

Н. Н. КРУГЛИЦКИЙ, В. А. СОБОЛЕВ, А. С. МАКАРОВ,
А. А. ЧУЙКО, В. Ю. ТРЕТИННИК

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ И СТЕПЕНИ
МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА
В СВЯЗИ С ЕГО СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИМИ
СВОЙСТВАМИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 III 1972)

Физико-химические и реологические свойства органокремнеземов, нашедших в последние годы важное практическое применение, во многом определяются как химической природой их поверхности, так и строением хемосорбированных молекул модификатора, что очень важно для понимания реологического поведения таких систем.

В литературе существуют две точки зрения относительно строения поверхности гидратированного кремнезема. Результаты Н—D-обмена максимально гидроксильированной поверхности показывают, что гидроксильные группы расположены у каждого поверхностного атома кремния ⁽¹⁾. Это согласуется с кристаллографическими расчетами силаноловой поверхности ⁽²⁾. Однако результаты исследования хемосорбционных взаимодействий ряда хлорсиланов ⁽³⁾ и триэтиламина ⁽⁴⁾ с поверхностью аэросила свидетельствуют о том, что содержание структурных групп OH соответствует такой схеме поверхности, при которой последние располагаются через один поверхностный атом кремния. Это находится в соответствии с предположениями Штобера ⁽⁵⁾, основанными на учете структурных особенностей SiO₂. Предложенная Штобером схема строения SiO₂ подтверждается исследованием зависимости интегральных коэффициентов поглощения в и.-к. области спектра пленок поверхности эфирпроизводных аэросила от длины углеводородного радикала хемосорбированных *n*-алифатических спиртов.

Сопоставление величины хемосорбции спирта, определенной гравиметрически, и содержания силанольных групп на поверхности аэросила, определенного с применением интегрального коэффициента поглощения в области 3750 см⁻¹ ⁽⁴⁾, подтверждает механизм взаимодействия 1:1. Интегральные интенсивности поглощения в области валентных колебаний углеводородных радикалов хемосорбированных спиртов вычислялись с применением функции Иогансена ⁽⁶⁾. Измерения проводились на и.-к. спектрометре UR-20 при оптимальных условиях ⁽⁷⁾.

Как следует из рис. 1, с увеличением числа метильных групп в молекуле C_nH_{2n+1}OH интегральный коэффициент поглощения линейно возрастает. Однако для высших спиртов (*n* ≥ 5) тангенс угла наклона такой линейной зависимости на порядок меньше аналогичного отношения для спиртов C₁—C₄. По-видимому, это свидетельствует об изменении ориентации хемосорбируемых молекул. Действительно, привитые спирты C₁—C₄ «лежат» на поверхности SiO₂ ⁽⁸⁾, а концевые группы эфирных цепочек привитых спиртов C₅—C₁₀, видимо, попадают в сферу влияния поля соседних гидроксильных групп. За счет сил отталкивания углеводородные радикалы ориентируются к поверхности под некоторым углом, образуя ячейки, в которых все связи промежуточного атома кремния направлены в объем.

Расположенные через один атом кремния гидроксильные группы находятся на расстояниях порядка 6—7 Å друг от друга. В таком случае ориентация хемосорбированных алкоксигрупп «горизонтально» поверхности возможна для спиртов C_1 — C_4 (длина углеводородного радикала бутилового спирта около 7 Å), тогда как с увеличением длины углеводородного радикала такое расположение маловероятно. Высшие спирты ориентируются под углом к поверхности (при этом экранируется часть гидроксильных групп), что и вызывает изменение характера зависимости интегральной

