдихлорсилан.

3. Органохлорсилани з функціональними групами в радикалах, зв'язаних із силіцієм. Сюди, у першу чергу, відносяться хлорпохідні зазначених вище метил-, етил- і фенілхлорсиланів.

4. Етиловий ефір ортосилікатної кислоти.

Які ж перспективи розвитку тих чи інших методів синтезу перерахованих продуктів?

Етиловий ефір ортосилікатної кислоти легко і з високими виходами синтезується за допомогою етерифікації хлористого силіцію абсолютним чи технічним етиловим спиртом.

Найбільш важливою задачею є розробка ефективних методів виробництва хлористого силіцію. Однак визначений інтерес можуть мати і роботи з його заміни більш дешевою сировиною, наприклад силіці йфтористим натрієм і ін.

Хлорсилани з функціональною групою в органічному радикалі, як правило, виготовляються з алкіл- і арилхлорсиланів. Тому ефективність їхнього одержання визначається, у першу чергу, процесом одержання самих алкіл(арил)хлорсиланів.

Актуальними питаннями є розробка досить продуктивних і безпечних методів хлорування хлорсиланів, що забезпечують високий вихід найбільш цінних монохлорпохідних, способів приєднання насичених сполук з функціональною групою до гідрохлорсиланів і ін.

Методи заміни хлору в органічному радикалі іншими функціональними групами представляють безсумнівний практичний інтерес.

Сполуки з різними радикалами у атома силіцію виходять з алкілхлорсиланів по Гріньяру чи алкілдихлорсиланів методом каталітичного арилірування.

Тому ефективність виробництва складних силіцій органічних продуктів визначається насамперед ефективністю способів одержання вихідних сполук (метил-, феніл- і етилхлорсиланів), що є найбільш важливими видами мономерів. Виробництво інших мономерів і полімерів (не враховуючи специфічної області ефірів ортосилікатної кислоти) здійснюється, як правило, на їхній основі. Які ж основні способи їхнього одержання і перспектива виробництва найголовніших мономерів?

Отримання алкіл(арил)хлорсиланів

Алкіл(арил)хлорсилани — найбільш важливий клас мономерних силіційорганічних сполук. Вони є одним з основних продуктів для одержання силіційорганічних полімерів і можуть бути виготовлені у великих кількостях простими й економічними способами.

У більшості хімічних реакцій органічний радикал, зв'язаний з атомом силіцію, залишається незмінним, а галоїди беруть участь у реакції. Тому алкіл(арил)хлорсилани по функціональності поділяють на наступні групи:

1) трифункціональні — алкіл(арил)трихлорсилани;

2) дифункціональні — диалкіл(диарил)дихлорсилани;

3) монофункціональні — триалкіл(триарил)хлорсилани.

Алкіл(арил)хлорсилани одержують двома основними методами синтезу:

1) шляхом заміщення атомів хлору в чотирьоххлористому силіції чи органохлорсиланах органічними радикалами за допомогою магнійорганічних чи інших металоорганічних сполуках;

2) прямою взаємодією галоїдалкіла з силіцієм у присутності каталізатора (прямий синтез).

Інші методи синтезу в даний час практичного значення ще не набули.

Одержання алкіл(арил)хлорсиланів за допомогою металоорганічних сполук. Металоорганічні сполуки вперше були використані для синтезу силіційорганічних речовин Ч. Фріделем і Д. Крафтсом [465]. Згодом синтези силіційорганічних сполук за допомогою гріньяровських реагентів (R[Ar]MgX) і металевого натрію були широко використані в роботах Ф. С. Кіппінга [496, 497, 505], Е. С. Хотинського і В. Сереженкова [506] і ін.

Літійорганічні сполуки вперше були застосовані для синтезу силіційорганічних сполук К. А. Кочешковим і В. А. Засосовим [507—509].

На даний час методи синтезу силіційорганічних сполук за допомогою цинк- і ртутьорганічних сполук практично не застосовують, і вони мають чисто препаративне і спеціальне наукове значення. Синтези за допомогою магній-, натрій-,

калій- і літійорганічних сполук до останнього часу продовжують широко застосовувати для одержання найрізноманітніших силіційорганічних сполук.

Останнім часом широке застосування в промисловості знайшов магнійорганічний синтез. Оцінюючи спосіб одержання алкілхлорсиланів за допомогою магнійорганічних сполук, варто вказати насамперед на його універсальність і гнучкість. При реакціях з магнійорганічними сполуками можуть бути отримані алкіл(арил)хлорсилани, що містять у собі різноманітні органічні радикали. У цьому відношенні даний спосіб перевершує всі інші, за винятком синтезу зі застосуванням літійорганічних сполук, який, однак, не може набути широкого застосування через високу вартість металічного літію.

У лабораторних умовах синтез за допомогою магнійорганічних сполук є найбільш цінним і універсальним способом одержання як алкіл(арил)хлорсиланів, так і ряду інших силіційорганічних сполук.

Незручністю є неминучість застосування розчинника чи розріджувача, іноді — у значних кількостях, а також необхідність відділення осаду магнієвих солей. Усе це обумовлює наявність великого числа стадій, тривалість процесу, невисоку продуктивність апаратури. Ці обставини значно знижують цінність зазначеного методу для одержання силіційорганічних сполук у промисловому масштабі. Прямий синтез, що має деякі інші недоліки, не має недоліки, які властиві способу заміщення через магнійорганічні сполуки, тому поєднання цих двох методів дає можливість раціонально одержувати переважну більшість алкіл(арил)хлорсиланів.

Магнійорганічні сполуки, відкриті в перших роках нашого сторіччя, були застосовані для синтезу алкіл- і арилхлорсиланів у присутності етилового ефіру. Реакція з чотирьоххлористим силіцієм протікає по схемі

$$SiX_4 + RMgX' \rightarrow RSiX_3 + MgXX' \quad (2.57)$$

$$RSiX_3 + RMgX' \rightarrow R_2SiX_2 + MgXX' \quad (2.58)$$

$$R2SiX_2 + RMgX' \rightarrow R_3SiX + MgXX' \quad (2.59)$$

$$R_3SiX + RMgX' \rightarrow R_4Si + MgXX' \quad (2.60)$$

Наприклад, одержання етилтрихлорсилана відбувається в такий спосіб:

$$SiCl_4 + C_2H_5MgBr \xrightarrow{\text{ефір}} C_2H_5SiCl_3 + MgBrCl \qquad (2.61)$$

При змішанні чотирьоххлористого силіцію з розчином чи суспензією алкіл(арил)магнійгалоїда звичайно утвориться суміш алкіл(арил)хлорсиланів усіх ступенів заміщення.

Співвідношення між продуктами реакції перш за все залежить від співвідношення між вихідними реагентами. При виборі належного співвідношення процес, за бажанням, може бути спрямований убік переважного одержання алкілтрихлорсилана, диалкілдихлорсилана чи триалкілхлорсилана.

Іншою умовою, що впливає на співвідношення між продуктами реакції, є відносна реакційна здатність тетрагалоїдсилана і продуктів різного ступеня алкілірування.

Спосіб приготування магнійорганічних сполук, запропонований К. А. Андріановим і О. І. Грібановою [510], дає можливість синтезувати алкіл(арил)хлорсилани без застосування етилового ефіру в якості розчинника.

Процес може бути здійснений як у дві стадії — з попереднім приготуванням магнійорганічних сполук — по схемі:

$$Mg + RX \rightarrow RMgX$$

$$SiCl_4 + RMgX \rightarrow RSiCl_3 + MgClX \text{ і т. д.} \qquad (2.62)$$

так і в одну — шляхом взаємодії з магнієм суміші чотирьоххлористого силіцію, галоїдалкіла, розчинника і каталітичних кількостей тетраетоксісилана.

Прямий синтез алкіл(арил)хлорсиланів. Реакція між елементарним силіцієм і газоподібним галоїдалкілом при підвищеній температурі має найважливіше значення для синтезу силіційорганічних сполук. Реакція протікає по схемі:

$$Si + nRX \xrightarrow[300\text{-}500^\circ]{Cu(Ag)} R_nSiX_{4-n} \qquad (2.63)$$

Наприклад, реакція одержання диметилдихлорсилана протікає у такий спосіб:

$$Si + 2CH_3Cl \xrightarrow[300\text{-}500^\circ]{Cu} (CH_3)_2SiCl_2 \quad (2.64)$$

Практично при взаємодії силіцію з галоїдним алкілом утвориться цілий ряд найрізноманітніших продуктів — як рідких (R_2SiCl_2, $RSiCl_3$, R_3SiCl, $RSiHCl_2$, $SiCl_4$, $HSiCl_3$), так і газоподібних (RH, R—R, H_2) і твердих (вугілля).

Процес може бути проведений без застосування каталізатора, однак реакція в цьому випадку йде повільно, питома вага піролітичних процесів велика, і продуктами реакції в основному є хлорсилани з високим вмістом хлору ($SiCl_4$, $RSiCl_3$, $RSiHCl_2$). Застосування мідного (чи для арилхлорсиланів також срібного) каталізатора дозволяє прискорити реакцію, знизити її температуру.

Реакція взаємодії силіцію з галоїдалкілом — екзотермічний процес.

Одержання ефірів ортосилікатної кислоти

Ефіри ортосилікатної кислоти складають великий клас мономерних силіційорганічних сполук. Вони знаходять широке застосування в різних областях техніки, а також використовуються як вихідні речовини для синтезу найважливіших високомолекулярних силіційорганічних сполук.

Вперше ефіри ортосилікатної кислоти були синтезовані в 1844 р. До числа найбільш важливих способів одержання ефірів ортосилікатної кислоти відносяться наступні.

Дія абсолютних спиртів на галоїдсилани. Основним способом одержання ефірів ортосилікатної кислоти, який отримав широке поширення як у лабораторній практиці, так і при проведенні процесу в більш широких масштабах, є взаємодія чотирьоххлористого силіцію зі спиртами і фенолами. Найбільше значення має реакція між чотирьоххлористим силіцієм і етиловим спиртом.

Процес етерифікації чотирьоххлористого силіцію абсолютним етиловим спиртом може бути схематично представлений у такий спосіб:

$$SiCl_4 + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OSiCl_3 + HCl \quad (2.65)$$

$$C_2H_5OSiCl_3 + C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5O)_2SiCl_2 + HCl \quad (2.66)$$

$(C_2H_5O)_2SiCl_2 + C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5O)_3SiCl + HCl$ (2.67)

$(C_2H_5O)_3SiCl + C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5O)_4Si + HCl$ (2.68)

У процесі етерифікації завжди отримується деяка кількість проміжних продуктів, у молекулах яких атом силіцію зв'язаний як із хлором, так і з етоксігрупами. Такі сполуки називаються хлорефірами ортосилікатної кислоти, чи алкоксіхлорсилани. При змішуванні чотирьоххлористого силіцію і спирту утвориться складна суміш продуктів різного ступеня етерифікації. Процес практично цілком необоротний. Хід реакції, зображуваної приведеними вище рівняннями, залежить від співвідношення між вихідними реагентами, температури, інтенсивності перемішування і порядку змішання компонентів.

Реакції алкоголізу. Найбільш зручним способом одержання вищих ефірів ортосилікатної кислоти з висококиплячих спиртів, а також з інших гідроксилвмісних органічних сполук, є взаємодія нижчих ефірів — тетраметоксісилана і тетраетоксісилана — з вищими спиртами й іншими сполуками, що містять вільні гідроксильні групи. Реакція алкоголізу більше застосовується для одержання вищих ефірів, чим реакція етерифікації, унаслідок того, що виділення хлористого водню в процесі етерифікації викликає ряд побічних реакцій, наприклад утворення води, перерозподіл алкоксігруп при одержанні змішаних ефірів і т.д. Крім того, не завжди зручно проводити реакцію з настільки летучим реагентом, як чотирьоххлористий силіцій.

Найбільш легко в реакцію алкоголізу вступають нижчі ефіри ортосилікатної кислоти зі спиртами з більшою молекулярною маси, чим алкоксігрупа. Зі спиртами з меншою молекулярною масою, чим алкоксігрупа ефірів, реакції алкоголізу утруднені. Під час відсутності каталізатора тетраетоксісилан вступає в реакцію з метиловим спиртом тільки при температурі 210°:

$Si(OC_2H_5)_4 + 2CH_3OH \rightarrow (C_2H_5O)_2Si(OCH_3)_2 + 2C_2H_5OH$ (2.69)

Реакції переетерифікації. Взаємодія тетраалкоксісиланів зі складними ефірами (реакції переетерифікації) добре проходить тільки в присутності каталізаторів — алкоголятів магнію, алюмінію чи сурми, а також хлористого

алюмінію. Під час відсутності каталізаторів навіть у найбільш простому випадку — при взаємодії двох ефірів ортосилікатної кислоти — процес проходить частково, і досягти рівноваги не вдається:

$2Si(OC_2H_5)_4 + 2Si(OC_4H_9)_4 \leftrightarrow Si(OC_2H_5)_3(OC_4H_9) + 2Si(OC_2H_5)_2(OC_4H_9)_2 + +$
$Si(OC_2H_5)(OC_4H_9)_3$ (2.70)

У присутності каталізатора алюмоалкоголята магнію при нагріванні протягом 4,5 години при температурі кипіння встановлюється рівноважний стан і всі три змішаних ефіри утворяться в статистичних кількостях.

2.5.4. Одержання полімерних силіційорганічних сполук

Існують різні методи одержання полімерних силіційорганічних сполук. Найбільш відомою і важливою реакцією утворення полімерних силіційорганічних сполук є поліконденсація силанолів у полісилоксани.

При взаємодії алкіл- чи арилгалоїдсиланів, алкоксі- чи алкіл- і арилалкоксісиланів з водою утворяться силаноли. Наприклад:

$R_3SiCl + H_2O \rightarrow R_3SiOH + HCl$ (2.71)

$R_2SiCl_2 + 2H_2O \rightarrow R_2Si(OH)_2 + 2HCl$ (2.72)

$RSiCl3 + 3H_2O \rightarrow RSi(OH)_3 + 3HCl$ (2.73)

або

$Si(OR)_4 + H_2O \rightarrow (RO)_3SiOH + ROH$ (2.74)

$(RO)_3SiOH + H_2O \rightarrow (RO)_2Si(OH)_2 + ROH$ (2.75)

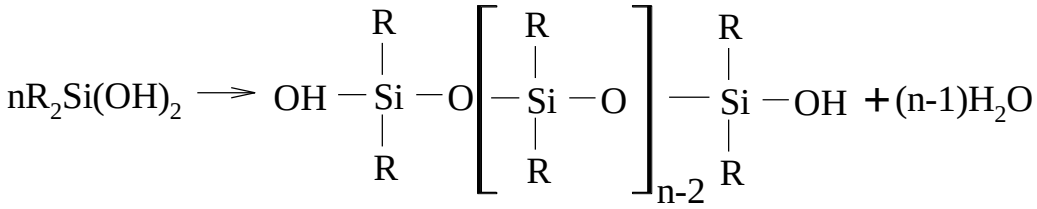
$R_3SiOR' + H_2O \rightarrow R_3SiOH + R'OH$ (2.76)

У загальному вигляді:

$$R_n[Ar]_nSiX_{4-n} \xrightarrow{HOH} R_n[Ar]_nSi(OH)_{4-n} + (4-n)HX, \quad (2.77)$$

де X — OR чи галоїд (звичайно — OC_2H_5 чи Cl).

Отримані силаноли шляхом поліконденсації легко перетворюються в складні високополімерні речовини (полісилоксани):

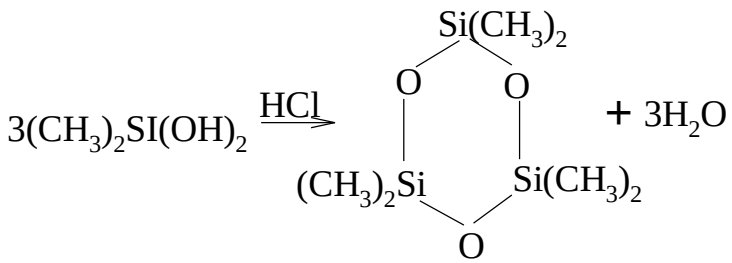


(2.78)

Конденсація триалкіл(триарил)силанолів приводить до утворення дисилоксанів:

$2(CH_3)_3SiOH \rightarrow (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + H_2O,$ (2.79)

а конденсація диалкіл(диарил)силандіолов — до утворення силоксанів лінійної і циклічної будови. При цьому в кислому середовищі утворяться переважно циклічні полімери по схемі:



(2.80)

При конденсації алкіл(арил)сілантриолов утворяться високомолекулярні з'єднання просторової сітчастої структури.

Соконденсация різних силанолів дає можливість одержувати високомолекулярні силіційорганічні рідини, смоли, каучук.

2.5.5. Основні силіційорганічні сполуки, які застосовують у цілях гідрофобізації

Ще в початковій стадії дослідження силіційорганічних сполук було виявлено, що скляний посуд і інші матеріали, що знаходилися в зіткненні з силіційорганічними похідними, жирні на дотик і не змочуються водою. Це свідчить про те, що силіційорганічні сполук здатні утворювати на різних матеріалах при дії парів чи у рідкій фазі невидимі плівки силіційорганічних полімерів, збільшувати контактний кут поверхні з водою, гідрофобізувати гідрофільні поверхні.

Силоксанові плівки дуже міцно пристають до матеріалів різноманітного хімічного складу (стікло, папір, бавовна, вовна, шкіра, шовк, кераміка, дерево,

пластмаси й ін.), можна припустити виникнення хімічних зв'язків між полімерним шаром і гідрофільною поверхнею. Силоксанові полімери, що утворяться на тій чи іншій поверхні орієнтуються таким чином, що атоми кисню снлоксанових зв'язків спрямовані до гідрофільної поверхні, а органічні радикали — у протилежну сторону. Тому силіційорганічні покриття практично мають ту ж гідрофобність, що і парафінові вуглеводні. Про це свідчить, наприклад, те, що контактні кути з водою для поліорганосилоксанових плівок (90—100°) і парафіну (105°) майже не відрізняються один від одного.

Поліорганосилоксанові плівки стійкі при температурі 300—400°. Оскільки ці плівки можуть отримуватись в газовій фазі, вони зовсім гомогенні і настільки тонкі, що не закривають навіть дрібні пори кераміки. Завдяки хімічній стійкості і гарній адгезії до поверхонь матеріалів вони практично не змінюються під впливом атмосферних впливів і солоної води, не змиваються розчинниками і добре витримують миття за допомогою миючих засобів без погіршення гідрофобності, що порушується тільки при механічному обтиранні чи забрудненні поверхні.

Виняткова адгезія поліорганосилоксанових плівок до матеріалів різних видів, висока хімічна стійкість, атмосферо- і теплостійкість обумовили широке поширення цього способу застосування силіційорганічних сполук.

Для утворення гідрофобних плівок можна використовувати найрізноманітніші силіційорганічні сполуки. На практиці знайшли застосування як низькомолекулярні силани, так і високомолекулярні силоксани, силазани й ін. У залежності від використовуваної вихідної сировини розрізняються способи нанесення плівок і їх властивості. Наприклад, легколетку сполуку можна застосовувати в газовій фазі, причому оброблювані предмети піддають дії парів силанів. Висококиплячі сполуки у вигляді розчинів можна нанести тільки пульверизацією, у вигляді водних емульсій — за допомогою кисті чи тампона, а також зануренням.

З легколетких сполук, звичайно застосовуваних у газовій фазі, найбільш розповсюдженим є метилтрихлорсилан [511, 512], причому відомо [513], що суміш

метилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана і триметилхлорсилана більш ефективна, чим окремі компоненти.

Метилхлорсилани застосовуються в більшості випадків для гідрофобізації скла, кераміки й інших матеріалів неорганічного походження. Іноді метилхлорсилани використовуються для гідрофобізації целюлозних матеріалів, однак хлороводень, який виділяється при цьому, навіть при швидкій нейтралізації аміаком знижує їхню механічну міцність. Варто також мати на увазі, що хлороводень, що виділяється при гідрофобізації хлорсиланами, викликає сильну корозію металевих частин устаткування і шкідливий для здоров'я.

Поряд з нижчими хлорсиланами, за допомогою яких можна вести обробку в газовій фазі, для гідрофобізації можуть бути використані висококиплячі сполуки типу $RSiCl_3$, де R — аліфатичний радикал з 10—31 вуглецевим атомом [514]; RR'SiHCl, наприклад: ди-n-толілхлорсилан, дифенілхлорсилан, дибензилхлорсилан і т.п. [515]. Ці сполуки наносяться в рідкій фазі чи в розчині.

Для придання гідрофобності целюлозним матеріалам використовується іноді просочення чистими ефірами ортосилікатної кислоти (тетраметоксісилан, тетраетоксісилан), а також заміщеними ефірами ортосилікатної кислоти (метилтриетоксісилан, диметилдиетоксісилан і ін.).

При гідрофобізації текстилю, паперу, кераміки ефективними є алкоксіаміносилани. Ці сполуки в більшості випадків наносять на матеріал у рідкій фазі, тому що їхні температури кипіння досить високі.

У якості гідрофобізаторів можуть служити також метилацетоксісилани [516] і силани, заміщені алкільними групами з 8 і більше вуглецевими атомами [517], як, наприклад:

$(C_{12}H_{25}O)(C_8H_{17}O)_2SiOCOC_{17}H_{35}$; $(C_{12}H_{25}O)_3SiOCOH$;

$(C_{12}H_{25}O)_2Si(OCOCH_3)_2$; $C_{12}H_{25}Si(OCOCH_3)_3$;

$(C_{12}H_{25}O)_3SiOCOCH_3$.

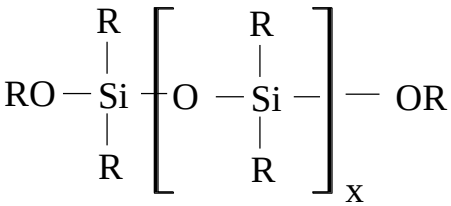
Придатними для гідрофобізації, особливо текстильних матеріалів, вважаються [518] сполуки типу $R_nSi(NCS)_{4-n}$, $R_nSi(NCO)_{4-n}$, $R_nSi(SNC)_{4-n}$.

Поряд з вищевказаними простими сполуками, що містять у молекулі один атом силіцію, для цілей гідрофобізації застосовуються і полімерні сполуки, що містять деякі активні групи. Фіксація полімерної плівки на підкладці в цьому випадку відбувається за рахунок утворення поперечних зв'язків при конденсації гідроксильних груп чи часткового окислювання алкільних радикалів і атомів водню, зв'язаних із силіцієм.

З цього класу сполук добре зарекомендували себе лінійні α, ω-дихлорполідиметилсилоксани й інші аналогічні метилхлорсилоксани [519]. Такі гідрофобізатори менш леткі, чим прості метилхлорсилани, і тому ними можна гідрофобізувати тільки в рідкій фазі. Вони застосовуються в основному для гідрофобізації скляних і керамічних поверхонь: для поліпшення поверхневих властивостей керамічних ізоляторів, для обробки хімічного скла, скляних ампул для крові, що зменшує вилужнювання скла, для обробки скла літаків і суден, у результаті якої зберігається ясна видимість і знижується заледеніння скла.

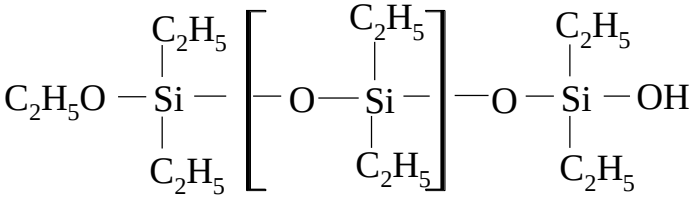
Недоліком застосовуваних речовин є виділення хлороводню, що викликає корозію, що обмежує можливість їхнього застосування для обробки предметів, що мають металеві частини.

До гідрофобізуючих засобів, позбавлених зазначеного недоліку, відносяться α, ω-диалкоксіполідиалкілсилоксани [520, 521]



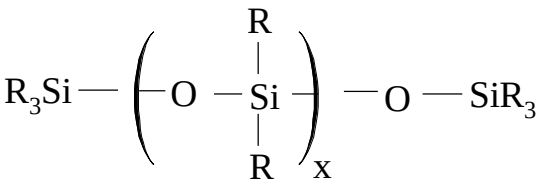
(2.81)

Аналогічними властивостями володіють і полімери типу



(2.82)

Широке поширення в якості гідрофобізуючих речовин одержали полімерні сполуки зі зв'язками Si—H, циклічні типу $(RHSiO)_x$ чи лінійні типу



(2.83)

У цих сполуках водневі атоми, зв'язані з силіцієм, здатні дуже легко окислятися і тому для їхнього фіксування на поверхні матеріалу достатня порівняно низька температура. Оскільки при цьому не утворяться шкідливі продукти розкладання, їх можна застосовувати для гідрофобізації матеріалів як мінерального, так і органічного походження.

Слід зазначити, що, крім складу і будови молекул, на гідрофобізуючу дію силіційорганічних сполук впливає цілий ряд факторів (хімічна природа оброблюваної поверхні і відносна вологість повітря, при якій предмет витримують перед обробкою, спосіб очищення поверхні, нанесення і термообробки силіційорганічної плівки).

У нашій вітчизняній практиці знайшли широке застосування наступні типи силіційорганічних гідрофобізуючих речовин.

Алкілхлорсилани і кубові залишки синтезу. Для гідрофобізації найбільш застосовують: метилтрихлорсилани (МТС) CH_3SiCl_3 (ВТУ ГХПК 419—53); етилтрихлорсилани (ЕТС) $C_2H_5SiCl_3$ (ВТУ 368—53); кубові залишки синтезу етилхлорсиланів (ЕКО).

У процесі гідрофобізації поверхонь розчинами алкілхлорсиланів виділяються деякі кількості хлороводню, що руйнує органи дихання і володіє сильною корозійною дією. Тому необхідно застосовувати запобіжні заходи (використовувати вологі пов'язки чи протигази).

Зазначені недоліки в меншому ступені притаманні кубовим залишкам синтезу етилхлорсиланів (ЕКО), що, будучи до того ж відходами виробництва, можуть бути рекомендовані для різних матеріалів. Це найбільш дешевий силіційорганічний

продукт, що випускається нашою промисловістю, що сприяє його широкому практичному застосуванню.

Алкілхлорсилани застосовуються для гідрофобізації будівельних матеріалів (цементу, гіпсу, гіпсобетонних виробів, мармуру, покрівельної черепиці і т.п.), а також кераміки, скла і стеклотекстильних виробів. Для гідрофобізації целюлозних і інших матеріалів органічного походження алкілхлорсилани не застосовуються, тому що хлороводень, що виділяється в процесі гідрофобізації, має на них руйнівну дію.

Алкілсиліконати натрію. Найбільш придатні для гідрофобізації будівельних матеріалів водні розчини метил-, етил- чи фенілсиліконатів натрію (чи калію). Їх одержують гідролізом відповідних органотрихлорсиланів $RSiCl_3$ чи органодихлорсиланів $RSiHCl_2$ (R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5) з наступним розчиненням продуктів гідролізу у водному чи водноспиртовому розчині їдкого натру, що приводить до утворення мононатрієвих солей алкілсилантріолів — $RSi(OH)_2ONa$. При випарюванні розчинів утвориться білий порошок твердого полімеру приблизного складу RSiOONa (точніше $HO(RSiONaO)_nH$, де n у середньому при R = CH_3 дорівнює 12, при R = C_2H_5 — 9, а при R = C_6H_5 — 3). Він добре розчиняється в холодній воді і не змінюється при збереженні, якщо він захищений від вуглекислоти повітря. Слабкі кислоти, у тому числі і вуглекислота, розкладають алкілсиліконати натрію до алкілсилантріолів, що у результаті поліконденсації з виділенням води перетворюються в нерозчинні поліорганосилоксани середнього складу $RSiO_{1,5}$, що володіють високими гідрофобними властивостями.

Алкілсиліконати зручні тим, що вони розчиняються у воді і дозволяють проводити не тільки поверхневу, але й об'ємну гідрофобізацію (наприклад, при введенні їх до складу мінеральних фарб, штукатурок і т.д.). Слід зазначити, що алкілсиліконати натрію (калію) придатні тільки для матеріалів мінерального походження. Вони не годяться, зокрема , для гідрофобізації рослинних волокон (папір, тканини і т.п.), тому що висока лужність їхніх розчинів (pH до 13) сприяє руйнуванню волокон.

Розчини алкілсиліконатів натрію особливо ефективні для покриття цегельної кладки, кераміки, штукатурки і водних фарбувань на фасадних поверхнях будинків і споруджень.

В даний час вітчизняною промисловістю випускається метилсиліконат натрію (МСН) під назвою ГКЖ-11 і етилсиліконат натрію (ЕСН), що називається ГКЖ-10. У продаж вони надходять у виді водних розчинів, що містять близько 30% твердої речовини. З цими розчинами, унаслідок їхніх лужних властивостей, варто користуватись обережно (особливо берегти очі). У розведеному виді (на практиці застосовуються розчини 1-5%-вої концентрації) розчини алкілсиліконатів натрію практично нешкідливі.

Поліорганосилоксани. Для гідрофобізації з успіхом може застосовуватися вироблений вітчизняною промисловістю 40%-вий силіційорганічний лак К-41 (ВТУ ГКХПМ 339—53), а також інші силіційорганічні лаки. Але більшість з них вимагає добавки каталізатора — ефірів ортотинової кислоти чи деяких органічних похідних олова. До того ж висока вартість багатьох лаків є перешкодою для їхнього широкого впровадження в будівельну практику. Гарні результати досягнуті останнім часом при використанні поліорганосилоксанів, одержуваних гідролізом алкіл- і арилхлорсиланів і їхніх сумішей у присутності великої кількості води з льодом.

Поліорганосилоксани можуть також застосовуватися для одержання дуже стійких гідроізоляційних покриттів.

Поліалкілгідросилоксани $(RSiHO)_n$, де R = CH_3 (препарат МН-1) чи C_2H_5 (препарат ЕН-1 чи ГКЖ-94), одержують гідролізом відповідних алкілдихлорсиланів — $RSiHCl_2$. Вони являють собою грузлі безбарвні рідини, позбавлені запаху, фізіологічно нешкідливі, що не володіють корозійною дією.

Вітчизняною промисловістю випускається рідина ГКЖ-94 (ТУЕУ 124—56), яку можна поставляти й у виді 50%-вої емульсії.

Порівняльні дослідження показали, що поліалкілгідроксилоксани є одним з найбільш ефективних гидрофобізаторів для матеріалів як мінерального, так і органічного походження.

Гідролізат тетраетоксісилана. Тетраетоксісилан $Si(OC_2H_5)_4$ (ТУ МХП 1689—49) рекомендується для підвищення водостійкості дерева, гіпсу і деяких інших матеріалів. Він використовується у вигляді гідролізату, одержуваного розчиненням ефіру у водному спирті, що містить сліди соляної кислоти. Водозахисна дія гідролізатів тетраетоксісилана заснована на іншому принципі, чим дія зазначених вище силіційорганічних гідрофобізаторів. Вона обумовлена утворенням кремнегеля, що закриває пори будівельного матеріалу, обволікає його частки, а найчастіше і хімічно зв'язується з ним.

2.5.6. Силікони

Тонкодисперсний кремнезем безсумнівно є необхідним компонентом для силіконових еластомерів. Імовірно, що подібний необхідний тип кремнезему став високоспеціалізованим, але в цей час ніякої інформації немає. У більш ранньому патенті Буече [346] кремнезем з етерефікованою поверхнею використовувався в якості реагенту, що здійснює поперечний зв'язок між ланцюгами в органополісилоксановому еластомері. Згідно даних Кідвелла [347], матеріал Estersil марки Varlon [348] виявився значно кращим у порівнянні з пірогенним кремнеземом, який мав близькі по розміру частки, для цілей зміцнення мітивнфенілвінілполісилоксанового еластомеру, утворюючи в результаті вулканізат з величиною міцності на розтягання аж до 91 кг/см^2 і розривним подовженням рівним 880%.

Як повідомили Зелікін і ін. [349], гідрофобні пірогенні кремнеземи були застосовані в якості армуючих наповнювачів у силіконовому каучуку, даючи значення міцності на розтягання 71 кг/см^2 і розривного подовження 460%. Однак зміцнення цього типу еластомеру, імовірно, у цей час значне поліпшене завдяки новим способам уведення часток кремнезему з оптимальними характеристиками.

2.5.7. Органічні полімери

Покритий силіційорганічною сполукою кремнезем дає чудове зміцнення у випадку трифторхлоретиленвінілового співполімеру [350]. Олефіни співполімеризувались із кремнеземом, покритим ненасиченими аліфатичними

вуглеводневими групами [351]. Введенням естерсилу в поліетилен міцність на розрив у поперечному напрямку стосовно зусилля, що прикладається в машині для випробування на розрив, підвищують на 50% без втрати інших властивостей [352]. Етерефікований кремнезем з метильними поверхневими групами зазнав здрібнюванню в поліетиленовому пресувальному порошку, даючи тонкодиспергувані частки при 10% – вому наповненні суміші. Подібна дисперсна система була отримана в поліметилметакрилаті [353]. З модифікованої (етерефікованої) диетиленгліколем поверхнею кремнезем виявлявся більш добре змішуваним і сумісним з поліефірними смолами, а також міг застосовуватися в якості наповнювача меблевого лаку, що використовувався при нанесенні останнього верхнього шару [354].

Волокнистий SiO_2, приготовлений окисненням SiO для зміцнення поліуретанової смоли з утворенням поперечних зв'язків між ланцюгами за рахунок уведення 1,5–нафталіндиізоціанату, утворює матеріал, що володіє міцністю на розтягання 490 кг/см^2, модулем рівним 135 кг/см^2, і розривним подовженням 700 % [355].

За останні десять років, очевидно, зменшалося щорічне число літературних посилань, що мають відношення до зміцнення полімерів з використанням кремнезему. Важко сказати, чи викликане це тим, що дана тема вже широко досліджена з невтішними результатами, або ж тим, що придатні нові типи кремнеземів виявилися недоступними для проведення випробувань у різних полімерах. Для подальшого просування вперед можуть знадобитися спільні зусилля по експериментальному добору типів кремнезему з різними розмірами часток, структурами й характеристиками поверхонь, які можуть бути використані в найбільш важливих полімерах.

Дуже різноманітне використання кремнеземів при приготуванні мікропористих полімерів. За допомогою включення кремнезему в мономер, що застосовується для одержання іонообмінних смол, додаткову пористість одержують

наступним розчиненням і видаленням кремнезему шляхом впливу розведеною кислотою HF [356].

Кремнезем вводився у вигляді етилсилікату в мономер, взятий у якості попередньої вихідної суміші, необхідної для одержання поліефірних смол [357]. Вода, що вивільняється в процесі конденсаційної полімеризації, наприклад, при готуванні поліетиленсукцинату гідролізує складний ефір з виділенням кремнезему в основному у вигляді співполімеру. Якщо такий кремнезем видаляється, то це повинно привести до утворення надзвичайно тонких пор.

Стана й Калдервуд [358] при вивченні мембран з ацетату целюлози, що застосовувалися для зворотного осмосу, виявили, що мембрани, що містили приблизно 0,6% кремнезему, що складався із часток розміром 7 нм, нормально функціонували без яких–небудь змін протягом 56 діб, тоді як мембрани, що не містили кремнезему, знижували свою пропускну здатність на 50% через 17 діб. При вмісті кремнезему, рівному 50 об’ємн. %, отримується у п'ять раз більш висока пропускна здатність чим при використанні мембрани з ацетату целюлози з низькою проникністю без кремнезему [359].

Гума, покрита тканиною, яка виявляється у високому ступені стійкою проти проходження рідкої води, але в той же час легко пропускає водяні пари, може бути виготовлена за допомогою покриття тканини латексною плівкою, змішаної з гідрофобним кремнеземним аерогелем, для забезпечення пористості плівки [360].

Лід здатний зміцнюватись за рахунок введення гідрофільного кремнезему. Так, Неяр, Ленель і Анселл [361] виявили, що коли в льоді присутній 0,5 – 1 об’ємн. % одноріднодиспергованих кремнеземних часток, то швидкість процесу пластичної деформації такого льоду під тиском виявляється в 10 – 30 раз повільніше ніж у випадку чистого льоду.

Поліетиленоксидгліколі перетворюються з воскоподібного стану в міцну тверду речовину за допомогою включення тонкопористого кремнезему, який здатний зв'язуватися через водневі зв'язки з ефірними групами й, отже, здійснювати

поперечний зв'язок між ланцюгами полімеру. Цей ефект використовується при формуванні стінок капсул, у які вміщують різні матеріали при капсуляції [362].

Консистентне змащення

Нижче розглядається кілька патентів, термін дії яких уже минув, пов'язаних з використанням гідрофобного тонкодисперсного кремнезему в якості згущувача середовища з метою перетворення мастила в консистентне змащення, оскільки інформація з даного питання не з'являлася в технічній літературі.

Гідрогелі кремнезему піддавали здрібнюванню в масляному середовищі з додаванням олеофільного ПАР, наприклад четвертинної амонієвої сполуки з довгим ланцюгом – хлориду диметилдиоктадециламонію або металевих мил. Використовувалися й глини; такий спосіб застосовувався, крім того, до тонкодисперсного кремнезему [363]. Це лише один з багатьох патентів, що мали відношення до згущувачів змащень, що приготовлялись з бентонітових глин [364].

Зміцнений, з низькою густиною й етерефікованою поверхнею кремнезем (естерсил) був запатентований як згущувач змащень, що готувались з нафтових [365] і силіконових масел [366]. Кремнезем, поверхня якого покрита як ефірними бутоксігрупами, так і силіконовим маслом, забезпечував стабільність консистентного змащення протягом більш тривалого часу [367]. Брендлі [368] виявив, що додавання деяких полярних сполук, що утворюють водневі зв'язки, як, наприклад, трикрезилфосфат, помітно підвищувало адгезію консистентного змащення, приготовленого із введенням естерсилу до сталевої поверхні при тривалій експлуатації у вологих умовах, що охороняло сталь від загартовування й зупиняло процес корозії.

Меєр і Брендлі [369] описали властивості естерсиловех змащень і повідомили, що такі змащення не піддаються абразивному зношуванню й меншою мірою піддаються змінам при підвищених температурах у порівнянні зі змащеннями, що приготовлялись з додаванням металевих мил.

Згідно з більш недавніми роботами Фукса й ін. [370], естерсил з бутоксігрупами на поверхні приводив до поліпшення стійкості змащення до окиснення.

У процесі розвитку робіт, пов'язаних з такого роду згущувачами змащень, було досягнуто кращого розуміння тиксотропних ефектів, що мали місце в системах, що містили тонкодисперсні частки й агрегати часток у рідких середовищах.

Для приготування органофільного кремнезему, що використовувався в консистентному змащенні, Фронзак [371] запатентував у якості додатку карбонат алкілену C_2 – C_{18}. Ця сполука, імовірно, адсорбувалась на кремнеземі й могла навіть вступати в реакцію з поверхневими групами SiOH з утворенням покриття ефірними групами на поверхні кремнезему.

В роботі [372] кремнезем покривався фенолформальдегідною смолою з розчину ацетону й зазнавав термообробці; було виявлено, що отримувалась гарна стійкість системи при впливі сил зрушення, коли такий кремнезем використовувався в якості згущувача консистентного змащення.

Згідно Блаттенбергеру [373], загущені кремнеземом змащення охороняють від драглiння при старінні шляхом додавання діолів, таких, наприклад, як 2-метил-2,4-пентандіол або 2-етил-1,3-гександіол. Такі діоли, безсумнівно, сильно адсорбуються на поверхні кремнезему за допомогою утворенню подвійних водневих зв'язків.

Економічна доцільність застосування загущених консистентних змащень змінилася в 50–ті роки, оскільки виявилася серед інших факторів відносно більша придатність стеарату літію в якості водостійкого згущувачів змащень, що знизило інтерес до такого роду використанню гідрофобних типів кремнезему.

2.5.8. Фарби і ґрунтовки

Загущення й тиксотропічні ефекти, що досягаються в цих класах продуктів у результаті застосування кремнезему, виявилися за літературним даними занадто численними, щоб їх можна було тут цитувати. Звичайно досягається кілька

ефектів при введенні кремнезему, а саме матування або зниження блиску, запобігання утворення осаду з пігменту при зберіганні продукту, стабілізація емульсії, а також можливість нанесення барвників без утворення крапель. Однак немає якої-небудь доступної інформації щодо використання кремнеземів у таких продуктах у порівнянні з іншими згущувачами. Очевидно, матування є тим ефектом, який знаходить застосування у фарбах і в чистових покриттях, про що найбільш часто згадується в бюлетенях фірм. Для чорнила характерним при використанні кремнезему звичайно є регулювання їх в'язкості.

2.5.9. Фармацевтичні й косметичні препарати

Загальний огляд по використанню пірогенного кремнезему у фармацевтичних і косметичних препаратах був опублікований Ферчем [374]. Прозорість високопористого з високим значенням питомої поверхні кремнезему дозволила розробити прозорі зубні пасти, що містять кремнезем і гідрофільний органічний полімерний згущувач, разом із гліцерином, маслом, що очисним засобом і ароматизуючою речовиною [375, 376]. Різноманітні комбінації зубних паст і реагентів, що перешкоджають утворенню зубного каменю, включені в інші сполуки [377, 378].

Інші ефекти, на відміну від згущуючих, як, наприклад, використання кремнезему в косметичних препаратах з метою видалення жиру зі шкіри, згадуються в розділі про використання кремнезему як адсорбенту.

2.5.10. Модифікатори оптичних властивостей

Барвники часто дають настільки сильне забарвлення, що їх необхідно розбавляти в якому–небудь прозорому середовищі для можливості одержання найбільших кольорових ефектів. Це особливо справедливо для деяких флуоресцентних фарб. Родамін адсорбується на здрібненому в порошок силікагелі, так що додавання декількох відсотків цього барвника дає інтенсивне флуоресцентне забарвлення [379].

Іншим шляхом поліпшення властивостей сильно нерозчинних органічних пігментів виявляється можливість утворення центрів кристалізації для одержання

кристалів таких речовин у значно більш тонкодисперсній формі без їхнього здрібнювання. Так, фталоціанін синтезують у присутності дуже тонкодисперсного кремнезему, і останній покривається пігментом. Одержаний продукт приблизно на дві третини складається із кремнезему, і це дозволяє отримати багаті кольорові відтінки з подібної органічної сполуки, яка в такий спосіб поширюється по поверхні, що зафарбовується [380].

Матування й видалення ефектів блиску у фарбах, пластмасах, а також у друкованих фарбах, імовірно, являє собою найбільш широке використання кремнеземних порошків, як можна про це судити на підставі відомостей, опублікованих у літературі фірм–виготовлювачів. Численні сорти ксерогелевих порошків, очевидно, забезпечують одержання різного ступеня матування при найрізноманітніших типах оздоблювального фарбування.

2.5.11. Гідрофобізатори

Гідрофобні або водовідштовхувальні ефекти можуть виходити при введенні в систему тонкодисперсних гідрофобних кремнеземів, частки яких при адсорбції здатні утворювати дуже тонкий адсорбційний шар на поверхнях, що звичайно перебувають у гідрофільному стані. Такий ефект, безумовно, виявляє вплив проти злежування гідрофобних часток кремнезему, що входять як складова частина у вологі порошки.

У найбільш істотному патенті [381] у цій області застосування естерсилів передбачається практичне використання багатьох видів матеріалів, у тому числі паперу й тканин, які здобувають високі водовідштовхувальні властивості внаслідок накладення невидимої адсорбційної плівки, що складається з гідрофобних колоїдних часток кремнезему.

Забарвлюючі маркіруючі порошки, що застосовуються в умовах морської води, складаються із часток гідрофобного кремнезему, що містять барвник, які,

отже, розчиняються в значно більшому ступені поблизу поверхні води в порівнянні з розчинністю після занурення в морську воду [382].

2.6. “Суха” вода з кремнеземом

Надзвичайно цікавий приклад гідрофобізації представлений у патенті, у якому дається спосіб одержання сухої порошкоподібної води, що готується шляхом покриття отриманих помелом тонкодисперсних часток льоду гідрофобним кремнеземом [383]. Коли такий порошок льоду нагрівається до кімнатної температури то система залишається у вигляді “сухого” білого порошку, що вільно розтікається, який при розгляді під мікроскопом складається з індивідуальних сферичних крапельок прозорої чистої води, причому кожна крапелька покрита майже невидимою плівкою кремнезему. При механічному перемішуванні такий порошок осідає з утворенням рідкої води, але якщо система не зазнає впливу й залишається в спокійному стані в закритій посудині для запобігання випару, то вона виявляється стійкою протягом декількох тижнів. Таким способом можуть приготовляться в порошкоподібній формі й водяні розчини, якщо в них не втримуються змочувальні реагенти.

Концентрований пероксид водню (20 – 70% H_2O_2) може аналогічним образом перетворюватися в стійкий порошок шляхом вібруючого перемішування рідини із кремнеземним порошком [384].

2.7. Каталізатори

Нижче згадується тільки кілька різних застосувань кремнезему як каталізаторів.

Аерогелі

Тейчнер і ін. [385] приготували каталізатори із кремнезему з дуже високим значенням питомої поверхні (близько 600 $м^2/г$). Подібний каталізатор, що представляє собою суміш оксидів NiO – Al_2O_3, нанесену на кремнеземну підкладку, здатний окиснити ізобутилен до ацетону й метилакролеїну без утворення CO і CO_2 навіть при температурі 305°C.

Підкладка для мітохондрій

Ферменти адсорбувались на поверхні кремнезему і було виявлене збереження їх активності. Але той факт, що мітохондрії (частки, що представляють собою сполуки, виділені з живих кліток, що складаються зі складних ферментних систем) можна подібним же чином іммобілізувати на кремнеземі, дає можливість розкрити цілі нові області досліджень у біохімії [386]. Інші утримуючі мембрани частки, або органели, можуть аналогічним чином фіксуватися на кремнеземі, наприклад у вигляді хлоропластів і мікросом печінки. Поверхня кремнезему повинна бути насамперед перетворена в органофільну за допомогою її обробки з нанесенням алкілсилильних груп. Потім подібні біологічні утворення можуть прилипати до поверхні, даючи моношарове покриття при температурі близько 27°С, але вони здатні десорбуватись при 5°С. Природа такого ефекту незрозуміла, але можна зробити припущення, що оскільки водневі зв'язки стають більш міцними при 5°С, то вода тим або іншим чином витісняє ці частки з поверхні, які повинні втримуватися на ній гідрофобними зв'язками. Подібні гідрофобні зв'язки мають місце, і вони використовуються для закріплення ферментів на кремнеземній поверхні [387].

2.8. Кремнезем у біосфері

2.8.1. Кремнезем у біохімічних сполуках

Відомо мало шляхів, по яких силіцій може входити в сполуки з органічними молекулами. Як буде обговорено нижче, існує лише непрямий доказ того, що силіційорганічні сполуки з прямими зв'язками вуглець — силіцій можуть синтезуватися в живих клітинах. Не виникає також і ніяких зв'язків азот — силіцій. Навіть утворення зв'язків силіцій – кисень – вуглець вимагає дуже специфічного просторового розташування атомів кисню і вуглецю в подібній органічній молекулі, як, наприклад, в молекулі катехіну або трополона, такої, щоб могли сформувати і хелатні кільця. Подібні сполуки обговорювалися в а роботах Вейсса і Бауманна.

Звичайно, можуть брати участь і водневі зв'язки, якщо проходить хоча б в деякій мірі, полімеризація силікатної кислоти. Проте про можливий мономерний або полімерний стан кремнезему в більшості живих тканин, де атом силіцію бере участь в процесах метаболізму або перенесення, нічого поки не відомо.

Маючи, на увазі поширеність кремнезему в багатьох видах біологічних тканин, можна припустити, що існують і інші типи зв'язків, які слід розпізнати.

Перші спроби виділити сполуки силіцію з живих тканин були зроблені Хольцапфелем [388]. Автор досліджував молекулярну асоціацію вищих спиртів з силікатною кислотою, знайденою в крові бика в концентрації 0,053%, а також підсумував результати етерифікації кремнезему холестерином в тканині легенів. Тканини аналізували методом вологого озолення в суміші з конц. H_2O_2 і конц. HNO_3 при їх відношенні 1 : 5 і температурі 100°С. Кремнезем, при цьому, переводили в нерозчинну форму шляхом повторного змочування зразка конц. HCl і випаровування насухо з подальшим вимиванням домішків H_3PO_4 через фільтр. Хольцапфель [389, 390] прийшов до висновку, що в досліджених ним тканинах людини і тварини силікатна кислота знаходилась в сполуці з ліпоїдними речовинами і холестерином. Галактоза була присутня тільки як вуглеводний компонент в сполуці зі силіцієм.

Клейн і Нейенбург [391] показали, що кремнезем може існувати у формі сполуки з певними жирами. З α–моностерином отримувались складні ортоефіри силікатної кислоти і остаточно ортосилікат $C_{84}H_{164}O_{16}Si$. Значення температур плавлення і розчинності таких силіційгліцеридів ортосилікатних ефірів близько нагадували відповідні величини справжніх гліцеридів. Такі сполуки, мабуть, були достатньо стійкими при гідролізі і внаслідок їхньої ліпоїдної природи здатні легко адсорбуватися біологічними тканинами. Кауфманн [392] описав іншу сполуку силіцію з розчинними ліпоїдами, яка була складним етиловим ефіром силіцилрецинолеїнової кислоти. Ця сполука є прозорою маслянистою рідиною, нерозчинною у воді, стійкою відносно гідролізу і добре розчинною в органічних розчинниках.

2.8.2. Сполуки кремнезему з полісахаридам

Кремнезем хімічно зв'язується в тканинах з глікозаміногліканами і поліуронідами [393]. Було виявлено, що приблизно 0,08 % SiO_2 знаходилося в зв'язаному стані з очищеною гіалуроновою кислотою, хондроітин–4–сульфатом і гепарин–сульфатом. При цьому тільки одна молекула SiO_2 приходиться на 200 полімерних молекул, що повторюються. Повідомлялося також, що кремнезем знаходиться в зв'язаному стані в пектині і в альгіновій кислоті. Такий кремнезем не піддається діалізу або не вступає в реакцію з молібденовою кислотою, виявляється стійким при автоклавній обробці 8–ми молярним розчином сечовини і при взаємодії з кислотами і лугами. Його можна виділити тільки міцним розчином лугу. Ймовірно, кремнезем утворює ефіроподібні зв'язки Si—O—C, але, поза сумнівом, подібна стабільність атому силіцію повинна визначатися декою добре захищеною просторовою конфігурацією, при якій силіцій оточений атомами кисню, як в хелатах. Невідомо, чи знаходиться такий кремнезем у мономерній або ж в низькомолекулярній полімерній формі.

Холт і Вент [394] повідомили, що сполука полісилікатної кислоти з плівкою ламінару (полі–1,3–глюкопіранози) при pH 6 стає жорсткою. Можна було б припустити, що такий поліоксіполіефір утворює водневі зв'язки зі силікатною кислотою нижче pH 6, але, оскільки ця сполука існує вже при pH 6, деякі мимовільні процеси формування хелатних сполук або етерификація, ймовірно, мають місце.

Взаємодія полісилікатних кислот з полісахаридами, очевидно, підлягає подальшому детальному дослідженню. Коли будуть представлені надійні докази того, що в сироватці хворих на силікоз підвищений вміст мукопротеїнів і зв'язаних з білками гексоз, а також більш високий загальний рівень вмісту кремнезему, може з'явитися деякий загальний чинник діагностики подібних захворювань [395]. Можливо, існує деяка форма асоціації полісахаридів з кремнеземом, оскільки початок життя на Землі пов'язаний з такими

найпростішими організмами, як діатомеї, для яких характерний той факт, що при дефіциті кремнезему в клітинах вони покриваються поліуронідом, який утворюється із залишків глюкуронової кислоти [396]. Немає ніякого сумніву, що зовнішній мікропористий кремнеземний скелет діатомеї суцільно пронизаний цим полімером.

2.8.3. Сполуки кремнезему з білками

Вже давно відомо, що шкіру для виробів можна дубити полісилікатною кислотою, а альбумін здатний коагулювати з колоїдними кремнеземами. Подібні взаємодії включають утворення водневих зв'язків. Взаємодія кремнезему з моношарами білка, що знаходяться на поверхні води, дає подальше пояснення природи такої асоціації.

Кларк, Холт і Вент [397] виконали вельми важливі дослідження дії силікатної і полісилікатної кислот у водному розчині на мономолекулярні шари альбуміну і найлона, що знаходяться на поверхні розчину. Спостерігалося, що дія моносилікатної або полісилікатної кислот проявляється у міру того, як кислота адсорбується знизу на мономолекулярному органічному шарі. Плівки при цьому стають більш міцними і жорсткими, так що стисліcть мономолекулярного білку або шару органічного полімеру, знижується. Найбільш важливим в цих спостереженнях виявилося те, що моносилікатна кислота зовсім не адсорбувалася. Кремнезем повинен був спочатку полімеризуватися, а потім вже міг адсорбуватися на моношарі білка. В даному випадку полімерні ланцюги білка стають менш зжимаємі, і це добре підтверджує такі факти, основані на впливі величини pH в процесі старіння, що адсорбована полісилікатна кислота під поверхнею плівки білка полімеризується, формуючи шар силікагелю. Цей кремнеземний шар товщиною всього лише, ймовірно, в декілька ангстрем додає білковій плівці жорсткість, що запобігає її від подальшого стиснення У разі найлона легко формувалися мономолекулярні шари, які взаємодіяли з полісилікатною кислотою при pH 2—9 і ставали особливо жорсткими, або

дубленими, в інтервалі pH 4,5—6,5, тобто саме тоді, коли, як відомо, спостерігається максимальна швидкість полімеризації кремнезему при формуванні гелю.

Очевидно, молекули полісилікатної кислоти приєднуються до білкової плівки відразу в багатьох точках. Якщо молекула білка, знаходячись в розчині, зкручується в спіраль і не може повністю розпрямитися і плоско розташуватися на поверхні ще до додавання в систему кремнезему, то у такому разі кремнезем утворює поперечні зв'язки в молекулі білка і тим самим перешкоджає подальшому розгортанню спіралі білкової молекули. Коли моношари желатину на поверхні розчину полісилікатної кислоти виявляються стислими, то CH_2–групи пролінових кілець відштовхуватимуться від поверхні. Це спричиняє зближення пептидних груп, полегшуючи тим самим їх скріплення поперечними зв'язками, які утворює полісилікатна кислота. В результаті такого процесу плівка стає жорсткою. Моношари, що складаються з синтетичних поліамідів (найлона), також зазнавали подібне “дублення” [398, 399] .

Бичачий альбумін добре адсорбувався на порошках кварцу і аморфного кремнезему при pH ~ 6, причому альбумін в розчині знаходився в рівновазі з молекулами адсорбованого альбуміну [400]. Айлер встановив [401], що це якраз те значення pH, нижче якого при адсорбції достатньої кількості альбуміну спостерігається флокуляція колоїдного кремнезему, яка залежить від концентрації солі в розчині. При відсутності солі NaCl флокуляція спостерігалася при pH 4,4, а в 0,1 н. розчині солі процес флокуляції йшов при pH 6,2. Було відзначено також, що коли лише 5 % поверхні кремнезему було покрито алюмосилікатними аніонами, то ніякої коагуляції в 0,1 н. розчину NaCl при pH > 5,5 не відбувалося. Таким чином, колоїдні алюмослікати (глини), що володіють великим аніонним зарядом в порівнянні з чистим кремнеземом в нейтральному розчині, виявляються менш реакційноздатними при взаємодії з деякими білками.

Хоч полісилікатна кислота і з'єднується з моношаром трипсину при pH 3,5—7, така плівка не піддається дубленню [394]. Бергман і Нельсон [402]

порівняли поведінку золей полісилікатної кислоти при pH 2,5 і 7,5, не враховуючи того, що золь при низькому значенні pH складався з частинок діаметром 2—3 нм, які складають колоїдні агрегати, тоді як при pH 7,5 кремнеземні частинки були, ймовірно, в два рази більшими за розміром і не об'єднувалися в агрегати, а знаходилися у вигляді дискретних частинок. Більший розмір частинок при меншому їх числі при pH 7,5 пояснює той факт що в цих умовах менша кількість желатину коагулює при заданій кількості кремнезему. Як показав Айлер [401], існують два шляхи адсорбції білків на кремнеземі. Ті молекули білків, які володіють сильно основними катіонними групами, здатні адсорбуватися в нейтральному розчині на негативно заряджених центрах поверхні кремнезему при pH 6—7. Проте білки, подібні желатину, зв'язуються з кремнеземом головним чином через водневі зв'язки, і це відбувається тільки на неіонізованій поверхні SiOH. Отже, водневий зв'язок виявляється найміцнішим в області pH 2—5, потім він ослаблюється з підвищенням pH у міру того, як заряд на кремнеземній поверхні збільшується. Алюмосилікатні аніонні центри не здатні утворювати водневих зв'язків, але вони можуть міцно зв'язувати органічні сильноосновні катіонні групи.

Ліпопротеїни можна видаляти з людської сироватки, застосовуючи колоїдний кремнезем. Інші типи білків при цьому залишаються в сироватці, і сироватки стають більш стійкими в процесі зберігання [403].

Денатурація кремнеземом білків, коагуляція крові

Коли білки певного типу адсорбуються на поверхні скла або кремнезему, вони денатуруються, але потім, коли знову десорбуються, виявляється, що їхня структура піддалася незворотним змінам. Вважають, що реакція білків з кремнеземом, який вводиться в черевину піддослідних тварин, обумовлюється подібною денатурацією. Рюттнер і Іслер [404] відзначили, що глобуліни особливо сильно адсорбуються на поверхні кремнезему, і після десорбції виявляється їхня денатурація. Шил, Флелшер і Клемперер [405] на основі вивчення взаємодії

кремнезему з білками прийшли до висновку, що виникаючий при цьому токсичний ефект є наслідком денатурації білків.

Слід було би чекати, що менші за розміром частинки і, таким чином, зразки кремнезему з більшою питомою поверхнею даватимуть більший ефект денатурації. Проте Лундгрен і Свенссон [406] виявили, що при заданій кількості кремнезему такий ефект збільшувався із збільшенням розміру частинок, коли порівнювалися частинки з діаметрами 10, 14 і 60 нм. Крім того, виявилося, що токсичність пересиченого розчину моносилікатної кислоти підвищувалася у міру полімеризації кремнезему [407]. Таким чином, нижче певного низького значення молекулярної маси або певного розміру частинок полісилікатна кислота взагалі не викликає денатурацію білка, тоді як із збільшенням розміру частинок вище за це граничне значення денатурація зростає. Проте вище вказаної межі помітно знижується величина питомої поверхні кремнезему, що викликає пониження його активності. Отже, коли частинки розміром більше 10 нм порівнюються відносно їх токсичності при ін'єкції внутрівенно кремнезему, слід мати на увазі, що токсичність може зменшуватися із зростанням розмірів частинок просто через пониження їх питомої поверхні [408].

Було знайдено, що гемоліз червоних кров'яних телець (еритроцитів) не відбувався у присутності моносилікатної кислоти, але починався, як тільки кремнезем в процесі полімеризації формувався в порівняно великі за розміром частинки. Так, вже через 20 хвилин при pH 7,4 0,2%–ний розчин мономерного кремнезему полімеризувався на стільки, що починав проявляти активність [409]. При початковій концентрації мономеру 0,125 % гемоліз починався тільки через 5 годин. Харлі і Марголіс [410] встановили, що гемоліз не відбувався у присутності частинок кремнезему розміром 4 або 3 нм, але спостерігався для частинок розміром 5 нм і надалі із зростанням розмірів частинок (5,5; 6 і 30 нм) ефективність процесу підвищувалася.

Як пояснює Марголіс [411], дія кремнезему обумовлюється адсорбцією і денатурацією глобулярного білку — фактора Хагемана. Було виявлено, що

ступінь денатурації зростав із збільшенням розмірів частинок колоїдного кремнезему, який додавався в систему. Запропонований механізм полягав в тому, що на достатньо великих за розміром частинках або ж на плоских поверхнях кремнезему при формуванні моношарів молекула білка розтягується під дією адсорбційних сил. Але у тому випадку, коли розмір частинок кремнезему дуже малий, молекулярні сегменти білку, не розкриваючись, приєднуються відразу до різних кремнеземних частинок. Для пояснення даних ефектів приведений рис. 2.5., аналогічний в роботі Марголіса. У тому випадку, коли молекула білка адсорбується на більшій за розміром частинці кремнезему або на утвореному з маленьких частинок великому агрегаті, ланцюг молекули білка розтягується, при цьому деяке число внутрішніх водневих зв'язків, що утримували молекулу білка в якій–небудь специфічній конформації, виявляються розірваними. На одиночних частинках невеликого розміру подібного розтягування молекули не відбувається [412–414].

Активність процесу денатурації з розрахунку на 1 г кремнезему досягає максимуму при кремнеземних частинках діаметром 20—30 нм. Проте така активність, розрахована на одиницю площі поверхні кремнезему, швидко зростає по мірі того, як діаметр частинок збільшується від 3 до 10 нм, а потім зростає більш повільно зі збільшенням розмірів частинок аж до 100 нм.

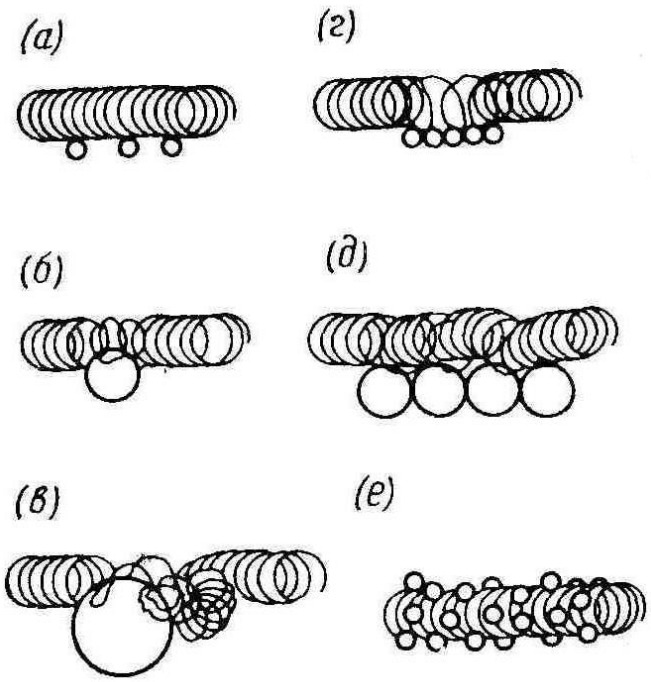


Рис. 2.5. Схема механізму денатурації білків під дією кремнезему, запропонованого Марголісом

а – частинки силікатної кислоти діаметром 2—3 нм виявляються дуже малими для того, щоб розділити вітки молекули білка і викликати деструкцію її структури; б – одиночна невелика колоїдна частинка кремнезему діаметром 5—10 нм викликає розрив молекули білка на обмеженій ділянці; *в* — частинка кремнезему діаметром більше 20—30 нм викликає глибоку деструкцію; *г* — невеликі частинки кремнезему, які піддалися агрегації або перетворилися на гель і утворили ланцюжки довжиною більше 10 нм, можуть спотворити конфігурацію і розірвати молекулу білка, коли уздовж такого ланцюжка відбувається утворення водневих зв'язків; д — агрегація або гелеотримання частинок кремнезему розміром 5—10 нм викликає менш руйнівну деструкцію оскільки поверхня частинок має меншу протяжність, ніж у випадку в;

е — спіральна молекула білка з розташованими на ній завдяки адгезії невеликими частинками силікатної кислоти, як це має місце при дубленні.

У випадку сілікагелю компактний агрегат, що складається з невеликих кремнеземних частинок діаметром 3 нм, очевидно, забезпечує формування

достатньо розвинутої поверхні для активної денатурації білка. Проте в сілікагелі, що складається з частинок діаметром 30 нм, вже кожна окрема частинка діє як активна ділянка денатурації білка. У будь–якому випадку активність, віднесена до 1 г SiO_2, здається низькою через те, що тільки зовнішня поверхня гранули силікагелю бере участь в такому процесі. Цікаво відзначити, що коли на еритроцити діяли кремнеземними частинками розміром 3 нм, то вони, очевидно, покривалися не великими частинками в такому ступені, що молекули білка вже не випробовували денатурацію при подальшій дії кремнеземних частинок більшого розміру.

Міцели, що складаються з вільних жирних кислот і подібно кремнезему проявляють слабокислотний характер, здатні також, згідно даним Марголіса [415], викликати в потоці крові денатурацію відповідно до фактору Хагемана і згортання крові.

Залежно від випробовуваного тваринного матеріалу повинні існувати деякі основні відмінності або в енергіях адсорбції кремнезему на еритроцитах, або в механічних діях, що проявляються. Арієнцо і Бресчано [416] повідомили, що кількість даного типу SiO_2, необхідного, щоб викликати гемоліз 10^6 кліток, складало (в мікрограмах) 0,104 для щура, 0,173 для людини, 0,33 для кролика, 0,63 для курки, 1,17 для бика, 4,8 для коня і до 80,0 для жаби з проміжними у вказаному інтервалі значеннями для інших тварин.

Спостереження Холта і Вента [417] наводять на роздуми про те, що кремнеземні частинки розміром менше 5 нм і, отже, нешкідливі можуть стати токсичними в біологічній системі за рахунок якого–небудь типу полімеризації, стимульованої всередині даної системи. Автори спостерігали, що полімеризація кремнеземних частинок може мати місце, коли моношар білка (інсуліну), що знаходиться на поверхні рідини — дуже розбавленого золю силікатної кислоти, — поглинає кремнезем з розчину, і при подальшому стисненні плівки частинки кремнезему тісно зближуються. Така полімеризація протікає найбільш швидко в області pH 5,4—6,1, тобто якраз при тих значеннях pH, коли йде найбільш швидко

процес гелеутворення кремнеземних золів. Це означає, що, хоча полісилікатна кислота, що складається з частинок розміром менше 5 нм, може бути нешкідливою в біологічній системі, частинки проте здатні об'єднуватися разом у великі агрегати завдяки відзначеному вище механізму, особливо у тому випадку, коли біологічні мембрани можуть стискатися. Великі агрегати, що утворилися, можуть потім ставати активними по відношенню до денатурації білка.

Коли еритроцити, поміщені в суспензійне середовище — колоїдний кремнезем (з частинками діаметром 14 нм),— центрифугували, поверхня що складалась з клітин зморщувалася з утворенням зернистої структури, яка, поза всяким сумнівом, з'являлася завдяки деформації, що виникла при адсорбції колоїдних частинок [418]. Браун [419] спостерігав, що ліпіди поверхні еритроцитів адсорбувалися кремнеземом. Депассе і Варлус [420] припустили, що сильне зв'язування частинок кремнезему з поверхнею еритроцитів обумовлюється присутністю в мембрані четвертинних амонієвих іонів.

Не всі білки, адсорбовані кремнеземом, зазнавали денатурації. Так принаймні γ–глобуліни, які адсорбувались на подрібненому в порошок кварці, зберігали свої антигенні специфічні властивості. На основі подібних фактів автори роботи [421] прийшли до висновку, що імунологічні реакції, що мають відношення до виникнення силікозу, могли і не бути наслідком утворення антитіл, діючих проти білкових молекул сироватки, що змінилися під впливом частинок кварцу. Проте інші типи білків, безумовно, випробовують денатурацію і можуть виявитися причиною силікозу.

2.8.4. Сполуки кремнезему з іншими біосполуками

Поверхня кварцу каталізує окислення на повітрі dl–проліну до отримання оксіпроліну, що указує на можливу участь в подібному процесі деяких типів активованої, орієнтованої і специфічної адсорбції [422]. Такий процес заслуговує уваги тому що оксіпролін виділяється в сечі гірників, у яких спостерігається захворювання силікозом на тій стадії, коли вміст оксіпроліну па 31 % вище, ніж у

здорових людей. Сумарний вміст оксіпроліну в крові і сечі служить показником активності фіброзоутворення [423].

Цукри розрізняються по своїй схильності з'єднуватися з кремнеземом. Хольцапфель [424] виявив, що галактоза адсорбувалася на кварці і вступала в реакцію з фенілгідразоном з формуванням озазонів, тоді як арабіноза не утворювалася. Галактози адсорбувалось в два рази більше, ніж лактози, і в чотири рази більше, ніж глюкози.

Ферменти можуть адсорбуватися на кремнеземі і при цьому зберігати свою активність. Бичачий трипсин був адсорбований на частинках колоїдного кремнезему розміром 14 нм, потім за допомогою глутаральдегіду переведений в нерозчинну форму, так що зберігалося 80 % його активності по відношенню до естерази і 17 % його протеолітичної активності. Покриті адсорбованою речовиною кремнеземні частинки можна відділити цетрифугуванням і потім повторно диспергувати [425]. Фермент адсорбували з 0,1 М боратного буферного розчину при pH 8,5; при цьому навкруги кремнеземних частинок сферичної форми діаметром ~ 14 нм формувався мономолекулярний шар з молекул ферменту, що мали діаметр 4 нм. Такі частинки можна було спостерігати під електронним мікроскопом. Як тільки таке покриття формувалося, воно дуже міцно зв'язувалося з глутаральдегідом поперечними зв'язками.

Фермент може також приєднуватися до поверхні крихкого пірогенного кремнеземного порошку по реакції з амінопропілсилильними групами, які були заздалегідь хемосорбовані на поверхні початкового кремнезему. Можна також одночасно використовувати активатор. Рейнольді і Міллер [426] запатентували отримання трипсину такого типу із збереженням його властивостей.

Ферментне інгібування у присутності олігомерів силікатної кислоти може бути наслідком або спрямованості активних центрів ферменту у бік силікатної поверхні, або денатурації молекули ферменту по механізму Марголіса. Глюкоза–6–фосфатаза з мікросом клітин печінки щурів інгібується олігосилікатними кислотами при їх вмісті 0,01—0,025 % SiO_2 на відміну від деяких інших фосфатаз,

наприклад дегідрогенази і оксидази [427]. Кінг і ін. [428] повідомили, що так само інгібуються ацетил–холінестераза, сукцинатдегідрогеназа, естераза і гіалуронідаза; не схильні до інгібування амілаза, панкреатична ліпаза, пепсин, лужні і кислі фосфатази, трипсин і уреаза.

Згідно даним Роуселла і Леонарда [429], моносилікатна кислота не діє на ферменти. Мономер кремнезему при проникненні в клітини печінки не взаємодіяв з ферментами і не блокував клітинні мембрани, які зберігали нормальну проникність по відношенню до іонів і до невеликих молекул, наприклад молекулам ацетату або сечовини.

Ферменти здатні з'єднуватися з поверхнею дуже широкопористого силікагелю з утворенням відносно стійкого закріпленого на поверхні ферментного каталізатора [430]. Широкопористий кремнезем з порами діаметром 51 нм використовувався як носій, до поверхні якого приєднувалися молекули ферменту протеази бактерії Bacilius subtilik. Спочатку відбувалася реакція біфункціональної солі діазонію з поверхнею кремнезему, а потім реакція ферменту з протилежною від поверхні групою діазонію. Фермент на кремнеземному носії був здатний гідролізувати казеїн; його час напівперетворення (час, за який концентрація ферменту зменшувалася удвічі) перевищував 7 місяців, тоді як точно такий же фермент, просто адсорбований на початковому кремнеземі, мав час напівперетворення всього 2,5 місяців.

Вітамін С (аскорбінова кислота) стабілізувався після адсорбції на слікагелі при pH 6,5 [431]. Мабуть, молекули вітаміну адсорбувалися не за рахунок утворення водневих зв'язків зважаючи на відносно високе значення pH, а, ймовірно, утримувалися завдяки хелатній реакції з сіланольними поверхневими групами кремнезему, оскільки молекула вітаміну володіє типовою парою гідроксильних груп, які розташовані на суміжних атомах вуглецю, зв'язаних між собою подвійним зв'язком. Подібні гидроксильні групи характерні для катехину — хелатоутворюючого реагенту по відношенню до атома силіцію. Якби насправді обидві гідроксильні групи молекули вітаміну конденсувалися з одним

поверхневим атомом силіцію, то повинна була б стабілізуватися поверхнева сполука з подвійним зв'язком, стійка до окислення. Очевидно, у випадку вітаміну С не досліджувалася можливість утворення водорозчинної аніонної хелатної сполуки силіцію.

Орієнтація кристалів низькомолекулярних пептидів і амінокислот, коли вони вирощувалися на кварцових поверхнях, вказує на епітаксіальну узгодженість, що грала, можливо, деяку роль в добіотичній еволюції [432].

Кремнезем в сполуках фосфору. Нуклеїнові кислоти, ДНК, РНК

Зважаючи на стійкість ДНК важко представити можливість обміну між $Si(OH)_4$ і фосфатом в рибонуклеїнових кислотах. Проте Шварц і Баронецкий [433] повідомили, що реакції гідролізу, що супроводжуються виділенням вільної фосфорної кислоти, швидшали у присутності $Si(OH)_4$. Автори показали, що спостерігався обмін силікатної кислоти з фосфатом в рибонуклеїновій кислоті. Керстен і Штаудінгер [434] вказали на взаємодію силікатної кислоти з нікотинамідаденіндинуклеотидом (NAD) і навіть з аденозінтрифосфатом (ATP). Пізніше виникли сумніви щодо цих спостережень, оскільки подібні дані могли бути викликані випадковою присутністю бактерій.

В експериментах Кікута і Шліпкотера [435] також була показана можливість взаємодії кремнезему з рибонуклеїновою кислотою (РНК). Автори виявили, що золь кремнезему, що вводиться щурам через трахею, викликав в органічній формі вузликовий фіброз. Але у тому випадку, коли кремнезем вводився спільно з РНК, наслідки виявлялися набагато більш важкими — утворювалась сильно розвинута сітка колагенових волокон [435]. Трипсин також посилював дію кремнезему [436].

Згідно Хаугеру, Крішу і Стаундігеру [437], мономерний кремнезем виявляється більш токсичним по відношенню до виділених мітохондрій в порівнянні з полісилікатною кислотою. Мономерний кремнезем викликав набухання мітохондрії в печінці щурів і пригнічував окислювальний процес фосфорилування. Оскільки в цих експериментах використовувалася тільки

моносилікатна кислота, то, можливо, відбувалася її взаємодія з нуклеїновою кислотою.

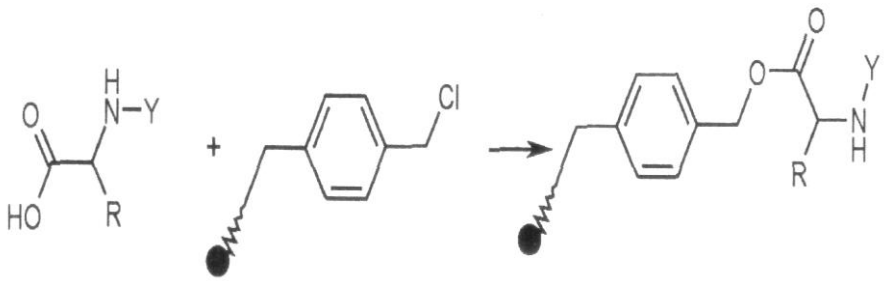
У зв'язку з проблемою силікозу, присутність частинок кварцу в легенях або очеревині приводить до утворення незвичайного шару з гратчастою структурою з кристалічного заліза (II) заліза (III) фосфосилікату. До теперішнього часу подібна речовина мало вивчена, і також залишається невідомою специфічною сполукою, пов'язане з токсичністю або з вказаним захворюванням [438, 439].

Присутність розчинного кремнезему надає дію на метаболізм фосфату. При концентрації 0,01 % олігосилікатні кислоти знижували асиміляційний коефіцієнт P : O мітохондрій клітин печінки щурів, затримуючи засвоєння фосфату на 30 % [440]. У тому випадку, коли протягом 3 місяців в раціон щурів вводили великі кількості кремнезему, в ниркових канальцях формувалися включення, в яких кремнезем якось з'єднувався з пуриновими або піримідиновими основами [441]. Воронків і ін. припускають, що силікатна кислота значною мірою заміщає фосфорну в ДНК і РНК, так що відношення Si : P може зберігатися в інтервалі від 1 : 20 до 1 :45. Ортосилікатна кислота може утворювати ефірні зв'язки з групами OH вуглеводних компонентів [442]. За даними Шварца і ін. [443, 444], 0,0001 % $Si(OH)_4$ каталізує гідроліз рибонуклеїнової кислоти, і силікатна кислота обмінюється із залишком H_3PO_4. Моносилікатна кислота ушкоджує дихання клітин за допомогою взаємодії з NAD (гомогенат печінки), а також вступає в реакцію з АТР [433, 434].

2.8.5. Комбінаторний синтез на твердому носії

Твердофазний синтез виник на початку 60-х рр., коли R.B. Merrifield [445] запропонував новий метод нарощування пептидних послідовностей. Основна ідея полягала в тому, що перший амінокислотний залишок в такій послідовності повинен бути пов'язаний з нерозчинним полімером. У той час імобілізацію на твердому носії білкової молекули, що “будується”, здійснювали введенням в полістирол хлор-метильних груп, які використовували для алкілування карбоксильної групи першого залишку амінокислоти (2.84). Кожний новий залишок вводили за допомогою

повторення двох операцій: а) зняття амінного захисту; б) скріплення з наступним захищеним по аміногрупі залишком кислоти під дією цикло-гексилкарбодіміду.



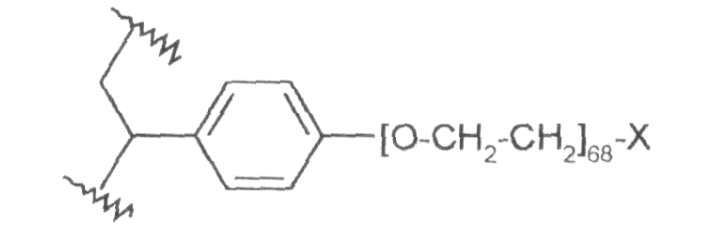
(2.84)

На всіх етапах реакційна система залишалася гетерогенною, а біополімер, що росте, — пов'язаним з нерозчинним носієм. Цей метод дозволив значно понизити втрати на стадіях виділення і очищення. Після створення необхідної послідовності амінокислот, отриманий пептид знімали з полімеру за допомогою відновного розщеплювання, а потім очищали хроматографічно. Оскільки такий синтез проводять без очищення інтермедіатів, виходи на кожній стадії повинні бути дуже високі. Інакше, якщо на якій-небудь стадії амінокислотний залишок не введений, в результаті буде отриманий пептид з порушеною послідовністю. Так, при синтезі ланцюга, що містить 25 залишків з достовірністю введення кожної одиниці 99% необхідну амінокислотну послідовність мають тільки 75% кінцевих ланцюгів. Можна припустити, що при синтезі ланцюга з 100 залишків, якщо кожна послідовність має хоча б один дефект, вихід “досконалого пептиду” вкрай низький. Тому сучасні методи припускають синтез окремих коротких ланцюгів, а потім “збірку” їх в більш довгий полімер. Для комбінаторних бібліотек правильність послідовності не має такого значення, оскільки розпізнавання часто проводиться після скринінгу, коли вже відібрані найактивніші зразки.

В даний час існують достатньо широкі можливості для твердофазного синтезу малих молекул. Головне досягнення в розвитку полімерних матеріалів для

твердофазного синтезу пов'язано з іменами E. Bayer і W. Rapp, які створили TentaGel™ (Rapp Polymer) — прищеплений на основу полістиролу полімер ПЕГ (2.85). В середині 80-х рр. він знайшов широке застосування в пептидному синтезі. В даний час з цього матеріалу виготовляють найдрібніші гранули (до 136 мкм в діаметрі, 106 гранул/г), на яких і проводять “збірку” молекул органічних речовин з відповідних ВВ [446].

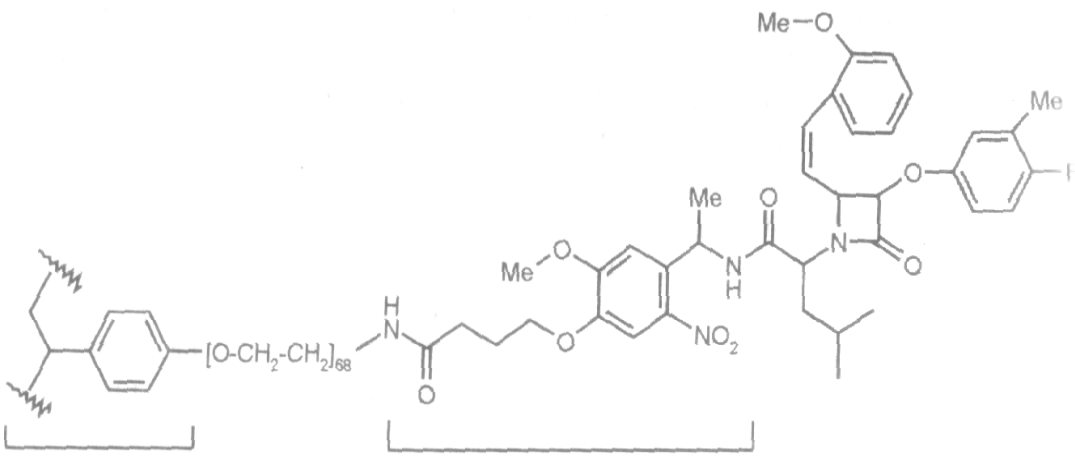
TentaGel™(Rapp Polymer)



$X = -NH_2, -OH, -SH, -COOH, -Br$

де, (2.85)

Матриця полістиролу є базовим полімером. ПЕГ-фрагмент виконує роль лінкера між матрицею і наступним лінкером, що утримує на носії цільову молекулу, що «будується». Прогрес в цій області значною мірою пов'язаний з появою великої різноманітності лінкерів, придатних для синтезу як пептидних молекул, так і малих структур лікарських форм (2.86) відображає конструкцію молекули, що пов'язана з полімерним носієм, отриманої в результаті твердофазного синтезу.



(2.86)

Матриця ПЕГ лінкер Фотолінкер
Ліганд
з полістиролу

Окрім Rapp Polymer, в твердофазному синтезі знайшли застосування такі смоли, як Affymax, Dowex 50W, Rink полімер і багато ін. [445, 446].

Лінкери. Напрям в твердофазному синтезі, пов'язаний з пошуком лінкерів, виник з хімії захисних груп. Лінкери повинні задовільняти наступні вимоги:

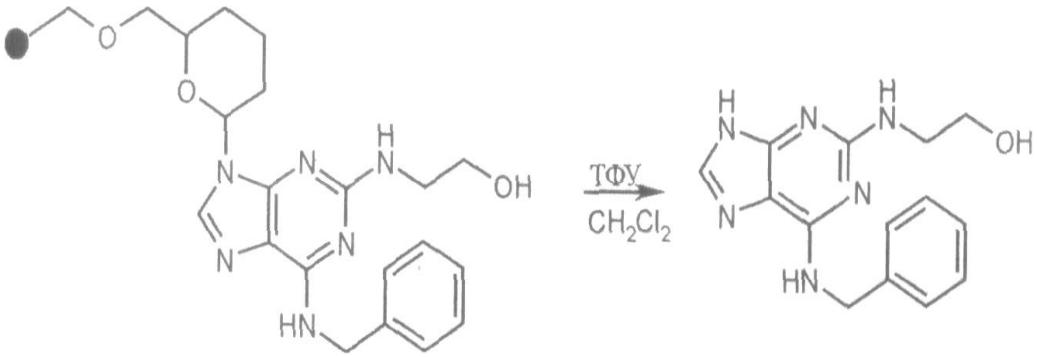
— бути доступними (простота синтезу і дешевизна);
— забезпечувати надійний зв'язок з щепленим полімером;
— легко розщеплюватися в м'яких умовах, не зачіпаючи основну молекулу;
— при розщеплюванні не допускати утворення побічних продуктів (“безслідні лінкери”);
— годитися для синтезу з використанням самих різних ВВ і для широкого набору реакцій;
— забезпечувати можливість багатократного використовування.

