



VALORISATION DES AMAS DE SERPENTINITE PAR NANOTECHNOLOGIE. PARTIE I - OBTENTION DE LA SILICE POREUSE ♦

**Andrei Sarbu^{1*}, Luminita Mara², Florentin Stoiciu²,
Viorel Badilita², Victor Fruth³, Horia Iovu⁴, Sorina Garea⁴,
Stefania Motoc⁵, Liliana Sarbu¹, Mariana Beda¹**

¹*Institut National de Recherche - Développement pour Chimie et
Pétrochimie- ICECHIM Bucarest, Département des Polymères, Spl.
Independentei nr. 202, sector 6 Bucarest, Roumanie*

²*Institut National de Recherche - Développement pour Métaux Non
Ferreux et Rares- IMNR Bucarest, B-dul Biruinței nr. 102,
com. Pantelimon, jud. Ilfov, Roumanie*

³*Institut de Chimie Physique de l'Académie Roumaine « Ilie Murgulescu »,
Spl. Independentei nr. 202, sector 6, Bucarest, Roumanie*

⁴*Université « Politehnica » Bucarest, Faculté de Chimie Appliquée et de
Science des Matériaux. Spl. Independentei nr. 313, sector 6
Bucarest, Roumanie*

⁵*Institut de Recherche pour Métallurgie - ICEM Bucarest, Str. Mehadia
nr.39, sector 6 Bucarest, Roumanie*

*Correspondance: andr.sarbu@gmail.com

Abstract: After the old mining of asbestos, in the “Portile de Fier” Romanian natural reservation, by the Danube, at the Dubova mine, several dumps remained, containing mostly serpentinite (magnesium silicate). The dump serpentinite is a green-yellow soft rock, having Mohr hardness about

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

3, which has few utilisations. The tentative for solving the ecological aspects in the natural reservation impose imperiously the extinguishment of these dumps. It is why it is urgent to find new utilisation to this mineral.

The work presents, firstly, a mineralogical analyse of the Dubova dumps. The mineralogical analyse proved that, in the samples taken from the dumps, all important members of the serpentine group are presents: antigorite and lizardite (lamellar forms), chrysotile (fibrous form) and olivine, which is the origin rock of the serpentine. The thermal diagrams of the serpentinite revealed two strong endothermal effects in the 400 - 700 °C range, which are though to prove the two steps antigorite dehydration.

The mineralogical analyse attested the possibility of utilisation of the serpentinite for the inorganic porous structures generation, because it has a homogenous composition referring to the major mineral phases (over 75%). These major phases are lamellar forms of antigorite and lizardite.

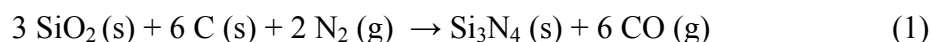
Later, the work presents the studies for the porous silica preparation, performed by the attack with inorganic acids, namely: sulphuric, chlorhydric and nitric acids. A stoichiometric ratio between reactants was used. The reaction temperature was maintained at 96 °C and the reaction medium was stirred during the reaction time, at a constant stirring speed (500 rot/min). The reaction time for all reactions was the same: 2 hours.

It is also discussed the influence of the kind of acid on the chemical composition of the two obtained phases: liquid phase and gel phase. The preliminary tests concerning the generation of the silica inorganic porous structures showed that the silica obtained by the acid attack, is contaminated with iron, aluminium, chrome and nickel, which are outgoing from the initial serpentine. After the two steps washing in boiling water and the drying 3 hours at 60 - 80 °C, the silica contains a lot of free water (which is probably retained in the pores), which was assessed by the losses at calcination (900 °C). Drying the gel, a porous silica was obtained, having a specific surface (assessed by BET) of 200-270 m²/g.

