

MARIAN ZABORSKI<sup>1)</sup>, TADEUSZ PARYJCZAK<sup>2)</sup>,  
ANNA KAŻMIERCZAK<sup>2)</sup>, JADWIGA ALBIŃSKA<sup>2)</sup>

## Charakterystyka fizykochemicznych właściwości nieorganicznych składników mieszanin polimerowych o budowie „jądro-powłoka”

### Cz. I. UKŁADY ZAWIERAJĄCE KRZEMIONKĘ STRĄCANĄ

CHARACTERIZATION OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE INORGANIC COMPONENTS IN THE „CORE-SHELL”-STRUCTURED POLYMER MIXTURES. Part I. THE PRECIPITATED SILICA SYSTEMS

**Summary** — Novel type dispersoids of the „core-shell” structure, *viz.*, ZnO/SiO<sub>2</sub> systems containing 1, 4, 8, 12 or 20 wt. % ZnO, were prepared by wet-impregnating the (Zeosil 175 MP and Ultrasil VN2) precipitated silicas with aqueous solutions of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> and Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. The systems were examined by EDX, ICP, adsorptive static method, XRD and FTIR to determine physicochemical properties. The wet-impregnation technique enabled the ZnO/SiO<sub>2</sub> systems to be prepared with the intended ZnO percentages incorporated regardless of the nature of the zinc salt used (Table 5). EDX showed the surface layer to contain more ZnO than assumed (Table 3). As the ZnO percentage rose, the specific surface of the ZnO/SiO<sub>2</sub> system decreased, whereas its capillary structure remained unaffected (Table 7). XRD showed the ZnO deposited on precipitated silica to be amorphous and to be more dispersed which makes the ZnO/SiO<sub>2</sub> systems suitable as activators, crosslinkers, and white fillers.

**Key words:** new dispersoids of the „core-shell” type, wet impregnation technique, ZnO/SiO<sub>2</sub> systems, textural characteristics, white fillers.

W technologii kompozytowych materiałów polimerowych istotne znaczenie mają nieorganiczne dyspersoidy spełniające rolę napelnaczy, aktywatorów sieciowania bądź też substancji sieciujących.

Tlenek cynku jest jednym z podstawowych składników mieszanek gumowych, a jego aktywność w dużej mierze zależy od stopnia zdyspergowania w ośrodku polimerowym [1, 2]. Wydaje się, że skutecznym sposobem poprawy tego stopnia może być osadzenie ZnO na powierzchni napelnacza mineralnego — krzemionki. Otrzymane w ten sposób układy ZnO/SiO<sub>2</sub> o strukturze „jądro-powłoka” — z jądrem krzemionkowym i powłoką ZnO — mogą być następnie stosowane jako substancje sieciujące. Dzięki temu można będzie uzyskać sieci polimerowe o węzłach multifunkcyjnych z wbudowanymi nanocząsteczkami napelnacza — układu ZnO/SiO<sub>2</sub>. Krzemionka obecna w mieszaninie elastomerowej adsorbuje na swej powierzchni polarne składniki zespołów sieciujących [3]. Jest to zjawisko nie-

korzystne, gdyż w przypadku znacznej adsorpcji następuje dezaktywacja tych składników. Wydaje się natomiast, że osadzony na powierzchni krzemionki ZnO powinien przyspieszać proces sieciowania elastomerów; jednocześnie zaś dzięki polepszeniu stopnia zdyspergowania ZnO istnieje możliwość ograniczenia jego ilości. Okazało się, że ZnO wpływa na czas mieszania sadzy w kauczuku butadienowo-styrenowym [4]; poprawia się też zdyspergowanie sadzy i wzrasta temperatura podczas sporządzania mieszaniny [5]. Można więc sądzić, że ZnO będzie także dyspergatorem krzemionki w elastomerach.

Układy ZnO/SiO<sub>2</sub> można także stosować jako napelnicze elastomerów. Ich aktywność zależy m.in. od oddziaływań napelnicz-polimer i napelnicz-napelnicz [6–10].

Silne oddziaływania między cząstkami napelnacza mogą występować w przypadku, kiedy na jego powierzchni występują centra zarówno donorowe, jak i akceptorowe. Z tego powodu obecność na powierzchni krzemionki związku, który przejawia charakter donorowy powinna ułatwić tworzenie sieci, czyli „struktury napelnacza” w ośrodku elastomerowym [11–13].

<sup>1)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź.

<sup>2)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź.

Zatem układy ZnO/SiO<sub>2</sub> jako nowe dyspersoidy mogą znaleźć zastosowanie w charakterze aktywatorów, substancji sieciujących i napelnaczy. Dzięki ich wprowadzeniu istnieje możliwość otrzymania wulkanizatów wykazujących dużą wytrzymałość na rozciąganie, a także materiałów o właściwościach elastoplastycznych.

W Instytucie Polimerów Politechniki Łódzkiej we współpracy z Instytutem Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej podjęto badania nad układami ZnO/SiO<sub>2</sub> z punktu widzenia ich zastosowania jako nowego typu napelnacza mineralnego, aktywatora i substancji sieciującej.

Praca będąca przedmiotem niniejszego artykułu stanowi fragment tych badań i dotyczy charakterystyki właściwości fizykochemicznych układów ZnO/SiO<sub>2</sub>, w których ZnO osadzono na strąconych krzemionkach. W artykule przedstawiamy opracowaną przez nas metodę otrzymywania cząstek dyspersoidu o strukturze jądro-półka z różną zawartością powłoki ZnO. Realizacja tego zadania wymagała opracowania preparatyki układów ZnO/SiO<sub>2</sub>, oznaczania procentowej zawartości ZnO w otrzymanych układach oraz określenia ich właściwości strukturalnych i teksturalnych.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

##### Materiały

Obiektem badań były krzemionki strącane: „Zeosil 175 MP” i „Ultrasil VN2” (firmy Degussa AG, Niemcy) oraz krzemionki te z osadzonym na nich tlenkiem cynku w ilości 1, 4, 8, 12 lub 20% mas. (układy ZnO/SiO<sub>2</sub>).

Wszystkie układy ZnO/SiO<sub>2</sub> otrzymano w wyniku mokrej impregnacji odpowiedniej krzemionki solami cynku [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> i Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Prekursory układów ZnO/SiO<sub>2</sub>, po wysuszeniu w temp. 393 K (120°C), kalcynowano w przepływie powietrza w temp. 723 K (450°C) w ciągu 4 h. Temperatura kalcynacji prekursorów została wybrana na podstawie analizy termogravimetrycznej. Analiza właściwości fizykochemicznych wyjściowych krzemionek była podobnie poprzedzona ich wstępną obróbką wodą, następnym wysuszeniem w temp. 393 K i 4-godziną kalcynacją w temp. 723 K.

