

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ

УДК 541.183

На правах рукопису

**КИРИЗІЙ ТЕТЯНА ЯКІВНА**

**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
МОДИФІКОВАНОЇ БІЛОЇ САЖІ**

02.00.17 - хімія поверхні

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ - 1996

AB 34.697

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті хімії поверхні НАН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор  
академік НАН України,  
Чуйко Олександр Олександрович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
Тьортих Валентин Анатолійович

кандидат хімічних наук  
старший науковий співробітник  
Тельбіз Герман Михайлович

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00760296 (U)

Провідна організація:

Національний технічний університет (КПІ).

Захист відбудеться "13" *серпня* 1996 р.

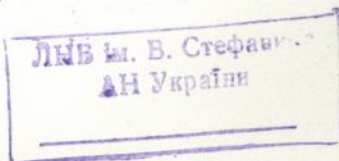
о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.01.73.01  
в Інституті хімії поверхні НАН України  
за адресою: 252022, Київ, проспект Науки, 31

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту  
хімії поверхні НАН України, 252022, Київ, проспект Науки, 31.

Автореферат розіслано "30" *квітня* 1996 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради *Г. Приходько* ПРИХОДЬКО Г.П.



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### Актуальність проблеми.

Біла сажа належить до найважливіших світлих мінеральних наповнювачів, які широко застосовуються при виготовленні гуми, штучних шкір, будівельних матеріалів, в целюлозно-паперовій промисловості тощо. Традиційно білу сажу виробляють шляхом гідролізу кремнекислого натрію. Альтернативною сировиною для її виробництва є кремнефтористі сполуки - відходи переробки апатитів, які являють собою потенційно необмежену сировинну базу. Однак практичне застосування виготовленої із згаданих кремнефторидів білої сажі стримується відсутністю систематичних знань про фізико-хімічні особливості процесу осадження кремнекислоти в таких системах, хімії поверхні матеріалу, одержаного з цієї сировини. Тому розробка фізико-хімічних основ синтезу білих саж з необхідною дисперсністю та відтворюваними властивостями поверхні шляхом гідролізу кремнефтористих похідних є актуальною проблемою.

Мета роботи: синтез, дослідження фізико-хімічних властивостей та розробка методів модифікування аміачної білої сажі, що отримується з кремнемісних відходів виробництва.

### Завдання дослідження:

- вивчити будову та властивості поверхні аміачної білої сажі;
- дослідити вплив на текстурні властивості параметрів процесу одержання аміачних білих саж шляхом гідролізу кремнефтористих сполук;
- розробити способи модифікування білої сажі з метою цілеспрямованої зміни фізико-хімічних властивостей її поверхні;
- вивчити можливості застосування синтезованої білої сажі як наповнювача гуми та для фінішної обробки поверхні матеріалів електронної техніки і легованих сталей.

### Наукова новизна.

- вперше проведено систематичні дослідження властивостей синтезованої з кремнефтормісних відходів білої сажі в порівнянні з іншими аморфними кремнеземами (білою сажею, отриманою з рідкого скла, силікагелем та аеросилом) з залученням методів ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії.

- встановлено, що наявність фтору в аміачних білих сажах змінює властивості поверхні і призводить до зниження підсилюючої активності білої сажі в складі гуми.

- вивчено закономірності зміни дисперсності білої сажі на різних стадіях синтезу в залежності від температури, рН середовища та концентрації вихідних розчинів.

- показано, що однією з причин низької питомої поверхні білої сажі та неоднорідності її гранулометричного складу є наявність колоїдної кремнекислоти (2-5%) в вихідних розчинах. Для вилучення її зі сфери реакції запропоновано поверхнево-активні речовини (ПАР)- флокулянти, які ефективно осаджують колоїдну кремнекислоту в розчині кремнефторидів, що має рН середовища 1-3.

- досліджено вплив структури модифікованих білих саж на можливість підвищувати міцність наповнених нею гум.

- досліджено ефекти флокуляції та пептизації при введенні ПАР різних класів в дану систему, що дозволяє цілеспрямовано регулювати дисперсність, структуру та хімічні властивості поверхні білої сажі.

- запропоновано наукові підходи до створення композицій на основі білих саж для фінішного полірування поверхні напівпровідникових матеріалів та легованих сталей.

Практичне значення наукових розробок.