Keywords: *serpentinite, porous, silica, acid attack, silicon nitride*

INTRODUCTION

Le nitrure de silicium est une matière céramique structurelle, d'usage universel, employée par exemple dans des turbines à gaz, des roulements, des joints et de diverses pièces d'usage [1]. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour synthétiser le nitrure de silicium, parmi lesquelles on remarque la synthèse carbothermale. [2]. La synthèse par réduction nitration carbothermale peut partir de la silice [3,4]:



Une méthode pour obtenir Si₃N₄ est de chauffer les nano tubes de carbone remplis avec le gel de silice au 1360 °C, dans une atmosphère de NH₃. En présence des particules catalytiques de Fer, cette méthode prépare Si₃N₄ en forme pure à cause du mélange

intime réalisé entre la silice et le carbone [5]. La méthode de réduction nitruration carbothermale peut partir aussi d'un silicate de magnésium. Le mélange intime entre le silicate et le carbone peut être réalisé par exemple si on fait la polymérisation de l'acrylonitrile à l'intérieur de la sépiolite (fibre vide de silicate de magnésium), suivit par l'oxydation du polymère jusqu'à carbone [6].

Le serpentinite existe dans une grande quantité sur la surface de la terre et beaucoup de processus chimiques qui exigent l'utilisation du magnésium avaient été étudiés. Le serpentinite, cependant, n'a pas été employé efficacement malgré ces recherches et a été rarement notée comme matière première pour la production de silice. Il y a peu de travaux qui décrivent principalement la préparation de la silice amorphe et du matériel poreux par le traitement acide du minéral. [7].

La combinaison des caractéristiques des polymères synthétiques (élasticité, densité réduite et transformation facile) avec ceux des matériaux anorganiques, comme les céramiques, les oxydes et les métaux (dureté, stabilité thermique, abondance) ouvre des nouvelles possibilités dans la science des matériaux. La synthèse des nano hydrides organiques- anorganiques c'est développé spécialement dans la dernière décade [8-14].

A la suite de l'ancienne exploitation minière de l'asbeste, en Roumanie, dans la réserve naturelle « Portile de Fier », au côté du Danube, à la mine de Dubova, sont restés plusieurs amas de stérile, qui contiennent en grande majorité du serpentinite (silicate de magnésium). Le serpentinite des amas est une pierre vert-jaune, avec une faible dureté (dureté Mohr environ 3), qui a peu d'utilisation. Les tentatives d'écologisation de la réserve naturelle imposent impérativement la disparition de ces amas. C'est pour ça que c'est urgent de trouver d'utilisations nouvelles à ce minéral.

Le travail a eu pour but la valorisation du serpentinite des amas de Dubova pour la production d'une céramique structurale (Si_3N_4). La route choisie a été la transformation du serpentinite en SiO_2 nanoporeux, suivit par l'obtention des nanohybrides polymériques anorganique- organiques, l'oxydation de ceux-ci pour transformer le polymère en carbone et finalement la réaction de réduction nitruration carbothermale pour produire le nitrure de silicium. L'article montre les résultats de l'analyse minéralogique complexe des amas de serpentinite et les études pour obtenir de la silice poreuse par l'attaque acide de ce minéral.

MATERIAUX ET METHODES

L'analyse géochimique des roches des amas de serpentinite de Dubova a été effectuée sur des échantillons provenant de deux amas (P1 et P2) des sept existants là bas. Les méthodes analytiques pour la caractérisation complète des roches ont été : la plasma couplé inductivement (ICP) - effectuée sur l'appareille ICP Spectroflame P -, la plasma couplé directement (DCP) - effectuée sur l'appareille : DCP Beckman Spectrospan Spectra Spon V - la spectroscopie d'absorption atomique (AAS), la spectroscopie d'absorption atomique en flamme (FAAS) - effectuées sur l'appareille AAS30 FAAS 30 Carl Zeiss, la diffraction des rayons X (XRD) - effectuée sur l'appareille Dron 2,0, radiation $\text{CuK}\alpha 1\&2$, la microscopie optique en lumière transmise (immersion dans nitrobenzène) et lumière réfléchie (après entrappement en résine Nestrapol) - effectuées sur l'appareille Amplival Pol U, Carl Zeiss- Jena, - et les analyses chimiques.