##### Metodyka badań

Analizę termogravimetryczną wykonywano za pomocą aparatu „Seteys TG-DTA 18” firmy Setaram. Skład warstwy powierzchniowej wyjściowych krzemionek oraz układów ZnO/SiO<sub>2</sub> określano metodą mikroanalizy rentgenowskiej za pomocą mikroskopu skaningowego BS 340 firmy Tesla oraz mikroanalizatora rentgenowskiego systemu „ISIS Link 300” firmy Oxford Instruments.

Zawartość ZnO w przygotowanych układach

ZnO/SiO<sub>2</sub> oznaczano metodą ICP (*Inductively Coupled Plasma* — plazma wzbudzona indukcyjnie) za pomocą spektrometru „IRIS-AP” firmy Thermo Jarell Ash z poziomą obserwacją plazmy i z zastosowaniem jednoelementowego wzorca firmy Merck. Mineralizację badanych układów wykonano w systemie roztwarzania mikrofalowego MLS 1200 firmy Milestone.

Teksturę krzemionek i układów ZnO/SiO<sub>2</sub> scharakteryzowano adsorpcyjną metodą statyczną za pomocą aparatu „Sorpomatic 1900” firmy Carlo-Erba. Na etapie wstępnym oznaczania wszystkie badane adsorbenty ogrzewano w temp. 673 K (400°C) pod ciśnieniem 1 kPa w ciągu 4 h. Strukturę układów ZnO/SiO<sub>2</sub> oznaczano metodą rentgenowską za pomocą dyfraktometru D 5000 firmy Siemens z licznikiem scyntylacyjnym; stosowano przy tym promieniowanie CuK<sub>α</sub>, a skokowy ruch goniometru wynosił 0,03° (kął 2θ) co 3 s.

Widma IR krzemionek oraz układów ZnO/SiO<sub>2</sub> zarejestrowano za pomocą spektrometru FTIR-8501 firmy Shimadzu. Wszystkie substancje badano w stanie stałym w postaci tabletek z KBr.

#### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W obliczeniach składu warstwy powierzchniowej krzemionek oraz układów ZnO/SiO<sub>2</sub> metodą EDX (*Energy Dispersive X-ray* — energodispersyjna analiza Rtg) wykorzystaliśmy program „SEM Quant” z procedurą korekcyjną ZAF. Zastosowanie analizy punktowej i powierzchniowej pozwoliło na ilościowe oznaczenie Zn i Si, odpowiednio, w wybranym punkcie powierzchni lub w wybranym jej obszarze. Rysunki 1 i 2 przedstawiają mikroskopowe obrazy topograficzne wyjściowych krzemionek „Zeosil 175 MP” i „Ultrasil VN2”, a tabela 1

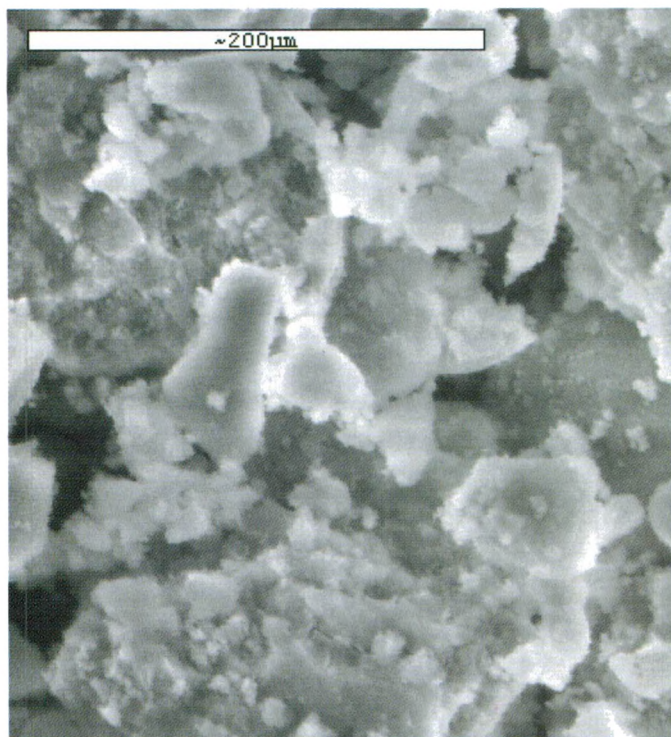
T a b e l a 1. Ilościowy skład chemiczny warstwy powierzchniowej wyjściowych krzemionek

T a b l e 1. The quantitative chemical composition of the surface layers in the starting silicas

Pierwiastek	„Zeosil 175 MP”	„Ultrasil VN2”
Si, % mas.	42,43	44,70
O, % mas.	56,25	55,30
Na, % mas.	0,78	—

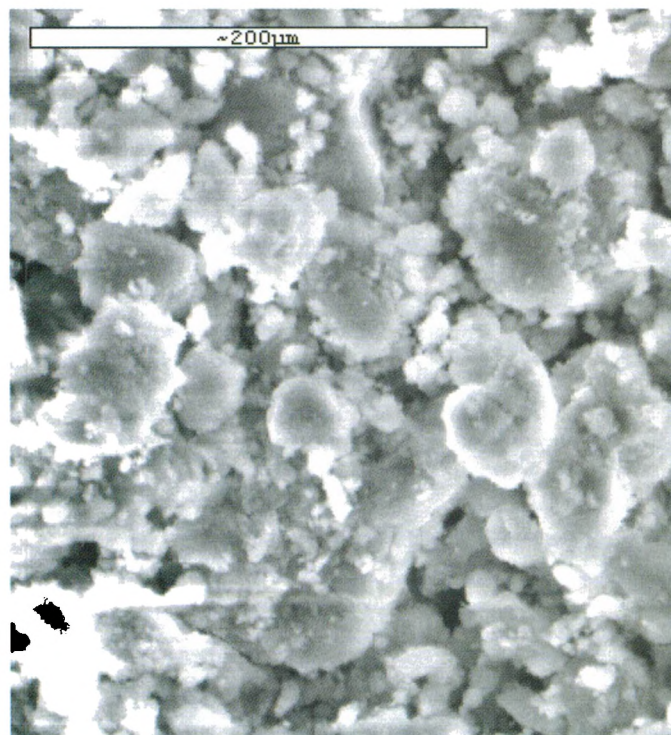
zawiera wyniki ilościowego oznaczania składu warstwy powierzchniowej tych krzemionek. Tak więc, procentowa zawartość Si oraz O w powierzchniowej warstwie obu krzemionek jest zbliżona do ich składu teoretycznego (46,75% Si i 53,25% O), a powierzchniowa warstwa „Zeosilu 175 MP” jest zanieczyszczona Na.