Результати дисертаційної роботи знайдуть використання в

технології синтезу в умовах безвідходної технології переробки апатитів модифікованої білої сажі з необхідною дисперсністю та відтворюваними властивостями. Одержання білої сажі з відповідними фізико-хімічними властивостями з кремнефторвмісних відходів є вирішенням проблеми забезпеченості гумово-технічної промисловості підсилюючим наповнювачем, а також утилізації відходів виробництва та економії такої дефіцитної сировини як рідке скло та неорганічні кислоти.

Розроблені методи відокремлення колоїдної кремнекислоти в розчинах з рН середовища 1-3 можна використати для вирішення подібних завдань.

Запропонований підхід для створення полірувальних композицій дає можливість застосування аміачної білої сажі для полірування поверхні легованих сталей.

#### Автор захищає:

1. Встановлені закономірності формування структури частинок та хімічних властивостей поверхні білої сажі в залежності від природи вихідних реагентів та флокулянтів.
2. Методи регулювання дисперсності аміачної білої сажі шляхом зміни рН середовища, температури, концентрації вихідних розчинів, а також модифікуванням поверхнево-активними речовинами.
3. Підходи та методи розробки полірувальних композицій для фінішної обробки напівпровідникових матеріалів та легованих сталей на основі вивчених закономірностей впливу хімічної природи поверхні частинок наповнювача на стабільність дисперсій та їхні експлуатаційні характеристики.

Особистий внесок автора. Дисертація є узагальненням досліджень, які виконані авторкою особисто або у співавторстві з колегами по роботі. Авторка безпосередньо провела всі експа-

риментальні вимірювання, що визначають наукову новизну дисертаційної роботи, їх обробку та оформлення наукових праць. Апробація роботи.

Основні положення дисертації доповідалися та були обговорені на республіканських семінарах "Химия поверхности неорганических материалов" (Калуш, 1977) та "Химия поверхности, технология и области практического применения модифицированных твердых тел" (Калуш, 1981); II Республіканській "Конференции по физико-химической механике дисперсных систем и материалов" (Одеса, 1983); I та II Всесоюзній школі-семінарі по хімії поверхні дисперсних твердих тіл (Славське, 1987, 1989); Республіканській конференції по утилізації та переробці промислових відходів (Черкаси, 1991). Публікації.

Основні наукові результати викладено в 3 статтях, тезах 3 доповідей та захищені 6 авторськими свідоцтвами про винахід.

#### Структура та обсяг роботи.

Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків та списку літератури. Роботу викладено на 108 сторінках машинописного тексту, містить 19 <sup>вогн</sup> рисунків, 20 таблиць, список літератури з 134 найменувань та 7 сторінок додатків. Загальний обсяг дисертації 152 сторінки.

Методологія, методи дослідження. Були досліджені фізико-хімічні властивості осаджених дисперсних кремнеземів, зокрема білих саж, що видозмінювалися внаслідок модифікування  $\text{Ca}^{2+}$  та ПАВ, а також при варіюванні параметрів осадження.

В дослідженнях використані метод ІЧ-спектроскопії, термогравиметрії, електронної мікроскопії, адсорбційні методи та хімічний аналіз.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі наведено актуальність теми, мету і завдання дослідження, загальну характеристику роботи, її новизну, практичне значення і наукові положення, що захищаються.

Розділ I містить огляд сучасних уявлень щодо основних принципів будови аморфних дисперсних кремнеземів різних модифікацій. Наведено літературні дані про перебіг формування первісних часток, вторинної структури кремнеземів та вплив на них параметрів процесу утворення осаду. Розглянуто сучасні дослідження, пов'язані з синтезом білої сажі з кремнеземісних відходів переробки апатитів, зокрема аміачної білої сажі, що виробляється з кремнефториду амонію в умовах Вінницького хіткомбінату. Виготовлена з кремнеземісних відходів аміачна біла сажа має низьку підсилюючу активність, тому мало застосовується як наповнювач полімерів. Проведено критичний аналіз теоретичних та експериментальних результатів досліджень механізму підсилення гумових систем наповнювачами, виходячи з нього сформульовані вимоги до активних наповнювачів гумових систем.

В розділі 2 описані об'єкти та методи дослідження.

