

М.І. Хома, Я.Я. Яковина, Н.П. Федоришин
**Синтез та дослідження властивостей активної добавки Si-50
на основі кремнезему**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Синтезовано активну добавку до полімерів на основі аморфного кремнезему з величиною питомої поверхні до 50 м²/г. За рахунок використання гексахлордисилоксану замість тетрахлорсилану та збільшення надстехіометричного надлишку водню, що подається на стадію полум'яного гідролізу, досягнуто збільшення розміру частинок SiO₂ та зниження ступеня гідроксилювання і гідратації його поверхні. Цим забезпечується вища, у порівнянні з аеросилом, ліофільність продукту.

Ключові слова: аморфний кремнезем, питома поверхня, ступінь гідроксилювання, ліофільність, властивості.

М.І. Нома, Я.Я. Яковина, Н.П. Федорышин

**The synthesis and investigation of properties of active addition
Si-50 based on silica**

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The active addition to polymers based on amorphous silica with specific area to 50 m²/g is synthesized. Enlargement of dimensions of parts of SiO₂ and lowering of degree of hydration of its surface are attained with using hexachlorodisiliconoxygen. It is ensured higher lyophilic nature of product comparing with silica.

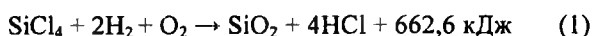
Key words: amorphous silica, specific area, degree of hydration, lyophilic nature, properties.

Стаття поступила до редакції 20.05.2008; прийнята до друку 24.09.2008.

Вступ

Синтетичний аморфний кремнезем – аеросил – широко використовується в наукових дослідженнях та практичному використанні.

Ефективність застосування аеросилу значною мірою залежить від дисперсності та ступеня гідратації його поверхні, які визначаються умовами синтезу. Технологія одержання аеросилу полягає у спалюванні гомогенізованої суміші парів SiCl₄ з воднем і повітрям за температури 1000-1400°C за схемою:



Фактично процес утворення наночастинок SiO₂ має досить складний механізм і включає багато стадій [1, 2, 3]. Структурною одиницею, з якої шляхом поліконденсації утворюються

частинки аморфного кремнезему, є Si(OH)₄, тому не дивно, що найбільший вплив на характер отриманого продукту має витрата водню і спосіб спалювання силанів [4, 5].

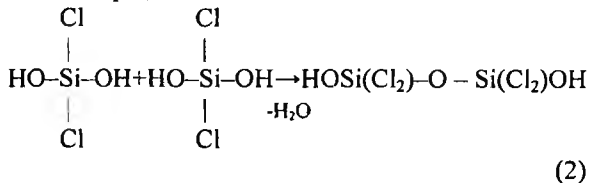
Тривалий час основна увага приділяється високодисперсним препаратам синтетичного SiO₂ з величиною питомої поверхні (S_{плт.}) 150-450 м²/г. Однак, як показує досвід широкого застосування аеросилів, високий ступінь гідроксилювання та гідратації їх поверхні не тільки є причиною гігроскопічності, але погіршує сумісність з ліофільними середовищами, негативно впливає на стабільність полімерів та інших композицій [6]. Цим обмежуються сфери застосування аеросилів.

Метою роботи був синтез активної добавки до полімерів на основі аморфного кремнезему з величиною питомої поверхні до 50 м²/г.

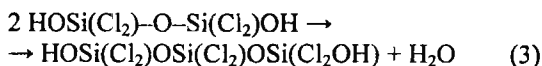
I. Експериментальна частина

Замість SiCl_4 – ректифікату – в якості вихідної сировини використано гексахлордисилоксан (Si_2OCl_6) та збільшено надстехіометричний надлишок водню в процесі полум'яного гідролізу на спеціальному спалюючому пристрої. Підвищена також температура випаровування силанів з 40°C до 140°C з врахуванням різниці їх температур кипіння.

Формально реакція відбувається за наведеною схемою (1), однак утворені при гідролізі зв'язків – Si – Cl силандіоли і вищі похідні, конденсуються не з димерів,



а тримерів:



Зрозуміло, що процес йде не лише з утворенням продуктів лінійної будови. Внаслідок протікання паралельних реакцій формується тривимірна структура наночастинок. При цьому в процесах гідролізу беруть участь не тільки молекули води, утворені при згоранні водню, але й вода, що виділяється в процесі поліконденсації силанолів.

Отримано синтетичний аморфний кремнезем

у вигляді активної добавки Si-50 з більшим розміром частинок і меншою гідрофільністю поверхні. На відміну від голубувато-білого аеросилу, Si-50 – це порошок насиченого білого кольору, не схильний до інтенсивного пилоутворення. Порівняльні технічні характеристики Si-50 та аеросилу наведені у табл.1.

На відміну від тетрахлорсилану SiCl_4 гексахлордисилан, як побічний продукт, містить невелику кількість TiCl_4 , відігнати який через близькість температур кипіння (135°C) важко. Цим пояснюється перевищення вмісту TiO_2 в зразках Si-50 порівняно з аналогічним показником для аеросилу.