Do otrzymania mikroskopowych obrazów topograficznych układów ZnO/SiO<sub>2</sub> zastosowaliśmy program „CAMEO”, który pozwala na przyporządkowanie wartościom energii promieniowania X z zakresu 0,2—5 keV palety kolorów. W rezultacie otrzymuje się obraz, który



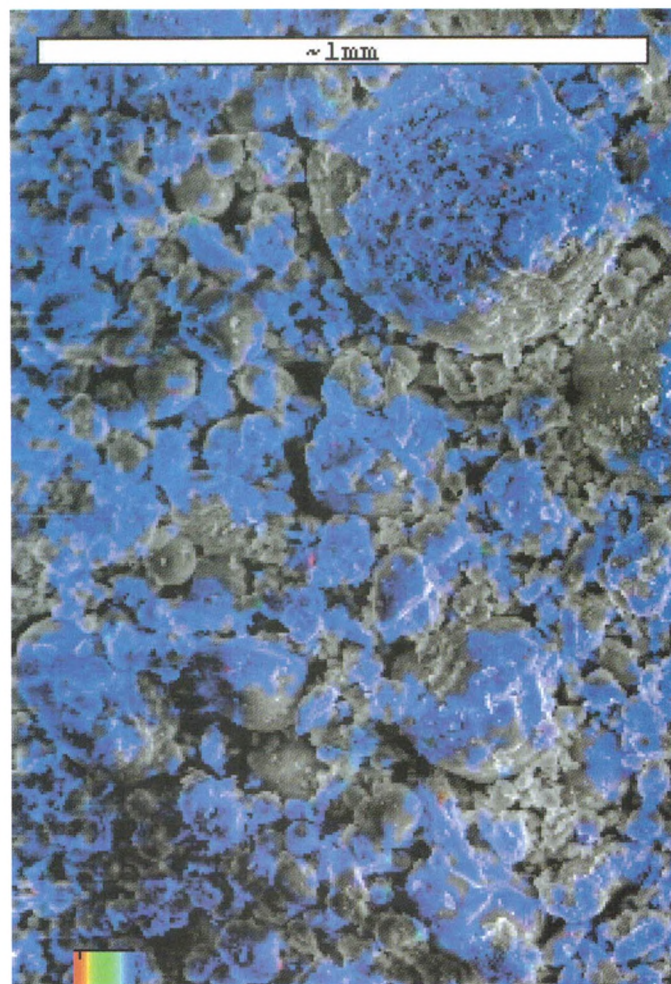
Rys. 1. Mikroskopowy obraz topograficzny krzemionki strącanej „Zeosil 175 MP”

Fig. 1. The microscopic topographical picture of the Zeosil 175 MP precipitated silica



Rys. 2. Mikroskopowy obraz topograficzny krzemionki strącanej „Ultrasil VN2”

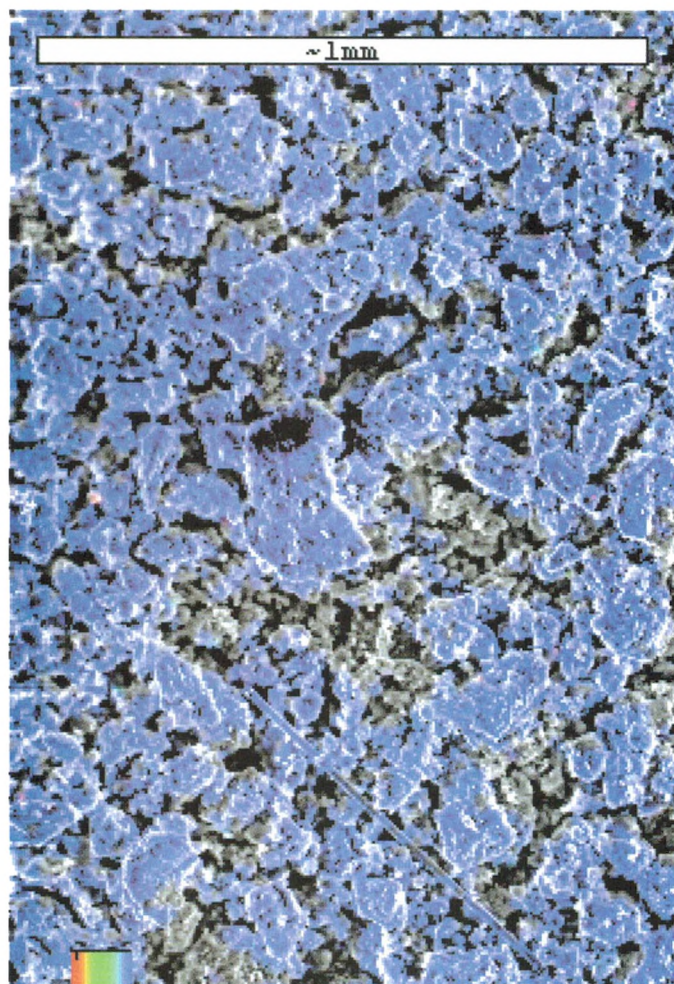
Fig. 2. The microscopic topographical picture of the Ultrasil VN2 precipitated silica



Rys. 3. Mikroskopowy obraz topograficzny układu 12% ZnO/„Zeosil 175 MP” otrzymanego w wyniku impregnacji krzemionki roztworem  $Zn(NO_3)_2$

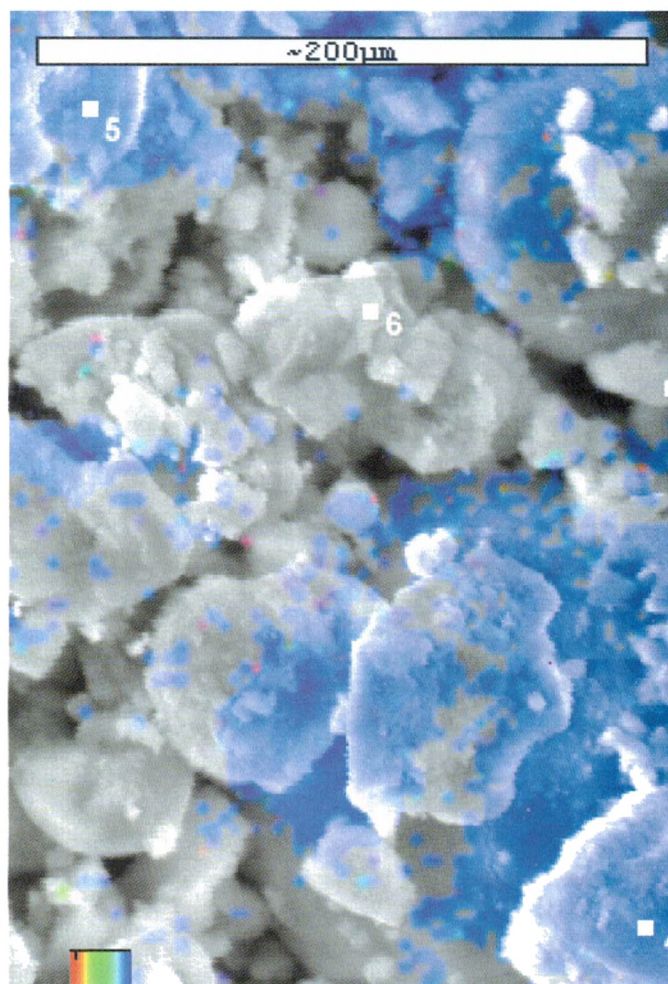
Fig. 3. The microscopic topographical picture of the ZnO (12%)/Zeosil 175 MP system prepared by impregnating Zeosil 175 MP with a  $Zn(NO_3)_2$  solution

