

составов для формирования разделительного покрытия и защиты от коррозии стальной подложки.

Экспериментально (при помощи EDX и СЭМ) установлено, что температура нагрева подложки, а также способ получения состава (горячий или холодный) не оказывает значительного влияния на структуру поверхности, однако в некоторой мере влияет на оксидный состав покрытия.

Покрытие с базальтовым наполнителем является более однородным, чем покрытие с гранитоидными отсевами, как при холодном, так и при горячем способ получения состава, что обеспечивает высокую способность защитного слоя сохранять сплошность и прочность сцепления с подложкой.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Скамьянова, Т.Ю. Физико-химические основы литейных процессов / Т.Ю. Скамьянова. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2009. – 97 с.
- 2 Chem. Soc. Rev. / J. H. Morris, P. G. Perkins, A. E. A. Rose, W. E. Smith. – 1977. – Vol. 6, №2. – P. 173–194.
- 3 Авт. свид. СССР №231204 / С. Г. Тресвятский, Е. М. Чистова, Ф. Ю. Абзгильдин. – Оpubл. 05.03.1969.

УДК 532.135:531.212

М.С. Новицкая, магистрант  
А.Н. Мурашкевич, доц., д-р техн. наук,  
(БГТУ, Минск)

### **ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ И ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ И $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$**

По разнообразию функциональных свойств оксидных систем наибольший интерес представляют наноксиды кремния, титана, алюминия и композиционные материалы на их основе, причем они характеризуются большим количеством структурных и морфологических разновидностей. Известно использование композитов на основе оксидов титана и кремния в качестве катализаторов синтеза широкого круга органических соединений, фотоиндуцированного разложения красителей и гербицидов, наполнителя электрореологических суспензий [1]. На сегодняшний день проблема улучшения эксплуатационных

свойств композитов на основе нанодисперсных оксидов титана, кремния и алюминия остается актуальной. В частности для композитов, используемых в качестве катализаторов, важны не только структурно-адсорбционные но и поверхностные свойства. Для улучшения функциональных свойств проводится модификация композитов путем введения в процессе синтеза соединений различной природы. Большое влияние на конечные свойства композитов оказывают как объемная модификация, так и поверхностная.

Объектами изучения в данном исследовании являются композиты на основе оксидов в системе  $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ , используемые как наполнитель электрореологических дисперсий, а также композиты на основе оксидов  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ , используемые в качестве катализаторов.

Для улучшения электрореологических свойств диоксид титана в процессе синтеза модифицируют алюминий- и фосфорсодержащими компонентами, в качестве которых выступают  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [2]. В процессе эксперимента было изучено влияние количества алюминийсодержащего компонента на фоне модификации композита 1 мол.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Изучение физико-химических свойств показало (рисунок 1), что при увеличении количества вводимого алюминия в композите наблюдается заметный рост значений удельной поверхности и уменьшение величины насыпной плотности, что являются весьма позитивным свойством в отношении седиментационной устойчивости и поверхностной активности наполнителя.

Методика синтеза композитов  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  из алкоксидов включала стадии приготовления раствора А (раствор ТЭОС +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  + модификатор в виде раствора (в качестве растворителя могут выступать: вода, смесь спиртов, ДМФА) + дистиллированная вода), приготовления раствора В (раствор ТИПТ + изопропиловый спирт), затем раствор В по каплям добавлялся к раствору А, перемешивался в течение 30 мин. на магнитной мешалке, фильтровался, отмывался и сушился при  $60^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

В качестве модифицирующих компонентов для композитов  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  использовали ряд органических кислот: L-винную, терефталевую, 2-хлор-4-нитробензойную, салициловую, отличающихся строением и наличием разных функциональных групп. Модификаторы в виде растворов вводили либо на начальной стадии при смешении растворов алкоксидов титана и кремния, либо на заключительной. Предполагается, что удаление органических молекул с поверхности композита будет сопровождаться изменением состояния и количества

поверхностных кислотно-основных центров, что в дальнейшем приведет к улучшению каталитических свойств.

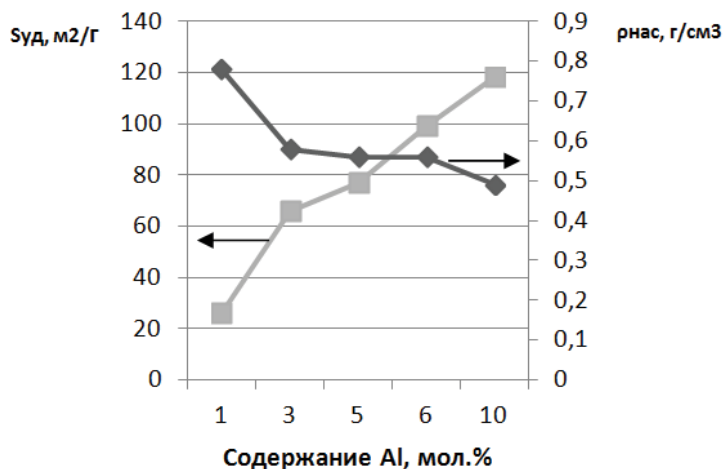


Рисунок 1 – Зависимость величины удельной поверхности и насыпной плотности образцов наполнителя от количества вводимого алюминия при постоянном значении фосфорсодержащего модификатора (1 мол. %  $P_2O_5$ )