Визначення питомої поверхні зразків проведені стандартним методом БЕТ за низькотемпературною адсорбцією азоту [7]. Крім хімічних методів аналізу залучені методи ІЧ-спектроскопії та гравіметрії. ІЧ-спектральні дослідження проведені на спектрофотометрії «Спекорд М-80». Для цього зразки порошоків в стандартних умовах пресували у прямокутні пластини розміром 22×5 мм вагою 10 мг.

II. Результати та обговорення

Як видно з рис.1 в спектрах аеросилу спостерігається інтенсивна смуга поглинання в ділянці $3400\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$ (рис.1, крива 1), яка характеризує різні форми сорбованої води [8].

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики зразків аеросилу та Si-50

Назва показника	Значення	
	аеросил	Si-50
Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	420	45
Насипна густина, г/л	15	50
pH 4% - ної водної суспензії	3,95	3,80
Середній розмір частинок, нм	8,1	60
Вміст SiO_2 , %	99,90	98,50
Вміст TiO_2 , %	0,003	0,80
Вміст $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, %	0,025	0,30
Вміст HCl , %	0,025	0,027
Вміст H_2O ($105^\circ\text{C} \times 3$), %	1,20	0,92
Втрати при прожарюванні ($700^\circ\text{C} \times 1$), %	2,80	0,60
Концентрація груп – OH, мкмоль/м^2	2,50	0,50

Інтенсивність смуги 3750 см^{-1} поглинання вільних силанольних груп на поверхні SiO_2 також висока, однак зростає в міру прогрівання зразка до 450°C (рис.1, крива 2) і стає практично симетричною після 650°C (рис.1, крива 3) низькочастотне плече при цьому майже зникає.

Поверхня зразків Si-50 гідратована менше (рис.1, крива 4), тобто кількість утримуваної води менша навіть у порівнянні з аеросилом, прожареним при 450°C . Концентрація

структурних OH-груп за абсолютною величиною значно нижча, тому більшою буде різниця кількості груп =C-OH віднесеної до 1 м^2 поверхні.

Висновки

Встановлено, що отриманий продукт характеризується значно меншою, в порівнянні з аеросилами, гідрофільністю поверхні та гігроскопічністю.

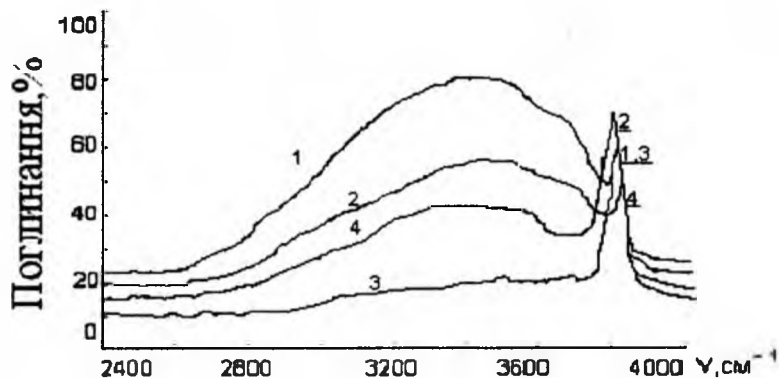


Рис.1. ІЧ-спектри аеросилу з величиною питомої поверхні $S_{\text{пит}} = 420$ мг/г на повітрі (1) після вакуумування за 450°C (2) та 650°C (3) та вихідного продукту Si-50 з величиною питомої поверхні $S_{\text{пит}} = 45$ м²/г (кр.4).

Література

1. Wagner E., Brunner H.// *Angew. Chem.* – 1960. – 72, N 19-20. – S.744-750.
2. Айлер Р.К. *Химия кремнезема.* – М: Мир, 1982. – Ч. 1,2.
3. Чуйко О.О., Горлов Ю.І. *Хімія поверхні кремнезему: Будова поверхні, активні центри, механізми сорбції.* – К.: Наукова думка, 1992.
4. Соболев В.О., Хома М.І., Хабер М.В.// В зб. *Адсорбція і адсорбенти.* – 1975. – №3.
5. Вплив умов одержання на гідрофільність високодисперсного пірогенного кремнезему/ І.Ф. Миронюк, Є.П. Воронін, Є.М. Пахлов, О.О. Чуйко// *Укр. хім. журн.* – 2000. – Т.66, №10-11. – С.81-83.
6. Хабер М.В. *Розробка технологічних процесів одержання аеросилів з хімічно-модифікованою поверхнею* // Дис. д. т. н. – Львів, 1987.
7. ГОСТ 14922 – 77. *Аеросил. Технічні умови.* – М.: Вид. Держстандарт, 1977.
8. Соболев В.О., Тьортих В.А., Чуйко О.О.// *Журнал прикладної спектроскопії.* – 1970. – 13, №4. – С.646 – 650.

Хома М.І. – кандидат технічних наук, професор кафедри органічної і аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Яковина Я.Я. – інженер кафедри органічної і аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Федоришин Н.П. – магістр.

Рецензент

Курта С.А. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.