powstaje na drodze nałożenia obrazu kolorowego (związanego ze składem chemicznym) na czarno-biały obraz topograficzny. Ponadto, zawężenie przedziału energii od 0,9—1,8 keV spowodowało usunięcie z tego obrazu koloru pochodzącego od tlenu. Ostatecznie uzyskaliśmy obraz, w którym kolorem niebieskim są zaznaczone obszary stężenia Si, a kolorem szarym — obszary dużego stężenia Zn. Rysunki 3 i 4 przedstawiają obrazy topograficzne (wykonane w modzie pracy „CAMEO”) układów: 12% ZnO/„Zeosil 175 MP” i 12% ZnO/„Ultrasil VN2”, które otrzymano w wyniku impregnacji odpowiedniej krzemionki roztworem  $Zn(NO_3)_2$ . Rysunek 5 ilustruje mikroskopowy obraz topograficzny układu 12% ZnO/„Zeosil 175 MP”, wykonany w modzie „CAMEO” z zaznaczonymi punktami, w których wykonano analizę ilościową. Wyniki analizy punktowej zawiera tabela 2, natomiast w tabelach 3 i 4 są przedstawione wyniki analizy powierzchniowej wybranych układów ZnO/SiO<sub>2</sub>.



Rys. 4. Mikroskopowy obraz topograficzny układu 12% ZnO/„Ultrasil VN2” otrzymanego w wyniku impregnacji krzemionki roztworem  $Zn(NO_3)_2$

Fig. 4. The microscopic topographical picture of the ZnO (12%)/Ultrasil VN2 system prepared by impregnating Ultrasil VN2 with a  $Zn(NO_3)_2$  solution



Rys. 5. Mikroskopowy obraz topograficzny układu 12% ZnO/„Zeosil 175 MP” z zaznaczonymi punktami, w których wykonano analizę ilościową

Fig. 5. The microscopic topographical picture of the ZnO (12%)/Zeosil 175 MP system with indicated surface sites where quantitative analysis was carried out

Tabela 2. Zawartość Si i Zn w poszczególnych punktach powierzchniowej warstwy układu 12% ZnO/„Zeosil 175 MP”

Table 2. The Si and Zn percentages at individual surface sites in the ZnO (12%)/Zeosil 175 MP system

Nr punktu	1	2	3	4	5
Si, % mas.	10,14	44,64	11,31	47,41	36,52
Zn, % mas.	72,91	16,73	69,57	19,82	26,97

Z tabeli 3 wynika, że procentowa zawartość ZnO w warstwie powierzchniowej układów rośnie wraz ze zwiększaniem ilości nanoszonej soli cynku. Większa zawartość ZnO w warstwie powierzchniowej układów ZnO/SiO<sub>2</sub> od jego zawartości w masie świadczy o segregacji wzbogacającej warstwę powierzchniową w ZnO. Jeżeli stężenie nanoszonych soli cynku jest jednakowe, to niezależnie od ich rodzaju procentowa zawartość ZnO w powierzchniowej warstwie układów

Tabela 3. Zawartość Si i Zn w powierzchniowej warstwie układów ZnO/„Ultrasil VN2”, otrzymanych w wyniku impregnacji krzemionki roztworem  $Zn(NO_3)_2$

Table 3. The Si and Zn percentages at individual surface sites in the ZnO/Ultrasil VN2 system prepared by impregnating Ultrasil VN2 with a  $Zn(NO_3)_2$  solution

Zawartość (% mas.) ZnO w układzie ZnO/„Ultrasil VN2”	Wyniki analizy warstwy powierzchniowej, % mas.		
	Si	Zn	ZnO
1	42,90	1,48	1,83
4	40,90	5,08	6,30
8	36,90	10,70	13,27
12	35,70	13,70	17,00
20	32,40	20,50	25,40

ZnO/SiO<sub>2</sub> jest taka sama (tabela 4).

Na kolejnym etapie analizy zawartość ZnO w układach ZnO/SiO<sub>2</sub> oznaczano metodą ICP; wyniki tych

T a b e l a 4. Zawartość Si i Zn w powierzchniowej warstwie układów 4% ZnO/„Ultrasil VN2”, otrzymanych w wyniku impregnacji krzemionki różnymi solami cynku

T a b e l e 4. The Si and Zn percentages at individual surface sites in the ZnO (4%)/Ultrasil VN2 systems prepared by impregnating Ultrasil VN2 with various zinc salt solutions

Rodzaj naniesionej soli cynku	Wyniki analizy warstwy powierzchniowej układu ZnO/SiO <sub>2</sub> , % mas.		
	Si	Zn	ZnO
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	40,90	5,08	6,30
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	40,50	5,08	6,30
Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	41,00	4,97	6,16

oznaczeń zawiera tabela 5. Mniejsza od założonej zawartość ZnO w większości analizowanych układów jest wynikiem strat Zn na poszczególnych etapach preparatywnych oraz błędów popełnianych podczas przygotowywania roztworów do analizy.

Badanie tekstury obu krzemionek i układów ZnO/SiO<sub>2</sub> miało na celu określenie zmian wartości ich powierzchni właściwej oraz struktury kapilarnej wraz ze zmianą ilości i rodzaju nanoszonej soli cynku. Wielkości teksturalne oznaczano na podstawie adsorpcji/desorpcji azotu w niskiej temperaturze. Pojemność monowarstwy adsorbentu wyznaczono metodą BET, a dominujący promień kapilar metodą Dollimora—Heala [14].