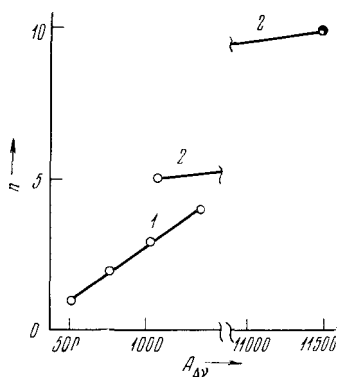


Рис. 1

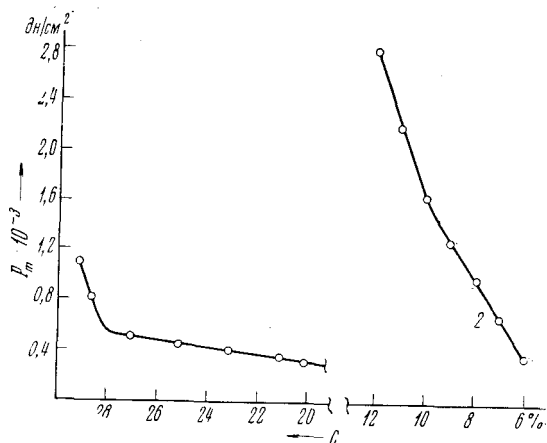


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость интегрального коэффициента поглощения A_v (см/моль на 1 см² поглощающей поверхности) эфирированных аэросила от числа групп CH_2 в углеводородном радикале хемосорбированной молекулы спирта. 1 — для спиртов C_1 — C_4 , 2 — для спиртов C_5 — C_{10}

Рис. 2. Зависимость пластической прочности глицериновых дисперсий аэросила от концентрации дисперсной фазы. 1 — аэросил, 2 — бутасил (степень замещения 82%)

интенсивности поглощения от числа метильных групп в углеводородной цепи хемосорбированных молекул спиртов (рис. 1).

Проведенный нами на приборе Вейлера — Ребиндера структурно-механический анализ (^{9–11}) спиртовых дисперсий гидратированного аэросила (¹²) и аэросила, химически модифицированного при нагревании бутанолом на 58 и 82% (бутасил) хорошо согласуется с предложенным строением поверхности кремнезема (табл. 1).

При загущении алифатических спиртов (бутиловый, амиловый, гексиловый, гептиловый) бутасилом адсорбироваться из раствора на его поверхности молекулы спиртов могут только в образованных алкоксигруппами ячейках. При увеличении степени насыщения активных участков эти молекулы ориентируются под большим углом к поверхности. Таким образом, вокруг каждой частицы кремнезема образуется строго упорядоченный монослой адсорбированных молекул, поверхность которого менее активна по отношению к дисперсионной среде, чем аэросильная. Окруженные такими оболочками частицы в полярной среде образуют системы, обладающие пониженной прочностью пространственного каркаса. Несмотря на увеличение критических концентраций структурообразования, в дисперсиях бутасила наблюдается уменьшение пластической прочности P_m , а также структурно-механических констант, которое будет тем большее, чем выше степень упорядочения образованных при модифицировании ячеек (чем выше степень модифицирования).

Многоатомные спирты (этиленгликоль, глицерин), адсорбируясь в ячейках, ориентируются под углом к поверхности, приближаясь к нормальному по мере упорядочения ячеек. При этом происходит образование

Таблица 1

Структурно-механический анализ гидратированного и модифицированного бутанолом кремнезема в спиртах при критических концентрациях

	Спирт	Содерж. дисперсной фазы, %	Структурно-механические константы					Структурно-механические характеристики			$E_2 \cdot 10^{-3}$, эрг/см ²	Структурно-механический тип
			$E_1 \cdot 10^{-3}$, дн/см ²	$E_2 \cdot 10^{-3}$, дн/см ²	$E \cdot 10^{-3}$, дн/см ²	P_{K1}	$\eta_1 \cdot 10^{-4}$, пз	λ	$P_{K1}/\eta_1 \cdot 10^6$, сек ⁻¹	θ , сек.		
Гидратированный аэросил $\delta = 175$ м ² /г	Амиловый	33	180	160	85	300	11,0	0,53	27,2	129	11,0	V
	Гексилловый	30	320	318	159	700	17,0	0,50	41,2	107	23,6	IV-V
	Гептиловый	28	460	440	226	1280	30,0	0,51	42,6	133	61,0	V
Бутасил (ст. замещ. ОН-гр. 58%)	Амиловый	35	80	55	32	90	8,5	0,59	10,6	221	7,0	V
	Гексилловый	34	320	280	150	630	10,0	0,54	63,0	67	13,3	V
	Гептиловый	30	340	290	156	630	11,0	0,54	57,0	70	14,6	V
Бутасил (ст. замещ. ОН-гр. 82%)	Амиловый	36	46	40	21	75	8,0	0,54	9,4	374	5,9	V
	Гексилловый	35,5	140	130	67	220	9,0	0,52	24,6	134	8,8	V
	Гептиловый	33,5	160	180	85	350	10,0	0,47	35,0	118	10,6	IV
Гидратированный аэросил $\delta = 175$ м ² /г	Этиленгликоль	28,5	5	1	0,8	2	1,0	0,83	20,0	1250	0,45	V
	Глицерин	28	4,5	1	0,8	1,5	0,1	0,81	15,0	125	0,19	V
	Бутасил (ст. замещ. ОН-гр. 58%)	29	15	6	4,5	25	2,0	0,69	12,5	445	1,4	V
Бутасил (ст. замещ. ОН-гр. 82%)	Глицерин	26,5	8	3	2	4	0,8	0,72	5,0	400	0,6	V
	Этиленгликоль	10	85	80	41	280	7,0	0,51	30,0	171	6,8	V
	Глицерин	9,5	180	200	95	550	20,0	0,47	27,5	210	21,4	IV