Крім того, бажано, щоб лінкери мали структуру, істотним чином не впливаючу на спектральний моніторинг реакцій, що відбуваються на твердому носії [447, 448].

Лінкери прийнято класифікувати за способом розщеплювання зв'язку, за допомогою якого цільовий продукт закріплюється на полімерному носії.

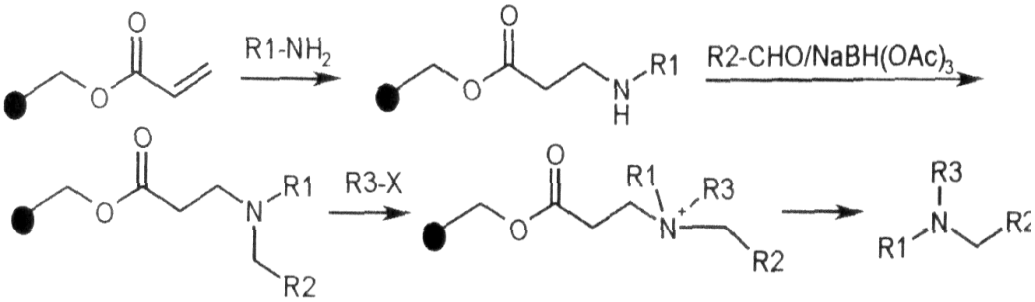
Кислотно-розщеплювані лінкери — найпоширеніший вид лінкерів в пептидному синтезі. На даний час цей вид лінкерів знайшов застосування для закріплення на смолі різних класів органічних сполук: бенздіазепінів, амінотіазолов, спиртів, амідів, похідних гідроксамової і карбамінової кислот, мочевини, сульфонілмочевини, амінів, амідинів і сульфамідів [447—449]. При плануванні синтезу необхідно врахувати, що сильно кисле середовище на якій-небудь із стадій може привести до передчасного відщеплювання ще “недобудованої речовини”. Крім того, якщо цільовий продукт нестійкий в кислому середовищі, то для його закріплення на носії також не можна використовувати кислотно-розщеплюваний лінкер. Довгий час найпопулярнішим був запропонований G.T.Wang n-

оксибензиловий лінкер. J.Elman для закріплення спиртів використовував тетрагідропірановий лінкер (2.87), який в даний час застосовують в синтезі пуринів, тетразолів, похідних гідроксамової кислоти [448]. Разщеплення здійснюють дією трифтороцтової кислоти (ТФО).



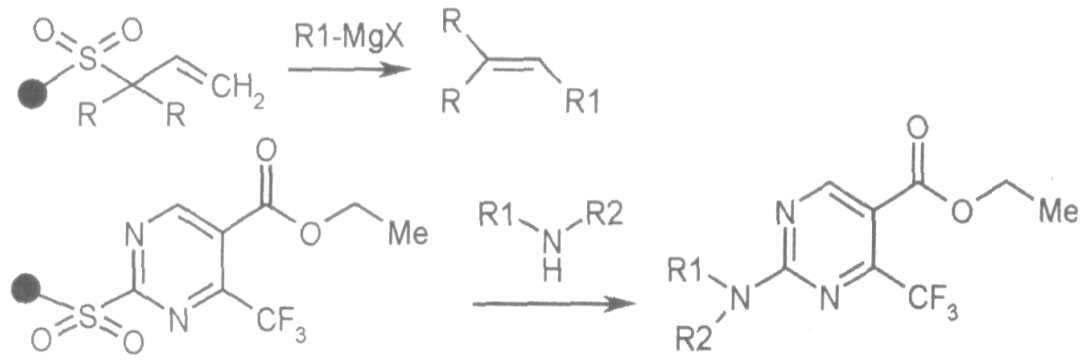
(2.87)

Основно-розщеплювані лінкери отримали розповсюдження зовсім недавно. Загальна стратегія їх використовування базується на основі, яка є промотором β-елімінування третинних амінів (2.88) [450].



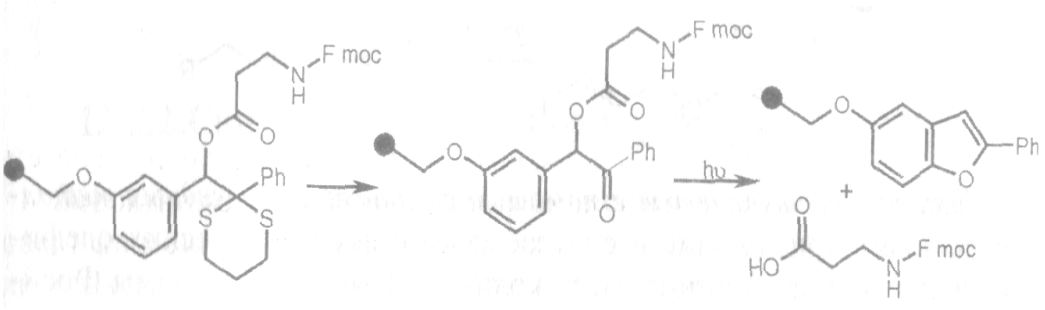
(2.88)

Сульфонові лінкери отримали широке розповсюдження з 1997— 98 рр. Група - SO_2 більш стабільна, ніж більшість електроноакцепторних груп, і здатна витримати дію агресивного середовища, зокрема, сильних кислот, нуклеофільних агентів (наприклад, реактивів Гріньяра) або гідридів металів (2.89). Ще однією перевагою лінкерів даного типу є простота їх розщеплювання шляхом утворення проміжного тіоефіру. Причому, такий ефір легко знову окислити в сульфон і тим самим негайно запобігти небажаному розщеплюванню, якщо воно виявилося передчасним [451].



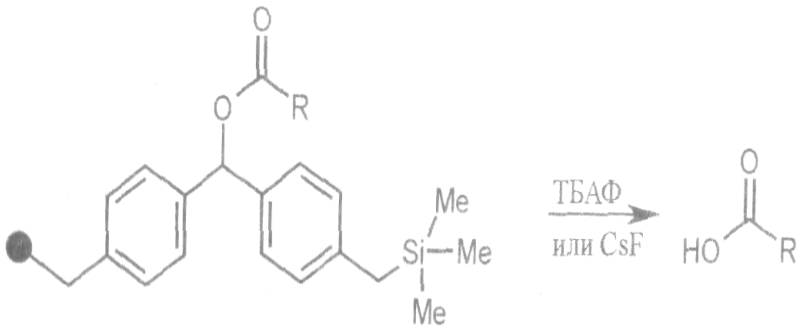
(2.89)

Фото-розщеплювані лінкери (2.90) дозволяють автоматизувати процес синтезу. Проте при фотолізі можуть бути пошкоджений такі фрагменти молекул, які містять кето- або нітро-групи. Тому перед стадією фоторозщеплення вони повинні бути надійно захищені [452].



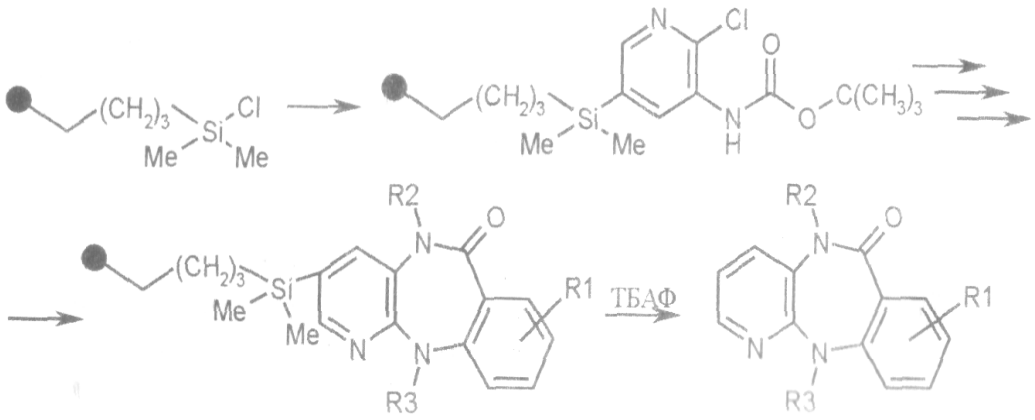
(2.90)

Силіконові лінкери (2.91) використовують для закріплення карбонових кислот, амінів, спиртів [453]. Вони вперше описані J. Ellman в 1995 р. і з того часу цей напрям активно розвивається. Більшість лінкерів силіконів містить арилосилановий фрагмент, який під дією кислот генерує новий ароматичний С—Н зв'язок в місці прикріплення цільової молекули.



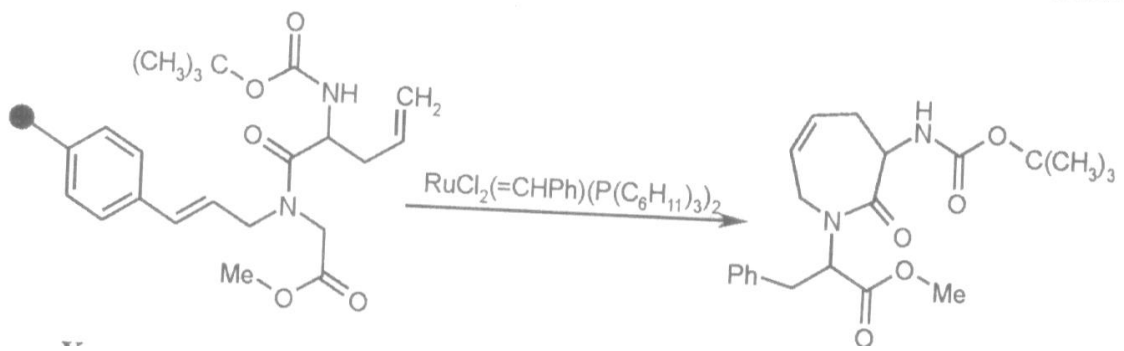
(2.91)

Ellman запропонував також спосіб (2.92), що дозволяє зв'язувати ароматичні сполуки без попередніх процедур постадійного нарощування лінкера [447, 448, 453].



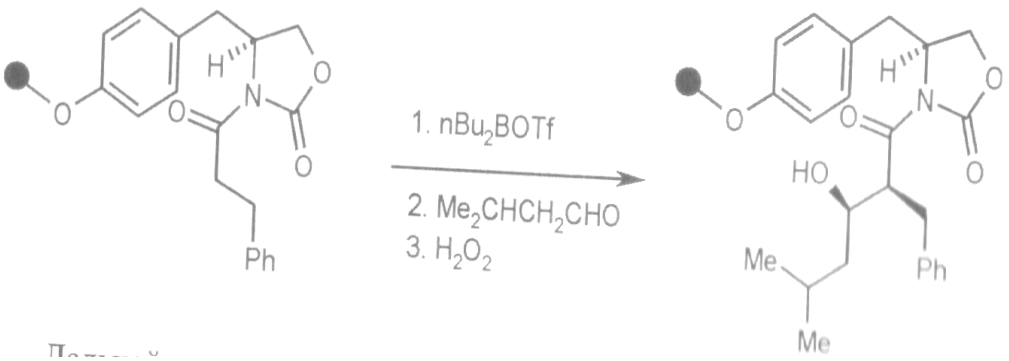
(2.92)

Лінкери, що розщеплюються за допомогою сполук перехідних металів, знаходять застосування в синтезі деяких циклічних олефінів, включаючи дигідропірани, піколинові ефіри і лактамы Фрейдінгера (2.93). Як розщеплюючий агент використовують $RuCl_2(=CHPh)P(C_6H_{11})_3)_2$. У ряді синтезів застосовують Pd-алілові комплекси або сполуки Rh (II) [445].



(2.93)

Хіральні лінкери. Лінкерів вказаного типу мало, оскільки асиметричний синтез на твердому носії поки не дуже широко розвинутий. Прикладом хірального лінкера для енантіоселективного методу синтезу альдолю є похідне тирозину (2.94) [447].



(2.94)

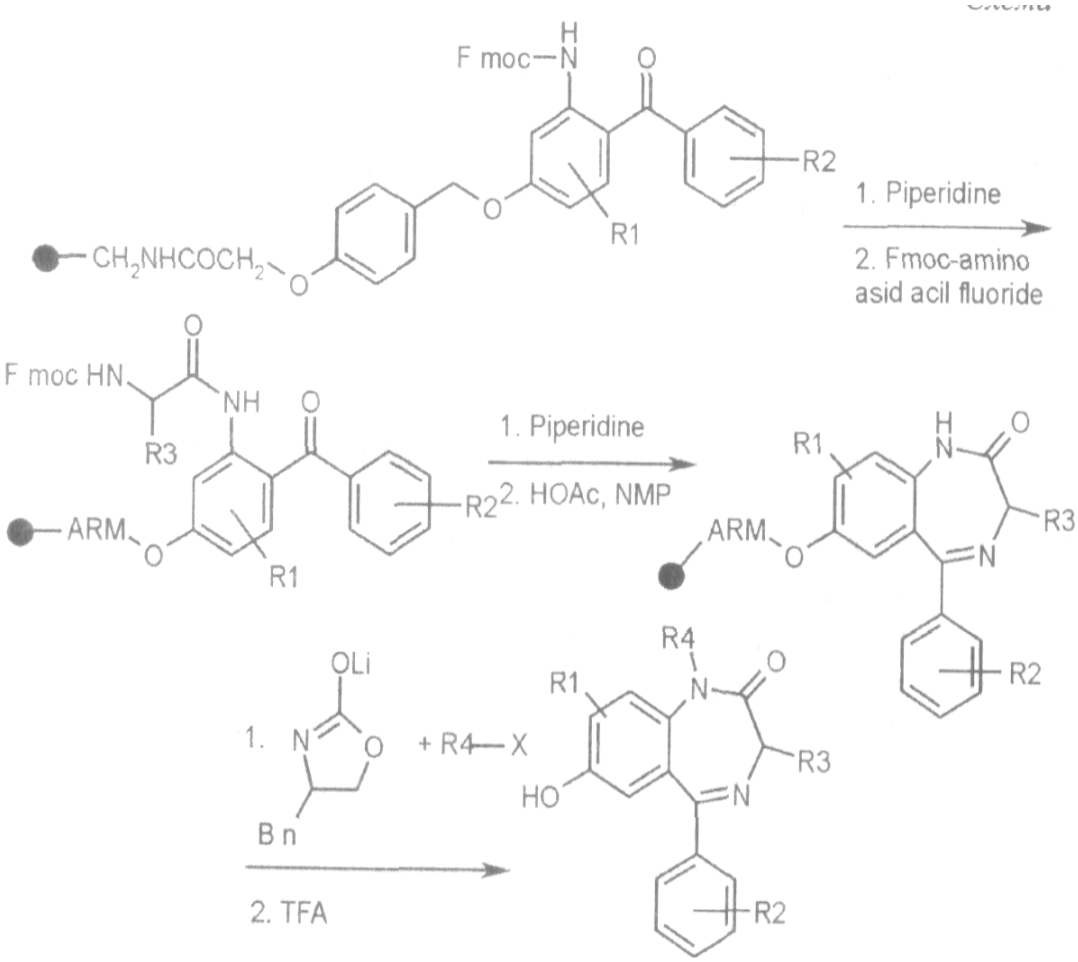
Подальший розвиток хімії лінкерів, ймовірно, буде йти по шляху застосування вже відомих моделей в нових реакціях так і в направленні пошука оригінальних методів елемінінування цілевих речовин. Найперспективнішими є безслідні лінкери. До цієї категорії відносяться розглянуті вище сульфонові і сіліконові лінкери . Перевагою останніх є простота синтезу і розщеплювання. Особливу увагу надається підвищенню стабільності лінкерів у зв'язку з необхідністю широкого використовування в твердофазному синтезі активних нуклеофілів, таких як металоорганічні реагенти (наприклад, алкіллітій) і металогідриди.

Синтез гетероциклів на полімерному носії. Ймовірно, твердофазний синтез ще довго залишався б методом, специфічно властивим хімії білків, якби пептиди володіли відповідними фармакокінетичними властивостями. На жаль, їх неможливо застосовувати як пероральні засоби внаслідок низької біодоступності і легкості розщеплювання протеолітичними ферментами, але певні структурні фрагменти пептидів можуть бути використані в дизайні малих органічних молекул. Саме у напрямі пошуку прискорених методів синтезу останніх і розвивається сьогодні хімія solid phase. Перше повідомлення щодо можливості застосування технології твердофазного синтезу для створення бібліотеки малих молекул (бенздіазепінов) було опубліковано в 1992 р. J. Ellmann і його учнем B. Bunin [446]. Ця публікація викликала великий інтерес. Дещо пізніше стало відомо і про роботи S. De Witt, також пов'язаних з синтезом бенздіазепінів [447].

Вибір саме гетероциклічних структур обумовлений тим, що азотовмісні гетероцикли є тим класом сполук, в якому пошук нових лідерів в даний час найбільш результативний. Більшість речовин цієї групи задовольняють так званий “принцип подібності ліків”. В цьому класі багато “привілегійованих структур”, таких як бенздіазепіни. З останніми асоціюється не тільки анксіолітична активність і наявність анальгетичних властивостей, обумовлених селективним знизуванням з опіоідними рецепторами k-підтипу, але і здатність виступати як інгібітори глікопротеїнів IIb/IIIa, холецистокінінів A і B, а також фарнезилтрансферази і оборотною транскріптази**,** що важливе для пошуку анти-ВІЧ засобів. Речовин з

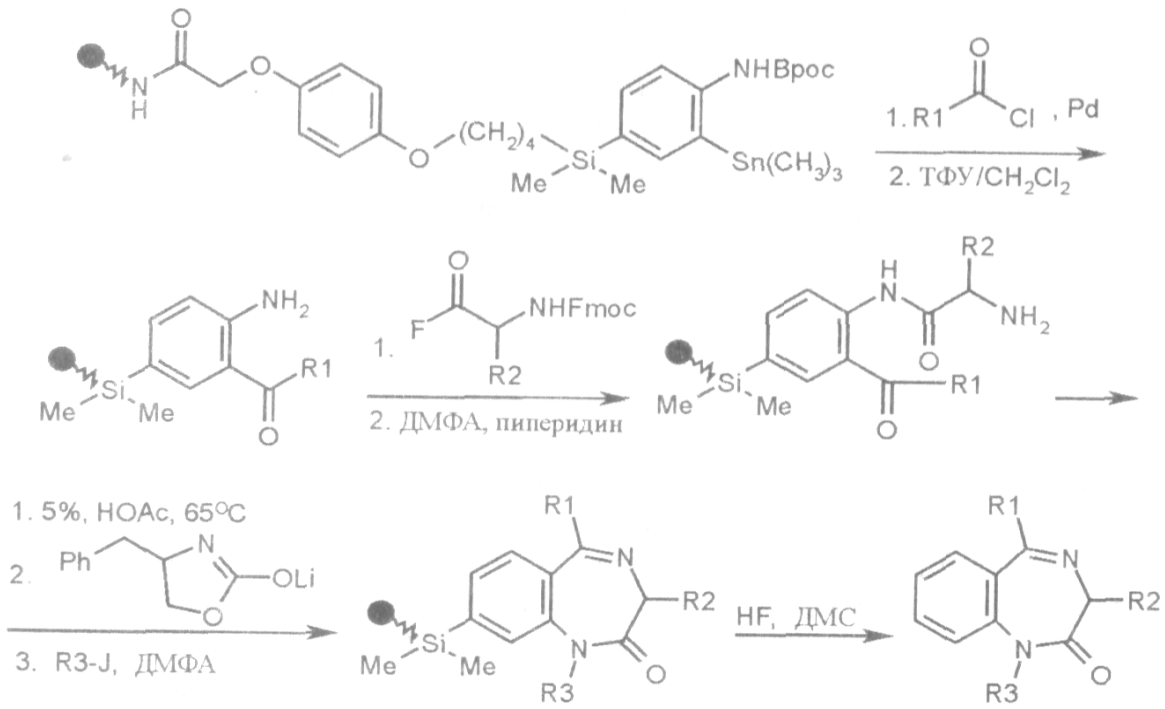
таким широким спектром фармакологічних властивостей зовні цього класу не так вже багато[447].

Класична бенздіазепінова бібліотека J. Ellmann створена паралельним синтезом із застосуванням «solid phase pin техніки». Автори використовували три типи ВВ: амінобензофенони, амінокислоти і алкилуючі реагенти. Бенздіазепінову структуру сполучали з полімерним носієм через феноловий гідроксил (2.95). Гидроксигрупа зберігалася і після видалення смоли. Віхід сполук складав 85-100%.



(2.95)

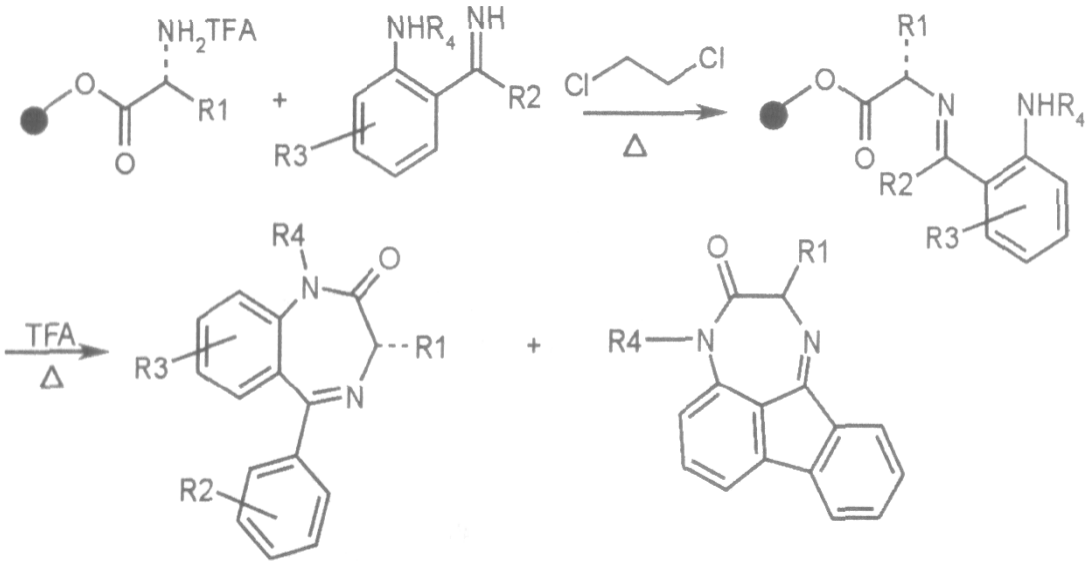
Спочатку бібліотека J. Ellmann містила всього 9 речовин. Пізніше застосування силіконових лінкерів дозволило одержувати бенздіазепіни, які не містить ОН-групи (2.96) і розміри бібліотеки розширилися до 192, а потім і до 1680 структур [448].



(2.96)

В групі S. De Witt для отримання 1,4-бенздіазепін-2-онов використовували закріплені на полімерному носії α-аміноефири, 2-амінобензофеноніміни, отримані заздалегідь в розчині, і алкілуючі агенти (2.97). Процес здійснювали паралельним синтезом в створеному ними ж апараті (multipin Diversomer apparatus), який був набором скляних капілярів, заповнені 100 мг полімерних гранул із закріпленими на них аміноефірами. Час реакції підбирали, виходячи з попередніх експериментів з участю якнайменше реакційноздатного бензофеноніміну. Таким методом були отримано одночасно три бібліотеки, що містять від 16 до 40 структурно близьких дискретних сполук. Загальна кількість синтезованих цими авторами речовин дорівнювала 176. Виходи цільових сполук

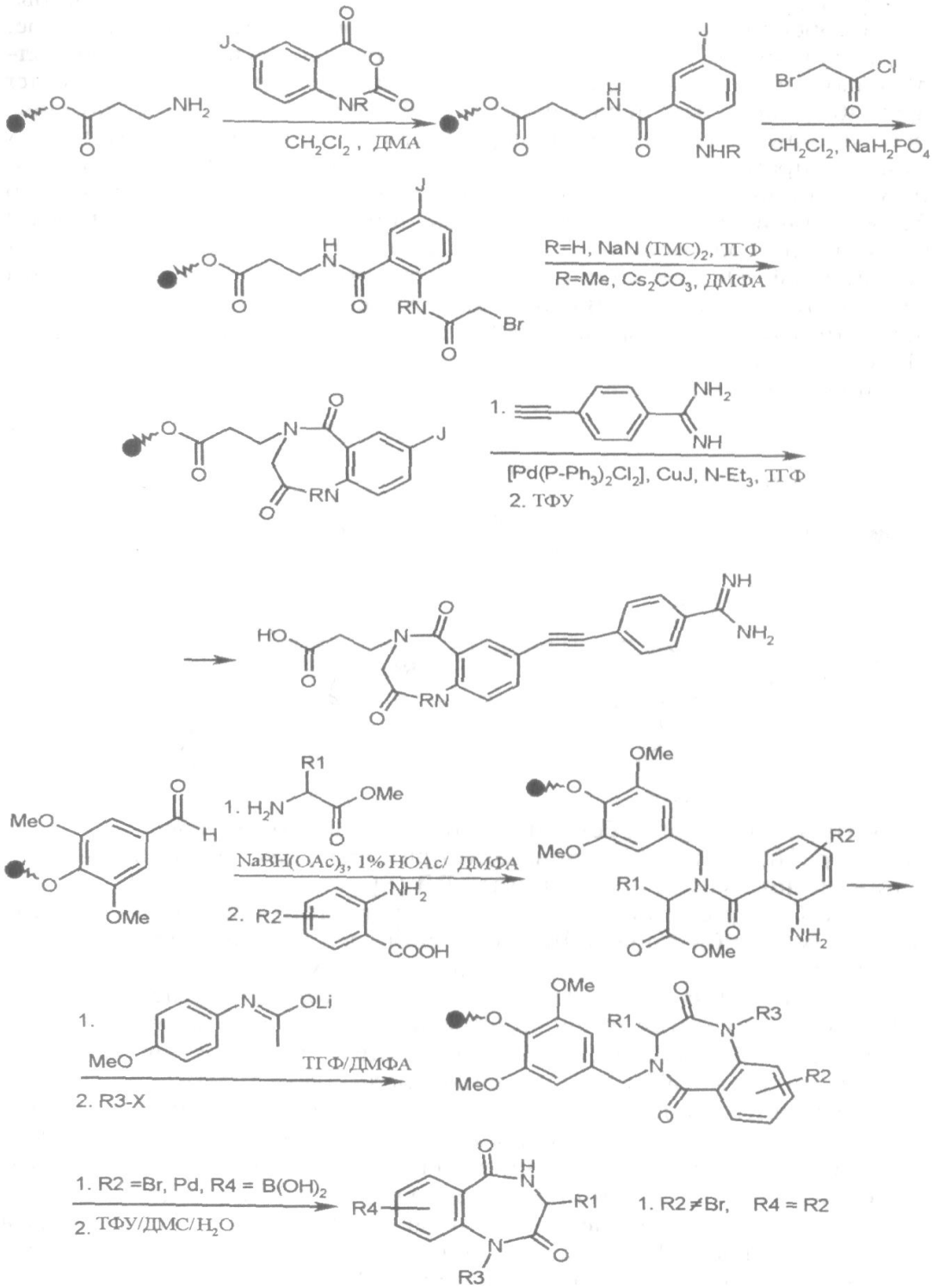
складали 9—63%. Чистота не перевищувала 60% (згідно даним ЯМР 'Н) [447]. Цікаво, що в суміші із 40 речовин п'ять сполук мали тетра-циклічну будову Б.



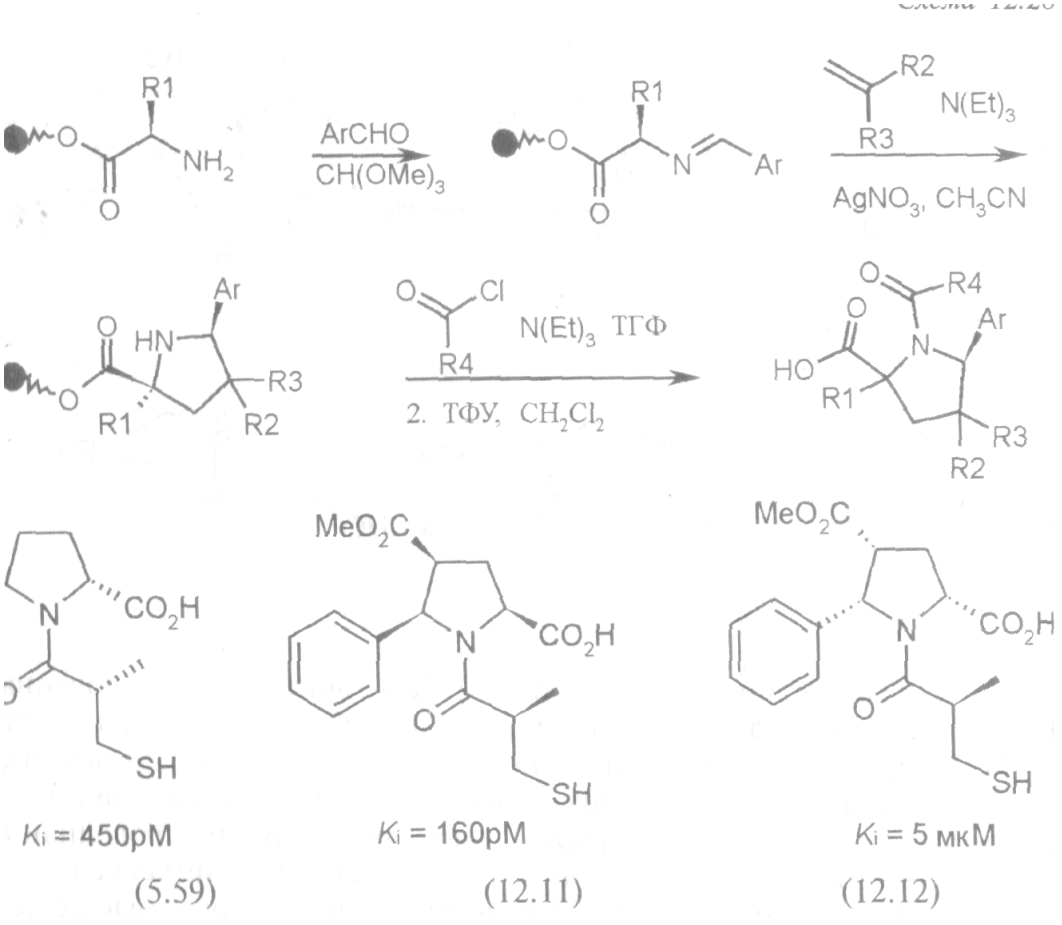
(2.97)

В даний час бенздіазепінова бібліотека містить 11200 структур. На схемі (2.98) наведені приклади формування бенздіа-зепиндіонів виходячи з різних ВВ [445].

M.A. Gallop з савт. [448] описали синтез пиролідінів — потенційних інгібіторів АПФ, полягаючий в 1,3-біполярному приєднанні азометинилідів, отриманих з иминов в основному середовищі (2.98). Як solid phase розробники застосували смолу Affymax. Заміщені пиролідіни ацилірували по атому азоту. На основі даної послідовності реакцій методом розщепленого синтезу отримано 500 сульфанілацилпролінів — аналогів інгібітору АПФ каптоприла (5.59). Після чотирьох ітераційних процедур скринінгу і синтезу тієї групи речовин, в якій були знайдені найактивніші сполуки, виявлений пірролідін . Ця речовина, подібно каптоприлу, містить сульфгидрилізобутирильний фрагмент. Встановлено, що активність діастереомера (12.11) в 3 рази перевищує ефект каптоприла, тоді як активність іншого ізомеру (12.12) значно нижче [448].


CH2Cl2 , ДМА
CH2Cl2, NaH2PO4
R=H, NaN (TMC)2, ТГФ
R=Me, Cs2CO3, ДМФА
[Pd(P-Ph3)2Cl2], CuJ, N-Et3, ТГФ
2. ТФУ
NaBH(OAc)3, 1% HOAc/ ДМФА
ТГФ/ДМФА
2. R3-X
1. R2 =Br, Pd, R4 = B(OH)2
2. ТФУ/ДМС/H2O
1. R2≠Br, R4 = R2

(2.98)

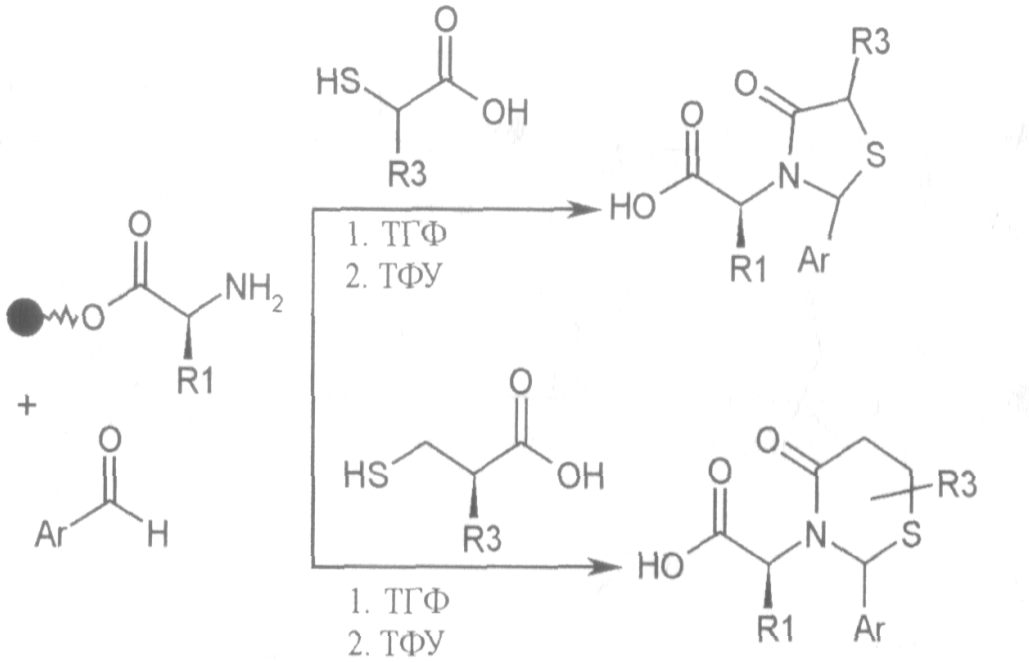


(2.98)

Прикладом тандемної реакції, що проводиться однореакторним способом з участю реагентів, закріплених на смолі, може служити синтез 4-тіазолідинонів (12.13) і 4-метатіазанонів (12.14), що ілюстровано (2.99). В конденсації брали участь три компоненти: первинний амін, закріплений на носії Affymax, альдегід і тіооцтова або пропіонова кислоти (в залежності від того, який цикл планували отримати). Бібліотеки формували методом розщепленого синтезу. В масиві 3x125 сполук ряду 4-тіазолідінонів виявлено інгібітори циклооксігенази-1 [449].

В твердофазному синтезі знайшли застосування і різні варіанти реакції Ugi (1.17). В деяких випадках, як це мало місце в синтезі бібліотеки похідних коричної кислоти (2.15), як амінного компонента в конденсації з альдегідами, ізонітрилами і кислотою виступала аміногрупа Rink полімеру, одночасно є лінкером. Отримані

таким шляхом сполуки відрізнялися достатньо високої для комбінаторного синтезу чистотою — 90%. У вказаному ряді виявлені ефективні інгібітори IC_{50} для найактивнішої сполуки ($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_2\text{-}C_6H_5$) складає 3,9 мкМ [450].

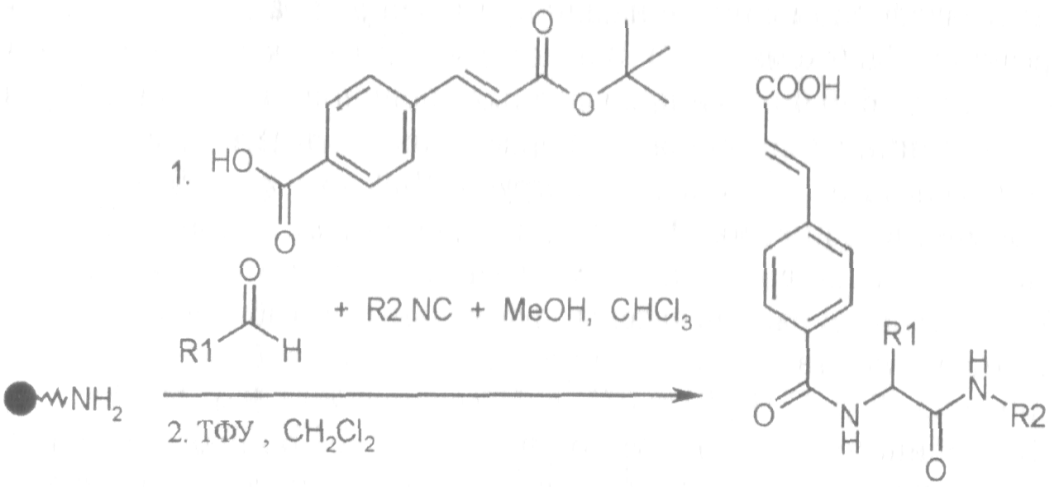


(2.99)

(12.14)

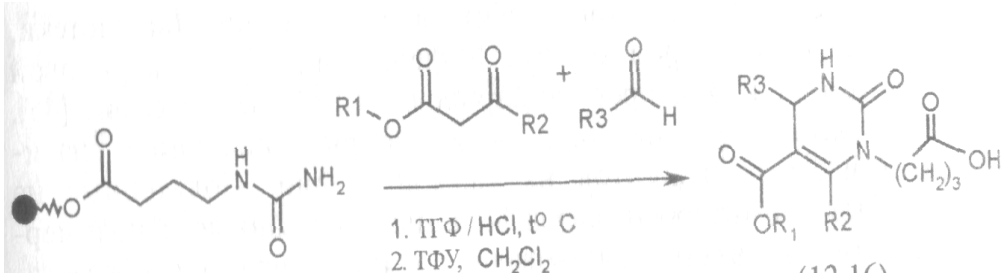
В комбінаторному синтезі отримала широке розповсюдження і трьохкомпонентна конденсація Бідженеллі. На основі цієї реакції описаний твердофазний синтез дигідропіримідинів з участю β-оксо-ефірів, альдегідів і сечовини [445, 446]. Два варіанти формування бібліотек похідних дигідропіримідину представлено на (2.100). В першому випадку на полімерному носії закріплювали сечовину**,** отриману виходячи з у-аміномасляной кислоти. Потім в реакційну судину поміщали Р-оксоефіри і альдегіди. Реакцію проводили в кислому середовищі при слабкому нагріванні. Продукти (12.16) знімали з носія, використовуючи ТФУ. Таким шляхом отримані індивідуальні речовини високого ступеня чистоти (>95%) в кількостях 10—20 мг (вихід 67—98%). При другому способі тіопохідні дигідропіримідин новий (12.17) синтезовані, виходячи із

закріплених на твердому носи тілі β-оксіефірів. Обидва ряди сполук представляють великий інтерес для скринінгу, оскільки серед дигідропіримідинів знайдені блокатори Ca2+-каналов, речовини з противірусною, противоопухолевою лівою, антигіпертензивною активністю. Дігидропірімідіновий остов також відноситься до числа «привілегійованих» [448].

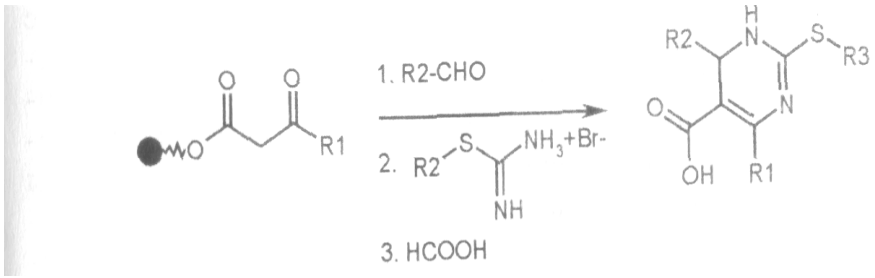


(1.18)

(12.15)



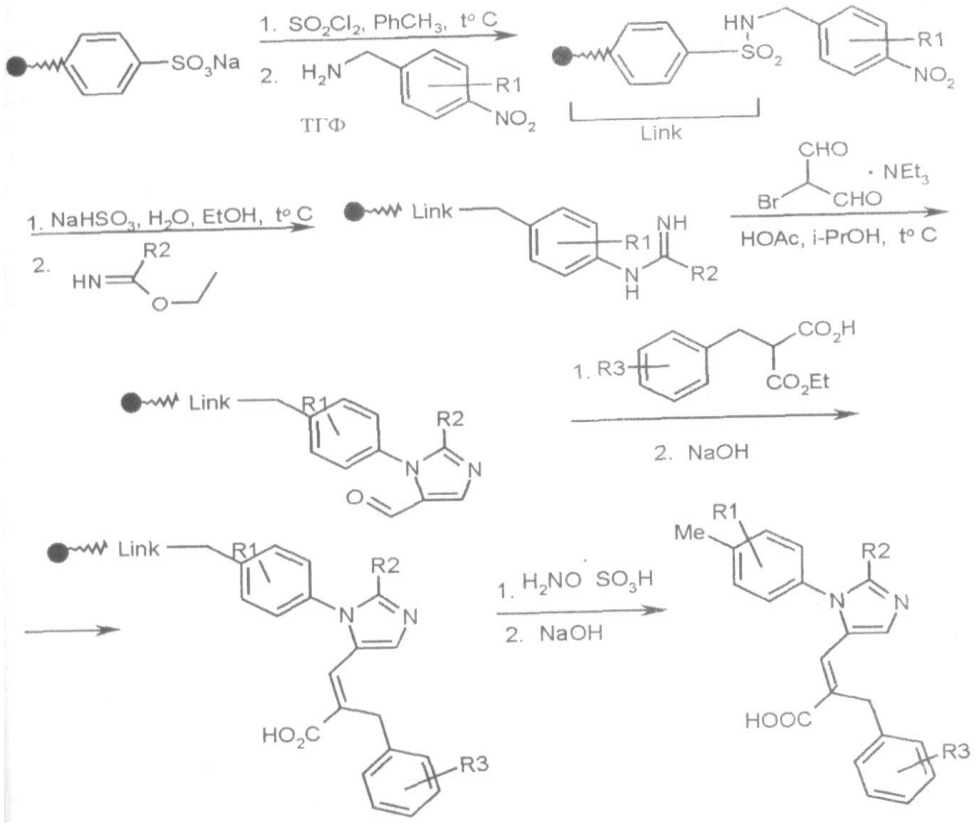
(1.17)



(2.100)

(1.18)

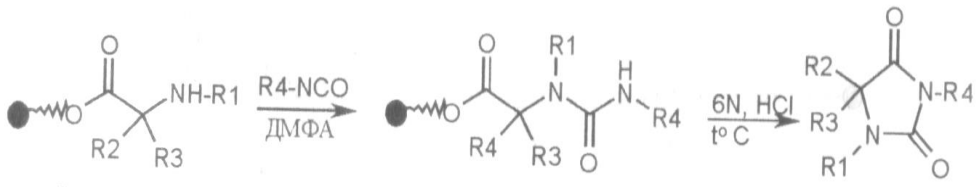
Приклад застосування іонообмінної смоли Dowex 50W в якості полімерного носія для створення бібліотеки, що складається з 125 похідних N-фенілімідазоліл акрилової кислоти (2.101), продемонстрував B. Chenera з співавт. [452]. Для досягнення повноти перетворення автори використовували значний надлишок реагентів на кожній стадії. Отримані на першому етапі n-нітробензлсульфонаміди, пов'язані з полімерним носієм, взаємодіяли з іміноефірами з отриманням N-фениламідинів, які, у свою чергу, в реакції з броммалональдегідом утворювали формілімідазоли. Перетворення останніх в імідазолілакрилові кислоти досягалося конденсацією Кневенагеля з моноетилбензилмалонатами з одночасною дегідратацією. По завершенню синтезу цільові продукти (2.102) знімали з носія методом відновного амінірования, нагріваючи з гідроксиламін-О-сульфоновою кислотою у присутності NaOH.



(2.101)

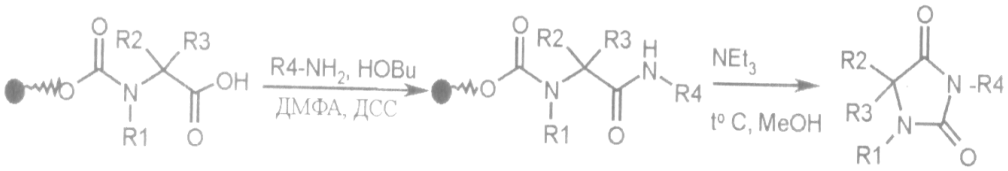
(2.102)

Значним досягненням в технології твердофазного синтезу став розроблений S. De Witt з співавт. метод зняття речовин з носія з одночасною циклізацією в цільові продукти. Він був використаний як в описаному раніше синтезі бенздіазепінів, так і в розробленому цими ж авторами способі отримання гідантоінів (2.103) з потенційною антиепілептичною активністю [453]. Нагрівання мочевини, які отримані в результаті взаємодії амінів з ізоціанатами**,** з концентрованим розчином HCl приводить до гідролізу складноефірного зв'язку, зняття речовини з полімерної основи і одночасного замикання імідазолін-діонового циклу .



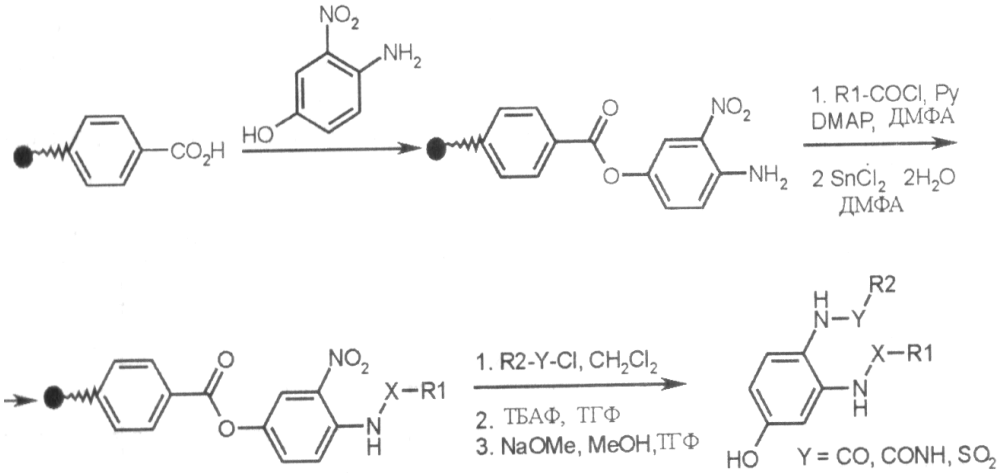
(2.103)

B.A. Dressman з співавт. запропонували інший варіант синтезу бібліотеки з 800 гідантоінів, виходячи з 20 амінокислот і 80 первинних амінів. Для закріплення амінокислот на полімері, що містить гідроксиметиленовий фрагмент, використано карбаматний лінкер (2.104). При цьому зняття із смоли і циклизація здійснювалися в основному середовищі [454].



(2.104)

Цікавий спосіб синтезу бібліотек, коли на полімері закріплюють блоки, що є одночасно основами майбутніх молекул. Звичайно такі основи містять декілька функціональних груп, і подальші перетворення здійснюють вже з їх участю. Прикладом є бібліотека з 600 бісбензамідо-фенолів [455], отриманих в результаті дериватизації 3-нітро-4-амінофенолу, закріпленого на карбоксилірованній смолі (2.105).



(2.105)

Таким чином, твердофазний синтез широко використовують не тільки для створення бібліотек різних гетероциклів, але і карбо- і макроциклів. Це — область, що бурхливо розвивається, і розглянути всі типи реакцій і варіанти синтезу одних і тих же scaffolds з використанням різноманітних ВВ в рамках цього літературного огляду є неможливим.

Розділ 3

КРИСТАЛІЧНИЙ І АМОРФНИЙ КРЕМНЕЗЕМ

3.1. Кристалічні й аморфні види кремнезему

При очевидній ідентичності електронної конфігурації (s^2p^2) зовнішніх валентних оболонок атомів C і Si хімія силіцію і вуглецю має багато прикладів, що відображають скоріше розходження, чим подібність властивостей цих елементів і їхніх сполук [1—3]. Разом з тим привертає увагу істотно різна роль цих елементів у планетарному і космічному масштабах. Вуглець – найважливіший учасник здавалося б непорівнянних по шкалі температур процесів: сукупності термоядерних реакцій так званого вуглецевого циклу, що реалізуються при колосальних температурах і забезпечують енергетичний баланс великих зірок, і обширного комплексу біохімічних реакцій, що протікають при порівняно низьких температурах у дуже вузькому інтервалі їхньої зміни і визначають існування життя у всіх її проявах. Силіцій, на відміну від вуглецю, не грає настільки важливої ролі в живій природі і процесах ядерного синтезу, а визначає формування літосфери планет. Багато хімічних перетворень, характерні для хімії кремнію, протікають в умовах утворення і метаморфізму гірських порід у відносно широкому інтервалі температур і типові для застигаючих небесних тіл. Тому не випадково в складі метеоритів і зразків інших небесних об'єктів виявлені сполуки силіцію, аналогічні звичайним силікатам і алюмосилікатам [4].

Відомо, що кисень утворює із силіцієм дуже міцні зв'язки і є єдиним елементом, вміст якого в земній корі більший, ніж силіцію. Тому неважко зрозуміти, чому кисневі похідні саме силіцію (а також дуже розповсюдженого алюмінію) найбільш повно представлені в літосфері і мантії Землі [5]. Крім різних кристалічних і аморфних різновидів кремнезему кисень і силіцій у сполученні із широкою палітрою інших хімічних елементів утворять велике різноманіття силікатів і алюмосилікатів. Ці тверді сполуки присутні в земній корі у вигляді багатьох фаз і структур, нерідко утворюючи дивні кристалічні форми з багатою кольоровою гамою.

Оскільки найближчий хімічний аналог силіцію вуглець дає початок ще більшому різноманіттю похідних – органічних сполук, здавалося б природно припустити, що широта спектра різних силікатних структур визначається тим же набором факторів, що й у випадку вуглецю. Приходиться, однак, констатувати, що природа різноманіття сполук цих двох елементів принципово різна. Можливість реалізації безлічі органічних сполук обумовлена невеликими відмінностями енергій досить міцних зв'язків C—X (X = C, O, H), а, отже, близькою імовірністю їхнього утворення. Зі зв'язків атома Si з атомами найбільш розповсюджених елементів значною міцністю відрізняються лише зв'язки Si—O. Тому замість гомоатомних ланцюгів, типових для вуглецю, для силіцію характерні гетероатомні розгалужені ланцюги –Si–O–Si–O–Si. Цим пояснюється поширеність у природі кремнеземів (переважно у вигляді кварцу, див. рис. 3.1), утворених тривимірною сіткою силіцій–кисневих тетраедрів, зчленованих вершинами. Впровадження в згадану сітку інших елемент–кисневих поліедрів, насамперед алюміній–оксидних, приводить до утворення структур силікатів і алюмосилікатів, розмаїтість яких визначається типом елементів і способами зчленування поліедрів різних видів. Такого роду пояснення, природно, є тільки феноменологічними і не виявляють природу явища. Більш продуктивними в цьому аспекті можуть бути, очевидно, підходи, основані на аналізі характеру хімічних зв'язків у кремнеземі і силікатах і, що використовують представлення структурної неорганічної хімії.

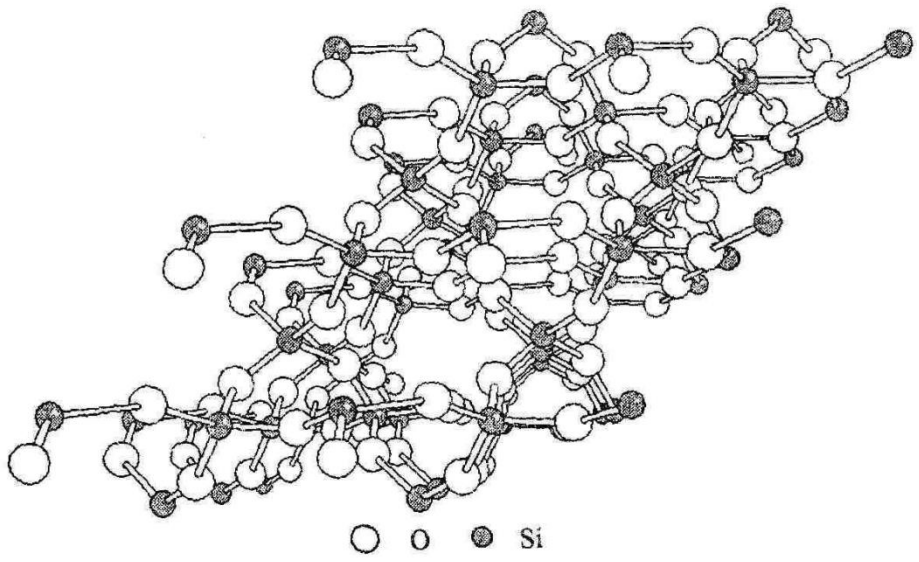


Рис. 3.1. Ідеалізована структура об'ємної фази β–кварцу

3.1.1. Будова силіцію і силікатів

Більшість неорганічних сполук, як відомо, існують у вигляді твердих тіл. Звичайно, що в загальному випадку одержувана з елементного аналізу хімічна формула виражає лише співвідношення елементів у даній сполуці і не може бути джерелом інформації про його кристалічну структуру. Для цієї мети більш прийнятні структурні формули, що вказують на порядок зв'язування атомів один з одним і відображають їхнє відносне розташування в просторі. У випадку кристалічних твердих тіл звичайно вибирається деяка повторювана кристалографічна одиниця (елементарна комірка), що адекватно задає взаємне розташування атомів твердої речовини і при трансляції в трьох вимірах відтворює відповідний кристал. Кристалографічна структурна одиниця містить, як правило, більше однієї формульної одиниці, що відповідає емпіричній формулі речовини. Вибір елементарної комірки, що представляє дану кристалічну структуру, у принципі не однозначний. Істотно велику визначеність цій процедурі додає наявність елементів симетрії у кристалі, що дозволяє вибрати осі орієнтації, що задають напрямки ребер елементарної комірки. При цьому варто враховувати, що у випадку розташування атомів у вершинах, на ребрах чи гранях комірки можливі утруднення з узгодженням числа цих атомів з хімічною формулою речовини. Для усунення цих труднощів прийнято, що внутрішня частина тривимірної комірки включають всі атоми, що знаходяться в ній, тоді як граничні атоми враховуються багаторазово (атом у вершині може бути загальним для 8 комірок, а на ребрі і грані – для 4 і 2 комірок відповідно) [3]. Як приклад можна привести ідеалізовані структури двох поліморфних модифікацій кремнезему – β–тридиміту і β–кристобаліту (рис. 3.2 і рис.3.3).

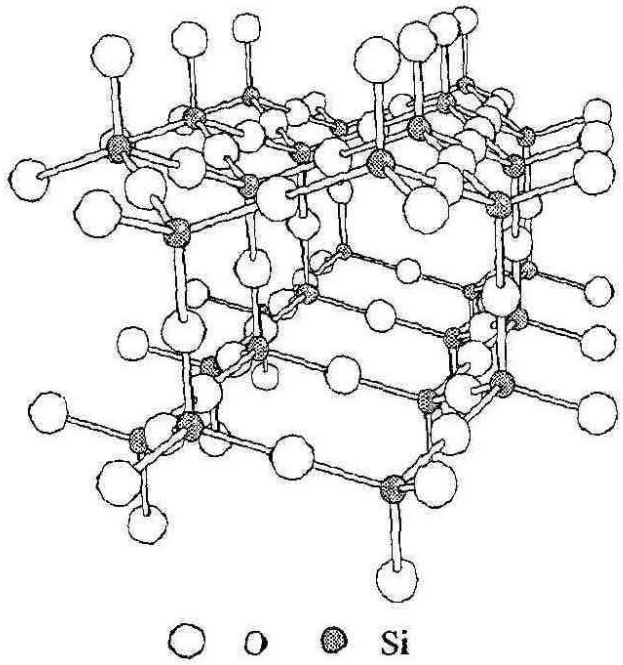


Рис. 3.2. Ідеалізована структура об'ємної фази β–тридиміту

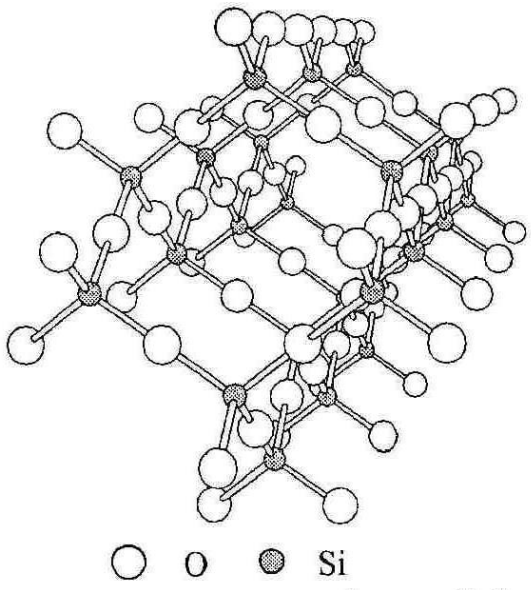


Рис. 3.3. Ідеалізована структура об'ємної фази β–кристобаліту

Для ілюстративного представлення силікатних структур у тому чи іншому ступені придатні моделі щільного упакування іонів чи атомів, шарострижневі моделі, стереографічні проекції й ін. Однак у них є істотний загальний недолік, зв'язаний із труднощами моделювання тривимірних багатошарових структур [4].

Набагато більш зручний і наочний підхід, заснований на представленнях про зв'язаність системи точок, поліедрах і сітках з поліедрів [3]. Наочне моделювання відомої кристалічної структури, мабуть, не представляє принципових ускладнень.

Разом з тим побудова кристалічних структур сполук заданого складу a priori далеко не тривіально. При його виконанні варто враховувати визначені геометричні і топологічні обмеження, що накладаються на можливі структури [3]. Зокрема, при контакті силіцій–кисневих тетраедрів логічно думати, що атоми різних тетраедрів не можуть зближатися на відстані, менші за ті, що реалізуються усередині конкретного поліедру. Звідси випливає, що верхня межа кута Si—O—Si при зчленуванні правильних тетраедрів вершинами складає 180° з відстанню між атомами силіцію (R_{SiSi}) рівним подвоєній довжині тетраедричного зв'язку Si—O (R_{SiO}), тоді як нижня межа – 70°32' (при цьому тетраедри зчленовуються ребрами) і $R_{SiSi} = 1{,}15R_{SiO}$. З'єднання тетраедрів гранями, очевидно, малоймовірно через нереалістичні значення $R_{SiSi} = 0{,}67R_{SiO} = 0{,}41R_{OO}$ (R_{OO} – довжина ребра тетраедра). З геометричних міркувань можна також оцінити, яке максимальне число вершин поліедрів різних типів може сходитися в одній точці.

Разом з тим це питання більш доречно розглядати з позицій топології (зв'язаності повторюваних структурних одиниць), а не метричних умов. У випадку тривимірних чотирикратно зв'язаних сіток (у вигляді систем зв'язаних точок) установлено, що найпростішою є сітка з гофрованих шестикутників, у максимально симетричній формі, яка представляє структуру алмаза [3]. Хоча топологічний розгляд не включає аналіз можливих значень кутів між зв'язками, геометричні обмеження не допускають побудові подібної сітки з довільними кутами. Алмазна сітка може бути основою для побудови багатьох родинних структур. Зокрема, такого типу сітка характерна для ідеалізованої структури β–кристобаліту, у якій атоми кисню поміщені на середини зв'язків Si—Si. Сітка, що представляє собою кубічний алмаз, легко перетвориться в структуру гексагонального алмаза. Вона також побудована зі зчленованих шестикутників, але на відміну від звичайної кубічної модифікації, у якій представлені тільки цикли форми крісла, містить крім них і цикли типу ванни [3]. З такої тетраедричної сітки можна вивести безліч структур сполук типу AX_2, зокрема ряд структур, що відповідають різним модифікаціям SiO_2.

Для розуміння природи структуроутворення в іонних кристалах, до яких відносяться і кремнеземи, дуже корисні деякі емпіричні положення, тією чи іншою мірою висхідні до Л. Полінгу (див. [5]). Приведемо їх у такій послідовності:

1) іони, з яких складається іонний кристал, можна представляти у вигляді заряджених, деформованих і поляризованих сфер;

2) кристалічні структури іонних сполук формуються в результаті електростатичної взаємодії іонів; кожен іон у структурі оточений своїми антиподами (проти–іонами);

3) як наслідок вимоги максимального електростатичного притягання іонів, що супроводжується зниженням енергії решітки, кожному іону енергетично вигідно оточити себе максимально можливим числом проти–іонів, що відображає тяжіння структур до реалізації максимальних координаційних чисел;

4) відштовхування іонів у другій координаційній сфері одного знаку з центральним іоном приводить до їх можливо більшого віддаленню один від одного, що відповідає утворенню високосиметричної підрешітки однаково заряджених іонів з найбільшим можливим об’ємом;

5) іонні структури локально й у цілому електрично нейтральні.

Коментувати перші три положення, очевидно, немає необхідності. Четверте положення, на перший погляд, суперечить принципу максимально щільного упакування іонів, відповідно до якого випливало очікувати мінімального об’єму структури. Аргументом на користь того, що це протиріччя удаване, можуть бути такі прості міркування. З одного боку, взаємодія центрального іона з найближчими проти–іонами повинно виявляти очевидну тенденцію до скорочення катіон–аніонних відстаней (R_{KA}). З іншого боку, взаємодія згаданих протиіонів з аналогами центрального іону другої координаційної сфери, сприяє подовженню R_{KA} в межах першої сфери, тобто зростанню її об’єму. Додатковим стимулом до росту об’єму локальної області кристала є відштовхування протиіонів.

Розширення дії цих ефектів на всю розглянуту структуру повинне супроводжуватися максимізацією її обсягу в згоді з четвертим положенням.

П'яте положення перегукується з відомим другим правилом Полінга електростатичних валентностей, що застосовується до іонних кристалів. Суть правила полягає в тому, що заряд кожного іону в кристалі компенсується еквівалентним зарядом навколишніх протиіонів [4—6]. Оскільки кожен іон зв'язаний із поруч протиіонів, враховується лише його парціальний заряд, що відноситься до зв'язку з конкретним протиіоном. Додатково вводиться важлива характеристика зв'язку – так зване валентне зусилля. Зокрема, валентне зусилля зв'язку (ψ) катіона K^{m+}, що оточений n аніонами A^{k-}, з конкретним аніоном визначається співвідношенням $\psi = m/n$. Відповідно до того, що негативний заряд кожного аніона компенсується сумарним зарядом навколишніх катіонів, справедлива рівність $\sum\psi = \sum(m/n) = k$. Ілюстрацією дієздатності другого правила Полінга може служити наступний приклад. Припустимо, потрібно оцінити число тетраедрів $[SiO_4]^{4-}$ у силікатних структурах, що можуть об'єднатися в одній вершині. У випадку катіона Si^{4+} валентне зусилля зв'язку Si—O $\psi = 4/4 = 1$. Отже, для кисню у вершині двох зчленованих тетраедрів сума валентних зусиль ($\sum\psi = 2$) дорівнює по абсолютній величині саме заряду аніона. Звідси випливає, що одна вершина (іон кисню) може бути загальною лише для двох тетраедрів SiO_4.

Друге правило Полінга дозволяє в результаті простих оцінок виділити можливі і малоймовірні типи з'єднання катіон–аніонних поліедрів при утворенні іонних структур. У явному виді кращі способи зчленування поліедрів встановлює третє правило Полінга [4, 5], відповідно до якого зчленування їх ребрами, а тим більше гранями знижує стабільність іонної структури, утвореної цими поліедрами. Згадані правила, виділяючи переважні варіанти з'єднання іонних багатогранників, не торкаються топології поліедрів, що з'єднуються, що регламентується першим правилом Полінга. Відповідно до нього навколо кожного катіона формується аніонний поліедр, у якому відстані між катіоном і аніонами визначаються сумою

відповідних іонних радіусів, а координаційне число катіона – їхнім відношенням [6].

Вище були розглянуті основні положення, важливі для розуміння особливостей кристалохімії іонних сполук. Третє з них, як уже відзначалося, зв'язано з вимогою максимізації енергії катіон–аніонного притягання і координаційних чисел і природним чином порушує питання про відносні розміри іонів. Вважаючи сфери іонів дотичними і припускаючи, що вони утворять поліедр визначеного типу, можна з простих геометричних міркувань оцінити співвідношення іонних радіусів. Зокрема, для катіона в тетраедричному оточенні аніонами (тобто при координаційному числі 4) мінімальне відношення радіусів $R_K/R_A = 0{,}225$. Це відношення, як показують елементарні розрахунки, змінюється симбатно значенню координаційного числа. У ряді випадків для тетраедричних, октаедричних і кубічних структур сполук типу KA_2 при використанні системи іонних радіусів Шеннона—Пруітта передвіщені на основі відношень радіусів координаційні числа відповідають структурним типам, що спостерігаються [6]. Треба, однак, відзначити, що реальна цінність правил співвідношень іонних радіусів для пророкування переважних координаційних чисел і можливих структурних типів іонних сполук у твердому стані обмежується переважно виявленням деяких загальних тенденцій структуроутворення.

Представлення про іонні структури з максимальними зарядами на іонах є, мабуть, надмірно модельними. Давно встановлено, що не існують системи з чисто іонними зв'язками і будь–яким зв'язком між атомами навіть при значному розходженні їх електронегативностей завжди має домішка ковалентної складової. Ознакою істотного ковалентного внеску в хімічні зв'язки є аномально великі енергії решітки деяких здавалося б типових іонних сполук. Для кількісної оцінки ступеня ковалентності зв'язків немає необхідності проводити громіздкі квантово–хімічні розрахунки, оскільки існують надійні напівемпіричні підходи, засновані на представленнях Сандерсона (модель координаційних полімерних структур) [7] і Музера – Пірсона (однойменні діаграми іонності) [8].

В основі моделі Сандерсона [7] лежать розроблена ним шкала електронегативностей (χ) атомів хімічних елементів, а також представлення про залежність атомних радіусів від часткових зарядів на атомах, про вирівнювання ЕН атомів у процесі зв'язування й ослабленні зв'язку вільними електронними парами. У рамках цієї моделі знаходять, зокрема , природне пояснення фактів існування диоксиду вуглецю і диоксиду силіцію переважно у вигляді трьохатомної молекули і нескінченної полімерної структури відповідно. У випадку молекули CO_2 енергія її атомізації ($E_{атом}$) на 14 % перевищує значення $E_{атом}$ гіпотетичної полімерний карбоксидної структури зі зв'язками С—О, що свідчить про її нереальність. У той же час конденсована структура диоксиду силіцію енергетично набагато вигідніша, ніж мономолекулярна ($E_{атом}$ $(SiO_2)_n$ на 47 % перевищує $E_{атом}$ мономерної молекули SiO_2 у розрахунку на 1 моль речовини) [6].

Підхід, що реалізує представлення Музера – Пірсона, акцентує увага на частковій ковалентності зв'язків в іонному кристалі складу $КА_n$, обумовленої середнім значенням головних квантових чисел валентних електронів ($n_{сер}$) атомів К і А і різницею ЕН атомів (Δχ) [8]. На діаграмах Музера – Пірсона, що будуються в координатах $n_{сер}$ – Δχ, сполукам, що містять зв'язки між атомами елементів, що розрізняються по ЕН, відповідають різні структурні поля, тобто різні структурні типи. У рамках цього підходу досягається набагато більш задовільний рівень опису і пророкування можливих структурних типів кристалічних форм сполук згаданого складу в порівнянні з забезпечуваним правилами про співвідношення іонних радіусів. Подальший розвиток він одержав у роботах [9, 10], у яких показано, що ширина забороненої зони кристалу виражається через іонний і ковалентний компоненти енергії зв'язку К–А, що відповідають відповідно координатам Δχ і $n_{сер}$ діаграм Музера – Пірсона. Це надасть можливість надійної оцінки ступеня іонності (ковалентності) зв'язків у кристалах на основі їхніх оптичних спектрів.

3.1.2. Силоксановий зв'язок структур кремнеземів і силікатів

Унікальна різноманітність силікатних структур у природі прийнято зв'язувати з особливостями силоксанового зв'язку [1], що забезпечує широкі можливості зчленування силіцій–кисневих тетраедрів один з одним і іншими елемент–кисневими поліедрами і, як наслідок, різноманіття структурних типів. Зупинимося на деяких питаннях стереохімії кисневих похідних кремнію і природи хімічного зв'язку в цих сполуках.

3.1.3. Особливості стереохімії кисневих сполук силіцію

У переважній більшості кисневих похідних силіцій, як відомо, має координаційне число, рівне 4. Прийнято вважати, що sp^3–гібридні атомні орбіталі (АО) четирьохкоординованого атома силіцію здатні перекриватися з 2p–АО атомів кисню, утворюючи чотири еквівалентні σ–зв'язки Si–O, спрямовані до вершин правильного тетраедра [3, 4, 11]. Силоксанові зв'язки відносяться до числа найбільш міцних зв'язків, що утворюються атомом Si (енергія розриву складає ~ 473 кДж/моль [12]). При цьому середні їх довжини в кремнеземі і силікатах (~ 0,162 нм [4]) істотно менше суми ковалентних радіусів атомів силіцію та кисню ($R_{Si} + R_O$ = 0,183 нм [1, 4]). Враховуючи поправку на іонність зв'язку в рамках відомого емпіричного рівняння Шомейкера–Стівенсона ($R_{SiO} = R_{Si} + R_O + 0{,}09\Delta\chi_{SiO}$, де $\Delta\chi_{SiO}$ – модуль різниці електронегативностей атомів силіцію та кисню) також не дає задовільної апроксимації середньої довжини силоксанового зв'язку в силіційвмісних мінералах. Все це стало аргументацією для поширених у минулому уявлень про те, що зміцнення зв'язку Si–O визначається значним внеском вакантних 3d–АО атома Si у зв'язування по механізму $d_\pi – p_\pi$ – взаємодії (див., наприклад, [13]). Під $d_\pi – p_\pi$ – взаємодією мається на увазі дативний зв'язок атома O з атомом Si, яка забезпечується частковим переносом електронної густини з $2p_\pi$–АО кисню (за участю неподілених пар електронів) на вакантні 3d–АО силіцію, які підходять по симетрії [1, 13—15]. Додатковим підтвердженням відчутного $d_\pi – p_\pi$ – вкладу в зв'язування, на думку прихильників концепції реальної хімічної ролі 3d–АО Si, могли служити загальновідомі факти помітно великих значень силових постійних зв'язків Si–O і меншої їхньої полярності в

порівнянні з очікуваними величинами для звичайних ординарних зв'язків, високих значень кутів Si–O–Si, що істотно перевищують кути C–O–C, відсутності $p_\pi - p_\pi$ – взаємодії в кисневих похідних силіцію [1, 15]. Октаедричну координацію атома силіцію в стишовіті, таумасіті чи гексафторсилікатаніоні можна природним чином зв'язати з sp^3d^2–гібридизацією АО Si, що також було визначним доказом на користь обґрунтованості цієї концепції.

У свій час питання про роль 3d–АО в утворенні зв'язків атома силіцію (як і ряду інших елементів третього періоду) з атомами електронегативних елементів був предметом багаторічних дискусій [2, 16—20]. Головне заперечення супротивників концепції хімічної ролі вакантних d–АО Si було пов'язано з великим енергетичним інтервалом (~ 11 еВ) між підрівнями 3s і 3d в атомі силіцію [4], що свідчило, на їхню думку, про малий внесок цих орбіталей у зв'язування. До того ж, оскільки середня відстань 3d – електрона від ядра атома елемента третього періоду набагато більша, ніж 3s– чи 3p–електронів, це повинно свідчити про те, що 3d–АО не можуть забезпечити істотного зростання здатності гібридних sp^3d^n – орбіталей цього атома до перекривання з орбіталями сусідніх атомів [21]. Разом з тим було показано (див. [21]), що 3d–АО позитивно зарядженого атома елемента III періоду в оточенні електронегативних сусідів можуть стискуватися, здобуваючи здатність брати участь у зв'язуванні. При цьому істотно знижується енергія 3d–підрівня. Однак енергія 3s– і 3p–підрівнів знижується ще в більшому ступені, що збільшує енергетичний інтервал між заповненими і вакантними підрівнями в порівнянні з інтервалом для нейтрального атома [16], роблячи дуже проблематичною можливість помітного внеску 3d–АО в утворення хімічних зв'язків. Характерно, що до тепер не виявлено яку–небудь властивість сполук елементів третього періоду, яку можна було однозначно б зв'язати з визначальним внеском 3d–орбіталей атомів цих елементів і яке не допускало б альтернативної інтерпретації. Зокрема, додаткове зміцнення зв'язків елемент–кисень (фтор, хлор і т.п.) у порівнянні зі звичайними ординарними зв'язками можна віднести і на рахунок іонного компонента зв'язування, не залучаючи представлень про хімічну

роль вакантних d–орбіталей (див., наприклад, [2]). Великі значення кутів Si–O–Si у кремнеземі і силікатах логічно зв'язати з відштовхуванням атомів силіцію, що несуть значні позитивні заряди. Відзначимо також, що при розгляді в рамках методу молекулярних орбіталей гіпервалентних станів атомів елементів III періоду не потрібно обов'язкова в методі валентних зв'язків попередня гібридизація атомних орбіталей з неодмінним включенням у базисний набір 3d–АО, а координацію оточення цих атомів (тетраедричну, тригональнобіпірамідальну чи октаедричну) може забезпечити мінімізація енергетичного функціонала по координатах ядер незалежно від наявності чи відсутності d–АО у базисі [22].

Найбільш природний підхід до виявлення хімічної ролі вакантних 3d–АО атомів згаданих елементів зв'язаний із систематичними неемпіричними молекулярно–орбіталъними розрахунками електронної будови і властивостей відповідних сполук з використанням різних базисних наборів з d–АО чи без них. При цьому d–АО служать поляризаційними функціями з показниками експонент, що забезпечують максимальну густину у міжатомній області. На сьогоднішній день накопичено великий фактичний матеріал, що стосується розгляду ступеня важливості включення в базиси поляризаційних d–функцій при вивченні різних характеристик сполук елементів III періоду. Аналіз частини цього матеріалу згідно [23] дозволяє зробити висновок про те, що ці функції при використанні малих базисів можуть відігравати визначну роль у розрахунках диедральних кутів і геометрії поліедричних структур. Набагато більш докладний розгляд проблеми участі 3d–АО атомів цих елементів в утворенні хімічних зв'язків представлено в оглядах [2, 16, 24] і, на наш погляд, немає необхідності в її подальшому аналізі. У цілому можна констатувати, що ці орбіталі переважно відіграють роль поляризаційних добавок, що трохи поліпшують опис деяких характеристик сполук елементів III періоду (і силіцію в тому числі) унаслідок розширення базису. В якості ілюстрації в табл. 3.1 приведені результати розрахунків довжин (R_{SiX}) зв'язків Si–X (X = O, F), отриманих методом МО ЛКАО ССП у базисах ОСТ 3–

21G і ОСТ 3–21G* (тобто без обліку і з обліком поляризаційних d–функцій на атомі силіцію). Порівняння розрахованих і експериментальних значень R_{SiO} дозволяє укласти, що теоретично отримані довжини силоксанового зв'язку не дуже чуттєві до наявності в базисі d–функцій, а ступінь збігу з експериментальними величинами R_{SiO} в гідроксованих сполуках силіцію не виявляє визначених тенденцій залежності від структури використаного базису. Для молекули $H_3SiOSiH_3$ із силоксановим містком розрахунок з базисом ОСТ 3–21 G* практично відтворює експериментальну довжину зв'язку Si–O, хоча і базис ОСТ 3–21 G забезпечує гарну згоду R_{SiO} з досвідом (відхилення менше 1 %) і кількісно передає досвідчене значення R_{SiH} (табл. 3.1).

Таблиця 3.1.

Довжини зв'язків Si–X (X = O, F) у молекулах $Si(OH)_4$, $H_3SiOSiH_3$, SiF_4 і аніоні $[SiF]_6^{2-}$ розраховані методом МО ЛКАО ССП у базисах ОСТ 3–21 G і ОСТ 3–21 G*

Сполука	Довжина зв'язку Si–X, нм		
	Базис ОСТ 3–21 G	Базис ОСТ 3–21 G*	Експеримент
$Si(OH)_4$	0,1642	0,1626	0,163[а]; 0,170[б]
$H_3SiOSiH_3$	0,1646	0,1633	0,163
SiF_4	0,1584	0,1564	0,156[в]
SiF_6^{2-}	0,1687	0,1683	0,170[г]

[а] Зв'язок Si–O(H) у молекулі диетилсіландіола [3].

[б] Зв'язок Si–O(H) у гідроксосилікаті $[SiO_3(OH)]^{-3}$ [3].

[в] Зв'язок Si–F за даними [3].

[г] Зв'язок Si–F за даними [25].

Розрахунки просторової будови молекули тетрафториду силіцію з використанням згаданих базисів відтворюють її тетраедричну структуру зі значеннями R_{SiF}, що мало відрізняються від експериментальних величин. У випадку гексафторсилікатаніона розраховані в різних базисах структурні

параметри практично збігаються, причому передбачувані можливості розрахунку з базисом без d–функцій виявилися більш кращими (табл. 3.1). При цьому аніон $[SiF]_6^{2-}$ має структуру правильного октаедра. Отже, немає вагомих основ приписувати d–АО (навіть у вигляді поляризаційних добавок) хімічно відчутну роль у сполуці. Разом з тим і в сучасній науковій літературі концепція реальної участі 3d–АО атомів елементів III періоду нерідко є основою для пояснення властивостей і перетворень їхніх сполук (див., наприклад, [25, 26]).

Обговоримо тепер інтервали можливих змін структурних параметрів у кремнеземах і силікатах і їхній взаємозв'язок. Ця проблематика дуже докладно розглянута в [4] і послужила основою наступного аналізу.

Довжини зв'язків Si–O і валентні кути в кремнеземах і силікатах

Аналіз величезної кількості ренттеноструктурних і нейтронографічних даних про будову кремнеземів і силікатів (з тетраедричною координацією атомів силіцію) [4] показав, що для довжин зв'язків Si–O і валентних кутів (φ) O–Si–O і Si–O–Si у цих сполуках можливі значно різні значення:

$0{,}157 \text{ нм} < R_{SiO} < 0{,}172 \text{ нм}$;

$98° < \varphi\,(O–Si–O) < 122°$;

$120° < \varphi\,(Si–O–Si) < 180°$.

У різних кристалічних модифікаціях SiO_2 значення R_{SiO} попадають у трохи більш вузький інтервал ($0{,}1594 \text{ нм} < R_{SiO} < 0{,}1662 \text{ нм}$). Разом з тим за даними роботи [27] середнє значення R_{SiO} для кремнеземів і силікатів складає відповідно 0,1608 і 0,1638 нм. Середнє значення кута Si–O–Si для цих систем коливається в межах 139–147° [4]. Якщо врахувати, що граничні значення структурних параметрів істотно відрізняються від середніх величин, отриманих усередненням по великому числу силікатних структур, виникає природне питання про виділення основних факторів, відповідальних за розкид цих параметрів у різних силіційоксидних системах.

З простих розумінь, основаних на правилах Полінга, можна прийти до припущення про те, що довжина індивідуального зв'язку Si–O у кремнеземах і

силікатах пропорційна координаційному числу атома кисню (КЧО) і сумі валентних зусиль усіх зв'язків між даним атомом О и його найближчими сусідами [4]. На цій основі можливий пошук відповідних кореляційних залежностей. Одна з таких кореляцій [27], виведена з використанням регресійного аналізу прецизійних структурних даних по декількох десятках структур, представляє лінійну залежність індивідуального значення R_{SiO} (нм) від КЧО у вигляді:

$$R_{SiO} = 0,1579 + 0,0015КЧО \quad (3.1)$$

Вона дозволяє пояснити походження приблизно 60 % відхилень значень довжини, що спостерігаються, силоксанового зв'язку від середньої величини в силікатних структурах. Інші 40 % виявлених відхилень логічно віднести на рахунок факторів, зв'язаних з валентними зусиллями відповідних зв'язків. Кореляційне рівняння, отримане з використанням того ж методичного апарату, що й у попередньому випадку, має вигляд:

$$R_{SiO} = 0,144+ 0,009p_O \quad (3.2)$$

де p_O – сума валентних зусиль, одержуваних кожним атомом кисню [28].

Згаданими рівняннями не вичерпуються можливості побудови інших кореляційних залежностей з урахуванням додаткових факторів впливу на структурні параметри силікатних систем. Такими факторами можуть служити валентні кути, зокрема кут Si–O–Si. Вплив кута Si–O–Si на довжину зв'язку Si–O не викликає сумнівів, оскільки його значення позначається на відстані між атомами силіцію і, як наслідок, на величині енергії їхнього відштовхування, що дестабілізує цей зв'язок. Для довільних силікатів (3.3) і кремнеземів (3.4) авторами [29] отримані наступні кореляційні співвідношення:

$$R_{SiO} = 0,1530 – 0,0080\sec[\varphi(Si–O–Si)] \quad (3.3)$$

$$R_{SiO} = 0,1526 – 0,0068\sec[\varphi(Si–O–Si)] \quad (3.4)$$

Наступним природним кроком міг бути вивід регресійного рівняння, що зв'язує довжину мостикового силоксанового зв'язку з усіма перерахованими вище статистично значимими факторами (координаційним числом атома кисню, валентним зусиллям зв'язку Si–O і кутом Si–O–Si). Таке рівняння було

представлено в роботі [30]. І хоча воно дозволяє більш повно описати інтервали реальних величин R_{SiO}, що і випливало очікувати, приводити рівняння недоцільно через громіздкість виразу і наявності в ньому параметрів, які важко визначити експериментально. Разом з тим варто особливо підкреслити, що основний внесок у дієздатність цього розширеного кореляційного співвідношення вносить фактор (Δp_O), який представляє собою різницю між індивідуальною сумою валентних зусиль p_O і нормалізованим середнім значенням p_O для тетраедра $[SiO_4]^{4-}$ (див. [4, 30]). Внески координаційних чисел атомів кисню і валентних кутів Si–O–Si у дане співвідношення на порядок менше. Здавалося б, у випадку застосування цього рівняння для поліморфних модифікацій SiO_2 у силу фіксованих значень $\Delta p_O = 0$ і КЧО = 2 значення R_{SiO} повинне залежати лише від кута Si–O–Si. Однак відповідне регресійне рівняння показало дуже низьку ефективність (9% правильного опису відхилень) [30], що вказує на існування неврахованих факторів, зокрема поправки на теплове коливання атомів.