Таблица 1 – Структурно-адсорбционные характеристики компо

№ образца	Модификатор	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V$ , см <sup>3</sup> /г
1	–	310	0,184
2	–	270	0,157
3	2-хлор-4-нитробензойная кислота	108	0,102
4	Салициловая кислота	22	0,09
5	Терефталевая кислота	14	0,027

При сравнении значений удельной поверхности по исходным композитам и модифицированным можно сделать вывод о том, что терефталевая и салициловая кислоты активно взаимодействуют с поверхностью композита, в связи с чем имеются сложности с их удалением, что приводит к значительному уменьшению значений удельной поверхности и сорбционного объема. Изменяется существенно характер изотерм и форма петли гистерезиса, что подтверждает существенное влияние модификатора на процессы формирования гидрогелей, а затем и ксерогелей композитов.

Кислотно-основные свойства композитов до модификации и после изучали индикаторным методом по адсорбции красителей различного типа из водных и водно-спиртовых растворов, свойства индикаторов приведены в таблице 2 .

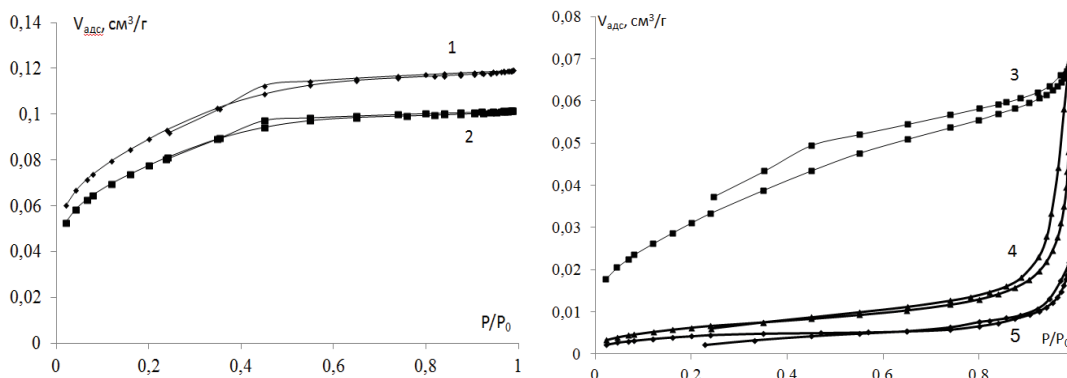


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции-десорбции композитов SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> (номера образцов соответствуют табл. 1)

Таблица 2 – Используемые индикаторы и их кислотно-основные свойства

№	Название	Эмпирическая формула	pK
1	Бриллиантовый зеленый	C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	1,3
2	Фуксин основной	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> Cl*4H <sub>2</sub> O	2,1
3	Метилловый оранжевый	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SNa	3,46
4	Бромфеноловый синий	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	4,1
5	Метилловый красный водорастворимый	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Na	5
6	Бромкрезоловый пурпурный	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> SNa	6,4
7	Бромтимоловый синий	C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	7,3
8	Феноловый красный	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> S	8

В таблице 3 приведены результаты исследования концентрации кислотно-основных центров поверхности композитов, полученных с использованием алкоксидов титана и кремния, до модификации 2-хлор-4-нитробензойной кислотой и после.

В сравнении с образцом 1 композита TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> (таблица 3, номера образцов соответствуют таблице 1), в котором установлено существование широкого спектра кислотно-основных центров, после модификации 2-хлор-4-нитробензойной кислотой и ее удаления промывкой картина распределения кислотно-основных центров существенно изменилась: заметно уменьшилось количество кислотных центров с pK < 5, в тоже время наблюдается тенденция к увеличению основных центров с pK=6,4–8, что может быть связано не только с процессами взаимодействия кислоты с поверхностными группами

композита, а также влиянием используемого растворителя – диметилформамида, которым удаляли кислоту-модификатор.

Таблица 3 – Распределение кислотно-основных центров на поверхности смешанных оксидов в системе  $TiO_2-SiO_2$

№	Композит, модификатор	Т, °С	Концентрация кислотно-основных центров, мкмоль/г								
			рК								
			1,3	2,1	3,46	4,1	5	6,4	7,3	8	Σ
1	$SiO_2-TiO_2$	60	10,04	2,08	0,5	3,86	20,55	9,96	3,23	0,35	50,57
3	$SiO_2-TiO_2 + 2\text{-хлор-4-нитробензойная кислота (отпечаток)}$	60	2,02	0,1	0	2,57	17,99	6,11	10,58	4,88	44,25

Таким образом, показана возможность целенаправленного изменения физико-химических свойств композиционных материалов для улучшения их функциональных свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Корякова О.В., Титова Ю.А., Мурашкевич А.Н., Федорова О.В. ИК-спектроскопическое исследование адсорбции аминазолов на оксидных катализаторах реакции Биджинелли // Кинетика и кат. – 2018. Т.59.– №2. – С. 215–223.
2. Мурашкевич А.Н., Чечура К.М., Новицкая М.С., Алисиенок О.А., Коробко Е.В., Новикова З.А. Синтез, физико-химические и электро-реологические свойства модифицированного нанодисперсного диоксида титана. // Неорг. мат. – 2018. Т. 54. – № 12. – С. 1292 – 1299.