Wyniki badań teksturalnych „Zeosilu 175 MP” i „Ultrasilu VN2” przedstawiono w tabeli 6 oraz na rys. 6 i 7. Obydwa te typy krzemionki strącanej mają więc taką samą teksturę: bardzo zbliżone wartości powierzchni właściwej i pojemności sorpcyjnej oraz podobny

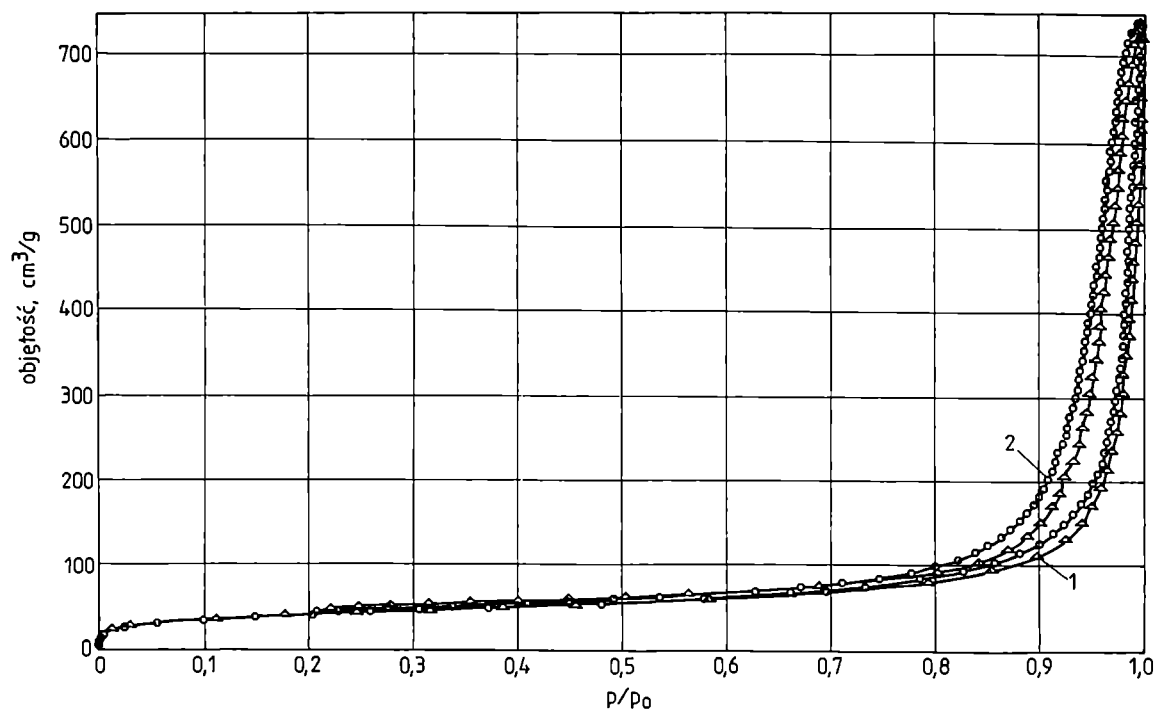
T a b e l a 5. Oznaczana metodą ICP zawartość ZnO w układach ZnO/SiO<sub>2</sub>

T a b l e 5. The ZnO percentages in the ZnO/SiO<sub>2</sub> systems as determined by ICP

Rodzaj nanoszonej soli cynku	Zawartość ZnO, % mas.		
	założona	ZnO/„Zeosil 175 MP”	ZnO/„Ultrasil VN2”
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	0,96	0,98
	4	3,85	3,96
	8	7,92	8,01
	12	11,77	11,79
	20	19,90	19,45
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1	1,01	0,95
	4	3,88	3,91
	8	7,88	7,76
	12	11,48	11,59
	20	19,40	19,63
Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	1,03	0,96
	4	3,91	3,79
	8	7,74	7,90
	12	11,62	11,63
	20	19,76	19,81

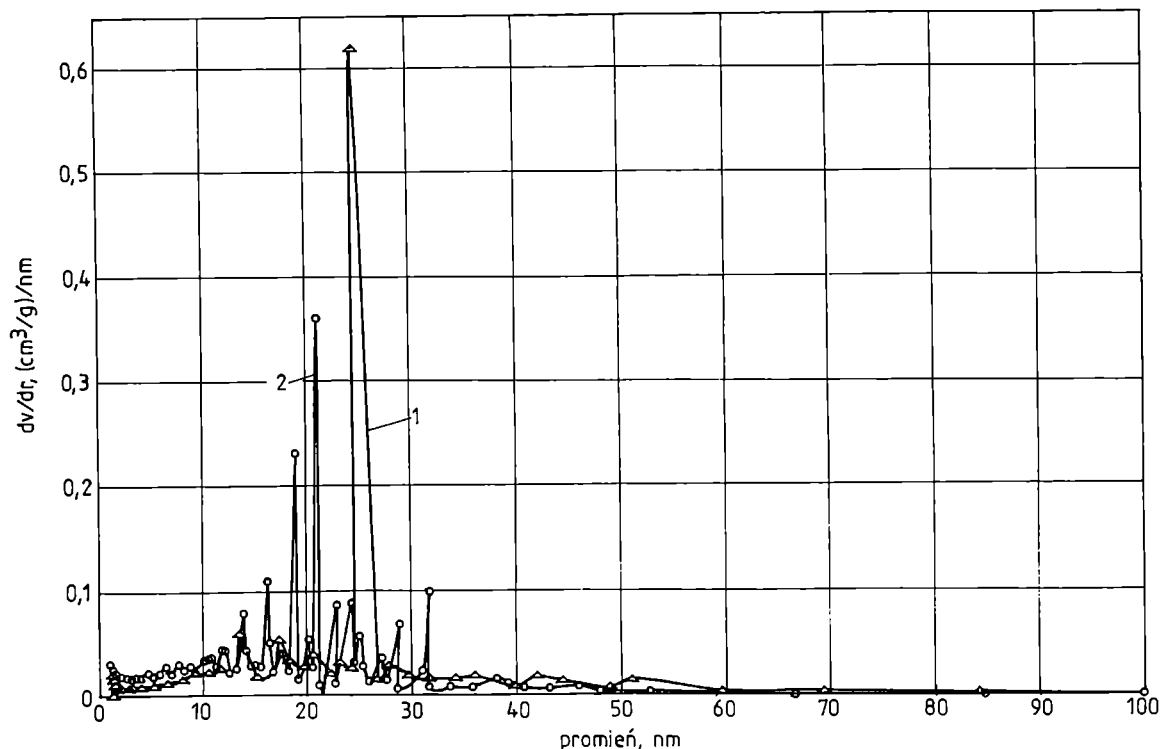
rozkład tej pojemności w funkcji wartości promieni kapilar.