En utilisant les méthodes statistiques on a testé aussi l'homogénéité du complexe géologique étudié. Pour estimer le contenu moyen des composants principaux (SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , P.C. - pertes à la calcination) on a utilisé la loi de répartition normale (loi de Gauss). Dans ce but on a calculé: la moyenne arithmétique, l'erreur standard pour la moyenne arithmétique et les limites de l'intervalle de confiance pour les valeurs réelles, à un seuil de signification de 0,05.

Les études d'obtention de la silice se sont déroulées sur un échantillon de serpentine des amas de Dubova, moulue, avec une granulation inférieure à 60 μm . La solubilisation a été réalisée avec les acides : sulfurique (4,8 M), chlorhydrique (6 M) et nitrique (4,4 M). On a fait plusieurs répétitions dans des conditions identiques : R1-R6 avec H_2SO_4 , R7-R14 avec HCl et R15 avec HNO_3 . On a travaillé à un rapport stœchiométrique entre l'acide et le silicate, dans un vaisseau de réaction de verre, ouvert. La température a été maintenue à 96 °C et le milieu de réaction a été agité pendant toute la durée de réaction (2 heures) à une vitesse de 500 rot/min. A la fin de la réaction le résidu solide de silice a été séparé de solution par filtration au vacuum. Le solide a eu un aspect de gel et a été lavé deux fois à l'eau bouillante et puis séché dans une étuve, pendant 3 heures à 60-80 °C. Le résidu solide et la partie liquide ont été analysés par ICP, DCP, FAAS, AAS et par des analyses chimiques pour établir leur composition chimique. Le résidu solide a été analysé aussi par XRD.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Analyse minéralogique

Les échantillons des amas P1 et P2 ont été analysés par la combinaison des méthodes ICP, DCP, AAS, FAAS et analyse chimique. Les résultats sont présentés sur le Tableau 1.

L'analyse statistique des résultats de la composition (compris dans le Tableau 1) montre que, en proportion de 95 %, la serpentine des amas possède la suivante composition moyenne :

$$\text{SiO}_2 = 37,395 \pm 2,794;$$

$$\text{MgO} = 37,223 \pm 2,836;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9,076 \pm 0,576;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,714 \pm 0,680;$$

$$\text{P.C.} = 11,823 \pm 2,194.$$

Les pertes à la calcination peuvent être en majorité de l'eau liée. En observant les corrélations entre deux paires d'oxydes : (MgO , SiO_2), (SiO_2/MgO , Fe_2O_3), (SiO_2/MgO , NiO), (SiO_2/MgO , Cr_2O_3), (SiO_2/MgO , CaO), (SiO_2/MgO , Na_2O), (SiO_2/MgO , Al_2O_3), (SiO_2/MgO , MnO), (SiO_2/MgO , Zn), (SiO_2/MgO , Cu), (SiO_2/MgO , Pb), (SiO_2/MgO , Ti), (SiO_2/MgO , Co), (SiO_2/MgO , P.C.), (MgO , P.C.), (SiO_2 , CaO), (Ni , Cr), (NiO , Cr_2O_3), (Ti , Al_2O_3), on a constaté que la serpentine des amas peut être considérée homogène par rapport aux contenues de MgO , SiO_2 , Fe_2O_3 , NiO , MnO , Cu , CaO , Na_2O , et P.C.