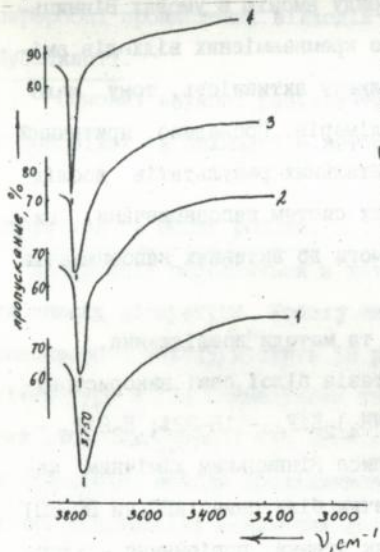
Як вихідні розчини для синтезів білої сажі використовувались суміші кремнефторидів:  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  - 18-22%;  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  - 2-5% та  $\text{SiO}_2$  - 2-3%, які надавалися Вінницьким хімічним заводом (ВХЗ). Досліджувались аміачна біла сажа (АБС, чи БС-30) з питомою поверхнею 30 м<sup>2</sup>/г, як зразки порівняння - хлоркальцієва біла сажа (БС-50), солянокисла біла сажа (БС-120) та ультрасил.

В дослідженнях використані методи ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр "UR-20"), термогравіметрії (дериватограф Q-1500 D),

електронної мікроскопії (ЕМ-3), адсорбційні методи - для вимірів питомої поверхні (інтерферометр ІТФ-10 та хроматограф ЛХМ-8). Хімічні аналізи проводили із застосуванням фотометра ЛМФ-20 та іономеру рН-340.

В розділі 3 викладено результати дослідження особливостей хімічного складу функціональних груп поверхневого шару АБС.

Методом ІЧ-спектроскопії досліджені порошки АБС, білої сажі марки БС-50, аеросилу та силікагелю. Для ідентифікації наявних функціональних груп поверхні наведених зразків ІЧ-спектри було записано в умовах вакуумної термічної обробки. За допомогою одержаних ІЧ-спектрів виявлені особливості поверхневого шару АБС (рис.1). Спектри АБС відрізняються від



спектрів інших зразків кремнеземів помітним поглинанням в області частоти  $3720 \text{ см}^{-1}$  (рис.1 спектр 1). За даними хімічного аналізу відомо, що до

Рис.1. Спектри поглинання зразків після вакуумної обробки при  $600^{\circ}\text{C}$ : АБС (1); БС-50 (2); силікагелю (3); аеросилу (4)

складу АБС входить фтор. Наявність в ІЧ-спектрах АБС смуги поглинання  $3750 \text{ см}^{-1}$ , властивої ізольованим ОН-групам, дає підстави для висновку про відсутність хімічного зв'язку  $\equiv\text{Si-F}$  на поверхні АБС. До того ж утворення хімічного зв'язку потребує енергетичних витрат і фіксується при температурі ви-

ший 200°C, але такий нагрів не застосовується в процесі синтезу АБС. Враховуючи, що осадження АБС відбувається в водному розчині фториду амонію, а останній в таких умовах гідролізує за схемою:  $\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{HF}$ , можна припустити, що це поглинання пов'язане з коливаннями F-H, що утворює координаційні комплекси на поверхні кремнезему.

Відомі дані про властивості координаційно пов'язаного фтору, який виконує екрануючу дію щодо поверхневих атомів Si з ізольованими OH-групами, дозволили нам зробити припущення, що зниження підсилюючих властивостей АБС пов'язане саме з присутністю на II поверхні іонів фтору. З метою зв'язування F-іонів було застосовано обробку кремнегелю сполуками кальцію, що, як ми сподівалися, утворять нерозчинну сполуку  $\text{CaF}_2$ , таким чином, екрануюча дія фторид-іонів буде зменшена.

Отримані зразки вихідної та дефторованої за допомогою  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  білої сажі були досліджені термогравіметричним методом (рис.2а, б). Різниця в зневодненні зразків спостерігається для вихідного зразка АБС в інтервалі температур 200-350°C. Цей процес супроводжується ендотермічним ефектом на кривій ДТГ(1) (рис.2а). В той же час дегідратація та дегідроксилювання дефторованого зразка потребують більших витрат енергії. На кривій ДТГ(2) відповідний ендотермічний ефект реєструється при температурі 350-500°C. Наступне нагрівання викликає дегідроксилювання обох зразків, яке супроводжується рівномірною втратою ваги (рис.2б кр. ТГ-1 та ТГ-2). При цьому нагрів зразків до температури 740°C викликає екзотермічний ефект, який відображається на кривій ДТА(1) (вихідного зразку). За нашим припущенням, він обумовлений структурними перетвореннями у вихідному зразку, пов'язаними із завершенням розпаду приповерхневих фтористих комплексів. Відсутність

подібного ефекту для дефторованого зразку свідчить про те, що фторид-іони зв'язуються в нерозчинну сіль  $\text{CaF}_2$ .