Розглянемо, як змінюється якість кореляції при врахуванні останнього фактора на прикладі систем із чистою силіцій–кисневою сіткою (кристалічних модифікацій кремнезему, а також клатрасилів – специфічних кристалічних форм SiO_2 з низькою густиною і клітинною будовою, для яких характерна висока невпорядкованість структури [4]). Регресійне рівняння, що виражає залежність індивідуальних значень $R_{SiO}^{рент}$, визначених із рентгеноструктурних даних, від ступеня невпорядкованості структури за рахунок теплових коливань, приведене у [31] у вигляді:

$$R_{SiO}^{рент} = 0{,}16157 - 0{,}00070B(O) \qquad (3.5)$$

де B(O) – величина ізотропного температурного фактора атома кисню в конкретній структурі (по рентгенівським даним). За допомогою цієї кореляції можна описати більшість індивідуальних довжин зв'язків Si–O у 25 вивчених структурах. Істинні індивідуальні значення $R_{SiO}^{іст}$ одержувані з $R_{SiO}^{рент}$ з урахуванням ефектів статичної і динамічний невпорядкованості, виражаються рівнянням [31]

$$R_{SiO}^{ист} = R_{SiO}^{рент} + 0{,}0007 \circ B(O) \quad (3.6)$$

Як уже згадувалося, важливу роль у формуванні структури кремнеземів і силікатів грають міжтетраедричні кути Si–O–Si. Розглянемо основні фактори, що впливають на варіації цих кутів у згаданих системах. На основі великого набору структурних даних автором [31] побудована гістограма розподілу цих кутів у силікатах, з аналізу якої випливає, що найчастіше виявляється кут Si–O–Si, рівний 139°, тоді як інші кути в широкому інтервалі від 120° до 180° зустрічаються рідше, особливо на границях інтервалу. Аналогічна гістограма, побудована на основі менш репрезентативного набору даних для поліморфних модифікацій SiO_2, містить головний максимум у 147° і задає розподіл кутів у більш вузькому інтервалі в порівнянні з попереднім випадком. Переважаюче значення 139° на гістограмі для силікатів, відображає, очевидно, оптимальну в енергетичному аспекті величину кута Si–O–Si для ненапруженого силоксанового містка. Відхилення, що спостерігаються, від цього значення варто віднести на рахунок впливу таких факторів, як додаткова напруга в результаті проникнення катіонів різних розмірів, заряду і ступеня координаційної ненасиченості. При більш високому рівні конденсації силіцій–кисневих тетраедрів, що реалізується в тривимірній силікатній сітці (тобто під час відсутності сторонніх катіонів), орієнтаційні можливості взаємного розташування тетраедрів, що зчленовуються, менші, чим у силікатах. Це сприяє зрушенню максимуму φ (Si–O–Si) убік великих кутів. У цьому ж напрямку змінюються кути при зменшенні координаційних чисел атомів кисню при переході від силікатів до кремнеземів (у силікатів КЧО може досягати значення 3, чому відповідають кути в інтервалі 124—137°, тоді як у SiO_2 КЧО = 2, а кути Si–O–Si попадають в інтервал 130–180° [4]).

По рентгеноструктурним даним для модифікацій кремнезему і клатрасилів знайдені регресійні лінійні кореляції [31] між секансами мостикових кутів Si–O–Si і ізотропними температурними факторами B(O) атомів кисню (а також усередненими значеннями B(O)), що задовільно описують варіації кутів. Екстраполяція $B(O) \rightarrow 0$ ($B(O)_{сер} \rightarrow 0$) приводить до розумного значення кута

143,6° (144,2°), що досить близько до максимуму на гістограмі. Що ж стосується кута φ(Si–O–Si) = 180°, невеликий максимум якого виявлений на гістограмі, слід зазначити, що амплітуди теплових коливань для мостикового кисню зростають при φ→180°, знижуючи точність оцінки цього кута. Можна лише припускати, що внаслідок теплових коливань, як правило, φ(Si–O–Si) < 180°. Разом з тим у випадку коеситу цей кут дорівнює в точності 180° [4].

Таким чином варіації значень структурних параметрів кремнеземів і силікатів, що спостерігаються, з розумною повнотою описуються регресійними рівняннями, що містять статистично значимі фактори впливу на структуру цих систем.

3.1.4. Кристалічні форми кремнезему

Силіцій–кисневі тетраедри, як відомо, є структурними елементами не тільки індивідуального диоксиду силіцію, але і безлічі силікатів і алюмосилікатів, що формують нескінченно різноманітний світ неживої природи. Хоча найбільш типовою модифікацією SiO_2 є кварц, кремнезем у природі представлений цілим рядом кристалічних форм і аморфних різновидів. Якщо виходити тільки зі складу кремнезему, кількість існуючих його форм може здаватися трохи несподіваною. Більш природним, на перший погляд, подібну розмаїтість сприймалося б, скажемо, у випадку Al_2O_3, оскільки в оксидних структурах для катіона алюмінію звичайні координаційні числа 4 і 6, тоді як для силіцію характерна переважно тетраедрична координація. Тим часом кремнезем у структурному аспекті значно більш різноманітний, чим глинозем [3]. Природа поліморфізму кремнезему й існування багатьох його аморфних різновидів визначається, як уже згадувалося, властивостями силоксанових ланок і взаємозв'язком його структурних параметрів, і подальше обговорення цих питань припускає розгляд ще більш глибинних факторів. Логічно коротко зупинитися на основних положеннях теорії фазових переходів, загальних закономірностях поліморфних перетворень кристалічних речовин, а потім на характеристиці модифікацій SiO_2 і умовах їхнього існування.

3.1.5. Поліморфні модифікації кремнезему

Найбільш докладна класифікація кристалічних модифікацій кремнезему, звичайних при атмосферному тиску, представлена Сосманом [35], відповідно до якої їх існує більш десятка (з них 9 модифікацій тридиміту). Окремо виділені такі модифікації як кітіт, коесит і стишовіт, що утворяться в умовах термобаричного синтезу (див. [36]). Більш докладно на цих і інших формах SiO_2 ми зупинимося трохи пізніше. А поки доречно акцентувати увага на тому, що згідно Лібау [4] відомо лише п'ять кристалічних модифікацій кремнезему, що структурно різняться, каркаси яких різні в топологічному аспекті і усі вони можуть бути виведені з ідеалізованого каркаса чистого диоксиду силіцію. У порядку зростання густини це кристобаліт, кітіт, кварц, коесит, побудовані з тетраедрів, що зчленовуються вершинами, SiO_4, і стишовіт з октаедричною координацією атомів силіцію. Першим у цьому ряді міг би стояти тридиміт, однак унаслідок низької густини силіцій–кисневого каркаса він термодинамічно нестабільний і здатний існувати як окрема фаза лише при частковому заповненні структурних порожнеч додатковими катіонами і тому навряд чи може розглядатися як самостійна модифікація чистого кремнезему [4, 26, 36].

З відомих форм кремнезему, як уже згадувалося, найбільш розповсюджений кварц. У природі він представлений переважно у вигляді кварцових пісків, кварцитів, монокристалічного кварцу. Він є складовою частиною безлічі гірських порід і мінералів різноманітного походження. Надзвичайно багатоликі кристали і кристалічні агрегати на основі кварцу, що нерідко демонструють дивне сполучення забарвлення, відтінків, блиску, форми, текстури, особливостей світлозаломлення і відображення [37—39]. Це і безбарвні прозорі кристали, і вигадливі за формою друзи гірського кришталю, і різноманітно забарвленні зерна й агрегати агатів і халцедонів (скритокристалічних різновидів кварцу зі складною тонковолокнистою текстурою) і інших самоцвітів (фіолетового аметиста, чорного моріона, жовтого цитрину, дрібнозернистого червонясто–бурого з блискітками авантюрина й ін.), колірна гама яких визначається природою домішок і включень [38, 39].

Синтетичний і порівняно чистий природний кварц існує в двох модифікаціях: розповсюдженої тригональної α– і більш рідкої гексагональної β–формах. Тут і далі в тексті використовується фізико–хімічна класифікація кристалічних форм кремнезему, відповідно до якої низькотемпературна модифікація позначається символом α, а високотемпературна – символом β (кристалографічна класифікація використовує зворотне позначення цих модифікацій). Для кристалів кварцу характерна оптична активність, не типова для інших модифікацій кремнезему. Вони відрізняються порівняно високою твердістю, мають п'єзоелектричні властивості, прозорі для ультрафіолетового світла. Його кристали найчастіше мають подовжено–призматичну форму, для якої характерно переважний розвиток граней гексагональної призми і двох ромбоедрів у вершині кристала [38, 39]. α–Модифікація кварцу стабільна при порівняно низьких температурах (до 846 К), після чого зазнає перетворення у високотемпературну β–модифікацію, стійку в інтервалі 846—1143 К [3, 6, 26, 36]. Це перетворення відноситься до фазових переходів першого роду (деформаційним по Бюргері) [6], при яких має місце визначена деформація кістяка кристалу без розриву силоксанових зв'язків. Додатковим свідченням того, що перетворення α–кварц → β–кварц має деформаційну природу, є збереження первинного типу оптичної активності в процесі фазового переходу. Відповідно до загальних закономірностей протікання фазових переходів першого роду (див. попередній підрозділ) перехід низькотемпературної модифікації кварцу у високотемпературну приводить до зростання об’єму, тобто зменшенню його густини (від 2,65 до 2,53 г/см^3 [26]), і підвищенню симетрії структури, що ілюструє мал. 3.4.

Набагато більш рідкі в порівнянні з кварцом кристалічні форми кремнезему кристобаліт і тридиміт. Низькотемпературна тетрагональна модифікація кристобаліта (α–кристобаліт) зустрічається у відкладах, що утворилися при металургійних процесах, у вигляді скритокристалічних волокнистих сполук [36].

Іноді кристалики α–кристобаліта (як і β–кристобаліта) можуть мати октаедричну чи біпірамідальну форму. Ця модифікація зустрічається в якості

домішки в складі таких мінералів, як агати, опали, халцедони [39]. При температурі ~ 543 К [6, 36] (за іншими даними 491 К [3]) α–кристобаліт перетворюється (по деформаційному механізмі) у високотемпературну β–форму, яка стійка в інтервалі температур 1743—1996 К. β–Кристобаліт може бути присутнім у малих порожнинах таких гірських порід як базальти, дацити й ін. Раніше передбачалося, що β–кристобаліт має кубічні ґрати з кутами Si–O–Si, рівними 180°. До нашого часу можна вважати встановленим, що кут Si–O–Si складає 147° [3]. Слід зазначити, що низько- і високотемпературна модифікації кристобаліта метастабільні при низьких температурах (в області термодинамічної стабільності α–кварцу). Оскільки вони мають порівняно малу густину каркасу [4] і, отже, крихку будову, додаткову стабілізацію їхньої структури нерідко забезпечують домішкові катіони в структурних порожнинах.

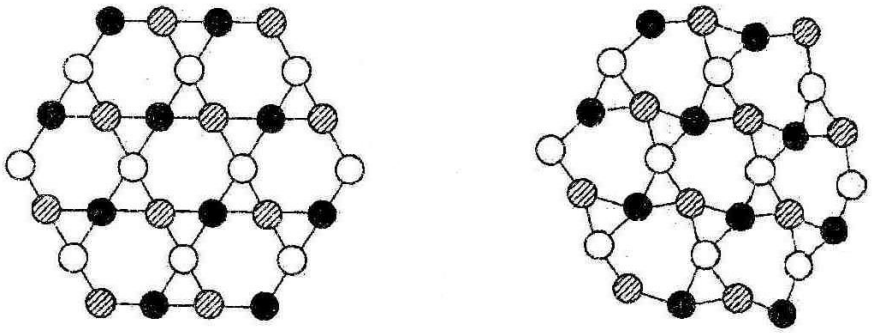
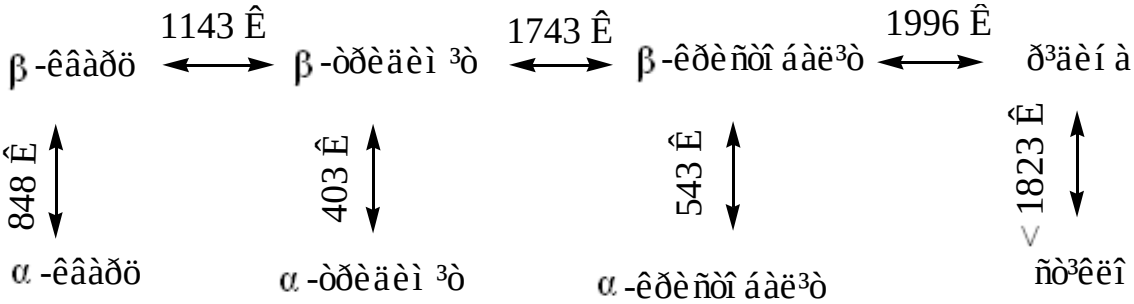


Рис. 3.4. Схематичне зображення розташування атомів силіцію в β–кварці (а) і α–кварці (б)

Як і α–кристобаліт, природний низькотемпературний α–тридиміт може входити до складу опалів, халцедонів, агатів [39]. Його триклінна модифікація зустрічається в породах вулканічного походження і містить невелику кількість домішкових іонів (переважно алюмінію). Синтетичний α–тридиміт кристалізується в моноклінній системі [3]. По К. Унгеру [40] перехід низькотемпературної модифікації тридиміту у високотемпературну β–форму відбувається в інтервалі температур 402—533 К. Слід зазначити, що і для кристобаліта іноді (див. [26]) вказується не температура фазового переходу однієї модифікації в іншу, а температурний інтервал перетворення (473—558 К). Це

зв'язано, очевидно, з неконтрольованим вмістом домішок у зразках цих кристалічних форм кремнезему. Той факт, що саме домішки стабілізують термодинамічно нестабільний тридиміт, підтверджується безпосереднім перетворенням високотемпературного кварцу, що не містить помітних кількостей домішкових іонів лужних металів, у β–кристобаліт і кварцове скло при 1673—1723 К, минаючи тридиміт [36]. Не менш наочний приклад визначального впливу домішкових катіонів на стабілізацію структури тридиміту представлений в огляді [4], де показано, що накладання різниці потенціалів до зразка тридиміту в інтервалі температур 1473—1623 К викликає перетворення тридиміту в кристобаліт саме в області видалення катіонів внаслідок електролізу.

Загальну схему перетворень кристалічних модифікацій кремнезему згідно [41] можна представити у вигляді:



(3.7)

Привертає увагу незвичайний, на перший погляд, факт, що свідчить про можливість протікання фазових переходів α– і β–модифікацій кристобаліту і тридиміту і їхнього подальшого існування в областях їхньої метастабільності. Дійсно, якщо розглядати, наприклад, перетворення кремнезему при охолодженні, випливало очікувати перехід цих модифікацій у термодинамічно стабільний низькотемпературний кварц. Пояснення цієї удаваної аномалії можливо на основі правила послідовних ступенів Оствальда [42], відповідно до якого у випадку можливості реалізації ряду фазових переходів від менш стабільного до усе більш стабільних станів, звичайно утвориться не сама стійка при даній температурі модифікація, а найближча стабільна кристалічна форма. Перехід метастабільних модифікацій, що утворилися, у кварц кінетично затруднений, оскільки він

повинний відбуватися по реконструктивному механізмі. Продуктом охолодження кремнеземного розплаву може бути не тільки β–кристобаліт, але і кварцове скло.

Різноманітність кристалічних форм кремнезему, здатних зазнавати фазові перетворення при зміні термодинамічних параметрів, не вичерпується згаданим вище набором модифікацій. Крім температури, ефективним засобом впливу на структуру кристалічних речовин може бути зовнішній тиск. Структурні наслідки впливу помірного тиску на поведінку деяких модифікацій кремнезему в широкому інтервалі температур ілюструє діаграма стану [6] (мал. 3.5). Хоча на цій діаграмі не зазначені метастабільні фази, вона в цілому дає адекватне представлення про стійкість і межі існування модифікацій SiO_2 у конкретних інтервалах P, T–параметрів. Як і випливало очікувати, найменш сприйнятливими до помірного підвищення тиску виявилися модифікації кварцу, тоді як області тридиміту і кристобаліту, що мають помітно меншу густину каркаса, у міру зростання тиску звужуються і зникають. Це співставляється з принципом Ле Шательє, відповідно до якого зростання тиску сприяє збереженню (утворенню) фаз з меншим об'ємом, тобто більш щільних. Подальше підвищення тиску може супроводжуватися утворенням фаз високого тиску. У випадку кремнезему фазою високого тиску, одержуваної з кварцу при значних температурах, є стишовіт. Дві інші кристалічні форми SiO_2 – кітіт і коесит – синтезовані при істотно більш низькому тиску. Розглянемо деякі особливості синтезу і будову цих модифікацій кремнезему, метастабільних при низьких тисках.

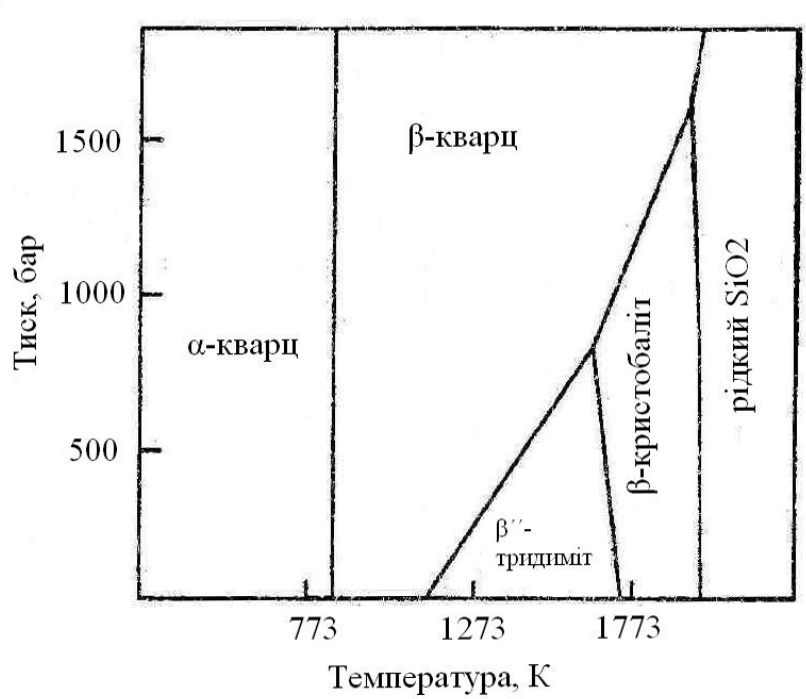


Рис. 3.5. Діаграма стану SiO_2

Китіт є сугубо синтетичним різновидом диоксиду силіцію і у природі у відчутних кількостях поки не виявлений. Кітіт може бути отриманий як шляхом прямого перетворення β–кристобаліта при підвищених температурі і тиску, так і за допомогою гідротермального синтезу з гідратованого аморфного порошкоподібного кремнезему в лужному середовищі при тиску ~ 3000 атм і температурі 773—873 К (див. [36]). Кристалічна структура цієї модифікації кремнезему досить складна. Вона являє собою тривимірну сітку з силіцій–кисневих тетраедрів зі спіральним розміщенням циклів, найменші з який п'яти– і семикутники [3]. Елементарна комірка кристала китіта містить 12 тетраедрів, а щільність каркаса складає 25,1 атомів Si/1000 $нм^3$, що вище, ніж у випадку високотемпературних модифікацій тридиміту (22,6 атомів Si/1000 $нм^3$) і кристобаліта (23,0 атомів Si/1000 $нм^3$) [4]. Розміри внутрішніх порожнин китіта порівняно невеликі, і в них з катіонів металів можуть, як у порожнинах кварцу, розміститися тільки катіони Li^+. Густина китіта (2,50 $г/см^3$), як і слідувало очікувати, вище, ніж у β–кристобаліта (2,19 $г/см^3$) [26]. Область термодинамічної стійкості цієї модифікації кремнезему охоплює порівняно вузький інтервал температур (673—773 К) і тисків (800—1300 атм) [36].

Коесит вперше вдалося синтезувати в лабораторії з аморфного кремнезему, і лише через кілька років він був виявлений у природі (у метеоритних відкладах). Синтез коеситу здійснювався в температурному режимі, близькому до того, що використовують при одержанні кітіту, при тисках ~ 30000 атм у присутності слабокислих каталізаторів (зокрема борної кислоти) [36]. При тисках такого ж порядку коесит утвориться з β–кварцу [6]. Виявлено, що існують дві модифікації цієї форми кремнезему [3]. Коесит кристалізується в моноклінній системі і зустрічається у вигляді тонкоголчастих кристалів [39]. Його структура містить восьми– і четырехзвенные цикли, причому останні утворюють східчасті ланцюжки [3, 4]. Елементарна комірка коеситу включає 16 тетраедрів SiO_4. Це помітно більш щільна модифікація SiO_2, чим кварц. Його густина складає 2,90 г/см^3, а густина каркаса – 29,3 атомів Si/1000 нм^3 (2,53 г/см^3 [36] і 26,6 атомів Si/1000 нм^3 відповідно у випадку кварцу) [4]. Область термодинамічної стабільності коеситу (573—1973 К, 15000—40000 атм) істотно ширше в порівнянні з китітом [36].

У природі мінерал, якому була привласнена назва стишовіт, був виявлений у породах метеоритного кратера [36, 39] незабаром після появи відомої роботи С.М. Стишова і С.В. Поповой [43] з повідомленням про синтез нової важкої модифікації кремнезему. Стишовіт звичайно одержують із кварцу шляхом термобаричного синтезу (1473 К, 120000 атм) [6]. Дуже жорсткі умови синтезу стишовіта визначають особливу специфіку його структури, що принципово відрізняється від структур інших модифікацій диоксиду силіцію. На відміну від усіх розглянутих вище кристалічних форм кремнезему стишовіт має структуру рутилу й основними його структурними елементами є октаедри SiO_6 з довжинами зв'язків Si–O, рівними 0,176 нм (екваторіальними) і 0,181 нм (аксіальними) [3]. Хоча внутріполіедричні зв'язки Si–O у стишовіті відчутно довші, ніж у кварці, відстані Si–Si і O–O в сусідніх поліедрах в екваторіальній площині помітно коротші. Шестикратна координація атомів силіцію визначає зростання ефективного заряду на атомах силіцію (1,71 ат. од. у порівнянні з 1,40 ат. од. у

випадку кварцу за даними аналізу рентгенівських емісійних спектрів) [4] і підвищення іонності зв'язків, що стабілізують решітку кристалу фази високого тиску. Густина і твердість стишовіту (відповідно 4,35 г/см^3 і 8,0—8,5 по мінералогічній шкалі) максимальні серед усіх значень для відомих модифікацій кремнезему. Область його термодинамічної стійкості обмежується інтервалами температур і тисків, що складають 873—1673 К і 100000—180000 атм [6, 36]. У хімічному аспекті стишовіт досить пасивний. Зокрема, він на відміну від інших модифікацій SiO_2 не взаємодіє з газоподібним фтористим воднем і плавиковою кислотою [36].

Структура всіх розглянутих вище кристалічних форм кремнезему, крім стишовіту, являє собою сітку з різним чином орієнтованих тетраедрів SiO_4, зчленованих вершинами. Однак, як показує досвід, це не єдиною можливий спосіб з'єднання тетраедрів, що забезпечує побудову полімерних силіцій–кисневих структур. Принципово відмінним від згаданих форм SiO_2 є так званий W–кремнезем – кристалічна волокниста модифікація, побудована з ізольованих ланцюжків тетраедрів SiO_4, з'єднаних ребрами [4]. W–Кремнезем у вигляді тонких плівок, що нагадують бумагу, був вперше отриманий авторами [44] шляхом високотемпературного (1473–1673 К) парофазного окислювання суміші елементарного силіцію і його диоксиду. При більш високих температурах він ставав нестабільним. У вигляді м'яких волокон чи пористого нальоту волокнистий кремнезем виявлений на стінках металургійних печей [36]. Ця модифікація відрізняється підвищеною реакційною здатністю в силу нестійкості структури, дестабілізованої значними ефектами відштовхування внаслідок аномально коротких відстаней Si–Si у сусідніх зчленованих ребрами тетраедрах (0,187 нм [4]). W–Кремнезем дуже гігроскопічний і в присутності слідів води перетворюється в аморфний кремнезем. У воді його волокна розкладаються з утворенням ортосилікатної кислоти на початковій стадії процесу гідролізу [36].

Відомо, що в гідротермальних умовах кремнезем кристалізується з водних розчинів переважно у вигляді кварцу, кристобаліту, китіту чи коуситу [4]. Усі ці

модифікації відрізняються порівняно високою густиною тетраедричного каркасу і мають індивідуальні області термодинамічної стабільності. Зниження згаданої густини приводить до симбатної зміни стійкості кристалічних форм кремнезему. Однак це не означає неможливість існування структур зі зниженою густиною силіцій–кисневого каркасу. Густину речовини фази, що кристалізується, можна підвищити шляхом введення в середовище, у якому відбувається конденсація силікатних кислот, визначених електронейтральних сполук, здатних виконувати функції затравок і формувачів структури. У процесі конденсації ці сполуки вбудовуються в структуру фази, що утвориться. Області їхньої локалізації, збіднені основною речовиною фази і заселені "гостьовими" молекулами, формуються у вигляді поліедричних порожнин (кліток), геометрія яких визначається розмірами і формою цих молекул. Густина силікатного каркасу таких кристалів, які називаються клатрасилами, помітно менша, ніж розглянутих вище модифікацій кремнезему. Описано п'ять типів граток у клатрасилах, що розрізняються видом поліедрів і формою поліедричних граней. Серед них два типи додекаедрів (із гранями у вигляді правильних п'ятикутників в одному випадку і чотирьох–, пяти– і шестикутників в іншому), чотирнадцяти–, шістнадцяти– і двадцятигранники. Приблизні розміри кліток складають 0,570 ÷ 0,112 нм [4].

В огляді [4] сформульовані основні вимоги до "гостьових" сполук, виконання яких створювало б оптимальні умови синтезу клатрасилів. Серед них розміри "гостьової" молекули, необхідні для формування граток, її стійкість у процесі гідротермального синтезу і форма, що забезпечує максимальне число ван–дер–ваальсових контактів, а також відносно низька деформованість, основність, знижена здатність до сольватації.

За структурою силікатних каркасів виділяють три види клатрасилів (меланофлогіт і два види додекасилів), що розрізняються числом і типом граток, а також числом кремнеземних формульних одиниць в елементарній комірці. Формуванню структури меланофлогіту, що містить дванадцяти– і

чотирнадцятигранні гратки, сприяють порівняно невеликі “гостьові” молекули (N_2, CO_2, CH_4, Kr, Xe й ін.). Додекасили, крім дванадцятигранників, містять більш великі шістнадцяти – чи двадцятигранні гратки. Тому для формування їхньої структури необхідне використання в якості “гостьових” як невеликих, так і більш великих молекул (наприклад, циклопентану, фурану, тіофену, гексану, піперидину, піридину, адамантиламіну й ін.). [4].

Клатрасили, що є структурними аналогами відомих клатратних газових гідратів, можна розглядати лише як незвичайні кристалічні різновиди диоксиду силіцію. Їхня структура досить стабільна за умови, що істотна частина граток заселена “гостьовими” молекулами. Термічне звільнення кліток (1073—1273 К) може викликати колапс структури клатрасилів [4].

Із клатрасилів у природі зустрічається лише меланофлогіт – мінерал вулканічного походження, виявлений у вигляді дрібних чорних кристаликів, що наросли на самородній сірці. Природний меланофлогіт містить 92,4 % SiO_2, а в якості “гостьових” сполук присутні переважно оксиди сірки і вуглецю [36]. Його густина складає 2,052 (± 0,013) г/см^3. Видалення “гостьових” молекул зменшує густину матеріалу до 1,99 г/см^3 при збереженні стабільності первісної кристалічної структури до температури 1200 К із подальшим перетворенням у кристобаліт. Можливий перехід цієї структури в кварц, ініційований її механічним руйнуванням шляхом простого розтирання в ступці [36].

Можливі кристалічні різновиди кремнезему зі зниженою густиною не вичерпуються клатрасилами. Більш ажурні конструкції тетраедричного силіцій–кисневого каркасу, як виявилося,можна одержати, використовуючи такі специфічні формувачі структури, як солі тетрапропіламонію. З їхньою допомогою, зокрема, була отримана кристалічна форма кремнезему, відома як силікаліт [45]. Один з варіантів його синтезу як важливу стадію включає одержання силікату тетрапропіламонію складу $[(C_3H_7)_4N]_4O48SiO_2H_2O$. У результаті прожарювання цього продукту (з метою дегідратації і видалення формувача структури) утвориться силікаліт, що має ажурний кристалічний каркас

(див. [36]) з однорідними по розмірах порами діаметром 0,55 нм, що складають 33 % від об'єму кристала. Він має високорозвинену поверхню (~ 1000 $м^2/г$) і аномально низкою густиною матеріалу (1,76 $г/см^3$). У гідротермальних умовах із золю силікатної кислоти в присутності NH_4F (крім формувача структури на основі похідних тетрапропіламонію) при температурі 373 К синтезований кристалічний продукт, прожарювання якого при 873 К приводить до одержання трохи відмінного від описаного вище зразка силікаліту з густиною 1,70 ± 0,05 $г/см^3$. Встановлено, що силікаліт кристалізується в орторомбічній системі. Його елементарна комірка містить 96 тетраедрів SiO_4 [26]. Відзначимо практично ідентичну структуру силікаліту і синтетичного висококремнеземного цеоліту ZSM–5 [4]. На відміну від інших форм кремнезему силікаліт виявляє високу гідрофобність і виразну органофільність.

У літературі описані й інші досить специфічні кристалічні форми безводного і гідратованого кремнезему (див. огляд [36]). Вони, однак, не знаходять помітного застосування в наукових дослідженнях, що робить недоцільним їхній розгляд.

3.1.6. Аморфні різновиди кремнезему

З природних аморфних кремнеземів найбільш відомий мінерал обсидіан, кварцове скло (лешателєрит), що утворилося в результаті плавлення кварцового піску від ударів блискавок, і кремнеземи біогенного походження (діатоміт, трепел, опока) [39]. Обсидіан являє собою однорідну стеклоподібну вулканічну породу чорного кольору (іноді з різними відтінками темних тонів), більш м'яку, чим кварц, що полегшує обробку цього матеріалу. Природне кварцове скло по властивостях і структурі не відрізняється від синтетичного аналога і плавленого кварцу і тому не вимагає окремого опису. Діатоміт – осадова порода світло–сірого чи жовтуватого кольору, що утворилася з кістяків діатомових силіцидних водоростей, володіє крихкою консистенцією і значною пористістю, містить звичайно органічні домішки. Трепел є, очевидно, тонкопористим, більш щільним похідним діатоміту, як і опока, що має ще більш щільну непористу структуру.

Типовий різновид аморфного кремнезему – промислове кварцове скло, продукт плавлення кварцового піску, жильного кварцу, гірського кришталю чи синтетичного диоксиду силіцію. Кварцове скло, у залежності від вихідної сировини і призначення, може мати різну прозорість. Непрозорість скла обумовлена присутністю безлічі дрібних пухирців, більш–менш рівномірно розподілених в об'ємі матеріалу. Прозоре оптичне кварцове скло одержують з гірського кришталю. Це однорідний матеріал з мінімальним серед силікатних стекол показником переломлення і максимальним світлопропусканням, включаючи ультрафіолетову область. Кварцове скло має високу хімічну і термічну стійкість, гарними діелектричними характеристиками, малим коефіцієнтом термічного розширення. Усе це обумовлює його широке застосування в оптиці, електротехніці, виробництві лабораторного посуду, різних термостійких виробів і ін.

Із синтетичних форм кремнезему з аморфною структурою особливе місце займає силікагель [46, 47]. Силікагель являє собою ксерогель полісилікатної кислоти. В основі традиційного способу його синтезу лежить взаємодія розведених розчинів силікату натрію ("рідкого скла") і кислоти (зокрема HCl чи H_2SO_4). На початковій стадії утвориться золь ортосилікатної кислоти, а потім гідрогель, дозрівання, синерезис, відмивання і сушіння якого приводять до кінцевого продукту – силікагелю. Установлено, що силікагель має глобулярну будову. Його структура сформована з первинних часток сферичної форми, що утворюють за рахунок зв'язків один з одним тривимірний каркас з розвинутою системою пор у вигляді міжчасткових порожнеч. Діаметри цих часток залежать від кислотності середовища, концентрації розчиненого кремнезему і солей і ін. [26]. Розміри первинних часток SiO_2 і густина їхнього упакування в каркасі визначають структурно–сорбціонні характеристики силікагелю і механічну міцність його зразків. В даний час випускається безліч різних марок силікагелів. Методики їхнього одержання і можливості практичного застосування в останні

роки розвиваються надзвичайно динамічно. Більш докладно на структурі, властивостях, особливостях синтезу силікагелів зупинимося в наступній главі.

Інший важливий аморфний різновид SiO_2 – пірогенний кремнезем. Його одержують високотемпературним гідролізом тетрахлориду силіцію в полум'ї водневого пальника при температурах, що перевищують 1273 К [48]. Готовий продукт має надзвичайно низьку насипну масу, що визначило його промислову назву (аеросил). Він являє собою рихлий пилоподібний порошок з високою питомою поверхнею (від декількох десятків до 500 $м^2/г$), що складається з нанорозмірних непористих сферичних часток, їхніх агрегатів і більш великих утворень – агломератів. Набір унікальних характеристик і практично необмежені можливості хімічного модифікування його поверхні забезпечили широке застосування пірогенного кремнезему в науці, промисловості, сільському господарстві і т.п. Деталі синтезу, будова і властивості аеросилу будуть розглянуті в наступній главі.

З водяних суспензій аеросилу одержують пористий гранульований кремнеземний матеріал – аеросилогель (інша назва – силохром), що використовується як адсорбент [49]. З метою зміни структурно–сорбційних і механічних характеристик силохроми нерідко піддають термічній чи гідротермальній обробці.

До числа аморфних форм кремнезему, що мають лабораторне застосування, відносяться пористі стекла, що одержують за допомогою вилужнювання натрійборосікатних стекол. Вони, як правило, володіють розвинутою пористою структурою з порами самих різних розмірів.

Визначене технічне застосування (переважно в якості наповнювача полімерних матеріалів) має так звана біла сажа – дисперсний аморфний продукт кислотного гідролізу рідкого скла чи лужного гідролізу (у водному розчині NH_3) гексафторсилікату амонію.

Будова аморфного кремнезему

Типовим різновидом кремнезему з аморфною структурою є кварцове скло. Історія деталізації його будови нараховує багато десятиліть і відображає власне кажучи історію дослідження природи аморфного стану речовини. Можна констатувати, що сучасні погляди на структуру стеклоподібного кремнезему перегукуються з представленнями Захаріасена [50], Уоррена [51] і Рендолла [52] тридцятих років минулого століття. Коротко зупинимося на їхніх основних положеннях.

Як і у випадку кристалічних модифікацій SiO_2, структура кварцового скла сформована силіцій–кисневими тетраедрами, з'єднаними вершинами й утворюючими тривимірну неперервну гратку. Специфіка аморфного стану виявляється в тому, що рентгенограми кварцового скла містять широкі дифузійні рефлекси замість гострих піків, характерних для кристалічних форм кремнезему. Унаслідок неможливості виділення елементарного кристалографічного осередку в склі джерелом структурної інформації може служити тільки функція радіального розподілу атомної густини (ФРР), що представляє собою середнє по об’єму число атомів в одиниці об'єму речовини на визначеній відстані від центрального атома. ФРР має вигляд кривої, осцилюючою (з поступовим розширенням биттів) навколо прямої, що відповідає функції розподілу для модельної речовини, що складається з невпорядковано розташованих невзаємодіючих атомів. Перший вузький максимум ФРР із максимальної піковою інтенсивністю у випадку кварцового скла виявляється для міжатомного відстані R = 0,162 нм; другий, також вузький, але менш інтенсивний – для R = 0,265 нм. Ці значення міжатомних відстаней відповідають довжинам зв'язків Si–O і O–O відповідно і мало відрізняються від довжин внутрітетраедричних зв'язків у кристалічних кремнеземах і силікатах, що відображає наявність ближнього порядку в розташуванні атомів у структурі скла. Для наступних максимумів при R ~ 0,312; 0,415; 0,510 нм, що відповідають відстаням відповідно Si–Si (у сусідніх тетраедрах), Si–O і O–O чи Si–Si (між атомами першої і другий координаційних сфер), характерно прогресуюче

розширення [6, 53]. Цей факт відображає порушення кореляції між структурними параметрами, типової для кристала, тобто розпорядкованість структури, що виражається розкидом довжин зв'язків, кутів Si–O–Si, а також кутів повороту тетраедрів SiO_4 відносно один одного. В області міжатомних відстаней, що перевищують 0,6 – 0,7 нм, максимуми на кривій ФРР остаточно розмиваються, що вказує на відсутність дальнього порядку взаємного розташування атомів. Усі ці дані можна розглядати як аргументи на користь справедливості уявлень [50, 51] про структуру плавленого кварцу як про неупорядковану просторову сітку зі зчленованих вершинами силіцій–кисневих тетраедрів. В останні роки стрімко росте число робіт, присвячених чисельному моделюванню структури аморфного диоксиду силіцію. У багатьох з них отримані додаткові докази, що підкріплюють обґрунтованість моделі неупорядкованої просторової сітки (див., наприклад, [54]). Огляд результатів ряду робіт у цій області представлений у [55].

Випливає, однак, відзначити, що аналогічні розглянутим вище рентгенографічні дані [52, 53] з'явилися підставою для представлень про мікрокристалічну будову аморфного кремнезему, зокрема кварцового скла. Кристалічна модель, як виявилося, не менш переконливо описує його структуру. Основним її елементом є припущення про існування в склі малих упорядкованих областей – мікрокристалітів, розділених неупорядкованими ділянками. Як відзначається в [6], пояснення широкого максимуму на порошкограмі дисперсного зразка плавленого кварцу вимагає припущення про малі розміри кристалітів (≤ 0,8 – 1,0 нм). У рентгенографічних роботах [52, 53] зроблений висновок про те, що кристаліти в аморфному кремнеземі мають структуру кристобаліту при трохи великих середніх розмірах кристалітів (~ 0,15—0,20 нм). До аналогічного висновку про розміри кристалітів прийшли автори нейтронографічного дослідження [56]. По оцінках авторів [52, 57] кристаліти містять кілька десятків тетраедрів. Обидва зазначених інтервали лінійних розмірів мікрокристалітів свідчать про те, що окремо узятий кристаліт має високу поверхневу вільну енергію (ΔF_S) і тому нестабільний. Залишається припустити, що його граничні

атоми хімічно зв'язані з атомами найближчого неупорядкованого оточення, що сприяє значному зниженню ΔF_S [6].

Переконливе підтвердження справедливості моделі мікрокристалітної будови аморфних різновидів SiO_2 отриманий авторами роботи [58], у якій методом твердотільного ЯМР на ядрах ^{29}Si виявлена присутність у пірогенному кремнеземі (аеросилі) областей, що відповідають структурним мотивам кварцу і кристобаліту. Для кварцового скла вагомі доводи на користь цієї моделі були отримані при дослідженні процесів його кристалізації і склування. Кварцове скло, як відомо, одержують плавленням кварцу (кристобаліту). Його кристалізація в залежності від умов приводить до утворення однієї з цих модифікацій (див. [6]). Це свідчить про те, що структура скла завідомо містить кварце– і кристобалітоподібні кристаліти. Фазоутворення відбувається відповідно до правила послідовних ступеней Оствальда.

Природно очікувати, що у випадку реальності кристалітної будови аморфного SiO_2 кристаліти можуть зазнавати такі ж поліморфні перетворення, як і їх масивні кристалічні аналоги, і відповідні структурні зміни, викликані фазовими переходами, можна експериментально зареєструвати. Оригінальний підхід до реалізації безпосередніх вимірювань характеристик аморфного кремнезему був запропонований у роботі [58], у якій у широкому інтервалі температур (у режимах охолодження і нагрівання) вивчені особливості термічної поведінки структури як високодисперсного пірогенного кремнезему, так і отриманого з нього кварцового скла. Структурні перетворення в частках пірогенного кремнезему зв'язували зі змінами питомої поверхні зразків після їхнього ізотермічного прожарювання при температурах від 500 до 1500 К. Ефекти кристалізації кварцового скла вивчали за допомогою методу дилатометрії, аналізуючи відносну зміну лінійних розмірів зразка при нагріванні до 1600 К і наступному охолодженні. Природно, що найбільш цікаві температурні інтервали в околиці фазових переходів кристалічного кремнезему. Аналіз особливостей термічної еволюції структури аеросилу [58] дійсно показав, що найбільш відчутні коливання значень питомої

поверхні, зв'язані із середнім діаметром часток, спостерігалися саме в температурній околиці фазових переходів. Характерно, що в цих областях спостерігалися такі зміни структури досліджуваних зразків, що відповідали поліморфним переходам у більш стійкі при цих температурах модифікації кремнезему. Найбільш помітні зміни розмірів зразків кварцового скла відбувалися поблизу температур фазових перетворень і корелювали зі змінами об'єму, типовими для кристалічних модифікацій кремнезему. Усі ці дані дають підстави думати, що нанорозмірні частки пірогенного кремнезему у вільному і частково агрегованому стані і конденсованому стані (кварцове скло) мають мікрокристалітну будову і містять ділянки зі структурою кристалічних модифікацій кремнезему [58].

Таким чином, на основі попереднього обговорення можна зробити висновок, що реальна будова аморфного кремнезему швидше за все відповідає сітчато–кристалітній структурі і його адекватний опис вимагає використання представлень обох розглянутих моделей.

3.2. Рідкофазний і пірогенний методи синтезу дисперсних кремнеземів

Як уже згадувалася в попередній главі, для одержання найбільш важливих дисперсних різновидів кремнезему (силікагелю й аеросилу) використовуються технології, основані відповідно на рідкофазному і полум'яному гідролізі мономерних гідролітично нестабільних сполук силіцію. Розглянемо без зайвої деталізації особливості сучасних методів синтезу дисперсних кремнеземів, що лежать в основі згаданих технологій, не вдаючись в аналіз механізмів структуроутворюючих процесів.

3.2.1. Одержання силікагелів, їхня будова і властивості

Серед синтетичних дисперсних різновидів кремнезему виділяється силікагель, що по масштабах виробництва і застосування, а також різноманітності марок займає особливе місце. Головні етапи його рідкофазного синтезу, в основі якого лежать гідролітичні і конденсаційні процеси перетворень хімічно активних силіційвмісних структур, не зазнали принципових змін протягом багатьох

десятиліть плідного практичного застосування силікагелів у різних областях науки і виробництва. Синтезу силікагелів присвячене вражаюче число публікацій (див., наприклад, огляди [59—63]). Представлений у них великий експериментальний матеріал буяє різноманітними методами і прийомами, що забезпечують одержання силікагелів із заданими параметрами структури й адсорбційних характеристик. Розглянемо особливості і характерні стадії сучасного синтезу силікагелів.

3.2.2. Основні стадії синтезу силікагелів

Перший крок синтезу силікагелів звичайно є одержання силікатної кислоти (очевидним виключенням є крейдо подібні силікагелі, формування яких відбувається, минаючи стадію золеутворення [61]). До числа описаних способів одержання золю відносяться кислотний гідроліз чи електроліз розчинів лужних силікатів, гідроліз тетрахлориду силіцію, омилення ефірів ортосилікатної кислоти й ін. [61, 62]. Найбільш розповсюджений з них оснований на нейтралізації лужного розчину силікату натрію [59, 61, 62]. У цьому випадку наступні етапи синтезу включають перетворення золю силікатної кислоти в гідрогель полісилікатних кислот, його дозрівання і синерезис, відмивання від солей і, нарешті, сушіння, що приводить до утворення ксерогеля. У сучаснїй золь–гель технології одержання силікагелів деталізовані такі стадії процесу [63].

1. Гідроліз розведених розчинів гідролітично нестабільних мономерних сполук силіцію (переважно силікатів лужних металів і ефірів ортосилікатної кислоти). Одночасно з гідролізом протікає реакція поліконденсації, при якій виділяється $Si(OH)_4$, що приводить до утворення золю.

2. Формування, що полягає в заливанні золю у форму з матеріалу, що забезпечує необхідний рівень адгезії дисперсної фази на стінках форми.

3. Утворення гідрогелю, у процесі якого відбувається перетворення вільнодисперсної системи (золю) у зв’язанодисперсну. Низькомолекулярні продукти гідролізу вихідних сполук силіцію (вода, спирти, солі) залишаються при цьому в структурі гелю. В умовах збереження в’язкотекучих властивостей гелю на

ранніх стадіях гелеутворення з нього можна формувати волокна і гранули необхідних розмірів і форми.

4. Дозрівання гелю, що супроводжується виділенням води (синерезис) у ході залишкових процесів поліконденсації структур із силанольними групами. На цій стадії виробляється відмивання солей (у випадку використання лужного силікату як вихідну речовину). Унаслідок конденсаційних перетворень укрупнюються і зростаються первинні частки дисперсної фази. Порожнини між ними утворюють пори і капіляри. При дозріванні структура гелю ущільнюється і міцність його зростає до визначеного ступеня.

5. Сушіння, що приводить до видалення води з просторової структури гелю. У її процесі капілярні сили викликають розтріскування зразків гелю. Міжфазний натяг у порах і вплив капілярних сил можна регулювати, обробляючи гель різними хімічними сполуками (поверхнево–активними речовинами, органічними кислотами і спиртами й ін.). Подібна обробка впливає і на розміри пор.

6. Термічне дегідроксилювання чи хімічне модифікування (зокрема, силіційорганічними сполуками) поверхні кремнезему, що утворився. Деструкція привитих силіційорганічних сполук ефективно протікає при температурах вище 673 К. Якщо процес видалення хімічно зв'язаної води проводиться при температурах, близьких до 700 К, можливо повне регідроксилювання поверхні.

7. Ущільнення гелю шляхом твердої термообробки. При температурах, що перевищують 1100 К, відбувається деструкція залишкових ізольованих силанольних груп. Унаслідок переходу ксерогелю в стан в’язкої текучості відбувається його спікання. Глибина деструкційних перетворень, що досягається, визначається конкретним призначенням одержуваного матеріалу.

У залежності від співвідношення концентрацій реагентів, природи промивної рідини, особливостей старіння і сушіння гелю одержують силікагелі з різною пористою структурою, яка регулюється умовами синтезу.

Зупинимося тепер на закономірностях протікання перетворень на різних хімічно значимих стадіях одержання силікагелів. До числа найважливіших структуроутворюючих стадій насамперед варто віднести поліконденсацію силікатних кислот.

Поліконденсація силікатних кислот у процесі формування золю

Поліконденсація ортосилікатної кислоти і її олігомерів у водних розчинах є складним багатостадійним процесом. У якості основних його стадій виділяють гомогенну поліконденсацію, фазоутворення і гетерофазну поліконденсацію (молекулярне відкладення) [63].

Гомогенна поліконденсація силікатних кислот у водних розчинах

Встановлено, що в розчинах з порівняно невисокою концентрацією силікатної кислоти вона знаходиться переважно у вигляді $Si(OH)_4$ [59]. Її схильність до конденсаційних перетворень обумовила введення поняття “активної” силікатної кислоти [59], що відповідає присутності в розчині власне $Si(OH)_4$, її димеру і низькомолекулярних олігомерів. Швидкість зміни концентрації “активної” силікатної кислоти ($C_{АСК}$) залежить від кислотності середовища, температури і початкової концентрації кремнезему [59, 63–67]. Виявлено своєрідну температурну залежність $C_{АСК}$ [67, 68]. При порівняно невисоких температурах (до 310 К) початковий часовий інтервал кінетичної кривої, що характеризується зменшенням значень $C_{АСК}$, переходив у ділянку з практично постійною величиною концентрації, що відображало існування деякого індукційного періоду, протягом якого конденсаційні перетворення як би заморожені (див. [63, 68]). В міру зростання температури і pH цей період швидко скорочувався з одночасним збільшенням нахилу кінетичних кривих у наступному тимчасовому інтервалі. Відзначено, що після істотного зменшення $C_{АСК}$ внаслідок поліконденсації індукційний період на кінетичних залежностях повторно з'являвся.

Характерною рисою поліконденсації силікатних кислот є симбатна зміна pH розчину і глибини протікання цього процесу, що зв'язано зі зменшенням

загального вмісту сіланольних груп у системі [63]. Виділення стадії гомогенної поліконденсації, при якій у розчині поряд з $Si(OH)_4$ присутні лише її низькомолекулярні олігомери, можливо на основі аналізу кінетики зміни концентрацій силікатної кислоти й аніонів OH^-. У силу того, що на протікання цього процесу істотно впливають зовнішні умови (температура, концентрація, pH розчину), а зміна концентрації мономера порівняно невелика, рішення подібної задачі далеко не тривіальне.

Ріст концентрації і молекулярної маси олігомерів на визначеному етапі приводить до перенасиченню розчину і початку процесу фазоутворення з подальшим ростом полімерних часток.

Закономірності гелеутворення у гідрозолях силікатної кислоти

Встановлено, що утворенню гелів передує індукційний період, протягом якого гідрозоль силікатної кислоти не зазнає видимих змін (див. [63]). Кінець цього періоду відзначається різким підвищенням в'язкості системи, після чого відбувається втрата текучості. Основа сучасних представлень про гелеутворення закладена в ранніх роботах минулого століття [69—74]. Передбачається, що формування гелів визначається взаємодією первинних часток (глобул), що утворилися в процесі поліконденсації силікатних кислот. За даними електронно–мікроскопічних досліджень первинні сферичні частки з діаметром 5—10 нм утворяться вже на ранніх стадіях поліконденсації [72]. Утворення пухких міцел із первинних часток відбувається на початковому етапі старіння дисперсної системи. За даними [75, 76] перед драглінням формуються щільні частки, що потім агрегують з утворенням структур різної просторової будови.

Розглянемо вплив різних факторів на кінетику формування гелів силікатної кислоти, яку одержують із силікату натрію. До їхнього числа варто віднести pH, природу кислоти, що визначає кислотність середовища, концентрацію розчиненого кремнезему, температуру й ін.

Вивченню впливу кислотності середовища на кінетику цього процесу присвячена безліч робіт (див. [59]). При визначеному розходженні

експериментальних даних у конкретних роботах усереднену залежність часу гелеутворення від pH під час відсутності в системі введених електролітів можна графічно апроксимувати криву з максимумом в околиці pH ~ 2 і мінімумом в області значень pH ~ 5,5 [59, 60, 63]. Отже, поблизу ізоелектричної точки формування гелю протікає з мінімальною швидкістю, а в діапазоні значень pH, що відповідають слабокислому середовищу, – з максимальною. В інтервалі величин pH, при яких швидкість желатинізації максимальна, спостерігається найбільш істотне зміцнення гелів [77, 78].

Встановлено, що кінетика гелеутворення залежить не тільки від pH розчину, але і від природи аніона кислоти, що визначає реакцію середовища. У сильнокислому середовищі вплив кислот на прискорення цього процесу падає в ряді: $CH_3COOH > H_3PO_4 > HCl > HNO_3 > H_2SO_4$, тобто не корелює з їх силою [79, 80], на відміну від гелеутворення в слабокислому середовищі. У нейтральному і слаболужному середовищах вплив кислот зменшується в ряді: $HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$.

Швидкість гелеутворення виявилася дуже чутливою до вихідної концентрації кремнезему в розчині [63, 77, 78]. При цьому порівняно мале зниження концентрації SiO_2 здатне викликати зростання швидкості утворення гелю в кілька разів.

Характерно, що гелі полісилікатної кислоти, сформовані в кислому і лужному середовищах, мають різні характеристики (відповідно пружно–крихким і тиксотропним) [63] і, отже, різною будовою просторових структур. Ці розходження чітко прослідкуються при вивченні впливу температури на гелеутворення в кислих і лужних розчинах. Швидкість процесу в кислому середовищі, як виявилося, змінюється симбатно з температурою. У слаболужному середовищі, як уже давно встановлено [81, 82], можлива зворотна тенденція температурної зміни швидкості формування гелю. Істотні розходження спостерігаються й у кінетиці зміцнення кислих і лужних гелів полісилікатної кислоти в залежності від температури. Показано, що міцність кислих гелів росте з

температурою (див. [63]). Є підстави думати, що зміцнення просторової структури гідрогелю в кислому середовищі реалізується в два етапи. Спочатку, імовірно, має місце наростання пружно–крихких властивостей і міцності гелю без істотного порушення згаданої структури. Потім, у міру старіння гелю, починається синерезис. Істотне зміцнення супроводжується розтріскуванням гелю внаслідок зростання внутрішніх напружень. Оскільки енергія активації синерезису більша, ніж а два рази нижче енергії активації поліконденсації силікатної кислоти [83], логічно припустити, що в початковий період синерезису його лімітуючою стадією буде формування і перерозподіл коагуляційних контактів між різними частками і їхніми агрегатами [63]. Відзначимо, що в області максимально динамічного гелеутворення (при pH ~ 5,5) вплив температури на його швидкість мінімальна.

Інший характер термічного впливу на кінетику формування гідрогелю силікатної кислоти спостерігається в лужному середовищі. У залежності від конкретних умов швидкість гелеутворення при pH > 7 не змінюється чи навіть зменшується при зростанні температури [63].

Структурні аспекти еволюції системи силіказоль → гідрогель → ксерогель

Як уже згадувалося, ранні електронно–мікроскопічні дослідження структуроутворення в розчинах силікатної кислоти (див. [72, 84]) показали, що формування кулястих часток полісилікатної кислоти починається на початковій стадії утворення силіказолю. Первинні частки внаслідок гетерофазної поліконденсації ростуть, зберігаючи сферичну форму в процесі гелеутворення. На їхній поверхні у великій кількості присутні сілонольні і сіландіольні групи (існування сілантріольних груп у поверхневому шарі не доведене) [59]. Об'ємна структура часток сформована зі зчленованих вершинами силіцій–кисневих тетраедрів, що утворять, очевидно, просторово неупорядковану сітку.

Структура гідрогелю силікатної кислоти представляє ажурну просторову сітку, побудовану з переплетених ланцюгів контактуючих сферичних глобул, усередині якої міститься велика кількість води [59—62]. Переважний внесок у стабілізацію структури гелю забезпечують система водневих зв'язків за участю

сілanольних груп контактуючих часток, а також молекул води в міжчасткових областях. Оскільки силоксанові зв'язки в порівнянні з водневими енергетично набагато вигідніші, дисперсна система зазнає впливу від термодинамічного стимулу до більш щільної агрегації глобул унаслідок міжчасткових конденсаційних процесів, що приводить до зниження вільної енергії системи. При цьому основна маса молекул води в процесі старіння і синерезису виштовхується з міжглобульного простору.

Подальше ущільнення структури відбувається при переході гелю в ксерогель у результаті дегідратації при сушінні. Кінцевий продукт (силікагель) сформований зі зрослих сферичних глобул, що утворюють його твердий кістяк. Міжглобулярні порожнини і зазори утворять у силікагелі систему пір. Пориста структура силікагелю залежить від розподілу глобул по розмірах і їхнього упакування, обумовленої "координаційними числами" глобул (числом їхніх найближчих сусідів) [59]. Розглянемо, яким чином можна регулювати розмірні параметри глобул і їхнє упакування.

Основні фактори, що визначають пористу структуру силікагелів

З'ясування ролі різних факторів, що впливають на формування пористої структури силікагелів, вивчалося досить докладно (див., наприклад, [51—61, 85—95]). З урахуванням формату цієї глави доцільно аналізу отриманого матеріалу віддати перевагу розгляду основних положень наукового підходу до синтезу силікагелів із заданою пористою структурою, викладеного в [59, 97, 98]. Цей підхід заснований на цілеспрямованому впливі на розміри й упакування кремнеземних глобул у процесі формування гелю.

Фактори, що впливають на розміри глобул, можна умовно поділити на дві групи. Першу з них складають фактори, що гальмують ріст часток (стабілізуючі дисперсну систему), а другу – фактори протилежної дії.

Стабілізації середніх розмірів глобул (дисперсності) гідрогелю полісилікатної кислоти згідно [61, 62] можуть сприяти наступні фактори впливу:

а) кисле середовище (із pH 2 – 5) формування і промивання гелю;

б) обробка гелю розчинами мінеральних кислот;

в) заміна інтерміцелярної води органічною рідиною.

Стабілізуючу роль згаданих факторів прийнято зв'язувати з утворенням сольватної оболонки на поверхні глобул, що перешкоджає їхній агрегації. У кислому середовищі гідратний покрив часток збагачений протонованими формами води, що визначає електростатичне відштовхування глобул. У випадку заміни води органічними розчинниками захисну функцію виконує адсорбційний шар з їхніх молекул.

Ступінь дисперсності часток у присутності стабілізатора, як показано в [89, 90, 98 –100], визначається віком гідрогелю. При цьому розміри глобул і особливості їхнього упакування різні в залежності від того, у який гель – свіжоосаджений чи дозріваючий (дозрілий) – уведений стабілізатор. Такі розходження відносять на рахунок двухстадійності процесу дозрівання гелю [61, 62]. Формування гідрогелю силікатної кислоти при будь–яких значеннях pH супроводжується утворенням первинних часток, розміри яких визначаються умовами осадження. Ці частки потім утворять агрегати, зберігаючи свої розмірні параметри. Передбачається, що на першій стадії старіння гідрогелю його часткове ущільнення не викликає втрату індивідуальності часток. Можна припускати, що поступова еволюція гелю зв'язана з подальшим зближенням усе ще індивідуальних часток і наростаючим ущільненням його структури. Звичайно, що при стабілізації свіжоосадженого гідрогелю кислотами чи органічними рідинами в остаточному результаті одержують тонкопористі силікагелі. Об’єм пір у гелі, що дозріває, залежить від міцності агрегатів, що зростає з часом старіння. У свою чергу, з міцністю його каркаса симбатно змінюється обсяг і радіус пір кінцевого силікагелю. Для силікагелів, отриманих зі свіжоприготовлених стабілізованих гідрогелів, характерна постійна розвинута поверхня.

Друга стадія старіння гелю сполучена зі зниженням дисперсності часток і подальшим зміцненням його скелету [97], супроводжуваного виштовхуванням дисперсійного середовища з міжглобулярного простору [89]. На цій стадії має

місце ослаблення впливу стабілізаторів, що вводяться, унаслідок чого зменшується питома поверхня кінцевого продукту при одночасному рості об'єму пір. Можна констатувати, що стабілізація дисперсності гідрогелів силікатної кислоти на різних етапах їхнього дозрівання дозволяє регулювати пористість силікагелів.

До числа умов, виконання яких повинно сприяти росту розмірів глобул і, як наслідок, зменшенню питомої поверхні силікагелів, віднесені наступні [62]:

а) осадження, промивання і дозрівання гідрогелю силікатної кислоти в інтервалі значень pH 5 – 8 при достатній тривалості і температурі виконання перерахованих операцій;

б) підвищення концентрації SiO_2 у випадку осадження гелю в нейтральному середовищі;

в) часткове зневоднювання гелю шляхом обробки сірчаною кислотою (чи іншими водопоглинаючими реагентами);

г) гідротермальна обробка гідрогелю;

д) присутність каталізаторів конденсаційних процесів (аніонів OH^- чи F^-).

Щільність упакування глобул, від якої істотно залежить пориста структура одержуваного силікагелю, визначається конкуруючим впливом двох факторів: сил капілярного тиску і протидіючої їм міцності скелету гелю [62]. Скелет гелю формується, як уже згадувалося, у процесі конденсації міцел полісилікатної кислоти, супроводжуваної виділенням води. Тому впливи на дисперсну систему, що сприяють росту часток і дегідратації гелю, зміцнюють його скелет. Сушіння гідрогелю приводить до багаторазового скорочення його об'єму. Кінцева пориста структура силікагелю встановлюється, коли досягається рівновага дії сил капілярного тиску й опору скелету матеріалу.

Промисловість випускає багато марок силікагелів з різними структурно–адсорбційними характеристиками. Їхнє одержання, властивості і сфери

застосування докладно описані в класичних оглядах [59, 61, 62] і не вимагають деталізації в рамках дійсної монографії.

3.2.3. Особливості пірогенного синтезу кремнезему

Технологія одержання високодисперсного пірогенного кремнезему, створена в п'ятдесятих роках минулого століття, виявилася настільки досконалою, що і понині не зазнала істотних змін. Тим часом хімічні процеси, що лежать в основі полум'яного гідролізу тетрахлориду силіцію і, що приводять до утворення часток пірогенного SiO_2 (аеросилу), практично не були описані і диференційовані до появи роботи [102]. Тому логічно розглянути хімічні аспекти пірогенного синтезу кремнезему на основі матеріалу, представленого в [102].

У роботах, що стосуються одержання і властивостей аеросилу, звичайно не розглядалися структуроутворюючі реакції або приводилися лише брутто–схеми процесу синтезу ($H_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow H_2O$; $SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl$) без якої–небудь деталізації (див., наприклад, [103—106]). Тому закономірності формування часток аеросилу на різних етапах технологічного процесу донедавна не були описані у вигляді хімічних перетворень у процесі синтезу в умовах значних градієнтів температури і концентрацій реагентів і продуктів у зоні реакції. Нижче з позицій автора [102] розглянемо особливості протікання сукупності реакцій пірогенного синтезу SiO_2 і їхні впливи на формування структури і функціонального покриву мікроглобул аеросилу.

Насамперед слід зазначити ряд принципових відмінностей пірогенного синтезу кремнезему від його рідкофазного одержання за допомогою гідролізу розчинних у воді сполук силіцію (силікатів лужних металів, ефірів ортосилікатної кислоти, тетрахлориду силіцію). Формування часток SiO_2 в умовах полум'яного гідролізу починається при температурах ~ 1300 К [102, 105, 106], тоді як процеси поліконденсації силікатних кислот, що лежать в основі рідкофазних методів одержання кремнезему, протікають при невисоких температурах [59—62]. До важливих факторів, що визначають закономірності структуроутворення, ріст і агрегацію первинних часток SiO_2 у розчині, варто віднести кислотність

дисперсного середовища [59]. У жорстких умовах турбулентного потоку реагентів і продуктів при полум'яному гідролізі тетрахлориду силіцію поняття кислотності втрачає зміст і головну роль грають такі фактори, як температура, швидкість потоку і співвідношення концентрацій реагентів. Очевидно, що для двох принципово різних шляхів синтезу дисперсного кремнезему істотно відрізняються не тільки густина реакційного середовища, кінетика утворення і росту зародків твердої фази SiO_2, але і хімічна природа і механізм елементарних процесів генерації силоксанових зв'язків і структуроутворення. Силоксанові зв'язки при поліконденсації силікатної кислоти утворяться за допомогою елементарних гетеролітичних реакцій взаємодії сіланольних груп по механізму S_Ni– заміщення ОН–групи гідроксильного атома силіцію силікатним аніоном $\equiv SiO^-$ [65]. Структуроутворення в цьому випадку реалізується шляхом низькотемпературних гетерофазних конденсаційних перетворень і коагуляційних процесів. Для пірогенного синтезу кремнезему характерний набагато більш широкий спектр реакцій гомолітичної і гетеролітичної природи. Насамперед відзначимо, що реакція горіння водню в повітрі, що генерує гідролізуючий агент – воду, являє собою розгалужений ланцюговий процес [107]. Утворювані проміжні активні частки $OH^{\cdot}$, $H^{\cdot}$, O, $HO_2^{\cdot}$, концентрація яких набагато перевищує концентрацію тетрахлориду силіцію, мабуть, відіграють важливу роль у його хімічних перетвореннях і структуроутворення. Розглянемо основні реакції пірогенного синтезу кремнезему.

1. Радикальні реакції $SiCl_4$ і хлормісних продуктів його перетворень з компонентами воднево–кисневого полум'я. В якості найбільш типових з них можна привести наступні:

$$SiCl_4 + OH^{\cdot} \rightarrow SiCl_3OH + Cl^{\cdot} \quad (3.7)$$

$$SiCl_4 + H^{\cdot} \rightarrow SiCl_3^{\cdot} + HCl \quad (3.8)$$

$$SiCl_4 + O \rightarrow SiCl_3O^{\cdot} + Cl^{\cdot} \quad (3.9)$$

$$SiCl_4 + O \rightarrow SiCl_3OCl \quad (3.10)$$

$$SiCl_4 + O \rightarrow SiCl_3^{\cdot} + OCl^{\cdot} \quad (3.11)$$

$$SiCl_4 + HO_2^{\cdot} \rightarrow SiCl_3OH + OCl^{\cdot} \quad (3.12)$$

$$SiCl_4 + HO_2^{\cdot} \rightarrow SiCl_3O_2^{\cdot} + HCl \quad (3.13)$$

$$SiCl_4 + HO_2^{\cdot} \rightarrow SiCl_3O^{\cdot} + HClO \quad (3.14)$$

$$SiCl_3OH + H^{\cdot} \rightarrow SiCl_3O^{\cdot} + H_2 \quad (3.15)$$

$$SiCl_3OH + OH^{\cdot} \rightarrow SiCl_3O^{\cdot} + H_2O \quad (3.16)$$

2. Гомолітичні реакції розриву зв'язків ≡Si–Cl і ≡Si–OH. Основою для розгляду подібних реакцій можуть служити дані роботи [108], де за допомогою десорбційно–польової мас–спектрометрії зареєстрована часткова деструкція гідроксильної поверхні пірогенного SiO_2 у вакуумі при 1000 К с утворенням радикалів ≡$SiO^{\cdot}$. Оскільки зв'язок Si–O міцніший, чим Si–Cl [109], можна припустити, що при температурах 1000–1300 К сполуки зі зв'язками Si–OH і Si–Si здатні частково дисоціювати, генеруючи порівняно малоактивні радикали ≡$Si^{\cdot}$.

3. Реакції взаємодії радикалів ≡$Si^{\cdot}$ з компонентами полум'я. Можна розглянути такі процеси:

$$\equiv Si^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow \equiv SiH \quad (3.17)$$

(ці структури термічнонестійкі і здатні легко окислятися до ≡SiOH)

$$\equiv Si^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow \equiv SiOH \quad (3.18)$$

$$\equiv Si^{\cdot} + O \rightarrow \equiv SiO^{\cdot} \quad (3.19)$$

$$\equiv Si^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow \equiv SiOOH \rightarrow \equiv SiO^{\cdot} + OH^{\cdot} \quad (3.20)$$

$$\equiv Si^{\cdot} + O_2 \rightarrow \equiv SiOO^{\cdot} \rightarrow \equiv SiO^{\cdot} + O \quad (3.21)$$

$$\equiv Si^{\cdot} + H_2 \rightarrow \equiv SiH + H^{\cdot} \quad (3.22)$$

$$\equiv Si^{\cdot} + H_2O \rightarrow \equiv SiOH + H^{\cdot} \quad (3.23)$$

$$\equiv Si^{\cdot} + HCl \rightarrow \equiv SiCl + H^{\cdot} \quad (3.24)$$

$$\equiv Si^{\cdot} + SiCl_4 \rightarrow \equiv SiCl + SiCl_3^{\cdot} \quad (3.25)$$

1. Гетеролітичні реакції гідролізу $SiCl_4$, і хлормісних продуктів його перетворень. До них належать процеси:

$$SiCl_4 + H_2O \rightarrow SiCl_3OH + HCl \quad (3.26)$$

$$SiCl_{4-n}(OH)_n + H_2O \rightarrow SiCl_{3-n}(OH)_{n+1} + HCl \qquad (n = 1 - 3) \quad (3.27)$$

а також реакції гідролізу хлормісних олігомерів $Si_mCl_nO_k(OH)_l$, що утворилися внаслідок конденсаційних перетворень (див. нижче).

2. Гетеролітичні реакції утворення силоксанових зв'язків у результаті конденсації сіланольних груп:

$$\equiv SiOH + HOSi\equiv \rightarrow \equiv SiOSi\equiv + H_2O \qquad (3.28)$$

3. Гетеролітичні реакції утворення силоксанових зв'язків при взаємодії сіланольних і хлорсилильних груп:

$$\equiv SiOH + ClSi \rightarrow \equiv SiOSi\equiv + HCl \qquad (3.29)$$

4. Гетеролітична реакція нуклеофільного заміщення гідроксилу атома Si(OH) на атом хлору:

$$\equiv SiOH + HCl \rightarrow \equiv SiCl + H_2O \qquad (3.30)$$

За даними роботи [110] хлористий водень реагує з групами ≡SiOH при температурах ≥ 820 К. Ефективність взаємодії зростає з температурою.

5. Відновлення $SiCl_4$ і хлормісних сполук молекулярним воднем. У випадку тетрахлориду силіцію реакція протікає за схемою:

$$SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HCl \qquad (3.31)$$

Утворений при цьому елементарний силіцій негайно буде окислятися до SiO_2.

9.Пряме окислювання тетрахлориду силіцію молекулярним киснем.

$$SiCl_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2Cl_2 \qquad (3.32)$$

Очевидно, що і хлормісні сполуки – продукти перетворень $SiCl_4$, здатні окислятися в жорстких умовах полум'яної труби.

Варто вказати ще на один з факторів формування структури часток пірогенного кремнезему. При температурі 1300 К пружність пари SiO_2 над масивним кремнеземом складає близько 10^{-8} мм рт. ст. (див. [59]). Хоча ця величина дуже незначна, величезна кількість ультрадисперсних первинних часток аеросилу забезпечує, на наш погляд, відчутну участь цього каналу нашарування диоксиду силіцію у формуванні його структури.

Даний далеко не вичерпний аналіз вказує на існування безлічі каналів генерації зв'язків Si–O–Si і росту ланцюгів силоксанових структур і високу

швидкість формування мікроглобул аеросилу. На цій основі стає зрозумілим, чому вже на початковому відрізку полум'яної труби практично завершується процес структуроутворення [106]. Різноманіття шляхів утворення зв'язків Si–O–Si і силоксанових ланцюгів забезпечує високу щільність структури створюваних часток пірогенного SiO_2. При цьому слід зазначити, що температура реакційного середовища в початковій зоні полум'яної труби перевищує температуру Таммана, по досягненні якої починаються активні дифузійні процеси у твердій фазі [111]. Дифузійні процеси з масопереносом у поверхневому шарі часток разом із процесами нашарування за рахунок різноманітних хімічних реакцій і осадження SiO_2 на поверхні з газової фази, що мають стохастичний характер, служать причиною високої рухливості речовини в поверхневій області й обумовлюють визначену аналогію структури мікроглобул аеросилу при високій температурі зі структурою розплаву диоксиду силіцію. Не випадково деякі дослідники (див., наприклад, [112]) вважали, що аеросил складається з мікросфер плавленого кварцу. Мінімальній вільній енергії часток аеросилу відповідає їхня сферична форма, що співпадає з експериментом [59]. Цьому ж критерію відповідає поверхня часток аеросилу з мінімальною кількістю термінальних функціональних груп. Якщо провести аналогію між будовою поверхні аморфних мікроглобул пірогенного кремнезему і визначеною гранню елементарної комірки однієї з кристалічних модифікацій кремнезему, то найбільшою мірою структура поверхневого шару аеросилу близька до структури грані (111) β–кристобаліту з мінімальною кількістю обірваних зв'язків. Така аналогія була виявлена експериментально при дослідженні будови поверхні і топографії гідроксильної поверхні пірогенного кремнезему методом твердотілової ЯМР–спектроскопії на ядрах силіцію–29 [113]. На порівняно рівномірне розміщення структурних гідроксилів на поверхні аеросилу вказують і більш ранні результати її хімічного дослідження за допомогою хімічно активних молекул–зондів, здатних замістити практично всі термінальні сіланоли групами найбільших стерично допустимих розмірів [114].

Розглянемо тепер, слідуючи логіці міркувань автора [102], деякі деталі внутрішньої будови часток пірогенного кремнезему на різних стадіях формування їхньої структури, реалізованих у широкому інтервалі температур у міру проходження технологічної лінії [106]. На початковій ділянці реакційної зони, з якого відбиралися зразки SiO_2 (T = 1200 K), коли геометричні розміри мікроглобул в основному вже досягнуті, внутрішня структура часточок, очевидно, ще далека від кінцевої. Дійсно, стохастичний характер хімічних процесів, дуже динамічних при настільки високій температурі, не гарантує стовідсоткового перетворення хлорсилильних груп у сукупність силоксанових зв'язків. До того ж, як уже відзначалося, при досить високих температурах сіланольні групи здатні взаємодіяти з хлористим воднем, який залишається усередині глобул під час структуроутворення, тобто сама реакція гідролізу зв'язків Si–Cl у таких умовах стає оборотною. Присутність груп ≡SiCl (а також $=SiCl_2$, $–SiCl_3$) у силікатному скелеті сполучено з руйнуванням основних структурних елементів кремнезему і силікатів – силіцій–кисневих тетраедрів, розривом безупинної силоксанової сітки й утворенням порожнин (каверн), розміри яких змінюються симбатно ступеню хлорування атомів силіцію, що визначає генерацію каверн. Такі порожнини в умовах високого вмісту води в реакційному середовищі неминуче будуть захоплювати значну її кількість. Про імовірність існування зазначених порожнин, насичених водою, свідчить трохи менша питома поверхня (більший середній розмір часточок) зразків з високотемпературної зони труби [106]. У ІЧ–спектрах таких зразків виявлена інтенсивна широка смуга поглинання в області 3600–3000 $см^{-1}$, обумовлена різними формами молекулярно–зв'язаної води [106]. Подібні зразки можуть містити значне число негідролізованих зв'язків Si–Cl і відчутну кількість хлористого водню, що не встиг дифундувати на поверхню часточок SiO_2. Різке охолодження зразків (від температури 1100 K до кімнатної) на етапі від їхнього добору до реєстрації ІЧ–спектрів чи вимірювань pH робить реакцію гідролізу хлорсилильних груп необоротною, але з трохи уповільненою швидкістю

у випадку просторово найменш доступних хлорсилильних структур. Ці зразки виявилися досить кислими (за даними [106] pH аеросилу А–175 складало 2,30).

Просування вздовж технологічної лінії в границях полум'яної труби супроводжується істотним зниженням температури потоку, що містить частки пірогенного кремнезему. Це створює більш благополучні умови для гідролізу залишкових зв'язків Si–Cl, а також вивільнення визначеної кількості H_2O і HCl із внутрішніх порожнин, що супроводжується частковим "заліковуванням" внутрішніх дефектів – порожнин і утворенням більш суцільної силоксанової сітки в структурі SiO_2. Як і випливало очікувати, зразки, відібрані з зони з більш низькою температурою (1000 К), містили менше води, про що свідчить аналіз їхніх ІЧ–спектрів в області валентних коливань О–Н, і були більш кислими, чим розглянуті раніше (pH 1,45) [60]. При подальшому зниженні температури потоку (900 К) відбувається симбатна зміна вмісту води в зразках, більш чітко виявляється смуга 3749 $см^{-1}$ валентних коливань О–Н силанольних груп і знижується кислотність суспензії аеросилу. Ці характеристики не зазнають радикальних змін і після виходу з полум'яної труби [106]. Кислотність зразків пірогенного SiO_2 до стадії десорбції трохи зростає в інтервалі pH 2,27—2,75. Кислий характер зазначених зразків обумовлений, очевидно, недостатньо повним газофазним гідролізом стерично важкодоступних хлорсилильних груп у структурі аеросилу, що, однак, цілком гідролізуються в рідкій фазі в суспензії аеросилу, приготовленої для вимірювання pH. Утворення внутрішніх силанольних груп і їхня подальша конденсація приводять до значних внутрішніх напружень у структурі мікроглобул SiO_2 і їхньому стиску (це відповідає визначеному збільшенню питомої поверхні відповідних зразків [106]).

Розглянемо нарешті питання утворення в процесі синтезу небажаних у кінцевому продукті твердих агломератів (гриту) з часточок кремнезему. Як показано в [106], кількість гриту безпосередньо зв'язана зі вмістом води в сформованих часточках аеросилу і різко зменшується з температурою на ділянці від кінцевого відрізка полум'яної труби до циклонів. Формування зазначених

агломератів можна пояснити зшиванням часточок аеросилу за допомогою розчинених силікатних кислот, утворених унаслідок протікання процесів часткового розчинення поверхневих структур мікроглобул, ефективність яких змінюється симбатно з температурою, вмістом води і дисперсністю SiO_2 [102]. Визначеним підтвердженням цих представлень може бути виявлене в [106] істотне зменшення вмісту гриту в кінцевому продукті, якщо в десорбер подається вода.

Таким чином, проведений аналіз хімічних процесів структуроутворення дає можливість пояснити визначені закономірності формування структури пірогенного кремнезему в умовах технологічного процесу і деякі властивості отриманих зразків SiO_2.

3.2.4. Структуроутворення у високодисперсних кремнеземах

Поряд з істотними термічними відмінностями процесів структуроутворення при одержанні аеросилу і силікагелів можна знайти і їхні визначені паралелі, які розглянемо на базі робіт [102, 115].

У порівнянні з рідкофазним одержанням кремнезему з тетрахлориду силіцію пірогенний синтез SiO_2 має очевидну специфіку. Вона складається, насамперед, з того, що аеросил формується в газовій фазі при високих температурах (1200—1400 К) при взаємодії $SiCl_4$ із компонентами воднево–повітряного полум'я. На відміну від чисто гетеролітичного характеру гідролізно–конденсаційних процесів рідкофазного синтезу кремнезему в даному випадку найважливішу структуроутворюючу роль грають гомолітичні реакції за участю радикальних компонентів полум'я. Велика кінетична енергія взаємодіючих часточок обумовлює непружний характер їхніх зіткнень і високу ефективність протікання елементарних реакцій. Цьому ж сприяє висока реакційна здатність радикалів, які створюються у киснево–водневому полум'ї, а також ланцюговий характер реакції горіння водню, що забезпечує швидке зростання концентрації радикалів і молекул води. Відзначимо велику різноманітність каналів генерації силоксанових зв'язків, росту ланцюгів силіцій–кисневих структур і високу швидкість формування мікроглобул аеросилу. Головними факторами останньої стадії є сукупність

структуроутворюючих поверхневих реакцій, що протікають, імовірно, по ударному механізмі, і дифузійні процеси з масопереносом, що істотно активізуються при досягнення температури Таммана [111] і обумовлюють високу щільність утворених мікрочастинок. Якщо виходити з чисто термодинамічних міркувань, то глобули аеросилу в умовах високої рухливості структурних елементів, забезпечуваної температурним режимом пірогенного синтезу, повинні мати сферичну форму в повній відповідності з експериментом.

При всій специфіці пірогенного одержання кремнезему результуючі процеси структуроутворення деякою мірою подібні процесам, що реалізуються в умовах рідкофазного гідролізу $SiCl_4$. Насамперед це стосується ряду гетеролітичних реакцій, участі хлорсилильних груп у конденсаційних перетвореннях. Процеси утворення силоксанових зв'язків, росту силіцій–кисневих ланцюгів в обох випадках можна описати однаковими сумарними реакціями. Первинні частки твердої фази і у кремнеземі, одержуваному за допомогою рідкофазного синтезу, сферичні і непористі [59]. Багато загального є в будові і топографії гідроксильного покриву поверхні, який можна змоделювати за допомогою граней (111), а також (100) елементарних комірок кристалічної модифікації кремнезему β–кристобаліту. Аналогом агрегації SiO_2 у розчині буде утворення агломератів з мікроглобул аеросилу (гриту), що відбувається під впливом термодинамічного стимулу – зниження надлишкової поверхневої вільної енергії сукупності часточок за рахунок їхнього злипання.

Слід зазначити визначену внутрішню напруженість структури нанорозмірних часток пірогенного кремнезему, який одержують у твердих термічних умовах. Якоюсь мірою цю напруженість можна віднести на рахунок розмірного ефекту, здатного викликати значні деформаційні збурювання при формуванні структури наночастинок аеросилу. Подібні внутрішні напруження звичайні у випадку тонких плівок газофазного нанесення [116]. Визначена нерівноважність внутрішньої структури мікроглобул аеросилу згідно даним

роботи [117] виявляється в зміні їхніх розмірів при де– і регідратації його поверхні.

Таким чином, порівняльний аналіз, проведений автором [102], дає підставу думати, що особливості будови кремнеземів, які одержують рідкофазним і полум'яним гідролізом тетрахлориду силіцію, визначаються переважно сукупністю сумарних процесів структуроутворення, а синтезовані в настільки різних умовах різновиди диоксиду силіцію в структурно–хімічному аспекті досить близькі.

3.3. Будова поверхні дисперсних кремнеземів і її активні центри

Обрив кристалічної гратки при переході від ідеального нескінченного іонного кристалу до напівнескінченного, який супроводжується утворенням поверхні, що обмежує регулярний тривимірний каркас кристалу, радикальним чином змінює особливості розподілення електронної густини й електростатичного потенціалу, які характерні для об'ємної фази. Це дозволяє розглядати поверхню як структурний макродефект. Зміна гібридизації валентних орбіталей поверхневих атомів кристалу в порівнянні з об'ємними, локалізація на них нескомпенсованих зарядів або неспарених електронів (відповідно при гетеролітичному чи гомолітичному розриві зв'язків), що приводить до появи вільних валентностей, інший характер взаємодії атомів у поверхневому шарі, порушення періодичності структури і т.п. викликають виникнення безлічі локальних і частково делокалізованих станів різного походження. Вони обумовлені макроскопічними дефектами, зв'язаними з виходом на поверхню тих чи інших кристалічних граней, сходинок росту, різного роду дислокацій, тріщин, структурних пір, і мікроскопічними дефектами (переважно вакансіями й атомами в міжвузлях, що викликають локальні порушення стехіометрії). У реальних кристалах додаткові можливості утворення поверхневих дефектів виникають за рахунок наявності домішок і відомої недосконалості об'ємної структури. Усе це обумовлює структурну невпорядкованість поверхневого шару кристалу. Неможливість стрибкоподібного переходу від поверхні з невпорядкованою будовою до

регулярної періодичної об'ємної структури дає підставу припускати існування в кристалічних речовинах приповерхнього аморфного прошарку [118]. Реальність наявності подібного прошарку підтверджена у випадку кварцу, для якого товщина аморфного шару досягала 10 нм [119]. Отже, можна припускати, що структури поверхні аморфних і кристалічних різновидів кремнезему мають багато спільного.

Валентно–ненасичені атоми свіжоутвореної поверхні диоксиду силіцію є центрами хемосорбції різних молекул, у результаті якої поверхня здобуває функціональний (найчастіше гідроксильний) покрив. Топографія згаданого покриву визначається, природно, структурою поверхні, деталізація якої в повному об’ємі поки не є можливою. Експериментальні дослідження і чисельне моделювання невпорядкованої поверхні дозволяють одержати лише деяке усереднене представлення про її будову. Можна, однак, констатувати, що для опису будови поверхневого шару кристалічного й аморфного кремнезему придатні близькі структурні моделі. Різниця між ними полягає в тому, що поверхні кожної грані кристалу відповідає одна ідеалізована структура, тоді як поверхню аморфного об'єкта того ж складу в загальному випадку варто моделювати набором кристалографічних граней різних модифікацій його кристалічного аналога.

Звичайно поверхню дисперсних кремнеземів представляють у вигляді контактуючих фрагментів, кожному з який приписують структуру тієї чи іншої грані найбільш розповсюджених кристалічних модифікацій диоксиду силіцію. Співвідношення цих фрагментів може змінюватися в залежності від різновиду кремнезему і біографії його зразків [119, 120]. Подібність будови аморфного SiO_2 і визначеної кристалічної форми диоксиду силіцію встановлюють, вивчаючи їхню об'ємну структуру. Структурна відповідність ділянок неупорядкованої поверхні дисперсного зразка і конкретних граней обраної модифікації кремнезему виявляють на основі даних про концентрацію і розподіл поверхневих функціональних, насамперед гідроксильних груп. Отже, топографія гідроксильного покриву дисперсних кремнеземів являє собою найважливіше

джерело інформації про будову їхньої поверхні. Тому докладніше зупинимося на питаннях, що стосуються концентрації (C_{OH}) і взаємного розташування поверхневих гідроксилів.