Tableau 1. Composition chimique des échantillons des deux amas (P1 et P2)

Echantillon	P1					P2				
	5P1	6P1	7P1	13P1	14P1	8P2	9P2	10P2	11P2	12P2
Oxydes majoritaires, % de masse										
SiO₂	38.52	35.80	33.77	38.48	38.52	35.67	35.10	38.22	44.00	51.78
MgO	38.61	35.11	39.77	42.24	43.23	39.27	42.08	43.89	31.67	35.00
Fe₂O₃	8.29	7.46	8.75	10.17	9.57	9.15	10.01	10.75	7.45	7.89
Al₂O₃	0.79	0.60	0.26	1.13	0.40	2.49	1.38	0.55	2.12	1.83
NiO	0.23	0.27	0.25	0.23	0.25	0.41	0.30	0.27	0.16	0.25
Cr₂O₃	0.55	0.26	0.12	0.41	0.20	1.24	0.39	0.25	0.16	1.26
MnO	0.05	0.08	0.10	0.05	0.04	0.08	0.05	0.07	0.15	0.01
CaO	0.38	0.36	0.28	0.04	0.04	0.04	0.56	0.11	6.94	0.04
Total	87.43	79.95	83.30	92.75	92.26	88.36	89.87	94.11	92.49	96.80
S	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
CO₃²⁻	0.57	0.46	1.85	0.26	0.13	3.84	2.64	0.3	0.54	0.45
Cl⁻	0.049	0.032	0.042	0.043	0.03	0.094	0.062	0.066	0.018	0.014
H₂O	0.69	0.78	0.77	0.76	0.85	0.6	0.67	0.67	0.39	0.34
P.C. (800°C)	12.73	12.67	12.71	12.6	11.77	13.37	13.52	12.6	3.16	3.19
P.C.(1000°C)	n.d.	n.d.	n.d.	12.9	12.05	13.65	n.d.	13	4.46	n.d.
Eléments en traces, ppm										
Cu	1400	200	200	1100	600	1000	200	290	200	400
Pb	800	1600	800	700	400	1000	500	700	290	200
Zn	500	600	400	1100	1000	800	700	800	600	600
Ti	200	180	100	400	200	500	200	200	360	300
Co	730	630	640	700	620	880	860	700	480	480
Pd	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Na	1400	2300	1300	1200	110	1440	300	600	1700	700

Note : n.d.- non déterminé

L'étude XRD, effectué sur les échantillons des deux amas on mis en évidence les différentes minérales existantes. Une diffractogramme XRD est présentée sur la Figure 1.

Dès diffractogrammes similaire a celle de la Figure 1 on a réussi à calculer le contenu des différentes minérales dans les échantillons analysées. Les résultats sont montrés dans le Tableau 2.

Tableau 2. *Analyse demie quantitative des minérales existantes dans les échantillons des amas*

Echantillon	AT	LZ	CR	CL	FM	B	D	TC	PY	C
5P1	66	-	16	11	7	-	-	-	-	-
6P1	72	8	6	2	12	-	-	-	-	-
7P1	51	17	-	4	12	12	4	<1	-	-
8P2	64	5	7	12	6	-	3	1	1	1

Note : AT, LZ, CR, CL, FM, D, TC, PY, C ont la même signification comme dans la Fig. 1 et B - brucite.

