

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНОГО КРЕМНЕЗЕМА НА КОНЦЕНТРАЦИЮ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

В. В. Печковский, А. Н. Мурашкевич, В. А. Зазулов

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Рост потребности народного хозяйства в высокоэффективных наполнителях требует изыскания путей улучшения их качества. В шинной, резино-технической, кожевенной и других отраслях промышленности широко используются кремнеземные наполнители. Известно [1], что эффект усиления прочности связи резино-кордных систем в большой мере зависит от концентрации гидроксильных групп на поверхности кремнеземных наполнителей. В связи с этим целесообразно исследование состояния поверхности кремнеземных наполнителей, полученных различными способами, и выявление условий осаждения последних в предельно гидратированной форме. Такое исследование интересно и в теоретическом плане, поскольку связано с изучением концентрации силанольных групп на поверхности и внутри глобул силикагелей, а также посвящено выяснению вопроса о существовании зависимости между концентрацией поверхностных групп Si—ОН и величиной удельной поверхности SiO₂ [2, 3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двуокись кремния синтезировали из раствора кремнефторида аммония квалификации ч. д. а. путём обработки последнего аммиаком или аммиачной водой. Концентрация исходного раствора кремнефторида аммония — 2.0 масс. % в пересчете на SiO₂, температура — 40–50°, значение pH изменялось в процессе осаждения от 7.0 до 9.5. С целью определения влияния отдельных факторов на физико-химические свойства осаждаемой двуокиси кремния исследовали осаждение SiO₂ при различных исходных концентрациях раствора кремнефторида аммония (табл. 1, образцы №№ 1–5), постоянном значении pH осаждения (табл. 1, образцы №№ 6–8), различных температурах осаждения (табл. 2, образцы №№ 1–7), при различных способах смешения исходных реагентов (табл. 3). Величину удельной поверхности SiO₂ определяли методом тепловой десорбции аргона [4]. В работе использовали также образцы отечественной белой сажи БС-120, получаемой углекислотным способом, аэросила, а также двух импортных наполнителей — ультросила и вулкасила. Общее содержание структурной воды определяли по потере веса при прокаливании образцов при 950–1000°. Для удаления физически сорбированной воды образцы предварительно сушили до постоянного веса при 200°.

Количество поверхностных гидроксильных групп находили двумя независимыми методами: химическим и с помощью ИК-спектроскопии. В качестве химического метода использовали реакцию ионного обмена водорода поверхностных гидроксидов на Ca²⁺ из раствора Ca(OH)₂ [5]. Для съёмки ИК-спектров образцы прессовали в прямоугольные таблетки

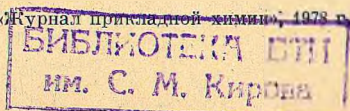


ТАБЛИЦА 1

Условия получения и основные характеристики белых саж

№ образца	Условия осаждения SiO ₂	Удельная поверхность (м ² /г)	Содержание F (%)	Общее количество структурной воды (мг-экв. OH/г)	Количество поверхностных силанольных групп (ммоль OH/м ²)	
					с Ca(OH) ₂	спектроскопически
1	1.50 *	450	0.04	4.50	4.40	3.06
2	2.97 *	218	0.01	4.74	6.40	5.50
3	5.94 *	141	0.02	6.57	9.22	7.80
4	10.08 *	118	0.03	6.32	9.23	8.40
5	24.00 *	54	0.05	6.18	14.20	16.10
6	7.4 **	198	0.02	6.24	6.72	2.98
7	8.4 **	180	0.01	6.66	7.80	3.20
8	9—9.5 **	99	0.01	7.20	9.60	6.97
9	Сажа БС-120	128	—	5.14	7.35	5.97
10	Аэросил	175	—	5.08	4.77	3.50
11	Вулкасил	220	—	5.20	7.36	3.40
12	Ультросил	180	—	5.50	6.65	4.10

* Концентрация (NH₄)₂SiF₆ в растворе (масс. %).