Zmiany zachodzące w teksturze „Ultrasilu VN2” po naniesieniu ZnO przedstawia tabela 7. Wraz ze wzrostem zawartości ZnO maleje zatem wartość powierzch-



Rys. 6. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu w temp. 77 K: 1 — „Zeosil 175 MP”, 2 — „Ultrasil VN2”

Fig. 6. The nitrogen adsorption—desorption isotherms recorded at 77 K on: 1 — Zeosil 175 MP, 2 — Ultrasil VN2



Rys. 7. Krzywe rozkładu objętości kapilar: 1 — „Zeosil 175 MP”, 2 — „Ultrasil VN2”  
 Fig. 7. The pore volume distribution curves for: 1 — Zeosil 175 MP, 2 — Ultrasil VN2

T a b e l a 6. Charakterystyka teksturalna „Zeosilu 175 MP” i „Ultrasilu VN2”<sup>1)</sup>  
 T a b l e 6. The textural properties of Zeosil 175 MP and Ultrasil VN2

Typ krzemionki	$V_m$ , cm <sup>3</sup> /g	$S$ , mg <sup>2</sup> /g	$V_v$ , cm <sup>3</sup> /g	$V_k$ , cm <sup>3</sup> /g	$r$ , nm	% $V_c$		
						30—20 nm	20—10 nm	10—8 nm
„Zeosil 175 MP”	32,8	142,8	754	1,1	>20	58,3	23,1	4,2
„Ultrasil VN2”	33,1	144,3	752	1,1	>20	47,3	29,1	5,3

<sup>\*)</sup>  $V_m$  — pojemność monowarstwy,  $S$  — powierzchnia właściwa,  $V_c$  — całkowita pojemność sorpcyjna,  $V_k$  — pojemność kapilar,  $r$  — dominujący promień kapilar.

T a b e l a 7. Charakterystyka teksturalna układów ZnO/„Ultrasil VN2”, otrzymanych w wyniku impregnacji krzemionki roztworem Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>1)</sup>

T a b l e 7. The textural properties of the ZnO/Ultrasil VN2 systems prepared by impregnating Ultrasil VN2 with a Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution

Zawartość ZnO w układzie % mas.	$S$ , mg <sup>2</sup> /g	$V_v$ , cm <sup>3</sup> /g	$V_k$ , cm <sup>3</sup> /g	$r$ , nm	% $V_c$		
					30—20 nm	20—10 nm	10—8 nm
1	139,7	750	1,1	>20	47,10	25,10	3,70
4	133,9	731	1,1	>20	57,11	20,90	2,20
8	125,5	720	1,0	>20	60,00	21,90	2,50
12	120,4	676	1,0	>20	46,80	28,10	6,80
20	104,6	559	0,9	>20	53,70	23,80	4,20

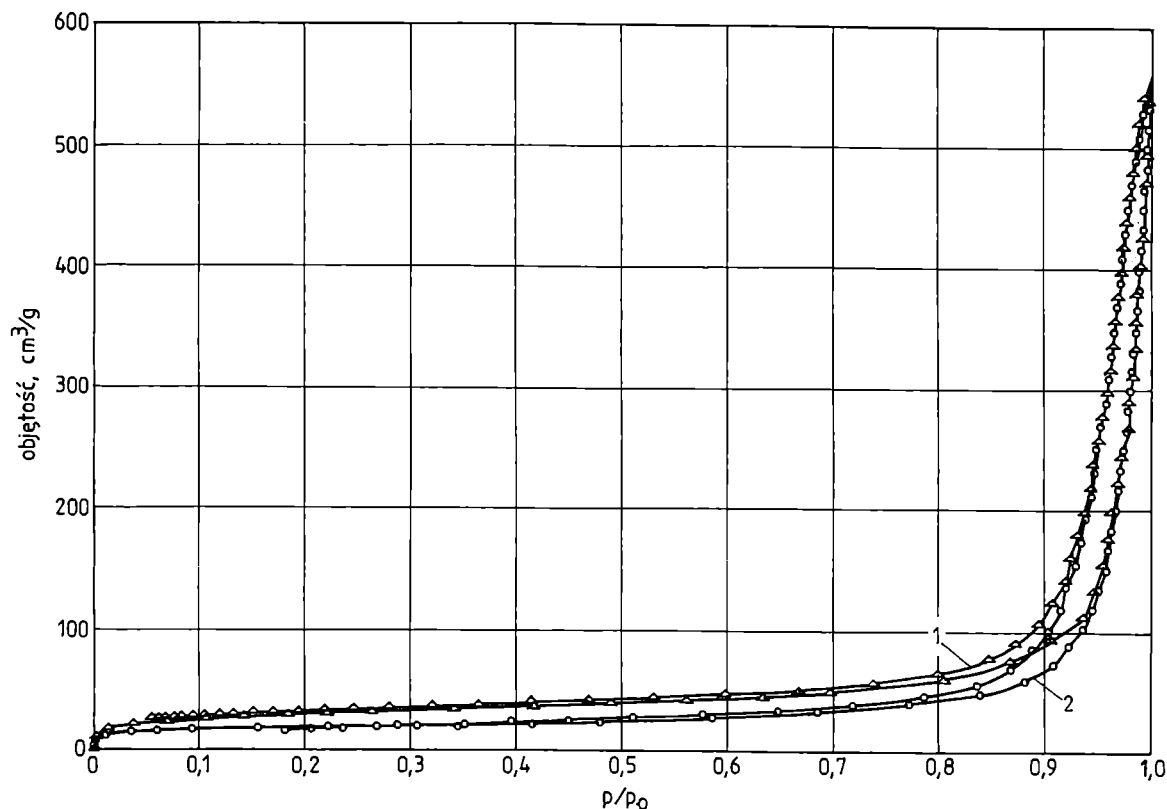
<sup>1)</sup> Znaczenie symboli jak w tabeli 6.

ni właściwej oraz całkowita pojemność sorpcyjna (rys. 8). Struktura kapilarna układów ZnO/SiO<sub>2</sub> o różnej zawartości ZnO jest podobna.

Wartości powierzchni właściwej i całkowitej pojemności sorpcyjnej układów ZnO/SiO<sub>2</sub> o takiej samej zawartości ZnO są niemal jednakowe i nie zależą od ro-

dzaju naniesionej soli cynku (tabela 8).

Analiza dyfraktogramów proszkowych układów ZnO/„Zeosil 175 MP” i ZnO/„Ultrasil VN2” pokazała, że ZnO w postaci krystalicznej występuje w układach 20% ZnO/„Zeosil 175 MP” niezależnie od rodzaju naniesionej na krzemionkę soli cynku, a także w układach



Rys. 8. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu w temp. 77 K dotyczące układów ZnO/„Zeosil 175 MP” otrzymanych w wyniku impregnacji krzemionki roztworem  $Zn(NH_3)_4(NO_3)_2$ ; zawartość ZnO w układzie: 1 — 12% mas., 2 — 20% mas.