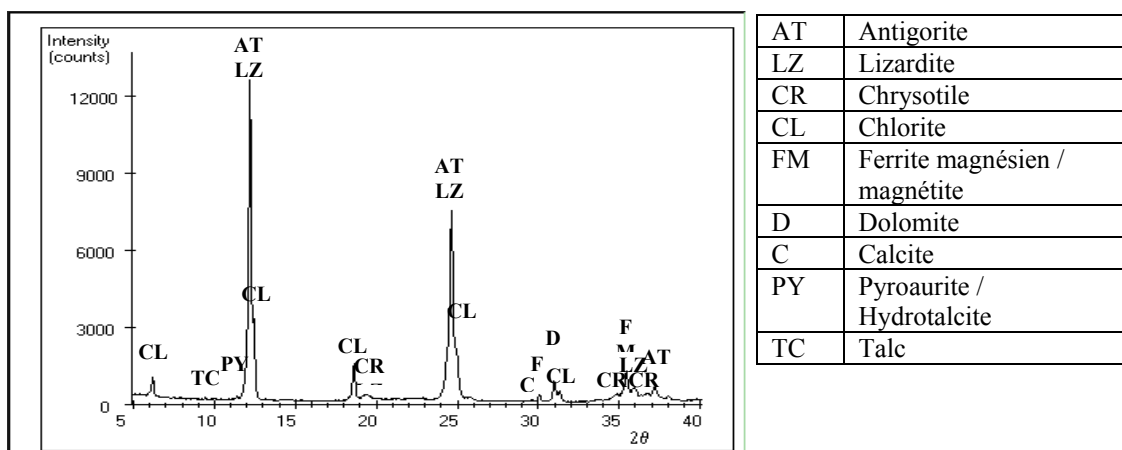


Figure 1. Portion représentative de la diffractogramme XRD de l'échantillon 8P2

L'étude XRD a mis en évidence la domination des minérales du groupe de la serpentine (lesquelles représentent plus de 75 %) et les phases majoritaires sont l'antigorite et le lizardite (composants ayant une structure lamellaire).

Les études de microscopie ont conduits aux résultats présentés sur le Tableau 3

Tableau 3. Compositions minéralogiques des échantillons des amas, résultées par microscopie

Components	Quantité
Antigorite, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	dp
Chrysotile, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	p
Lizardite, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1 – p
Calcite, CaCO_3	p
Olivine, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	p
Minérales opaques: – magnétite Mg_3O_4	p
– pentlandite $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$	traces
Chlorite, $(\text{Mg,Fe})_4\text{Al}_2(\text{OH})_8\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}$	1 – p
Talc, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	p

Note : dp – dizaine de pourcents, p – pourcents, 1 – p – dessous 1 pourcent.

Préparation de la silice

Après l'attaque acide, le résidu solide et la partie liquide ont été analysés en comparaison avec la composition de la serpentine initiale. Dans les tableaux 4, 5 et 6 on présente les compositions du solide et du liquide pour 3 réactions représentatives: une avec acide sulfurique (Tableau 4), autre avec acide chlorhydrique (Tableau 5) et la dernière avec acide nitrique (Tableau 6).

Tableau 4. Analyse des produits obtenus par l'attaque avec H_2SO_4 comparativement à la serpentine initiale (expérience R3)

Solides, [%]			Liquides, [g/L]		
Composé	Initial	Final	Composé	Initial	Final
SiO ₂	30,32	78,26	SiO ₂		0,006
Fe ₂ O ₃	8,05	1,29	Fe ₂ O ₃		18,73
NiO	0,29	0,09	NiO		0,44
Al ₂ O ₃	1,40	0,89	Al ₂ O ₃		1,27
Cr ₂ O ₃	0,51	0,66	Cr ₂ O ₃		0,06
MgO	41,08	0,91	MgO		76,07
MnO	0,11	0,01	MnO		0,22
TiO ₂	0,01	n.d.	SO ₄ ²⁻	462	460
Na ₂ O	0,24	n.d.			
K ₂ O	0,24	n.d.			
CaO	0,38	n.d.			
SO ₄ ²⁻	0,23	0,01			
CO ₃ ²⁻	3,59	0,28			
Cl ⁻	0,10	0,06			
H ₂ O	1,56	8,58			
PC (900)	17,35	15,40			
Total	99,98	98,02			

Note : n.d. non déterminé ; PC (900)- Pertes à la calcination à 900 °C

Tableau 5. Analyse des produits obtenus par l'attaque avec HCl comparativement à la serpentine initiale (expérience R12)