Обґрунтований висновок про існування термінальних сіланольних груп на поверхні гелю силікатної кислоти вперше зроблений А.В. Кисельовим [120] біля сімдесяти років тому. В даний час їхня присутність у поверхневому шарі кремнезему і силікатів вважається однозначно встановлена [118—120, 122—125]. На перший погляд, визначення значень C_{OH} на поверхні зразків SiO_2 різної біографії являє собою досить просту задачу, з огляду на високу характеристичність ОН–коливань у ІЧ–спектрах і великий вміст поверхневих протонів у складі гідроксильних груп, що дозволяє використовувати такі ефективні методи дослідження як ІЧ–спектроскопія і ЯМР ^{1}H. При цьому, однак, виникають серйозні проблеми диференціації сорбованої і хімічно зв'язаної води, із існуванням який зв'язана багаторічна полеміка в науковій літературі про природу адсобційних центрів на кремнеземах [118—120, 122—124]. Вагомий внесок у рішення цих проблем здатна внести твердотілова ЯМР–спектроскопія на ядрах ^{29}Si, за допомогою якої легко ідентифікуються гідроксильні атоми силіцію.

3.3.1. Структурні гідроксильні групи на поверхні кремнеземів

Гідроксильний покрив дисперсних кремнеземів грає, як відомо, істотну роль у хімії їхньої поверхні. Тому концентрація структурних гідроксильних груп – одна з основних аналітичних характеристик кремнеземів, нерідко визначальної сфери їхнього конкретного застосування.

На даний часу накопичений великий експериментальний і теоретичний матеріал про вміст гідроксильних груп на поверхні дисперсних форм SiO_2. Істотна його частина отримана за допомогою хімічних методів визначення C_{OH}, що використовують високу реакційну здатність поверхневих гідроксильних груп у реакціях з такими активними реагентами, як диборан [126–130], алюмогідрид літію [130–132], D_2O [133–135], пари калію [136, 137], тіонілхлорид [138–140], металоорганічні сполуки [138, 140–146], галогеніди ряду елементів [147–150].

Наявна інформація може послужити основою для добору реперних даних про стан гідроксильного покриву поверхні кремнезему в різних умовах при розробці експрес–методів аналізу концентрації структурних ОН–груп, зокрема кількісної ІЧ–спектроскопії, плідність використання якої не викликає сумнівів [148–150].

З аналізу даних цитованих робіт випливало, що концентрація поверхневих гідроксилів на різних зразках SiO_2 коливалася в досить широких межах (1,7–12,0 мкмоль/м^2), що відповідало щільності гідроксильного покриву 1,0–7,2 груп ОН/нм^2. Цей інтервал концентрацій містив і значення 7,0 мкмоль/м^2, отримане при вивченні силікагелю методом ЯМР ^{1}Н [149]. У старих роботах А.В. Кисельова і представників його школи (див. огляд [122]) деталізований діапазон величин C_{OH} гранично гідроксильних кремнеземів (7–9,5 мкмоль/м^2), незалежно від їхнього типу і питомої поверхні. Було запропоновано розглядати усереднену концентрацію структурних гідроксильних груп гранично гідроксильних зразків SiO_2, що відповідає вмісту ~ 7,6 мкмоль/м^2 чи 4,6 груп ОН/нм^2, як деяку відтворену фізико–хімічну константу. Ця позиція відстоюється й у сучасних дослідженнях послідовників А.В. Кисельова [135, 150, 151]. Можна привести результати робіт [152, 153], що містять сотні незалежних вимірювань вмісту ОН–груп на поверхні різних кремнеземів, що дають більш вузький діапазон значень C_{OH} (8,1 ± 0,9 мкмоль/м^2 чи 4,9 ± 0,5 груп ОН/нм^2). Рядом дослідників спостерігалась залежність C_{OH} різних кремнеземів від величини їхньої питомої поверхні [119] пояснена в [122] присутністю гідроксильних груп у внутрішніх порожнинах часток кремнезему. Передбачалося, що вміст таких порожнин максимальний у випадку рідко–фазного одержання SiO_2 і мінімальний при пірогенному способі його синтезу.

Разом з тим логічно відзначити, що питання про те, чи існує залежність між C_{OH} і питомою поверхнею ($S_{пит}$) насамперед варто розглядати, використовуючи зразки однієї конкретної марки кремнезему різної дисперсності. Зокрема, однотипні зразки SiO_2 з різною питомою поверхнею досліджували автори [154, 155] за допомогою кількісної ІЧ–спектроскопії. Було встановлено, що вміст

сіланольних груп на поверхні аеросилів змінювався антибатно величині їхньої питомої поверхні (C_{OH} підвищувалася від 1,7 до 9,5 мкмоль/м^2 при зменшенні $S_{пит}$ від 360 до 59 м^2/г).

Великий розкид значень концентрацій структурних гідроксильних груп на поверхні дисперсних кремнеземів випливає, очевидно, за рахунок конкретних умов експерименту, біографії зразків і повноти видалення сорбованої води. Непрямим доводом на користь впливу стану гідратного покриву кремнезему на отримані величини C_{OH} служить їхнє монотонне зменшення в міру підвищення температури попередньої підготовки зразків SiO_2 [119, 124].

Оскільки методики експериментального перебування концентрації ОН–груп, як правило, досить трудомісткі і найчастіше приводять до незбіжних результатів, визначене значення набувають теоретичні оцінки C_{OH}. Розглянемо, у якому ступені вони здатні відтворити результати експериментів.

Звичайно апріорні оцінки C_{OH} основані на використанні ідеалізованих моделей поверхні аморфного кремнезему у вигляді тієї чи іншої грані відповідної кристалічної модифікації SiO_2 (переважно граней (111) чи (100) β–кристобаліту [118, 119]). Відзначимо, що наявність цілком однозначної кристалохімічної інформації про структуру кристобаліту (чи тридиміту) не гарантувало співпадаючих теоретичних значень C_{OH} у роботах різних дослідників. Як і експериментально обумовлені величини, їхні теоретичні апроксимації за різними оцінками істотно розрізнялися (3,9 – 8,0 груп ОН/нм^2 [118]). Разом з тим автори більшості робіт прийшли до висновку, що C_{OH} гранично гідроксильної поверхні кремнеземів складає приблизно 4,8 груп ОН/нм^2 (див. огляд [122]). Ця оцінка послужила теоретичною основою відомих представлень про концентрацію структурних ОН–груп гранично гідроксильних зразків SiO_2 як відтвореній фізико–хімічній константі [122, 149, 150]. Згідно Л.Т. Журавльову для кожної температури попередньої підготовки зразків існує деяке конкретне середнє значення щільності гідроксильного покриву, незалежно від різновиду кремнезему

і його питомої поверхні [135]. Можна, однак, на прикладі пірогенного кремнезему показати обмеженість цих представлень.

Як уже згадувалося, величина C_{OH} у випадку пірогенного кремнезему істотно залежить від його питомої поверхні і змінюється антибатно $S_{пит}$ досліджених в однакових умовах зразків [154, 155], Оскільки виявлена залежність C_{OH} від $S_{пит}$ ніяк не укладалася в "прокрустове ложе" концепції про сталість цієї характеристики для різних кремнеземів, у роботі [155] детально розглянуте питання про зв'язок щільності гідроксильного покриву аеросилів і ступеня їхньої дисперсності. Зупинимося докладніше на аналізі цього зв'язку на основі матеріалу роботи [155].

З врахуванням того, що пірогенний кремнезем складається зі сферичних часток, залежність питомої поверхні від їхнього середнього діаметру d можна згідно [2] описати в першому наближенні рівнянням

$$S_{пит} = S_{теор}(1 - \frac{nd(N_2)}{d}) \quad (3.33)$$

де $S_{теор}$ – очікувана питома поверхня за умови відсутності контактів між глобулами; $d(N_2)$ – діаметр молекули азоту (адсорбата, по якому часто визначають $S_{пит}$); n – "координаційне" число контактуючих глобул.

У випадку визначення концентрації поверхневих гідроксильних груп методом кількісної ІЧ–спектроскопії, як у роботі [155], по інтенсивності (I_{OH}) смуги валентних коливань O–H (3739 $см^{-1}$) теоретична апроксимація реального значення C_{OH} повинна враховувати відсутність внеску в I_{OH} частини гідроксилів, обурених водневими зв'язками в місцях контакту часток пресованого аеросилу. Тоді величину C_{OH} можна представити виразом:

$$C_{OH} = \alpha_{OH}(1 - \frac{nh}{d}) \quad (3.34)$$

де α_{OH} – теоретична оцінка густини гідроксильного покриву не контактуючих часток із середнім діаметром d; h – висота шарового сегмента, OH–групи на поверхні якого обурені водневими зв'язками з гідроксилами сусідньої частки в місці їхнього контакту. Допускаючи структурну подібність поверхні аеросилу і

грані (111) β–кристобаліту [118] і розміщуючи термінальні гідроксили у відповідних вузлах гексагональної сітки на середніх відстанях 0,6 нм, одержимо, що одна ОН–група займає площу 0,253 нм^2 і α_{OH} = 6,35 мкмоль/м^2 [155].

Оскільки для пірогенного кремнезему h << d, вираз в дужках у рівнянні (3.34) являє собою апроксимацію відношення exp(–nh/d) у ряд Маклорена із нехтуванням членами другого і більш високих порядків по 1/d, можна припустити, що lg(C_{OH}) лінійно залежить від 1/d. Якщо взяти $S_{теор} = A/d$ (A = 2750 м^2 г$^{-1}$ нм) [2], формула (3.33) набуває вигляд

$$S_{пит} = \frac{A}{d}\left(\frac{d - n \cdot d(N_2)}{d}\right) \tag{3.35}$$

З урахуванням повільної зміни виразу в дужках від d (оскільки d >> d(N_2)) можна припустити пропорційність $S_{пит}$ ~ 1/d, що означає лінійну залежність lg(C_{OH}) і $S_{пит}$, виявлену автором [156]. Так як вираз (3.34) дає грубу оцінку C_{OH}, необхідно врахувати інші фактори, що впливають на розрахункові значення концентрації ОН–груп, зокрема , відхилення форми часток аеросилу від сферичної.

Вплив фактора деякої асиметричності часток змодельоване в [155] у такий спосіб. Нехай визначуваний їм внесок у C_{OH} описується функцією f(d), що залежить від середнього діаметра часток. Тоді точний вираз для концентрації термінальних гідроксилів можна представити у вигляді:

$$C_{OH} = 6{,}35\left(1 - \frac{a}{d} + f(d)\right) \tag{3.36}$$

Вигляд функції f(d) визначається виходячи із асимптотики задачі. Оскільки при d → 0 і C_{OH} → 0 функція f(d) → –(1 – a/d), то вираз в дужках буде апроксимацією відношення exp(–a/d) у ряд Маклорена, точність якої симбатна d. Логічно прийняти експонентну залежність і для фактора несиметричності часток аеросилу від їхнього середнього діаметра. Тоді в загальному випадку концентрацію ОН–груп можна описати формулою

$$C_{OH} = 6{,}35\left(1 - (a/d) + P\,exp(-b/d)\right) \tag{3.37}$$

де a,b і P – емпіричні константи.

Параметри a, b і P обчислювалися в [155] з використанням експериментальних значень C_{OH} для зразків пірогенного кремнезему з різною питомою поверхнею. Середній діаметр часток розраховувався по формулі $d = 2750 / S_{пит}$ [2]. Попередня обробка експериментальних даних показала, що достатня точність вичислюваної концентрації ОН–груп досягається при P = 1. Значення a і b отримані в [155] з рівняння (3.37) з використанням експериментальних значень C_{OH} для зразків з питомою поверхнею відповідно 173 і 300 м^2/г. Рівняння, придатне для практичних застосувань, прийняло вигляд

$$C_{OH} = 6{,}35\left(1 - \frac{3{,}78}{d} + exp\left(-\frac{44{,}79}{d}\right)\right) \quad (3.38)$$

Рівняння (3.38) здатне відтворювати експериментальні значення концентрації структурних гідроксилів на поверхні зразків аеросилу з різною питомою поверхнею (від 216 до 383 м^2/г) із середньою похибкою не більше 3,6 %. Для рівняння характерно деяке систематичне завищення розрахункових значень C_{OH} щодо експериментальних. Поліпшення опису C_{OH} досягнуто авторами [155] за рахунок обліку шорсткості часток аеросилу. Вони припустили, що найбільш нерівновагими будуть дуже дрібні часточки пірогенного кремнезему, що мають надлишкову вільну поверхневу енергію. У цьому випадку структура поверхні, що характерна для більш великих часток, ще не сформувалася. Природно допустити, що для невеликих часток ймовірні різні поверхневі дефекти (виступи, западини, дрібні капіляри), що визначають їхню шорсткість. Це сприяє появі збурених ОН–груп, що не дають внеску в інтенсивність смуги валентних коливань ≡SiO–H. Отже, облік впливу згаданих дефектів (тобто шорсткості часток) може знизити систематичну помилку обчислення C_{OH} по рівнянню (3.38). При цьому, чим менші частки аеросилу, тим більше структурних гідроксилів не підлягає визначенню за допомогою ІЧ–спектроскопічної методики [155] внаслідок ефекту шорсткості. Оскільки питома поверхня квадратично залежить від 1/d, то і для поправки на шорсткість варто використовувати аналогічну залежність, зокрема , у

вигляді $\Delta = -q/d^2$ ($q > 0$). Після емпіричного визначення q остаточне рівняння для розрахунку C_{OH} записується у вигляді

$$C_{OH} = 6{,}35\left(1 - \frac{3{,}78}{d} + exp\left(-\frac{44{,}79}{d}\right) - \frac{1{,}674}{d^2}\right) \quad (3.39)$$

У табл. 3.2 приведені експериментальні і розрахункові дані про залежність концентрації термінальних гідроксилів від питомої поверхні зразків аеросилу [155]. Середня відносна похибка визначення C_{OH} з рівняння (3.39) по серії з 17 зразків складає 0,61 %, що свідчить про досить високу його точність і, отже, аналітичну придатність. Ефективна концентрація гідроксильних груп на поверхні розглянутих зразків пірогенного кремнезему з різною питомою поверхнею коливалася в межах 2,60 – 3,25 мкмоль/м^2 (1,57 – 2,56 груп ОН/нм^2).

3.3.2. Будова гідроксильної поверхні кремнезему

Крім надійних даних про концентрацію структурних ОН–груп, для більш–менш повного представлення про будову поверхні кремнезему необхідна достовірна інформація про їхнє взаємне розташування в поверхневому шарі. Згідно [122] гідроксовані атоми силіцію випадково росподілені на поверхні, що ілюструє рис. 3.6.

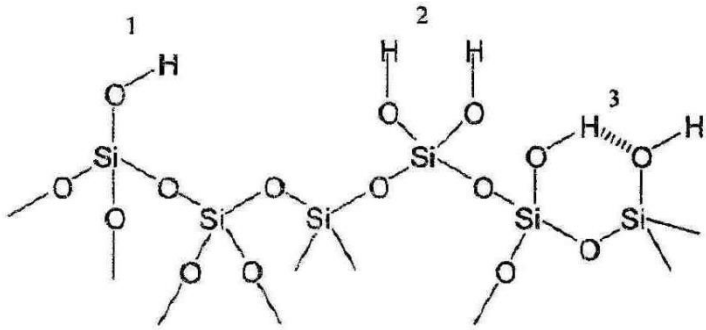


Рис. 3.3. Типи ОН–груп, що складають гідроксильний покрив аморфного кремнезему

Представлена схема припускає присутність декількох типів термінальних гідроксилів: ізольованих одиночних (1), подвійних чи гемінальних у сіландіольних групах (2), сусідніх чи віцинальних (3). Її відмітною рисою є значний вміст близько розташованих структурних гідроксилів (між деякими з них можливий водневий зв'язок). Така модель описує гранично гідроксильований стан

кремнезему, що, на думку авторів [118], існує лише у вузькому температурному інтервалі. Вони думали, що навіть помірне нагрівання зразків (приблизно до 370–470 К) може супроводжуватися їх частковим дегідроксилюванням унаслідок конденсації близько розташованих гідроксилів, не приводячи, однак, даних про енергетику подібних перетворень. У найбільш послідовній формі ці представлення підсумовані в порівняно недавніх роботах Л.Т. Журавльова [135, 157, 158]. На їхньому докладному аналізі ми зупинимося нижче.

Таблиця 3.2

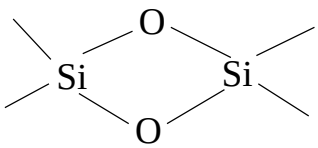
Залежність концентрації поверхневих гідроксильних груп від питомої поверхні зразків пірогенного кремнезему

Зразок	Питома поверхня, $м^2/г$	Відносна концентрація ОН–груп, C_{OH}/α_{OH}		Відносна похибка, %
		Експеримент	Розрахунок	
1	330	0,39	0,39	0
2	333	0,39	0,38	–2,03
3	330	0,37	0,36	–2,12
3	323	0,39	0.50	2,03
5	310	0,51	0,52	1,96
6	320	0,50	0,51	2,00
7	356	0,35	0,33	–2,22
8	310	0,53	0,52	–1,89
9	216	0,67	0,67	0
10	253	0,60	0,59	–1,67
11	290	0,53	0,52	–1,89
12	316	0,51	0,52	1,96
13	383	0,31	0,30	–2,33
14	369	0,33	0,31	–3,65

15	333	0,38	0,38	0
16	283	0,53	0,53	–1,85
17	266	0,58	0,59	1,72

Подібна схема будови гідроксильного покриву кремнезему приведена в [119]. Її головна відмінність від схеми А.В. Кисельова полягала в тому, що на свіжо утвореній з водного розчину поверхні SiO_2 допускалося існування поряд із силанольними і силандіольними групами метастабільних силантріольних груп. Передбачалося, що при висушуванні гідрогелів відбувається конденсація частини термінальних гідроксилів і залишаються лише силанольні групи, випадково розташовані на поверхні.

Постулюючий авторами [122] високий вміст на поверхні віцинальних гідроксилів і можлива легкість її дегідроксилювання при низьких температурах термообробки зразків кремнезему вимагає розгляду ще одного виду структурних поверхневих елементів – напружених дисилоксанових містків (ДСМ)



(3.40)

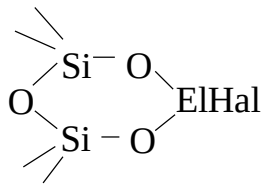
Подібні циклічні структури, утворені зчленуванням ребрами двох силіцій–кисневих тетраедрів, повинні, як і волокнистий W–кремнезем [159], володіти високою реакційною здатністю [160]. Їхнє утворення на поверхні частково дегідратованих зразків SiO_2 супроводжувалося б різким підвищенням їх хемосорбційної активності, чого в дійсності не спостерігається. Відзначимо, що імовірність реалізації ДСМ на поверхні пірогенного кремнезему вкрай незначна. Разом з тим у [123] передбачалося, що дисилоксанові містки – типові поверхневі структури дисперсних кремнеземів, дегідратованих у широкому інтервалі температур, що здатні відігравати істотну роль у хемосорбції таких реагентів, як

галогеніди й оксогалогеніди деяких елементів, елементорганічні сполуки й ін., у процесах етерифікації, регідроксилювання і т.п.

Деталізація взаємного розташування і типу гідроксильних груп можлива, зокрема, шляхом введення їх у хімічні реакції з реагентами, молекули яких володіють різною просторовою будовою і можуть відігравати роль структурних зондів. У багатьох роботах як модифікатори, які придатні для одержання структурної інформації, використовувалися галогеніди бору [123, 161 – 170], алюмінію [147, 149], силіцію [171 – 174], диборан [126 – 130], тетрахлорид титану [175], хлорсілани [176 – 189], алкоксисілани [190 – 196] і інші заміщені сілани [182, 197 – 199]. Аналіз продуктів реакцій і структури модифікованої поверхні здатний полегшити з'ясування топографії гідроксильного покриву кремнезему. Отриманий великий матеріал і представлені варіанти його інтерпретації суперечливі, що значною мірою зв'язано з різною біографією зразків SiO_2. Наприклад, у роботі [184] на підставі обчислених порядків реакцій тетрахлориду силіцію і хлорзаміщених метилсіланів з гідроксильною поверхнею кремнезему, дегідратованого при ~ 1100 К, зроблений висновок про двохцентровий характер взаємодії цих сполук зі структурними гідроксилами, що свідчило про порівняно близьку відстань між ОН–групами. У [177, 178] автори виявили монофункціональну взаємодію $SiHCl_3$ з поверхневими гідроксилами силікагелю після помітно більш м'якої термовакуумної обробки зразків (900 К), у більшій мірі сприятливої полідентатному закріпленню молекул модифікатора. За даними [147] тетрахлорид силіцію взаємодіяв з термінальними гідроксилами поверхні кремнезему, підготовленого при різних температурах, переважно по двохцентровому механізму. Навіть після жорсткої термообробки (1100 К) більше 30 % молекул $SiCl_3$ згідно [147] реагували з парними гідроксильними групами. У роботі [138] на основі даних ІЧ–спектроскопічного вивчення механізму, швидкості і стехіометрії реакції пірогенного кремнезему з гексаметилдисилазаном отримане інше співвідношення парних (гемінальних і просторово близьких) і ізольованих гідроксилів (60 % парних і 30 % ізольованих ОН–груп).

Дослідження хемосорбції $AlCl_3$ і $SiCl_3$ на поверхні аерогель [147] виявило аномально високий вміст парних гідроксильних груп на різних стадіях термічної обробки (95 % після вакуумування при 700 К і 85 % – при 900 К). З урахуванням даних статистичного моделювання гідроксильованої поверхні аерогель їй приписана структура грані (100) β–кристобаліту. При жорсткій термообробці кремнезему можливо, на думку авторів [200], утворення в помітних кількостях віцинальних пар гідроксилів, що важко представити з позицій А.В. Кисельова і його послідовників. У той же час хемосорбція $TiCl_3$ на поверхні аеросилу, дегідратованого при 1100 К, згідно [201] супроводжувалася монофункціональною взаємодією модифікатора із сіланольними групами, які вдалося цілком ввести в реакцію. Це вказувало на відсутність близькорозташованих ОН–груп у явному протиріччі з представленнями авторів [30]. Аналогічний висновок на підставі даних по адсорбції води на силікагелі Porasil зроблений у роботі [202]. При цьому передбачалося, що поверхня силікагелю в структурному аспекті нагадує грань (111) β–кристобаліту.

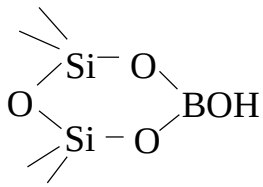
Вивчення розподілу гідроксильних груп на поверхні кремнеземів з використанням в якості структурних зондів галогенідів бору [168, 169] і диборану [126 – 130] показало високий вміст віцинальних гідроксилів у поверхневому шарі досліджених зразків у згоді з представленнями [122]. У той же час, якщо для галогенідів алюмінію чи силіцію утворення угруповань



(3.41)

(El = Si, Al) у стеричному аспекті цілком припустимо, то реалізація аналогічних структур з El = B малоймовірна через несприятливі стеричні умови. Унаслідок того, що зв'язок B–O значно коротший (на ~ 20 % зв'язку Si–O [160, 202], борвмісні циклічні структури повинні відрізнятися підвищеною напруженістю циклів. Слід зазначити, що в силу гідролітичної нестійкості зв'язків ≡SiO–B [203] присутність у ІЧ–спектрах зразків SiO_2, оброблених послідовно парами

галогенідів бору і води, смуги валентних коливань B–O в області 3695–3707 $см^{-1}$ [122, 204] хоча і вказує на наявність груп =BOH, не може служити підтвердженням утворення структур ≡SiOB$(OH)_2$ і



(3.42)

Для вивчення будови поверхні SiO_2 використовувалися не тільки молекули модифікаторів, що утворять порівняно короткі зв'язки якірних атомів El з атомами кисню поверхневих OH–груп (при El = B, Si, Al), але і молекули, якірні атоми яких закріплювалися істотно більш довгими зв'язками O–El (наприклад, при El = Ti, Sn), що розширювало просторові можливості зондування термінальних гідроксилів. Можна, однак, констатувати, що і доповнення набору хімічних зондів похідними титану й олова не внесло ясності в питання, що стосуються топографії гідроксильного покриву поверхні дисперсних кремнеземів. Так, в огляді [205] передбачалася можливість тридентатної взаємодії тетрахлориду титану з поверхневими гідроксилами. Така можливість відкидалася авторами більш пізнього дослідження [206], що запевняли, що молекула $TiCl_4$ зв'язується переважно бідентатно. Відзначимо, що в роботі [207] полідентатна взаємодія $TiCl_4$ із сіланольними групами порозумівалося присутністю залишкової води. Її видалення при більш жорсткій дегідратації аеросилу супроводжувалося, за даними [207], винятково монодентатним закріпленням молекул модифікатора. Стехіометрія взаємодії алкілхлорстаннанів з поверхнею SiO_2, як показано авторами [208], визначалася термічним режимом проведення реакції. При цьому дентатність закріплення молекул цих сполук змінювалася симбатно температурі реакції, що можна пояснити тільки їхнім гідролізом сорбованою водою.

Із зіставлення результатів цитованих робіт випливає, що взаємодія поліфункціонального реагенту з поверхнею залежить як від умов проведення реакцій модифікування кремнезему [123], так і від попередньої підготовки зразків, що визначає стан їхнього гідратного покриву. Очевидно, що вплив останнього

фактора на структуру і щільність покриття, що модифікує, дуже істотно. Залишкова вода на кремнеземах, підготовлених при помірних температурах, здатна взаємодіяти з якірними групами молекул модифікаторів–зондів [126 – 132, 148], викликаючи в ряді випадків зшивання щеплених функціональних груп. З цієї причини відзначені розбіжності в оцінках концентрації і числа гідроксилів, взаємодіючих з молекулою модифікатора, а також висновки про будову поверхневих сполук можна віднести на рахунок не тільки реальних відмінностей у топографії гідроксильного покриву поверхні досліджених зразків, але і рівної повноти її дегідратації. Неоднозначність інформації про взаємне розташування термінальних ОН–груп, отриманої на основі їхнього хімічного зондування, утрудняє більш докладний аналіз відповідних літературних даних.

Особливо варто зупинитися на своєрідній моделі будови гідроксильованої поверхні кремнезему, запропонованої в роботі [209] на основі аналізу диференціальних ІЧ–спектрів силікагелю в області коливань O–H і Si–O зв'язків. На думку авторів, будову силікагелю можна представити комбінацією таких істотно розрізних структур, як каркасна і стрічкова (рис. 3.7). При цьому поверхневі гідроксили не тільки віднесені до конкретних елементів згаданих структур, але і диференційовані по хімічних властивостях. Передбачалося, що сіланольні групи, зв'язані з тривимірною каркасною сіткою і відповідають за смугу 3750 $см^{-1}$, мають основну природу. Аргументація цього незвичайного припущення основана на відсутності спектрально фіксованої взаємодії між ізольованими поверхневими гідроксилами, розходженні їхньої реакційної здатності в H–D–обміні з D2O і D2, відсутності в ІЧ–спектрах характерних ознак протонування піридину після його адсорбції, а також на нездатності ОН–груп цього типу до іонного обміну з катіонами Na^+. Смуги 3680, 3650 і 3520 $см^{-1}$ віднесені до O–H–коливань гемінальних гідроксилів ксонотлітової стрічки, що розрізняються ступенем збурювання найближчими ОН–групами й адсорбційною активністю.

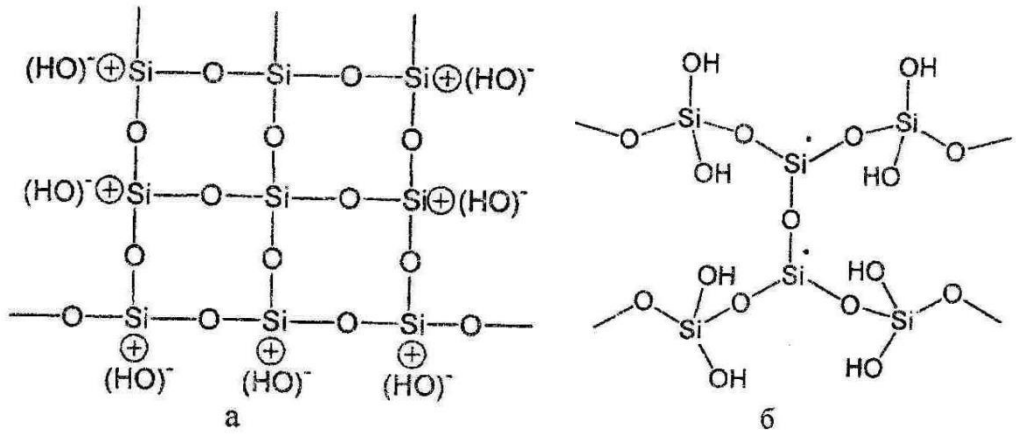


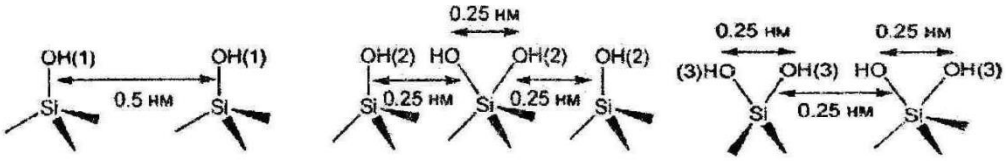
Рис. 3.7. Структура поверхні кремнезему за даними аналізу ІЧ–спектрів [209]: а – каркасна; б – стрічкова

Треба, однак, відзначити істотні дефекти запропонованої в [209] моделі, що проявилися при її апробації. У силу передбачуваного основного характеру сіланольних груп каркасної сітки логічно було очікувати підвищеної активності гідратованої поверхні силікагелю при адсорбції мінеральних кислот, зокрема HCl, що суперечило експерименту (див., наприклад, [118]). Хоча низька бренстедовська кислотність сіланольних груп не сприяла утворенню піридинію при контакті силікагелю з парами піридину, наслідки цього контакту проявилися в істотному довгохвильовому зрушенні смуги ≡SiO–H–коливань (на 775 $см^{-1}$) [122]. При існуванні на поверхні силікагелю фрагментів ксонотлітових стрічок випливало очікувати порівняно легкої конденсації найближчих гемінальних гідроксилів з перетворенням стрічкової структури в каркасну. Це привело б до неможливості регідратації частково дегідратованих зразків, що явно не співпадає з експериментом (див. [118]).

Суперечливий характер приведених вище даних про будову поверхневихсполук, утворених при взаємодії термінальних гідроксилів з поліфункціональними модифікаторами, можна у визначеній мері віднести на рахунок неоднозначності інтерпретації ІЧ–спектрів досліджених зразків і недостатньої чутливості гравіметричних вимірів. Тому доцільно розглянути результати вивчення стехіометрії закріплення молекул модифікаторів з використанням інших методів дослідження, зокрема спектроскопії ЯМР.

Великі очікування по з'ясуванню топографії гідроксильного покриву поверхні SiO_2 зв'язувалися з її вивченням методом спектроскопії ЯМР ^1H. На ранніх етапах його застосування в дослідженнях з хімії поверхні дисперсних кремнеземів вивчалися спектри ЯМР ^1H широких ліній (низького розрішення). Спектри звичайно реєструвалися при низьких температурах. У силу малої рухливості протонів у таких умовах параметри сигналів ЯМР визначалися топографією резонуючих ядер. Застосування формули ван Флека для другого моменту (M^2) [210] експериментальної резонансної лінії дозволяло оцінити середні відстані між протонами.

Метод ЯМР ^1H для дослідження топографії термінальних ОН–груп поверхні силікагелю був використаний, зокрема, у роботі [211]. Спектри зразків силікагелю, підготовлених при помірних температурах (~ 500 – 600 К), реєструвалися у виді широкого недозволеного сигналу. Його апроксимація за допомогою методики лінійних анаморфоз дозволила розкласти сигнал від протонів на три гауссових компоненти. На основі розрахунку M^2 для цих компонентів і зіставлення розрахованих величин з теоретичними значеннями других моментів по ван Флеку для ансамблю ОН–груп, розміщених на поверхнях, які моделюють грані β–кристобаліта і β–тридиміта, автором [211] запропонована оригінальна схема будови гідроксильного покриву поверхні силікагелю. Відповідно до неї на поверхні присутні гідроксильовані ділянки наступних типів:



(3.43)

Відносний вміст груп OH(n) (n = 1,2, 3) складало за даними [211] відповідно 25, 30 і 35 %. Слід зазначити, що ця схема не підтверджена результатами дослідження методом ЯМР ^1H високого розрішення [211] будови поверхні дегідратованого при 20 – 520 К силікагелю. Авторами [211] зроблений висновок про перевагу на поверхні досліджених зразків ізольованих сіланольних груп із середньою відстанню між протонами ~ 0,55 нм.

У [212] методом ЯМР ^{29}Si у твердій фазі показано переважно монодентатне (73 – 76 %) зв'язування γ–амінопропілтриетоксісілану силікагелем, підготовленим при порівняно низьких температурах (400 – 500 К), що вказувало на перевагу ізольованих поверхневих ОН–груп і не підтверджувало висновки [147] про високий вміст парних гідроксилів на поверхні SiO_2, дегідратованого при 900 – 1100 К. У роботах [213 – 215], також виконаних за допомогою спектроскопії ЯМР ^{29}Si, встановлено, що бідентатна взаємодія алкілтрихлорсіланів з гідроксильованою поверхнею кремнезему тим менш імовірна, чим вища температура його дегідратації. Отримані результати підтверджують зроблений вище висновок про те, що стехіометрія реакції поліфункціональних модифікаторів з поверхнею SiO_2 істотно залежить від стану її гідратної оболонки.

Приходиться констатувати, що проведений аналіз непрямих літературних даних про будову гідроксильного покриву кремнезему не дала підстави для формування фундаментальних представлень про характер гідроксилювання поверхневих атомів силіцію, взаємного розташування структурних гідроксилів на поверхні, співвідношення їхніх різних типів. Більшість цитованих робіт не прояснили питання про існування взагалі гемінальних гідроксилів. У силу неоднозначності розглянутого експериментального матеріалу про будову поверхні дисперсних кремнеземів особливого значення набувають дослідження, що дозволяють надійно визначити ступінь гідроксилювання поверхневих атомів силіцію. Унікальними можливостями для рішення подібних задач володіє імпульсна Ямр–спектроскопія ^{29}Si високого розрішення у твердій фазі.

Перше ж використання цього методу для вивчення гідроксильного покриву пірогенного кремнезему [216] і силікагелю [217] дозволило зафіксувати в монорезонансних спектрах ЯМР ^{29}Si сигнали від атомів силіцію не тільки в структурах ≡SiOH, але і $=Si(OH)_2$ (рис. 3.8). Таким чином, вдалося однозначно ідентифікувати на кремнеземах сіландіольні групи, існування яких піддавалося сумніву (див., наприклад, [119, 218]). Треба, однак, відзначити, що реєстрація монорезонансних спектрів являє собою дуже тривалу процедуру, що робить

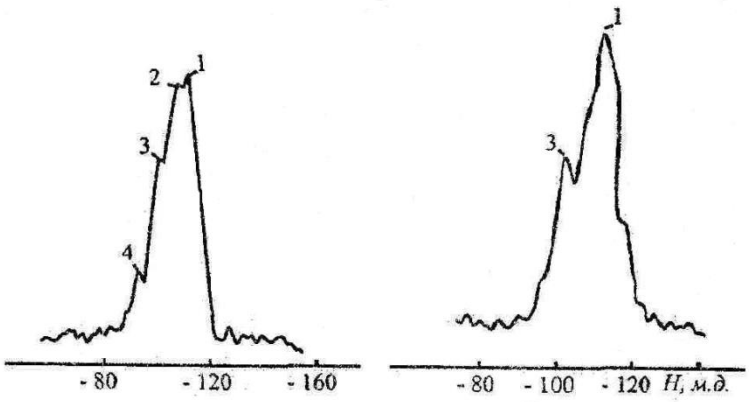
проблематичним широке використання цієї методики. Для масових експериментів більш прийнятна методика кросс–поляризації, в основі якої лежить передача ядерної намагніченості від протонів до близьких більш рідких ядер силіцію–29 за рахунок їхньої резонансної взаємодії при визначеному співвідношенні радіочастотних полів на ядрах ^{1}H і ^{29}Si, що досягається при виконанні умов Хартмана–Хана [219]. Реалізація методики зв'язана з періодичним короткочасним впливом (тривалістю τ = 0,5 ... 30 мс) на досліджуваний зразок (крім постійно діючого магнітного поля H_0) сильного високочастотного поля відповідної амплітуди на резонансній частоті ядер ^{29}Si [219]. У цих умовах генерується сигнал вільної прецесії ядер ^{29}Si, посилений унаслідок передачі намагніченості від протонів, ефективність якої при даному значенні τ визначається часом крос–релаксації $T_{H,Si}$, що сильно залежить від відстаней між ядрами ^{1}H і ^{29}Si ($T_{H,Si} \sim R^{6}_{H,Si}$) [220]. Отже, вивчаючи залежність інтенсивностей ліній спектру ЯМР ^{29}Si від часу крос–релаксації, можна оцінити середні відстані між атомами силіцію і водню, тобто топографію гідроксильного покриву кремнезему. Реєстрація крос–поляризаційних спектрів проводиться зі швидким одночасним обертанням досліджуваного зразка під магічним кутом до напрямку H_0 (для усереднення тензорів хімічних зрушень до ізотропних значень).

Крос–поляризаційні спектри ЯМР ^{29}Si зразків пірогенного кремнезему з різною питомою поверхнею містять виразні сигнали від ядер одно– і дворазово гідроксильованих атомів силіцію [216]. При цьому резонансні лінії ядер силіцію в структурах $=Si(OH)_2$ відносно інтенсивні лише при коротких часах τ переносу поляризації (мал. 3.3, а), що вказує на помітно меншу роль сіландіольних груп у порівнянні із сіланольними у формуванні гідроксильного покриву аеросилів.

Внаслідок релаксації інтенсивність сигналів від ядер силіцію в структурах $(^{O_{1/2}})_3SiOH$ і $(^{O_{1/2}})_3Si$ змінюється симбатно значенням τ, тоді як для $(^{O_{1/2}})_2Si(OH)_2$ характерна зворотна тенденція. Слід зазначити, що можливість поляризації ядер ^{29}Si у силіцій–кисневих тетраедрах $(^{O_{1/2}})_3Si$ свідчить про їхню

просторову близькість до протонів структурних гідроксильних груп і адсорбованої води. Таким чином, “на цілком гідроксильованої поверхні” далеко не всі атоми силіцію гідроксильовані, що не підтверджує відомі представлення А.В. Кисельова.

З аналізу крос–поляризаційних спектрів ЯМР ^{29}Si зразків пірогенного кремнезему можна припустити, що в його поверхневому шарі чергуються гідроксильовані і негідроксильовані атоми силіцію. Жорсткі умови пірогенного синтезу дають підстави думати, що в процесі формування часток аеросилу близькорозташовані структурні гідроксили конденсуються, а тому його гідроксильний покрив представлений лише ізольованими одиночними і гемінальними ОН–групами. З обліком переважно кристобалітного характеру структури об'ємної фази пірогенного SiO_2 можна прийти до висновку про те, що його поверхня сформована в основному контактуючими ділянками зі структурою граней (111) і в меншому ступені (100) β–кристобаліта [216]. Вміст сіландіольних груп на поверхні аеросилу, що не піддавали термообробці, за даними ЯМР ^{29}Si складає 20 – 25 % усіх гідроксильованих атомів силіцію.



а б

Рис. 3.8. Монорезонансні спектри ЯМР ^{29}Si кремнезему на аеросилі і силікагелі; 1– кристобаліт; 2 – кварц; 3 – ≡SiOH; 4 – $=Si(OH)_2$

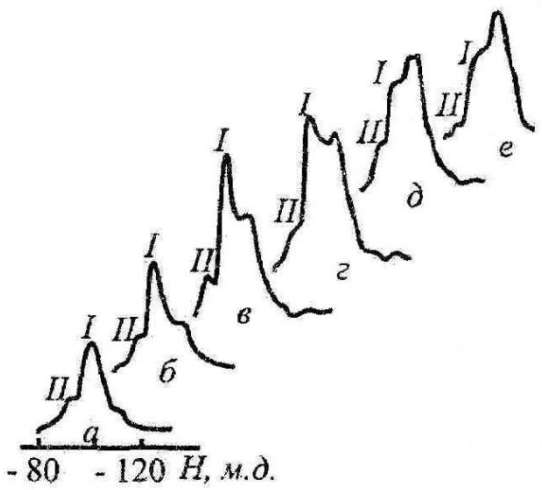


Рис. 3.9. Крос–поляризаційні спектри ЯМР ^{29}Si–175 для часу переносу поляризації 1(а), 2(б), 5(в), 10(г), 25(д), 30(е) мс: I – ≡SiOH; II– =Si(OH)$_2$

Звичайно, що характер гідроксилювання поверхневих атомів силіцію і топографія гідроксильного покриву дисперсних кремнеземів істотно залежать від умов їхнього синтезу і формування структури. Зокрема, у монорезонансному спектрі ЯМР ^{29}Si силікагелю Porasil, що має об'ємну структуру кристобаліта, узагалі не виявлено сигналів від ядер силіцію сіландіольних груп (мал. 3.9) [118, 216]. Відсутність подібних сигналів у крос–поляризаційних спектрах ЯМР ^{29}Si деяких силікагелів відзначалося й у більш пізніх роботах [220, 221]. У той же час для гідроксильного покриву ряду силікагелів інших марок, як випливає з аналізу їхніх крос–поляризаційних спектрів (мал. 3.10) [222], характерна відчутна присутність цих груп (зі вмістом 8 – 17 % від числа гідроксильованих атомів Si). Можна лише констатувати, що в більшості робіт, що стосуються будови поверхні кремнеземів, існування гемінальних структурних гідроксилів вважається твердо встановленим.

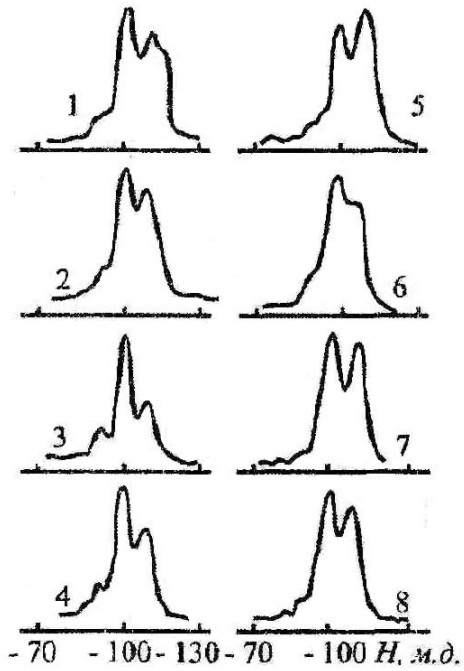
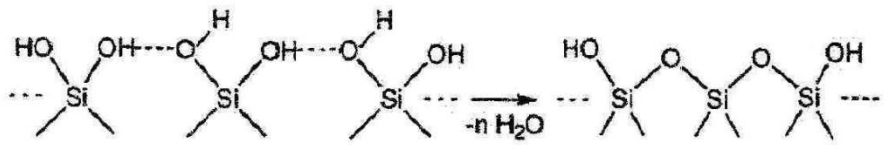


Рис. 3.10. Крос–поляризаційні спектри ЯМР ^{29}Si різних марок силікагелю [222]

Сіландіольні групи при підвищенні температури зазнають дегідроксилювання [122, 124]. Дійсно, як показано в [118], у крос–поляризаційному спектрі ЯМР ^{29}Si зразка аеросилу, вакуумованого при 700 К, не виявлено сигналу з хімічним зрушенням – 90 м.д. від ядер силіцію груп $=Si(OH)_2$. Автори [118] припустили, що процес деструкції цих груп, розміщених у вузлах решітки зі структурою грані (100) β–кристобаліту, протікає з утворенням порівняно слабо напружених силоксанових ланцюгів з подовженими зв'язками відповідно по схемі:



(3.44)

Можна очікувати, що силоксанові зв'язки таких ланцюгів відрізняються значно більшою реакційною здатністю, чим звичайні скелетні зв'язки Si–O. Саме цим можна, очевидно, пояснити часткове хлорування поверхні дегідратованого кремнезему при хемосорбції триметилхлорсілану [223, 224].

Слід зазначити, що реєстрація крос–поляризаційних спектрів ЯМР ^{29}Si дегідратованих зразків внаслідок значного зменшення кількості протонів у поверхневому шарі кремнезему ускладнена і вимагає тривалого нагромадження сигналів для досягнення прийнятних значень інтенсивності і співвідношення сигнал/шум. Тому становлять інтерес альтернативні підходи до ідентифікації й оцінки концентрації сіландільних груп. В основу такого підходу в [224] покладене припущення про те, що при взаємодії сіландільної групи з реагентами, молекули яких містять об'ємні групи, у реакцію по стеричним причинах вступає лише один з гемінальних гідроксилів. Концентрація ОН–груп, що залишилися, визначувана ІЧ–спектроскопічно, повинна в цьому випадку відповідати вмісту поверхневих сіланділів. Як подібні реагенти можна використовувати третинні спирти і заміщені феноли. У силу набагато більш м'якої хемосорбції цих сполук на хлорованій поверхні SiO_2 у порівнянні з гідроксильованою доцільно попередньо замістити ОН–групи на хлор шляхом введення їх у реакцію з агентом, що хлорує, зокрема з тетрахлоридом вуглецю [224 – 226], що не руйнує силіцій–кисневий скелет кремнезему. Реакція одиночних сіланолів дегідратованої поверхні кремнезему зі CCl_3 приводить, як відомо, до утворення груп ≡SiCl. Разом з тим, як показано в [118], існують докази хемосорбції тетрахлориду вуглецю на силоксанових ланцюгах (продуктах конденсації сіландільних груп на ділянках поверхні зі структурою грані (100) (β–кристобаліта) з утворенням груп $=SiCl_2$.

Взаємодія модифікаторів ROH, що містять об'ємні радикали, із хлорованою поверхнею згідно [118, 224] супроводжувалася утворенням поверхневих сполук ≡SiOR і =Si(Cl)OR. У силу стеричних перешкод гідролітична стійкість зв'язків Si–OR (SiO–R) в ефірних групах набагато вища, ніж Si–Cl. Можна тому припускати, що гідролізу піддаються переважно зв'язки Si–Cl, а вміст утворених при цьому структур =Si(OR)OH відповідає вихідній концентрації сіланділів на дегідратованій поверхні кремнезему до її хлорування.

Розглянутий вище підхід до визначення концентрації сіландільних груп у повному обсязі реалізований у роботі [224]. Хлорування дегідратованих зразків

пірогенного кремнезему в насичених парах тетрахлориду вуглецю, судячи з ІЧ–спектральних даних (рис. 3.11), приводило до повного заміщення структурних гідроксилів на хлор. Наступна обробка хлорованих зразків парами трет–бутилового спирту (ТБС) (рис. 3.11, а, криві 3, 3) і 2,3,6–трихлорфенолу (ТХФ) (рис. 3.11, б, криві 5, 6) супроводжувались хемосорбцією цих сполук по зв'язках Si–Cl, відмічуваною появою в ІЧ–спектрах досить інтенсивних смуг коливань С–Н у 2986 $см^{-1}$ (ТБС) і С=С в області 1359 і 1383 $см^{-1}$ (ТХФ). Гідроліз залишкових зв'язків Si–Cl протікав у досить жорстких умовах (вище 520 К). У ІЧ–спектрах гідролізованих зразків аеросилу з'являлася смуга ν_{OH} при 3736 (R = C_3H_9) чи 3738 $см^{-1}$ (R = $C_6H_2Cl_3$). При цьому зв'язки Si–OR (SiO–R) не піддавалися гідролізу, про що свідчила сталість інтенсивностей смуг коливань С–Н і С=С (мал.3.11).

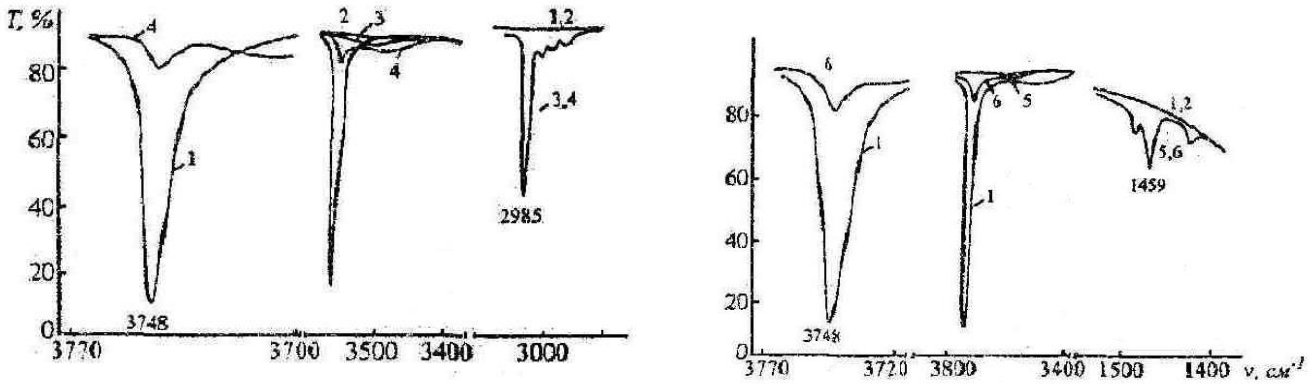


Рис. 3.11. ІЧ–спектри поглинання аеросилу, вакуумованого при 1020 К (1) і послідовно модифікованого парами CCl_3 (2), триметилкарбінолу (3), води (4), після хемосорбції 2,3,6–трихлорфенолу (5) і гідролізу (6)

Вміст сіландіольних груп $C[Si(OH)_2]$ розраховувалося по відношенню площ контурів смуги ν_{OH} вихідного дегідратованого зразка і модифікованого зразка після гідролізу хлормісних груп. Так, у випадку R = C_3H_9 значення $C[Si(OH)_2]$ складало 8 %, а при R = $C_6H_2Cl_3$ – 10 % сумарної концентрації структурних гідроксилів [224]. Розбіжність оцінок вмісту сіландіолів, що спостерігається, зв'язано, очевидно, зі стереохімією замісників R і вказує на очевидне заниження отриманих величин внаслідок стеричних перешкод для повного введення груп $=SiCl_2$ у реакцію з ROH. Підтвердженням цього можуть служити дані мас–

спектрометричного вивчення температурної залежності виділення HC1 до і після гідролізу функціонального покриву модифікованого SiO_2. Присутність залишкових зв'язків Si–Cl на поверхні зразка, модифікованого ТБС, після контакту з парами води виявляється у вигляді виразного максимуму термовиділення хлористого водню при 360 К (мал. 3.12) на кривій температурній залежності струму молекулярних іонів HCl^+ (36 а. о. м) і подальшого його виділення при температурах вище 600 К. Факт подібності термодесорбційних спектрів зразків до і після гідролізу при температурах > 500 К чітко свідчить про наявність важкодоступних хлормісних структур, взаємодіючих із продуктами термічної деструкції трет–бутильних груп.

Таким чином, запропонований авторами [224] метод зондування гемінальніх гідроксілів при всій його наочності не проявляє високу точність. Разом з тих факт ідентифікації сіландіольних груп на поверхні SiO_2, дегідратованих при температурі (1050 К) [224], що майже вдвічі перевищує температуру їх повного видалення (600 К) [118], заслуговує на увагу. Їх присутність після жорсткої термообробки зразків аеросилу свідчить про протікання в цих умовах термічних структурних перетворень, здатних частково відновлювати гемінальні гідроксили. Існування подібних перетворень підтверджено в більш пізній роботі [227], в якій вивчені крос–поляризаційні спектри ЯМР ^{29}Si зразків аеросилу, дегідратованих в широкому інтервалі температур.

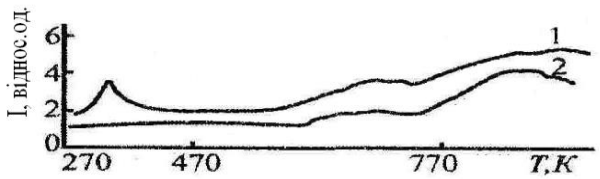


Рис. 3.12. Температурна залежність струму молекулярного іону хлористого водню (36 а. о. м.), десорбованого з модифікованим третинним бутанолом поверхні аеросилу до (1) і після (2) адсорбції води

Хоч дослідження структури поверхневого шару різних аморфних кремнеземів методами ЯМР дозволили зробити висновки про її представимості певними гранями кристалічних модифікацій SiO_2 (переважно гранями (111) і (100) β–кристобаліта), питання про ступінь рівномірності розподілу ОН–груп на

поверхні залишався б у якійсь мірі відкритим без її цілеспрямованого зондування з використанням активних молекул з варійованими лінійними розмірами. Характерний приклад подібного зондування представлений у роботі [174], в якій поверхня дегідратованого аеросилу оброблялася парами тетрахлориду силіцію, а потім аліфатичними нормальними спиртами з різною довжиною вуглеводневого радикала. На основі ІЧ–спектроскопічних даних про повноту алкоголізу зв'язків Si–Cl і результатів гравіметричних вимірювань автори, оцінивши ефективну площу утворених ефірних груп $–Si(OR)_3$, прийшли до висновку про рівномірний розподіл структурних гідроксилів на поверхні аеросилу на середніх відстанях (R_{OH}) ~ 0,65 – 0,69 нм один від одного. Ці дані відповідали аналогічними оцінкам R_{OH} в роботі [228] (R_{OH} ~ 0,6–0,7 нм) і не підтверджували присутність на поверхні виміряної кількості гемінальних ОН–груп в очевидному протиріччі з висновками, зробленими в [216] на підставі аналізу спектрів ЯМР ^{29}Si пірогенного SiO_2. Причина розбіжності результатів згаданих робіт пов'язана, мабуть, з різним станом гідроксильного покриву досліджених зразків (в [216], на відміну від [174, 228], зразки не піддавалися жорсткій попередній термообробці).

До висновку про рівномірний розподіл структурних гідроксилів на дегідратованій поверхні аеросилу прийшов і автор [229], який використовував в якості структурного зонда стабільний радикал 2,2,6,6-тетраметил-3-оксіпіперідін-N-оксил та спектроскопію ЕПР як вельми чутливий метод дослідження. Зразок аеросилу попередньо хлорувався в парах CCl_4 для полегшення хемосорбції парамагнітної сполуки зі спиртовою групою. Виходячи з формули ван Флека для другого моменту спектральної лінії сигналу ЕПР привитих радикалів було показано, що вони порівняно рівномірно розміщені на поверхні на середніх відстанях 1,21 нм, приблизно рівних подвоєній відстані між хлорсилильними, а, отже, і сілanольними групами. У силу стеричних утруднень відбувалося заміщення приблизно половини хлорсилильних груп з рівномірним розподілом непрореагованих груп =SiCl. Дійсно, гідроліз залишкових хлорсилильних груп супроводжувався відновленням в ІЧ–спектрі зразка з привитими радикалами

смуги ν_{OH} = 3738 $см^{-1}$, інтегральна інтенсивність якої складала приблизно половину інтенсивності цієї смуги в спектрі зразка аеросилу до його хлорування. Можна зробити висновок, що середні відстані між поверхневими гідроксилами за даними [229] досить близькі до значень, отриманих у роботах [174, 228].

Аналіз результатів робіт [174, 228, 229] дає підставу прийняти в якості основної моделі рівномірного розміщення структурних гидроксильних груп на поверхні дегідратованого кремнезему. Разом з тим, якщо виходити зі значень концентрації гідроксилів (2,8–2,5 мкмоль/$м^2$ чи 1,7–1,5 груп ОН/$нм^2$ у залежності від умов дегідратації аеросилу), середні відстані між ними помітно зростають (до 0,83–0,88 нм) [118] в очевидному протиріччі з оцінками [174, 228]. Враховуючи, що на дегідратованій поверхні переважають ізольовані сілонольні групи, що відрізняються високою термостабільністю в умовах, коли сіландіольні групи переважно конденсуються, можна думати, що вона сформована з гідроксильованих ділянок зі структурою грані (111) β–кристобаліту із середніми відстанями між ОН–групами ~ 0,6 нм і ділянок із силоксановими ланцюгами, що утворилися при конденсації сусідніх гемінальних гідроксилів. З врахуванням ефективної площі, займаної дегідроксильованими фрагментами, вдається, як показано в [118], усунути удавані протиріччя в оцінках середніх відстаней між гідроксилами на основі розрахунку лінійних розмірів привитих об'ємних груп і обміряних значень концентрації C_{OH}.

Топографію гідроксильного покриву кремнезему, що не піддавався термообробці, деякі дослідники зв'язують з розподілом гідроксилів по вузлах контактуючих мікрофрагментів решітки зі структурою граней (111) і (100) β–кристобаліту [118, 229], що ілюструє рис. 3.13. Разом з тим висловлюються сумніви в представимості аморфного кремнезему лише однією конкретною кристалічною модифікацією диоксиду силіцію (див., наприклад, [120]). Обґрунтованість подібних сумнівів цілком очевидна. Як приклад можна згадати дані роботи [216], що свідчать про те, що об'ємна структура аеросилу приблизно в однаковій мірі представлена мотивами не тільки кристобаліту, але і кварцу.

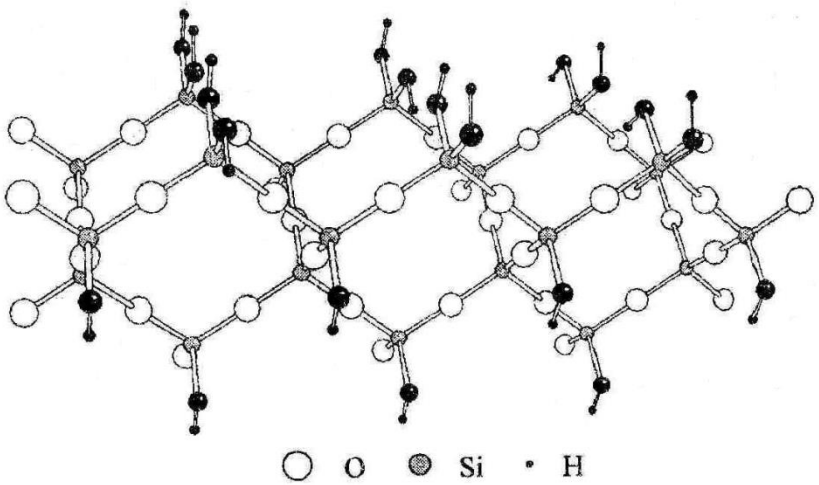


Рис 3.13. Будова ділянки поверхні силікагелю, що містить фрагменти граней (111) і (100) β–кристобаліту. Атоми кисню гідроксильних груп позначені чорними кружками

Немає ніяких підстав вважати, що на поверхні пірогенного кремнезему присутні лише кристобалітні мікроділянки при повній відсутності фрагментів зі структурою кварцу. Істотно більш складна будова поверхневого шару аморфних кремнеземів, чим допускають моделі, основані на одній модифікації (кристобаліті, тридиміті, кварці), обумовило появу ускладнених моделей, у рамках яких поверхня представляється набором мікроділянок зі структурою граней декількох кристалічних модифікацій SiO_2 [230, 231]. Зокрема, у роботі [231] моделювання поверхні аморфного кремнезему з щільністю гідроксильного покриву C_{OH} = 4,8 груп ОН/нм^2 зводилося до напівемпіричної процедури визначення внесків кварцу, кристобаліту, тридиміту, що задовільняють дане значення C_{OH}. Хоча такі моделі, можливо, забезпечують більш реалістичну апроксимацію будови поверхні аморфного SiO_2 і топографії його гідроксильного покриву, навряд чи варто переоцінювати їхнє значення. Аргументом на користь цього розуміння можуть послужити результати роботи [155], у якій на основі моделі, що апроксимує поверхню часток аеросилу гранню (111) β–кристобаліту, вдалося з досить високою точністю відтворити експериментальні значення концентрації структурних гідроксильних груп для досить широкого набору зразків з різною питомою поверхнею.

Наявність структурних аналогій між кристалічними й аморфними кремнеземами дає підставу зробити наступний висновок якісного характеру. Оскільки на жодній із граней якої–небудь модифікації кремнезему немає центрів, на яких можна розмістити вицинальні гідроксили, логічно припустити, що місцями їхньої локалізації на поверхні аморфного SiO_2 можуть бути області контакту мікроділянок зі структурними мотивами різних граней однієї чи декількох модифікацій. Можна тому заключити, що вміст віцинальних гідроксилів завідомо невеликий, усупереч твердженням А.В. Кисельова і його послідовників.

3.3.3. Активні центри поверхні дисперсних кремнеземів

За класифікацією А.В. Кисельова [204] гідроксильований кремнезем відноситься до класу специфічних адсорбентів (типу II), що містять на поверхні локалізовані позитивні заряди (чи інші електроноакцепторні центри). При цьому кремнезем характеризується як адсорбент, на поверхню якого виходять протонні кислотні групи – структурні гідроксили. Як випливає з аналізу попереднього матеріалу, можна вважати твердо встановленим присутність у поверхневому шарі аморфного SiO_2 наступних структур: ≡SiOH, $=Si(OH)_2$, ≡SiOSi≡. Неемпіричні розрахунки (базис ОСТ 3–21G) електронної будови кластерів $(H_3SiO)_3SiOH$, $(H_3SiO)_2Si(OH)_2$ і $(H_3SiO)_3Si$, що моделюють згадані поверхневі структури, показують, що заряди на атомах силіцію, водню і кисню складають приблизно 2,0; 0,4 і 1,0 ат. од. відповідно. П'ятикратно більший заряд на гідроксильованих атомах Si у порівнянні з H в повній відповідності з підходом А.В. Кисельова до класифікації сорбентів може бути доказом наявності електроноакцепторних властивостей у цих атомів і якоюсь мірою нівелює перебільшена увага до гідроксилів як єдиному джерелу адсорбційної активності кремнезему. Так як диоксид силіцію відноситься до систем з істотним чергуванням заряду, логічно думати, що створюваний його решіткою молекулярний електростатичний потенціал (МЕСП) у приповерхній області здатний відігравати найважливішу роль у формуванні адсорбційних властивостей і реакційної здатності поверхні SiO_2. Тому доцільно для розуміння природи його

активних центрів розглянути особливості просторового розподілу МЕСП для фрагментів поверхні кремнезему зі структурою граней (111) і (100) β–кристобаліта.

3.3.4.Поверхня кремнезему і механізми її де- і регідратації

Будова гідратного покриву поверхні кремнезему визначається, мабуть, природою її центрів адсорбції малих полярних молекул, до яких відноситься і молекула H_2O. На думку багатьох дослідників первинними центрами адсорбції води виступають термінальні гідроксильні групи, що володіють слабкою бренстедівською кислотністю і містять електронодонорні атоми кисню [232–238]. Разом з тим аналіз особливостей просторового розподілу електростатичного потенціалу в околиці гідроксильованих атомів силіцію модельних фрагментів поверхні SiO_2 [239–241] дозволяє припускати особливу роль цих атомів у зв'язуванні молекул H_2O. Підставою для такого припущення можуть служити і результати ряду інших квантово–хімічних розрахунків (переважно напівемпіричних) енергетики утворення адсорбційних комплексів (АК) малих електронодонорних молекул (ЕДМ) на поверхні кремнезему, модельованих кластерами різних розмірів [241–243]. До цього часу накопичений великий масив експериментальних даних, що вказують на негідроксильне походження первинних центрів адсорбції ЕДМ [242, 244, 245]. Це дало імпульс до формування представлень про координаційне зв'язування малих ЕДМ і наступної багаторічної дискусії про природу адсорбційних центрів (АЦ) на поверхні SiO_2 (див., наприклад, [233, 236, 242, 244]). Тому розгляд будови її гідратного покриву здобуває принципове значення і послужить предметом детального аналізу, якому і присвячена дана глава.

3.3.5. Будова і властивості центрів адсорбції поверхні кремнезему

Істотна роль структурних поверхневих гідроксилів в адсорбції полярних сполук давно відома. Висока характеристичність валентних коливань зв'язку O–H, що виявляється в ІЧ– і КР–спектрах дисперсних кремнеземів, сприяла їхньому детальному вивченню методами коливальної спектроскопії. Аналіз коливальних,

переважно інфрачервоних спектрів сполук, адсорбованих на кремнеземі, тривалий час служив основним інструментом вивчення будови утворених ними адсорбційних комплексів і породжував надії на можливість однозначного рішення питання про природу АЦ, які виявились, на жаль, ілюзорними [233, 242]. Приходиться констатувати, що позиції основних концепцій (гідроксильної і негідроксильної природи АЦ), що стосується структури первинних АК малих ЕДМ, за допомогою ІЧ–спектроскопічних даних не вдалося в істотній мері похитнути. Розглянемо основні достоїнства і недоліки згаданих концепцій.

Встановлено, зокрема, що адсорбція різних сполук приводить до зсуву смуги валентних коливань ≡SiO–H ($\Delta\nu_{OH}$), що залежить від хімічної природи молекул адсорбата і змінюється симбатно їхній електронодонорній здатності [233]. По А.В. Кисельову у випадку неполярних чи слабо полярних молекул має місце їхня “неспецифічна адсорбція”, що характеризується малим значенням $\Delta\nu_{OH}$, на відміну від полярних молекул, для яких характерна “специфічна адсорбція”, що супроводжується істотним зрушенням ν_{OH}, найбільшим у випадку сполук з вираженими основними властивостями (аміаку, алкіламінів, піридину) [246–250]. Показано, що на величину $\Delta\nu_{OH}$ впливають такі фактори як концентрація адсорбованих сполук [233, 250–252], диференціальні теплоти їхньої адсорбції [233, 249, 253–256], ентальпія водневого зв'язку [257] і т.п. Задовільне існування лінійних кореляцій $\Delta\nu_{OH}$ – E (E – енергетичний параметр, наприклад теплота адсорбції, енергія іонізації молекули адсорбату), що спостерігаються у випадку адсорбції сполук, що належать до визначеного класу, зокрема ароматичних вуглеводнів [233, 258]. Ці особливості зміни інтенсивності смуги ν_{OH} при адсорбції представляють, на думку А.В.Кисельова і його послідовників, вагомі аргументи на користь того, що молекули адсорбату зв'язуються поверхневими ОН–групами [233, 235–237].

На основі концепції гідроксильної природи АЦ знаходять задовільне пояснення багато властивостей частково чи рівномірно гідратованої поверхні кремнезему, зокрема визначені особливості її де– і регідратації, закономірності

адсорбції і хемосорбції багатьох сполук з розчину чи газової фази, зміни теплот змочування й адсорбції, що спостерігаються в процесі дегідратації зразків SiO_2 і т.п. [233]. Разом з тим слід зазначити, що ця концепція зазнає очевидні утруднення при спробах пояснити ряд інших фактів, що експериментально спостерігаються. Неясні, наприклад, причини порушення якості кореляції $\Delta\nu_{OH}$ – E при адсорбції сполук різної природи, а також кореляцій теплота адсорбції – поляризованість молекул адсорбата [233, 259], $\Delta\nu_{OH}$ – індукційні властивості замісників у полярних сполуках, що належать одному класу [252]. Характерно, що кореляції порушуються переважно у випадку полярних молекул. Згадані порушення кореляційних залежностей можна зв'язати з тим, що перераховані характеристики адсорбованих сполук далеко не повною мірою відбивають їхню електронну будову і стереохімію. Не можна, однак, виключати, що в цих випадках виявляються принципові дефекти представлень про чисто гідроксильну природу АЦ поверхні SiO_2, не враховуючу структуру і властивості силіцій–кисневого каркаса поверхневого шару кремнезему. Відомо багато експериментально установлених фактів, що не знаходять переконливого пояснення на основі цих представлень. До них, насамперед, варто віднести відсутність відчутних змін інтенсивності і частоти смуги ν_{OH} при контакті дегідратованих зразків SiO_2 з парами малих ЕДМ (H_2O, CH_3OH, HF) при невеликих тисках [242, 248, 260], високі початкові диференціальні теплоти адсорбції ряду полярних сполук поверхнею таких зразків [256], існування міцних адсорбційних комплексів води і фтористого водню на модифікованій поверхні, на якій атоми водню структурних гідроксилів кількісно заміщені триметилсилильними групами [242, 261]. Логічно тому припустити, що в адсорбційних процесах на кремнеземах важливу роль можуть грати центри негідроксильного походження.

Перше згадка про негідроксильні центри адсорбції полярних сполук містилося в роботі [248], автор якої назвав ці АЦ центрами “другого роду”. Їхнє можливе існування пояснювалось відсутністю в ІЧ–спектрах в області валентних коливань ≡SiO–H видимих спектральних проявів адсорбції малих кількостей води

чи метанолу на поверхні частково обезводненого пористого скла, яких треба було очікувати у випадку гідроксильної природи первинних адсорбційних центрів. З позицій негідроксильних АЦ полярних молекул у роботах [262, 263] порозумівалася зміна лінійних розмірів зразків пористого скла внаслідок їхньої адсорбції.

Спочатку центри “другого роду” асоціювалися з валентно ненасиченими атомами силіцію поверхні кремнезему [246, 248, 262]. Випливає, однак, відзначити, що режими термічної обробки в процесі попередньої підготовки зразків, використані авторами [248, 262], виключали деструкцію поверхневих структур SiO_2, а, отже, і розрив зв'язків Si–O як джерело валентно ненасичених атомів силіцію. Більш обґрунтовані представлення, представлені в роботах [242, 244, 264–265], у яких у якості негідроксильних АЦ розглядалися координаційно–ненасичені гідроксильовані атоми силіцію поверхні кремнезему. Представлення про координаційну ненасиченість деяких поверхневих атомів силіцію зазнавали критики (див., наприклад, [233, 234, 235]) на підставі їх слабкої комплексоутворюючій здатності і відсутності прямих доказів утворення координаційних сполук з їхньою участю.

Роль центрів “другого роду” могли, на думку авторів [266–269], грати ультрамікропори решітки кремнезему у вигляді циклічних структур, утворених зчленуванням вершинами 6–8 силіцій–кисневих тетраедрів. Передбачалося, що в ультрамікропорах виникає високий адсорбційний потенціал (АП), що визначає міцне зв'язування довільних молекул з лінійними розмірами, порівняними з діаметром пор. Разом з тим передбачуваний неспецифічний характер АП у цих порах не дозволяє розглядати їх як центри “другого роду”, здатних зв'язувати лише полярні молекули [242, 244, 245]. Високим адсорбційним потенціалом можуть володіти і зазори в місцях контакту глобул аморфного кремнезему і вузькі тріщини в його структурі [234, 270, 271]. Хоча такі локальні ділянки мають особливі властивості, їхня концентрація завідомо невелика, щоб приписувати їм помітну роль в адсорбційних процесах.

У якості негідроксильних АЦ ЕДМ на поверхні SiO_2 розглядалися також домішкові неповно координовані атоми бору, що є присутнім у структурі пористого скла [233, 272–277], електроноакцепторні атоми алюмінію [276, 277], цирконію [278], фосфору [279] і інших комплексоутворюючих елементів. Природно, що їхня роль тим менш помітна, чим чистіші зразки кремнезему, а у випадку пірогенного кремнезему вона незначна.

Можна припустити, що дефектні структури, утворення яких можливе при деструкції гідроксильного покриву SiO_2 у процесі попередньої підготовки зразків, є центрами дисоціативної адсорбції ЕДМ. До числа можливих дефектних структур можна віднести напружені дисилоксанові містки [234, 266], а також іонні центри $\equiv Si^+$ і $\equiv SiO^-$ [280]. Високі початкові значення теплот адсорбції деяких полярних сполук можна було б зв'язати з їхньою хемосорбцією на дефектних центрах поверхні прожареного кремнезему [280, 281], що, однак, не сходиться з низькою теплотою його гідратації (17,6 кДж/моль [282]).

На основі представлень про координаційну природу первинних АЦ малих ЕДМ удалося дати переконливе пояснення ряду експериментально виявлених фактів, спроби несуперечливого трактування яких з позицій чисто гідроксильного походження АЦ виявилися неспроможними. До числа таких фактів варто віднести відсутність змін інтенсивності смуги ν_{OH} у ІЧ–спектрі дегідратованого кремнезему після контакту з парами води при невеликих відносних тисках (P/P_S) [242, 283], існування міцних АК H_2O і HF на гідрофобній поверхні SiO_2 з термінальними триметилсилильними групами [242, 261], що згадувалися вище високі значення початкових диференціальних теплот адсорбції ряду полярних сполук на дегідратованому кремнеземі [256], відносна пасивність найбільш міцно зв'язаних молекул води в реакціях з водопоглинаючими реагентами й ізотопного H–D–обміну [233, 234, 242] і т.п. Разом з тим приведені аргументи не переконали прихильників альтернативної концепції про походження АЦ у хиткості її позицій. Тому для посилення аргументації тих чи інших представлень про природу АЦ

доцільно дати детальний аналіз найбільш ілюстративних експериментальних даних.

Механізми де– і регідратації кремнезему і їхні конкретні прояви

На основі результатів аналізу розглянутого вище матеріалу, що вказує на координаційну природу первинних центрів адсорбції води, можна представити несуперечливі схеми утворення і руйнування її адсорбційних комплексів і зробити обґрунтовані висновки про будову гідратного покриву кремнезему. Коротко розглянемо також прояви різних етапів формування і розпаду адсорбційних структур води на поверхні SiO_2, що спостерігаються експериментально, і оцінимо, якою мірою вони відповідають згаданим схемам.

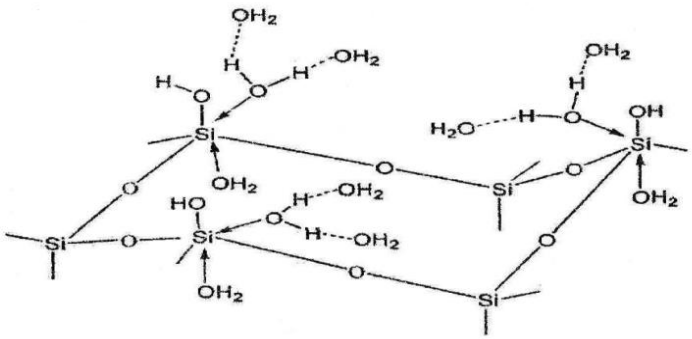
Зупинимося спочатку на закономірностях регідратації обезводненого кремнезему, інтерпретуючи їх з позицій теорії координаційного зв'язування молекул води. Початкова стадія цього процесу супроводжується утворенням координаційних комплексів у структурних порожнинах поверхневого шару SiO_2. Їхнє утворення характеризується появою плеча при 3740 $см^{-1}$ на довгохвильовій вітці смуги ν_{OH} в ІЧ–спектрі дегідратованого зразка, сорбуючого невелику кількість води [284, 285, 286]. Коливання О–Н молекул H_2O у згаданих комплексах відповідальні за поглинання в області ~ 3710 $см^{-1}$ [283]. У спектрі ЯМР ^1H такого зразка після адсорбції перших порцій води спостерігається сигнал з хімічним зрушенням ~ 2,7 м.д. При цьому сигнал 1,7 м.д. протонів структурних гідроксильних груп не зазнає змін [287].

Відзначимо, що в поверхневих порожнинах дегідратованого зразка, найбільш деформованих унаслідок стиску при твердій термообробці, завідомо виникає потенційний бар'єр для їхнього заселення молекулами води. Унаслідок гексагональної коміркової структури поверхні кремнеземів, зокрема аеросилу, аналогічної грані (111) β–кристобаліту, кожна молекула H_2O у складі комплексів $H_2O \rightarrow SiOH$ транс–будови також здатна створювати визначений відштовхувальний бар'єр для проникнення молекул води в три суміжні порожнини [242]. Ці фактори визначають низьку швидкість початкового етапу регідратації

прожареного кремнезему [288]. В міру заселення порожнин молекулами адсорбату відбувається релаксація структури сусідніх деформованих порожнин, що істотно підвищує ефективність процесу регідратації.

Реалізація первинних координаційних АК H_2O, стабілізованих електростатичним полем гратки, супроводжується деяким розпушенням зв'язків Si–O(H) і їхнім подовженням, що зменшує екранування гідроксильованих атомів силіцію і полегшує координацію молекул води в цис–положеннях до гідроксилів. Коливаннями O–H координованих молекул H_2O у комплексах цис–будови визначається поглинання в області 3550 – 3580 $см^{-1}$ у ІЧ–спектрах частково гідратованих кремнеземів [289, 290]. Поступове заселення гексагональних порожнин молекулами води (не більше трьох на порожнину) вимагає подолання потенціального бар'єру і характеризується уповільненою кінетикою. Взаємодія між молекулами води в порожнині зміщає смугу коливань (H)O–H від ~ 3710 до 3680 – 3660 $см^{-1}$.

Утворення координаційних АК H_2O цис–будови, у яких молекули H_2O володіють підвищеною протонодонорною здатністю, створює додаткові центри адсорбції води. За участю цих центрів реалізуються найбільш міцні структури з водневими зв'язками, що, у свою чергу, виступають у ролі центрів кластероутворення. Усі ці процеси приводять до наростаючому парамагнітному зсуву сигналу з δ ~ 2,7 м.д. у спектрах ЯМР ^1H частково гідратованих зразків [287]. З огляду на просторову відповідність між гексагональними структурами, звичайними для льоду і поверхні кремнезему, логічно думати, що поблизу від поверхневих структурних порожнин утворяться кластери гексагональної будови з молекул H_2O. Найбільш ймовірну структуру первинних кластерів води на поверхні SiO_2 відображає схема (3.46).



(3.46)

В міру зростання числа молекул H_2O в асоціатах в адсорбційний процес втягуються сіланольні групи. При цьому інтенсивність смуги ν_{OH} у ІЧ–спектрах гідратованих зразків зменшується. Формування кластерних структур води супроводжується появою широкої смуги 3450 $см^{-1}$ зростаючої інтенсивності [244, 291, 288]. Утворенню плівки рідкої води відповідає присутність у спектрі ЯМР ^1H інтенсивного сигналу з хімічним зрушенням 4,6 м.д. [287].

Звичайно, що дегідратація кремнезему відрізняється зворотною послідовністю руйнування адсорбційних структур води. Вакуумування гідратованого зразка SiO_2 при кімнатній температурі приводить до розпаду кластерных структур води з порівняно слабкими водневими зв'язками [288, 292]. У спектрі ЯМР ^1H високого розрішення при цьому замість широкого сигналу 4,6 м.д. присутні два розширених сигнали з хімічними зрушеннями 3,1 і 1,7 м.д. [287], низькопольове крило першого з який формується за рахунок протонів воднево–зв’язаної води. Ця стадія дегідратації характеризується швидким зниженням інтенсивності смуги 3450 $см^{-1}$ у ІЧ–спектрах вакуумованих зразків [292] і початковою ділянкою низькотемпературної області польової десорбції води [293]. Підвищення температури вакуумування зразків формує область видалення води з максимумом при 363 К, за який відповідає розпад всіх АК H_2O з водневими зв'язками. Подальше зростання температур термовакуумної обробки зразків кремнезему супроводжується видаленням більш стабільних форм сорбованої води. При помірних температурах (423 – 573 К) руйнуються координаційні комплекси з молекулою води в цис–положенні щодо групи (Si)OH. При цьому в ІЧ–спектрах спостерігається падіння інтенсивності смуги 3550 $см^{-1}$ [244, 265, 291, 288].

Польова десорбція води в зазначеному інтервалі температур містить максимум при 473 К, менш інтенсивний у порівнянні з низькотемпературним піком у силу меншого вмісту води, що виділяється. Підвищення температури вакуумування до 923 – 973 К приводить до руйнування координаційних комплексів транс–будови і повному видаленню молекулярно сорбованої води зі структурних порожнин поверхневого шару кремнезему. У ІЧ–спектрах дегідратованих при таких температурах зразків відсутня смуга ν_1 [233, 244, 294]. Заключна стадія дегідратації описується високотемпературною ділянкою кривої польової десорбції води з максимумом при 743 К, значна інтенсивність якого зв'язана з одночасною деструкцією поверхневих сіландіольних груп [242]. Про повне видалення сорбованої води свідчить присутність у спектрі ЯМР ^{1}Н дегідратованого кремнезему єдиного симетричного сигналу 1,7 м.д. протонів структурних гідроксильних груп [287]. Таким чином, на основі представлень про координаційну природу первинних центрів адсорбції води можлива несуперечлива інтерпретація з єдиних позицій безлічі експериментальних даних, що стосуються закономірностей утворення і руйнування гідратного покриву кремнезему, чого не вдалося досягти в рамках альтернативної теорії адсорбційних центрів.

Розділ 4

ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

4.1. Реакційна здатність поверхні кремнезему і механізми їх хімічних перетворень

За останні роки отримано безліч нових дисперсних матеріалів різного призначення, що володіють розвинутою поверхнею, різноманітним функціональним покривом і, як наслідок, широким спектром властивостей, що дало додатковий імпульс динамічному розвитку науки, техніки, виробництва. Важливе місце серед них належить модифікованим кремнеземам, на основі яких отримані багато селективних сорбентів, каталізатори, носіїв активних речовин, компоненти композиційних матеріалів і т.д. Традиційним методом зміни природи поверхні дисперсних кремнеземів для надання їй нових властивостей є хімічне модифікування, за допомогою якого створюються поверхневі структури заданого складу і будови. Пошук умов цілеспрямованої функціаналізації поверхневого шару і реалізація оптимальних технологічних процесів одержання кремнеземів із заданими властивостями значною мірою спрощуються, якщо з'ясовані закономірності протікання і механізми реакцій хімічного модифікуванні поверхні. Заглиблене розуміння механізмів реакцій на границі розділу фаз неможливо без залучення сучасних методів теоретичної хімії (див., наприклад. [295 – 298]).

При розгляді хімічних перетворень використовується, як правило, таке фундаментальне поняття, як реакційна здатність (РЗ) взаємодіючих об'єктів. Реакційна здатність, як відомо, являє собою непряму характеристику хімічної активності речовини, що дозволяє судити про різноманіття реакцій з цією речовиною, оцінити їхню швидкість і умови протікання. В даний час не існує яких–небудь математичних виразів реакційної здатності і її представлення визначається специфікою конкретної хімічної проблеми. У навчальній літературі термін “реакційна здатність” часто використовують як деяку відносну якісну характеристику можливих перетворень хімічних сполук, що не потребує чисельної конкретизації. У наукових публікаціях цей термін здобуває визначене кількісне наповнення стосовно до конкретних фізико–хімічних властивостей сполук чи реакцій з їх участю. Звичайно її співвідносять з різними експериментально обумовленими параметрами, що характеризують молекули реагентів (енергіями розриву зв'язків і сольватації, потенціалами іонізації, електронною спорідненістю, поляризованістю і т.п.) чи розглянуті реакції (енергіями активації, константами швидкості і рівноваги, термодинамічними потенціалами і т.д.). Усе–таки найчастіше при кількісній оцінці реакційної здатності сполук зіставляють кінетичні параметри в рядах однотипних реакцій (реакційних серіях).

У сучасній хімії апріорний аналіз РЗ взаємодіючих молекул заснований на теорії активованого комплексу, розробленої ще в тридцяті роки минулого століття (див. [299]). Її основними поняттями і представленнями в тій чи іншій ступені оперують незалежно від рівня розгляду РЗ (від емпіричного на базі різних кореляційних рівнянь до досить строгого квантово–хімічного), що робить доцільним короткий опис цієї теорії. Йому, на наш погляд, варто подати гранично лаконічний аналіз термодинамічних і кінетичних умов протікання хімічних реакцій.