Fig. 8. The nitrogen adsorption—desorption isotherms recorded at 77 K for the Zeosil 175 MP wet-impregnated with a  $Zn(NH_3)_4(NO_3)_2$  solution: 1 — 12% of ZnO, 2 — 20% of ZnO

Tabela 8. Charakterystyka teksturalna układów 20% ZnO/SiO<sub>2</sub> otrzymanych w wyniku impregnacji krzemionki różnymi solami cynku<sup>1)</sup>  
Table 8. The textural properties of the ZnO (20%)/SiO<sub>2</sub> systems prepared by impregnating SiO<sub>2</sub> with various zinc salt solutions

Rodzaj naniesionej soli cynku	S mg <sup>2</sup> /g	V <sub>c</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>k</sub> cm <sup>3</sup> /g	r, nm	% V <sub>c</sub>		
					30—20 nm	20—10 nm	10—8 nm
a) „Zeosil 175 MP”							
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	69,3	575	0,82	>20	58,3	28,0	0,0
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	72,9	563	0,84	>20	63,8	22,6	4,0
Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	71,0	557	0,83	>20	52,5	31,4	2,9
b) „Utrasil VN2”							
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	104,6	599	0,80	>20	53,7	28,8	4,2
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	108,5	586	0,88	>20	53,8	24,1	3,6
Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	98,7	601	0,90	>20	55,7	25,1	3,4

<sup>1)</sup> Znaczenie symboli jak w tabeli 6.

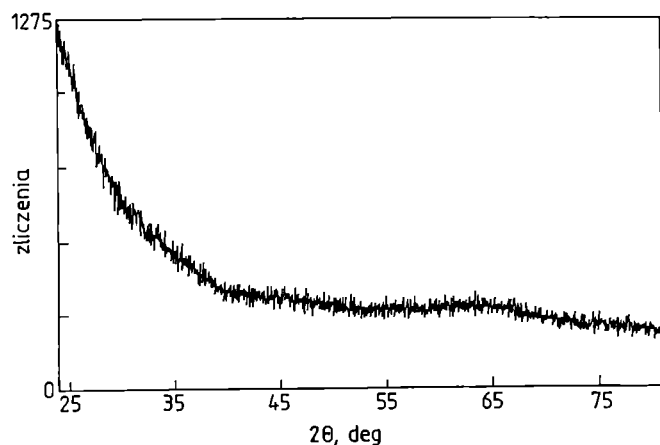
z „Zeosilem 175 MP” zawierających 12% mas. lub 8% mas. ZnO, otrzymanych w wyniku impregnacji krzemionki roztworem Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Rysunki 9, 10 i 11 przedstawiają odpowiednio dyfraktoqramy „Zeosilu 175 MP”, układu 20% ZnO/„Zeosil 175 MP” otrzymanego w wyniku impregnacji krzemionki roztworem Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ZnO w postaci krystalicznej) oraz układu 8% ZnO/„Zeosil 175 MP” otrzymanego w wyniku impregnacji krzemionki roztworem Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ZnO w postaci amorficznej). We

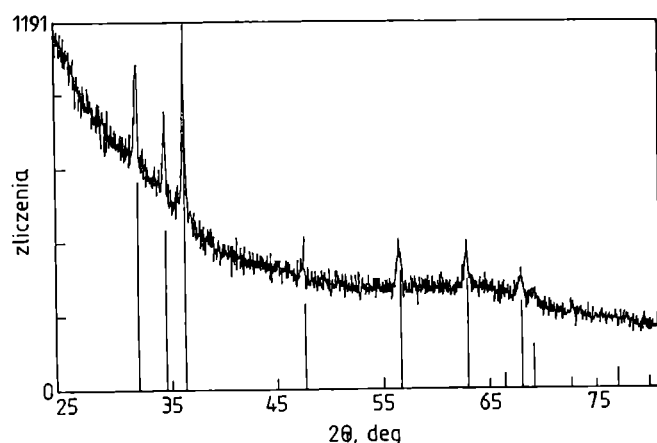
wszystkich układach ZnO/„Utrasil VN2”, niezależnie od ilości i rodzaju nanoszonej soli cynku, ZnO występował w postaci rentgenograficznie amorficznej.

Właściwości adsorpcyjne krzemionek zależą od stężenia grup silanolowych na ich powierzchni, a liczba grup silanolowych oraz ich rozmieszczenie zależą z kolei od metody produkcji krzemionki [15, 16]: na powierzchni krzemionek pirogenicznycych występuje mniejsza liczba grup -OH niż na powierzchni krzemionek strączanych.

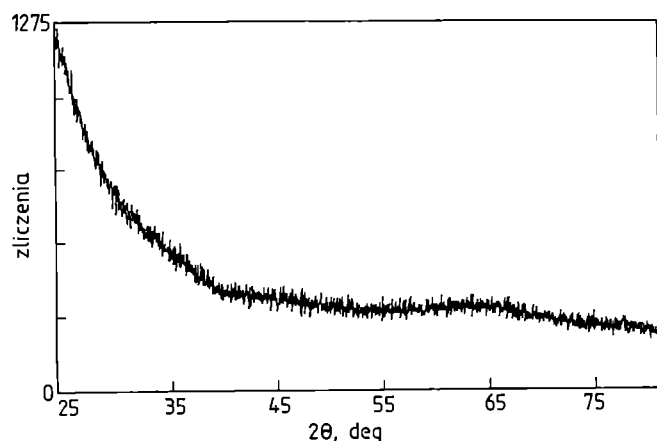
Rysunek 12 przedstawia widmo IR badanych przez



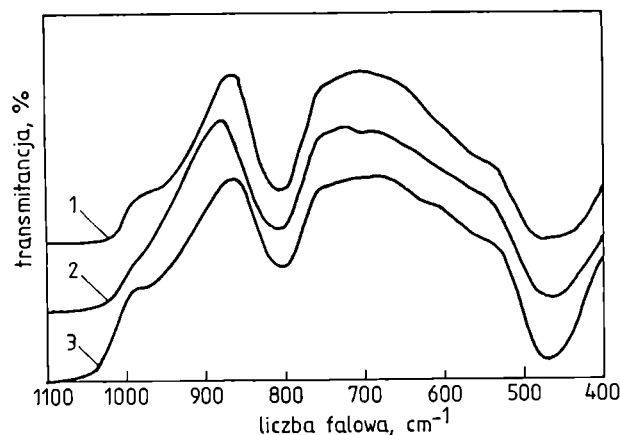
Rys. 9. Dyfraktogram proszkowy „Zeosilu 175 MP”  
Fig. 9. The XRD pattern of Zeosil 175 MP



Rys. 10. Dyfraktogram proszkowy układu 20% mas. ZnO/„Zeosil 175 MP” otrzymanego w wyniku impregnacji krzemionki roztworem  $Zn(NO_3)_2$   
Fig. 10. The XRD pattern of the ZnO (20%)/Zeosil 175 MP system prepared by wet-impregnating the Zeosil 175 MP with a  $Zn(NO_3)_2$  solution