Solides, [%]			Liquides, [g/L]		
Composé	Initial	Final	Composé	Initial	Final
SiO ₂	30,32	83,50	SiO ₂		0,041
Fe ₂ O ₃	8,05	1,14	Fe ₂ O ₃		20,74
NiO	0,29	0,08	NiO		0,64
Al ₂ O ₃	1,40	0,93	Al ₂ O ₃		1,08
Cr ₂ O ₃	0,51	0,53	Cr ₂ O ₃		0,07
MgO	41,08	1,75	MgO		79,2
MnO	0,11	0,003	MnO		0,26
TiO ₂	0,01	n.d.	Cl ⁻	213	210
Na ₂ O	0,24	n.d.			
K ₂ O	0,24	n.d.			
CaO	0,38	n.d.			
SO ₄ ²⁻	0,23	0,00			
CO ₃ ²⁻	3,59	0,00			
Cl ⁻	0,10	0,45			
H ₂ O	1,56	5,97			
PC (900)	17,35	11,85			
Total	99,98	99,77			

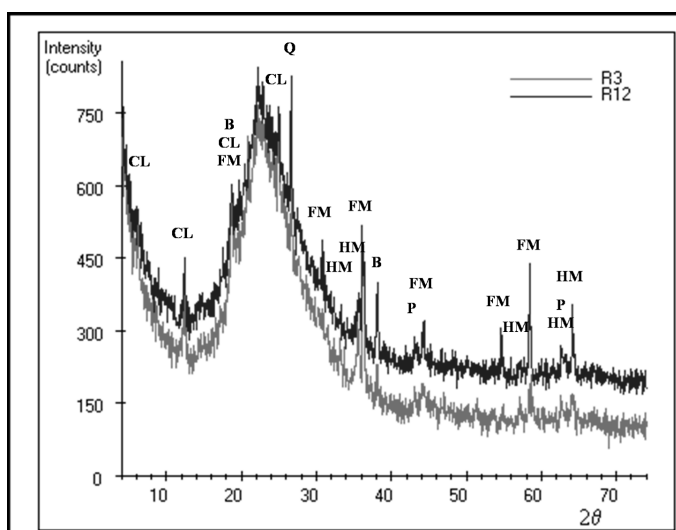
Note : n.d. non déterminé ; PC (900) - Pertes à la calcination à 900 °C

Tableau 6. Analyse des produits obtenus par l'attaque avec HNO_3 comparativement à la serpentine initiale (expérience R15)

Solides, [%]			Liquides, [g/L]		
Composé	Initial	Final	Composé	Initial	Final
SiO_2	30,32	54,70	SiO_2		0,428
Fe_2O_3	8,05	8,97	Fe_2O_3		11,24
NiO	0,29	0,06	NiO		0,67
Al_2O_3	1,40	1,44	Al_2O_3		0,30
Cr_2O_3	0,51	0,42	Cr_2O_3		0,01
MgO	41,08	16,10	MgO		62,04
MnO	0,11	0,206	MnO		0,23
TiO_2	0,01	n.d.	NO_3^-	213	210
Na_2O	0,24	n.d.			
K_2O	0,24	n.d.			
CaO	0,38	n.d.			
SO_4^{2-}	0,23	0,00			
CO_3^{2-}	3,59	0,00			
Cl^-	0,10	0,03			
H_2O	1,56	7,62			
PC (900)	17,35	16,97			
Total	99,98	98,87			

Note : n.d. non déterminé ; PC (900) - Pertes à la calcination à 900 °C

Des tableaux 4, 5 et 6 on peut voir que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique conduisent à des silices plus pures que l'acide nitrique. Les silices obtenues avec H_2SO_4 et HCl sont quand même impurifiées, surtout avec Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO et Cr_2O_3 . Les produits des réactions R3 (avec H_2SO_4) et R12 (avec HCl) ont été analysés par XRD. Les diffractogrammes superposés de ses épreuves sont présentées sur la Figure 2.



Q	Quartz
CL	Chlorite
HM	Hématite
FM	Ferrite magnésien / magnétite
P	Périclase
B	Brucite

Figure 2. Diffractogrammes XRD des épreuves R3 (gris) et R12 (noire)

L'analyse XRD a permis aussi de constater qu'on ne peut plus identifier les minéraux du groupe de la serpentine. Les matériaux sont en grande majorité amorphes (70-75 %).