4.2. Термодинамічні і кінетичні умови протікання реакцій

Умовою мимовільного протікання хімічної реакції є, як відомо, виконання вимоги, щоб вільна енергія Гіббса продуктів реакції була нижча вільної енергії

реагентів, тобто $\Delta G < 0$ [299]. Зміна ентальпії реакції є, власне кажучи, різницею енергій зв'язків молекул реагентів і продуктів, доповненої енергетичними внесками електронних ефектів перебудови структури реактантів (наприклад, у випадку рідкофазних реакцій органічних сполук мова йде про енергію резонансу, напруги, сольватації і т.п.). Зміна ентропії має зовсім іншу природу і зв'язана з роз порядкуванням системи. При цьому ступінь упорядкованості системи і її ентропія знаходяться в антибатній залежності. Давно встановлено, що в реагуючих системах спостерігається чітка тенденція спонтанного зменшення ентальпії і зростання ентропії. У більшості випадків у хімічних процесах переважає роль ентальпійного фактора. Разом з тим у деяких типах реакцій за певних умов домінуючим може бути вплив ентропії. Проілюструємо це на прикладах реакцій на поверхні твердого тіла.

Як правило, речовини в газовій фазі в силу низької упорядкованості сукупності молекул, що володіють великим числом ступенів волі, мають більш високу ентропію, чим у рідкій, а тим більше у твердій фазі [299]. Тому реакції перетворень поверхневих структур твердого тіла з виділенням газоподібних продуктів унаслідок зростання ентропії системи термодинамічно завідомо вигідніше в порівнянні зі зворотними реакціям утворюваних газофазних сполук з поверхнею. Наприклад, реакція термічного розпаду термінальних бутоксісилильних груп на поверхні кремнезему з виділенням бутилену легко протікає при помірних температурах [300], тоді як зворотна реакція структурних гідроксилів з бутиленом у цих умовах не реалізується. Разом з тим слід зазначити, що хоча реакції деструкції поверхневих функціональних груп (з елімінуванням газоподібних продуктів) вигідні з погляду росту ентропії системи, на можливість їхньої реалізації дуже істотно впливає ентальпійний фактор. Однак його внесок можна нівелювати підвищенням температури (відповідно до рівняння $\Delta G=\Delta H - T\Delta S$ ентропійний член зростає з температурою).

Ще один аспект впливу ентропійного фактора виявляється при оцінці імовірності утворення циклічних поверхневих сполук. Оскільки поверхневі

функціональні групи з відкритим ланцюгом мають велику ентропію, чим циклічні, то реакції поверхневих структур з бі– чи поліфункціональними модифікаторами з їхнім монофункціональним закріпленням протікають з виграшем в ентропії в порівнянні з їх бі– чи поліцентровою хемосорбцією. Відзначимо, що впливом ентропії з визначеною похибкою можна знехтувати у випадках реакцій обміну між термінальними групами і молекулами газоподібних модифікаторів, якщо обмін протікає без зміни загального числа молекул у газовій фазі.

Негативна величина ΔG хімічної реакції аж ніяк не гарантує її мимовільне протікання, будучи лише необхідною, але не достатньою умовою реалізації процесу. Профіль вільної енергії на поверхні потенційної енергії одностадійної реакції, що не утворить інтермедіату, що протікає в порівняно м'яких умовах, і має, як відомо, вигляд кривої з максимумом, у якої вітка реагентів розташована вище вітки продуктів. Здійснення реакції вимагає подолання енергетичного бар'єру (витрати вільної енергії активації), що здійснюється, зокрема , підвищенням температури. При досягненні визначеної температури кінетично дозволена реакція, здобуває відчутну швидкість, що, природно, зростає з температурою. Вершина максимуму згаданої кривої становить особливий інтерес. Взаємне розташування атомів реагуючих молекул у цій точці енергетичного профілю характеризується терміном “перехідний стан”. Цей стан відіграє принципову роль у теорії абсолютних швидкостей реакцій (теорії активованого комплексу чи перехідного стану), аналізу якої присвячений наступний розділ.

4.3. Дослідження механізмів хімічних реакцій на поверхні кремнезему

При теоретичному вивченні реакцій на поверхні твердого тіла на передній план виступає проблема опису об'єкта, що містить нескінченне число часток. Конкретний метод моделювання твердого тіла і його поверхні визначається, звичайно, характером розглянутих проблем. Оскільки хемосорбційні процеси зв'язані з взаємодіями молекул рухливої фази (газу, рідини) з локальними центрами умовно нерухомого поверхневого шару твердого тіла, для його представлення звичайно застосовується кластерна (молекулярна) модель, у рамках

якої нескінченний об'єкт заміняється порівняно невеликим його фрагментом [295, 298, 301]. Використовуваний кластер повинний передавати особливості структури і складу твердого тіла, що моделюють, і його поверхні. Кластерний підхід відкриває широкі можливості моделювання хемосорбції і структурних перетворень у поверхневому шарі, дозволяючи розглядати тверде тіло як звичайну молекулу, а хемосорбцію – як міжмолекулярну взаємодію на хімічно значимих відстанях із залученням добре розробленого методичного арсеналу квантової хімії молекул.

Як уже згадувалося, кореляційний підхід до розгляду хемосорбційних процесів на кремнеземі зазнає принципові утруднення при рішенні питань, зв'язаних зі стадійним чи синхронним механізмом перетворень. Такого роду питання виникає, зокрема, у випадку взаємодії поверхневих сіланольних груп з таким електрофільним реагентом, як гексаметилдисилазан (ГМДСА). Зокрема, у роботі [302] зроблений спірний висновок про те, що молекула ГМДСА взаємодіє синхронно з двома сіланолами. Цей висновок переконливо спростовується результатами квантово–хімічного дослідження [303]. Автором насамперед розглянута двохстадійна схема реакції:

$$\equiv SiOH + HN(SiR_3)_2 \rightarrow \equiv SiOSiR_3 + H_2NSiR_3 \qquad (3.45)$$

$$\equiv SiOH + H_2NSiR_3 \rightarrow \equiv SiOSiR_3 + NH_3 \qquad (3.46)$$

де $R = CH_3$. Найпростіший варіант моделювання згаданої реакції заключається у виборі в якості фрагменту поверхні кластера H_3SiOH, а в ролі замісника – $R = H$. Дуже коректні неемпіричні розрахунки (обмеженим методом Хартрі–Фока–Рутана на основі розширених валентно–розщеплених базисів з урахуванням поляризаційних функцій) перетинів поверхні потенціальної енергії (ППЕ) уздовж координати реакції показали [303], що активаційний бар'єр першої стадії реакції сіланольних груп із ГМДСА помітно вищий, ніж другий. Облік кореляційної енергії на рівні другого порядку теорії збурювань Меллера – Плессета (MP2), хоча і наближає розраховані енергії активації до експериментальної величини [302], не приводить до якісних змін результатів. На їхній основі можна зробити

обґрунтований висновок про те, що перша стадія згаданої реакції є лімітуючою і маскує другу стадію, що більш швидко протікає. Характерно, що й у випадку силилювання сіландіольных груп за допомогою ГМДСА, у процесі якого забезпечується максимально сприятливі просторові умови для синхронної взаємодії, енергія активації двохстадійного перетворення набагато нижча концертного. Отже, висновок авторів [302] про концертний механізм хемосорбції ГМДСА на гідроксильованій поверхні SiO_2 не знайшов підтвердження.

Більшість силіційорганічних сполук (із загальною формулою $R_1R_2R_3SiX$), як відомо, хемосорбуються лише при істотному підвищенні температури (звичайно до 500–700 К), тоді як у присутності основ у зоні реакції процес протікає в набагато більш м'яких умовах [304]. У якості однієї з причин каталітичної дії основ називалося зростання (внаслідок акцептирування ними протона) основності атома кисню сілanольної групи, по якому здійснюється атака позитивно зарядженим центром (атомом силіцію) молекули модифікатора. Альтернативне пояснення [305] використовує припущення про утворення цією молекулою п’ятикоординаційного інтермедіата з основою, у якій варто очікувати подовження зв'язку Si–X і полегшення взаємодії з атомом кисню групи ≡SiOH. При цьому, однак, унаслідок підвищення координаційного числа атома силіцію в інтермедіаті блокується доступ сілanолу в його координаційну сферу, що аж ніяк не сприяє реалізації реакції силилювання.

Протиріччя в трактуванні природи каталітичного впливу основ у таких реакціях стимулювали теоретичний аналіз проблеми, початий у [303, 306], у тому числі й у рамках динамічного квантово–хімічного підходу [306, 307]. За даними розрахунків ППЕ [306, 307] з використанням напівемпіричних методів MMDO/H [308] і AM1 [309] зроблені висновки про те, що каталітична дія забезпечується переважно за рахунок ентальпійного фактора, а стабілізація перехідного комплексу досягається в результаті утворення трьохцентрового зв'язку протона з атомами кисню депротонованої сілanольної групи, азоту основи і хлору модифікатора. Визначену роль у переносі протона в процесі реакції силилювання

в присутності основи грає, на думку авторів, його тунелювання. У цілому отримані результати вказують на недооцінку ролі основи, що виражається в завищенні розрахованих енергій активації. В огляді [303] це пояснюється залученням у рух по ППЕ уздовж координати реакції полярної молекули каталізатора. Логічно припустити, що завищені значення E_a зв'язані з використанням для побудови ППЕ напівемпіричних методів, основаних на наближенні нульового диференціального перекривання, яким притаманні принципові дефекти при розрахунках активаційних бар'єрів (див., наприклад, [310]). Разом з тим розгляд взаємодії хлорсіланів у присутності основ NR_3 у рамках динамічної координати реакції з використанням потенціальних енергій, що розраховуються згаданими напівемпіричними методами, дозволяє одержати розумні значення E_a (див. [303]), що відображають реальний каталітичний вплив основ.

Зростаючі потреби в створенні нових сорбентів з гідрофобною поверхнею викликали підвищений інтерес до давно відомої реакції гидросилилювання [311], за допомогою якої можна створити на поверхні кремнезему, що містить термінальні групи зі зв'язками Si–H, різноманітний вуглеводневий покрив, вводячи ці зв'язки в реакції з олефінами. Звичайно, що реакційна здатність цих зв'язків істотно залежить від хімічної будови термінальних груп, у тому числі від місця локалізації атома Si(H) і природи зв'язаних з ним замісників. На основі лише експериментальних даних важко виділити основні фактори, що визначають реакційну здатність гідридсилильних груп у залежності від оточення атома силіцію. Можливості теоретичного аналізу механізму реакції термічного гідросилилювання поверхневих структур кремнезему зі зв'язками Si–H за допомогою олефінів демонструє робота [303], у якій представлені результати вивчення взаємодії кластерів, що містять гідридсилильну групу, з гексеном–1 і етиленом. У випадку гексену ППЕ такої взаємодії вивчалася на основі кластера з чотирьох силіціймісних тетраедрів (у рамках напівемпіричного методу AM1). У випадку етилену розглядалася його реакція з SiH_4, але з застосуванням набагато

більш серйозного наближення (неемпіричних методів Хартрі – Фока Ругана чи функціонала щільності на базі розширених валентно-розщеплених базисів з поляризаційними функціями, у тому числі і з урахуванням електронної кореляції). Показано, що реакційна здатність зв'язку Si–H у реакції з олефінами змінюється антибатно з її полярністю, як і тепловий ефект процесу. Утворення перехідного стану реакції гідросилилювання в розглянутих випадках супроводжується зменшенням заряду на переносному атомі водню. На підставі розрахунків методом динамічної координати реакції системи розширений кластер – гексен зроблений висновок про те, що основний внесок в активаційний бар'єр реакції вносить перенос атома водню, а перехідний стан має бірадикальну природу. Як і колись, напівемпіричний розрахунок істотно завищує енергію активації реакції. Цей недолік, хоча й у меншій мірі, належить і неемпіричним розрахункам, однак досить повний облік електронної кореляції дозволяє помітно знизити висоту бар'єра.

У ряді робіт [303, 312–315] проведений докладний квантово–хімічний аналіз особливостей протікання і механізмів взаємодії гідроксильованої поверхні кремнезему з такими полярними реагентами, як фтористий водень, спирти, феноли, амінокислоти. Хоча більшість цих сполук володіють типовими властивостями нуклеофілів, деякі з них, зокрема амінокислоти, можуть, у принципі, виступати в ролі електрофільних реагентів. Авторами цих робіт на основі розгляду відповідних перетинів ППЕ, отриманих у рамках напівемпіричних розрахунків, показано, що активаційні бар'єри реакцій згаданих сполук, що відповідають S_Ni–механізму, значно нижчі, ніж у випадку альтернативного S_Ei–механізму. Переважаючий нуклеофільний характер заміщення гідроксилів сілanольних груп при взаємодії з перерахованими реагентами пояснюється більш високою електроноакцепторною здатністю атома Si(OH) у порівнянні з атомами вуглецю в молекулах, що хемосорбуються. Разом з тим слід зазначити, що у випадку хемосорбції амінокислот висновок про переважний S_Ni–механізмі має потребу в підтвердженні результатами неемпіричних розрахунків.

Крім нуклеофільного заміщення поверхневих гідроксилів, методами квантової хімії розглядалися також S_Ni–реакції заміщення інших функціональних груп [303, 312, 316, 317]. До їхнього числа насамперед відносяться реакції парофазного гідролізу термінальних груп (переважно алкоксі– і галогенсилильних). Встановлено, що їхній гідроліз протікає з утворенням циклічних перехідних станів. Лімітуючою стадією реакції у всіх розглянутих випадках був перенос протона. Отримані енергії активації мали розумні значення. Зокрема, Еа гідролізу метоксісилильних груп близька до експериментальної величини [318], що з урахуванням принципових дефектів розрахунків активаційних бар'єрів методами MNDO/H і AM1 є скоріше виключенням, чим правилом. Показано, що розрахункові значення енергій активації реакцій гідролізу термінальних груп ≡SiX відчутно залежать від поляризованості зв'язку Si–X, електронодонорної здатності електронегативного атома групи X, зв'язаного з силіцієм, заряду на атомі Si і числа молекул води в околиці реакційного центру. Зростаюча гідратація термінальної групи, як випливає з розрахунків, сприяє стабілізації перехідного комплексу. При цьому, на думку авторів, зростають число каналів переносу протона і внесок його тунелювання в зниження активаційного бар'єру. Випливає, однак, відзначити, що утворення кластерів з молекул H_2O в зоні взаємодії гідролізованої групи з парами води сполучено зі зменшенням ентропії, а тому при оцінці ролі багатоцентрових комплексів у формуванні перехідних станів подібних реакцій важливо враховувати дестабілізуючу роль ентропійного фактора.

Окрему групу перетворень на поверхні кремнезему складають реакції термодеструкції його функціонального покриву. У вивченні цих реакцій важливу роль грають різні теоретичні підходи, що дозволяють у принципі виявити механізми перетворень у всіх їхніх деталях. Як приклад можна привести результати серії робіт [319–323], у яких механізми і маршрути реакцій термічної деструкції поверхневих структур ≡SiOR (R – різні вуглеводневі, альдегідні, карбоксильні й ін. групи) досліджені за допомогою теорії перехідного стану,

методів Райса – Рамспергера – Касселя – Маркуса (див. [324]) і динамічної координати реакції. Загальна особливість механізму більшості розглянутих реакцій, відповідно до розрахунків, полягає в переносі протона при формуванні сілanольних груп. При розкладанні метоксісилильних груп, що протікає з елімінуванням формальдегіду й утворенням груп ≡SiH, головну роль грає перенос атома водню чи гідриду–аніона.

Резюмуючи, відзначимо, що хоча на основі більш–менш строгих теоретичних методів можна одержати досить повну інформацію про реакційну здатність реактантів і механізмах перетворень на поверхні кремнезему, необхідні для цієї мети розрахунки дуже трудомісткі, вимагають наявності високопродуктивної обчислювальної техніки і відповідної кваліфікації дослідників у досить специфічній області хімії.

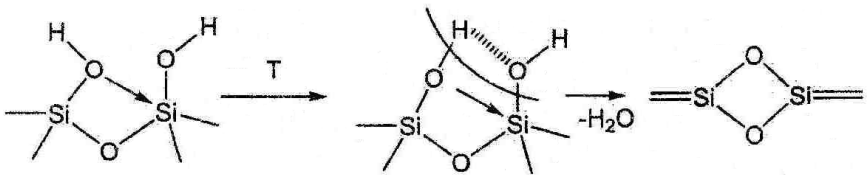
4.4. Класифікація хімічних реакцій на поверхні кремнезему

До хемосорбційних процесів, що протікають по механізму нуклеофільного заміщення функціональних груп при поверхневому атому силіцію (S_Ni–Si), варто віднести реакції, переважний внесок у формування активаційних бар'єрів яких вносить деформація тетраедричного оточення цього атома. До реакцій електрофільного заміщення протонів поверхневих сілanольних груп позитивно зарядженими радикалами різної природи доцільно віднести такі хімічні перетворення, енергії активації яких визначаються деформацією реакційного вузла молекули електрофілу. Реакції гетеролітичного розщеплення силоксанових зв'язків можна умовно розділити на два типи. У першому випадку визначальний внесок в активаційний бар'єр вносить деформація силіцій–кисневого тетраедра і його найближчого оточення (наприклад, взаємодія угруповань ≡Si–O–Si≡ із фтористим воднем), тоді як у другому бар'єр формується за рахунок одночасної деформації згаданого тетраедра і реакційного вузла молекули, що атакує, (взаємодія силоксанових зв'язків з галогенідами бору).

4.4.1. Процеси термічної деструкції гідроксильного покриву поверхні кремнезему

Специфічну групу реакцій складають процеси термічної деструкції функціонального, насамперед гідроксильного, покриву поверхні кремнезему, протікання яких сполучено зі значною деформацією її структури. Неважко помітити, що і термічне дегідроксилювання поверхні (ТДГП) SiO_2 можна віднести власне кажучи до одного зі способів її модифікування. Розглянемо особливості будови дегідроксильованої поверхні і можливі механізми ТДГП [295, 297, 325].

До сьогоднішнього часу сформувалося кілька різних точок зору на особливості протікання і механізми ТДГП. Вихідні положення, на яких базуються представлення різних дослідників, у концептуальному аспекті засновані на вимозі виконання правила Полінга [326] про стабільність лише тих модифікацій силікатів, що побудовані з силіцій–кисневих тетраедрів, зчленованих вершинами, чи ж на гіпотезі про можливість його порушення і зчленування тетраедрів ребрами чи гранями з утворенням напружених силоксанових містків [327, 326, 328]. Найбільш популярні підходи, відповідно до яких продуктами ТДГП будуть, при порушенні правила Полінга, напружені дисилоксанові містки (див. огляди [326, 328]). Реакція дегідроксилювання розглядалася автором роботи [329] як своєрідний процес нуклеофільного заміщення гідроксилу атомом кисню сусідньої сіланольної групи:

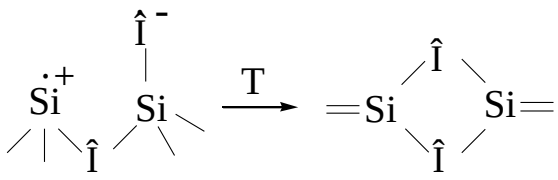


(3.47)

Механізм ТДГП (3.47) зв'язаний із представленнями про гідроксилювання практично всіх поверхневих атомів силіцію, які не можна визнати переконливими. Дійсно, як випливає з аналізу результатів дослідження топографії гідроксильного покриву кремнеземів [330] методом імпульсної ЯМР–спектроскопії на ядрах силіцію–29 високого розрішення у твердій фазі, далеко не всі атоми силіцію на поверхні несуть гідроксильні групи. Додаткові аргументи на користь нереальності такого механізму отримані в роботах [331–333], результати яких дозволяють зробити висновок про порівняно низьку концентрацію на поверхні SiO_2

віцинальних (сусідніх) гідроксилів, перетворення яких описуються схемою (3.47). З позицій деформаційної моделі цей механізм малоймовірний, оскільки його реалізація сполучена з одночасною деформацією двох силіцій–кисневих тетраедрів і, отже, дуже енергозатратна.

Обговорювалися й інші варіанти утворення ДСМ, засновані на гіпотезі про рекомбінацію радикальних [334] чи іонних [335] центрів, що виникають при деструкції гідроксильного покриву:

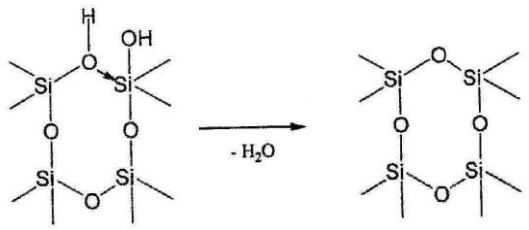


(3.48)

Можливість формування поверхневих структур, найбільш сприятливих для утворення ДСМ при високих температурах, зв'язана, на думку авторів [326], із процесами дифузії рухливих структурних елементів [334] чи грузлого плину кремнезему [335]. Найбільш парадоксальними представляються погляди дослідників, що припускали, що реакція дегідроксилювання з утворенням ДСМ у помітному ступені реалізований і при низьких температурах (350 – 500 К) [336], що з позицій деформаційної моделі енергетично вкрай невигідно. Саме мала імовірність реалізації дисоціативних механізмів ТДГП при низьких температурах служить, на думку авторів [327, 329], вагомим аргументом на користь схеми (3.47), справедливість якого усе–таки важко визнати унаслідок відсутності яких–небудь переконливих доказів самої можливості утворення ДСМ у м'яких умовах. Відзначимо, що такі мостикові структури, що є основними структурними ланками волокнистого W–кремнезему [336], повинні відрізнятися високою реакційною здатністю і слугувати центрами хемосорбції різних полярних сполук, що не знаходить експериментального підтвердження.

Альтернативний механізм ТДГП, відповідно до якого утвориться силоксанова поверхня без напружених ДСМ (тобто без порушення правила Полінга), запропонований у роботі [326]. Разом з тим важко не помітити, що реалізація подібних циклічних структур можлива лише при особливій

геометричній відповідності сусідніх фрагментів поверхні, що несуть сілонольні групи, і тому малоймовірна. Ця, явно не універсальна схема, мабуть, незастосовна у випадку пірогенного кремнезему, тому що не відповідає топографії його гідроксильного покриву [295, 330].



(3.49)

Дослідження впливу термообробки, а отже, і стану гідроксильного покриву, на значення енергій зв'язку остових 2s– і 2p–електронів атомів силіцію (E_{Si2s} і E_{Si2p}) показало істотну зміну E_{Si2s} і E_{Si2p} у процесі дегідроксилювання [337]. Зокрема , при переході від дегідратованого при 1020 К пірогенного кремнезему з відносно високим вмістом структурних гідроксилів до плавленому кварцу з низьким їхнім вмістом має місце помітне зменшення значень E_{Si2s} і E_{Si2p}. На основі результатів роботи [330], що вказують на перевагу в структурі пірогенного кремнезему мотивів кварцу і кристобаліту, і установленого факту менших значень енергій зв'язку остових електронів силіцію в кристалічних модифікаціях SiO_2 у порівнянні з плавленим кварцом [338] спостережений в [337] характер зміни E_{Si2s} і E_{Si2p} логічно зв'язати з ефектами ТДГП. Детальна інтерпретація залежності E_{Si2s} і E_{Si2p} від ступеня дегідроксилювання поверхні представлена в роботі [339]. Зі зіставлення розрахованих методом ССП Хα розсіяних хвиль значень хімічних зрушень E_{Si2s} і E_{Si2p} для моделей деструктурованої поверхні і відповідних значень для атомів силіцію в моделі із сілонольною групою випливає, що утворення мостикових дисилоксанових і тим більше трисилоксанових структур повинне супроводжуватися помітним зростанням E_{Si2s} і E_{Si2p}, що суперечить експериментальним даним [338]. Правильну тенденцію зміни обчислених енергій зв'язку остових електронів атомів силіцію внаслідок ТДГП відображає утворення іонних пар $\equiv Si^+$ і $\equiv SiO^-$.

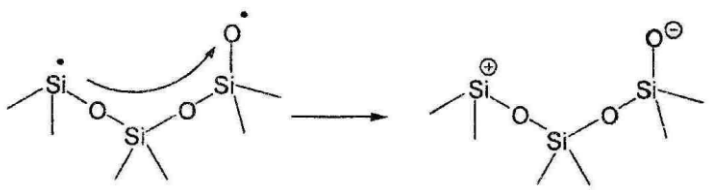
Експериментальні дані, що свідчать про дисоціативний і на кінцевій стадії гетеролітичний механізм ТДГП, були отримані в роботах [340, 341] методом десорбційно–польової мас–спектрометрії. Коли температури польового емітера, на поверхні якого знаходився пірогенний кремнезем, перевищували 920 К, у мас–спектрах з'являлася лінія іонів OH^+ (17 а.о.м.) [340] зростаючої з температурою інтенсивності, обумовлена деструкцією груп ≡SiOH. У випадку інверсії електричного полю в тому ж температурному інтервалі реєструються іони OH^- [341], лінія яких відсутня у фоновому спектрі. Отже, у режиму десорбції як катіонів, так і аніонів установлений відрив термінальних гідроксильних груп кремнезему при високих температурах за рахунок гомолітичного розриву зв'язків Si–OH з утворенням поверхневих радикалів ≡Si˙[340]:

$$\equiv Si - OH \rightarrow Si^{\cdot} + OH^{\cdot} \qquad (3.50)$$

Утворення води при високотемпературному дегідроксилюванні поверхні кремнезему можна зв'язати з протіканням реакції мігруючих радикалів $OH^{\cdot}$ із сіланольними групами

$$\equiv SiOH + OH^{\cdot} \rightarrow \equiv SiO^{\cdot} + H_2O \qquad (3.51)$$

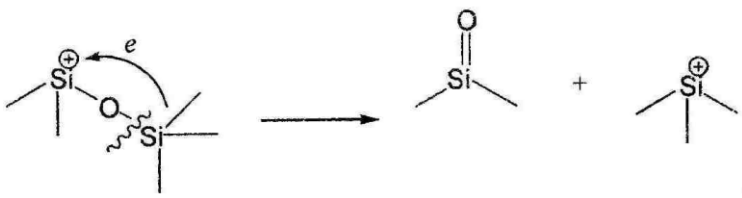
Звичайно концентрація радикальних центрів на поверхні кремнезему невелика [327]. Відповідно до результатів роботи [342], реєстрація радикальних центрів можлива лише у випадку швидкого охолодження прожарених зразків рідким азотом, що свідчить про високу реакційну здатність таких центрів. Рекомбінація радикальних центрів поверхні, у тому числі досить віддалених один від одного, розглядалася в [341] на основі механізму, альтернативного схемі (3.48), що припускає перенос електронів від радикалів ≡Si˙ з низьким іонізаційним потенціалом до радикалів ≡SiO˙ з високою спорідненістю до електрона, стимульована тепловими коливаннями гратки:



(3.52)

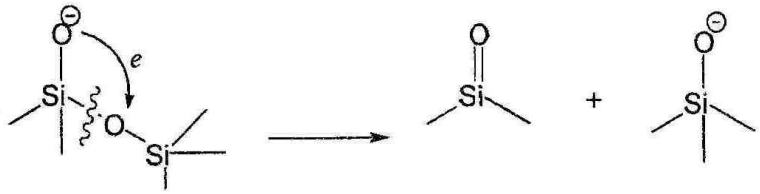
Безпосередні розрахунки методом MNDO енергетики деструкції гідроксильного покриву SiO_2 з елімінуванням води підтвердили перевагу схем ТДГП (3.50) – (3.52) у порівнянні з (3.47), (3.48), що припускають формування ДСМ. На основі представлень про утворення в процесі ТДГП поверхневих іонних пар $\equiv Si^+$ і $\equiv SiO^-$ знаходить природне пояснення поводження дублета 888 і 908 $см^{-1}$ у ІЧ–спектрі прожареного кремнезему, приписуваного авторами [343] коливанням Si–O в несиметричних дисилоксанових містках, при адсорбції полярних сполук і ізотопному обміні $^{16}O–^{18}O$ [343, 344]. Існування іонних центрів $\equiv Si^+$ і $\equiv SiO^-$ виявлено при аналізі спектрів комбінаційного розсіювання зразків кварцового скла, підданого високотемпературній обробці [345]. З поверхневими групами $\equiv Si^+$ автори роботи [346] зв'язували полімеризацію олефінів по механізму карбонієвого іона на поверхні, утвореної в результаті дроблення плавленого кварцу, а також хемосорбцію спиртів. Таким чином, на підставі проведеного аналізу можна думати, що початкові стадії ТДГП кремнезему, що не супроводжуються глибокою деструкцією і значним зниженням концентрації ізольованих сіланольних груп, протікають по механізмах, які відображають схемами (3.50) – (3.52).

Наслідком глибокого дегідроксилювання SiO_2, супроводжуваного різким зменшенням інтенсивності смуги ν_{OH} у ІЧ–спектрі і зростаючою гідрофобністю поверхні, що набуває, мабуть, силоксановий характер, повинне бути зникнення доволі реакційноздатних цвіттер–іонних структур. Тут доречно підкреслити, що процеси термічного дегідроксилювання поверхні кремнезему протікають у таммановській області, що створює широкі можливості структурних перебудов. Шляхи перебудови дефектних структур можна оцінити на основі результатів квантово–хімічних розрахунків електронної будови різних моделей таких структур, представлених у роботах [339, 341, 347]. Зокрема, у кластерній моделі центра $\equiv Si^+$ значно зміцнюються найближчі до дефекту зв'язки $Si^+–O$ і, навпаки, послабляються вилучені зв'язки Si–O (Si^+), що робить ймовірною термічну дисоціацію однієї з ослаблених зв'язків по схемі [347]:



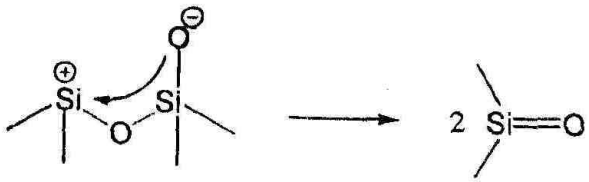
(3.53)

У цьому випадку внаслідок високої електронегативності позитивно зарядженого угруповання і порівняно низького потенціалу іонізації що утвориться вільнорадикального центру ≡Si˙ варто очікувати перенос електрона і переміщення дефекту через один силоксановий зв'язок. Аналогічно в моделі аніонного центра ≡SiO⁻, згідно розрахунковим даном [347], зміцнюється зв'язок ≡Si–O⁻ і значно розпушується зв'язок (Si)O–Si(O⁻), що може бути доказом можливості його гемолітичного розриву:



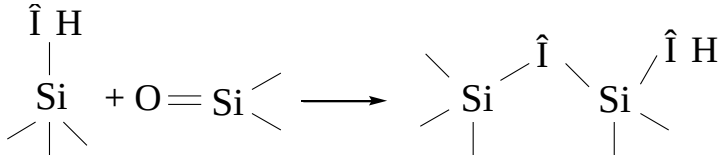
(3.54)

Схеми (3.53) і (3.54) пояснюють, по суті, шляхи міграції заряджених дефектів у поверхневому шарі кремнезему, стимульованого тепловими коливаннями. Інший варіант перетворення можливий для структури, що відповідає локалізації таких дефектів при двох сусідніх атомів силіцію. Відповідно до результатів роботи [347] дисоціація такої структури за схемою

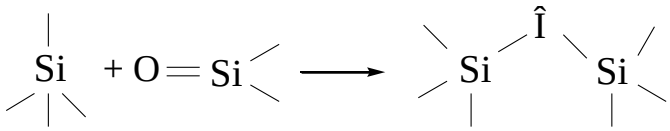


(3.55)

вимагає порівняно невисоких витрат енергії (~ 130–200 кДж/моль). Залишається розглянути питання про перетворення утвореної по схемах (3.5) – (3.57) сіланонної групи, яка у силу того, що зв'язана з граткою лише двома зв'язками, повинна відрізнятися високою рухливістю. Взаємодія цієї групи з недефектними фрагментами поверхні супроводжується усуненням дефектів:



(3.56)



(3.57)

Такі перетворення, як випливає з аналізу результатів роботи [347], повинні протікати з помітним тепловим ефектом практично безактиваційно, що пояснює складність ідентифікації груп =Si=O на поверхні SiO_2.

На закінчення можна констатувати, що представлення про стереохімію перехідних станів і деформаційну природу активаційних бар'єрів складають надійну основу для аналізу і пророкування реакційної здатності різних сполук і поверхневих функціональних груп і маршрутів реакцій на поверхні кремнезему й у принципі застосовані для опису хімічних перетворень у поверхневому шарі інших твердих речовин з іонним характером зв'язку. Додаткові можливості розрахунку енергій активації гетеролітичних реакцій на поверхні дає використання удосконаленого варіанта деформаційної моделі формування потенційних бар'єрів, у рамках якого можливі досить точні їхні оцінки, особливо в межах реакційних серій.

4.5. Хімічні реакції в поверхневому шарі кремнезему

Хімічне модифікування, як відомо, є найважливішим засобом зміни природи поверхневого шару дисперсних кремнеземів і служить основним методом одержання широкого різноманіття матеріалів із заданими властивостями поверхні. Сутність хімічного модифікування полягає в цілеспрямованій варіації будови і складу функціонального покриву поверхні шляхом уведення вихідних функціональних груп у хімічні реакції з різними реагентами (модифікаторами). До сьогоднішнього часу реалізовано безліч реакцій у поверхневому шарі SiO_2 (переважно заміщення одних функціональних груп чи їхніх фрагментів іншими) і накопичений великий експериментальний матеріал, що стосується закономірностей протікання хімічних процесів у тих чи інших умовах і

властивостей отриманого функціонального покриву. Узагальненню цього матеріалу, необхідного для створення наукових основ хімічного модифікування поверхні дисперсних кремнеземів, присвячено чимало монографій (див., наприклад, [232, 327, 133, 304, 299, 348, 349, 238, 350]), у яких акцентувалася увага на конкретних наукових чи прикладних аспектах цієї проблематики. Автори даної роботи бачать свою задачу в аналізі найбільш ілюстративних результатів досліджень хімічних перетворень на поверхні SiO_2 з позицій реакційної здатності поверхневих функціональних груп і молекул модифікаторів, будови перехідних комплексів, механізмів і маршрутів реакцій.

По типах перетворень поверхневих структур кремнезему при хімічних взаємодіях розрізняють реакції заміщення їхніх рухливих елементів, приєднання по силоксанових зв'язках (з їхнім наступним розщепленням) і деструкції (з елімінуванням летких продуктів). Саме в такій послідовності і розглядаються відповідні групи реакцій.

4.5.1. Реакції заміщення поверхневих функціональних груп

Як відомо, реакції на поверхні кремнезему протікають в областях зі значним альтернуванням заряду по гетеролітичних механізмах. З піонерської роботи А.В. Кисельова [351] склалося представлення про структурні гідроксили як про основні функціональні групи поверхні диоксиду силіцію. З їхньою участю реалізована переважна більшість описаних у літературі хімічних перетворень у поверхневому шарі кремнезему. З цієї причини існуюча класифікація гетеролітичних реакцій на поверхні SiO_2 [304, 352], розглядаючи перетворення функціонального покриву, оперує переважно з заміщеннями протонів полярних груп ≡Si–OH чи ж самі гідроксили. Нижче будуть розглянуті різні типи реакцій у залежності від механізму їхнього протікання. Як початковий об'єкт дослідження природно вибрати саму численну групу – сімейство S_Ei–реакцій електрофільного заміщення протонів поверхневих сіланольних груп.

4.5.2. Реакції електрофільного заміщення

Електрофільні реагенти, здатні взаємодіяти із силанольними групами поверхні кремнезему, містять, як правило, полівалентний атом з порівняно невисокою електронегативністю, з яким зв'язані один чи кілька інших атомів зі значно більшою ЕН. На цьому полівалентному атомі локалізований значний позитивний заряд, що визначає його підвищену спорідненість до електрона, тобто електрофільність. Іншими словами, молекули згаданих реагентів можна розглядати як льюїсівські кислоти. До їхнього числа відносяться молекули галоген–, псевдогалоген–, аміно– і алкоксізаміщених алкілсіланів, галогенідів бору, алюмінію, олова, фосфору, оксогалогенідів ряду елементів IV–VI груп і ін. Особливо докладно досліджена взаємодія силанольних груп з метилхлорсіланами, що дає підставу почати огляд вивчених S_Ei–реакцій у поверхневому шарі SiO_2 з хемосорбції цих сполук.

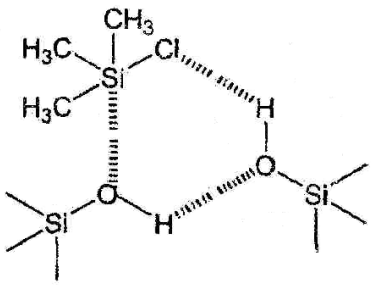
4.5.3. Взаємодія силанольних груп поверхні кремнезему з метилхлорсіланами $Cl_nSi(CH_3)_{4-n}$ (n = 1 – 4)

Підвищена увага дослідників до вивчення хемосорбції алкілхлорсіланів визначалася практичною значимістю гідрофобізації поверхні оксидних матеріалів [353] і, насамперед , дисперсних кремнеземів. Із гідрофобізуючих агентів цього класу з однією активною якірною групою варто виділити триметилхлорсілан, що забезпечує одностадійне формування однорідного, хімічно стійкого гідрофобного покриву. Триметилсилілювана поверхня SiO_2, поряд з її очевидної гідрофобністю, характеризується зниженою адсорбцією не тільки молекул полярних сполук, але і вуглеводнів, азоту, а також атомів криптону [354 – 356]. Пояснення цих фактів, віднесене авторами робіт [354, 355] на рахунок ослаблення дисперсійної взаємодії молекул адсорбата з модифікованою поверхнею (унаслідок видалення щеплених груп від силіцій–кисневого каркаса), виділяє лише один і, на нашу думку, другорядний фактор впливу будови функціонального покриву на адсорбцію різнихсполук. Набагато більш детальний аналіз зміни адсорбційних властивостей кремнезему в міру заміщення поверхневих гідроксильних груп на триметилсилільні, а також природи гідрофобного ефекту представлений у роботі

[357]. Різні аспекти цієї проблематики були докладно розглянуті в одній з попередніх глав, а в даному розділі доцільно зосередитися на особливостях взаємодії гідратного і гідроксильного покриву з молекулами алкілхлорсіланів, зокрема триметилхлорсілану (ТМХС).

Встановлено, що кінетика, а нерідко і повнота протікання реакції сілanольних груп із ТМХС істотно залежать від стану гідратного покриву кремнезему, точніше від ступеня його дегідратації. Ця залежність представляється зовсім звичайною, з огляду на гідролітичну нестійкість алкілхлорсіланів [358]. Різна реакційна здатність молекул H_2O і поверхневих гідроксилів при взаємодії з ТМХС, здавалося б, могла стати джерелом корисної інформації для диференціації структурної і сорбованої води. Разом з тим у ряді ранніх і більш пізніх робіт представників школи А.В. Кисельова (див., наприклад, [359, 360], а також огляди [361, 362]), виходячи з ІЧ–спектроскопічних даних і на основі інтуїтивних представлень про можливість повної дегідратації поверхні кремнезему в умовах його вакуумування при кімнатній температурі, зроблена необґрунтована спроба диференціювати по реакційній здатності ізольовані і зв'язані структурні ОН–групи. Зокрема, у роботах [359, 360] ізольованим і Н–зв’язаним поверхневим гідроксилам аеросилу, дегідратованого при 500 К, приписувалася істотно різна хімічна активність у низькотемпературній реакції з парами ТМХС (при ~ 330 К). При цьому передбачалося, що ізольовані сілanольні групи більш реакційноздатні, про що нібито свідчать зменшення інтенсивності смуги валентних ≡SiO–H–коливань у 3750 $см^{-1}$ і незмінність поглинання в області 3500 – 3600 $см^{-1}$, що відповідає, на думку авторів, коливанням зв'язаних ОН–груп. У випадку справедливості такої інтерпретації спектральних даних випливало очікувати відчутного силілювання поверхні дегідратованого при 1020 К аеросилу (що містить винятково ізольовані структурні гідроксили [332, 327, 133, 304, 295, 361]) при дуже помірних температурах контакту з парами ТМХС, що явно суперечить результатам робіт [363, 364].

Тому логічно припустити, що в цих умовах взаємодія ТМХС із необуреними сілanольними групами забезпечується впливом залишкових молекул води, що міцно утримуються поверхнею SiO_2 і при більш високих температурах попередньої підготовки зразків (див. огляди [304, 295]). Існують докази, що широка смуга поглинання в діапазоні 3500 – 3600 $см^{-1}$ відповідає валентним коливанням зв'язку О–Н молекул міцно зв'язаної води [304, 295, 365, 366]. У той же час представлення про низьку реакційну здатність так званих “зв’язаних” гідроксилів не витримують критики, оскільки водневі зв'язки між ними не лінійні, а кутові і тому не можуть бути настільки міцними, щоб перешкодити хімічним взаємодіям, тим більше при підвищених температурах. Для порівняння відзначимо, що дуже міцні водневі зв'язки в плавиковій кислоті не роблять інгібуючого впливу на процеси розчинення кремнезему. Сумніву в справедливості згаданих представлень підкріплюються і результатами роботи [367], у якій вивчалася хемосорбція поверхнею частково дегідратованих (при 400 К) пористих зразків SiO_2 пар ТМХС при 500 К. В умовах підвищеної температури проведення процесу більш реакційноздатними виявилися “зв’язані гідроксили”, про що свідчило першочергове зникнення з ІЧ–спектрів зразків смуги 3550 $см^{-1}$, що відповідає, на думку авторів, поглинанню найбільш активних обурених ОН–груп. На їхній погляд, елементарний акт хемосорбції ТМХС протікає з утворенням шестицентрового перехідного комплексу, сформованого з двох воднево–зв’язаних сілanольних груп і молекули цьої сполуки:



(3.58)

Можливість реалізації такої структури згаданого комплексу в загальному випадку викликає сумнів. Вона припустима лиш в особливих випадках локалізації близько розташованих гідроксилів на протилежних стінках вузьких пір чи на

контактуючих глобулах SiO_2, тоді як за участю більш типових віцинальних сіланольних чи сіландіольних груп з розумінь геометрії розташування найближчих сусідів подібних комплексів повинна відповідати істотно перекручена і тому важко реалізована структура.

Дослідження авторів ряду робіт (див. [304, 364, 368, 369]) переконливо показали, що дегідратування (при температурах, що перевищують 700 К) кремнеземи при кімнатній температурі практично не хемосорбують ТМХС. Умовою помітного протікання процесу буде підвищення температури реакції до 520–700 К [133, 304, 364, 368]. У той же час у присутності сорбированої води ізольовані гідроксили і при кімнатній температурі здатні взаємодіяти з цим модифікатором [304, 364]. Детальне вивчення впливу стану гідратного покриву поверхні пірогенного кремнезему на хемосорбцію ТМХС проведено в роботі [363]. На основі аналізу кінетичних даних визначена енергія активації реакції ізольованих гідроксилів із ТМХС, що, як уже згадувалося в попередній главі, складає 159 кДж на один моль привитих триметилсилільних (ТМС) груп. Дуже наочна залежність концентрації цих груп ($a_{ТМС}$) від температури попередньої підготовки зразків аеросилу в термінах інтенсивності поглинання в області С–Н–коливань і $a_{ТМС}$ ілюструє графічний матеріал (рис. 3.14 і рис. 3.15), представлений авторами [364]. Як випливає з мал. 3.14, вміст ТМС груп, закріплених при кімнатній температурі, змінюється антибатно температурі вакуумування Т аеросилу (тобто симбатно ступені гідратації поверхні). Характерна риса впливу режиму попередньої термовакуумної обробки зразків на хемосорбцію ТМХС в умовах інтенсивної взаємодії (при 600 К) виявляється в екстремальному характері залежності $a_{ТМС}$ – Т з максимумом в області ~ 420 К (мал. 3.15). При цьому максимальна величина $a_{ТМС}$ приблизно вдвічі перевищує її значення для практично цілком дегідратованого кремнезему (при 920 К). Зростання $a_{ТМС}$ у процесі порівняно тривалої низькотемпературної термовакуумної обробки зразків і наступної більш динамічної хемосорбції ТМХС при 600 К дозволяє припустити дуже уповільнене дегідроксилювання поверхні в цих умовах. З цього можна

зробити висновок, що концентрація близько розташованих (сусідніх) структурних гідроксилів на поверхні дегідратованого при ~ 420 К аеросилу в умовах хемосорбції ТМХС близька до вмісту ізольованих ОН–груп. При більш високих температурах вакуумування зразків аеросилу вміст сусідніх гідроксильних груп, судячи з величини a_{TMC} практично лінійно зменшується в міру росту температури.

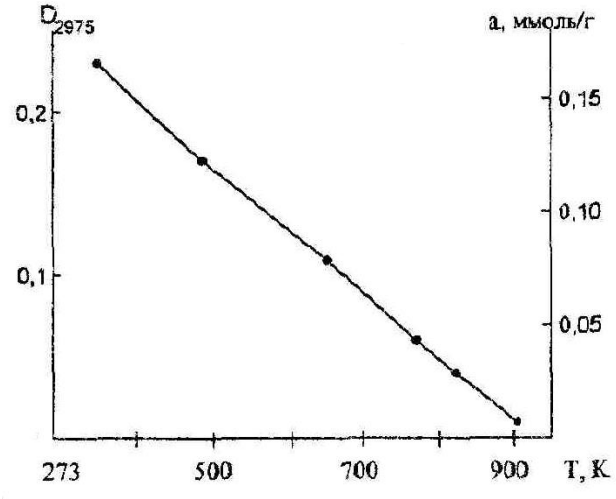


Рис. 3.14. Вплив температури попереднього вакуумування кремнезему на хемосорбцію ТМХС при кімнатній температурі [364]

Механізм S_Ei–реакції силанольних груп дегідратованої поверхні кремнезему з ТМХС, що звичайно представляють схемою

$$\equiv SiOH + ClSi(CH_3)_3 \rightarrow \equiv SiOSi(CH_3)_3 + HCl \qquad (3.59)$$

можна вважати твердо встановленим. Разом з тим представлення про механізм хемосорбції ТМХС у присутності води в поверхневому шарі SiO_2 далеко не настільки однозначні. Приміром, автори роботи [370] узагалі заперечували вплив залишкової вологи на протікання реакції силілювання поверхні кремнезему хлорсіланами. Усе–таки більшість дослідників визнавали істотну її роль у хемосорбції ТМХС і думали, що реакція протікає з утворенням шестицентрових комплексів різної будови, до складу яких входить молекула H_2O чи HCl (див., наприклад, [304]). Зупинимося докладніше на природі впливу залишкової води на процес силілювання поверхні кремнезему за допомогою ТМХС.

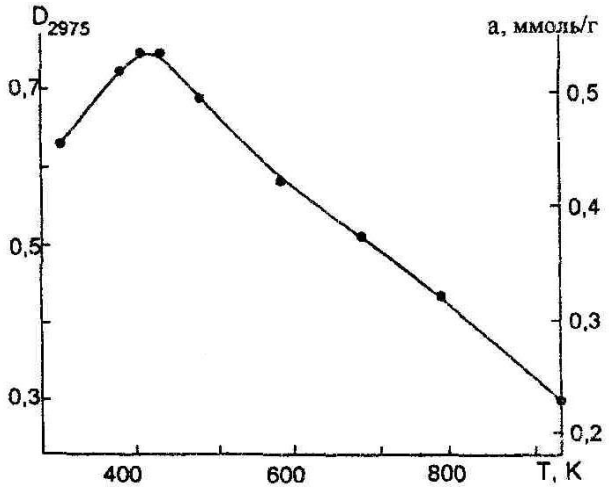


Рис. 3.15. Вплив температури попереднього вакуумування кремнезему на хемосорбцію ТМХС при 590 К [364]

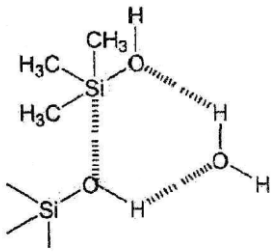
У силу гідролітичної нестійкості молекули ТМХС при контакті з молекулами H_2O піддаються гідролізу з утворенням триметилсіланола і HCl:

$$(CH_3)_3SiCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3SiOH + HCl \qquad (3.60)$$

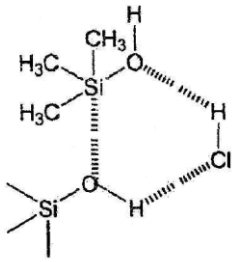
Хоча триметилсіланол і не володіє більшою хімічною активністю, чим ТМХС [304], можна припускати, що він більш схильний до утворення циклічних перехідних комплексів, що визначають протікання реакції силілювання поверхні кремнезему. Дійсно, згідно з розрахунковими даними для рівноважної структури (МО ЛКАО ССП, базис ОСТ 3–21G) молекули триметилсіланола заряд на атомі силіцію (Z_{Si}) на 8,7 % перевищує Z_{Si} у молекулі ТМХС, а відношення негативних зарядів складає $Z_O/Z_{Cl} \approx 1{,}57$. Тому логічно думати, що силілювання частково гідратованої поверхні буде протікати з утворенням шестицентрових комплексів, що включають молекули $(CH_3)_3SiOH$ і H_2O (див. 3.61).

З урахуванням кількісних даних [366], що свідчать про присутність на поверхні вакуумуваного при 470 К кремнезему води в кількості дві молекули H_2O на сіланольну групу (за даними Л.Т. Журавльова [371, 372] у кількості моношару), така схема застосовна для опису реакції на поверхні зразків, підготовлених при помірних температурах. Природно очікувати, що в міру дегідратації в зв'язку зі зменшенням вмісту води механізм перетворення буде змінюватися. Можна припустити, що в умовах наростаючого дефіциту води значну роль може грати

хлористий водень, що виділяється [304]. Таке припущення підтверджується виявленим у [373] фактом каталітичного впливу хлористого водню на низькотемпературну конденсацію сіланолів. У цьому випадку шестицентрові комплекси будуть включати молекули HCl, як це показано на 3.62.



(3.61)



(3.62)

Слід зазначити, що ця схема висувалася в [304] у якості основної у випадку силілювання гідратованої поверхні. З цим, однак, важко погодитися, особливо якщо оцінити можливу міцність водневих зв'язків, утворених молекулами H_2O і HCl у реакційних комплексах. З огляду на переважно електростатичну природу H–зв'язку, досить зіставити заряди на атомах цих сполук. За даними неемпіричних розрахунків методом молекулярних орбіталей (базис ОСТ 3–21G) $Z_O/Z_{Cl} \approx 3{,}50$, $Z_H(H_2O)/Z_H(HCl) \approx 1{,}75$, що свідчить про перевагу структури комплексу, що містить молекулу води. На поверхні зразків кремнезему, дегідратованих при температурах ~ 700 К, джерелом води можуть бути процеси конденсації сусідніх, у тому числі гемінальних гідроксилів [295, 374]. Більш тверда попередня термообробка зразків неухильно підвищує роль звичайного S_Ei–механізму реакції сіланольних груп із ТМХС, що стає домінуючим у міру подальшого дегідроксилювання.

Залишається відзначити, що на гідратованій поверхні SiO_2 можливе утворення молекул гексаметилдисилоксану внаслідок конденсації молекул триметилсіланолу. Маючи більш низьку реакційну здатність, вони все ж таки здатні в присутності хлористого водню при порівняно низьких температурах взаємодіяти з сіланольними групами, утворюючи шестицентрові комплекси з

участю молекул H_2O [375, 376]. Аномально швидка S_Ni–реакція заміщення структурних гідроксилів атомами хлору молекул ТМХС, постульована в роботі [36], хоча і може призводити до утворення хлорсилільних груп, ідентифікованих авторами, представляється нереалістичною. Швидше за все джерелами цих груп є гемінальні гідроксили [37] і структури з видовженими силоксановими зв'язками, утворюваних згідно [295, 374] внаслідок термічної деструкції віцинальних сіланольних, а також сусідніх сіландіольних груп.

Решта хлорсіланів $Cl_nSi(CH_3)_{4-n}$ (n = 2 – 4) на відміну від ТМХС є поліфункціональні. Крім того, що вони містять 2–4 активні якірні групи, заміщення метильних груп на атоми хлору з високою ЕН призводить до суттєвого зростання позитивного заряду на атомі Si у молекулах $Cl_nSi(CH_3)_{4-n}$ у міру збільшення n і зниження енергії нижчої вакантної молекулярної орбіталі, тобто до підвищення електроноакцепторної здатності (електрофільного) силіцію [295]. Ще одним наслідком такого заміщення буде зростання поляризованості електронних оболонок молекул хлорсіланів. Все це має сприяти наростаючому підвищенню реакційної здатності цих сполук у реакціях електрофільного заміщення протонів сіланольних груп. Як вже зазначалося в попередньому розділі, найбільш наочним проявом симбатної зміни числа атомів хлору і реакційної здатності хлорсіланів служить відповідне зменшення енергії деформації структури цих молекул, апроксимуючої активаційний бар'єр їх взаємодії зі структурними гідроксилами поверхні кремнезему.

Наявність декількох якірних груп у молекулах хлорсіланів з $n \geq 2$ обумовлює формування більш різноманітного функціонального покриву при модифікуванні, особливо гідратованої поверхні SiO_2. Слід також зазначити, що використання молекул поліфункціональних модифікаторів, у тому числі і метилхлорсіланів, в якості структурних зондів створює додаткові можливості для деталізації будови поверхневого шару кремнезему, зокрема топографії його гідроксильного покриву. Така деталізація дозволяє встановити стехіометрію взаємодії молекул метилхлорсіланів зі структурними гідроксильними групами,

особливості якої були предметом оживленої полеміки в науковій літературі, що робить доцільним їхній детальний аналіз.

Згадана стехіометрія визначається числом *f* якірних груп молекули поліхлорсілану, здатних прореагувати з поверхневими ОН–групами [133]. У випадку метилхлорсіланів $Cl_nSi(CH_3)_{4-n}$ (n = 1 – 4) припустимі значення *f* завідомо обмежені нерівністю $1 \leq f \leq 4$. Предсказати із загальних міркувань можливу величину *f* у реакції електрофільного заміщення можна в двох випадках: $f = 1$ при $n = 1$ $f < 4$ при $n = 4$. При числі атомів хлору $2 \leq n \leq 4$ значення *f* важко заздалегідь оцінити, оскільки воно залежить від ряду факторів, насамперед від стану гідратного покриву поверхні SiO_2. Разом з тим зростаючі можливості комп'ютерного моделювання поверхневого шару аморфних твердих тіл дають підстави очікувати істотного прогресу у вірогідності таких оцінок, хоча останнє слово у визначенні *f* у кожному конкретному випадку належить експерименту.

Звичайно, що число зв'язків Si–Cl у молекулах поліхлорсіланів, що можуть вступати в реакції обміну з гідроксильним покривом поверхні дегідратованих зразків, залежить від його топографії. Попередня підготовка зразків кремнезему при високих температурах (≥ 700 К) залишає на його поверхні переважно ізольовані сілонольні групи [232, 327, 133, 304, 295]. У випадку аеросилу середня відстань між найближчими ОН–групами складає 0,6–0,7 нм [304]. З урахуванням цього на підставі даних елементного аналізу в роботах [377 – 379] зроблений висновок про монодентатному закріпленні сіланів $Cl_nSi(CH_3)_{4-n}$ (n = 2 – 4) на дегідратованій поверхні пірогенного кремнезему, незалежно від числа атомів хлору в молекулі модифікатора:

$$\equiv SiOH + Cl_nSi(CH_3)_{4-n} \rightarrow \equiv SiOSi(CH_3)_{4-n}Cl_{n-1} + HCl \qquad (3.63)$$

Обчислені по кінетичними даними (див. [304]) енергії активації вивчених S_Ei–реакцій змінювалися антибатно кількості атомів хлору. Показано, що для всіх сіланів спостерігався перший порядок реакції по модифікаторі. Переважно монофункціональна взаємодія хлорсіланів (тобто фактор $f = 1$) з поверхневими гідроксильними групами силікагелю Fisher S–157, дегідратованого при 470 К (і,

отже, що містить визначену кількість сорбованої води), встановлено авторами [380, 381] на основі аналізу крос–поляризаційних спектрів ЯМР ^{29}Si. Разом з тим у роботах [382 – 384], також виконаних методом твердотілової ЯМР спектроскопії на ядрах ^{29}Si, для поверхні кремнезему, підготовленої в близьких умовах і модифікованої алкілтрихлорсіланами, цьому фактору приписувалося інше значення $f \leq 2$. Полідентатна іммобілізація хлорсіланів допускалася й у багатьох ранніх дослідженнях їхньої хемосорбції на кремнеземах, підготовлених, як правило, при низьких і помірних температурах (див., наприклад, [232]). Усе–таки більшість дослідників припускають, що трьохцентрове закріплення хлорсіланів з n = 3 – 4 не реалізується без зшивки сусідніх привитих груп за допомогою залишкової води [133] (тобто свідомо фактор f, як число зв'язків молекули модифікатора з поверхнею, не перевищує двох). Невизначеність представлень про будову продуктів хемосорбції метилхлорсіланів поверхнею кремнеземів стимулювала систематичне дослідження методом ЯМР ^{29}Si поверхневих сполук, що утворяться при взаємодії заміщених сіланів ряду $Cl_nSi(CH_3)_{4-n}$ (n = 1 – 3) з дегідратованою (при 1020 К) поверхнею аеросилу, а також особливостей гідролізу й алкоголізу щеплених груп, почате авторами роботи [385]. Враховуючи переконливість аргументації основних висновків роботи, зупинимося докладніше на її аналізі.

У спектрі ЯМР ^{29}Si зразка аеросилу, модифікованого ТМХС, спостерігалися два сигнали (рис. 3.16, а): низькопольовий при 14,6 м.д. і високопольовий в інтервалі від –90 до –120 м.д. За перший з них відповідають привиті групи – $OSiMe_3$ (Me = CH_3), тоді як широкий високопольовий сигнал визначається скелетними ядрами силіцію. Характерно, що інтенсивність сигналу в області хімічних зрушень від –90 до –100 м.д., що належить у випадку гідроксильованій поверхні ядрам силіцію в структурах ≡SiOH і =$Si(OH)_2$, після хемосорбції метилхлорсіланів (мал. 7.3) практично не зазнає відчутних змін. Тим часом відомо, що в умовах модифікування (90 хв., 350 – 410 К), використаних у [385], відбувається повне заміщення протонів структурних ОН–груп поверхні аеросилу

(ілюстроване зникненням смуги валентних O–H–коливань у ІЧ–спектрі зразків) [304]. За даними роботи [386] взаємодія ТМХС із поверхневими сіландіольними групами приводить до утворення груп $(–O)_2Si(Cl)OSiMe_3$, що, очевидно, відповідальні за сигнал в області від –90 до –100 м.д. Аргументом на користь цього може бути значення хімічного зрушення груп $(–O)_3SiCl$, рівне –98,7 м.д. [387]. У випадку реакцій диметилдихлорсілану (ДМДХС) і метилтрихлорсілану (МТХС) із сіландіольними групами також можливо, якщо судити по спектрах ЯМР ^{29}Si (рис. 3.16, б, в), утворення аналогічних структур $(–O)_2Si(Cl)OSiMe_2Cl$ (б) і $(–O)_2Si(Cl)OSiMeCl_2$ (в).

У спектрі аеросилу, хемосорбуючого ДМДХС, спостерігалися два сигнали від привитих груп (рис. 3.16, б). З урахуванням відомих значень хімічних зрушень на ядрах силіцію–29 у силіційорганічних сполуках [387] і додаткового зрушення на ~ 7 м.д. у випадку їхнього закріплення на поверхні SiO_2 [380] сигнали, що спостерігаються, при 9,5 і –14,6 м.д. логічно віднести до поверхневих структур $–OSiMe_2Cl$ і $(–O)_2SiMe_2$ відповідно. Аналогічне віднесення цих сигналів для модифікованих зразків частково дегідратованого силікагелю Fisher S–157 дано в [380, 381]. На підставі даних про середні відстані між найближчими поверхневими гідроксилами і їх порівняно рівномірному розподілі на поверхні пірогенного кремнезему [384] можна припускати, що продукти двохточкової хемосорбції ДМДХС являють собою відносно слабо напружені циклічні структури (рис. 3.16, б), утворені чотирма тетраедрами (трьома SiO_4 і одним SiO_2C_2). Слід зазначити, що наслідок низькотемпературної попередньої підготовки зразків силікагелю (тобто присутність залишкової води) виявляється в наявності в спектрі ЯМР ^{29}Si сигналу в області від –4 до –5 м.д. від груп $–OSiMe_2(OH)$, відсутнього в спектрі модифікованого ДМДХС зразка аеросилу (рис. 3.16, б) і обумовленого гідролізом зв'язків ≡Si–Cl [380].

При переході від ДМДХС до метилхлорсілану з великим числом атомів хлору очікувати більшої різноманітності поверхневих сполук, що утворяться при хемосорбції МТХС на поверхні аеросилу, логічно лише в присутності в реакційній

суміші, щонайменше, слідів води. При їх відсутності структура згаданих сполук не буде, очевидно, відрізнятися від описаної в попередньому випадку. Дійсно, у спектрі ЯМР дегідратованого аеросилу, модифікованого МТХС, зареєстровані сигнали лише двох типів при –14,0 і –40,3 м.д., що відповідають привитим групам $–OSiMeCl_2$ і $(–O)_2SiMeCl$ відповідно (мал. 3.16, в). Відзначимо, що для обох поверхонь (модифікованих ДМДХС і МТХС) інтенсивності сигналів від ядер силіцію в циклічних структурах набагато нижчі, ніж сигналів від ядер Si у диметилхлор– і метилдихлорсилільних групах.

Слабка залежність відношення інтенсивностей сигналів при 9,5 і –14,6 м.д., а також при –14,0 і –40,3 м.д. від часу переносу поляризації вказує на переважно монодентатне закріплення молекул ДМДХС і МТХС на гідроксильованій поверхні пірогенного кремнезему. Ці результати не співпадають з висновками авторів [370] про значний вміст на поверхні аеросилу бідентатно зв'язаних поліфункціональних хлорсіланів.

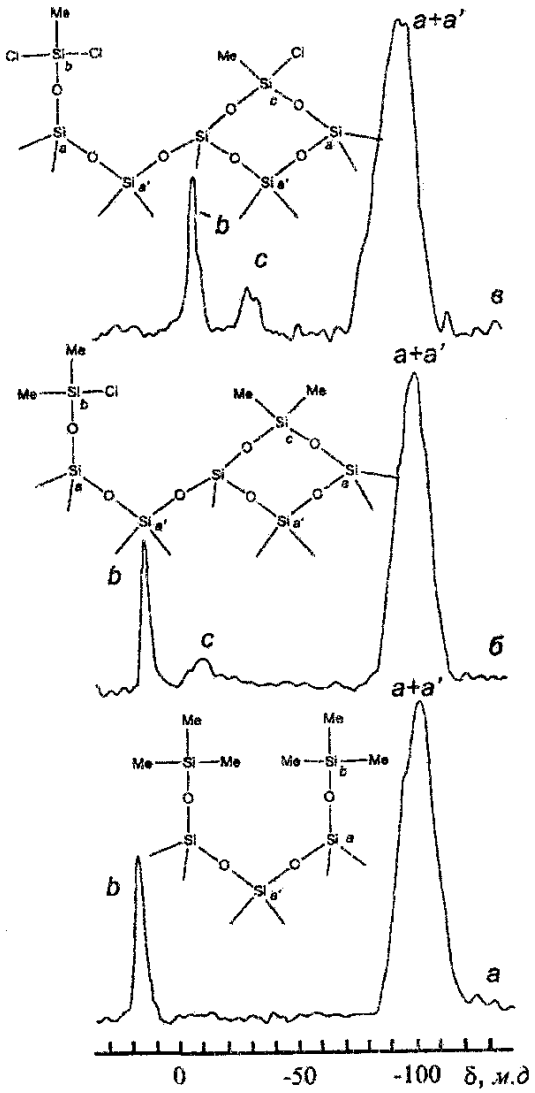


Рис. 3.16. Крос–поляризаційні спектри ЯМР ^{29}Si аеросилу, модифікованого триметилхлорсіланом (а), диметилдихлорсіланом (б), метилтрихлорсіланом (в)

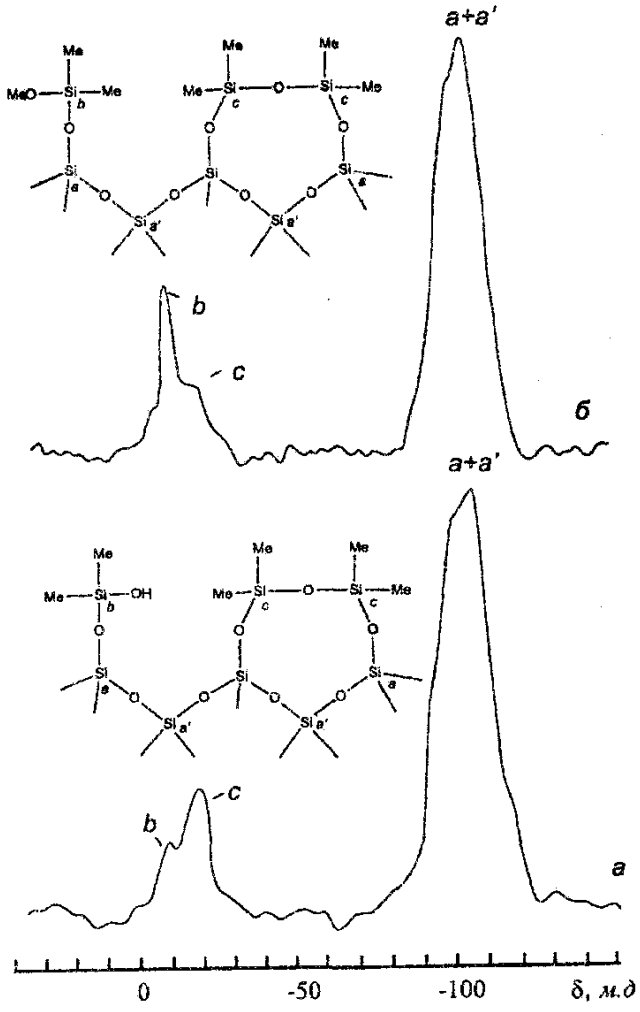


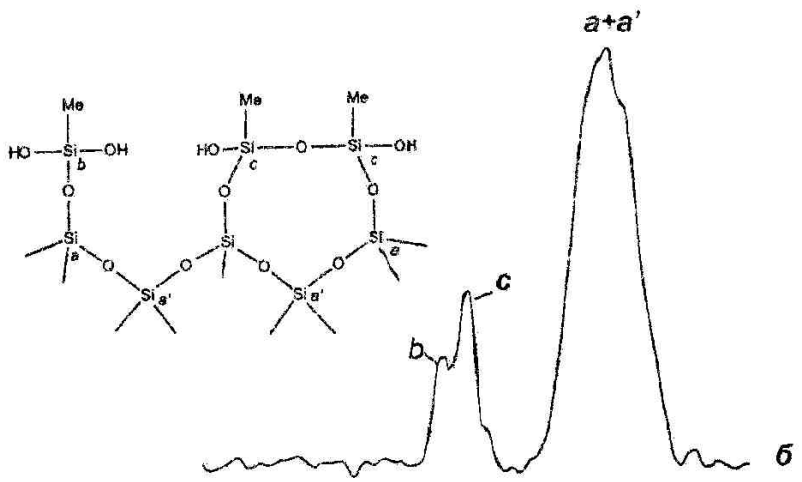
Рис. 3.17. Крос–поляризаційні спектри ЯМР ^{29}Si аеросилу, модифікованого диметилдихлорсіланом, після обробки парами води (а), метанолу (б)

Відзначимо, що у випадку силікагелю, модифікованого МТХС, до його контакту з атмосферною вологою в спектрі ЯМР ^{29}Si не зареєстрований сигнал в області від –40 до –42 м.д. [380]. Це вказує на те, що більш щільний гідроксильний покрив силікагелю, що не втратив у процесі низькотемпературної попередньої підготовки віцинальних поверхневих гідроксилів, не забезпечує

масове утворення циклічних структур, аналогічних виявленої на поверхні аеросилу [385]. Можна припустити, що порівняно короткі відстані між віцинальними ОН–групами створюють деякі стеричні затруднення для утворення подібних структур у силу впливу ефектів обмінного відштовхування дифузійних електронних оболонок атомів хлору при взаємодії з близько розташованими гідроксилами і помітно підвищують активаційний бар'єр реакції з бідентатним зв'язуванням молекул МТХС. Можна припускати, що внаслідок значно великих середніх відстаней між сіланольними групами на поверхні аеросилу, дегідратованого при високій температурі, нівелюється вплив стеричних факторів у процесах хемосорбції поліхлорсіланів і забезпечується більш повне їхнє протікання [385].

Джерелом додаткової інформації про будову і властивості поверхневих сполук, що утворяться при модифікуванні поверхні SiO_2, можуть служити результати досліджень реакцій їхнього гідролізу й алкоголізу. Як і випливало очікувати, експозиція зразків аеросилу з ТМС–покривом у парах води і метанолу не приводить до появи нових ліній у спектрах ЯМР ^{29}Si [385]. Аналогічна експозиція зразків, модифікованих ДМДХС, викликає зміни в спектрах, що вказують на утворення нових поверхневих структур (рис. 3.17, а, б). Так, сигнал –6,8 м.д. відповідає групам $–OSiMe_2(OH)$, а сигнал –8,0 м.д. – групам $–OSiMe_2(OMe)$. Звичайно, що сигнал від циклічних структур (–14,6 м.д.) при цьому не зазнає змін. Разом з тим можна очікувати, що утворені внаслідок гідролізу диметилсіланольні групи здатні конденсуватися з утворенням п’ятичленних циклів (рис. 3.17, а). Такі структури менш напружені в порівнянні з чотиричленними на рис. 3.16, б, що повинно викликати високопольове зрушення сигналу груп $(–O)_2SiMe_2$ [388], що у цьому випадку реєструється при –16,1 м.д. (рис. 3.17, а, б). Особливість привитих диметилхлорсилільних груп заклечається в їхній значній стійкості до гідролізу і метанолізу і виявляється в тому, що сигнал 9,5 м.д. цих груп цілком зникає лише після 0,5 год. експозиції зразків, модифікованих ДМДХС, у парах води і метанолу відповідно при 673 і 643 К [385].

Контакт привитих метилдихлорсилільних (МДХ) і метилхлорсиліленових (МТХ) груп (рис. 3.16, в) з парами метанолу при 640 К (0,5 год.) приводить до появи сигналів –33, –48 і –56 м.д. (рис. 3.18, а), що відносяться відповідно до груп –OSiMe(OMe)Cl, –OSiMe$(OMe)_2$ і $(–O)_2$SiMe(OMe). Сигнал груп –OSiMe(OMe)Cl цілком зникає тільки після півгодинного контакту зразка з метанолом при 660 К, після чого вихідне співвідношення інтенсивностей сигналів –48 і –56 м.д. (рис. 3.18, а) змінюється на зворотнє. Будова продуктів гідролізу МДХ і МТХ груп істотно залежить від температури і часу експозиції зразка, модифікованого МТХС, у парах води. При цьому спектр ЯМР ^{29}Si містить сигнали груп –OSiMe(OH)Cl, –OSiMe$(OH)_2$ і $(–O)_2$SiMeOH (рис. 3.18, б). Після повного гідролізу хлормісних груп (700 К, 20 хв.) найбільшу інтенсивність здобуває лінія при –56 м.д. циклічних структур, що утворяться шляхом конденсації сусідніх груп –OSiMe$(OH)_2$.



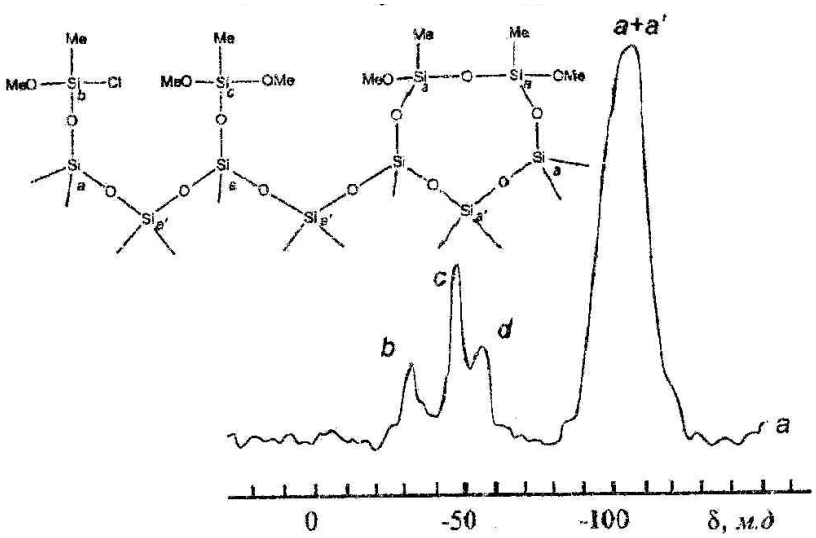


Рис. 3.18. Крос–поляризаційні спектри ЯМР ^{29}Si аеросилу, модифікованого метилтрихлорсіланом, після обробки парами води (а), метанолу (б)

Таким чином, у результаті дослідження крос–поляризаційних спектрів ЯМР ^{29}Si зразків пірогенного кремнезему, модифікованого метилхлорсіланами [385], установлена будова продуктів їхньої хемосорбції й особливості перетворень поверхневих сполук, що утворилися, у процесах гідролізу й алкоголізу. Вивчення гідролізу щеплених хлормісних груп поверхні аеросилу, модифікованого МТХС, підтвердило формування в присутності води циклічних структур (з п'яти силіціймісних тетраедрів), що раніше передбачалися [304] на підставі даних ІЧ–спектроскопічного дослідження хемосорбції МТХС частково гідратованою поверхнею SiO_2. Можна констатувати, що поверхневі сполуки, що відповідають бідентатному закріпленню хлорсіланів $Cl_nSi(CH_3)_{4-n}$ (n = 3 – 4) представляють продукти вторинних реакцій гідролізу монофункціонально привитих груп і конденсації утворених сілanольних груп.

Література по кремнезему наповнена прикладами реакцій хімічного модифікування SiO_2 органохлорсіланами, що містять органічні функціональні групи різної природи і будови (див. огляди [133, 304, 348, 349, 389]. Однак механізм взаємодії якірних груп цих сполук з поверхневими гідроксилами не зазнає яких–небудь змін у порівнянні з метилхлорсіланами. Відзначимо, що на поверхні високогідратованих кремнеземів власне хемосорбції поліхлорсіланів

можуть передувати, поряд з гідролізом зв'язків Si–Cl, процеси поліконденсації його продуктів з утворенням полісилоксанових ланцюгів чи сіток (у залежності від функціональності сілана), у результаті чого полімерні структури, що утворяться, здатні ковалентно закріплюватися на поверхні кремнезему лише малим числом зв'язків за рахунок кінцевих ОН–груп (див., наприклад, [133]).

4.5.4. Взаємодія поверхневих гідроксилів з алкоксісіланами

Функціоналізовані хлорсілани, як модифікатори поверхні оксидів, зіграли важливу роль при одержанні матеріалів із щільним, хімічно стійким покривом з різними функціональними групами. Разом з тим застосування хлорсіланів в якості модифікаторів часто не потрібне із–за хлористого водню, що виділяється, здатного взаємодіяти х функціональними групами основної природи. У цих випадках очевидні переваги мають алкоксісілани, що не утворюють кислі продукти хемосорбції і володіють прийнятною хімічною активністю при взаємодії з поверхневими гідроксилами.

Згідно літературних даних [133, 349] у сіланів однакової функціональності реакційна здатність якірних груп Si–Cl вища, ніж Si–OR (R = алкіл). Випливає, однак, відзначити, що цей висновок далеко не однозначний. Зокрема, автори роботи [390] на підставі отриманих експериментальних даних прийшли до протилежного висновку. Наприклад, молекули триметилметоксісілана (ТММОС) здатні інтенсивно взаємодіяти із сілanольними групами дегідратованої поверхні кремнезему при істотно більш низькій температурі (450 К), чим ТМХС (650 К). При цьому енергія активації реакції силілювання SiO_2 за допомогою ТММОС у 2,5 нижче, ніж у випадку використання ТМХС [390]. З аналізу ІЧ–спектрів зразків аеросилу, підготовлених при температурі >700 К і оброблених парами диметилдиетоксісілана (ДМДЕОС), випливає, що ізольовані сілanольні групи реагують з молекулами ДМДЕОС у значно більш м'яких умовах (370 – 430 К) у порівнянні з ДМДХС (600 К) [304]. Разом з тим низькотемпературна дегідратація зразків (при 370 – 470 К), що не усуває міцно зв'язаної води, приводить до

протилежного співвідношення РЗ молекул ДМДЕОС і ДМДХС у реакції модифікування.

Як і у випадку хлорсіланів, при хемосорбції алкоксісіланів важливу роль грає стан гідратного покриву кремнезему, що впливає на повноту перетворень і будову поверхневих сполук, що утворяться. Так, хемосорбція н–октилтриетоксісілана поверхнею висушеного SiO_2 з обезводненого толуольного розчину не перевищувала 0,30 мкмоль/м^2, а з толуолу з невеликим вмістом води – 1,25 мкмоль/м^2 [393]. По даних дослідження методом ЯМР–спектроскопії ^{29}Si помірно дегідратованого силиікагелю Fisher S–157, модифікованого метилтриетоксісіланом (МТЕОС) [380], можна заключити, що продуктами переважно монофункціональної й у меншому ступені біфункціональної взаємодії молекул модифікатора з поверхневими гідроксилами є привиті групи, що не утворюють зв'язків один з одним, На гідратованій поверхні силікагелю після контакту з МТЕОС і видалення надлишку модифікатора і етанолу поверхневі сполуки, як випливає з аналізу спектрів ЯМР ^{13}С, не містили етоксігруп [380], що вказує на їхній гідроліз і, очевидно, на наступну поліконденсацію утворених сілanольних груп.

Ряд робіт, у яких розглядаються питання стехіометрії взаємодії ОН–груп поверхні кремнезему з поліалкоксісіланами (ПАОС), звичайно, не обмежується розглянутим вище прикладом хемосорбції МТЕОС. Характерною рисою багатьох з цих робіт є різноманітність представлень про будову поверхневих сполук і їх відносному вмісті. Зокрема, на основі спектрів ЯМР ^{29}Si і даних елементного аналізу зразків кремнезему, підготовлених при температурі ~500 К і оброблених γ–амінопропілтриетоксісіланом (АПТЕОС) у толуольному розчині, автори [394] оцінили вміст монодентатно закріпленого модифікатора приблизно в 40 %, а бідентатно зв'язаного – у 55 %. Аналогічне ЯМР дослідження продуктів хемосорбції АПТЕОС поверхнею силікагелю, дегідратованого при температурах 330–473 К [395], привело до протилежних результатів: концентрація груп – $OSi(OEt)_2C_3H_6NH_2$ виявилася в ~1,9 більше, а груп $(–O)_2Si(OEt)C_3H_6NH_2$ – у 2,2

менше, ніж у попередньому випадку. При цьому трьохдентатне закріплення молекул модифікатора авторами [395] виявлено не було. У той же час аналіз спектрів ЯМР ^{29}Si [396] зразків силікагелю, підготовленого при 420 К і модифікованого γ–хлорпропілтриметоксісіланом, показав, що поверхневі сполуки, що утворилися, були продуктами моно– (з хімздвигом –50 м.д.), бі– (–58 м.д.) і тридентатного (–68 м.д.) зв'язування молекул модифікатора. При заміні його на АПТЕОС і аналогічній попередній підготовці зразків у спектрах зникає сигнал при –50 м.д., тоді як високопольові сигнали залишаються, що вказує на переважно бі– і трифункціональне закріплення молекул агента, що модифікує.

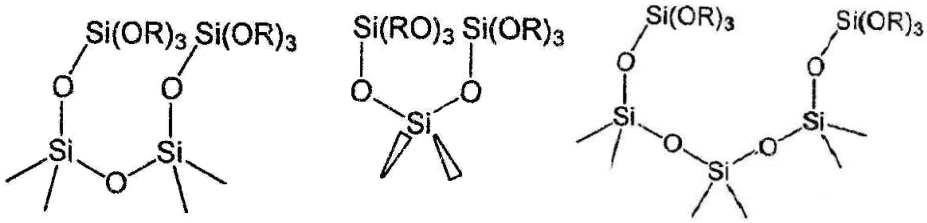
Враховуючи високу інформативність твердотілової ЯМР–спектроскопії ^{29}Si, не приходиться сумніватися в утворенні поверхневих циклічних структур при модифікуванні кремнеземів поліалкоксісіланами, тим більше, що приписувані їм сигнали в повній відповідності з даними [380] характеризуються високопольовим зрушенням щодо сигналу груп, монодентатно зв'язаних з поверхнею. У той же час істотні розбіжності в кількісних даних про відносний вміст різних привитих груп і інтуїтивний характер представлень про їхню будову заслуговують спеціального розгляду.

Більшість дослідників (див., наприклад, [304, 249]) пояснюють згадані розбіжності розходженнями в детальній будові поверхні досліджених кремнеземів і стані її гідратного покриву. Тим часом каменем спотикання у формуванні погоджених поглядів на структуру поверхневих продуктів хемосорбції ПАОС служить питання про температурні інтервали дегідратації (видалення молекулярно сорбованої води) і дегідроксилювання (деструкції) ділянок поверхні з близько розташованими ОН–групами. В даний час уже немає необхідності аналізувати представлення А.В. Кисельова [361, 362] про те, що сорбована вода цілком видаляється тривалим вакуумуванням зразків SiO_2 при кімнатній температурі, а помірне підвищення температури (до 500 К) видаляє не тільки сусідні гідроксили, але і частину ізольованих ОН–груп. Вони спростовуються навіть його учнями,

зокрема Л.Т. Журавльов [371, 372], що міркував на основі аналізу термодесорбційних даних, що поверхня кремнезему до 500 К утримує деяку кількість води (порядку однієї молекули H_2O на один структурний гідроксил). Щодо ролі процесів дегідроксилювання близько розташованих ОН–груп як додаткового джерела води можна послатися на роботу [397], відповідно до якої попередня термообробка при відносно низькій температурі (до ≤ 470 К) зберігає високий вміст таких гідроксилів (62 % віцинальних і 13 % гемінальних), тоді як частка ізольованих ОН–груп на поверхні аморфного кремнезему оцінюється досить скромною величиною (25 %). Варто також врахувати, що умови модифікування кремнеземів алкоксісіланами звичайно порівняно м'які і не повинні супроводжуватися побічними процесами деструкції гідроксильного покриву. Важливим попереднім елементом з'ясування природи основних перетворень при хемосорбції ПАОС частково дегідратованою поверхнею є порівняльний аналіз гідролітичної стійкості алкоксігруп у молекулі модифікатора і поверхневих сполуках. Із загальних міркувань можна прийти до висновку, що привиті алкоксігрупи легше гідролізуються, чим молекули модифікаторів, що містять їх. Дійсно, логічно очікувати, що в групі $\equiv SiOSiR_n(OAlk)_{3-n}$ (R – функціональна група, Alk – алкіл) внаслідок відштовхування атомів силіцію, що несуть значний позитивний заряд, зв'язок Si–O(Alk) буде довший і заряди на атомах Si і O вищі, чим у молекулі $SiR_n(OAlk)_{4-n}$, а, отже, координаційна сфера закріпленого атома силіцію більш доступна і взаємодія з молекулою води сильніша. У якості одного з прикладів, що підтверджують це припущення, можуть служити результати неемпіричних квантово–хімічних розрахунків геометрії й електронної будови (базис ОСТ 3–21G) молекули $Si(OMe)_4$ і кластера $(H_3SiO)_3SiOSi^*(O^*Me)_3$, згідно з яким позитивний заряд на атомі Si*, негативний заряд на атомі O*, довжина зв'язку Si*–O* відповідно на 2,5, 1,0 і 0,4 % більша, ніж на родинних атомах молекули. При цьому молекула H_2O в околиці реакційного вузла повинна відчувати сильний поляризуючий вплив електростатичного полю чи гратки SiO_2, що повинно давати додатковий стимул

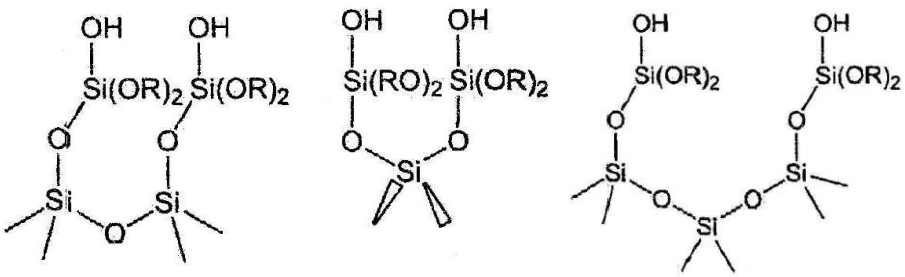
для полегшення елементарного акта гідролізу зв'язку ≡Si–O(Me). Експериментальні свідчення справедливості цих оцінок представляють факти гідролітичної нестабільності поверхневих алкоксисилільних груп [304] і підвищена стійкості зв'язків Si–O(C) у молекулі триетилетоксісілана, виявленої в [398] (гідроліз цьої сполуки після півріччного витримування у вологому хлороформі не зафіксований) Отже, при хемосорбції ПАОС на цілком дегідратованій поверхні SiO_2 у першу чергу логічно очікувати безпосередньої взаємодії молекул цих сполук зі структурними гідроксилами і лише потім гідролітичних перетворень.