** Значение pH осаждения.

ТАБЛИЦА 2

Основные характеристики образцов белой сажи, полученных осаждением при различных температурах и скоростях подачи осадителя

№ образца	Условия осаждения SiO ₂	Удельная поверхность (м ² /г)	Содержание F (%)	Общее количество структурной воды (мг-экв. OH/г)	Количество поверхностных силанольных групп по реакции (ммоль OH/м ²)	
					с Ca(OH) ₂	спектроскопически
	Осаждение при различных температурах (°C):					
1	—5—3	31	0.01	5.70	12.90	8.72
2	—3+5	34	0.05	5.66	14.20	7.65
3	7—16	62	0.03	5.20	10.70	6.64
4	15—30	150	0.01	6.28	8.60	5.97
5	40—50	154	0.01	4.32	11.40	—
6	73	190	0.01	4.70	7.10	3.98
7	95—87	172	0.01	5.30	9.30	4.86
	Осаждение газообразным аммиаком, скорость подачи NH ₃ (л/мин.):					
8	4.0	150	0.04	4.60	12.50	4.93
9	3.50	128	0.02	5.56	9.50	5.54
10	2.0	151	0.03	5.76	7.80	4.30
11	1.0	134	0.03	5.50	9.55	4.76

ТАБЛИЦА 3

Основные характеристики образцов белой сажи, полученных осаждением при различных способах смешения исходных реагентов

№ образца	Способ смешения реагентов	Удельная поверхность (м ² /г)	Содержание F (%)	Общее количество структурной воды (мг-экв. OH/г)	Количество поверхностных силанольных групп по реакции (ммоль OH/м ²)	
					с Ca(OH) ₂	спектроскопически
1	Аммиачную воду подавали в раствор (NH ₄) ₂ SiF ₆	123	0.02	6.40	15.50	9.18

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

№ образца	Способ смешения реагентов	Удельная поверхность (м ² /г)	Содержание F (%)	Общее количество структурной воды (мг-экв. OH/г)	Количество поверхностных силанольных групп по реакции (ммоль OH/м ²)	
					с Ca(OH) ₂	спектроскопически
2	Аммиачную воду подавали в раствор (NH ₄) ₂ SiF ₆	119	0.03	6.42	9.23	8.80
3	Раствор (NH ₄) ₂ SiF ₆ приливали к NH ₄ OH	91	0.02	5.18	8.13	5.60
4	Осаждение при pH = 8.4	143	0.01	7.14	9.80	7.32
5	Осаждение при pH = 9.5	52	0.02	6.62	7.30	5.89
6	NH ₄ OH подавали в тонкораспыленном виде на зеркало раствора (NH ₄) ₂ SiF ₆	185	0.01	4.74	6.64	4.09
7	Способ смешения аналогичен образцу № 6, но раствор содержит 16% (NH ₄) ₂ SO ₄	112	0.01	5.66	5.36	3.84

размером 8×25 мм под давлением 600—1200 кГ/см², продолжительность прессования составляла 5 мин., масса таблеток 15—20 мг. Для спектральных исследований использовали кювету, аналогичную описанной ранее [6] с окошками из CaF₂. ИК-спектры записаны на спектрометре UR-20. Перед снятием ИК-спектров таблетки помещали в кювету и подвергали термической обработке при 400° в течение 6 час. При таких условиях обработки образцов на их ИК-спектрах наблюдалась только симметричная полоса поглощения свободных гидроксильных групп (3750 см⁻¹), позволяющая наиболее точно вычислить их концентрацию. Результаты определения общего количества структурной воды и поверхностных силанольных групп приведены в табл. 1—3.

Из данных табл. 1 видно, что с возрастанием концентрации (NH₄)₂SiF₆ в исходном растворе от 1.5 до 24 масс. % удельная поверхность осаждаемой SiO₂ уменьшается на порядок, что хорошо согласуется с представлениями Айлера [7] о влиянии концентрации SiO₂ в растворе на дисперсность получаемого кремнезема. В данной серии опытов с ростом удельной поверхности образцов концентрация поверхностных гидроксильных групп падает, что, вероятно, связано с уменьшением размера частиц SiO₂ и подтверждает вывод некоторых авторов [2] о существовании зависимости между концентрацией поверхностных гидроксильных групп и дисперсностью двуокиси кремния. Повышение величины pH осаждения с 7.4 до 9—9.5 ведет к сокращению удельной поверхности в 2 раза (табл. 1), что связано с возрастанием концентрации ионов гидроксила в растворе, являющихся катализатором реакции полимеризации кремневой кислоты. Концентрация поверхностных гидроксильных групп растет с возрастанием величины pH осаждения, что подтверждает предположение [7] об особом механизме полимеризации ортокремневой кислоты в данных условиях.