Les analyses effectuées par la méthode BET ont conduits à des surfaces spécifiques entre 200 et 270 m²/g, ce qui montre une porosité élevée.

CONCLUSIONS

Les roques des amas de Dubova sont constitués principalement par des minérales du groupe de la serpentine, spécialement de forme lamellaire : antigorite et lizardite. La composition chimiques des oxydes montre qu'il y a un contenu élevé de SiO₂ et MgO (environ 37 % chacun), un contenu d'environ 9 % Fe₂O₃, un contenu d'environ 2 % Al₂O₃ et 11 % pertes à la calcination (probablement en majorité d'eau liée).

Les échantillons des amas ont montrés une grande homogénéité des principales oxydes ce qui assure la possibilité d'utiliser ces minérales pour la production de la silice.

L'attaque avec des acides minéraux : sulfurique et chlorhydrique conduit à un résidu solide (gel), qui après le séchage contient 70 - 80 % SiO₂. Les silices obtenues sont impurifiées surtout avec Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO et Cr₂O₃.

Les analyses XRD ont prouvés la disparition des minérales du groupe de la serpentine et la formation des produits solides hautement amorphes (70-75%). La méthode BET a relevé une surface spécifique importante pour les silices obtenues de la serpentine d'amas, ce qui peut aider à trouver de nouvelles solutions pour l'écologisation de la zone.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Westergard R., Akdogan G., Axen N.: Colour variations in silicon nitride, *Int. J. Mat. Prod. Techn.*, **2001**, 16, (8) 736-744
2. Metselaar R.: From Clay to Cray, *Key Engineering Materials*, **2004**, 264-268. XIII-XX.
3. Riley F.L., Silicon Nitride and Related Materials. *J. Amer. Ceramic Soc.*, **2000**, 83 (2), 245-265
4. Pavarajarn V. and Kimura S.: Catalytic Effects of Metals on Direct Nitridation of Silicon, *J. Amer. Ceramic Soc.*, **2001**, 84 (8), 1669-1674
5. Gundiah G., Madhav G. V., Govindaraj A., Seikh M.M., Rao C. N. R., Synthesis and characterization of silicon carbide, silicon oxynitride and silicon nitride nanowires, *J. Mat. Chem.*, **2002**, 12 (5), 1606 - 1611
6. Kurt A.O., Davies T.J.: Synthesis of Si₃N₄ using sepiolite and various sources of carbon, *J. Mat. Sci.*, **2001**, 36 (24), 5895-5901,
7. Kosuge K., Shimada K., Tsunashima A.: Advanced Utilization of Serpentine, *Report of NIRE*. **1997**, 18, Polysilicates- NIRE
8. Mark J.E., Lee C.Y.-C., Bianconi P. A.: *Hybrid Inorganic-Organic Composites*, Eds: American Chemical Society: Washington, **1995**, Vol. 585.
9. Beecroft L.L., Ober C.K.: Advanced Nanocomposite Materials for Optical Applications, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1302-1317.
10. Frisch H.L., Mark J.E.: Nanocomposites Prepared by Threading Polymer Chains through Zeolites, Mesoporous Silica, or Silica Nanotubes, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1735-1738.

11. Wen J., Wilkes G. L.: Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol–Gel Approach, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1667-1681.
12. Shi J., Seliskar C.J.: Optically Transparent Polyelectrolyte-Silica Composite Materials: Preparation, Characterization and Applications in Optical Chemical Sensing, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 821-829.
13. Meinershagen J. L., Bein T.: Optical sensing in nanopores: Encapsulation of the solvatochromic dye Nile red in zeolites, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 448-449.
14. Ikeda Y., Kohjiya S.: In situ formed silica particles in rubber vulcanizate by sol-gel method, *Polymer*, **1997**, 17, 4417-4423.