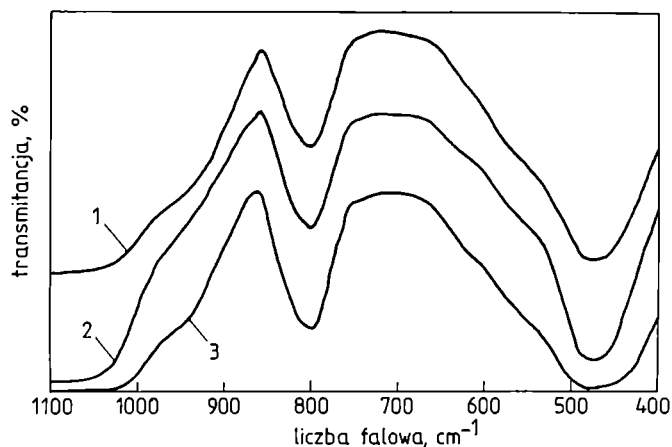
Rys. 11. Dyfraktogram proszkowy układu 8% mas. ZnO/„Zeosil 175 MP” otrzymanego w wyniku impregnacji krzemionki roztworem  $Zn(NH_3)_4(NO_3)_2$   
Fig. 11. The XRD pattern of the ZnO (8%)/Zeosil 175 MP system prepared by wet-impregnating the Zeosil 175 MP with a  $Zn(NH_3)_4(NO_3)_2$  solution



Rys. 12. Widma IR krzemionek: 1 — „Zeosil 175 MP” (strącana), 2 — „Aerosil 200” (pirogeniczna), 3 — „Ultrasil VN2” (strącana)  
Fig. 12. IR spectra of: 1 — Zeosil 175 MP precipitated, 2 — Aerosil 200 (pyrogenic), 3 — Ultrasil VN2

nas krzemionek strączanych oraz krzemionki pirogenicznej „Aerosil 200”. W widmach IR krzemionek strączanych (krzywe 1 i 3) występuje pasmo przy  $\nu = 968 \text{ cm}^{-1}$  przypisywane „bliźniaczym” grupom  $-OH$  zlokalizowanym na jednym atomie krzemu  $>Si(OH)_2$  [17, 18], a także grupom  $\equiv Si(OH)$  z wiązaniami wodorowymi; pasmo to nie występuje w widmie krzemionki pirogenicznej (krzywe 2) [19].

Widma IR badanych układów  $ZnO/SiO_2$  przedstawione dla przykładu na rys. 13 są podobne do widm



Rys. 13. Widma IR układów  $ZnO/„Ultrasil VN2”$  otrzymanych w wyniku impregnacji krzemionki roztworem  $Zn(NO_3)_2$ ; stężenie ZnO: 1 — 20% mas., 2 — 12% mas., 3 — 8% mas.

Fig. 13. IR spectra of the Ultrasil VN2 wet-impregnated with a  $Zn(NO_3)_2$  solution: 1 — 20% of ZnO, 2 — 12% of ZnO, 3 — 8% of ZnO

krzemionek pirogenicznych. Wraz ze wzrostem zawartości ZnO w układzie  $ZnO/SiO_2$  maleje intensywność pasma przy  $\nu = 800 \text{ cm}^{-1}$ ; pasmo to jest pasmem kombi-



nowanym  $-O_3SiOH$  z  $\delta SiOH$  [20, 21]. Można zatem przypuszczać, że wraz ze wzrostem zawartości ZnO na powierzchni krzemionki zmniejsza się liczba grup silanowych.

#### WNIOSKI

Zastosowanie metody mokrej impregnacji w preparatyce układów ZnO/SiO<sub>2</sub>, w których ZnO osadzano na krzemionkach strąconych „Zeosil 175 MP” i „Ultrasil VN2”, pozwala na uzyskanie cząstek nowego dyspersoidu o budowie „jądro-powłoka” z założoną ilością ZnO. Warstwa powierzchniowa otrzymanych układów ZnO/SiO<sub>2</sub> jest wzbogacona w ZnO w wyniku zjawiska segregacji. Osadzenie ZnO na krzemionkach strąconych powoduje zmniejszenie wartości powierzchni właściwej SiO<sub>2</sub> proporcjonalnie do zawartości naniesionego ZnO, natomiast zmiany w strukturze kapilarnej krzemionek są niewielkie. Osadzony na krzemionkach strąconych ZnO w przeważającej mierze występuje w postaci rentgenograficznie amorficznej.

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego nr 3T09B07214.

#### LITERATURA

1. Wypych G.: „Handbook of Fillers”, Chemtech Pub. 1999, str. 172.
2. Zaborski M., Owczarek M., Leo J.: *Polimery* 2001, 46, 678.
3. Bomo F.: *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* 1989, 23, 321.
4. Urabe N., Takatsugi H., Ito M., Toko H., Fukui M.: *Int. Polym. Sci. Technol.* 1995, 22, nr 5, T/63.
5. Urabe N., Takatsugi H., Ito M., Toko H., Nakada M.: *Int. Polym. Sci. Technol.* 1996, 23, nr 1, T/29.
6. Praca zbiorowa: „Carbon Black, Science and Technology” (red. Donnet J. B.), 2. wyd. M. Dekker, Nowy Jork 1993, str. 289—304.
7. Donnet J. B., Vidal A.: *Adv. Polym. Sci.* 1986, 76, 104.
8. Dannenberg E. M.: *Rubber Chem. Technol.* 1986, 59, 512.
9. Medalia A. I.: *Rubber Chem. Technol.* 1987, 60, 45.
10. Hamed G. R.: *Rubber Chem. Technol.* 2000, 73, 524.
11. Kuczyński J., Papirer E.: *Eur. Polym. J.* 1991, 27, 653.
12. Balard H., Papirer E.: *Prog. Org. Coatings.* 1993, 22, 1.
13. Zaborski M., Ślusarski L., Donnet J. B., Papirer E.: *Kautsch. Gummi Kunst.* 1994, 47, 730.
14. Dollimore D., Heal G. R. J.: *J. Appl. Chem.* 1964, 14, 109.
15. Legrand A. P. i in.: *Adv. Coll. Interface Sci.* 1990, 33, 91.
16. Legrand A. P.: „The Surface Properties of Silicas”, J. Wiley 1998, Nowy Jork, str. 285—312.
17. Morrow B. A., Cody I. A., Milee L. S.: *J. Phys. Chem.* 1975, 79, 2405.
18. Burneau A., Barres O., Gallas J. P., Lavalley J. C.: *Coll. Chem. Silica, ACS Adv. Chem.* 1994, 234, 199.
19. Zaborski M., Vidal A., Papirer E.: *Polimery* 1993, 38, 319.
20. Kirk C. T.: *Phys. Rev. B.* 1988, 38, 1255.
21. Heilweil E. J., Carassa M. P., Cavanagh R. R., Stephenson J. C.: *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 5216.

Otrzymano 5 II 2001 r.