Якщо прийняти модель будови гідроксильного покриву відповідно до даного [397] про співвідношення ОН–груп різних типів, можна прийти до висновку про те, що в результаті модифікування поліалкоксісіланами кремнеземів (не пірогенної природи), підготовлених при порівняно низьких температурах, серед поверхневих сполук, що утворяться, повинні переважати циклічні структури, вигляд яких визначається вмістом залишкової води. Так, на початкових стадіях процесу хемосорбції тетраалкоксісілана найбільш ймовірне утворення сполук



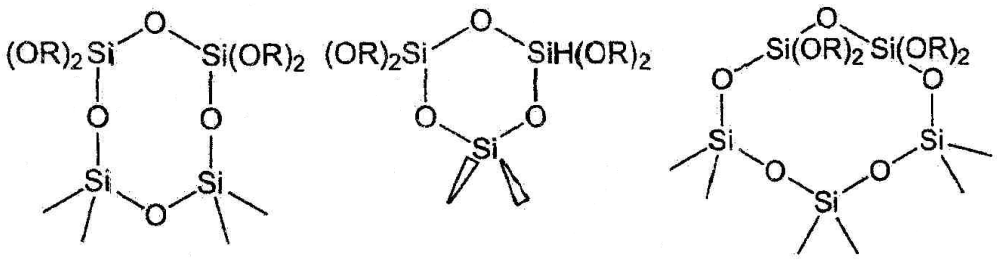
(3.64)

Оскільки при моношаровому покритті на кожну середньостатистичну гідроксильну групу приходиться одна молекула води в результаті гідролізу варто очікувати гидроксилювання цих сполук:



(3.65)

Внаслідок обертальної рухливості гидроксильованих структур можлива взаємна орієнтація сусідніх угруповань, що забезпечує їхню конденсацію з утворенням наступних кінцевих продуктів:



(3.66)

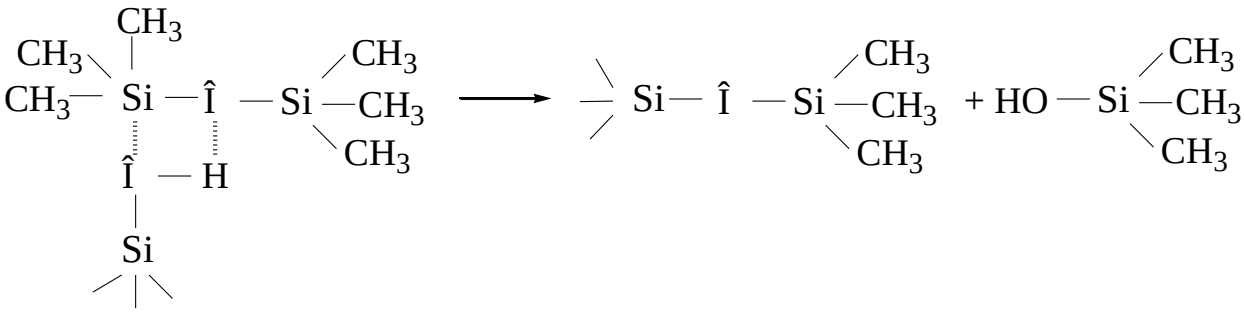
Відносний вміст циклічних поверхневих сполук визначається повнотою конденсаційних перетворень, що залежить від часу їхнього протікання. Саме з цим зв'язані згадані вище розходження в оцінці співвідношення концентрацій моно– і бідентатно закріплених ПАОС, зокрема АПТЕОС, на поверхні частково обезводненого кремнезему за даними дослідження модифікованих зразків методом ЯМР ^{29}Si [394, 395]. З аналізу приведених схем перетворень первинних продуктів хемосорбції ПАОС випливає, що в умовах дефіциту води формування у відчутних кількостях поверхневих структур із тридентатним зв'язуванням молекул ПАОС на кремнеземах, дегідратованих при низьких температурах (≤ 500 К), малоймовірно в згоді з експериментом [394, 395]. Разом з тим утворення подібних структур цілком можливе на гідратованій поверхні SiO_2. В міру гідратації варто очікувати зростання вмісту таких поверхневих сполук з одночасним зменшенням частки привитих груп, утворених шляхом бідентатного й особливо монодентатного зв'язування молекул ПАОС [394, 396].

4.5.5. Реакції алкілсилоксанів з ОН–групами поверхні SiO_2

Модифікування поверхні кремнеземів алкілсилоксанами приводить, як і у випадку використання для цієї мети алкілсіланів, до її силілювання. Звичайно, що цей процес відрізняється деякою специфікою, обумовленою властивостями силоксанового зв'язку. У силу істотного розходження електронегативностей атомів кисню і силіцію зв'язок Si–O здобуває значну іонність, що обумовлює переважно гетеролітичний характер хімічних перетворень з його участю. Взаємне

відштовхування позитивно заряджених атомів силіцію в алкілсилоксанах приводить до того, що кут SiOSi досягає 142 – 156° [399], помітно перевищуючи кут COC у простих ефірах, що близький до тетраедричного [400]. Хоч атом O угруповання Si–O–Si у силоксанах несе значний негативний заряд, він далеко не самий сприятливий об'єкт електрофільної атаки (протоном сілanольної групи), як і атоми Si для ефективної взаємодії з основним центром (атомом кисню цієї групи). Це зв'язано з істотними відштовхуючим ефектами при утворенні чотирьохцентрового реакційного комплексу, обумовленими великою величиною кута SiOSi. Слід зазначити, що багато дослідників ослаблення електронодонорних властивостей атома кисню і електроноакцепторної здатності атомів силіцію в алкілсилоксанах відносили на рахунок впливу ефектів $d_\pi - p_\pi$ – спряження (див., наприклад, [304]). У будь–якому випадку є підстави думати, що енергії активації реакції силілювання поверхні SiO_2 алкілсилоксанами завідомо досить великі.

Хемосорбція алкілсилоксанів найбільш докладно досліджена у випадку гексаметилдисилоксана (ГМДС) [304]. За аналогією з гексаметилдисилазаном логічно припустити, що реакція сілanольних груп поверхні SiO_2 із ГМДС буде двохстадійним процесом, кожна стадія якого протікає по S_Ei–механізму:



(3.67)

$$\equiv SiOH + HOSi(CH_3)_3 \rightarrow \equiv SiOSi(CH_3)_3 + H_2O \qquad (3.68)$$

Взаємодія ГМДС із поверхневими гідроксильними групами дегідратованого при 920 К аеросилу, як показано в [401], починається при температурі 650 К і, судячи з ІЧ–спектральних даних, при 770 К закінчується протягом 40 хв. Спектральні прояви хемосорбції ГМДС, звичайно, не відрізняються якими–небудь

особливостями в порівнянні з уже розглянутими прикладами хемосорбції триметилсіланів Me_3SiX.

Встановлено, що циклічні алкілсилоксани, зокрема гексаметилциклотрисилоксан і октаметилциклотетрасилоксан, мають трохи більшу реакційну здатність у порівнянні з ГМДС при взаємодії із силанольними групами поверхні кремнезему [401]. При цьому хімічна активність циклотрисилоксана, як і випливало очікувати, вища, ніж циклотетрасилоксана, що зв'язано з більшою напруженістю циклу внаслідок надлишкового відштовхування атомів силіцію, обумовленого зменшеними кутами SiOSi. Що ж стосується пояснення розходжень реакційної здатності цих сполук на основі зміни ступеня d_π – p_π – спряження в силоксановому ланцюзі [304], то воно представляється непереконливим у силу того, що сама участь вакантних 3d–АО атому силіцію в зв'язуванні дотепер не одержало належного обґрунтування.

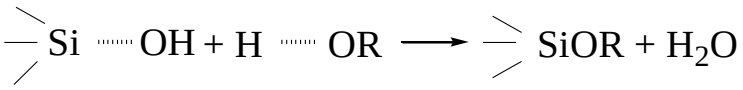
Особливість взаємодії циклосилоксанів з поверхневими гідроксилами в порівнянні з їхніми лінійними аналогами, очевидно, полягає в тому, що в цьому випадку, принаймні на першому етапі хемосорбції, утворяться лише поверхневі сполуки, що містять алкілсилоксанові ланцюги з кінцевими ОН–групами. Термінальні гідроксили згаданих гнучких ланцюгів здатні конденсуватися з доступними силанольними групами, утворюючи продукти двохточкової хемосорбції циклосилоксанів. Ці міркування знаходять експериментальне підтвердження [304, 401]. У ІЧ–спектрі зразка дегідратованого аеросилу після 40–хвилинного контакту з парами ГМЦТСА при 640 К спостерігалися інтенсивні смуги С–Н–коливань диметилсилільних груп, а також залишкове поглинання з розмитим максимумом в області валентних коливань ≡SiO–H [401], що логічно віднести на рахунок кінцевих ОН–груп органосилоксанових ланцюгів, що не брали участь у конденсаційних процесах. Поверхневі силанольні групи вдається цілком втягнути в реакцію з ОМЦТС при трохи більш високій температурі (670 К). Характерно, що заміщення алкільних радикалів у молекулах алкілциклосилоксанів на атоми водню супроводжується підвищенням реакційної

здатності модифікаторів, що зв'язано, очевидно, зі зниженням впливу стеричних факторів [304].

4.6. Реакції нуклеофільного заміщення ОН–груп поверхні кремнезему

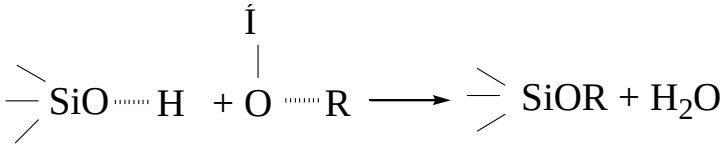
4.6.1. Реакції сіланольних груп з молекулами спиртів.

У роботі [402], присвяченої класифікації хімічних реакцій на поверхні кремнезему, реакції сіланольних груп з молекулами спиртів були віднесені до процесів нуклеофільного заміщення гідроксилу при атомі силіцію на алкоксил, що протікає по механізму $S_Ni–Si$ з утворенням проміжного чотирьохцентрового комплексу. У рамках цього загального механізму молекула води, що відщеплюється, формується з гідроксилу групи ≡SiOH і атома водню спиртової групи:



(3.69)

Разом з тим не можна заперечувати принципову можливість [403] іншого шляху цієї реакції, що відповідає $S_Ei–$механізму заміщення:

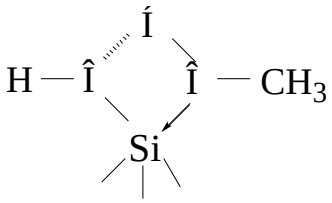


(3.70)

Однак у цьому випадку заміщення спиртової групи при атомі вуглецю протікало б зі збереженням конфігурації зв'язків, що нетипово для реакцій за участю аліфатичних вуглеводневих радикалів і породжує сумнів у можливості реалізації такого шляху реакції. Обґрунтованість подібних сумнівів випливає з результатів проведених нами неемпіричних квантово–хімічних розрахунків електронної будови молекули метанолу з використанням усіляких базисних наборів, згідно з якими незалежно від базису атом вуглецю несе негативний заряд, що власне кажучи виключає можливість формування перехідного комплексу $S_Ei–$реакції. Нуклеофільний механізм реакції етерифікації сіланольних груп спиртами надійно підтверджений результатами досліджень хемосорбції оптично активних спиртів [404], тяжкокисневого метанолу і гідролізу метоксісилильних груп, що утворилися

[405]. Вагомі докази на користь цього механізму, що випливають з аналізу адсорбційних властивостей алкоксільованої поверхні кремнезему, представлені і у роботах [304, 402, 406].

Встановлено, що детальний механізм газофазної хемосорбції спиртів залежить від ряду факторів, зокрема, від умов попередньої підготовки зразків, температури, відносного тиску пар адсорбату, тобто концентрації спирту в поверхневому шарі кремнезему [304, 402]. Так, при низьких тисках пар CH_3OH на дегідратованій поверхні аеросилу реалізуються адсорбційні стани метанолу трьох основних типів, що виявляються в термодесорбційних спектрах у вигляді трьох температурних ділянок з десорбційними максимумами в області низьких, середніх і високих температур [295, 374, 407]. Низько– і средньотемпературні максимуми обумовлені руйнуванням воднево–зв’язаних і координаційних (цис–будова) АК CH_3OH [374], молекули метанолу в складі яких здатні брати участь в актах хімічної взаємодії з поверхневими сілanольними групами. При цьому форми сорбованого метанолу, що відповідають за середньотемпературний максимум, будуть проміжними передреакційними станами процесу нуклеофільного заміщення гідроксилу при атомі силіцію на метоксил,



(3.71)

що характеризуються неглибоким мінімумом в околиці активаційного максимуму при русі по координаті реакції. Електронодонорні молекули CH_3OH в АК з водневим зв'язком можуть сприяти групі, що іде, граючи роль каталізатора. Очевидно, саме з цим зв'язана можливість протікання реакції етерифікації сілanольних груп метанолом (і іншими спиртами) у широкому інтервалі температур, починаючи від кімнатної [133]. Звичайно, що при низьких температурах швидкість цієї реакції мала. До того ж утворені метоксісилільні групи гідролітично нестійкі і можуть легко розкладатися водою, що виділяється.

З помітною швидкістю реакція етерифікації протікає при температурах > 570 К [304].

Прийнято вважати, що підвищення тиску пар (концентрації) спирту, що прискорює реакцію етерифікації, може супроводжуватися зміною її детального механізму (при загальному його нуклеофільному характері) за рахунок утворення багатоцентрових перехідних комплексів, що зокрема включають сіланольну групу і три молекули спирту, одна з яких координована до атому силіцію [304, 402]. Така деталізація механізму представляється цілком ймовірною, на відміну від представлень авторів роботи [408], що припускали важливу роль у механізмі метоксилювання поверхні SiO_2 протонованою молекулою метанолу. На їхню думку, молекули води знижують ефективність етерифікації за рахунок більш сильного зв'язування протона, у порівнянні з молекулами спирту. Подібна аргументація ролі води не витримує критики, оскільки в дійсності молекула CH_3OH має більшу спорідненість до протона (на 9,8 %), чим молекула H_2O [409].

Встановлено, що нормальні аліфатичні спирти при інших рівних умовах забезпечують більш повну етерифікацію гідроксильного покриву кремнезему, чим їхні розгалужені ізомери [410]. Феноли хемосорбуються значно тяжче, ніж алкоголі, особливо на гідроксильованій поверхні, на якій відзначена хемосорбція лише одного флороглюцина [411]. У роботі [412] акцентувалася увага на тому, що для реакцій нуклеофільного заміщення гідроксилу атома силіцію важливу роль грає нуклеофільність центрального атома в атакуючій молекулі. Більш висока реакційна здатність 1,3,5–триоксібензолу в порівнянні з фенолом порозумівалася підвищенням ефективного заряду на атомах кисню (за рахунок зменшення ароматичності фенолу з появою електронегативних замісників у мета–положеннях із симбатною зміною ефектів зміщення електронної густини в π–систему ароматичного ядра) [304]. Справедливість цього пояснення, слідує, однак, піддати сумніву на підставі результатів квантово–хімічних розрахунків молекул фенолу і флороглюцину з повною оптимізацією просторової будови (неемпіричний метод МО ЛКАО ССП, базис ОСТ 3–21G), що свідчать про те, що негативний заряд на

кисні (по Левдину) у молекулі фенолу дещо вищий, ніж у випадку флороглюцину. Очевидно, підвищенню реакційної здатності 1,3,5–триоксібензолу сприяє структурна відповідність цьої сполуки і поверхневого гексагонального циклу з трьома сіланольними групами, типового для ділянок поверхні зі структурою грані (111) β–кристобаліта. Така відповідність забезпечує трьохточкову адсорбцію цього полі фенолу по більш основним атомах кисню сіланолів, при якій негативні заряди на на атомах О молекули адсорбату зростають, як і нуклеофільность сполуки.

Для практичних цілей найбільш широко використовувалася реакція етерифікації гідроксильного покриву аеросилів н–бутанолом [133]. Встановлено, що енергія активації реакції поверхневих сіланольних груп з бутанолом складає 91,7 кДж/моль, тоді як E_a зворотної реакції (гідролізу бутоксісилільних груп) набагато менша (37,7 кДж/моль) [133, 413]. Співвідношення енергій активації прямої і зворотної реакцій у системі кремнезем – бутанол визначає жорсткі умови проведення процесу етерифікації, що забезпечують досить високу швидкість реакції й ефективне видалення парів води.

Відомо, що дослідженням термодинамічної рівноваги в хемосорбційних системах газ (пара) – тверде тіло приділялася набагато менше уваги, чим вивченню адсорбційної рівноваги. Тим часом практична важливість рівноважних параметрів процесів хімічного модифікування поверхні кремнезему, багато з який реалізуються в промислових масштабах, не викликає сумніву. Тому їхнє систематичне вивчення становить значний інтерес. Зокрема, у роботі [414] досліджена хемосорбційна рівновага в системі SiO_2 – CH_3OH, що досить детально вивчалася раніше на якісному рівні переважно методом ІЧ–спектроскопії [304]. З огляду на ексклюзивний характер дослідження, зупинимося на його аналізі трохи докладніше.

Як уже відзначалася, реакція етерифікації сіланольних груп метанолом протікає при досить високих температурах і є оборотною:

$$\equiv Si–OH + CH_3O–H \leftrightarrow \equiv Si–OCH_3 + HO–H \qquad (3.72)$$

Вивчення рівноваги проводилося в [414] методом кількісної ІЧ–спектроскопії з застосуванням кювети з кварцовими віконцями, що дозволяло реєструвати спектри при підвищених температурах (до 670 К). У процесі попередньої підготовки зразок пірогенного кремнезему прожарювали на повітрі при 670 К, потім регідратували, вакуумували при 1020 К і охолоджували до температури реакції 520 – 570 К, після чого записували контур смуги ν_{OH} = 3749 $см^{-1}$ валентних коливань О–Н сіланольних груп у діапазоні 3800 – 3700 $см^{-1}$ у режимі реєстрації оптичної густини. Потім слідував дозований напуск парів метанолу, термостатованого при 273 К, і при температурі реакції реєструвалася зміна інтенсивності смуги ν_{OH}. Ступінь заповнення поверхні сіланольними групами визначалась у вигляді $\theta' = 1 - \theta = D/D_0)$, де D_0 і D – початкова і рівноважна оптичні густини смуги ν_{OH} у максимумі поглинання.

Встановлено, що рівновага при температурах 590 – 670 К установлюється за 5 – 12 год. При більш низьких температурах реакції час досягнення рівноваги значно зростав (> 20 год.). Константа рівноваги реакції метоксилювання представлена в [414] рівнянням $K_p = 16 \cdot exp(-3000/T)$. Аналіз графічної залежності зміни K_p із температурою дозволив розрахувати ентальпію реакції ($\Delta H = 25 \pm 4$ кДж/моль). Її величина при температурі 670 К оцінена в 1 кДж/моль, а значення θ складало 0,9. Позитивна величина ентальпії вказує на ендотермічний характер реакції метоксилювання, симбатний ступені заміщення сіланольних груп з підвищенням температури. Константа рівноваги у вигляді відношення констант швидкості прямої (метоксилювання) і зворотної (гідролізу) реакцій, що визначені з кінетичних даних [415], отриманих методом десорбційної мас–спектрометрії, виражається рівнянням $K_p = 16 \cdot exp(-2000/T)$ з менш сильною залежністю $K_p(T)$ в області 620 – 670 К.

Слід зазначити, що на реакційну здатність спиртів при взаємодії із сіланольними групами поверхні кремнеземів істотно впливає природа замісників у вуглеводневому радикалі [304, 402]. Зокрема, наявність у радикалі електронегативних замісників приводить до підвищення хемосорбційної

активності спиртів [304, 402]. Більш докладно згаданий вплив можна проілюструвати на прикладі хемосорбції моноетаноламіну.

4.6.2. Особливості хемосорбції моноетаноламіну на поверхні SiO_2

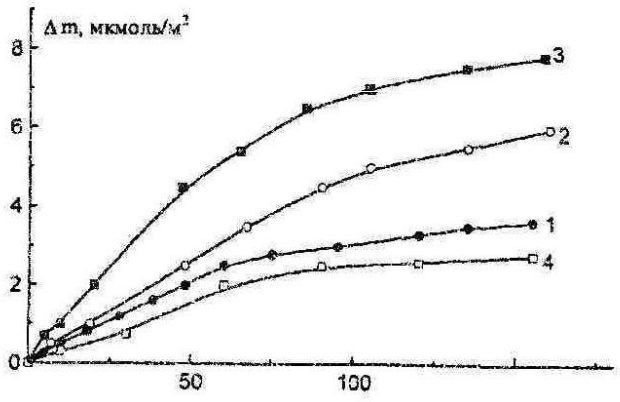
Наявність у складі молекули моноетаноламіну (МЕА) двох функціональних груп різної природи (основної $–NH_2$ і кислої –OH) визначає різноманітність адсорбційних комплексів на поверхні SiO_2, а також дає підстави очікувати значної реакційної здатності цієї сполуки за рахунок ймовірного каталітичного впливу аміногрупи на процеси нуклеофільного і, можливо, електрофільного заміщення. Усе це разом з можливістю закріплення на поверхні активних функціональних груп робить МЕА й інші аміноспирти перспективними модифікаторами кремнеземів. Випливає, однак, відзначити, що імовірність хемосорбції МЕА по S_Ei–механізму представляється примарною в силу негативного заряду на гідроксильованому атомі вуглецю (за даними неемпіричних розрахунків з використанням різних розширених базисів). Характерно, що протонування аміногрупи в молекулі МЕА супроводжується появою на атомі C(OH) малого позитивного заряду і навряд чи здатне ініціювати реакцію електрофільного заміщення протону силанольної групи.

Перші роботи, присвячені взаємодії МЕА з активними центрами поверхні кремнезему, були виконані за допомогою ІЧ–спектроскопії [416–418]. На основі спектральних даних зроблені висновки про те, що хемосорбція аміноспиртів кремнеземом відбувається в м'яких умовах і приводить до етерифікації силанольних груп. Попередня дегідратація зразків сприяла більш повному протіканню реакції. Відзначено, що адсорбція МЕА на кремнеземі, дегідратованому при 470 К, супроводжується зменшенням інтенсивності смуг 3750 і 3680 $см^{-1}$ і появою смуг 3330 і 3390 $см^{-1}$. З підвищенням температури в ІЧ–спектрах зразків, оброблених МЕА, спостерігалося зменшення поглинання в області 3330 і 3390 $см^{-1}$ з одночасним відновленням смуги 3750 $см^{-1}$ і появою смуги 3440 $см^{-1}$, яку можна віднести на рахунок як вторинних аміногруп [418], так і аміногруп хемосорбованого МЕА [417, 418]. Неоднозначність інтерпретації

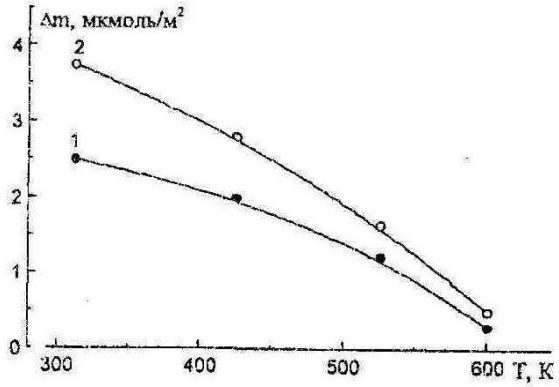
спектральних даних стимулювала подальші дослідження процесів адсорбції і хімічних перетворень МЕА на поверхні SiO_2.

Кількісні дані, що характеризують взаємодію МЕА з поверхнею кремнезему, представлені лише в роботах [419, 420]. На рис. 3.19, (а) приведені кінетичні криві сорбції МЕА поверхнею аеросилу, попередньо вакуумованого при 300, 670 і 920 К [420]. З приведених даних видно, що на поверхні кремнезему, дегідратованого при 920 К, сорбується більша кількість МЕА і процес протікає з більш високою швидкістю, чим на зразках, підготовлених у менш жорстких умовах. Це вказує на можливість адсорбції МЕА як на гідроксильних групах поверхні, так і на центрах негідроксильного походження.

Особливості десорбції МЕА з поверхні зразків аеросилу, що контактували з МЕА при кімнатній температурі протягом 18 год. і вакуумованих при різних температурах до постійної ваги, ілюструє рис. 3.19, (б). Аналіз графічних даних свідчить, що крім хемосорбованого МЕА частина адсорбату знаходиться в молекулярно–зв'язаному стані. Характерно, що після термовакуумної обробки (при 620 К) зразків, які сорбують МЕА, незалежно від температури їхньої попередньої підготовки, вміст хемосорбованих молекул аміноспирту залишався практично однаковим.



а)



б)

Рис. 3.19. а) Кінетичні криві сорбції МЕА пірогенним кремнеземом, попередньо де гідратованого у вакуумі при 300 (1), 670 (2), 920 К (3), а також триметилсилілюваним кремнеземом (4); б) десорбція МЕА з поверхні кремнезему попередньо термовакуумованого при 300 (1) і 750 °С

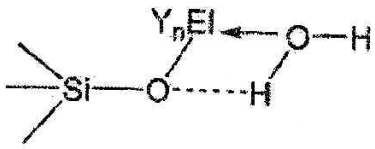
4.6.3. Реакції гідролізу поверхневих функціональних груп

Гідроліз функціонального покриву оксидів може цілеспрямовано використовуватися для рішення задач синтезу сорбентів, зокрема, як найважливіший синтетичний прийом при нашаровуванні різних оксидних шарів на поверхні вихідного оксиду (молекулярне нашаровування по В.Б. Алесковському [421, 422, 423]). Однак набагато частіше гідролітичні перетворення поверхневих сполук розглядаються як побічні небажані реакції, що вносять неконтрольовані корективи в структуру модифікованого покриття дисперсних оксидів.

Процеси гідролізу функціональних груп поверхневих атомів силіцію складають ще одну групу реакцій, що протікають, як прийнято вважати, по S_Ni–механізму. Звичайно гідролітично нестійкі закріплені функціональні групи зі зв'язками Si–X (X = Hal, N, OEl; El ≠ Si) [304]. Як правило, реакції гідролізу таких поверхневих сполук екзотермічні й енергії їхньої активації відповідно до принципу Белла–Еванса–Поляні порівняно невеликі, що визначає їхнє протікання переважно в м'яких умовах [304, 295] (під час відсутності стеричних перешкод для

доступу молекул води в координаційну зону атомів силіцію [385]). Як показано в [424], лімітуючою стадією гідролізу зв'язків Si–X є перенос протону від молекули води до групи X, що відділяється.

Специфіка гідролізу поверхневих структур зі зв'язками ≡Si–X визначається природою атома (групи) X. У випадку X= Cl, Br, I, N реакції заміщення X передує пряма атака молекули H_2O на атом ≡Si(X) з полегшеним доступом у координаційну сферу атома силіцію й утворенням проміжного координаційного комплексу [304]. При X = OEl (El – координаційно ненасичені атоми таких елементів як B, P, Ti, Cr, Mo, W і ін.) механізм гідролізу не представляється настільки однозначним, як у попередньому випадку, особливо якщо врахувати, що комплексоутворюючі властивості перерахованих елементів виражені набагато сильніше, ніж у силіцію. Тому є всі підстави очікувати, що нуклеофільній атаці молекулами води будуть піддаватися переважно атоми цих елементів. Непрямим підтвердженням цього можуть служити, зокрема, дані [86], що свідчать про здатність атомів бору (але аж ніяк не силіцію) у поверхневих структурах ≡SiOB$(OR)_2$ координувати електронодонорні молекули, що на прикладі метанолу встановлено методом ЯМР ^{11}B. На цій підставі можна думати, що в угрупованні Si–O–El у першу чергу буде гідролізуватись зв'язок ≡SiO–El. У випадку кремнезему з поверхневими групами ≡SiOElY_n предреакційному комплексу початкової стації реакції гідролізу можна тоді приписати структуру



(3.73)

яка відповідає S_Ei–механізму перетворення.

Якщо El = C (у складі вуглеводневого радикалу), механізму S_Ni реакції гідролізу груп ≡SiOR (R – алкіл чи арил) немає, на перший погляд, альтернативи, оскільки атом вуглецю навряд чи здатний служити кислотним центром (не несучи значного позитивного заряду) і конкурувати з атомом силіцію в зв'язуванні

нуклеофілу. Разом з тим загальні міркування не можуть бути доказом того чи іншого механізму реакції. Тому на прикладі метоксильованої поверхні кремнезему зупинимося докладніше на особливостях гідролізу алкоксисилильних груп.

4.6.4. Реакція гідролізу метоксисилільних груп поверхні SiO_2

Як уже згадувалося, реакції етерифікації спиртами сіланольных груп поверхні кремнезему були вивчені досить докладно (див. огляди [327, 304]). Хоча розглядалися три можливих механізми цього процесу (S_Ei, S_Ni і $Ad_{E,N}$), найбільш кращим був визнаний механізм S_Ni нуклеофільного заміщення ОН–групи при атомі силіцію. Представлялося логічним припустити, що зворотна реакція – гідролізу алкоксисилільних груп – також протікає по цьому механізмі. Таке припущення, однак, засновано на загальних міркуваннях і не мало надійного експериментального підтвердження до появи роботи [425], присвяченої докладному аналізу механізму гідролізу поверхневих метоксисилільних груп.

Для розуміння механізму гідролізу згаданих груп важливо з'ясувати, чий атом кисню (метоксигрупи чи молекули води) увійде до складу сіланолу, що утвориться. Автори [425] для досягнення цієї мети застосували масспектрометричну методику вивчення кінетики поверхневих реакцій у режимі лінійного підвищення температури [415] з використанням ізотопної мітки по кисні в реагуючих системах. У дослідах реєструвалися одночасно інтенсивності ліній іонів $CH_3{}^{16}O^+$ (31 а.о.м.) і $CH_3{}^{18}O^+$ (33 а.о.м.), пропорційні швидкостям утворення легкого і важкого метанолу. Вивчалася взаємодія тяжкокисневої води з групами $\equiv Si^{16}OCH_3$ і, навпаки, $H_2{}^{16}O$ з поверхневими метоксисилільними групами, збагаченими ^{18}O. Ізотопна мітка вводилася в метоксигрупи на стадії взаємодії $CH_3{}^{16}OH$ з поверхнею аеросилу після проведення ізотопного обміну сіланольних груп з $H_2{}^{18}O$ за методикою [426].

На рис. 3.20 приведені криві термовидалення легкого і важкого метанолу при реакції $H_2{}^{16}O$ з частково збагаченими ^{18}O метоксисилільними групами поверхні SiO_2. Звертає на себе увага наявність у мас–спектрі лінії іону $CH_3{}^{18}O^+$, температурна залежність якої ідентична аналогічній залежності лінії $CH_3{}^{16}O^+$, що

свідчить на користь нуклеофільного механізму гідролізу ефірних груп. Однак зіставлення кривих на рис. 3.20, змушувало засумніватися в справедливості цього механізму. Взаємодія важкої води (на 80 % збагаченої ^{18}O) із групами $\equiv Si^{16}OCH_3$ також приводило до утворення важкого спирту з помітним температурним зрушенням (на 20 К) максимуму швидкості виділення. Цей факт не знайшов безпосереднього пояснення в рамках нуклеофільного заміщення і служив аргументом на користь електрофільного механізму досліджуваної реакції, супроводжуваної до того ж ізотопним ефектом. Контрольний дослід, проведений для з'ясування природи кінетичного ізотопного ефекту, полягав у тому, що важка вода вводилася в реакцію з метоксісилільними групами, збагаченими ^{18}O. Оскільки в цьому випадку також спостерігалося зрушення максимуму, ідентичний присутньому на рис. 3.20, зроблений висновок, що ізотопний ефект зв'язаний з різними швидкостями реакцій $H_2{}^{16}O$ і $H_2{}^{18}O$ з метоксигрупами. Виявлений ізотопний ефект обумовлений, очевидно, взаємодією молекул води з метоксигрупами, а лімітуючою стадією реакції буде утворення відповідного перехідного комплексу.

Слід зазначити, що отримані результати суперечили представленням про переважне протікання реакції гідролізу метоксисилільних груп поверхні кремнезему по одному з можливих механізмів заміщення (нуклеофільному чи електрофільному). Пояснити сукупність отриманих даних можна за умови, що ця реакція протікала по обох механізмах з однаковими швидкостями. У роботі [425] запропоноване й альтернативне пояснення експериментального матеріалу в рамках нуклеофільного механізму на основі припущення про однакові часи існування перехідного комплексу і кисневого обміну в такому комплексі. У цьому випадку можливе рівнобіжне виділення легкого і важкого метанолу. Можна лише констатувати, що обидва варіанти деталізації механізму гідролізу метоксисилільних груп цілком придатні для інтерпретації експериментальних даних, що стосуються гідролітичних перетворень поверхневих ефірних структур на кремнеземах.

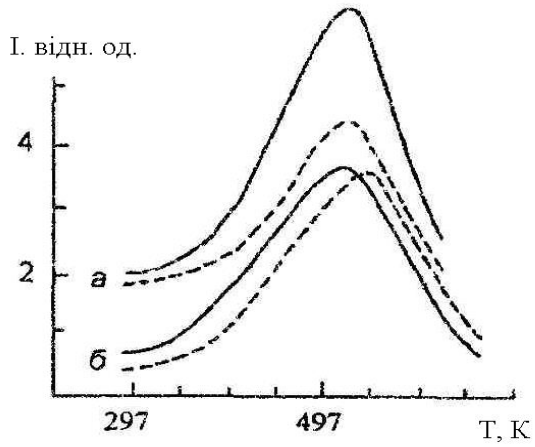


Рис. 3.20. Залежність струму осколкових іонів $CH_3{}^{16}O^+$ (——) і $CH_3{}^{18}O^+$ (– – – –) від температури при гідролізі метоксилірованої поверхні кремнезему парами $H_2{}^{16}O$ (а) і сумішшю пар $H_2{}^{16}O$ і $H_2{}^{18}O$ (б)

4.6.5. Реакції термодеструкції модифікованих кремнеземів

При високих температурах функціональний покрив модифікованих кремнеземів зазнає, як правило, різні деструкційні перетворення, характер і глибина яких визначається температурою, часом його впливу, хімічною природою функціональних груп і контактуючого з ними середовища. Зокрема, шляхи деструкції модифікуючого покриття органокремнеземів і склад його продуктів в окисному середовищі (на повітрі) і вакуумі, як правило, істотно різні. На повітрі при досягненні належної температури переважно протікають процеси глибокого окислювання органічних груп. При деструкції органокремнеземів у вакуумі в залежності від температури і будови функціональних груп переважають реакції дегідратації, декарбоксилювання, декарбонілювання, дегідрування й ін. Оскільки інформація про термічну стійкість і особливостях деструкції модифікуючого покриття важлива для визначення температурних інтервалів експлуатації матеріалів на основі модифікованих кремнеземів, актуальність досліджень у цій області не викликає сумнівів. Розглянемо насамперед особливості протікання деяких мономолекулярних реакцій термодеструкції у вакуумі функціонального покриву органокремнезему, для яких можна повною мірою використовувати арсенал сучасних методів дослідження, вивчити кінетику і механізми перетворень.

4.6.6. Реакції мономолекулярного розпаду поверхневих груп ≡SiOR

При термічному вакуумному розкладанні поверхневих функціональних груп задачі вивчення швидкості і механізмів відповідних реакцій істотно спрощуються за рахунок малої ролі таких факторів, як адсорбція (хемосорбція) з газової фази і

міграційні ефекти, впливом яких можна нехтувати, з огляду на незначну кількість продуктів деструкції, які ефективно видаляються при вакуумуванні.

Закономірності протікання процесів термічної деструкції груп ≡SiOR (R = $COCH_3$, COH, CH_3, C_4H_9) на поверхні кремнезему детально розглянуті авторами робіт [427 – 429]. Кінетика деструкції поверхневих груп вивчалася методом температурно–програмованої десорбції (ТПД) з мас–спектрометричною реєстрацією газофазних продуктів реакції. Для одержання модифікованих зразків навіски дегідратованого аеросилу (1020 К) обробляли (~ 1 год.) насиченими парами очищених модифікаторів (CH_3OH, CH_3COCl, HCOOH) при підвищених температурах (переважно в інтервалі 520–670 К), потім вакуумували (до 10^{-2} Па) при температурі реакції для видалення надлишку модифікатора і летких продуктів реакції. Отримані зразки в умовах, що виключають контакт з атмосферою, приєднували до системи напуску мас–спектрометра і при лінійному нагріванні вимірювали температурні залежності швидкості виділення продуктів термодеструкції привитих функціональних груп. Процеси модифікування зразків кремнезему згаданими реагентами і термодеструкції функціонального покриву вивчалися в [427–429] також методом ІЧ–спектроскопії.

Встановлено, що найменш стійкі до нагрівання групи ≡SiOCOH, істотно більш стабільні ≡$SiOCOCH_3$, (їхнє розкладання спостерігається в температурному інтервалі 670–950 К) і найбільш термостійкі ≡$SiOCH_3$, що розкладаються при температурах понад 900 К. У випадку поверхневих сполук з карбонільними групами смуга поглинання коливань C=O у 1770 $см^{-1}$ (≡$SiOCOCH_3$) і 1725 $см^{-1}$ (≡SiOCOH) з підвищенням температури зникала й одночасно відновлювалася смуга 3749 $см^{-1}$ валентних коливань ≡SiO–H. На цій підставі зроблений висновок, що деструкція ацетоксисилільних груп відбувається за схемою:

$$\equiv SiOCOCH_3 \rightarrow \equiv SiOH + H_2C=C=O \qquad (3.74)$$

а формілоксисилільних груп – за схемою:

$$\equiv SiOCOH \rightarrow \equiv SiOH + CO \qquad (3.75)$$

Відповідність реального протікання реакцій деструкції зазначеним схемам підтверджено даними дослідження методом десорбційної мас–спектрометрії [427]. У випадку зразків з термінальними групами ≡SiOCOCH$_3$ і ≡SiOCOH найбільш інтенсивними були лінії молекулярних іонів кетену CH_2CO^+ (42 а.о.м.) і CO^+ (28 а.о.м.) відповідно з максимумами при 770 і 750 К. Інтенсивність осколкових іонів оцтової (43 а.о.м.) і мурашиної (29 а.о.м.) кислот, що утворяться при гідролізі функціональних груп під впливом фонової води, порівняно невелика і не зазнавала відчутних змін у широкому температурному інтервалі.

Термічним перетворенням поверхневих метоксисилільних груп на кремнеземі була присвячена робота [430], виконана методом ІЧ–спектроскопії. Встановлено, що лише при температурах понад 900 К починається повільне падіння інтенсивності смуг С–Н–коливань метальних груп з одночасною появою смуги валентних коливань Si–H у 2260 см$^{-1}$ і частковим відновленням смуги $\nu_{(Si)OH}$=3749 см$^{-1}$. Кінцевий продукт термолізу – так називаний “реактивний” кремнезем містив дуже реакційноздатні активні центри. У якості основної розглядалася наступна схема деструкції [431]:

$$\equiv SiOCH_3 \rightarrow \equiv SiH + H_2CO \qquad (3.76)$$

Термічний розклад метоксисилільних груп приводило до появи в ТПД–спектрах [427] ліній ряду продуктів, найбільш інтенсивні з який відповідають іонам CO^+, CH_2O^+, CH_3O^+, H_2^+ з масами 28, 30, 31 і 2 а.о.м. Віднесення ліній 28, 30 і 31 а.о.м., що реєструвалися одночасно, зроблено з урахуванням розбіжності їхніх максимумів. Присутність у спектрі лінії осколкового іону метанолу (31 а.о.м.) зв'язано з гідролізом груп ≡SiOCH$_3$ фоновою водою. Основний внесок у формування лінії іону 28 а.о.м. зв'язаний з виділенням монооксиду вуглецю й у помітно меншому ступені етилену, утворення якого однозначно підтверджено наявністю ліній іонів з масами 27 і 26 а.о.м. Присутність у продуктах термодесорбції CO і H_2 обумовлено переважно розкладом формальдегіду.

На основі ТПД–спектрів методом Редхеда були розраховані значення енергій активації розпаду привитих груп і передекспонеціальні множники

рівняння Арреніуса. Значення констант швидкості термічної деструкції привитих груп складали:

$$k(SiOCH_3) = 1\cdot10^{11}\cdot\exp(-30480/T) \quad (3.77)$$

$$k(SiOCOH) = 4\cdot10^{11}\cdot\exp(-22560/T) \quad (3.78)$$

$$k(SiOCOCH_3) = 6\cdot10^{11}\cdot\exp(-23760/T) \quad (3.79)$$

При 1000 К напівперіод реакції розкладання метоксисилільних груп складав 5 хв. Високі температура й енергія активації розкладу $\equiv SiOCH_3$ віднесені в [429] на рахунок витрат на нагромадження значної енергії на валентних коливаннях зв'язків Si–O і деформаційних коливаннях метоксильних груп.

З подовженням вуглеводневого радикалу в привитих алкоксисилільних групах варто очікувати зниження їх термостабільності. Це підтверджено співставленням даного вивчення деструкції поверхневих метокси– [427] і бутоксисилільних [432] груп методом ТДП із мас–спектрометричним аналізом газоподібних продуктів, що виділяються. Як показано в [432], при підвищенні температури зразку кремнезему, модифікованого н–бутанолом, вище 770 К спостерігалася десорбція бутена–1, яка регіструється мас–спектрометрично. Оглядовий мас–спектр електронного удару містив лінії іонів з масами 27, 41, 55, 56 а.о.м. Розклад бутоксисилільних груп відбувався в досить вузькому температурному інтервалі (770–870 К). Кінетичні параметри десорбції бутену були визначені для найбільш інтенсивного осколкового іона з масою 41 а.о.м. Зроблений висновок про те, що реакція розкладу груп $\equiv SiOC_4H_9$ має перший порядок. Обчислені значення енергії активації десорбції бутену і передекспоненціального множника (k_0) складали відповідно 253 кДж/моль і $9\cdot10^{15}$ $с^{-1}$. Завищене значення k_0 віднесено авторами [432] на рахунок істотного внеску низькочастотних коливань, зв'язаних з поверхневими бутоксисилільними групами.

Детальний теоретичний аналіз можливих внесків у статистичні суми передреакційного і перехідного станів реакцій термодеструкції груп ≡SiOR, де R – алкільні, фенілалкільні, формільні, карбоксильні радикали, виконаний у роботах [66, 197, 198]. Показано, що реакції термічного розпаду

$$\equiv SiOC_mH_n \rightarrow \equiv SiOH + C_mH_{n-1} \quad (m \neq 1) \qquad (3.80)$$

повинні протікати з переносом протону, тоді як у випадку розкладу груп $\equiv SiOCH_3$ переважніше перенос атому водню чи аніону H^-.

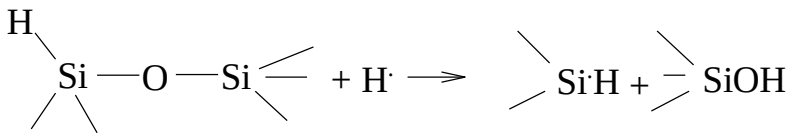
4.7. Інші реакції на поверхні кремнезему

Хоча більшість хімічних реакцій на поверхні кремнезему гетеролітичні, із загальних міркувань можна думати, що поверхневі функціональні групи з малополярними чи неполярними зв'язками можуть зазнавати перетворення по гомолітичному механізму. Як приклад подібної гомолітичної реакції можна привести термічну чи радіаційну деструкцію поверхневих гідридсилільних груп. Встановлено, що гідридсилільне покриття при високих температурах зазнає термічні перетворення, що супроводжуються утворенням вільнорадикальних центрів [433–435], виділенням водню, гідроксилюванням, а також наростаючим гідруванням водневомісних поверхневих структур [436] аж до виділення сілану [433]. Ці перетворення можна описати за допомогою наступних елементарних гомолітичних реакцій:

$$\equiv SiH \rightarrow \equiv Si^{\cdot} + H^{\cdot} \qquad (3.81)$$

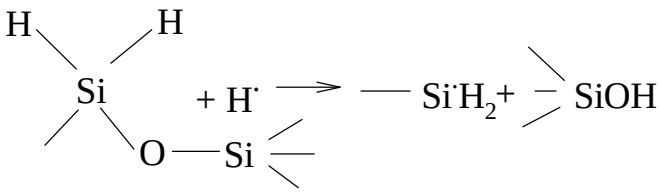
$$2H^{\cdot} \rightarrow H_2 \qquad (3.82)$$

$$\equiv SiH + H^{\cdot} \rightarrow \equiv Si^{\cdot} + H_2 \qquad (3.83)$$



(3.84)

$$=Si^{\cdot}H + H^{\cdot} \rightarrow =SiH_2 \qquad (3.85)$$



(3.86)

$$-Si^{\cdot}H_2 + H^{\cdot} \rightarrow -SiH_3 \qquad (3.87)$$

$$\equiv Si-O-SiH_3 + H^{\cdot} \rightarrow \equiv SiOH + SiH_3^{\cdot} \qquad (3.88)$$

$$SiH_3^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow SiH_4 \qquad (3.89)$$

У розглянутому прикладі різниця електронегативностей атомів, що утворять зв'язок Si–H порівняно невелика і її гомолітичний розрив в умовах жорсткої термообробки представляється цілком звичайним. Однак у [437] методом польової мас–спектрометрії однозначно доведено, що дегідроксилювання поверхні кремнезему при високих температурах приводить до відщіплення радикалів OH˙:

$$\equiv SiOH \rightarrow \equiv Si^{\cdot} + OH^{\cdot} \qquad (3.90)$$

Саме ця стадія, на думку авторів [295], визначає сумарний механізм процесу термічної деструкції гідроксильного покриву кремнезему. Отже, і великі значення $\Delta\chi$ атомів, що утворять зв'язок Si–OH, що розривається, не перешкоджають її гомолітичному розриву. Це дає підставу думати, що термічна деструкція якірних зв'язків Si–X протікає, як правило, по радикальному механізму. Фрагментація багатоатомних функціональних груп може, очевидно, відбуватись як по радикальному, так і синхронному механізмі.

Типово радикальні перетворення відбуваються, як уже відзначалося, при формуванні часток пірогенного кремнезему [438]. У цьому випадку має місце специфічне багаторазове нарощування силіцій–кисневих шарів на поверхні сферичних проточасток при їхній взаємодії з низькомолекулярними продуктами реакції $SiCl_4$ з компонентами воднево–повітряного полум'я, що принципово відрізняється від молекулярного нашароування і близьке по сутності до гомоепітаксії (у даному випадку це орієнтований ріст кремнеземної фази на сферичнії затравці ідентичного складу зі збереженням сферичності зростаючих часток).

Відчутну концентрацію поверхневих дефектів радикальної природи (переважно у вигляді вільнорадикальних центрів $\equiv Si^{\cdot}$ і $\equiv SiO^{\cdot}$ і в меншому ступені $=Si^{\cdot\cdot}$) може забезпечити механічна активація зразків SiO_2 [133]. Ці дефекти відіграють основну роль у процесах механічно–хімічного модифікування поверхні кремнеземів, взаємодіючи в м'яких умовах з молекулами модифікатора по радикальному механізмі. Випливає, однак, відзначити низьку щільність

функціонального покриву, що досягається в рамках механічно–хімічного методу модифікування дисперсних оксидів.

4.7.1. Проведення процесу полімеризації мономерів на поверхні кремнеземів.

Емульсійний полівінілхлорид (ПВХ) одержують полімерізацією вінілхлориду у водному середовищі в присутності водорозчинного ініціатора, емульгатора алкілсульфата натрію (Е – 30) і буферних добавок.

В залежності від марки ПВХ полімеризацію ВХ проводять при різних температурах в інтервалі 45 – 60°С.

Реакція полімеризації протікає по радикальному механізму. Ініціювання здійснюється за рахунок розпаду пероксидної сполуки за схемою:

$$R - R \longrightarrow 2R'$$

$$R + CH_2 = CHCl \longrightarrow R - CH_2 - \dot{C}HCl$$

Високополімер утворюється в результаті реакції росту ланцюга:

$$R - CH_2 - \dot{C}HCl + nCH_2 = CHCl \longrightarrow R - (CH_2 - CHCl)_n - CH_2 - \dot{C}HCl$$

При зіткненні двох ростучих радикалів обрив ланцюга проходить рекомбінацією або диспропорціюванням.

$$R - (CH_2 - \dot{C}HCl)_n - CH_2 - CHCl + R - (CH_2 - \dot{C}HCl)_m - CH_2 - CHCl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R - (CH_2 - CHCl)_n - CH_2 - CHCl - CHCl - CH_2 - (CHCl - CH_2)_m - R$$

$$R - (CH_2 - \dot{C}HCl)_n - CH_2 - CHCl + R - (CH_2 - \dot{C}HCl)_m - CH_2 - CHCl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R - (CH_2 - CHCl)_n - CH = CHCl + R - (CH_2 - CHCl)_m - CH_2 - CHCl$$

Процес полімеризації ВХ характеризується високою часткою реакції передачі ланцюга на мономер, а також сильною залежністю константи швидкості цієї реакції від температури. Тому степінь полімеризації легко регулювати температурою процесу.

Для вивчення механізму емульсійної полімеризації ВХ в присутності

кремнеземів, а також газо фазної полімеризації ВХ на поверхні наповнювачів була створена лабораторна установка (рис. 1). При рідко фазній полімеризації ВХ наповнювачі попередньо диспаргували в мономері, яким наполовину заповнювали реактор із нержавіючої сталі ємністю 1 л, (поз. 12), шляхом подачі ВХ із балону. Дальше туди добавляли емульсійну воду, яка містила розчинений в ній емульгатор і ініціатор. Закривали патрубок загрузки (поз. 19) і гомогенізували суміш за допомогою рамної мішалки (поз. 3), яка приводилась в рух електродвигуном (поз. 18). Підігрів реакційної маси проводили шляхом подачі теплоносія в сорочку реактора з термостату (поз. 14) (Лі = 0,5°С).

Контроль за температурою в реакторі здійснюють термометром (поз. 6), а за тиском - манометром (поз. 5). За допомогою автотрансформатора (поз. 20) і змінних шківів (поз. 3), змінювали кількість оборотів мішалки від 50 до 350 об/хв. Герметизацію реактора на валу мішалки, здійснюють **за** допомогою спеціально сконструйованого торцевого ущільнення (поз. 4). Пробу латексу на аналіз брали з нижнього патрубка (поз. 15) в спеціальний геометричний приймач, шляхом відкриття голчастого вентиля (поз. 16). Суміш витримували при І = 50-60° С і Р = 6,7-9 атм на протязі 1-12 годин в реакторі, а дальше охолодивши, вигружали і проводили деградацію латексу.

Аналіз отриманого латексу ПВХ, наповненого кремнеземами, проводили згідно описаним вище методиками.

При вивченні газофазної полімеризації ВХ вводили після його випаровування при нагріванні. Загрузку аеросилу розраховували таким чином, щоб його кількість не перевищувала 0,8-0,9 об'єму реактора (поз. 12). Подачу ініціатора поводили шляхом попереднього розчинення в воді персульфату амонію, або в вінілхлориді - пероксидом лаурилу. Причому, кількість розчинника брали з розрахунком не більше 30-50% від ваги загруженого кремнезему. Дальше цей розчин подавали в реактор , його розпилювали в вигляді капельно- аерозольного стану інжекційною форсункою через патрубок (поз. 19). При цьому ініціатор абсорбувався на поверхні аеросилу, який залишався в сипучому порошкоподібному стані. Відбір проб і вигризку

продуктів реакції проводили так, як в випадку рідко фазної полімеризації ВХ. кремнезему. Дальше цей розчин подавали в реактор , його розпилювали в вигляді капельно- аерозольного стану інжекційною форсункою через патрубок (поз. 19). При цьому ініціатор абсорбувався на поверхні аеросилу, який залишався в сипучому порошкоподібному стані. Відбір проб і вигризку продуктів реакції проводили так, як в випадку рідко фазної полімеризації ВХ.

Відкачування газів

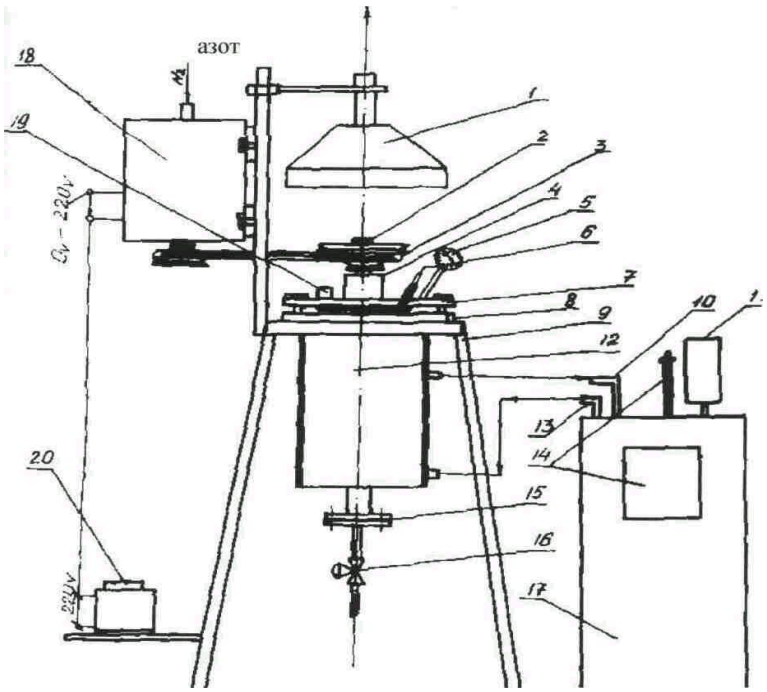


Рис.1. Схема лабораторного реактора-автоклава

1-витяжний зонт; 2-шків реактора; 3-клиноремінна передача; 4-сальникове ущільнення; 5-манометр; 6-термометр; 7-верхня кришка реактора; 8-патрубок; 9-штатив; 10-ввід теплоносія; 11-мотор термостата; 12-реактор з сорочкою; 13-вивід теплоносія; 14-пульт управління термостатом; 15-фланець вихідного отвору; 16-головковий вентель; 17- термостат; 18-мотор приводу мішалки в кожусі; 19-патрубок загрузки реагентів; 20-латр регулювання обертів мотору..4.1 Вивчення впливу високодисперсних кремнеземів на закономірності емульсійної полімеризації вінілхлориду

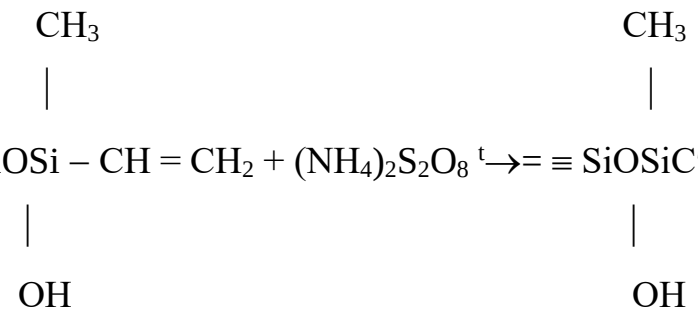
Процес полімеризації вінілхлориді на кремнеземах, що містять активні групи, в присутності ініціаторів, досліджений в режимах емульсійної і газофазної

полімеризації.

4.7.2.Механізм взаємодії ВХ і ПВХ з модифікованими кремнеземами

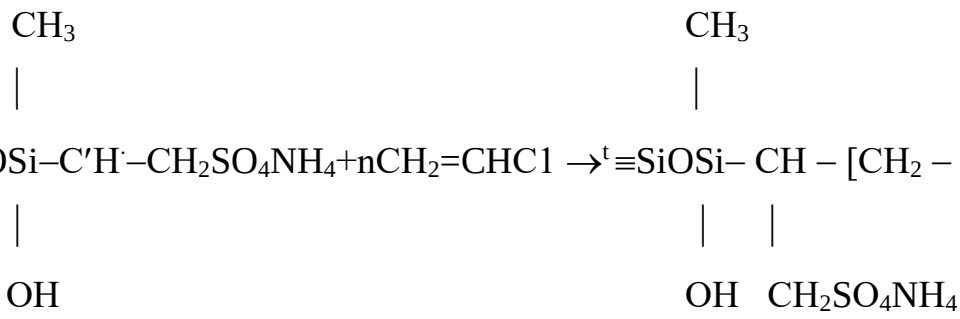
Цю реакцію можифікації кремнеземів молімеризучимся вінілхлоридом можна представити за такою схемою:

1. Ініціювання:



(16) $\equiv SiOSi - CH = CH_2 + (NH_4)_2S_2O_8 \xrightarrow{t} = \equiv SiOSiC'H - CH_2SO_4NH_4 + NH_4SO_4$

2. Привита полімеризація ВХ на МВА:

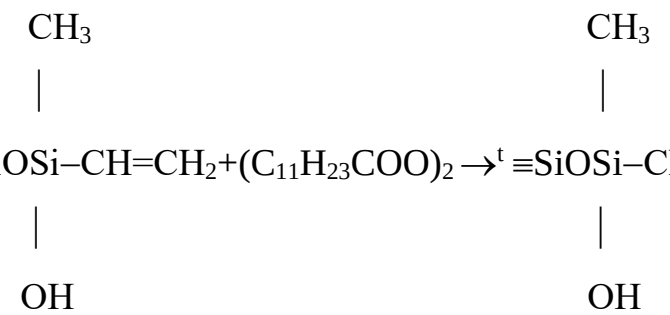


(17) $\equiv SiOSi{-}C'H{-}CH_2SO_4NH_4 + nCH_2{=}CHCl \xrightarrow{t} \equiv SiOSi{-}CH - [CH_2 - CHCl]n$

Полімеризація із газової і рідкої фази на поверхні МВА в присутності перекису лаурилу приводить до одержання більш розгалуженого полімеру

Механізм полімеризації можна представити наступною схемою:

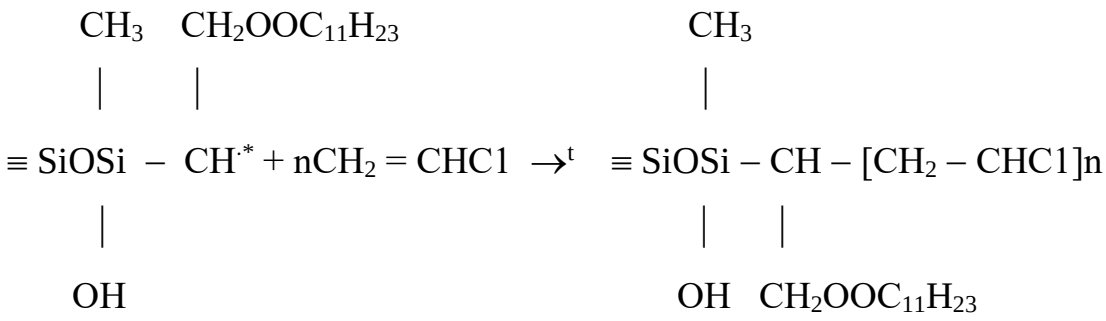
1. Ініціювання:

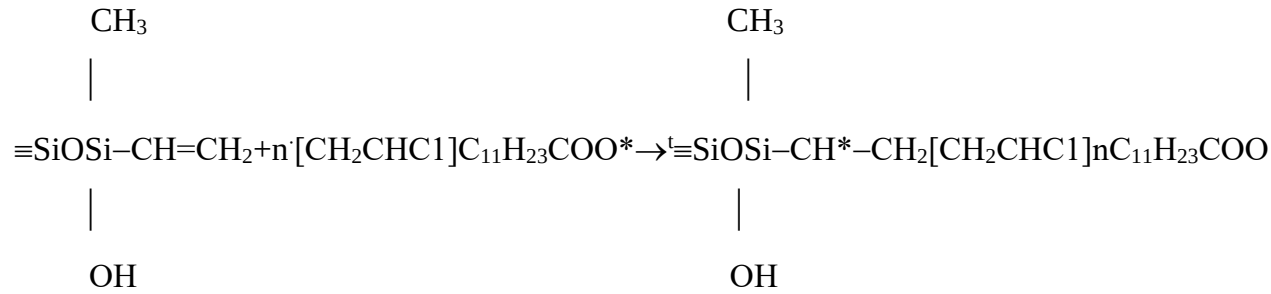


(18) $\equiv SiOSi{-}CH{=}CH_2 + (C_{11}H_{23}COO)_2 \xrightarrow{t} \equiv SiOSi{-}CH^{*}{-}CH_2OOC_{11}H_{23} + {}^{*}OOC_{11}H_{23}$

(19) $CH_2{=}CHCl + C_{11}H_{23}COO^{*} \xrightarrow{t} C{\cdot}H_2{-}CHCl{-}C_{11}H_{23}COO^{*} \rightarrow n[CH_2CHCl]C_{11}H_{23}COO^{*}$

2. Привита полімеризація ВХ на МВА:



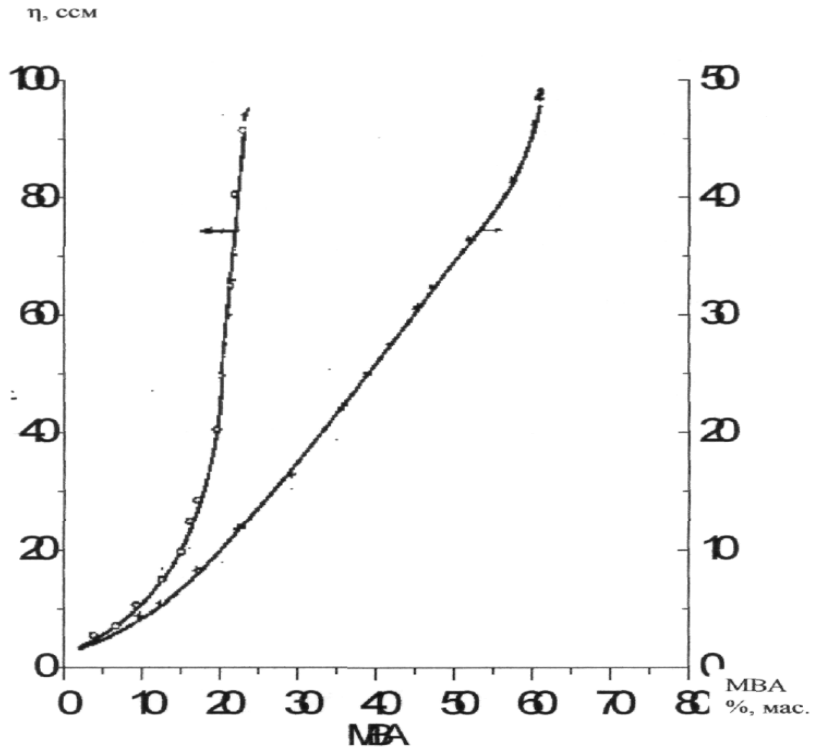


Таким чином прививка ПВХ на поверхні МВА з пероксидом лаурилу може проходити за двома механізмами: шляхом розкриття на поверхні при ініціюванні за реакціями 16-17, а також при передачі ланцюга макрорадикалу ПВХ на поверхню МВА, за реакціями18-20.

В результаті проведених досліджень було показано, що при введенні наповнювача (МВА) в мономер (ВХ) на стадії емульсійної полімеризації, можна в 2-3 рази збільшити вміст наповнювачів в отриманому ПВХ (рис.1), за порівнянні з механічним змішуванням компонентів. При цьому стабільність латексу ПВХ не погіршується, а збільшення в'язкості можна знизити введенням додаткової кількості емульгатора. Це явище зв'язане з тим, що при полімеризаційному наповнені частинки кремнезему-МВА розміром ($^{(}d_{сер}{}^{=}$ 0,02мкм) входять в латексні частинки, каплі ВХ і надмолекулярні утворення глобули ПВХ ($d_{сер}$= Імкм), які формуються в процесі емульсійної полімеризації ВХ. Тому введення до 30% МВА мало впливає на характеристики латексу ПВХ (рис. 1, крива 2). В випадку

механічного змішування латексу ПВХ і МВА частинки наповнювача розміщуються на границі розподілу фаз, адсорбційне взаємодіючи з інгредієнтами латексу і спричиняють загущенню, дестабілізації і коагуляції латексу ПВХ вже при невеликих кількостях наповнювача (10-15%) (рис.1, крива 1).

Рис.2.Залежність в'язкості латексу від процентного вмісту наповнювача:1-механічна суміш латексу ПВХ і МВА; 2-суміш латексу ПВХ, отримана при полімеризації ВХ в присутності наповнювача МВА.



Кінетику емульсійного процесу полімеризації ВХ досліджували в залежності від кількості введеного перед полімеризацією наповнювача – МВА. Кінетичні параметри цього процесу представлені в таблиці 1. Для порівняння були розраховані кінетичні параметри емульсійної полімеризації ВХ без наповнювача. Як видно, з приведених даних, введення 5-15% МВА збільшує швидкість полімеризації ВХ в

порівняні з такою ж без наповнювача.

Таблиця 1.Кінетичні параметри емульсійної полімеризації ВХ в присутності МВА*.

Вміст МВА ма с. %	**Порядок реакції По ВХ**	**Константа швидкості полімеризації ВХ при Т ^{0}С × 10^3, л/моль×хв**				**$W_{МВА-ПВХ54}$, Швидкість ініціюван-ня**	**Енергія активації кДж/моль**
		54	57	62	68		
0	1	0,55	0,68	1,01	1,13	1,0	110
5	0,4	1,0	1,3	1,72	1,98	1,79	85
10	0,5	0,75	0,91	1,18	1,32	1,19	87
15	0,6	0,66	0,86	1,12	1,23	1,107	100
20	0,4	0,69	0,93	1,09	1,32	0,95	100
30	0,1	0,72	0,98	1,21	1,42	0,89	102
60	0,0	0,66	0,87	1,02	1,21	0,78	100

* концентрація емульгатора (Е-30) = 4,75%, ініціатора $(NH_4)_2S_2O_8$ = 0,03%; водний модуль H_2O:ВХ =1:1.

Зміна швидкості полімеризації ВХ в присутності МВА зв'язана, напевно, з розміщенням частинок кремнезему в каплях мономеру і міцелах ($\alpha_{сер}$=0,1-0,8 мкм) і закріпленням, привкою утворених макрорадикалів на поверхні МВА, в результаті передачі ланцюга на наповнювач, і збільшення кількості активних центрів, В такому випадку процес полімеризації протікає на частинках МВА, які являються центрами полімеризації, як це має місце при введенні в середовище затравочного латексу, при

цьому трохи понижується енергія активації процесу. Збільшення вмісту МВА з переходом з дисперсної фази - ВХ в дисперсне середовище-воду, в кінцевому результаті, зменшує діючу концентрацію ініціатора і емульгатора в результаті адсорбції їх на надлишковому МВА, що знижує швидкість ініціювання і дестабілізує систему.

4.7.3.Властивості латексу та порошку ПВХ отрманого полімеризаційним наповненням та модифікуванням поверхні кремнеземів.

Добре відомо, що полівінілхлоридні композиції широко використовуються для одержання різних матеріалів, в тому числі м'яких вспінених пінопластів, а також жорстких ПВХ виробів на основі різних необхідних інгредієнтів композиції- наповнювачів, пластифікаторів, лубрикантів, стабілізаторів, барвників, змазок та інших речовин, описаних в літературно - патентному огляді [1]. Велика кількість методів переробки емульсійного ПВХ у вироби і покриття зумовлює широке застосування ПВХ пластизолей в різних галузях народного господарства. З кожним роком збільшується кількість підприємств, які випускають на основі ПВХ пластизолів шкірозамінники, будматеріали, дитячі іграшки, крон-пробки, а також використовують їх для одержання клеїв, герметизуючих сумішей, захисних і декоративних нанесень на шпалери і тканину. Відомі фірми за кордоном одержують ПВХ – пластизолі на основі змішування різних марок ПВХ-суспензійних (С), мікросуспензійних - (МС) і ПВХ-емульсійних (Е). Тому цей напрям і являє для нас найбільший інтерес [2].

Для здійснення вибраного напрямку нами було складено декілька різних

композицій ПВХ пластизолей, де головною різницею було співвідношення полівінілхлориду – ПВХ різних марок і одержання різними способами - емульсійним і мікросуспензійним методами. Для цього було взято за основу композиції ПВХ пластизолів виробничих марок "Пастовіл Б" і "Пастовіл Д".

Таблиця 1.

Склад композицій ПВХ пластизолю марки "Пастовіл А"

Марка	Призначення в композиції	Вміст, %
ПВХ - ЕП – 6602	плівкоутворювач	39,2
ПВХ - МС 6602	плівкоутворювач	10
ДОФ (диоктилфталат)	пластифікатор	44,3
TiO_2 (диоксид титану)	пігмент	2,0
ЧХЗ - 21 (азодикарбоамід)	вспінювач	1,5
ZnO (оксид цинку)	наповнювач	0,5
Стеарат кальцію або цинку	стабілізатор	0,5 - 1
Парафін харчовий	лубрикант	1,5

Таблиця 2.

Склад композицій ПВХ пластизолю марки "Пастовіл Б"

Марка	Призначення в композиції	Вміст,%
ПВХ- ЕП- 6602 С	плівкоутворювач	44
Диоктилфталат	пластифікатор	42
Сульфат барію	стабілізатор	9,9
Диоксид титану	наповнювач	2,0
Оксид цинку	пігмент	0,6
Парафін харчовий	Лубрикат, мастило	1,5

Таблиця 3.

Склад композицій ПВХ пластизолю марки "Пастовіл Д"

Марка	Призначення в композиції	Вміст,%

Полівінілхлорид ПВХ-МС-6602	плівкоутворювач	49,2
Диоктилфталат ДОФ	пластифікатор	44,3
Диоксид титану	наповнювач	2,0
Оксид цинку	пігмент	0,5
Порофор ЧХЗ-21	вспінювач	1,5
Стеарат кальцію або цинку	пігмент	11,0
Парафін харчовий	лубрикат	1,5

Для здійснення вибраного напрямку нами було складено декілька різних композиції ПВХ пластизолей, що були визначені для досліджень та відрізнялися співвідношенням ПВХ різних марок, одержаних емульсійним і мікросуспензійним способами. Для цього було взято основні склади пластизолів марок "Пастовіл Б" і "Пастовіл Д".

Динамічну в'язкість виміряли на віскозиметрі "Реотест-2" в Па·с , згідно з вимогами методики [1]. Час зберігання ПВХ пластизолю визначали в годинах від початку приготування композиції ПВХ пластизолю, в однакових умовах. Склади ПВХ пластизолей наведені в таблиці 1-3.

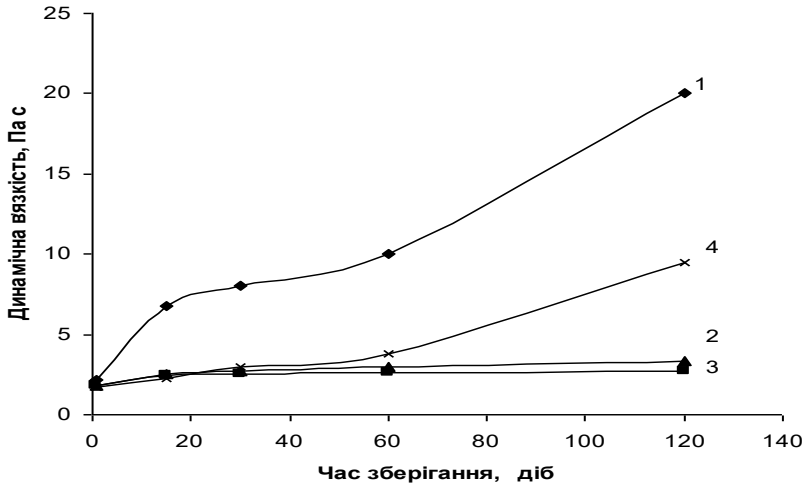


Рис. 1. Залежність динамічної в’язкості ПВХ пластизолів марки «Пастовіл А» від тривалості зберігання для різних промислових марок ПВХ.:1-ПВХ-Е6602С, 2-ПВХ-Е6602А,3-ПВХ-Е7002А; 4-ПВХ-МС6602;

З кривих наведених на рисунку 1 - побудованих на основі даних, одержаних при вимірюванні динамічної в’язкості ПВХ пластизолів марки «Пастовіл А», отриманих в лабораторних та промислових умовах ,видно, що вязкість досить стабільна і не перевищує граничної норми, більше чим 8 Па·с. Таким чином такі пластизолі можуть зберігатися до шести місяців, при незначному збільшенні в'язкості. В’язкість цих пластизолів на 20 добу перевищує 20 Па·с, що вище допустимої норми держстандарту.

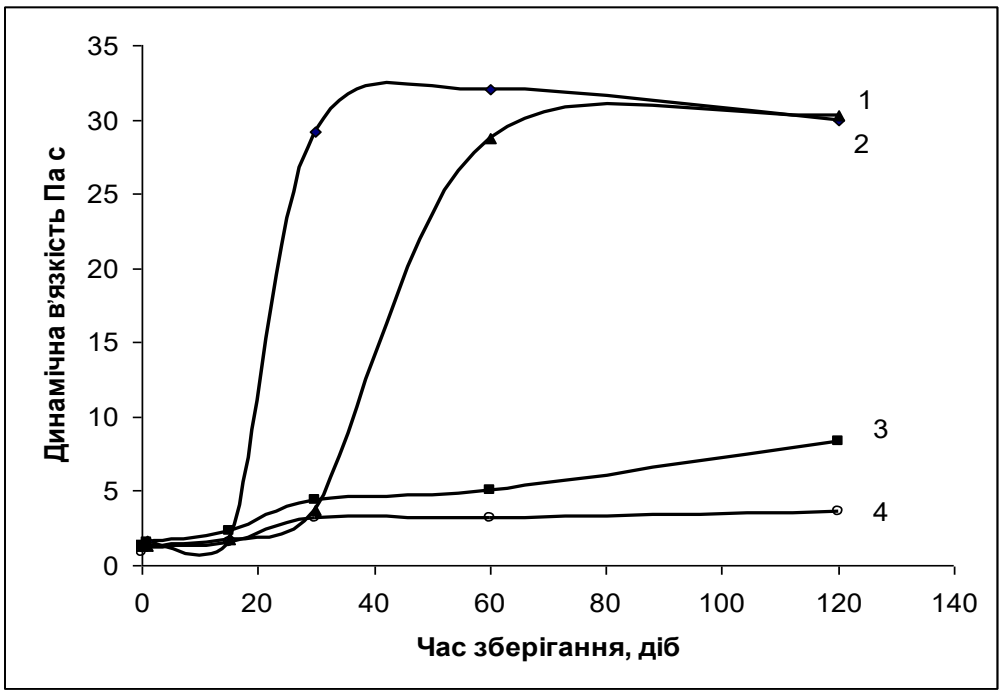


Рис. 2. Залежність динамічної в'язкості ПВХ пластизолів на основі промислових марок ПВХ від часу зберігання:1- Пастовіл-Б НВО "Полімери"; 2-Пастовіл- Б ВАТ "Оріана"; 3- Пастовіл-А ВАТ "Оріана";4- Пастовіл-Д.

Додатково нами були досліджені зразки пласти золів ПВХ, на основі експериментальних партій ПВХ-Е, одержаних в цеху . Зміна в'язкості цих пластизолів представлена на рис.2. Як видно з діаграми рис.2, через 15 діб в'язкість ПВХ пластизолів марок «Пастовіл-Б»НВО "Полімери та «Пастовіл-Б» ВАТ "Оріана"; настільки зростає, що вони з часом стають нетекучими і непридатними для переробки по пластизольній технології в готові вироби..

Крім того на рис.2 (крива 4) наведені зміни в'язкості - живучості пластизолів марки "Пастовіл Д" приготовлений тільки на мікросуспензійному ПВХ-МС 6602, а також зміна в'язкості пластизоля "Пастовіл А", склад якого ми вже наводили вище на основі емульсійного ПВХ - Е 6602А (крива 2, рис.3) - нової марки

полівінілхлориду, одержаної по технології зародкового латексу[2] .

Як видно з діаграми обидва ці пластизолі витримують випробування на живучість, їх динамічна в'язкість зростає за 120 діб, але не перевищує 8 Па·с і зберігається на протязі 6 місяців.

Таким чином нами було показано, що ПВХ пластизолі, приготовлені за рецептурою "Пастовіла А" за технічними умовами підходять і майже не відрізняються за показниками від ПВХ пластизоля, приготовленого за рецептурою "Пастовіл Д". У новій рецептурі "Пастовіл А", частина мікросуспензійного ПВХ-МС6602; (39,2%) замінено на емульсійний ПВХ -ЕП6602А, що дало позитивний результат (табл. 1).

Для нас було б цікаво знайти в чому причина такої різниці між мікросуспензійним ПВХ-МС та емульсійним ПВХ-ЕП і чому інші емульсійні марки ПВХ не придатні для приготування цих пластизолів. Очевидно це позв'язано з зародковою технологією одержання ПВХ-ЕП-6602А,що описана і захищена патентом України.[2], яка відрізняється від звичайної технології одержання емульсійного ПВХ-Е6602-С, Проте ця технологія.[3] . приводить до зміни властивостей ПВХ-ЕП-6602А, що було досліджено шляхом розрахунку гістограм розприділення за розмірами частинок порошку ПВХ і латексу ПВХ-ЕП-6602А, які наведені на рис.3. і рис.4. .

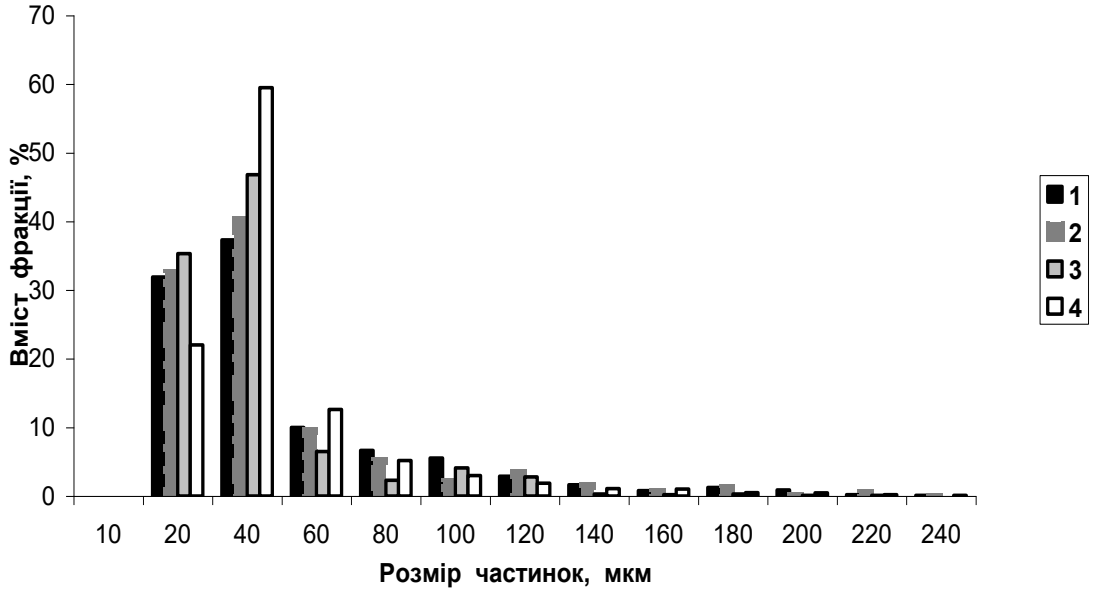


Рис. 3. Гістограма порошків емульсійного ПВХ різних марок: 1,2,-ПВХ-ЕП6602-С,3-ПВХ-ЕП7002-С, 4-ПВХ-ЕП6602-А.

На рис. 3. наведені гістограми порошків ПВХ емульсійного, одержаного по різних технологіях. Так криві 1, 2, 3 зображають розподіл за розміром частинок ПВХ - емульсійного, одержаного за звичайною технологією в цеху ПВХ (марка ПВХ-Е-6602С). З цих кривих видно, що емульсійний ПВХ характеризується широким полідисперсним розділенням частинок порошку за розмірами з максимумами в області 20 мкм і 40 мкм (мікрон), що є причиною швидкого набухання в пластифікаторі дрібних частин(<20мкм) звичайного емульсійного ПВХ-ЕП-6602 С. В цей же час для ПВХ-ЕП-6602 А (крива 4, рис. 3.) характерний більш вузький розподіл частинок за розмірами - монодисперсний з максимумами в одній області, близько 40 мкм, з одночасним зменшенням кількості дрібних частинок порошку ПВХ, в порівнянні з маркою ПВХ-ЕП-6602С, яка одержана за звичайною

технологією без зародкового латексу.