С повышением температуры осаждения концентрация поверхностных Si—OH-групп падает (табл. 2), что обусловлено прежде всего ростом дисперсности кремнезема. Способ смешения исходных реагентов при осаждении SiO₂ оказывает существенное влияние на размер частиц последней, что характеризуется различной удельной поверхностью образцов SiO₂ (табл. 3). Однако в данном случае не наблюдается корреляции между величиной удельной поверхности и концентрацией поверхностных

Si—ОН-групп. Здесь, очевидно, решающее влияние оказывает способ смешения исходных реагентов. Как видно из данных табл. 2, скорость подачи аммиака почти не влияет на дисперсность двуокиси кремния и величину концентрации поверхностных гидроксильных групп.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать ряд выводов о влиянии условий осаждения SiO_2 на состояние ее гидроксильного покрова и методов его определения.

Результаты определения общего содержания структурной воды в образцах белых саж свидетельствуют о том, что отнесение всей выделившейся при прокаливании образцов воды только к поверхности двуокиси кремния приводит к завышенным значениям концентрации поверхностных групп Si—ОН. Отсюда очевидны недостатки термогравиметрического метода определения концентрации групп ОН на поверхности SiO_2 , полученного разработанным методом. Значения концентрации поверхностных Si—ОН-групп в зависимости от условий осаждения двуокиси кремния колеблются в интервале 5—14 ммоль ОН/м² и находятся на уровне значений концентраций, найденных многими исследователями [8] у различных модификаций двуокиси кремния. При сравнении степени гидроксирования поверхности белой сажи, получаемой разработанным методом, с концентрацией поверхностных гидроксильных групп у аэросила, отечественной белой сажи БС-120, вулкасила и ультросила видно, что новая белая сажа обладает предельно гидроксированным состоянием. Это объясняется прежде всего тем, что SiO_2 в данном случае осаждается из раствора при pH=7—8, причем исходный раствор имеет низкое значение pH (1—2) и высокую концентрацию ионов F^- . Температура сушки не превышает 200 °, что позволяет сохранить предельно гидроксированное состояние поверхности образцов. Известно [9], что использованные для сравнения образцы отечественной белой сажи БС-120 и аэросила получены в иных условиях, что, естественно, способствовало их частичной дегидратации.

В ы в о д ы

В результате проведенного количественного исследования состояния гидроксильного покрова кремнеземных наполнителей с помощью методов ИК-спектроскопии и ионообменного титрования с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ показано, что на концентрацию поверхностных гидроксильных групп определяющее влияние оказывают условия осаждения: величина pH осаждения, температура, способ смешения исходных реагентов, концентрация SiO_2 в растворе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] З. В. Опиценко. Канд. дис. Днепропетровск (1966). — [2] М. М. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, ЖФХ, 35, 2234 (1961). — [3] Н. В. Ахшинская, В. Я. Давыдов, Л. Г. Журавлев, Дж. Кертойа, А. В. Киселев, Б. В. Кузнецов, Ю. С. Никитин, Кол. ж., 26, 529 (1964). — [4] Н. Е. Буянова, Г. В. Гудкова, А. П. Карнаухов, Кинетика и катализ, 7, 6, 1085 (1965). — [5] В. М. Чертов, Д. Б. Джамбаева, А. С. Плачидда, И. Е. Неймарк, ЖФХ, 40, 520 (1966). — [6] В. А. Соболев, В. А. Тертых, А. И. Бобрышев, А. А. Чуйко, ЖПС, 13, 863 (1970). — [7] Ральф К. Айлер. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М. (1959). — [8] А. А. Агзамходжаев. Канд. дис. М. (1969). — [9] В. Я. Николкина. Канд. дис. Харьков (1965).

Поступило в Редакцию
25 октября 1977 г.