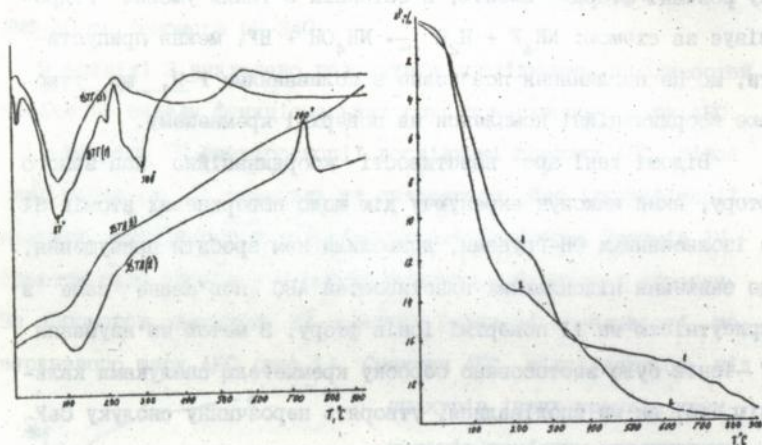


Рис.2. Дериватограми вихідного (1) та дефторованого (2) зразків білої сажи.

Результати випробування підсилюючих властивостей наповнювачів гуми - вихідного та дефторованого зразків АБС, в порівнянні з промисловим зразком (БС-50, табл.1), які мали

Таблиця 1.

Фізико-хімічні властивості гуми,  
що містить дефторовану білу сажу

Найменування наповнювачів	Показники якості гуми			
	$S_{\text{пит.}}$ $\text{м}^2/\text{г}$	Опір розриву, $\text{кг}/\text{см}^2$	Відносне подовження, %	Твердість, умов. од.
Хлоркальцієвий (БС-50)	50	65	515	66
Аміачний (БС-30)	30	51	496	54
Дефторований	30	67	495	56

близькі значення питомої поверхні, дозволили зробити висновки про те, що застосований метод активації поверхні АБС забезпечив підвищення опору розриву гуми на 30%, а інші показники якості (відносне подовження та твердість), пов'язані з низькою дисперсністю АБС та іншими недоліками структури, залишилися незадовільними.

Розділ 4 містить результати дослідження впливу умов синтезу на текстурні характеристики та підсилюючі властивості білої сажі.

Як було встановлено, на початковій стадії утворення осаду питома поверхня  $\text{SiO}_2$  досягає 295–340  $\text{m}^2/\text{g}$  (рис.3). Але з часом в процесі осадження питома поверхня осаду помітно зменшується у зв'язку з ростом частинок, обумовленим поліконденсацією мономерних та олігомерних формувань, а також агрегацією первинних глобул  $\text{SiO}_2$ .

Дослідження хімічного складу вихідного розчину кремнефторидів показало, що поряд з утворенням  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  та  $\text{H}_2\text{SiF}_6$

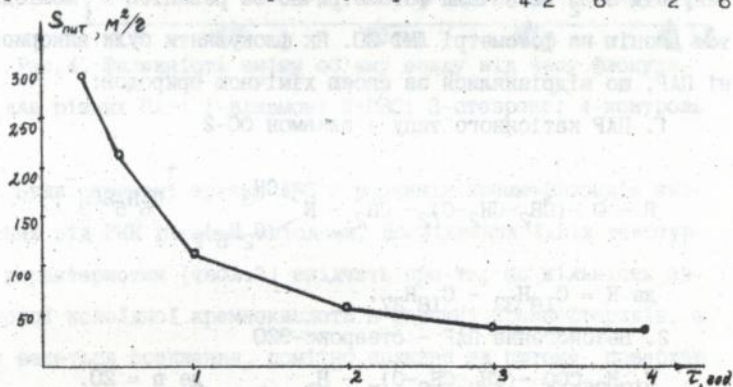
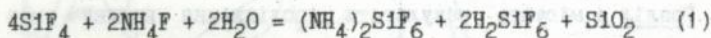


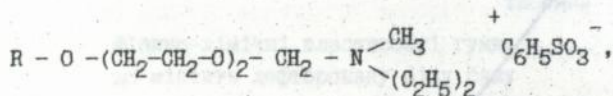
Рис.3. Залежність питомої поверхні кремнегелю від часу протікання реакції в процесі осадження.