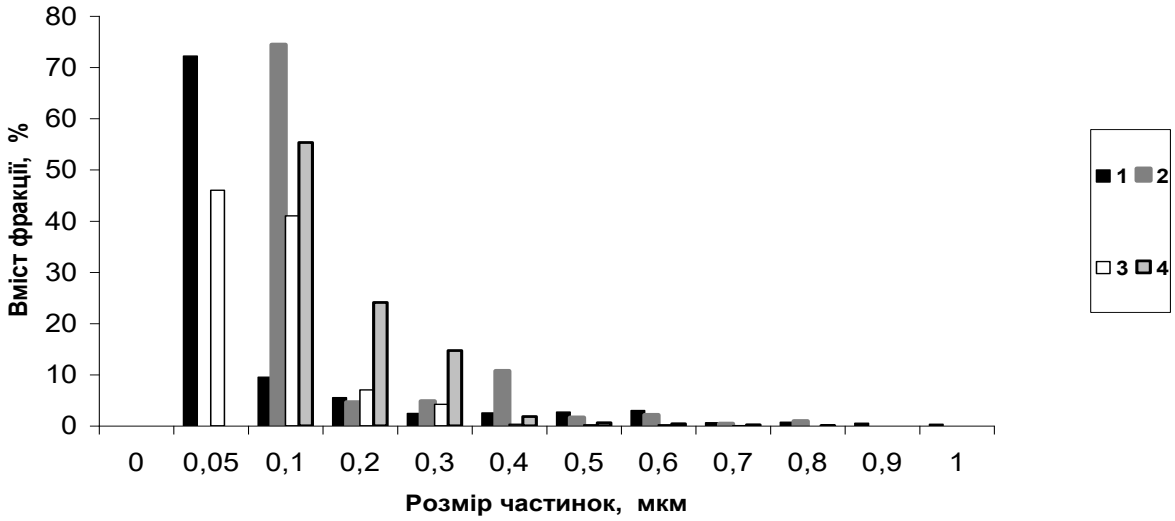


Рис. 4. Гістограма латексів емульсійного ПВХ різних марок: 1-латекс ПВХ-ЕП6602-С; 2,4-латекс ПВХ-ЕП6602-А; 3-латекс ПВХ-ЕП7002-С

Крім цього нами були досліджені латекси-водні дисперсії емульсійного ПВХ, одержаних по різних технологіях. Так на рис. 4. наведені гістограми розподілу за розмірами латексних частинок ПВХ для звичайного емульсійного ПВХ-ЕП6602 С, для ПВХ-Е 6602 А, а також ПВХ-Е 7002С на зародковому латексі по технології НДІ Полімерів м. Дзержинськ . Як видно з аналізу кривих - гістограм латекс, звичайний ПВХ латекс (рис.4, крива1) має значну полідисперсність з максимумом в області близько 0,05 мкм (середній розмір частин) і додатковий максимум при 0,1 мкм - тобто мілкодисперсний.

Для ПВХ-ЕП7002С, одержаного по технології НДІ Полімерів (крива 3) також характерна бімодальність з максимумами в області 0,05 мкм і особливо 0,1 мкм, тобто проходить деяке збільшення середнього розміру частинок латексу, але

плідисперність не зникає.

І тільки для ПВХ-ЕП6602-А характерна монодисперсність з максимумом розміру всіх латексних частинок з в області 0,1 мкм (рис.4, крива 2,3). Тобто ці дані підтверджують попередньо отримані результати за розподілом частинок порошків різних марок ПВХ. Для нової марки емульсійного ПВХ характерна більша монодисперсність, мономодальність та однорідність і збільшений розмір частин, що приводить до покращення реологічних характеристик. Тобто до зниження початкової в'язкості її стабільності в часі- збільшення живучості, що підтверджують проведені досліди.

Таким чином в роботі автора [451] досліджено в'язкісні, реологічні характеристики і живучість пластизолей різних складів на основі емульсійного і мікросуспензійного ПВХ різних марок. Показано, що на основі нової монодисперсної марки ПВХ-ЕП6602-А можна одержати високоживучі, низьков'язкі пластизолі для подальшої їх переробки. Проведені успішні випробовування нового пластизоля марки "Пастовіл-А" в складі якого використовується до 70% ПВХ-Е6602А замість ПВХ-МС6602 при співвідношенні останніх (39.2% ПВХ-Е 6602А і 10% ПВХ-МС 6602), який по в'язкісним, реологічним властивостям і живучості задовільняє вимоги ТУ № 6-05-20-54-87 на пластизоль марки "Пастовіл Д", який випускає зараз промисловість.

Таким чином, досліджені процесі хімічного модифікування кремнеземів біфункціональними силанами, які містять насичені, пероксидні і гідроксидні групи, а також вивчені їх реакції взаємодії з ВХ. Показана можливість термічне

ініційованої радикальної полімеризації ВХ на вихідному і пер оксидному кремнеземі без ініціатора. Вивчено вплив високодисперсних кремнеземів на кінетику і топологію емульсійної полімеризації ВХ в присутності цих наповнювачів. Показано каталітичний вплив добавок 5-15% МВА на швидкість полімеризації ВХ.

Досліджений процес модифікування кремнеземів полівінілхлоридом, шляхом газо фазної, хімічної ініційованої, полімеризації ВХ на їх поверхні. Показано, що швидкість реакції привитої полімеризації ВХ на поверхні кремнеземів з ненасиченими групами в 1,5-2 рази вища, а енергія активації нижча, ніж гомополімеризації ВХ. Показано, що при полімеризації в ненасиченій парі ВХ утворюється переважно привитий до поверхні наповнювача полівінілхлорид, швидкість утворення котрого контролюється дифузією мономеру до активної поверхні. Встановлено, що при застосуванні нерозчинного в ВХ персульфату амонію, нанесеного на поверхню кремнезему, кількість привитого ПВХ досягає 25-30% , що на 5-10% більше, ніж в випадку використання розчинного в мономері пероксиду лаурилу.

Встановлено, що в реакцію привитої полімеризації з хлоридом вступає тільки 35-30% всіх активних поверхневих груп внаслідок екранування поверхні кремнезему утвореним полівінілхлоридом.

Розглянуті деякі аспекти технологічного процесу емульсійної полімеризації ВХ в присутності високодисперсних кремнеземів. Показано, що максимальна кількість МВА, яку можна ввести на стадії полімеризації ВХ складає біля 30%. Розроблена технологія процесу модифікування наповнювача полівінілхлоридом шляхом

газофазної полімеризації ВХ на їх поверхні.

На основі досліджень методом ДТА термічних характеристик полімеризаціцйно наповненого ПВХ показано, що для емульсійного ПВХ полімеризаційно наповненого метилвінілаеросилом спостерігається підвищення термостабільності, а для газофазного - деяке пониження.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

А

Агрегати, 123, 124
Адгезії посилення, 87
зниження, 90
Адсорбент, 79
Адсорбція “негативна”, 125
Аерогель, 98, 146, 156
Аеросил, 99, 207, 222
Аквагель, 98
Алкогель, 98
Алкоксісілани, 309, 315

Б

Боксит, 48

В

Валентне зусилля, 180
Вимірювання діелектричні, 119
Вироби тугоплавкі, 81
Вода “суха”, 155
В’яжучі неорганічні, 80, 83

Г

Гексаметилдисилазан, 277
Гелеутворення, 215
Гідрогель, 218
Гідроліз, 325
Гідрофобізатори, 155
Групи гідроксильні, 234, 240
дисилоксанові, 242
сіландіольні, 258
сіланольні, 233, 292

Д

Дегідратація, 265, 269
Дегідроксилювання поверхні, 283, 284
Денатурація білків, 162
Деполімеризація, 37, 38
Деструкція термічна, 283, 330
Диметилдиетоксісілан, 310
Диметилдихлорсілан, 303
Діатоміт, 17, 137, 205
Додекасили, 203

Е

Естерсил, 143, 149, 151, 155
Етерифікація поверхні, 142
Ефект диспергування, 92
Ефекти термічні, 120
Ефір полісилікатний, 41

З

Заміщення електрофільне, 292
нуклеофільне, 317
Змащення консистентні, 152, 153

К

Каталізатор, 78
Катехін, 47
Кварц, 16, 193, 194
α-кварц, 19, 20, 194, 196
β-кварц, 194, 196
Кислота силікатна, 36, 41
моносилікатна, 36, 37
молібденова, 37
гумінова, 48, 49
Китіт, 199
Клатрасили, 203
Коесит, 200
Комірка “елементарна”, 175
Кремнезем “активний”, 55, 60
аморфний, 14, 18, 19, 22, 44, 136, 207
гідратований, 138
гідрофобний органофільний, 138

колоїдний, 52, 72, 78, 79, 81, 87
ліпідоїдальний, 99
органофільний, 99
осаджений, 99
пірогенний, 206, 227
W-Кремнезем, 201
α-Кристобаліт, 195
β-Кристобаліт, 176, 178, 195, 197
Ксерогель, 98, 218
М
Меланофлогіт, 203
Метасилікат натрію, 36, 29, 51
Метилтрихлорсілан, 303
Метод адсорбції, 102
безперервного потоку, 111
вдавлення ртуті, 121
ртутної порометрії, 127
Мікроскопія електронна, 127
Модель Сандерсона, 182
Музера – Пірсона, 182
Модифікації поліморфні, 193
Модифікування хімічне, 290, 291
Моноетаноламін, 323
О
Обсидіан, 205
Опал, 18, 27
П
ПАР, 92
Пероксісилікати, 51
Питомий об’єм пор, 126
Поверхня питома, 126
Покриття вогнетривкі, 84
брудовідштовхуючі, 85, 86
Поліконденсація кислот гомогенна, 214
Полісилікати, 23, 35, 42
Полісилікати натрію, 43
калію, 45
Пора “елементарна”, 129
Пористість, 126, 129
Порошки, 96, 97, 98, 123, 136
Потенціал адсорбційний, 267
Правила Полінга, 178, 179, 180, 181, 188
послідовних ступеней Оствальда, 197
Принцип Ле Шательє, 198
Р
Реагенти полірувальні, 91
Реакційна здатність, 273, 274
Реакції гомолітичні, 334
Регідратація, 265, 269
Розпад мономолекулярний, 330
Розчини комерційні, 27
С
Сажа біла, 207
Силікагель, 76, 96, 97, 98, 100, 135, 206, 211, 212
Силіказоль, 218
Силікаліт, 204
Силікати, 22
Силікати кристалічні, 30
Силікони, 148
Синтез пірогенний, 221
рідкофазний, 211
Скло силікатне, 22, 49, 50

Скло кварцове, 18, 19, 84, 94, 136, 205, 210
Скло рідке, 24, 28, 29
пористе, 207
Скоутіт, 95
“Спосіб нарощування”, 57
Стишовіт, 200
Структуроутворення, 229
Т
Теорія “Айсберга”, 50
“вітронна”, 50
Пауля Єтса, 64
Трепел, 205
α-Тридиміт, 196
β-Тридиміт, 176
Триметилхлорсілан, 293
Триметилметоксісілан, 309
Триполіт, 27
Ф
Філлокремнезем, 99
Х
Халцедон, 27
Хемосорбція, 276, 277, 282
Хлорсілани, 300, 301
Ц
Цемент, 95
Центри активні, 263
адсорбційні, 264, 265

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

До розділу 1:

1. Dake H.C, Fleener F.L., Wilson B.H., Quartz Family Minerals, McGraw–Hill, New York, 1938; Cameron E. N., Row R. B., Weis P. L., Am. Mineral., 38, 218 (1953).
2. Weyl W. A., Marboe E. C., The Constitution of Glasses, Vol. 2, Wiley, New York, 1967, p. 1480.
3. Washburn E.W., J. Am. Ceram. Soc., 29, 1049 (1933).
4. Ephraim F., Inorganic Chemistry, 4th ed., Nordemann, New York, 1943, p. 399.
5. Bernal J.D., Fowler R.H., Trans. Faraday Soc., 29, 1049 (1933).

5б. Weres O., Rice S.A., J. Am. Chem. Soc., 94, 8983 (1972).

6. Robinson J.W., пат. США 2392767 (Du Pont), 1946.
7. Kitchener J.A., Faraday Disc. Chem. Soc., 52, 379 (1972).
8. Hetherington G., Jack K.H., Phys. Chem. Glasses, 3, 129 (1962).
9. Moulson A.J., Roberts J.P., Nature, 182, 200 (1958).
10. Wise S.S., Margrave J.L., Feder H.M., Hubbard W.N., J. Phys. Chem., 66, 381 (1962).
11. Good W.D., J. Phys. Chem., 66, 380 (1962).
12. Greenberg S.A., Price E.W., J. Phys. Chem., 61, 1539 (1957).
13. Greenberg S.A., J. Phys. Chem., 61, 196 (1957).
14. Wise S.S., Margrave J.L., Feder H.M., Hubbard W.N., J. Phys. Chem., 67, 815 (1963).
15. Cochran C.N., Foster L.M., J. Phys. Chem., 66, 380 (1962).
16. Morey G.W., Fournier R.O., Rowe J.J., J. Geophys. Res., 69, 1995 (1964).

17а. Kitahara S., Rev. Phys. Chem. Japan, 30, 131 (1960).

17б. Walther J.V., Helgeson H.C, Am. J. Sci., 277, 1315 (1977).

18. Vail J.G., Soluble Silicates (ACS Monograph Series), Vols. 1 and 2, Reinhold, New York, (1952).
19. Williams J.R., Ind. Chem., 37, 419 (1961).
20. Burke O.W., Jr., пат. США 3537815 (1967).
21. Чубининдзе В.А., Полляк В.В., Троянкин Ю.В.— Тр. НИИ стекла, 1971, № 2 (141), с. 122.
22. Spalink F., пат. ФРГ 2116661 (Cl. COlb), Nov. 2, 1972; Pat. Appl. 21–18–661.8, April 17, 1971.
23. Anders G.Y., (Selas Corp., Dresher, Pa.), Proc. Fall Meeting, Material, Equipment White Wares Divn., Amer. Ceram. Soc., 1970, p. 94.
24. Terai R., Sugae I., Hayami R., Zeiryo, 17 (177), 527 (1968).
25. Truhlarova M., Veprek O., Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Anorg. Chem. Technol., 13, 89 (1969) [Chem. Abstr., 73, 123152r]; Glastech. Ber., 40 (7), 257 (1967) [Chem. Abstr., 67, 102416r].
26. Kreider K.G., Cooper A.R., Glass. Technol., 8 (3), 71 (1967).
27. Hlavac J., Nadelmynska H., Glass. Technol., 10 (2), 54 (1969) [Chem. Abstr., 70, 117666h].
28. Tauch E.J., пат. США 3090679 (Du Pont), 1963.

29. Rathmell R.K., пат. США 3203755 (Du Pont), 1965.
30. Iler R.K., Tauch E.J., A. I. Ch. E. Trans., 37, 853 (1941).
31. Hanf N.W., Sole M.J., Inst. Min. Metall. Trans. Sect. C, 81, 97 (1972).
32. Beyersdorfer P., Silikat tech., 3, 11 (1952); Ceram. Abstr. J. Am. Ceram. Soc, 36 (9), 159 (1953).
33. Holmquist S.B., Glass. Ind., 47 (10), 558 (1966).
34. Ordiales E., пат. ФРГ 1900066 (CI. COlb), Aug. 28, 1969 [Chem. Abstr., 71, 103706e].
35. Morey G.W., Hesselgesser J.M., Am. J. Sci., Bowen Vol. Pt. 2343 (1952).
36. Weldes H.H., Lange K.R., Ind. Eng. Chem., 61, 29 (1969).
37. Штыренков Е.В., Якушев В.М., Горшков В.И., Ядринцев Н.С., Якунин Ю.П.— Хим. нефт. машиностр., 1975, № 3, с. 40.
38. Bacon L.R., Wills J.H., J. Franklin Inst., 258, 347 (1954); Soap Chem. Spec., 30, 85, 86, 89, 105 (1954).
39. Ukihashi H., Bull. Chem. Soc. Jap., 29, 537 (1956).
40. Grant R., Masson C.R., J. Colloid Interface Sci., 41, 606 (1972).
41. Warren D., Fonderia, 21 (11), 379 (1972).
42. Nicholas K.E.L., The Carbon Dioxide–Silicate Process in Foundries (British Cast Iron Research Association Alvechurch), 1972.
43. Yates P.C, пат. США 3540519 (Du Pont), 1970.
44. Mylius F., Groschuff E., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 39, 116 (1906).
45. Kraut H., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 64B, 1709 (1931).
46. Weitz E., Franck H., Schuchard M., Chem. Zbg., 74, 256 (1950).
47. Alexander G.B., J. Am. Chem. Soc., 75, 2887 (1953).
48. Iler R.K., пат. США 2588389 (Du Pont) 1952.
49. Iler R.K., J. Phys. Chem., 57, 654 (1953).
50. Nauman R.V., Debye P., J. Phys. Chem., 55, 1 (1951).
51. O'Connor T.L., J. Phys. Chem., 65, 1 (1961).
52. Wieker W., Hoebbel D., Z. Anorg. Chem., 366, 139 (1969).
53. Hoebbel D., Wieker W., Z. Anorg. Allg. Chem., 400, 148 (1973).
54. Thilo E., Wieker W., Stade H., Z. Anorg. Allg. Chem., 340, 261 (1965).
55. Iler R.K., Pinkney P.S., Ind. Eng. Chem., 39, 1379 (1947).
56. Kirk J.S., пат. США 2408656 (Du Pont), 1946.
57. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Пер. с англ. – М.: Госстройиздат, 1959.
58. Schneider R.H., Schutt J. B., пат. США 3615781, 1971.
59. Iler R.K, пат. США 3492137 (Du Pont), 1970.
60. Oken A., пат. США 3533816 (Du Pont), 1965.
61. Meyers C.B., пат. США 3712941 (Diamond Shamrock Corp.), 1973.
62. Biegler H., Wiljes J., пат. ФРГ 2219503, Appl. p – 2 – 19 – 503,5 (Degussa), Apr. 21, 1975 [Chem. Abstr. 80, 38891f].
63. Waltersdorf W.J., Def. Publ. U. S. Pat. Off. 728926, Jan. 7, 1969.
64. Sano R., et al, пат. ФРГ 2060155 (Kansai Paint Co.) June 16, 1971. [Chem. Abstr., 75, 119286m].
65. Yano T., пат. Япон. 74 – 34529 (NGK Insulators) [Chem. Abstr., 81, 79489r].

66. Shoup R.D., пат. ФРГ 2129029, 1972; пат. США 3678144 (Corning Glass Works), 1972; Shoup R.D., Weing W.J., пат. США 4059658, 1977.
67. Shoup R.D., "Controlled Pore Silica Bodies Gelled from Silica Sol–Alkali Silicate Mixtures", in Colloid and Interface Science, Vol. 3, Academic Press, New York, 1976, p. 63.
68. Flynn J.J., Boer R.P., J. Am. Chem. Soc, 91, 5756 (1969).
69. Hess R., Bach R. et al., Experientia, 16, 38 (1960); 22, 515 (1966).
70. Schwarz R., Kuchen W., Z. Anorg. Allg. Chem., 266, 185 (1951).
71. Baumann H., Beitr. Silikose Forsch. Sonderb., 5, 11 (1962); 6, 49 (1963).
72. Baumann H., Beitr. Silkose Forsch., 85, 1, 15, 27 (1965).
73. Weiss A., Reiff G., Weiss A., Z. Anorg. Allg. Chem., 311, 142 151 (1961).
74. Bartels H., Erlenmeyer H., Helv. Chim. Acta, 47, 7 (1964).
75. Baumann H., Beitr. Silikose Forsch. Sonderb., 4, 43 (1960).
76. Baumann H., Beitr. Silikose Forsch. Sonderb., 5, 11 (1963).
77. Baumann H., Kolloid Z. Z. Polym., 188, (1), 23 (1963).
78. Miller J.P., personal communication.
79. Фотиев А.В.— Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 198.
80. McCormack Roger W., пат. США 3552943 (Scientism Labs.), 1971.
81. Siegel S.M., Experientia, 16, 358 (1960).
82. Ziechmann W., Z. Pflantzenernaehr. Dueng. Bodenkd., 84, 155 (1959).
83. Frye C.L., J. Am. Chem. Soc., 86, 3170 (1964).
84. Frye C.L., пат. США 3455980 (Dow Corning Corp.), 1969; пат. США 3576025 (Dow Corning Corp.), 1971.
85. Tilton L.W., J. Res. Natl. Bur. Stand., 59 (2), 139 (1957).
86. Bloom H., Bockris J.O'M., in B. R. Sundheim, Ed., Fused Salts, McGraw–Hill, New York, 1964, p. 56.
87. Tran T.L., C. R. Acad. Sci., 258, 4234 (1964).
88. Masson C.R., Proc. R. Soc. London, Ser. A., 287, 201 (1965).
89. Masson C.R., J. Am. Ceram. Soc., 51, 134 (1968).
90. Masson C.R., Can. J. Chem, 48 (1), 201 (1970).
91. Masson C.R., Chemtech, 56 January (1974).
92. Masson C.R., Nuova Chim., 50 (3), 39 (1974).
93. Masson C.R., Chemical Metallurgy of Iron and Steel, Iron Steel Inst. London, Publ, 1973, p. 3.
94. Hess P.C, Geochim. Cosmochim. Acta, 35 (3), 289 (1971).
95. Gaskell D.R., Metall. J, 19, 14 (1969).
96. Rietz G., Kopp H., Z. Anorg. Allg. Chem., 382 (1), 31 (1971); 384 (1), 19 (1971).
97. Von Bonin W., пат. ФРГ 2227640 (Bayer A. G.), 1973.

До розділу 2:

1. Vail J.G., Soc. Chem. Ind. London, 44, 214 (1925).
2. Treadwell W.D., Wieland W., Helv. Chim. Acta, 13, 842 (1930).
3. Griessbach R., Chem. Ztg., 57, 253, 274 (1933).
4. Bird P.G., пат. США 2244325 (National Aluminate Co.), 1941.
5. White J.F., пат. США 2375738 (Monsanto Chemical Co.), 1945.
6. Bechtold M.F., Snyder O.E., пат. США 2574902 (Du Pont), 1951.
7. Rule J.M., пат. США 2577484, 2577485 (Du Pont), 1951.

8. Айлер Р., Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Пер. с англ.— М.: Госстройиздат, 1959.
9. Alexander G.B., пат. США 2750345 (Du Pont), 1956.
10. Atkins R.C., пат. США 3012973 (Du Pont), 1961.
11. Sippel R., пат. США 3440176 (Du Pont), 1959.
12а. Allen L.S., англ.. пат. 673196 (Monsanto Chemical Co.), 1952.
12б. Napper D.H., Hunter R.G., Med. Tech. Publ., Int. Rev. Sci., Phys. Chem. Ser. One, 7, 241 (1971) (Butterworth, London) (Chem. Abstr., 78, 151867z).
13. Fyre W.S., McKay D.S., Am. Mineral, 47, 83 (1962).
14. Oehler J.H., Nature Phys. Sci., 241, (107), 64 (1973).
15. Albrecht W.L., пат. США 3440174 (Nalco Chemical Co.), 1969.
16. Франц. пат. 1517324 (Nalco Chemical Co.), 1968.
17. Mindick M., Vossos P., пат. США 3538015 (Nalco Chemical Co.), 1970.
18. Iler R.K., пат. США 2885366 (Du Pont), 1959.
19. Iler R.K., Wolter F.J., пат. США 2631134 (Du Pont), 1953.
20. Barrett J.W., англ. пат. 1006845, 1965.
21. Bartholin M., Guyot A., Coll. Polym. Sci., 253, 623 (1975).
22. Albrecht W.L., пат. США 3673104 (Nalco Chem. Co.), 1972.
23. Klosak E.J., пат. США 3462374 (Nalco Chemical Co.), 1969.
24. Reven L.E., Blake D.G., пат. США 3128251 (Nalco Chemical Co.), 1964.
25. Irani F.A., пат. США 3789009 (Du Pont), 1974.
26. Reuter R., Tozyldo A.J., пат. США 2929790 (Nalco Chemical Co.), 1960.
27. Sippel R.J., пат. США 3440176 (Du Pont), 1969.
28. Weldes H.H., Boyle F.A., Bobb J.S., пат. США 3440175 (Philadelphia Quartz Co.), 1969.
29. Cummings W., пат. США 3607774 (Monsanto Chemicals Co.), 1971.
30. Egbregt J., пат. США 3770650 (AKZO N. V.), 1973.
31. Linton H.R., пат. США 3639133 (Du Pont), 1972.
32. Iler R.K., пат. США 2727008 (Du Pont), 1953.
33. Mindick A.L, пат. США 3502593 (Nalco Chemical Co.), 1970.
34. Alexander G.B., McWhorter I.R., пат. США 2833724 (Du Pont), 1958.
35. Weldes H.H., Derolf M.R., пат. США 3346334 (Philadelphia Quartz Co.), 1967.
36. Berkheimer E.R., пат. США 2978419 (Atlantic Refinery Co.), 1961.
37. McNally P.H., Rosenberg N.W., пат. США 3113112 (Diamond Alkali Co.), 1963.
38. Vossos P.H., пат. США 3714064 (Nalco Chemical Co.), 1973.
39. Reuter R., Reven L.E., пат. США 3029151 (Nalco Chemical Co.), 1958.
40. Marotta R., пат. США 3711419 (Monsanto Chemical Co.), 1973.
41. Yates P.X., "Thermodynamic Stabilization of Highly Dispersed Systems: Prevention of Particle Growth of Colloidal Amorphous Silica by Hydroxyl Ion Adsorption" presented at the Divisional Colloid Chemistry Symposium on Colloidal Silica and Silicates, 137th Meeting of the American Chemical Society, Cleveland, Ohio, April 13, 1960.
42. Schwerin B., пат. США 1132394 (1915).
43. Griessbach R., Chem. Ztg. 57, 253, 274 (1933).
44. Maatman R.W., Prater C.D., Ind. Eng. Chem., 49, 253 (1957).
45. Bergna H.E., Simko F., пат. США 3284369 (Du Pont), 1966.
46. Drexel R.E., пат. США 2757073 (Du Pont), 1956.

47. Gentles R.P., пат. США 3425958 (British Hydrocarbon Chemical Ltd.), 1966.
48. McClellan W.R., пат. США 3415886 (1968); Stiles A.B., McClellan W.R., пат. США 3497461 (1970); Sowards D.M., Stiles A.B., пат. США 3518206 (1970); McClellan W.R., Stiles A.B., пат. США 3678139 (1972) (all Du Pont).
49. Perolin Co., нидерланд. пат. 6410045 (1965).
50. Iler R.K., McQuestion H.J., пат. США 3855172 (Du Pont), 1974; 4010242, 1977.
51. Kirkland J.J., пат. США 3505785 (Du Pont), 1970.
52. Kirkland J.J., Anal. Chem., 37, 1458 (1965); 41, 218 (1969); J. Chromatog. Sci., 7, 7 (1969); 7, 361 (1969); 8, 72 (1970); 10, 593 (1972).
53. Unger K., Renge P., Schick–Kalb J., Straube B., Z. Anal. Chem., 264, 267 (1973).
54. Carter W.K., пат. США 2329589 (National Aluminate Corp.), 1943.
55. Helgesson C.I.,. Persson B.S.S., Milsson O.I.H., пат. США 3883337 (Arbman Stig. A. B.). 1975.
56. Shaw C., англ. пат. 898103 (Zirconal Ltd.), 1962.
57. Fujita T., Wake M., пат. США 3682668 (Kobota Iron and Machinery Works), 1967.
58. Takano K., япон. пат. 7389210 (Hitachi Ltd.), 1973.
59. Noble R.D., Bradstreet S.W., Rechter H.L., пат. США 2995453 (Armour Research Foundation), 1961.
60. Iler R.K., пат. США 3041205 (Du Pont), 1962.
61. Yates P.C., пат. США 3650783 (Du Pont), 1972.
62. Lee W.M., пат. США 3024125 (Pennsalt Co.), 1962.
63. Reuter R., пат. США 2856302 (National Aluminate Corp.), 1958.
64. Maziliauskus S., Ceram. Age., 72, 32 (1958).
65. Bergna H.E., Ind. Quim., 28 (3), 123 (1970).
66. Bergna H. E., Simko F.A., пат. США 3301635 (Du Pont), 1967.
67. Haywood F.W., MacDiarmid J.R., англ. пат. 1332735 (Refractory Moldings and Castings Ltd.), 1973.
68. Albert R.E., пат. США 3615778 (Du Pont), 1971.
69. Self J.M., пат. США 3674526, 3668168 (Du Pont), 1972.
70. Mercer R.S., пат. США 2914413 (Pennsalt Corp.), 1958.
71. Iler R.K., Jelinek A.G., пат. 2886466 (Du Pont), 1959.
72. Nickerson R.F., пат. США 3024145 (Monsanto Chemical Co.), 1962.
73. Brown R.L., Sears G.W., пат. США 3224927 (Du Pont), 1965.
74. Edlin F.E., пат. США 3311585 (Du Pont), 1967.
75. Campbell R.A., пат. США 3077413 (Carborundum Co.), 1961 [Chem. Abstr., 55, 25196e].
76. Myles T.A., пат. ФРГ 2331137 (Carborundum Co.), 1972 [Chem. Abstr. 80, 99493z].
77. Moore E.P., пат. США 3752679—3752681, 3752689 (Du Pont), 1974.
78. Bauer J., пат. США, 2570750 (Fred Whitaker Co.), 1951.
79. McCarthy J.J. et al., пат. США 2570830 (Monsanto Chemical Co.), 1951.
80. Dempcy D., Rule J.M., пат. США 2980558 (Du Pont), 1961.
81. Iler R.K., пат. США 2801938 (Du Pont), 1957.
82. Colom–Pastor J.F., Martinez–Martinez F., J., Invest. Tec. Pap., 6 (19), 27 (1969).
83. Sun G.C., Shell T., пат. США 3616196 (Du Pont), 1971.

84. Haag I.L., пат. США 2663614 (Du Pont), 1956.
85. O'Shea B.J., пат. США 3184813 (Nalco Chemical Co.), 1965.
86. Sortwell E.T., англ. пат. 1101248 (Alchem, Ltd.), 1968.
87. Snyder W.T., пат. США 3357481 (Nalco Chemical Co.), 1967 [Chem. Abtsr., 68, 3246 lw].
88. Pollard L., канад. пат. 784599 (Alchem. Ltd.), 1968.
89. Kearfott J.B., Baer C.E., пат. США 3509936 (Nalco Chemical Co.), 1970.
90. Rusher R.L., пат. США 3455705 (Du Pont), 1969 [Chem. Abstr., 71, 63755m].
91. News item, Chem. Week, 76, 74 (1955).
92. Cogovan E.J., Frederici E.D., пат. США 2622307 (Mohawk Carpet Mills, Inc.), 1952.
93. Florio P.A., Rainard L.W., пат. США 2734835 (Alexander Smith, Inc.), 1956.
94. Florio P.A., пат. США 2786787 (Mohasco, Inc.), 1957.
95. Rusher R.L., Yates P.C, пат. США 2877142 (Du Pont), 1959.
96. Remers N.A., Aarons R., пат. США 2881146 (Du Pont), 1959.
97. Aarons R., Schlatter R., пат. США 2891874 (Du Pont), 1959.
98. Aarons R., Bugosh J., пат. США 3033699 (Du Pont), 1962.
99. Walsh J.S., Milton C.L., пат. США 2978349 (Eastern Products Cor.), 1961.
100. Shaeffer V.E., Gardner G., Falivene P.J., Dillarstone A., пат. США 3630919 (Colgate–Palmovile Co.), 1971.
101. Nagai Y., япон. пат. 70–41639, 1970 [Chem. Abstr., 76, 101147c].
102. Payne C.C, Bloemke R.E., Schaefer D.P., пат. США 3901992 (Nalco Chemical Co.), 1975.
103. Ferch H., Seifen, Oele, Fette Wachse, 101 (2), 51 (1975).
104. Wolinsky L.E., пат. США 2909443 (Du Pont), 1959.
105. Doban R.C, пат. США 2906658 (Du Pont), 1959.
106. Mclntyre J.W., Hechtman J.F., пат. США 2803560 (Kimberly–Clark Cor.), 1957.
107. Rusher R.L., пат. США 3380876 (Du Pont), 1968.
108. Huntsberger J.R., пат. США 2825664 (Du Pont), 1958.
109. Caroselli R.F., пат. США 2754221, 2754223 (Owens–Corning Fiberglas Corp.), 1956.
110. Iler R.K., пат. США 2833661 (Du Pont), 1958.
111. Powers D.H., пат. США 2555506, 1951.
112. Keller H., Brodt R., Lampatzer K., пат. ФРГ 1287888 (Metallgesellschaft A. G.), 1969.
113. Cupery M.E., Iler R.K., пат. США 3013897 (Du Pont), 1961.
114. Okada H., Tamura H., пат. США 3506499 (Yawata Iron and Steel Co.), 1970.
115. Strolle C.H., пат. США 3655604 (Du Pont), 1972.
116. Bunger P., Levitsky M., пат. США 3689300 (Du Pont), 1972.
117. Elmes O.C., пат. США 3896253 (General Tire and Rubber Co.), 1975.
118. Sakata M., Tanaka M., япон. пат.73–81930 (Mitsuboshi Belting Ltd.), 1973.
119. Hogan J.P., пат. США 3627649 (Phillips Petroleum Cor.), 1971.
120. DeVries E.R., пат. США 3177083 (Prismo Safety Cor.), 1962.
121. Nikolics K., Weltler J., Gyogyszereszet, 10(2), 53 (1966) [Chem. Abstr., 65, 2071f].
122. Gransden J.F., Sheasby J.S., Can. Metall. Q., 13 (4), 649 (1974).

123. Anderson J.C, Heffelfinger C.J., пат. США 3808027 (Du Pont), 1974.
124. Debus E., пат. ФРГ 1470784 (Deut. Gold u. Silber–Scheideanstalt), 1971.
125. Breton E.J., пат. США 2968999 (Du Pont), 1961.
126. Walsh R.J., Herzog A.H., пат. США 3170273 (Monsanto Chemical Co.), 1965 [Chem. Abstr. 62, 11293a; 66, 12527c].
127. Sears G.W., пат. США 3922393 (Du Pont), 1975.
128. Farkas M., Fikar E., Rozsa P., Zoliai G., венгер. пат. 6844 (1973) [Chem. Abstr., 80, 64977h].
129. Tredinnick B.C, Gambale R.I., Dupree P.M, пат. США 3715842 (Tizon Chemical Corp.), 1973.
130. Cromwell W.E., пат. США 3807979 (Philadelphia Quartz Co.), 1974.
131. Okura T., Goto K., Murai M., Mem. Fac. Eng. Hokkaido Univ., 11, 25 (1960).
132. Goto K., Yotsuyanagi T., Kagaku to Kogyo, 16, 1406 (1963).
133. Bennett B., Novy L.E., Simko F.A., Jr., пат. США 3057750, 1962; англ. пат. 870945, 1961 [Chem. Abstr., 55, 26480] (both Du Pont).
134. Wibur B.C., пат. США 3536875 (Atlantic Richfield Co.), 1970.
135. Dow Chemical Co., англ. пат. 952351, 952352, 1964 [Chem. Abstr., 61, 1304d, 13493e].
136. Brockett B.W., пат. США 3179600 (National Cash Register Co.), 1965.
137. Ryznor J.W., пат. США 3037886 (Nalco Cehmical Co.), 1962.
138. McDonald L., Soap Chem. Spec., 47, 42 (June 1971).
139. McDonald L., пат. США 3899447, 1975.
140. Lipsett S.G, пат. США 3582460 (Asbestos Corp.), 1971.
141. Fisher J.R., Rigterink M.D., пат. США 2883347 (Bell Telephone Labs, Inc.), 1959.
142. Walsh R.J., пат. США 3161468 (Monsanto Co.), 1964.
143. Potter C., Lindenthal J.W., пат. США 3177057 (Engelhardt Inc.), 1965.
144. Broge E.C., Iler R.K., пат. США 2680677 (Du Pont), 1954.
145. McCarthy G.G., Roy R., McKay J.M., J. Am. Ceram. Soc. (Dis.), 54, 637 (1971).
146. Okkerse C., DeBoer J.H., (De Boer J.H.Ed.), Reactivity of Solids, Elsevier, New York, 1961.
147. Iler R.K., пат. США 3761936 (Du Pont), 1973.
148. Elmer T.H., Nordberg M.E., пат. США 3459522 (Corning Glass Co.),1969.
149. Krohn D.A., Cooper A.R., J. Am. Ceram. Soc, 52, (12), 661 (1969).
150. Roy R., J. A. Ceram. Soc, 52, 344 (1969).
151. Caroselli R.F., пат. США 2754221—2754224 (Owens–Corning Fiberglas Co.), 1956.
152. Tarnopol M.S., пат. США 2694649 (Pittsburgh Plate Glass Co), 1954.
153. "Cement", Encyclopedia Britannica, 14th ed., The Encyclopedia Britannica Co., Chicago, Vol. 5, 110; also "Rome", Vol. 19, p. 465.
154. Wieker W., Hahn U., Z. Chem., 13 (5), 195 (1973).
155. Greenberg S.A., J. Phys. Chem., 61, 373 (1957).
156. Greenberg S.A., J. Phys. Chem., 65, 12 (1961).
157. Assarsson G.O., J. Phys. Chem., 61, 473 (1957); 62, 223 (1958).
158. Kuhn W.E., Lamprey H., Sheer C., Ultrafine Particles, Wiley, New York, 1963.

159. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Пер. с англ.—М.: Госстройиздат., 1959.

160. Everett D.W., Stone F.S., Eds., The Structure and Properties of Porous Materials (Proc. 10th Symp. Colston Res. Soc, Univ. Bristol, March 24—27, 1958), Academic, New York; Buttenvorths, London, 1958.

161. Linsen B.G., Ed., Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Academic, New York, 1970. Имеется перевод: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Под. ред. Б. Г. Линсена. М.: Мир, 1973.

162. Strazhesko D.N., Ed., Adsorption and Adsorbents, Vol. 1, Wiley, New York, 1973.

163. Unger Klaus, "Structure of Porous Adsorbents", Angew. Chem. Int. Ed., 11 (4), 267 (1972).

164. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ.— М.: Мир, 1970.

165. Barby D., "Silicas", in G.D. Parfitt and K.S.W. Sing, Characterization of Powder Surfaces, Academic, New York, 1976, p. 353.

166. Sing K.S.W., "Surface Characterization–Physical", Ref. 8, p. 21.

167. Dubinin M.M., Adv. Colloid Interface Sci., 2, 217 (1968).

168. Hermans P.H., in H.R. Kruyt, Ed., Colloid Science, Vol. 2, Elsevier, New York, 1949. pp. 483—651.

169. Weiser H.B., Colloid Chemistry, 2nd ed., Wiley, New York, 1950, pp. 307—326.

170. Von Buzagh A., Colloid Systems, The Technical Press, London, 1937, p.149.

171. Cohan L.H., Watson J.H.L., Rubber Age, 68, 687 (1951).

172. Medalia A.I., Heckman F.A., Carbon, 7, 567 (1969)

173. Medalia A.I., J. Colloid Interface Sci., 24, 393 (1967).

174. Havard D.C., Wilson R., J. Colloid Interface Sci., 57, 276 (1976).

175. Everett D.W., Parfitt G.D., Sing K.S.W., Wilson R., J. Appl. Chem. Biotechnol., 24, 199 (1974).

176. Shereskefsky J.L., Russel E.R., J. Phys. Chem., 57, 55 (1953).

177. Moll W.L.H., Kolloid–Z., 138, 114 (1954).

178. Joy A.S., Vacuum, 33, 355 (1953).

179. Everett D.H., Ed., Surface Area Determination (Proc. Int. Symp. 1969), Butterworth, London, 1970.

180. "The Size and Shape Factor in Colloidal Systems", Disc. Faraday Soc., 11 (1951) (Aberdeen).

181. Carruthers J.D., Cutting P.A., Day R.E., Harris M.R., Mitchell S.A., Sing K.S.W., Chem. Ind. London, 1968, 1772.

182. Everett D.H., Parfitt G.D., Sing K.S.W., Wilson R., "SCI/IUPAC/NPL Project on Surface Area Standards", J. Appl. Chem. Biotechnol., 24 (4/5), 199 (1974) [Chem. Abstr. 81, 176670e].

183. Dietz V.R., Turner N.H., Ref. 18, p. 43.

184. McClellan A.I., Harnsberger H.F., J. Colloid Interface Sci., 23, 577 (1967).

185. Micale F.J., "Determination of Vm and Effective Cross–Sectional Areas of Ar, N_2, Kr for Determination of Specific Surface Areas", 49th Colloid Symposium, Clarkson College of Technology, Potsdam, N. Y., June 14—16, 1975.

186. Vezina S., Berube Y., J. Colloid Interface Sci., 42 (1), 79 (1973).

187. Broekhoff J.C.P., Ref. 4, p. 1.

188. Brunauer S., "The Adsorption of Gases and Vapors", Physical Adsorption, Vol. 1 (Princeton University Press, Princeton, N. J., 1945). Имеется перевод: Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: ИЛ, 1948.
189. Brunauer S., Etnmett P.H., J. Am. Chem.– Soc., 57, 1754 (1935).
190. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., J. Am. Chem. Soc, 60, 309 (1938).
191. Innes W.B., Anal. Chem., 23, 759 (1951).
192. Lippens B.C, Hermans M.E.A., Powder Metallo, 7, 66 (1961).
193. Lippens B.C, thesis, Delft, (1961).
194. Красильников К.Г., Киселев В.Ф., Капитанова Н.В., Сысоев Е.А. – Ж. физ. химии, 1957, т. 31, с. 1448.
195. Lowen W.K., Broge E.C, J. Phys. Chem., 65, 16 (1961).
196. Koberstein E., Voll AT., Z. Phvs. Chem. (Frankfurt), 71 (4—6), 275 (1970).
197. Brunauer S., J. Colloid Interface Sci., 41, 613 (1972).
198. Harkins W.D., Jura G., J. Am. Chem. Soc., 66, 1366 (1944).
199. Древинг В.П., Киселев А.В., Лихачева О.А.— ЖФХ, 1951, т. 25, с. 710.
200. Shull C.G., J. Am. Chem. Soc., 70, 1405 (1948).
201. Cranston R.W., Inkley F.A., Adv. Catal., 9, 143 (1957).
202. De Boer J.H., Linsen B.G., Osinga Th.J., J. Catal, 4, 643 (1965).
203. De Boer J.H., Lippens B.C, Linsen B.G., J. Catal., 3, 32, 38, 44 (1964); 4, 319, 649 (1965).
204. De Boer J.H., Lippens B.C, Linsen B.G. et at. J. Colloid Interface Sci., 21, 405 (1966).
205. Dollimore D., Heal G.R., J. Colloid Interface Sci., 33, 508 (1970).
206. Girgis B.S., J. Appl. Chem. Biotechnol., 23 (1), 19 (1973).
207. De Boer J.H., Linsen B.G., Broekhoff J.C.P., Osinga Th. G., J. Catal, 11, 46 (1968).
208. Ternan M., J. Colloid Interface Sci., 45, 270 (1973).
209. Brunauer S., J. Colloid Interface Sci., 39, 435 (1972); 41, 613 (1972).
210. Hagymassy J., Jr., Brunauer S., Mikhail R.Sh., J. Colloid Interface Sci., 29, 485 (1969).
211. Sing K.S.W., Ref. 8, p. 34.
212. Bhambhani M.R., Cutting P.A., Sing K.S.W., Turk D.H., J. Colloid Interface Sci., 38 (1), 109 (1972).
213. Киселев А.В.— Успехи химии, 1945, т. 14, с. 367.
214. Kiselev A.V., in Dubinin M.M., Methoden zur Structurutersuchung an hochdispersen und porosen Stoffen, Akademie Verlag, West Berlin, 1961, p. 132.
215. Каганер М.Г.— ДАН СССР, 1957, т. 116, с. 251.
216. Frenkel J., Kinetic Theory of Liquids, Oxford University Press, 1946.
217. Hatsey G.D., J. Chem. Phys., 16, 931 (1948).
218. Hill T.L., Adv. Catal, 4, (1952). J. Chem. Phys., 14, 263, 441 (1946); 15, 767 (1947); 17, 580, 668 (1949).
219. Pierce Conway, J. Phys. Chem., 64, 1184, (1960).
220. Nelsen F.M., Eggertsen F.T., Anal. Chem., 30, 1387 (1958).
221. Lee C.F., Stross F.H., Div. Anal. Chem., Am. Chem. Soc, 135th Meet., Boston, Mass., April 9, 1959.
222. Ettre L.S., Cieplinski E.W., Ref. 1, p. 396.

223. Газиев Г.А., Яновский М.И., Бражников В.В. Кинетика и катализ, 1960, т. 1, с. 548.
224. Hopfe V., Marx G., Z. Chem., 12, 370 (1972).
225. Gosslain P., Ind. Chim. Beige, 54, 27 (1972).
226. Pommier B., Juillet F., Teichner S.J., Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, 1268.
227. Lowell S., Anal. Chem., 45 (8), 1576 (1973).
228. Payne D.A., Sing K.S.W., Turk D.H., J. Colloid Interface Sci., 43, 287 (1973).
229. Киселев А.В., Камакин Н.М.— ДАН СССР, 1951, т. 80, с. 393.
230. Fejes D., Kira'ly J., Schay G., Z. Anorg. Allgem. Chem., 300, 72 (1959).
231. Bastik J., Ind. Chem. Beige. Suppl, 1, 859 (1959) [Chem. Abstr. 47, 9101g].
232. Solbakken A., Reyerson L.H., J. Phys. Chem., 63, 1622 (1959).
233. Добычин Д.П., Челинская Т.Ф.—ЖФХ, 1959, т. 33, с. 204.
234. Kiselev A.V., Proc. Symp. Colston Res. Soc., 10, 195, 236 (1958) [Chem. Abstr., 53, 21031a].
235. Gans D.M., Brooks U.S., Boyd G.E., Ind. Eng. Chem. Anal Ed., 14, 396—399 (1942).
236. Kantro D.L., Brunauer S., Wise C.H., Adv. Chem., 33, 199 (1961).
237. Беляков Л.Д., Джигит О.М., Киселев А.В. — ЖФХ, 1957, т. 31, с. 1577.
238. Cutting P.A., Sing K.S.W., Chem. Ind. London, 1969 (9), 268.
239. Ходаков Г.С. Тр. ВНИИ новых стройматериалов, 1960, вып. 3, с. 132.
240. Ruzicka Z., Chem. Prumo, 22, 352 (1972) [Chem. Abstr., 77, 79806].
241. Giles C.H., D'Silva A.P., Trans. Faraday Soc., 65, 1943 (1969).
242. Boehm H.P., Gromes W., Angew. Chem., 71, 53, 65 (1959).
243. Kunowski H., Hofman U., Angew. Chem., 67(11), 289 (1955).
244. Yarnto D., Metallurgica, 82 (492), 1959 (1970).
245. Unger K., Vydra F., J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1075 (1968).
246. Пошкус Д., Козлаускас Р.— Коллолидн. ж., 1965, т. 27, с. 738.
247. Зеликин М.В., Сытник Л.В., Каменская Н.П. Тр. НИИ осн. химии, вып.15, 1963, с. 97.
248. Giles C.H., D'Silva A.P., Trivedi A.S., Ref. 18, p. 317.
249. Giles C.H., Trivedi A.S., Chem. Ind. London, 40, 1426 (1969).
250. Ter–Minassian–Saraga L. et al; Adv. Chem., Ser., 43, 232 (1964); J. Colloid Interface Sci., 22, 311 (1966); J. Chim. Phys., 63, 1279 (1966); C. R. Acad. Sci. C., 270, 1354 (1970); J. Colloid Interface Sci., 51, 211 (1975).
251. Bijsterbosch B.H., J. Colloid Interface Sci., 47, 186 (1974); 51, 212 (1975).
252. Shapiro I., Kolthoff I.M., J. Am. Chem. Soc., 72, 776 (1950).
253. Stryker L.J., Matijevic E., J. Colloid Interface Sci., 31, 39 (1969).
254. Murphy P. J., Posner A.M., Quirk J.P., J. Colloid Interface Sci., 39, 427 (1972).
255. Unger K., Berg K., Gallei E., Kolloid–Z. Z. Polym. (234) (2), 1108 (1969).
256. Meffert A., Langenfeld A., Fresenius Z., Anal. Chem., 249 (4), 231 (1970).
257. Abendroth R.P., J. Phys. Chem., 76 (18), 2547 (1972).
258. Benesi H.A., Anal. Chem., 32, 1410 (1960).
259. Hoffman R.L., McConnell D.G., List G.R., Evans C.D., Science, 157, 550 (1976).
260. Frenkel E.N., Evans C.D., Moser H.M., McConnell D.G., J. Am. Oil Chem. Soc., 38, 130 (1961).
261. Serpinet J. et al., J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 71 (6), 949 (1974).

262. Bouton L. H., Clark B.R., Coleman M.F., Thorp J.M., Trans. Faraday Soc., 62, 10 (2928), (1966).
263. McIntosh R., Rideal E.K., Snelgrove J.A., Proc. Roy. Soc. London, A208, 292 (1951).
264. Kurosaki S., J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect., 73, 606 (1952).
265. Frommer M.A., Ish–Shalom M., J.Colloid Interface Sci., 21, 170 (1966).
266. Harkins W.D., Jura G., J. Chem. Phys., 11, 430 (1943); J. Am. Chem. Soc, 66, 1356 (1944).
267. Okuda S., Uei I., Yogyo Kyokai Shi, 67, 321 (1959) [Chem. Abstr., 55, 62c].
268. Cancela Dios et al., J. Chim. Phys. Physiochem. Biol., 67 (3), 609 (1970) [Chem. Abstr., 73, 48, 783s].
269. Whalen J.W., J. Phys. Chem., 66, 511 (1962).
270. Taylor J.A.G., Hockey J.A., J. Phys. Chem., 70, 2169 (1966).
271. Rootare H.M., Prenzlow C.J., J. Phys. Chem., 71, 2733 (1967).
272. Arnell J.C, Can. J. Res., 25A, 191 (1947).
273. Дерягин Б.В., Фридлянд Р., Крылова В.—ДАН СССР, 1948, т. 61 с. 653.
274. Журавлев Л.Т., Киселев А.В., см. [18], с. 155.
275. Tiwari R.N., Naidu S.R., Ganguli N.C, Sen S.P., Technology, 7 (3), 134 (1970).
276. Perry I.H., Ed., Chemical Engineer's Handbook, 3rd ed., McGraw–Hill, New York, 1950, p. 1109.
277. Van den Hul G.G., Lyklema J., J. Am. Chem. Soc., 90, 3010 (1968).
278. Lyklema J., Van den Hul H.J., Ref. 18, p. 341.
279. Linsen B.G., Van den Heuvel A., in E. A. Flood, ed., The Solid–Gas Interface, Vol. 2, Dekker, New York, 1967, p. 1025.
280. Dubinin M.M., J. Colloid Interface Sci., 23, 487 (1967).
281. Sugar I., Guba F., Acta Chim. Acad. Hung., 7, 233 (1955).
282. Леонтьев Е.А., Лукьянович В.М.— ЖВХ, 1958, т. 32, с. 1922. Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористих тел. М.: АН СССР, 1958, с. 19—44.
283. Киселев А.В.— ДАН СССР, 1954, т. 98, с. 431.
284. Mason S.G., J. Colloid Interface Sci., 35, 279 (1971).
285. Dollimore D., Heal G.R., Pore Struct. Prop. Mater. Proc. Int. Symp. Rilem/Iupac, Part 1, Academia, Prague, 1973, p. A73.
286. Avery R.G., Ramsay J.D.F., J. Colloid Interface Sci., 42, 597 (1973).
287. Meissner H.P., Michaels A.S., Kaiser R., Ind. Eng. Chem., Process Des. Div., 3, 202 (1964).
288. Heesch H., Laves F., Z. Krist., 85, 443 (1933).
289. Manegold E., Hoffman R., Soff K., Kolloid–Z., 56, 142 (1931).
290. Scott G.D., Nature, 188, 908 (1960); 194, 956 (1962).
291. Bernal J.D., Mason J., Nature, 188, 910 (1960).
292. Bernal J.D., Mason J., Knight K.R., Nature, 194, 957 (1962).
293. Wolf K., Praetorius M., Metallbourse, 18, 453, 789, 1293, 2245 (1928) [Chem. Abstr., 23, 2787].
294. Vail J.G., Soluble Silicates (ACS Monograph Series), Reinhold, New York, 1952, vol. 1, p. 158; vol. 2, p. 549.
295. Неймарк И.Е.— Успехи химии, 1956, т. 25, с. 748.
296. Romos R. de C., Vega M.N., Rev. Cienc. Apl. Madrid, 8, 11, 132 (1954).

297. Kiselev A.V., Trans. Faraday Soc. Disc. (52), 14 (1971).
298. Kondo S., Hyomen, 10 (6), 321 (1972).
299. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев, “Наукова думка”, 1973.
300. Bulletin 1975, Glasrock Prods, Inc., Atlanta, Ga.
301. Thomas J. et al., III. State Geol. Surv. Ind. Min. Notes., 40 (1970).
302. "Imsil" Bulletin No. 201, Illinois Minerals Co., Cairo, III.
303. Yamaoka K., Utsugi H., Ganseki Kobutsu Kosho Gakkaishi, 68 (11), 346 (1973) [Chem. Abstr., 81, 80372].
304. Johns–Mansville Corp., The Story of Diatomite (1953).
305. Matrecon Inc., Oakland, Calif., Chem. Eng. News, 15 (May 9, 1977).
306. Kirby J.E., Gillson J.L., пат. США 2221485 (Du Pont), 1941.
307. Christman L.J. et al., пат. США 2364272 (1944); Jayne D: W. et al., пат. США 2312414 (1943); Jayne D.W. et al., пат. США 2336015 (1943). Maust and Hollingsworth, пат. США 2343221 (1944); Mead and Maust. пат. США 2357419 (American Cyanamid Co.), 1944.
308. Iler R.K., пат. США 2663650 (Du Pont), 1953.
309. Англ. пат. 672650 (N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappoj) 1952.
310. Stross F.H., пат. США 2625508 (Shell Development Co.), 1953.
311. Peterson W.H., пат. США 2629691 (Shell Development Co.), 1953.
312. Remes N.R., Martinek T.W., Froncziak E.T., пат. США 2913409 (Pure Oil Co.), 1959.
313. Iler R.K., пат. США 2657149 (Du Pont), 1953 [Chem. Abstr., 48, 2336c].
314. Ballard C.C, Broge E.C, Iler R.K., John D.S.St., McWhorter J.R., J. Phys. Chem., 65, 20 (1961).
315. McWhorter J.R., пат. США 2810207 (Du Pont), 1957.
316. Goebel M.T., пат. США 2736669 (Du Pont), 1956.
317. Iler R.K., пат. США 2739074 (Du Pont), 1956.
318. Berry K., Joyce R.M., Kirby J.E., пат. США 2757098 (Du Pont), 1956.
319. Iler R.K., пат. США 2739077 (Du Pont), 1956.
320. Iler R.K., пат. США 2789076 (Du Pont), 1956.
321. Iler R.K., пат. США 2728740 (Du Pont), 1955.
322. Iler R.K., пат. США 2739075 (Du Pont), 1956.
323. Iler R.K., пат. США 2789075 (Du Pont), 1956.
324. Broge E.C, пат. США 2736668 (Du Pont), 1956.
325. Чертов В.М., Шейнфайн Р.Ю., Кругликова Н.С., Неймарк И.Е. – Укр. хим. ж., 1961, т. 27, с. 190.
326. Baverez M., Bastick J., Bull. Soc. Chim. Fr. 1965 (12), 3662 [Chem. Abstr., 64, 9577g].
327. Kitahara S., Asano T. et al., Chapter 1, Refs. 205—209.
328. Laufer S., пат. ФРГ 2057730 (Degussa), 1972.
329. Krieble R.H., Elliott J.R., пат. США 2441422—2441423, 1938.
330. Slinyakova J.B., Kurennaya L.I., Ref. 5, p. 138.
331. Anonymous, Munitions Supply Labs. (Aust.) Inf. Circ, 8 (1947); J. Am. Ceram. Soc, 32, 157 (1949).
332. Welsh T.H., Wolf R.F., пат. США 2940947 (Columbia Southern Chem. Corp.), 1956.

333. Bidaud A.F., Societe des Usines Chimiques Rhone Poulene, пат. США 2567316, 1937; франц. пат. 943915, 1947.
334. Франц. пат. 949783, (Campagnie Francais, Thomson–Houston) 1949.
335. Vail J.G., Ref. 199, Vol. 1, p. 175.
336. Anonymous, Chem. Eng. News, 29, 3017 (1951); Sirianni A.F. and I.E. Puddington, австр. пат. Appl. 8, 627 (National Research Council of Canada), 1952.
337. Sirianni A.F., Puddington I.E., пат. США 2583603—2583606, 1952.
338. Alexander G.B., Iler R.K., пат. США 2801186, 1957; 2886460, 1959 (Du Pont).
339. Barry A.J., пат. США 2645588 (Dow Chem. Co.), 1955.
340. Kistler S.S., пат. США 2589705, 1952.
341. Laufer S., Roy W., пат. ФРГ 2043629 (Degussa), 1972.
342. Wagner G.H., пат. США 2705222 (Union Carbide and Carbon Corp.), 1955.
343. Beuche A.M., Oliver C.S., пат. США 2993809 (General Electric Co.), 1961.
344. Nitzshe S. et. al., пат. ФРГ 1951620 (Wacher Chemie G. m. b. H), 1971.
345. Burwell R.L., Jr., Chemtech., 370 (June 1974).
346. Beuche A.M., пат. США 2914502 (General Electric Co.), 1954.
347. Kidwell A.S., De Francesco A.J. et al., пат. США 2982755 (Connecticut Hard Rubber Co.), 1961.
348. Valron was a trademark of E. I. du Pont de Nemours & Co. for an esterified silica with a butoxy surface of about 300 m^2g^{-1}.
349. Зеликин М., Стремовский Р.А. и др.— Тр. НИИ осн. хим., 1970, вып. 21, с. 13.
350. Robb L.E., Wolf D.R., пат. США 2954359 (Minnesota Mining Mgf. Co.), 1960.
351. DeGrotenhuis T.A., пат. США 2742378 (General Tire and Rubber Co.), 1956.
352. Iler R.K., пат. США 2857355 (Du Pont), 1958.
353. Braendle R.O., пат. США 2751366 (Du Pont), 1956.
354. Ватаманчук В.И. и ин.— Хим. технол. (Киев), 1975, вып. 1, с. 58.
355. Nichols R.F., Weisz R.O., пат. США 2814604 (1957).
356. Wagner H.B., J. Polym. Sci., 25, 500 (1957).
357. Taylor L.J., пат. США 3891954, 1975.
358. Stana R.R., Calderwood A.S., пат. США 2129014 (Westinghouse Elect. Corp.), 1971.
359. Klunker F., Harriott P., AIChE Symp. Ser., 68(124), 340 (1972).
360. Bartell F.E., пат. США 2893962, 1959.
361. Nayar H.S., Lenel F.V., Ansell G.S., J. Appl. Phys., 42 (10), 3786 (1971).
362. Fanger G.O., пат. ФРГ 2125652 (National Cash Register Co.), 1971.
363. Нидерланд. пат. 74490, (N. V. de Bataafsche Petrol. Maatsch.) 1954.
364. National Lead Co., Chem. Eng., 59, 226 (1952); Chem. Eng. News, 27, 1595 (1949).
365. Iler R.K., пат. США 2676148 (Du Pont), 1954.
366. Iler R.K., пат. США 2705700 (Du Pont), 1955.
367. Alexander G.B., пат. США 2818385 (Du Pont), 1957.
368. Braendle R.O., пат. США 2746922 (Du Pont), 1956.
369. Meyer G.C, Braendle R.O., Inst. Spokesman (Natl. Lubr. Grease Inst.), 18, 8—10 (1954).
370. Фукс И.Г. и др. — Хим. технол. топл. масел., 1970, т. 15, вып. 11, с. 48.
371. Fronczak E.T., пат. США 2939840 (Pure Oil Co.), 1960.

372. Christian J.B., Inst. Spokesman (Natl. Lubr. Grease Inst.), 35(6), 188 (1971).
373. Blattenberger J.W., пат. США 2752310, 1956.
374. Ferch H., Pharm. Ind., 32 (6), 478 (1970).
375. Kirchgassner H., пат. США 3705940 (Degussa), 1972.
376. Harth H., Sturm L., пат. ФРГ 2220662 (Blendax–Werke, R. Schneider Co.), 1972.
377. Unilever N.V., Neth., Pat. Appl. 71–02423, 1972.
378. Pader M., Wiesner W., англ. пат. 1264292 (Unilever, Ltd.), 1972.
379. Vukasovich M.S., англ. пат. 1191483 (Sherwin–Wiliams Co.), 1970.
380. Pitrot A., пат. США 3307960 (National Lead Co.), 1967 [Chem. Abstr., 66, 116792b].
381. Iler R.K., пат. США 2733160 (Du Pont), 1956.
382. Hochwalt C.A., пат. США 2935481 (Monsanto Chem. Co.), 1960.
383. Schutte D., Schmitz F.T., Brunner H., пат. США 3393155 (Degussa), 1968.
384. Dohr M., Berekoven B., пат. ФРГ 2013763 (Degussa), 1971.
385. Teichner S.J., Nicolaon G.A., Vicarini M.A., Gardes G.E.E., Adv. Colloid Interface Sci., 5, 245 (1976).
386. Worthy W., Chem. Eng. News, 17 (Feb. 9, 1976).
387. Anonymous, Chem. Eng. News, 23 (May 30, 1977).
388. Holzapfel L., Z. Elektrochem., 47, 327 (1941); Naturwissenschaften, 30, 33—44 (1943); Staub, 21, 141 (1944).
389. Holzapfel L., Arbeitsmedizin, 21, 79 (1942).
390. Holzapfel L., Kolloid–Z., 115, 137 (1949).
391. Klein G., Nienburg H., Chem. Ber., 69B, 2066 (1936).
392. Kaufmann H.P., Klin. Wochenschr., 14, 1420 (1935).
393. Schwarz K., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.. 70 (5), 1608 (1973).
394. Holt P.F., Went G.W., Trans. Faraday Soc., 55, 1435 (1959).
395. Кляцкина И.К.— Гигиена труда и проф. заболев., 1969, т. 13, вып. 8, с. 56.
396. Lewin J.C, J. Gen. Microbiol, 13, 162 (1955).
397. Clark S.G., Holt P.F., Went C.W., Faraday Soc. Trans., 53, 1500 (1957).
398. Holt P.F., Went C.W., Vortr. Originalfassung Intern. Grenzflaechenaktive Stoffe, 3rd Cologne, 2, 49 (1960) [Chem. Abstr., 57, 126751].Holt P. F., Clark S. G.. Biochem. J., 60 (1955).
399. Holt P.F., Clark S.G.. Biochem. J., 60 (1955).
400. Holt P.F., Bowcott J.E.L., AMA Arch. Ind. Hyg. Occup. Med., 9, 503 (1954); Biochem. J., 57, 471 (1954).
401. Iler R.K., J. Colloid Interface Sci., 55, 25 (1976).
402. Bergman I., Nelson E.S., J. Colloid Sci., 17, 823 (1962) [Chem. Abstr., 58, 7400a].
403. Stephan W., Roka L., Z. Klin Chem. Klin. Biochem., 6(3), 186 (1968) [Chem. Abstr., 69, 17412h].
404. Rűttner J.R., Isler K.Al, Schweiz. Med. Wochenschr., 86, 63 (1956) [Chem. Abstr., 50, 65286].
405. Scheel L.D., Fleischer E., Klemperer F.W., AMA Arch. Ind. Hyg. Occup. Med., 8, 564 (1953) [Chem. Abstr., 48, 13448h].
406. Lundgren, Swensson A., Acta. Med. Scand., 145, 84 (1953).
407. Glomme J., Holmquist C.E. et al., AMA Arch. Ind. Health, 17, 204 (1958).

408. Swensson A., Glomme I., Bloom G., AMA Arch. Ind. Health, 14, 482 (1956).
409. Charache P., MacLeod C, White P., J. Gen. Phvsiol., 45, 1117 (1962).
410. Harley J.D., Margolis L, Nature, 189 (4769), 1010 (1961).
411. Margolis J., Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci., 39, 249 (1961).
412. Margolis J., Ann. N. Y. Acad. Sci., 104 (1), 133 (1963).
413. Margolis J., Proc. 8th Int. Congr. Hematol., Tokyo, Pan. Pac. Press, Tokyo, 1960, pp. 4—10.
414. Harley J.D., Margolis J., Nature, 189, 1010 (1961).
415. Margolis J., Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci., 40, 505 (1962).
416. Arienzo R., Bresciano A., Rass. Med. Sper., 16 (3), 135 (1969).
417. Holt P.F., Went C.W., Biochem. J., 65, 13p (1957).
418. Lindqvist I., Nilsson O., Ronquist G., Upsala J. Med. Sci., 79 (1), 1 (1974).
419. Brown E.A., J. Cell. Comp. Physiol., 50, 49 (1957).
420. Depasse I., Warlus J., J. Colloid Interface Sci., 56, 618 (1976).
421. Pernis B., Clerici E., Ghezzi L. Med. Lav., 50, 405 (1959) [Chem. Abstr., 54, 21225g].
422. Marasas L.W., Harington I.S., Nature, 188, 1173 (1960).
423. Федькина Л.Г., Аретинский Б.В.— Тр. Центр. н.–и. и проект.–контструкт. ин–та профилакт. пневмокониозов и техн. безопасности, 1971, вып. 5, с. 136.
424. Engel W., Holzapfel L., Kolloid–Z., 119, 60 (1950).
425. Haynes R., Walsh K.A., Biochem. Biophys. Res. Commun., 36 (2), 235 (1969); пат. США 3796634 (USHEW), 1974.
426. Reynolds J.H., Miller R.E., пат. ФРГ 2106214 (Mosanto Co.), 1971 [Chem. Abstr., 75, 108529s].
427. Krisch K., Hoppe–Seylers Z. Physiol. Chem., 314, 211 (1959).
428. King E.J., Schmidt E. et al., Enzymologia, 17, 341 (1956) [Chem. Abstr., 51, 14850a].
429. Rowsell E.V., Leonard R.A., Biochem. J., 66, 3P (1956).
430. Messing R.A., Stinson J.R., Mol. Cell. Biochem., 4 (3), 217 (1974) [Chem. Abstr., 82, 53464d].
431. Leclat P., C. R. Acad. Sci., 224, 845 (1947).
432. Seifert H., Naturwissenschaften, 46, 261 (1959).
433. Schwarz R., Baronetsky E., Naturwissenschaften, 43, 68 (1956).
434. Kersten W., Staudinger H., Naturwissenschaften. 43, 68 (1956), 44, 600 (1957).
435. Kikuth W., Schlipkoter H.W., Naturwissenschaften, 43, 68 (1956).
436. Schnaidman I.M., Raiklin I.M., Byul. Eksp. Biol. Med., 75 (6), 27 (1973) [Chem. Abstr., 79, 74543].
437. Hauger R., Krisch K., Staudinger H., Beitr. Silikose–Forsch. Sonderb., 5, 69 (1963) [Chem. Abstr., 61, 3602e].
438. "Biochemistry of Silicon and Related Problems", Nobel Symp. No. 40, Stockholm Aug. 23—26, 1977, Plenum, London.
439. Weiss A., Angew. Chem. Int. Ed., 1, 165 (1962); Beitr. Silikose–Forsch., 4, 51 (1960); Hoppe–Seylers Z. Phys. Chem., 324, 153 (1961), Z. Physiol. Chem., 324, 153 (1961).
440. Kersten W. et al., Hoppe–Seylers Z. Phvsiol. Chem., 313, 109 (1958).
441. Pecchiai L., Med. Sper., 24, 262 (1953).

442. Воронков М.Г., Скоробогатова В.И., Бугмейстер Е.К., Макарский В. В.— ДАН СССР, 1975, т. 220, вып. 3, с. 723.
443. Schwarz R., Wiss. Forschungsber. Naturwiss. Reihe, 66, 113 (1958).
444. Schwarz R., Baronetsky E., Angew. Chem., 68, 573 (1956).
445. Balkenhohl F. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. - 1996. - Vol. 35 P. 2288.
446. Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity in Drug Discovery / Ed. by E.M. Gordon, J.F. Kerwin. — 1998, New York: Wiley-Liss, Inc.
447. Fecik R.A., Frank K.E. et al. // Med. Res. Rev. - 1998. - Vol. 18, N 3. r P. 149.
448. Carell Jr.T., Wintner E.A. et al.// Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1994. — Vol. 33.— P. 2161.
449. MorphyJ.R. I/ Curr. Opin. Drug Discov. & Develop. - 1998. - Vol. 1, N 1. - P. 59.
450. Baskes J.B. Ellman J.A./I Curr. Opin. Chem.Biol. - 1997. - Vol. 1. - P. 86.
451. Fivush A.M. Willson T.M.Ц Tetrahedron Lett. — 1997. — Vol. 38. — P. 7151.
452. Kroll F.E.K., Morphy JR. // Tetrahedron Lett. — 1997. - Vol. 38. — P. 8573.
453. Gayo L.M., Suto M.J. // Tetrahedron Lett. - 1997. - Vol. 38. — P. 211.
454. Routledge A., Abell C, Balasubramanian S. // Tetrahedron Lett. — 1997. -Vol. 38.- P. 1227.
455. Plunkett M.J, Ellman J.A. // J. Org. Chem. - 1995. - Vol. 60. - P. 6006
456. Piscopio A.D., Miller J.F, Koch K. // Tetrahedron Lett. - 1997. - Vol. 38. -P. 7143.
457. Merrifield R.B.// Biochemistry. - 1964. - Vol. 3. - P. 1385.
458. Р. Айлер// Хімія кремнезему. – М.:Мір, 1982. ч.2. с.712.
459. Крешков А. П., Борк В. А., Мышляева Л. В . Нессоиова Г. Д.. Анализ кремнийоргнических соединений, М , Гостехнздат, 1954.
460. Berze1ius J. J. Annales de chemie et de physique 1 (1824), 219.
461. C be I man M. Uber die Kieselsaureather, Ann. 52 (1845). 324.
462. Fbe1man M , Untersuchungen uber die Verbindungen der Borsaure und Kieselsiiure niit Aether, Ann 57 (1846), 319.
463. Friedel C. Crafts J., Uber einige neue organische Verbindungen des Silicium und das Atomgewicht dieses Flementes, Ann. 127, Np 1 (1863), 28.
464. Friedel C. Crafts J., Sur quelques nouvelles combinai sons organiques du silicium et sur le poids atomique de cet element, Compt rend. 56 (1863), 590.
465. Friede1 C., Crafts J., Recherches sur les ethers siliciques et sur le poids atomique du silicium, Annales de chemie et de physique 9 (1866), 5.
466. Friedel C., Ladenburg A., uber das Siliciumchloroform und dessen Derivate, Ann. 143 (1867), 118.
467. Friedel C., Ladenburg A., uber ein Merkaptan des Siliciums, Ann 145 (1868), 179.
468. Friedel C., Ladenburg A., Darstellung und Reaktionen eines Siliciumoxychlorurs, Ann. 147 (1868), 355.
469. Friedel C., Ladenburg A., Uber Silicopronionsa, ure, Ber. 3 (1870), 15.
470. Friedel C., Ladenburg A., Die Aethylreihe des Siliciums, Ann. 203 (1880), 241.
471. Friedel G., Ladenburg A., Sur la serie ethylique du silicium, Compt. rend. 68 (1869). 920.
472. Ladenburg A., Uber die Reduktionsprodukte des Kieselsaureathers und ihrer Derivate. Ber. 4 (1871). 726.
473. Ladenburg A., Uber die Silicoheptylreihe. Ber. 4 (1871), 901.
474. Ladenburg A., Uber. die Silicoheplylreihe. Ber. 5 (1872), 319.

475. Ladenburg A., Uber aromatische Verbindungen, welche Silicium enthalten, Ber. 6 (1873), 379.
476. Ladenburg A., Uber neue Siliciumverbindungen, Ann. 173 (1874), 143.
477. Ladenburg A., Uber aromatische Siliciumverbindungen, Ber. 7 (1874), 387.
478. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Proc. Chem. Soc. 21 (1905), 65.
479. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Part. III. dl — Benzylmethylethylnropyl silicone and experiments on the resolution of its sulphonic derivative, Proc. Chem Soc. 23 (1907). 83.
480. Kipping F. S., Derivatives of silicoethane and silicoethylene, Proc. Chem. Soc. 27 (1911). 143.
481. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon, XV. Nomenclature of organic silicon compounds, Proc. Chem. Soc. 28 (1912). 243.
482. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Part II. The synthesis of benzylethylpropylsilicol, its sulphonation. and the resolution of the dl — sulphonic derivative into its optically active components, J. Chem. Soc. 91 (1907), 209.
483. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon Part IV. The optically active sulphobenzvletliylpropylsilicyl oxides. J. Chem. Soc 93 (1908), 457.
484. Kipping F. S.. Organic derivatives of silicon. XV. Nomenclature of organic silicon compounds, J. Chem. Soc. 101 (1912), 2106.
485. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon Part XVI. The preparation and properties of diplienylsiliconediol, J. Chem. Soc. 101 (1912) 2108.
486. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Part XVII. Some condensation products of diplienylsiliconediol, J. Chem. Soc 101 (1912). 2125.
487. Kipping F. S., XXIV, dl — Derivatives of silicoethane, J. Chem. Soc. 119 (1921), 647.
488. Kipping F. S. XXVII A probable example of tervalent silicon, J. Chem. Soc 123 (1923) 2590.
489. Kipping F. S. XXVIII. Octaphenyldielhylsilicotetrane. J. Chem. Soc. 123 (1923), 2598.
490. Kipping F. S. XXX. Complex silicohydrocarbons ($SiPh_2$). J. Chem. Soc. 125 (1924), 2291.
491. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. XXXII. The carbonsilicon binding, J. Chem. Soc. (1927), 104.
492. Kipping F. S., XXXIII An amophous variety of actaphenylcyclosilicotetrane. J. Chem. Soc. (1927), 2719.
493. Kipping F. S., Chem. Ind. 21 (1945), 168.
494. Kipping F. S., Blackburn J. C, XLVI. Tetranitrotetraphenylsilicone, J. Chem. Soc. (1932), 2200.
495. Kipping, P. S., Blackburn J. C. XLIX. Reduction of tetranitrotetraphenylsilicane, J. Chem. Soc. (1935), 1085.
496. Kipping F. S., Lloyd L. L., Organic derivatives of silicon, Proc. Chem. Soc. 15 (1899), 174.
497. Kippine F. S., Lloyd L. L., Organic derivatives of silicon. Triphenysilicol and alkyloxysiliconchlorides. J. Chem. Soc. 79 (1901), 449.
498. Долгов Б. Н., Химия кремнийорганических соединений, ОНТИ, 1933.

499. Андрианов К. А., Способ получения искусственной смолы, Авторское свидетельство 55 899. 1937.

500. Котон М. М., О некоторых свойствах кремнийорганическнх соединений, ЖПХ, 12, 1435—1439, 1939.

501. Андрианов А. К., Грибанова О. И., Кремнийорганические продукты для промышленности, ч. 2, Ред. изд. отд. ЦБТИ, Москва, 1946.

502. Крешков А. П., Крсмнийорганические соединения в технике. М., Промстройиздат. 1950

503. Топчиев А. В., «Вестник АН СССР». 1949, № 19.

504. Гребенщиков И. В., Власов А. Г., Непорент Б. С, Суйковская. Просветление оптики, М.-Л., Гостехиздат, 1946.

505. Kipping F. S., Organic derivatives of silicon. Preparation of alkylsilicon. Proc. Chem. Soc. 20 (1904), 15.

506. Хотинский Е. С, Сереженков В., Химический журнал. 1908, № 41.

507. Кочешков К. А., Засосов В. А., Доклады на заседании ВХО им. Д. И. Менделеева, М., 1936.

508. Кочешков К. А., Засосов В. А., Изд. АН СССР. ОХН. 1948, № 1.

509. Кочешков К. Л., Талалаева Т. В. Синтетические методы в области металлоорганических соединений, вып 1, ч. I—V, Изд. АН СССР. 1949.

510. Андрианов К. А., Грибанова О. И., ЖОХ, 8, 552, 1938.

511. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И., Силиконы, М., Госхимиздат, 1960.

512. Rochow E. G., Norton F. J., Silicones, Colloid Chemistry, 6 (1946), 1093; Chem. Abstr. (1946), 2435.

513. Patnode W. I., Treating materials, such as paper, cotton, cloth of glass to render them water repellent, U. S. pat. 2306 222 (1942).

514. De Buccar M., The silicones, X. Silicone resins for paints, Chim peintures 12 (1949), 455.

515. Barry A. I., Diorgaromonochlorosilanes. Brit. pat. 62 2970 (1949); Cheni. Abstr. (1950), 658.

516. MacKenzie Ch. A., Schoffman M., Substituted silane acylates, U. S. pat. 2 537 073. (1951); Chem. Abstr. (1951), 3410.

517. Barry A. I., Organosilicon esters, U S pat-2405988 (1946): Chem Abstr. (1947), 477.

518. Joyce R. M., Jr. Organosilicon thiocyanales and articles treated therewith, U. S pal. 2485603 (1949); Chem. Abstr. (1950). 1281.

519. Patnode W. I., Organic dihalosiloxanes, U. S. pat. 2 381 366 (1945); Chem. Abstr. (1945), 4890.

520. Fletcher H.J., Hunter M. J., Linear ethoxymetlivlsiloxanes, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 2922.

521. Fletcher H. J.. HunterM. J., Organosilicon polymers, V Linear dimethylsiloxanes with ethoxyl endgroups, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 2918.

До розділу 3:

1. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. – Новосибирск: Наука, 1976. – 339 с.

2. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – Киев: Наук. думка, 1992. –248 с.

3. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: Пер. с англ. В 3–х т.– М.:Мир, 1988. –Т. 1. – 407 с. –Т. 2. –694 с. – Т. 3. – 563 с.

4. Либау Ф. Структурная химия силикатов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 410 с.

5. Полинг Л., Палинг П. Химия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 683 с.

6. Вест А. Химия твердого тела: Пер. с англ. В 2–х ч. – М.: Мир, 1988. – Ч. 1. – 555 с. – Ч. 2 – 334 с.

7. Sanderson R.T. Chemical bonds and bond energy // – N.Y. – Acad, press, 1976. – 462 c.

8. Mooser E., Pearson W.B. On the crystal chemistry of normal valence compounds // Acta Cryst. – 1959. – V. 12, N 12. – P. 1015 –1022.

9. Phillips J.C. Ionicity of the chemical bond in crystals // Rev. Modern Phys. –1970. – V. 42, N 4. – P. 317 – 356.

10. Van Vechten J.C., Phillips J.C. New set of tetrahedral covalent radii // Phys. Rev. B. – 1970. – V. 2, N 6. – P. 2160 – 167.

11. Полинг Л. Общая химия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1964. – 583 с.

12. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. Краснова К. С. – М: Наука, 1979. – 448 с.

13. Cruickshank D.W.J. The role of 3d–orbitals in bonds between (a) silicon, phosphorus, sulphur or chlorine and (b) oxygenor nitrogen // J. Chem. Soc. – 1961. – N 12. – P. 5486–5504.

14. Ball E.E., Rathner M.A., Sabirt J.R. The role of d–orbital basis functions in the electronic structure description of molecules; systems, containing Si, P, S, CI // Chem. Scr. – 1977. – V. 12, N 4 – 5. – P. 128 – 141.

15. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Б.Н. Ласкорин, В.В. Стрелко, Д.Н. Стражеско, В.И. Денисов. – М.: Атомиздат, 1977. – 304 с.

16. Дяткина М.Е., Клименко Н.М. Гипотеза об участии внешних вакантных атомных орбит в свете современных квантовохимических расчетов // Журн. структур, химии. – 1973. – Т. 14, № 1. – С. 173 – 207.

17. Mitchell K.A.R. The use of outer d–orbitals in bonding // Chem. Rev. – 1969. – V. 69. N 2. – P. 157 – 178.

18. Coulson C.A. d–Electrons and molecular bonding // Nature. – 1969. – V. 221 N 5186. – P. 1106 – 1110.

19. Егорочкин А.Н., Вязанкин Н.С., Хоршев С.Я. Эффект p_π–d_π–взаимодействия в органических соединениях элементов IV Б группы // Успехи химии. – 1972. – Т. 41, № 5. – С. 828 – 851.

20. Schott G. Koordinationschemie des Siliciums (unter Verwendung von 3d–Niv–eas) // Wissensch. Zs. – 1972. – H. 16. – S. 37 – 46.

21. Коулсон Ч. Валентность: Пер. с англ. – М.: Мир, 1965. – 426 с.

22. Jensen F. Introduction to computational chemistry. – Chichester: Wiley, 1999. – 480 p.

23. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений: механизмы реакций. – М.: Химия, 1986. – 246 с.

24. Дяткина М.Е. Основы теории молекулярных орбиталей. – М.: Наука, 1975.–190 с.

25. Воронин Е.Ф., Чуйко А.А. Исследование влияния электроноакцепторных свойств атомов кремния поверхности кремнезема на хемосорбцию полярных молекул // Химия поверхности кремнезема. – Киев: Укр ИНТЭИ, 2001. – Т. 1, 4. 1. – С. 252–331.

26. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.

27. Brown G.E., Gibbs G.V. Oxygen coordination and the Si–O bond // Amer. Miner. – 1969. – V. 54, N 11/12. – P. 1528 – 1532.

28. Baur W.H. The prediction of bond length variations in silicon–oxygen bond // Amer. Miner. – 1971. – V. 56, N 9/10 – P. 1573 – 1599.

29. Hill R.J., Gibbs G.V. Variation in d(T–0), d(T…T) and TOT in silica and silicate minerals, phosphates and aluminates // Acta crystallogr. – 1979. – B 35, N 1. – P. 25 – 28.

30. Baur W.H, Ohta T. The Si_5O_{16} pentamer in zunyite refined and empirical relations for individual silicon–oxygen bonds // Acta crystallogr. – 1982. – B 38, N 2. – P. 390 – 402.

31. Liebau F. Structural chemistry of silicates; Structure, bondung and classification. – Berlin etc.: Springer, 1985 – 347 p.

32. Buerger M.J. Polimorphism and phase trasformations // Fortschr. Miner. –1961. – V. 39. N 1. – S. 9 – 24.

33. Henish H., Roy R., Cross I. E. Phase Transitions. – N.Y.: Pergamon, 1973. – 360 с.

34. Ubbelohde A. R. Thermal transformations in solids // Quart. Rev. (London). – 1957. – V. 11. – P. 246 – 280.

35. Sosman R.B. A theory of the structure and polymorphism of silica // Ceram. Bull. J. Franklin Inst. – 1922. – V. 194, N 6. – P. 741 – 764.

36. Айлер Р.К. Химия кремнезема: Пер. с англ. – В 2–х томах: – М.: Мир, 1982.– 1127 с.

37. Шаскольская М.П. Кристаллы. – М.: Наука, 1985. – 208 с.

38. Шубников А.В. Кварц и его применение. – М. – Л.: Изд–во АН СССР, 1940.– 194 с.

39. Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К. Минералы кремнезема: Пер. с англ. – М.: Мир, 1966. – 286 с.

40. Unger K. K. Porous silica. Its properties and use as a support in column liquid chromatography. – Amsterdam : Elsevier, 1979. – 863 p.

41. Мицюк Б.М., Горогоцкая Л.И. Физико–химические превращения в условиях метаформизма. – Киев: Наук. думка, 1980. – 236 с.

42. Мейер К. Физико–химическая кристаллография. – М.: Металлургия, 1972. – 480 с.

43. Стишов С.М., Попова С.В. Новая плотная модификация окиси кремния // Геохимия. – 1961. – № 10, С. 837 – 848.

44. Weiss A.A., Weiss A. Anorg űber Siliciumchalkogenide. VI. Zur Kenntnis der faserigen Siliciumdioxyd–Modifikation // Z. anorg. und allgem. Chem. – 1954. – Bd. 276, N. 1 / 2. – S. 95 – 112.

45. Silicalite, a new hydrophobiccrystalline silica molecular sieve / E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith // Nature. – 1978. – V. 271, N. 5645 – P. 512 – 516.

46. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. – Киев: Наук. думка, 1973. – 200 с.

47. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. – Киев: Наук. думка, 1982. – 216 с.

48. Миронюк І.Ф. Наукові основи керованого синтезу пірогенного кремнезему та його фізико–хімічні властивості. Дис. д–ра. хім. наук. – 2001. – 265 с.

49. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высш. шк., 1986. – 360 с.

50. Zachariasen W. H. Die Struktur der Glasen // Glastechn. Ber. – 1930. – B. 11. – S. 120 – 123.

51. Warren B.E., Krutter H., Morningstar O. Fourier analysis of X–ray patterns of vitreous $Si0_2$ and B_2O_3 // J. Amer. Ceram. Soc. – 1936. – V. 19. – P. 202 – 206.

52. Randall J.T., Rouksby H.P., Cooper B.S. X–ray diffraction and the structure of vitreous solids // Z. Kryst. – 1930. – B. 75, H. 3, 4. – S. 196 – 214.

53. Mozzi R.L., Warren B.E. The structure of vitreous silica // J. Appl. Cryst. – 1969. – V. 2. N 4. – P. 164 – 172.

54. Белащенко Д.К. Компьютерное моделирование структуры и свойств некристаллических оксидов // Успехи химии. – 1997. –Т. 66, № 9. – С. 811 – 844.

55. Лобанов В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. Структура поверхностного слоя кремнезема, строение и свойства активных центров // Химия поверхности кремнезема. – Киев: Укр ИНТЭИ, 2001. – Т. 1, Ч. 1. – С. 148 – 186.

56. Milligan W.O., Levy H.A., Peterson S.W. Neutron diffraction studies of vitreous silica // Phys. Rev. – 1951. – V. 83, N 1. – P. 226 – 229.

57. Исследование структуры высокодисперсного кремнезема методами я.м.р. ^{29}Si и ^{1}H высокого разрешения в твердой фазе / Э.Е. Липпмаа, А.В. Самосон, В.В. Брей, Ю.И. Горлов // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 259, № 2. – С. 403 – 408.

58. Миронюк І.Ф., Огенко В.М. Структуры: перетворення в наночастинках кремнезему в області фазових переходів у його кристалічних модифікаціях // Укр. хім. журн. – 2000. – Т. 66, № 8. – С. 103 –108.

59. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2 ч. : Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Ч. 1 / 2. – 1127 с.

60. Оккерсе К. Пористый кремнезем // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов: Пер. с англ. / Под ред. Б. Г. Линсена. – М: Мир, 1973. – С. 233 – 284.

61. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. – Киев: Наук. думка, 1973. – 200 с.

62. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. – Киев: Наук. думка, 1982. – 216 с.

63. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь–гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: ИКЦ „Академкнига", 2004. – 208 с.

64. Стрелко В.В. Механизм полимеризации кремниевых кислот // Коллоид. журн. – 1970. – Т. 33, № 3. – С. 430 – 436.

65. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Б.Н. Ласкорин, В.В. Стрелко, Д.Н. Стражеско, В.И. Денисов. – М.: Атомиздат. 1977. – 304 с.

66. Shimada K., Tarutani T. The kinetics of the polymerization of silicic acid // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1980. – V. 53, N 12. – P. 3488 – 3491.

67. Шабанова Н.А. Синтез и агрегативная устойчивость концентрированных гидрозолей кремнезема: Дис. ... д–ра хим. наук. – М., 1985. – 398 с.

68. Шабанова Н.А. Кинетика поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот // Коллоид. журн. – 1996. — Т. 58, № 1. – С. 115 – 122.

69. Киселев А.В. К вопросу строения гелей кремниевой кислоты // Коллоид. журн. – 1936. – Т. 2, № 1. – С. 17 – 35.

70. Carman P.C. Constitution of coloidal silica // Trans. Faraday Soc. – 1940. – T. 36, N 9. – P. 964 – 973.

71. Киселев А.В. Химическое строение силикагеля и его адсорбционные свойства // Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. – М.: Изд–во Моск. ун–та, 1957. – С. 90 – 128.

72. Электронно–микроскопическое и адсорбционное исследование силиказолей и силикагелей / А.В. Киселев, В.И. Лыгин, И.Е. Неймарк, И.Б. Слинякова, Чень Вень–хан // Коллоид. журн. – 1958. – Т. 20, № 1. – С. 52 – 58.

73. Ионные формы гидрогелей и строение грлобул ксерогелей поликремниевой кислоты / В.В. Стрелко, Б.М. Мицюк, А.И. Казанцева, З.З. Высоцкий // Докл. АН СССР. – 1968. – Т. 179, № 6. – С. 1392 – 1396.

74. Строение первичных частиц, составляющих скелет кремниевой кислоты / З.З. Высоцкий, В.А. Каниболоцкий, Б.М. Мицюк, В.В. Стрелко, В.М. Чертов // Адсорбция и адсорбенты. – 1972. – Вып. 1. – С. 63 – 67.

75. Карнаухова Т.М., Иванов Н.К., Захаров М.С. Исследование структурообразования в в золях кремнезема методом спектра мутности // Коллоид. журн. – 1985. – Т. 47, № 6. – С. 1180 – 1183.

76. Карнаухова Т.М. Состав и строение агрегатов первичных частиц в золях и гелях кремнезема // Коллоид. журн. – 1986. – Т. 48, № 4. – С. 686 – 691.

77. Савочкина Т.В. Структурообразование в гидрозолях кремнезема: Дис. ... канд. хим. наук. – М., 1981. – 145 с.

78. Шабанова Н.А., Корнеева Т.В., Фролов Ю.Г. Структурообразование в золях кремниевой кислоты // Получение и применение гидрозолей кремнезема. –Труды Моск. хим.–технолог. ин–та. –1979. – Вып. 107. – С. 71 – 76.

79. Клементьева Ю.П., Кириченко Л.Ф., Высоцкий З.З. Синерезис и изоэлектрическая точка кислых гидрогелей поликремниевой кислоты // Укр. хим. журн. – 1970. – Т. 36, № 1. – С. 56 – 58.

80. Клементьева Ю.П., Кириченко Л.Ф., Высоцкий З.З. Застудневание и изоэлектрическая точка кислых гидрогелей поликремниевой кислоты // Укр. хим. журн. – 1971. – Т. 37, № 5. – С. 433 – 436.

81. Munro L.A., Pearce J.A. The effect of alcohols on the heat activation // J. Phys. Chem. – 1940. – V. 44, N 9. – P. 1024 – 1033.

82. Studies of silica acid gels. XIV. The effect of temperature upon the time of set of alkaline gel mixtures / Ch.B. Hurd, R.C. Pomatty, J.H. Spittle, F.J. Allois // J. Amer. Chem. Soc. – 1944. – V. 66, N 3. – P. 388 – 390.

83. Канторович С.И., Соколова Л.Н., Пономарева Т.П. Влияние температуры на кинетику поликонденсации кремниевой кислоты // Коллоид. журн. – 1984. – Т. 46, № 1. – С. 127 – 132.

84. Берестнева З.Я., Корецкая Т.А., Каргин В.А. Электронно–микроскопическое исследование SiO_2 золей // Коллоид. журн. – 1949. – Т. 11, № 6. – С. 369 – 370.

85. Неймарк И.Е., Слинякова И.Б. Влияние наличия катионов и pH гидрогеля кремниевой кислоты на структуру сухого силикагеля // Коллоид. журн. – 1956. – V. 18, №2. – С. 219 – 226.

86. Неймарк И.Е., Пионтковская М.А., Слинякова И.Б. Скорость коагуляции золя кремневой кислоты и структура сухого силикагеля // Коллоид. журн. – 1956. – Т. 18, № 1. – С. 61 – 66.

87. Шенфайн Р.Ю. Роль кислотной обработки гидрогеля кремневой кислоты в формировании пористой структуры ксерогеля // Коллоид. журн. – 1961. – Т. 23, № 6. – С. 756 – 760.

88. К вопросу о механизме формирования пористой структуры силикагеля. 1. Влияние кислотной обработки на размер и плотность упаковки частиц / Р.Ю. Шейнфайн, Н.С. Крутикова, О.П. Стась, И.Е. Неймарк // Коллоид. журн. – 1963. – Т. 25, № 6. – С. 732 – 738.

89. К вопросу о механизме формирования пористой структуры силикагеля. 2. Роль старения гидрогеля кремневой кислоты в формировании пористой структуры силикагелей / И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн, Н.С. Крутикова, О.П. Стась // Коллоид. журн. – 1964. – Т. 26, № 5. – С. 595 – 599.

90. К вопросу о механизме формирования пористой структуры силикагеля. 3. Роль процесса созревания нейтрального и щелочного гидрогелей кремневой кислоты в формировании пористой структуры ксерогелей / Р.Ю. Шейнфайн, Б.А. Липкинд, И.Е. Неймарк, О.П.Стась // Коллоид. журн. – 1964. –Т. 26, № 6. – С. 734 – 737.

91. Okkerse C., De Boer J.H. La thexture de la silice en tant que resultat de sa formation par effect catalitique // J. chim. phys. et chim.–phys. biol. – 1960. – V. 57, N 6. – P. 534 – 542.

92. Goto K. Effect of pH on polymerisation of silica acid // J. Phys. Chem. – 1956. – V. 60, N 7. – P. 1007 – 1008.

93. Linsen B.G., De Boer J.H., De Boer J.H. La mechanisme de la codensation catalitique die l'acide silique // J. chim. phys. et chim.–phys. biol. – 1960.–V. 57, N 5. – P. 439 – 441.

94. Marshall K., Ridgewell N., Simpson J. The acidity of surface groups of silica // Chem. and Ind. – 1974. – N 19. – P. 775 – 776.

95. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. О влияние промывной жидкости на на процесс формирования структуры силикагеля // Коллоид. журн. – 1953. – Т. 15, № 1. – С. 45 – 50.

96. Неймарк И.Е. Теоретические основы получения силикагелей с заданной пористой структурой // Изв. Отд. хим. науки Болг. акад. наук. – 1968. – Т. 1, №4. – С. 45 – 47.

97. Шейнфайн Р.Ю., Неймарк И.Е. Пути получения силикагелей с заданной пористой структурой // Кинетика и катализ. – 1967. – Т. 8, № 2. – С. 433 – 440.

98. Plank C.J., Drace L.C. Differences between silica and silica – alumina gels. 1. Factors affecting the porous structure of the gels // J. Colloid Sci. – 1947. – V. 2, N 4. – P. 399 – 412.

99. Получение и свойства гранулированного адсорбента для процессов нефтепереработки / Б.А. Липкинд, С.В. Капацинский, Г.Л. Кустова, А.А. Маслова // Получение, структура и свойства сорбентов. – М.: Госхимиздат, 1959. – С. 156 – 165.

100. Стась О.П., Шейнфайн Р.Ю., Неймарк И.Е. О механизме формирования структуры силикагелей: Изменение пористой струтуры силикагелей под влиянием фтористоводородной кислоты на стадии старения гидрогеля // Коллоид. журн. – 1970. – Т. 32, № 1. – С. 104 – 109.

101. Шейнфайн Р.Ю., Стась О.П., Маковская Т.Ф. Влияние минеральной кислоты как среды старения на пористую структуру силикагеля // Коллоид. журн. – 1972. – Т. 34, № 6. – С. 976 – 978.

102. Миронюк І.Ф. Наукові основи керованого синтезу пірогенного кремнезему та його фізико–хімічні властивості: Автореф. дис. ... д–ра. хім. наук. Київ, – 2000 – 38 с.

103. Basic Characteristics of Aerosil // Technical Bulletin Pigments. – Frankfurt: Degussa AG. – 1997. – N 11. – 81 p.

104. The Surface Properties of Silicas / Ed. A.P. Legrand. – N. Y.: Wiley, 1998. – 475 p.

105. Barthel H., Rosch L., Weis J. Fumed silica – production, properties and applications // Organosilicon chemistry II. From molecules to materials. – Eds. N. Auner, J. Weis, – Weinheim: VCH, 1996. – P. 761 – 778.

106. О формировании поверхности аэросила в процессе пирогенного синтеза кремнезема / Р.В. Сушко, Ю.С. Тарасевич, М.И. Хома, В.В.Соболев, Р.В. Хабер // Адсорбция и адсорбенты. – 1977. – № 5. – С. 32 – 36.

107. Курс физической химии. В 2 т. / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин А.В. Киселев, В.П.Лебедев, Г.М.Панченков, А.И.Шмыгин. – М.: Химия, 1966. – Т. 2. – 656 с.

108. Полевая десорбция воды с поверхности кремнезема и строение его гидратного покрова / Ю.И. Горлов, В.Г. Головатый, М.М. Конопля, А.А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1980. – Т. 16, № 2. – С. 202 – 207.

109. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. Краснова К. С. – М.: Наука, 1979. – 448 с.

110. Взаимодействие структурных сіланольных групп поверхности кремнезема с безводными HF и HCl / В.А. Тертых, В.В. Павлов, Ю.И. Горлов, К.И. Ткаченко // Теорет. и эксперим. химия. – 1979. – Т. 15, №4. – С. 400 – 405.

111. Мейер К. Физико–химическая кристаллография. – М.: Металлургия, 1972. – 480 с.

112. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – М: Наука, 1972. – 459 с.

113. Исследование структуры высокодисперсного кремнезема методами я.м.р. ^{29}Si и ^{1}H высокого разрешения в твердой фазе / Э.Е. Липпмаа, А.В. Самосон, В.В. Брей, Ю.И. Горлов // Докл. АН СССР. – 1981. Т. 259, № 2 . – С. 403 – 408.

114. О размещении структурных гидроксильных групп на поверхности аэросила / В.А. Тертых, В.В. Павлов, К.И. Ткаченко, А.А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1975. – Т. 11, № 3. – С. 415 – 417.

115. Миронюк І.Ф. Хімічні перетворення в системі $SiCl_4$ – H_2O при стехіометричному співвідношенні компонента // Укр. хім. журн. – 2000. – Т. 66, № 7. – С. 17 – 20.

116. Заславський О.М. Особливосп структуроутворення в лазерних оксидних конденсатах за умов швидкісної конденсації парового потоку // Укр. хім. журн. – 1999. – Т. 65, № 7. – С. 23 – 27.

117. Исследование структурных изменений частиц кремнезема в процессе дегидратации и хемосорбции / В.М. Огенко, В.Г. Ивашечкин, А.А. Чуйко, И.Ф. Миронюк // Теорет. и эксперим. химия. – 1985. – Т. 21, №6. – С. 745 – 748.

118. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – Киев: Наук. думка, 1992. – 248 с.

119. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2 ч: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Ч. 1 – 2. – 1127 с.

120. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.

121. Киселев А.В. К вопросу о структуре гелей кремневой кислоты // Коллоид. журн. – 1936. – Т. 2, № 1. – С. 17 – 25.

122. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ: – М.: Наука, 1972. – 450 с.

123. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Б.Н. Ласкорин, В.В. Стрелко, Д.Н. Стражеско, В.И. Денисов. – М.: Атомиздат, 1977. – 304 с.

124. Зайцев В.Н. Комплексообразугощие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.

125. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка. – 1991. – 264 с.

126. Shapiro I., Weiss H.G. Bound water in silica gel // J. Phys.Chem. – 1953. – V. 57, N 1. – P. 219 – 221.

127. Naccache C., Imelik B. Etude de la dehydratation des gel de silice // C. R. Acad. Sci. – 1960. – V. 250, Nil. – P. 2019 – 2021.

128. Naccache C, Imelik B. Etude de la dehydratation des gels de silice // Bull. Soc. Chim. France. – 1961. – V. 3. – P. 553 – 558.

129. Mathieu M.V., Imelik B. Etude par spectrophotometric infrarouge de l'hydrolyse du diborane par gei de silice // J. chim. phys. et phys. chim. biol. – 1962. – V. 59, N 11/12. – P, 1189 *f* 1191.

130. Tongelen M.U., Uytterhaeven J., Fripiat J.J. Determination des contens hydroxyliques des gels de silice le diborane et les organometalliques // Bull. Soc. Chim. France. – 1965. – V. 8. – P. 2318 – 2321.

131. Deuel H., Wartmann J., Hutschenker K. Organische Derivate des Silicagels mit Si–O–C Bindung. I // Helv. chim. acta. – 1959. – V. 42, N 4. – P. 160 – 1165.

132. Поверхностные и внутриглобульные сіланольные группы силикагелей, полученных гидротермальным методом / В.М. Чертов, Д.Б. Джамбаев, А.С. Плачинда, И.Е. Неймарк // Докл. АН СССР. – 1965. – Т. 161, № 5. – С. 1149 – 1153.

133. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Лисичкина Г.В. – М.: Химия, 1986. – 248 с.

134. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and chemical modification of the silica surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 556 p.

135. Zhuravlev L.T. The surface chemistry of silica. The Zhuravlev model // Intern. Conf. on silica science and technology, from S (Synthesis) to A (Applications), Mulhouse, France (1 – 4 Sept. 1998), "Silica 98", P. 293 – 300.

136. Близнаков Т.М., Бакырджиев И.В., Маждраганова М.Б. Исследование конституционной воды на поверхности адсорбентов при помощи паров калия // Адсорбенты, их получение, свойства и применение. – Л.: Наука, 1971. – С. 109 – 113.

137. Blisnakov T.M., Bakyrdchyev I.V., Machraganova M.B. Determination of structural water of catalyst with potassium vapour // J. Catal. – 1969. – V. 19, N 2. – P. 135 – 139.

138. Unger K., Gallei E. HydroxyIgruppenbestimmung an Silicageloberflachen // Kolloid. Z. und Z. Polym. – 1970. – V. 237, Bd. 2. – S. 358 – 364.

139. Формы адсорбированной и структурной воды на поверхности дисперсных кремнеземов / В.А. Тертых, В.В. Павлов, В.М. Мащенко, А.А. Чуйко // Докл. АН СССР – 1971. – Т. 201, № 4. – С. 913 – 916.

140. Чуйко А.А. Химия поверхности SiO_2, природа и роль активных центров в адсорбционных и хемосорбционных процессах: Автореф. дис. ... д–ра хим. наук. – Киев, 1971. – 39 с.

141. Van Der Voort P., Posserniers K., Vansant E.F. Preparation of supported vanadmm oxide catalysts. Adsorption and thermolysis of vanadyl acetylacetonate on a silica support // J. Chem.Soc, Faraday Trans. – 1996. – V. 92, N 5. – P. 834 – 838.

142. Рослякова Н.Т., Алесковский В.Б. Определение концентрации гидроксилъных групп на поверхности силикагеля // Журн. прикл. химии. – 1966. – Т. 39, №4. – С. 795 – 802.

143. Basila M.R. Hydrogen bonding interaction between adsorbate molecules and surface hydroxyl groups on silica // J. Chem. Phys. – 1961. – V. 35, N 4. – P. 1151 – 1158.

144. Hank W. Quantitative Bestimmuns der OH–Gruppen am Aerosil mittels Zinkat–Methyl–2–tetrahydrofuran // Z. anorg. und allg. Chem. – 1973. – V. 395, N 2 / 3. – S. 191 – 202.

145. Sato M., Kabayashi T., Shima J. Hydroxil groups on silica, alumina and silicaalumina catalysts // J. Catal. 1967. – V. 7, N 4. – P. 342 – 351.

146. Fripiat J.J., Uytterhoeven J. Hydroxyl contens in silica gel – "Aerosil" // J. Phys.Chem. – 1962. – V. 66, N 15. – P. 800 – 805.

147. Peri J.B. Hensley A.L. The surface structure of silicas gel // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72, N 8. – P. 2926 – 2929.

148. Hambleton F.H., Hockey J. Infra–red spectroscopic investigation of the interaction of BCl_3 with aerosil silicas // Trans. Faraday Soc. – 1966. – V. 62, N 523. – P. 1694 – 1701.

149. Kohlsciitter H., Bogel U. Wechselwirkungen unwassriger $AlBr_3$ und $TiCl_4$ mit der Oberfiache des Silicagels // Verhantungshen Kolloid. Ges. – 1971. – B. 24, H 1. – S. 29 – 32.

150. Armistead C.G., Tyler A.L., Hambleton F.H. The surface hydroxylation of silica // J. Phys. Chem. – 1966. – V. 70, N 11. – P. 3947 – 3953.

151. Соболев В.В., Тертых В.А., Чуйко А.А. Количественное определение гидроксильных групп на поверхности дисперсных кремнеземов методом инфракрасной спектроскопии // Журн. прикл. спектроскопии. – 1970. – Т. 13, № 4. – С. 646 – 650.

152. Количественное исследование гидроксильного покрова поверхности аэросилов методом инфракрасной спектроскопии / В.А. Соболев, В.А. Тертых, А.И. Бобрышев, А.А. Чуйко // Журн. прикл. спектроскопии. – 1970. – Т. 13, № 5. – С. 863 – 865.

153. Спектральное определение некоторых органических групп, хемосорбированных поверхностью кремнезема / В.А. Соболев, А.А. Чуйко, В.А.Тертых, Н.В. Хабер // Журн. прикл. спектроскопии. – 1972. – Т. 15, № 2. – С. 477 – 483.

154. Влияние гидратации поверхности SiO_2 на хемосорбцию диметилдихлорсілана / В.А. Соболев, А.А. Чуйко, В.А. Тертых, Н.В. Хабер, А.Б. Кондратенко // Физ.–хим. механика и лиофильность дисперс. систем. – Киев: Наук. думка, 1973. – С. 44 – 49.

155. Соболев В.А. Количественное исследование поверхности высокодисперсных кремнеземов – аэросилов методом ИК–спектроскопии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Киев, 1971. – 20 с.

156. Исследование связанной воды на поверхности аэросила методом количественной ИК–спектроскопии / В.А. Соболев, А.А. Чуйко, В.А. Тертых, В.М. Мащенко // Связанная вода в дисперсных системах. – 1974. – Вып. 3. – С. 62 – 73.

157. Zhuravlev L.T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas // Langmuir. – 1987. – V. 3, N 3. – P. 316 – 318.

158. Zhuravlev L.T. Surface characterization of amorphous silica – a review of work from the formed USSR // Colloids. Surf. A. – 1993. – V. 74, N 1. – P. 71 – 90.

159. Weiss A.A., Weiss A. Uber Siliciumchalkogenide. VI. Zur Kenntnis der faserigen Siliciumdioxyd–Modifikation // Z. anorg. und allgem. Chem. – 1954. –B. 276. N. 1/2. – S. 95 – 112.

160. Мицюк Б.М., Горогощая Л.И. Физико–химические превращения в условиях метаформизма. – Киев: Наук. думка, 1980. – 236 с.

161. Boehm H., Schneider M., Arendt F. Der Wassergehalt "Getrochneter" Silicium Dioxid–Oberflachen // Z. anorg. und allg. Chem. – 1963. – B. 320, H. 1 – 4,– S. 43 – 53.

162. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups // Adv. Catal. – 1966. –N 16. – P. 179 – 274.

163. Adsorptioneigenschaften und Strukture von chemisch Modifizierten SiO_2 und SilikateoberflSchen / P. Fink, B.Camara, E.Welz, Ty Pham Dih. // Z. Chem. – 1971. – B. 11, H. 12. – S. 473 – 474.

164. Camara B., Dunken H., Fink P. Die Ammoniakchemisorption an Modifizierten SiO_2 Oberflachen // Z. Chem. – 1968. – B. 8, H. 4. – S. 155 – 156.

165. Morrow B.A., Devy A. Reactions of silica surfaces with boron halides. // Chem. Communs. – 1971. – N 20. – P. 1237 – 1238.

166. Morrow B.A., Devy A. Infra–red studies of reactions on oxide surfaces. I. Borontrifluoride on silica // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1972. – V. 68, N 3. – P. 403 – 422.

167. Rhee K.H., Basila M.R. Chemisorption of BF_3 on catalytic oxide surfaces. Infrared spectroscopic study // J. Catal. – 1968. – V. 10, N 3. – P. 243 – 251.

168. Кольцов С.И, Волкова А.Н., Алесковский В.Б. Влияние степени дегидратации силикагеля на механизм хемосорбции треххлористого бора // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 9. – С. 2246 – 2250.

169. Кольцов С.И., Ухова Т.В., Волкова А.Н. Изучение продуктов последовательного взаимодействия треххлористого бора и четыреххлористого титана с силикагелем // Журн. прикл. химии. – 1974. – Т. 47, № 1. – С. 20 – 22.

170. Possemiers K., van der Voort P., Vansant E.F. Characterization and quantification of the NH_3 modification of a BCl_3–treated silica gel surface // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1996. – V. 92, N 4. – P. 679 – 684.

171. Peri J.B. Infrared study of OH and NH_2 groups on the surface of a dry silica aerogel // J. Phys. Chem. – 1966. – V. 70, N 9. – P. 2937 – 2945.

172. Исследование хемосорбции $SiCl_4$ на кремнеземах и строение поверхностных соединений / В.А. Тертых, В.М. Мащенко, А.А. Чуйко, В.В. Павлов // Физ.–хим. механика и лиофильность дисперс. систем. – 1973. – Вып. 4. – С. 37 – 43.

173. Rao I.R., Rao B.S. Investigation of adsorption properties of the silica acid gel // J. Indian Chem. Soc. – 1965. – V. 12, N 2. – P. 322 – 325.

174. О размещении структурных гидроксильных групп на поверхности аэросила / В.А. Тертых, В.В, Павлов, К.И. Ткаченко, А.А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1975. – V. 11, № 3. – С. 415 – 417.

175. Шарыгин Л.М., Третьяков С.Я. Хемосорбция четыреххлористого титана на силикагеле // Кинетика и катализ. – 1973. – V. 14, № 6. – С. 1600 –1602.

176. Основные закономерности взаимодействия сіланольных групп кремнезема с алкилхлорсіланами ряда $Ci_nSi(CH_3)_{4-n}$ (n = 0 – 4) / В. А. Тертых, В. В. Павлов, К. И. Ткаченко, А. А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1975. – V. 11, № 2. – С. 174 – 181.

177. Кольцов С.И, Алесковский В.Б. Влияние степени дегидратации силикагеля на механизм гидролиза на нем трихлорсілана // Журн. физ. химии.– 1967. – V. 41, № 3. – С. 665 – 666.

178. Кольцов С.И., Кузнецова Т.Н., Алесковский В.Б. Изучение стехиометрии продуктов реакции трихлорсілана с функциональными группами поликремнекислоты // Журн. прикл. химии. – 1967. – V. 40, № 12. – С. 2774 – 2777.

179. Особенности хемосорбции триметилхлорсілана поверхностью кремнезема / В.А. Тертых, А.А. Чуйко, В.М. Мащенко, В.В. Павлов // Журн. физ. химии. – 1973. – V. 47, № 1. – С. 158 – 163.

180. Тертых В.А. Изучение химического модифицирования кремнезема некоторыми органосіланами и химия поверхности функциональных органокремнеземов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Киев, 1967. – 24 с.

181. Eakings W.J. Silanol groups on silica and their reactions with trimethylchlorosilane and trimethylsilanol // Ind. and Eng. Chem. – 1971. – V. 7. N 1. – P. 39 – 43.

182. Тертых В.А., Павлов В.В. Проблемы реакционной способности молекул, атакующих фиксированный центр // Адсорбция и адсорбенты. – 1978. – Вып. 6. – С. 67 – 75.

183. Evans B., White E.T. Adsorption and reaction of methylchlorosilanes at an "Aerosil" surface // J. Catal. – 1968. – V. 11, N 4. – P. 336 – 341.

184. Hair M.L., Herd W. Reactions of chlorosilanes with silica surfaces // J. Phys. Chem. – 1969. – V. 73, N 3. – P. 2372 – 2378.

185. Взаимодействие триметилгалогенсіланов с поверхностью кремнезема / В.А. Тертых, Л.А. Белякова, А.М. Варварин, Л.А. Лазукина, В.П. Кухарь // Теорет. и эксперим. химия. – 1982. – Т. 18, № 6. – С. 717 – 722.

186. Finn D.H, Guzonas D.A., Yoon R.H. Characterization of silica surfaces hydrophobized by octadecyltrichlorosilane // Coll. Surf. A., – 1994. – V. 87, N 3. – P. 163 – 176.

187. Tripp C.P., Hair M.L. Reactions of methylsilanols with hydrated silica surfaces: The hydrolysis of trichloro–, dichloro–, and monochloromethylsilanes and the effects of curing // Langmuir. – 1995. – V. 11, N 1. – P. 149 – 155.

188. Varvarin A.M., Belyakova L.A. Reactivity of trimrthylchlorosilane with respect to the surface of silica with different degrees of hydroxylation // Kolloid. Z. – 1994. – V. 56. N 2. – P. 121 – 130.

189. Van der Voort P., Vansant E.F. Silylation of the silica surface a review// J. Liquid. Chromatogr. Rel. Technol. – 1996. – V. 19, N 17, 18. – P. 2723 – 2752.

190. Koelling J.J., Koib K.E. Infrared study of reaction between alkoxysilanes and silica. // Chem. Communs. – 1965. N 1 – P. 6 – 7.

191. Тертых В.А., Чуйко А.А., Неймарк И.Е. Исследование взаимодействия γ–аминопропил– и β–цианэтилтриэтоксисіланов с поверхностью аэросила методом инфракрасной спектроскопии // Теорет. и эксперим. химия. – 1965. – Т. 1, № 3. – С. 400 – 405.

192. Аминоорганокремнеземы как химически активные сорбенты и наполнители полимерных материалов. 1. Исследование взаимодействия γ–аминопропил–триэтоксисілана с поверхностью SiO_2 и адсорбционных свойств аминоорганоаэросилов / В.А. Тертых, А.А. Чуйко, Г.Е. Павлик И.Е. Неймарк // Коллоид. журн. – 1965. – Т. 27, № 6. – С. 903 – 907.

193. Heril W. Mechanism of gaseous siloxane reaction with saiiica. I // J. Phys Chem. – 1968. – V. 72, N 4. – P. 1248 – 1253.

194. Синтез и исследования химии поверхности аминоорганокремнеземов / В.А. Тертых, А.А. Агзамходжаев, А.А. Чуйко, Л.Т. Журавлев // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1968. – № 8. – С. 1739 – 1742.

195. Engelhardt H., Orth P. Alkoxy silaner for the preparation of silica based stationary phases with bond polar functional groups // J. Liquid Chromatogr.–1987. – V. 10, N 8, 9. – P. 1999 – 2022.

196. Investigation of quantitative sioh determination by the silane treatment of disperse silica / D. Gorsky, E. Klemm, P. Fink, H. –H.Horhold // J. Colloid Interface Sci. – 1988. – V. 126, N 2. – P. 445 – 449.

197. Hair M.L., Hertl W. Reaction of hexamethyldisilazane with silica // J. Phys Chem. – 1971. – V. 75, Nil. – P. 2181 – 2185.

198. Хемосорбция триметилпсевдогалогенсіланов на поверхности кремнезема в присутствии электронодонорных молекул / А.М. Варварин, Л.А. Белякова, В.А. Тертых, Л.А. Лазукина, В.П. Кухарь // Теорет. и эксперим. химия. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 739 – 744.

199. Haukka S., Root A. The reactions of hexamethyldisilazane and subsequent oxidation of trirnethylsilyl groups on silica stidied by solid–state NMR and FTIR // J. Phys. Chem. – 1994. – V. 98, N 6. – P. 1695 – 1703.

200. Delia Valle R.G., Andersen H.C. Molecular dynamics simulations of silica liquid and glass // J. Chem. Phys. – 1992. – V. 97, N 10. – V. 2682 – 2691.

201. Исследование процессов хемосорбции четыреххлорисгого титана поверхностью кремнезема / А.А. Чуйко, В.А. Тертых, К.П. Казаков, В.В. Павлов, С.О. Шиманский, Р.В. Сушко // Адсорбция и адсорбенты. – 1980. – Вып. 8. – С. 39 – 42.

202. Nonaka A., Ishizaki E. Stepwise multilayer adsorption of wfter vapor on silica at temepratures from 130 to 150°C // J. Colloid. Interface Sci. – 1977. – V. 62, N 3. – P. 381 – 388.

203. Особенности образования алкилборатных групп на поверхности пирогенного кремнезема / В.А. Касперский, В.В. Павлов, В.Н. Плахотник, А.А. Чуйко // Докл. АН УРСР. Сер. Б. – 1983. № 8. – С. 33 – 36.

204. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии: Пер. с англ. – М.: Химия, 1986. – 360 с.

205. Алесковский В.Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. – Л.: Наука, 1976. – 140 с.

206. Malygin A.A., Malkov A.A. / Intern. Conf. on Oxide Surface Chemistry and Reactions Mechanisms. Kiev, Ukraine, Sept. 13 – 20, 1992. – P. 45.

207. Химические перегруппировки в поверхностном слое дисперсных кремнеземов / В.В. Павлов, В.А. Тертых, А.А. Чуйко, К.П. Казаков // Адсорбция и адсорбенты. – 1976. – Вып. 4. – С. 62 – 69.

208. Organotion compounds in synthtsis of chemically modified silica /P.O. Mingalyov, D.V. Rzhevsky, Yu.D. Perfiliev, G.V. Lisichkin // J. Colloid Interf. Sci. – 2001. – V. 241, N 2. – P. 434 – 440.

209. Чукин Т.Д., Малевич В.И. Строение кремнезема // Журн. структур, химии. – 1977. – Т. 18, Ш. – С. 97 – 106.

210. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1978. – 255 с.

211. Квливидзе В.И. Ядерный магнитный резонанс протонов при 93 К в воде, адсорбированной на силикагеле. // Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 157, № 1. – С. 158 – 162.

212. Structural characterization of (3–aminopropyl) triethoxysilane–modified silicas by silicon–29 and carbon–13 nuclear magnetic resonance / G.S. Caravajal, D.E. Leyden, G.R. Quinting, G.E. Maciel // Anal. Chem. – 1988. – V. 60, N. 17. – P. 1776 – 1786.

213. A new approach to the sillica gel surfaec characterization of different surface reqions by ^{29}Si maqic anqle spinning NMR relaxation parameters and consequences for quantification of silica gels by NMR / B. Pfleiderer, K. Albert, E. Bayer, L. van de Ven, J. de Haan, C. Cramers // J. Phys Chem. – 1990. – V. 94, N 10. – P. 4189 – 4194.

214. Albert K., Pfleiderer B., Bayer E. Chemical modified surfaces. – N. Y.: Cordon and Breach. – 1988. – V. 2. – P. 287.

215. Pfleiderer B., Albert K., Bayer E. Investigations by ^{29}Si cross–polarization magic angle spinning NMR spectroscopy of reaction pathways of silica gel polyfunctional modification // J. Chromatogr. – 1990. – V. 506. – P. 343 – 355.

216. Исследование структуры высокодисперсного кремнезема методами я.м.р. ^{29}Si и ^{1}H высокого разрешения в твердой фазе / Э.Е. Липпмаа, А.В. Самосон, В.В. Брей, Ю.И.Горлов // Докл. АН СССР. – 1981. Т. 259, № 2.– С. 403 – 408.

217. Maciel G.E., Sindorf D.W. Silicon–29 nucler magnetic resonanct study of the surface of silica gel by cross polarization and magic–angle shinning // J. Amer. Chem. Soc. – V. 102, N 25. – P. 1706 – 1707.

218. Unger K.K. Porous silica, its properties and use as support in column liquid chromatography // J. Cromatogr. Library. V. 16. – Amsterdam: Elsevier, 1979. – 863 p.

219. Уо Дж. Новые методы ЯМР в твердых телах: Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 178 с.

220. Хаберлаке У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах: Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 500 с.

221. Low M.J.D., Severdia A.G. The Si–H bond as surface "probe" // J/ moi/ Struct. – 1982. – V. 80. N 2. – P. 209 – 212.

222. Sindorf D.W., Maciel G.E. Cross–polarization magic–angle–spinning silicon–29 nuclear magnetic resonance study of silica gel using trimethylsilane bonding as a probe of surface geometry and // J. Phys. Chem. – 1982. – V. 86, N 26. – P. 5208 – 5219.

223. Hair M.L., Hertl W. Reactions of chlorosilanes with silica surfaces // J. Phys. Chem. – 1969. – V. 73, N 7. – P. 2372 – 2378.

224. Исследование строения гидроксильного покрова пирогенного кремнезема методами ИК–спектроскопии и масс–спектрометрии / В.В. Брей, Ю.И. Горлов, Э.Н. Король, А.А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1982. – Т. 18, № 1. – С. 122 – 125.

225. Shimizu M., Low M.J.D. Reaction of CCl_4 with SiO_2 surfaces // J. Amer. Ceram. Soc. – 1971. – V. 54, N 5. – P. 271 – 272.

226. Hair M.L., Hertl W. Chlorination of silica surtaces // J. Phys. Chem. –1973. – V. 77, N 17. – P. 2070 – 2075.

227. Brei V. V. ^{29}Si Solid–state NMR study of surface structure of aerosil silica // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1994. – V. 90, N 19. – P. 2961 – 2964.

228. Тертых В.В., Мащенко В.М., Чуйко А.А. Трихлор– и триметоксигруппы на поверхности аэросила // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 200, № 4. – С. 865 – 868.

229. Брей В.В. Исследование адсорбционных состояний некоторых электронодонорных молекул на поверхности пирогенного кремнезема: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Киев, 1982. – 17 с.

230. Silochrom as adsorbents and supports in liquid chromatography / I.I. Frolov, R.G. Vorobyova, I.V. Mironova. A.Z. Chernov, Ya.I. Yashin // J. Chromatogr. – 1973. – V. 80, N 2. – P. 167 – 171.

231. Сердан А.А. Физико–химические свойства и применение химически модифицированных кремнеземов с неспецифической поверхностью: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.– М: Хим. ф–т Моск. ун–та, 1983. – 21 с.

232. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2 ч: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Ч. 1 / 2. – 1127 с.

233. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – М.: Наука, 1972. – 459 с.

234. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Б.Н.Ласкорин, В.В.Стрелко, Д.Н.Стражеско, В.И.Денисов // М.: Атомиздат, 1977. – 304 с.

235. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. –М.: Физматлит, 2003. – 592 с.

236. The Surface Properties of Silicas / Ed. Legrand A. P. – N. Y.: J. Wiley, 1998. – 475 p.

237. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Химия, 1986. – 360 с.

238. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.

239. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов / В.В. Лобанов, Ю.И. Горлов, А.А. Чуйко, В.М. Пинчук, Ю.С. Синекоп, Ю.И. Якименко – Киев: "ВЕК +", 1999. – 237 с.

240. Лобанов В.В. Електростатичні аспекти хімії поверхні оксидів кремнію та титану: Автореф. дис. ... д–ра хім. наук. – Київ, 1998. – 34 с.

241. Лобанов В.В., Чуйко А.А. Электростатический потенциал поверхности SiO_2 и природа ее активных центров // Химия поверхности кремнезема, Под ред. А. А. Чуйко. – Киев: Укр ИНТЭИ, 2001. – Т. 1. Ч. 1. – С. 187 – 251.

242. Горлов Ю.И. Электронное строение, энергетика образования и свойства адсорбционных комплексов полярных молекул на поверхности кремнезема // Журн. физ. химии. – 1985. – Т. 59, N 5. – С. 1218 – 1224.

243. Горлов Ю.И. Электронные аспекты химии поверхности кремнезема: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Киев, 1989. – 38 с.

244. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1978. – 255 с.

245. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка. – 1991. – 264 с.

246. Folman M., Yates D.J.C. Perturbation effects due to hydrogen bonding in physical adsorption studied by length–change and infra–red techniques // Proc. Roy. Soc. A. – 1958. – V. 246, N 1244. – P. 32 – 51.

247. Киселев А.В., Лыгин В.И., Титова Т.Н. Исследование специфической адсорбции аммиака на кремнеземе и цеолите методом инфракрасной спектроскопии. // Журн. физ. химии. – 1964. – Т. 38, № 11. – С. 2730 – 2733.

248. Сидоров А. Н. Исследование адсорбции на пористом стекле при помощи ИК–спектров поглощения // Журн. физ. хим. – 1956. – Т. 30, № 5. – С. 995 – 1006.

249. Давыдов В.Я., Киселев А.В., Кузнецов Б.В. Спектральные и энергетические проявления взаимодействия гидроксильной группы с молекулами различной электронной структуры // Журн. физ. химии. – 1965. – Т. 39, № 8. – С. 2058 – 2064.

250. Basila M. R. Hydrogen bonding interaction between adsorbate molecules and surface hydroxyl groups on silica // J. Phys. Chem. – 1961. – V. 35, N 4. – P. 1151 – 1158.

251. McDonald R.S. Study of interaction between hydroxyl group of aerosil silica and adsorbed non–polar molecules by infrared spectrometry // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – V. 79, N 4. – P. 850 – 854.

252. Elkington P.A., Curthoys G Infrared spectral shifts and heats of adsorption of vapors on silica gel // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72, N 10. – P. 3475 – 3478.

253. Давыдов В.Я., Киселев А.В., Лыгин В.И. Изменение спектра поверхностных гидроксильных групп и теплота адсорбции на поверхности кремнезема // Докл. АН СССР. – 1962. – Т. 147, № 1. – С. 131 – 134.

254. Галкин Г.А., Киселев А.В., Лыгин В.И. Изменение интенсивности полосы поглощения свободных гидроксильных групп поверхности кремнезема как характеристика адсорбционного взаимодействия // Журн. физ. химии. –1967. – Т. 41, №1. – С. 40 – 46.

255. Кинетика и динамика физической адсорбции. Труды 3–й Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. – Л., 2–6 февр. 1971. – М.: Наука, 1973. – 286 с.

256. Galkin G.A., Kisselev A.V., Lygin V.I. Infra–red spectra and energy of adsorption of aromatic compounds on silica // Trans. Faraday Soc. – 1964. – V. 60, N 2. – P. 431 – 439.

257. Давыдов В.Я., Киселев А.В., Кузнецов Б.В. Спектральне и энергетические проявления взаимодействия гидроксильных групп поверхности кремнезема с молекулами триэтиламина, пиридина, диоксина и фурана // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 1. – С. 1 – 8.

258. Никитин А.Н., Сидоров А.Я, Корякин А.В. Исследование адсорбции обычной и тяжелой воды на микропористом стекле по ИК–спектрам поглощения// Журн. физ. химии. – 1956. – Т. 30, № 1. – С. 117 – 118.

259. Folman M., Yates D.J.C. Expansion–contraction effects in rigid adsorbents at low coverages // Trans. Faraday Soc. – 1958. – V. 54, N 4. – P. 429 – 440.

260. Природа активных центров поверхности дисперсных кремнеземов / В.А. Тертых, А.А. Чуйко, В.В. Павлов, В.М. Огенко // Докл АН СССР. – 1972. – Т. 206, № 4. – С. 893 – 895.

261. Масс–спектрометрические исследование термодесорбции воды и метанола с поверхности триметилсинанаэросила / К.В. Гаврилюк, Ю.И. Горлов, В.А Назаренко, А.А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1983. – Т. 19, № 3. – С. 364 – 367.

262. Спектральные и энергетические проявления взаимодействия гидроксильных групп поверхности кремнезема с молекулами триэтиламина, пиридина, диоксина и фурана /

Т.С.Егорова, Ю.А. Зарифьянц, В.Ф.Киселев, К.Г. Красильникова, В.В. Мурина // Журн. физ. химии. – 1962. – Т. 36, № 7. – С. 1458 – 1465.

263. Исследование адсорбции паров воды на поверхности силикагеля методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) / В. И. Квливидзе, Н. М. Невская, Т. С. Егорова, В. Ф. Киселев, Н. Д Соколов // Кинетика и катализ. – 1962. – Т. 3, № 1. – С. 91 – 98.

264. Игнатьева Л.А., Киселев В.Ф., Чукин Г.Д. О природе кислотных центров на поверхности силикатов // Докл. АН СССР. – 1968. – Т. 181, № 4. – С. 914 – 917.

265. Киселев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках.– М: Наука, 1970. – 399 с.

266. Стрелко В.В. О механизме дегидрации и регидрации поверхности дисперсных кремнеземов // Адсорбция и адсорбенты. – 1974. – № 2. – С. 65 – 76.

267. Картель Н.Т., Лобанов В.В., Стрелка В.В. Анализ спектров ЭПР радикалов, возникающих при γ–радиолизе аммиака, адсорбированного на дисперсных кремнеземах // Теорет. и эксперим. химия. – 1974. – Т. 10, № 5. – С. 845 – 852.

268. Стрелко В.В., Бурушкина Т.Н. О механизме стабилизации метальных радикалов на кремнеземах сорбента // Докл АН СССР. – 1974. – Т. 216, № 2. – С. 360 – 362.

269. Стрелко В.В., Бурушкина Т.Н., Картель Н.Т. О механизме дегидрации и регидрации поверхности дисперсных кремнеземов // Адсорбция и адсорбенты. – 1976. – № 4. – С. 38 – 43.

270. Hambleton F.H., Hockey J.A. Infra–red spectroscopic investigaaation of the interaction of $BC1_3$ with acrosil silicas // Trans. Faraday Soc. – 1966. – V. 62, N 23. – P. 1694 – 1701.

271. Tyler A.I., Hambleton F.H., Hockey J.A. The porous structure of selfsupporting pressed silica dises 11 nitrogen adsorption studies // J. Catal. – 1969. – V. 13, N 1. – P. 43 – 52.

272. Chapman I.D., Hair M.L. The oxidation properties of the silica–alumina surface: an infrared investigation of Lewis acidity. – Proc. 3–rd Intern. Congr. Catalys. Prepr., Amsterdam. – N1/71.

273. Elmer T. H., Chapman I. D., Nordberg M. E. Changes in infrared transmittance of fluorine–containing porous glass on heating. // J. Phys. Chem. – 1963. – V. 67, N 10. – P. 2219 – 2222.

274. Low M.J.D., Ramasubramanian N. The dehydration of porous glass // J. Phys. Chem. – 1967. – V. 71, N 3. – P. 730 – 737.

275. Low M.J.D., Rao V.V.S. Infrared spectra of pyridine sorbed on porous glass // Canad. J. Chem. – 1968. – V. 46, N 20. – P. 3255 – 3261.

276. Киселев А.В., Кузнецов Б.В., Микитин Ю.С. Адсорбционные и каталитические свойства кремнезема с примесью алюминия // Кинетика и катализ. – 1970. – Т. 11, № 2. – С. 500 – 511.

277. Infrared spetrum surface reaction, and polymerization of adsorbed hydrogen cyanide on porous glass / M.J.D. Low, N. Ramasubramanian, P. Ramamurthy, A.V.Deo // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72, N 7. – P. 2371 – 2378.

278. Blomfield G.A., Little L.H. Infrared spectrum of I butene on mixed–oxide catalysts // J. Catal. – 1969. – V. 14, N 2. – P. 213 – 219.

279. Low M.J.D., Ramamurthy P., Chan J. Infrared stude of the sorption of $HSiCl_3$ on silica and the stability of the chemisorbed layers // J. Colloid. Interf. Sci. – 1982 – V. 86. N 1 – P. 111 – 118.

280. Жданов С.П. // Основные проблемы теории физической адсорбции. Под ред. М. М. Дубинина. – М: Наука, 1970. – 184 с.

281. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур. – М.: 1984, 161 с. (Итоги науки и техники. Сер. Строение молекул и химическая связь / ВИНИТИ: Т. 9).

282. Егоров М.М., Киселев В.Ф. Влияние природы поверхности силикагеля и кварца на их адсорбционные свойства // Журн. физ. химии. – 1962.– Т. 36, № 2. – С. 318 – 324.

283. Пространственное строение и ИК–спектры адсорбционных комплексов воды на поверхности кремнезема / К.В. Гаврилюк, Ю.И. Горлов, М.М. Конопля, В.И. Фурман, А.А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1979. – Т. 15, № 2. – С. 212–216.

284. Morrow B.A., Cody L.A. Infrared studies of reactions on oxide surfaces. 6. Active sites on dehydroxylated silica for the chemisorption of ammonia and water // J. Phys. Chem. – 1976. – V. 80, N 18. – P. 1998 – 2004.

285. McDonald R.S. Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy // J. Phys. Chem. – 1958. – V. 62 N 10. – P. 1168 – 1178.

286. О способности атома кремния поверхности SiO_2 к донорно–акцепторному взаимодействию с объемными лигандами / Е.Ф. Воронин, В.И. Богомаз, В.М. Огенко, А.А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1980. – Т. 16, № 6. – С. 800 – 807.

287. Белецкий И.П. Влияние примесных ионов хрома и железа на химическую природу активных центров силикагелей: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Киев, 1982. – 17 с.

288. Спектральные и гравиметрические исследования регидрации поверхности прокаленного кремнезема / А.А. Чуйко, В.М. Огенко, В.А. Тертых, В.А. Соболев // Адсорбция и адсорбенты. – 1975. – № 3. – С. 69 – 73.

289. Горлов Ю.И, Конопля М.М., Чуйко А.А. О механизме де– и регидратации кремнезема // Теорет. и эксперим. химия. – 1980. – Т. 16, № 3. – С. 333 – 338.

290. Чуйко О.О., Горлов Ю.І. Електронні аспекти хімії поверхні пірогенних кремнеземів // Вісн. АН УРСР. – 1982. – № 9. – С. 39 – 46.

291. Голованова Г.Ф., Квливидзе В.И., Киселев В.Ф. Природа протонодонорных центров на поверхности окислов SiO_2 и $A1_2O_3$ // Связанная вода в дисперсных системах. – 1977. – Вып. 4. – С. 178 – 209.

292. Чуйко А.А., Соболев В.А., Тертых В.А. Про механизм адсорбції води та метанолу поверхнею кремнезему // Укр. хим. журн. – 1972. – Т. 38, № 8.– С. 773 – 777.

293. Головатый В.Г. Нитевидные эмиттеры в полевой масс–слектрометрии и их применение в физико–химических исследованиях ; Автореф. дис. ... канд. физ.–мат. наук. – Киев, 1979. – 17 с.

294. Формы адсорбированной и структурной воды на поверхности дисперсных кремнеземов / В.А. Тертых, В.В.Павлов, В.М. Мащенко, А.А. Чуйко // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 201, № 4. – С. 913 – 916.

До розділу 4:

295. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – Киев: Наук. думка, 1992.– 248 с.

296. Чуйко А.А. Химия поверхности кремнезема и механизмы химических реакций // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – №10. – С. 2393 – 2406.

297. Gorlov Yu.I. Stereochemistry of transition states and mechanisms of chemical reactions on silica surface// React. Kinet. Catal. Lett. – 1993. – V. 50, N 1, 2. – P. 89 – 96.

298. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов / В.В. Лобанов, Ю.И. Горлов, А.А. Чуйко – Киев: "ВЕК+", 1999. – 237 с.

299. Курс физической химии. В 2 т. / Я.М. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин А.В. Киселев, В.П. Лебедев, Г.М. Панченков, А. И.Шмыгин. – М.: Химия, 1966. – Т. 2. – 656 с.

300. Покровский В.А., Чуйко А.А. Температурно–программированная десорбционная масс–спектрометрия и особенности неизотермической кинетики химических реакций на поверхности дисперсных твердых тел // Химия поверхности кремнезема. Т. 1.4. 2. – Киев, 2001. – С. 79 – 116.

301. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур. – М.: 1984. – 161 с. (Итоги науки и техники. Сер. Строение молекул и химическая связь / ВИНИТИ: Т. 9).

302. Fundamental and applied aspects of chemically modified surfaces / Eds. J.P. Blitz, Ch.B.Little. – Cambridge : Roy. Soc. Chem., 1999. – 399 p.

303. Гунько В.М. Теоретическое моделирование поверхности оксидов и механизмы поверхностных реакций // Химия поверхности кремнезема. Т. 1.4. 2. – Киев, 2001. – С. 28 – 78.

304. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка, 1992. – 264 с.

305. Kinkel J.N., Linger K.K. Role of solvent and base in the silanization reaction of silicas for reversed–phase high–performance liquid chromatography // J. Chromatogr. – 1984. – V. 316, N 2. – P. 193 – 200.

306. Chlorosilane interaction with a silica surface catalyzed by amines / V.M. Gun'ko, E.F. Voronin, E.M. Pakhlov, A.A. Chuiko // Langmuir. – 1993. – V. 9, N 3 – P. 716 –722.

307. Гунько В.М., Чуйко А.А. Квантовохимическое исследование гидролиза функциональных групп на поверхности кремнезема методами АМ1 и МПДП/ВС // Кинетика и катализ. – 1993. – Т. 32, №2. – С. 322 – 330.

308. Бурштейн К.Я., Исаев А.Н. Модификация метода МПДП для расчета систем с водородными связями // Журн. структур, химии. – 1984. – Т. 25, № 1. – С. 25 – 30.

309. AMI: A new general quantum mechanical molecular model / M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, D.E. Healy, J.J.P. Stewart // J. Amer. Chem. Soc. – 1985. –V. 107, N 8. – P. 3902 – 3909.

310. Жидомиров Г.М., Багатурьящ А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. – М.: Химия, 1979. – 295 с.

311. Белякова Л.А., Чуйко А.А. Новые химические подходы к получению связи Si–C на поверхности кремнезема // Химия поверхности кремнезема. Т. 1. Ч. 2. – Киев, 2001. – С. 302 – 326.

312. Гунько В.М., Воронин Е.Ф., Чуйко А.А. Взаимодействие галоидводородов с сіланольными и аминогруппами на поверхности кремнезема II Журн. неорган, химии. – 1991. – Т. 36, № 2. – С. 320 – 326.

313. Гунько В.М. Квантовохимическое изучение нуклеофильного замещения функциональных групп на поверхности кремнезема при образовании полимолекулярных адсорбционных комплексов // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65, № 2. – С. 398 – 409.

314. Гунько В.М., Силъченко С.С/, Богомаз В.М. Взаимодействие диоксибензолов с пирогенным кремнеземов // Теорет. и эксперим. химия. – 1991. – Т. 27, № 6. – С. 715 – 722.

315. Взаимодействие глицина и глутаминовой кислоты с поверхностью высокодисперсного кремнезема / В.М. Гунько, В.А. Басюк, Т.В. Чернявская, А.А. Чуйко // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56, № 6. – С. 571 – 578.

316. Гунько В.М. Квантово–химическое изучение гидрофосфорильных групп на поверхности кремнезема // Журн. физ. химии. – 1997. – Т. 71, №7. – С. 1268 – 1273.

317. Гунько В.М. Механизмы химических реакций на поверхности дисперсных оксидов // Автореф. дис. д–ра хим. наук. – Киев, 1995. – 45 с.

318. Брей В.В., Покровский В.А., Чуйко А.А. Мас–спектрометрическое исследование механизма реакции гидролиза метоксисилильных групп на поверхности кремнезема // Теорет. и эксперим. химия. – 1987. – Т. 23, № 4. – С. 501 – 504.

319. Мономолекулярные реакции на поверхности кримнезема. 1. Термический распад метоксисилильных групп / В.В. Брей, В.М. Гунько, В.Д. Хаврюченко, А.А. Чуйко // Кинетика и катализ. – 1990. – Т. 31, № 5. – С. 1164 – 1171.

320. Гунько В.М., Брей В.В., Чуйко А.А. Мономолекулярные реакции на поверхности кримнезема. II. Распад формилокси– и ацетоксисисилильных групп // Кинетика и катализ. – 1991. – Т. 32, № 1. – С. 103 – 108.

321. Study of kinetics and mechanism of some unimolecular reactions at silica surface/ V/V. Brei, V.M. Gun'ko, V.V. Dudnik, A.A. Chuiko // Langmuir. –1992. – V. 8, N 8. – P. 1968 – 1973.

322. Gun'ko V.M., Pokrovskiy V.A. Temperature–programmed desorption mass spectrometry of buthyloxysilyl groups on the silica surfaces // Int. J. Mas Spectrom. Ion Process. – 1995. – V. 148. N 1. – P. 45 – 54.

323. Gun'ko V.M., Leboda R., Pokrovskiy V.A. Pathways for decomposition of phenylethanol bound to silica surface // Polish J. Chem. – 1999. – V. 73, N 8. – P. 1345 –1356.

324. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизм реакций. – М.: Химия, 1986. – 246 с.

325. Chuiko A.A. Problems of silica surface chemistry // React. Kinet. Catal. Lett. 1993. – V. 50, N 1 / 2. – P. 1 – 13.

326. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – М.: Наука, 1972. – 459 с.

327. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Б.Н. Ласкорин, В.В. Стрелке, Д.Н. Стражеско, В.И. Денисов. – М.: Атомиздат, 1977. – 304 с.

328. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1978. – 255 с.

329. Стрелко В.В. О механизме дегидратации поверхности кремнеземов// Адсорбция и адсорбенты. – 1974. – Вып. 2. – С. 65 – 76.

330. Исследование структуры высокодисперсного кремнезема методами я. м. р. ^{29}Si и ^{1}H высокого разрешения в твердой фазе / Э.Т. Липпмаа, А.В. Самосон, В.В. Брей, Ю.И. Горлов // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 259, № 2. – С. 403 – 408.

331. Тертых В.А., Мащенко В.М., Чуйко А.А. Трихлор– и триметоксисилильиые группы на поверхности аэросила // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 200, № 4. – С. 865 – 868.

332. Исследование связанной воды на поверхности аэросила методом количественной ИК–спектроскопии / В.А. Соболев, А.А. Чуйко, В.А. Тертых, В.М. Мащенко // Связанная вода в дисперсных системах. – 1974. Вып. 3. – С. 62 – 73.

333. О размещении структурных гидроксильных групп на поверхности аэросила/ В.А. Тертых, В.В. Павлов, К.И. Ткаченко, А.А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1975. – Т. 11, № 3. – С. 415 – 417.

334. Бондаренко А.В., Киселев В.Ф., Красильников К.Г. О термической дегидратации кремнезема и некоторых свойствах его поверхности // Докл. АН СССР. – 1961. – Т. 136, № 5. – С. 1133 – 1136.

335. Жданов С.П., Киселев А.В. О химическом строении поверхности кварца и силикагеля и ее гидратации // Журн. физ. химии. – 1957. – Т. 31, № 10. С. 2213–2223.

336. Мицюк Б.М., Горогоцкая Л.И. Физико–химические преобразования кремнезема в условиях метаморфизма. – Киев: Наук. думка, 1975. – 236 с.

337. Исследование адсорбционных комплексов на поверхности кремнезема методом рентгеноэлектронной спектроскопии / К.Б. Яцимирский, В.В. Немошкаленко, А.А. Чуйко В.М. Огенко, В.А. Тертых, В.Т. Алешин, Ю.Д. Талденко, Г.П. Сафро // Металлофизика. – 1975. – Вып. 60. – С. 60 – 67.

338. Tossel J.A. Molecular orbital interpretation of X–ray emission and ESCA spectral shifts in sili cates // J. Phys. Chem. Solids. – 1973. – V. 34, N 2. – P. 307 – 319.

339. Гузикевич А.Г., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. Применение метода РВ X_α к изучению структуры дегидраксилированной поверхности кремнезема // Теорет. и эксперим. химия. – 1980. – Т. 16, № 4. – С. 458 – 469.

340. Полевая десорбция воды с поверхности кремнезема и строение его гидратного покрова / Ю.И. Горлов, В.Г. Головатый, М.М. Конопля, А.А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1980. – Т. 16, № 2. – С. 202 – 207.

341. Масс–спектрометрическое изучение высокотемпературного дегидроксилирования дисперсных кремнеземов и интерпретация их ИК–спектра в области валентных колебаний Si–O / В.А. Назаренко, В.И. Фурман, А.Г. Гузикевич, Ю.И. Горлов // Теорет. и эксперим. химия. – 1985. – Т. 21, № 1.–С. 66 – 72.

342. Ганюк Л.Н. Образование и реакции некоторых свободных радикалов на кремнеземистых сорбентах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Киев, 1970. – 24 с.

343. Morrow B.A., Cody I.A. Infra–red studies of reactions on oxide surfaces. 6. Active sites on dehydroxylated silica for the chemisorption of ammonia and water// J. Phys. Chem. – 1976. – V. 80, N 18. – P. 1998 – 2004.

344. Morrow B.A., Cody I.A. Infra–red studies of reactions on oxide surfaces. 5. Lewis acid sites on dehydroxylated silica // J. Phys. Chem. – 1976. – V. 80, N 18. – P. 1995 – 1998.

345. Reduction in Raman intensities of $Si^{+}O^{-}$ defect bands in quartz glass by thermal treatment / F.R. Aussenegg, M.Б. Lippitsch, E. Schiefer et al. // Appl. Spectrosc. – 1978. – V. 32, N 6. – P. 587 – 588.

346. Benson R.E., Castle J.E. Reactions of freshly formed surfaces of silica // J. Phys. Chem. – 1958. – V. 62, N 7. – P. 840 – 843.

347. Горлов Ю.М., Заец В.А., Чуйко А.А. Исследование электронного строения примесных и дефектных центров на поверхности кремнезема методом МПДП // Теорет. и эксперим. химия. – 1988. – V. 24, № 4. – С. 407 – 418.

348. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 556 p

349. Silanes, Surfaces and Interfaces / Ed. D. E. Leyden. – N. Y.: Gordon and Breach, 1995. – 486 p.

350. Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: – 2001. Т. 1, ч. 2 – 499 с.

351. Киселев А.В. К вопросу о структуре гелей кремневой кислоты // Коллоид. журн. – 1936. – № 2. – С. 17 – 25.

352. Стрелко В.В., Каниболоцкий В.А. Классификация реакций с участием поверхности дисперсных кремнеземов и исследование процессов замещения водорода, связанного с поверхностными атомами кремния. // Коллоид, журн. – 1971. – Т. 33, № 5. – С. 750 – 756.

353. Гидрофобизация / А.А. Пащенко, М.Г. Воронков, М.А. Михайленко и др. – Киев: Наук. думка, 1973. – 240 с.

354. Влияние степени модифицирования поверхности кремнезема триметилхлорсіланом на адсорбционные свойства / И.Ю. Бабкин, В.С. Васильева, И.В. Дрогалева и др. // Докл. АН СССР – 1959 Т. 129, № 1. – С. 31 – 134.

355. Бабкин И.Ю., Киселев А.В. Влияние степени модифицирования поверхности кремнезема триметилхлорсіланом на адсорбционные свойства // Докл. АН СССР – 1959. – Т. 129, № 2.– С. 357 – 360.

356. Влияние степени химического модифицирования поверхности кремнезема тетраметилхлорсіланом на адсорбциию паров азота и криптона / А.В. Киселев, А.Л. Королев, Р.С. Петрова, К.Д. Щербакова // Коллоид. журн.–1960. – Т. 22, № 6. – С. 671 – 679.

357. Стоение, свойства и структура гидрофобизованных поверхностей кремнезема / И.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, В.И Огенко., А.А. Чуйко // Химия поверхности кремнезема. – Киев, 2001. – Т. 1, ч. 1. – С. 608 – 663.

358. Eaborn C. Organosilicon compounds. – L.: Butterworth , 1960. – 530 p.

359. Давыдов В.Я., Журавлев Л.Т., Киселев А.В. Исследование поверхносгностных гидроксильных групп аэросила и их реакций с хлорсіланами методом инфракрасной спектроскопии и масс–спектроскопии // Журн. физ. химии. – 1964 .– Т. 38, № 8. – С. 2047 – 2054.

360. Davydov V.Ya, Zhuravlev L.T., Kiselev A.V. Study of the surface and bulk hydroxyl groups of silica by infra–red spectra and D20–exchange // Trans.Faraday Soc. – 1964. – V. 60, N 12. – P. 2254 – 2264.

361. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – М.: Наука, 1972. – 459 с.

362. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высш. шк., 1986. – 360 с.

363. Особенности хемосорбции триметилхлорсілана поверхностью кремнезема / В.А. Тертых, А.А. Чуйко, В.М. Мащенко, В.В. Павлов // Журн. физ. химии. – 1973. – Т. 47, № 1. – С. 158 – 163.

364. Пахлов Е.М., Воронин Е.Ф. Влияние состояния поверхности кремнезема на хемосорбционные процессы // Химия поверхности кремнезема. – Киев, 2001. – Т. 1, ч. 1. – С. 422 – 509.

365. Чуйко А.А., Соболев В.А., Тертых В.А. О механизме адсорбции воды и метанола на поверхности кремнезема // Укр. хим. журн. – 1972. – Т. 38, № 8. – С. 774 – 779.

366. Спектральные и гравиметрические исследования регидратации поверхности прокаленного кремнезема / А.А. Чуйко, В.М. Огенко, В.А. Тертых, В.А. Соболев // Адсорбция и адсорбенты. – 1975. – Вып. 3. – С. 69 – 73.

367. Snyder L.R., Ward J.W. The surface structure of porous silicas // J. Phys. Chem. – 1966. – 70, N 12. – P. 3941 – 3952.

368. Evans B., White T.E. II Fundamental aspects of fibre reinforced plastic composites / Ed. by R.H. Schwartz, H.S. Schwartz. – N. Y. etc.: Intersci., 1968 – P. 177–197.

369. Stober W. Chemische adsorption von methylchlorsilanen an kristallinern und amorphem siliziumdioxyd // Kolloid Z. – 1956. – B. 149, – H 1. – S. 39 – 46.

370. Hair M.L., Herd W. Reactions of chlorosilanes with silica // J. Phys. Chem. –1969. – V. 73, N 7. – P. 2372 – 2378.

371. Zhuravlev L.T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas // Langmuir. – 1987. – V. 3, N 3. – P. 316 – 318.

372. Zhuravlev L.T. Surface characterization of amorphous silica – a review of work from the formed USSR // Colloids. Surf. A. – 1993. – V. 74, N 1. – P. 71 – 90.

373. Попков К.К. Взаимодействие сіланолов с хлористым водородом // Журн. прикл. спектроскопии. – 1970. – Т. 13, № 2. – С. 318 – 321.

374. Горлов Ю.И. Электронные аспекты химии поверхности кремнезема: Автореф. дис. ... д–ра хим. наук. – Киев, 1989. – 38 с.

375. О механизме расщепления силоксановой связи на гидратированной поверхности аэросила / В.Г. Аристова, И.М. Зиммер, А.И. Горбунов и др. // Докл. АН СССР. – 1980. – Т. 255, № 1. – С. 134 – 134.

376. Исследование свойств поверхности аэросила как наполнителя полидиметил аэросилов / В.Г. Аристова, И.М. Зиммер, А.И. Горбунов и др. // Адсорбция и адсорбенты. – 1981. – Вып. 9. – С. 20 – 25.

377. Влияние гидратации поверхности SiO_2 на хсмосорбцию диметилдихлорсілана / А.А. Чуйко, В.М. Мащенко, Н.В. Хабер и др. // Физ.–хим. механика и лиофильность дисп. систем. – 1973. Вып. 4. – С. 43 – 48.

378. Исследование хемосорбции $SiCl_4$ на кремнеземах и строение поверхностных соединений / В.А. Тертых, В.М. Мащенко, А.А. Чуйко, В.В. Павлов // Физ.–хим. механика и лиофильность дисперс, систем. – 1973. – Вып. 4, – С. 37 – 43.

379. Основные закономерности взаимодействия сіланольных групп кремнезема с алкилхлорсіланами ряда $Cl_nSi(CH_3)_{4-n}$ (n = 0 – 4) / В.А. Тертых, В.В. Павлов, К.И. Ткаченко, А.А. Чуйко II Теорет. и эксперим. химия. – 1975. – Т. 11, № 2. – С. 174 – 181.

380. Sindorf D.W., Maciel G.E. Solid–state NMR studies of the reactions ofsilica surface with polyfunctional chloromethylsilanes and ethoxymethylsilanes // J. Amer. Chem. Soc. – 1983. – V. 105, N 12. – P. 3767 – 3776.

381. Sindorf D.W., Maciel G. E. ^{29}Si CP/MAS studies of methylchlorosilanes reactions on silica gel // J. Amer. Chem. Soc. – 1981. – V. 103, N 14. – P. 4263 – 4265.

382. A new approach to the sillica gel surface. Characterization of different surface regions by ^{29}Si maqic angle shinning NMR relaxation parameters and consequences of quantification of sillica gels by NMR / B. Pfleiderer, K. Albert, E.Bayer et al. // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94, N 10. – P. 4189 – 4194.

383. Albert K., Pfleiderer B., Bayer E. Chemically Modified Surfaces. – N. Y.: Gordon and Breach, 1988. – V. 2. – P. 287.

384. Pfleiderer B., Albert K., Bayer E. Chemically bonded phases for the reversedphase high–performance liquid chromatographic separation of basic substances // J. Chromatogr. – 1991. – V. 552, N 1 – 2 – P. 415 – 427.

385. Брей В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. Исследование строения поверхности пирогенного кремнезема, модифицированного метилхлорсіланами, методом ЯМР ^{29}S1 // Теорет. и эксперим. химия. – 1986. – Т. 22, № 3. – С. 378 – 383.

386. Брей В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. Исследование структуры гидроксильного покрова методами ИК–спектроскопии и масс–спектрометрии // Теорет. и эксперим. химия. – 1982. – Т. 18, № 1. – С. 122 – 125.

387. Marsmann H. ^{29}Si spectroscopic results // NMR: basic principles and progress. – 1981. – V. 17. – P. 65 – 235.

388. Uber die ^{1}H, ^{I3}C und ^{29}Si–NMR chemischen Verschiebungen einiger Iinearer, verzweigter und cyclischer Methylsiloxan–Verbindungen / G. Engelhardt, H. Jancke, M. Magi et al. // J. Organomet. Chem. – 1971. – 28, N 3. – P. 293 – 300.

389. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Лисичкина Г.В. – М.: Химия, 1986. – 248 с.

390. Тертых В.А., Павлов В.В. Проблемы реакционной способности молекул, атакующих фиксированный центр // Адсорбция и адсорбенты. – 1978.– Вып. 6. – С. 67 – 75.

391. Hair M.L., Herd W. Comment on: "Adsorption and reaction of methylchlorosilanes at an aerosil surface" by B. Evans and T.E. White // J. Catal. – 1969.– V. 15, N 3. – P. 307 – 309.

392. Взаимодействие триметилгалогенсіланов с поверхностью кремнеземпа. / В.А. Тертых, Л.А. Белякова, А.М. Варварин, Л.А. Лазукин, В.П. Кухарь // теорет. и эксперим. химия. – 1982. – Т. 18, № 6. – С. 717 – 722.

393. Engelhardt H., Orth P. Alkoxy silanes for the preparation of silica based stationary phases with bonded polar functional groups // J. Liquid Chromatogr. –1987. – V. 10, N 8 / 9. – P. 1999 – 2022.

394. Waddell T.G., Leyden D.E., Debello M.T. The nature of organosilane to silicasurface bonding // J. Amer. Chem. Soc. – 1981. – V. 103, N 18 – P. 5303 – 5306.

395. Caravajal G. Structural characterization of (3–aminopropyl) triethoxysilanemodified silicas by silicon–29 and carbon–13 nuclear magnetic resonance // J. Phys. Chem. – 1957 – V. 60, N. 17. – P. 1776 – 1786.

396. Solid–state silicon–29 and carbon–13 NMR sptctroscopy using cross–polarization and magic–angle–shinning technigues to characterize 3–chloropropyl and 3–aminopropyl–modified silica gels / Sudholter E.I.R., Huis R., Hays G.R., Alma N.C.M. // J. Colloid Interf. Sci. – 1985. – V. 103, N 2. – P. 554 – 560.

397. Zhuravlev L.T. The surface chemistry of silica. The Zhuravlev model // An Intern. conf. on Silica Science and Technology, from S (Synthesis) to A (Applications), Mulhouse, France (1–4 Sept. 1998) "Silica 98", p. 293 – 300.

398. Bascom W.D., Timmons R.B. Hydrolysis of trietrylethoxysilane at the silicacarbon tetrachloride interface // J. Phys. Chem. – 1972. – V. 76, N 22. – P. 3192 – 3200.

399. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3 т: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – Т. 1. – 407 с, – Т. 2. – 694 с, – Т. 3. – 563 с.

400. Гиллеспи Р. Геометрия молекул: Пер. с англ. – М.: Мир,1975. – 278 с.

401. Исследование взаимодействия алкилсилоксанов с активными центрами поверхности кремнезема / В.В. Павлов, Г.Я. Губа, В.А. Тертых, А.А. Чуйко // Адсорбция и адсорбенты. – 1980. – Вып. 8. – С. 35 – 39.

402. Тертых В.А. Особенности хемосорбции спиртов на поверхности кремнезема // Адсорбция и адсорбенты. – 1983. – Вып. 11. – С. 3 – 11.

403. Сидоров А.Н. Исследование адсорбции на пористом стекле при помощи инфракрасных спектров поглащения // Журн. фих. химии. – 1956. – Т. 30, № 5. – С. 995 – 1006.

404. Utsugi H., Horikoshi K., Matsuzawa T. Mechanism of esterification of alcohols with surface silanols and hydrolysisof surface esters on silica gels // J. Coll. Interf. Sci. – 1975. – V. 50, N 1. – P. 154 – 161.

405. Брей В.В. Кислотність і реакційна здатність оксидних систем на основі елеметів III – IV груп: Автореф. дис. ... д–ра хім. наук. – Київ, 2002. – 36 с.

406. Тертых В.А., Огенко В.М. Адсорбционные центры поверхности метоксикремнезема // Теорет. и эксперим. хим. – 1975. – Т. 11, № 6. – С. 827 – 830.

407. Строение адсорбционных комплексов метанола и особенности его полевой десорбции с поверхности аэросила / Ю.И. Горлов, В.Г. Головатый, В И. Фурман Э.Н. Король, А.А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1982. – Т. 18, № 1. – С. 90 – 94.

408. Mertens G., Fripiat J.J. The methanol – silica gel system. III. Kinetics of the methoxilation process // J. Coll. Interf. Sci. – 1973. – V. 42, N 1. – P. 169 – 180.

409. Данбар Р.С. Ионные реакции в газовой фазе: изучение с помощью ионциклотронного резонанса // В кн.: Реакционная способность и пути реакций: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1977. – С. 349 – 383.

410. Kitahara S. The aikoxylation of aerocil silica with $C_1 – C_4$ alcohols. // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1976. – V. 49, N 12. – P. 3389 – 3393.

411. ИК–спектры химических соединений на поверхности кремнезема в области 600–1000 $см^{-1}$ / А.А. Чуйко, Е.Ф.Воронин, В.А. Тертых, В.М. Огенко, В.И. Богомаз // Адсорбция и адсорбенты. –1983. – Вып. 11. – С. 22 – 29.

412. Тертых В.А., Павлов В.В., Чуйко А.А. Реакции нуклеофильного замещения у атома кремния на поверхности кремнезема // Теорет. и эксперим. химия. – 1975. – Т. 11, № 6. – С. 823 – 827.

413. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные сорбенты и носители катализаторов. – Киев: Наук, думка, 1982. – 216 с.

414. Брей В.В., Чуйко А.А. Изучение хемосорбционного равновесия в системе метанол – кремнезем // Теорет. и эксперим. химия. –1992. – Т. 28, № 1.– С. 85 – 87.

415. Брей В.В. Чуйко А.А. Масс–спекгрометрическое изучение кинетики гидролиза метоксисилильных групп на поверхности кремнезема в условиях линейного повышения температуры // Теорет. и эксперим. химия. – 1985. – Т. 21, № 5. – С. 634 – 637.

416. Исследование взаимодействия моноэтаноламина с поверхностью кремнезема методом ИК–спектроскопии / А.А. Чуйко, В.А. Тертых, Е.А. Чуйко, И.Е. Неймарк II Докл. АН СССР. – 1969. – Т. 186, № 2. – С. 385 – 388.

417. Чуйко О.О., Чуйко О.О., Терших В.А. Дослідження взаємодії моноетаноламіну з поверхнею кремнезему методом ІЧ–спектроскопії // Укр. хім. журн. – 1971. – Т. 37, № 1. – С. 35 – 40.

418. Киселев А.В., Лыгин В.И., Соломонова И.Н. Исследование моноэтаноламина на кремнеземе и алюмосиликагеле методом инфракрасной спектроскопии // Журн. физ. химии. – 1970 – Т. 44, № 5. – С. 1249 – 1255.

419. Терець М.Л. Хімічні перетворення органосилоксанів і моноетаноламіну на поверхні пірогенного кремнезему та алюмокремнезему: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 1993. – 17 с.

420. Адсорбция моноэтаноламина на поверхности кремнезема и алюмокремнеземов. Масс–спектрометрические, гравиметрические и квантовохимические исследования / В.В. Лобанов, М.И Терец, В.М. Пинчук, А.А. Чуйко // Химия поверхности кремнезема. Т. 1, Ч. 2. – Киев, 2001. – С. 400 – 446.

421. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ. – М.: Высш. шк., 1978. – 255 с.

422. Кольцов С.И., Алесковскш В.Б. Изучение стехиометрии продуктов реакции трихлорсілана с функциональными группами поликремнекислоты // Журн. прикл. химии. – 1967. – Т. 40, № 12. – С. 2774 – 2776.

423. Алесковский В.Б. Курс химии надмолекулярных соединений. – Л.: Изд–во Ленингр. ун–та, 1990.–281 с.

424. Гунъко В.М. Теоретическое моделирование поверхности оксидов и механизмы поверхностных реакций // Химия поверхности кремнезема. Т. 1.4. 2. – Киев, 2001. – С. 28 – 78.

425. Брей В.В., Покровский В.А., Чуйко А.А. Масс–спектрометрическое исследование механизма реакции гидролиза метоксисилильных групп на поверхности кремнезема // Теорет. и эксперим. химия. – 1987. – Т. 23, N 4. – С. 501 – 504.

426. Hino M., Sato T. Infrared absorption spectra of silica gel $H_2{}^{16}O$, $D_2{}^{16}O$ and $H_2{}^{18}O$ systems // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1971. – V. 44, N 1. – P. 33 –37.

427. Гунько В.М., Брей В.В., Чуйко А.А. Мономолекулярные реакции на поверхности кремнезема. II. Термический распад формилокси– и ацетоксиси–лильных групп // Кинетика и катализ. – 1991. – Т. 32, № 1. – С. 103 – 108.

428. Мономолекулярные реакции на поверхности кремнезема. I. Термический распад метоксисилильных групп / В.В. Брей, В.М. Гунько, В.Д. Хаврюченко, А.А. Чуйко // Кинетика и катализ. – 1990 – Т. 31, № 5. – С. 1164 – 1171.

429. Study of kinetics and mechanism of some unimolecular reactions on silica surface / V.V. Brei, V.M. Gun'ko, V.V. Dudnik, A.A. Chuiko // Langmur. –1992. – V. 8, N 8. – P. 1968 – 1973.

430. Matcha R.L. Theory of the chemical bond. 6. Accurate relationship between bond energies and electronegativity differences // J. Amer. Chem. Soc. – 1983. – V. 105, N 15. – P. 4859 – 4862.

431. Касперський В.А., Брей В.В., Чуйко О.О. Хемосорбція окису пропілену на борвмісному кремнеземі //Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1988. – № 11. – С. 35 – 38.

432. Покровский В.А., Чуйко А.А. Температурно–программированная десорбционная масс–спектрометрия и особенности неизотермической кинетики химических реакций на поверхности дисперсных твердых тел // Химия поверхности кремнезема. Т. 1. Ч. 2. – Киев, – 2001. – С. 79 – 116.

433. Ганюк Л.Н. Образование и реакции некоторых свободных радикалов на кремнеземистых сорбентах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Киев, 1970. – 24 с.

434. Morterra C., Low M.J.D. Reactive silica. II. The nature of the surface silicon hydrides produced by the chemisorption of hydrogen // J. Phys. Chem. – 1969. – V. 73, N 2. – P. 327 – 333.

435. Morterra C., Low M.J.D. On the chemistry of silica supported chromium ions. Characterization of samples // J. Phys. Chem. – 1975. – V. 79, N 5. – P. 966 – 972.

436. Morterra C., Low M.J.D. Reactive silica. V. Sorption of H_2, O_2, CO, and reaction mechanisms // J. Catal. – 1973. – V. 28, N 2. – P. 265 – 274.

437. Morterra C., Low M.J.D. Reaclive silica. I. The formation of a reactive silica by the thermal collapse of the methoxy groups of methylated aerosil // J. Phys. Chem. – 1969. – V. 73, N 2. – P. 321 – 326.

438. Масс–спектрометрическое изучение высокотемпературного дегидроксилирования дисперсных кремнеземов и интерпретация их ИК–спектра в области валентных колебаний Si–O / В.А. Назаренко, В.И. Фурман, А.Г. Гузикевич, Ю.И. Горлов // Теорет. и эксперим. химия. – 1985. – Т. 24, № 1. – С. 66 – 72.

439. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія та технологія високомолекулярних речовин, навчально-методичний посібник, м.Івано-Франківськ, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,2006 р.,-132 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від 20.08.2008р. Міністерсво освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної властності.

440. Курта С.А. Наповнювачі-синтез властивості та використання. // Навчальний посібник. ISBN 947-966-640-337-0, вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. ім. В.Стефаника, м.Івано-Франківськ, 2012р.-296с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 52698 від 19.02.2013 р. Міністерсво освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної властності/

441. MAGNETIC REGULARITIES OF GAS-PHASE POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE ON THE SURFACE OF AEROSILS. Author(s): Kurta, S.A., Chuiko,A.A., Makarov, O.A., Khaber, N.V. Publication year: 1985. Journal / Book title: Soviet progress in chemistry.

442. The synthesis and properties of filled polyvinyl chloride. Author(s): Kurta, S.A., Chuiko,A.A., Khaber, N.V., Novokshonova, L.A. Publication year: 1985. Journal / Book title:Polymer Science U.S.S.R.

443. EFFECT OF AEROSIL ON POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE AND PROPERTIES OF THE OBTAINED POLYMER. Author(s): Kurta, S.A., Chuiko, A.A., Khaber, N.V. Publication year: 1983.Journal / Book title: Soviet Progress in Chemistry (English translation of Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal).

444. Курта С.А., Чуйко А.А., Хабер Н.В. Влияние аэросила на полимеризацию винилхлорида и свойства полученного полимера. – Укр.хим. жур.,1983, т. 49,№8, с. 874-877.

445. Курта С.А., Хома М.И., Хабер Н.В. Модификация аеросила путем газофазной полимеризации на его поверхносты винилхлорида. – В сб.: Наполнители полимерных метериалов. М. Знание,1984г.с. 100-109.

446. Курта С.А. Чуйко А.А., Хабер Н.В.Новокшонова Л.А. Получение и свойства наполненного поливинилхлорида. – Высокомолекул. Соединения, 1985, с.А., т 22, №6, с. 1262-1268.

447. Курта С.А. Чуйко А.А., Хабер Н.В. Макаров С.А. Кинетические закономерности газофазной полимеризации винилхлорида на поверхности аэросилов., Укр. Хим. журн. 1985, №12, с. 1302-1306.

448. Кайдарова Р.В.,Артемова Т.А.,Сурнин Е.Г., Пономарева Е.А., Воробьева И.М., Тарасов В.А., Курта С.А. Влияние модификации диоксида кремнезема на горючесть, термо-стабильность и дымообразование поливинилхлорида..Авиационные материалы, 1988, г.Масква,с. 89-92

449. Регламент виробництва полівінілхлоридних паст і пластизолів. – ВАТ «Оріана»,м. Калуш. – 1995. –С.67.

450. Хабер М.В., Курганський В.С., Волос м.М., Скакун П.Т., заявл. 09.01.1989 р.,

опубл. 01.11.0990р., Патент України №2781 від 15.04.1994р., кл. С 08 Р 2/44.

451. Курта С.А. Чуйко А.А., Хабер Н.В.Новокшонова Л.А. Получение и свойства наполненного поливинилхлорида. – Высокомолекул. Соединения, 1985, с.А., т 22, №6, с. 1262-1268.