ассоциатов молекул (пакетов), связанных водородными мостиками. Такой слой содержит полярные ОН-группы спирта не только у поверхности частицы, но и на поверхности монослоя, поэтому возможно образование полислоистой сольватной оболочки. Естественно ожидать, что иммобилизованная поверхность сольватной оболочки приведет к усилению взаимодействия между частицами, а следовательно, к повышению структурно-механических констант и характеристик.

Действительно, из табл. 1 следует, что чем выше степень модифицирования, тем выше модули быстрой (E_1) и медленной (E_2) высокоэластических деформаций, условный статический предел текучести (P_{K1}) и наибольшая пластическая (шведовская) вязкость (η_1). Энергия связи частиц аэросила, модифицированного на 82% (по сравнению с немодифицированным) в глицерине увеличивается в 200—250 раз. Особенно наглядно видно повышение пластической прочности в указанной системе из графиков $P_m = f(C, \%)$ (рис. 2): несмотря на то, что критическая концентрация немодифицированного кремнезема в глицерине составляет 28%, а модифицированного на 82% — всего 9,5%, пластическая прочность последней системы в три раза выше.

Таким образом, исследование зависимости интегральных интенсивностей поглощения эфирпроизводных аэросила от длины углеводородных радикалов хемосорбированных молекул алифатических спиртов предполагает расположение структурных силанолов через один поверхностный атом кремния. Хемосорбированные молекулы высших спиртов ($n \geq 5$) ориентируются к поверхности под углом большим, чем в случае хемосорбции спиртов C_1 — C_4 . Предложенная схема расположения гидроксильных групп через один атом кремния поверхности кремнезема подтверждается исследованием структурно-механических характеристик аэросильных дисперсий в спиртовых средах. Упруго-пластично-вязкие константы системы одноатомный спирт — аэросил уменьшаются с повышением степени химического модифицирования поверхности последнего, а системы многоатомный спирт — аэросил возрастают за счет развития не только поверхностных, но и объемных сольватных слоев.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. П. А. Ребиндеру за ценные указания при обсуждении данной работы.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
10 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Я. Давыдов, Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, ЖФХ, 38, 2047 (1964); А. А. Агзамходжаев, Л. Т. Журавлев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2111. ² Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, М., 1959. ³ С. G. Armistead, J. A. Hosky, Trans. Farad. Soc., 63, 2549 (1967); В. М. Мащенко, А. А. Чуйко, Тез. IX Украинской республиканск. конфер. по физической химии, Киев, 1970, стр. 136. ⁴ В. А. Соболев, В. А. Тертых, А. А. Чуйко, Журн. прикл. спектроскоп., 13, 646, 863 (1970). ⁵ W. Stöber, Koll. Zs., 145, 17 (1956). ⁶ Э. В. Броун, А. В. Иогансен, Оптика и спектроскопия, 18, 610 (1965). ⁷ Э. В. Броун, Журн. прикл. спектроскоп., 6, 676 (1967). ⁸ А. К. Бонечкая, К. Г. Красильников, ДАН, 114, 1257 (1957). ⁹ Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 17, 2, 405 (1955). ¹⁰ П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика — новая область науки, 1958. ¹¹ П. А. Ребиндер, В сборн. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966. ¹² Н. Н. Круглицкий, В. П. Срибная и др., Укр. хим. журн., 11, 1125 (1970).