відбувається осадження  $\text{SiO}_2$ , який знаходиться в розчині в вигляді золю так званої гідролізаної колоїдної кремнекислоти (ГКК), частинки якої під час утворення осаду виступають центрами осадження. Процеси, що відбуваються при цьому, можна описати такою схемою (I):



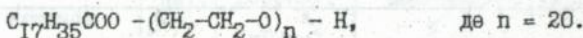
Питання відокремлення ГКК, яка являла собою стійкий золь, оскільки середовище розчину кремнефторидів має  $\text{pH}=1-2$  (як відомо, в цій області  $\text{pH}$  золі кремнекислоти мають максимальну стабільність), ми вирішували різними способами: шляхом відстоювання протягом довгого часу (2 міс.), підбору флокулянтів для швидкого формування якомога щільного осаду та наступної декантації, а також зв'язуванням ГКК за допомогою фториду та біфториду амонію. Ступінь очистки вихідного розчину від  $\text{SiO}_2$  визначали фотометрично за реакцією з молібдатом амонію на фотометрі ЛМФ-20. Як флокулянти були використані ПАР, що відрізнялися за своєю хімічною природою:

1. ПАР катіонного типу - алкамон ОС-2

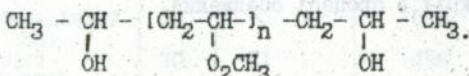


де  $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{C}_{18}\text{H}_{37}$ .

2. Неіоногенна ПАР - стеарокс-920

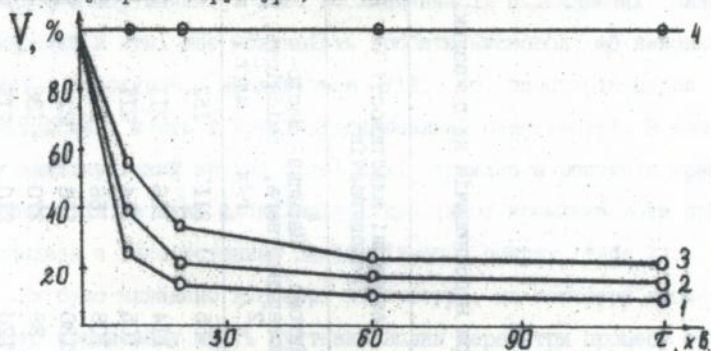


3. Неіоногенний полімер - полівініловий спирт



На рис. 4 наведені дані, отримані для оптимальних концен-

трацій ПАР, що забезпечують максимальну ступінь флокуляції золю кремнієвої кислоти в досліджуваних розчинах. З наведених даних видно, що найбільш ефективним флокулянт є алкамон (І), що швидко осаджує ГКК в вигляді щільного осаду; неіоногенні ПАР (ПВС) (кр.2) мають меншу здатність до коагуляції кремнієвої кислоти і процес флокуляції потребує трохи більшого часу; стеврокс, хоч і забезпечує утворення осаду кремнієвої кислоти (кр.3), є менш ефективним флокулянт у зв'язку з тим, що не має заряджених центрів, як алкамон, та високомолекулярної структури, як ПВС.



Фиг.4. Залежність зміни об'єму осаду від часу флокуляції для різних ПАВ: 1-алкамон; 2-ПВС; 3-стеврокс; 4-контроль

Були отримані зразки АВС з розчинів кремнефторидів звільнених від ГКК різними методами. Дослідження їхніх текстурних характеристик (табл.2) свідчать про те, що кількість залишкової колоїдної кремнієвої кислоти в розчині кремнефторидів, з яких ведеться осадження, помітно впливає на питому поверхню отриманої білої сажі (БС-р, БС-дек, БС-ПВС). Поряд з цим застосований підхід відокремлення ГКК впливає на насипну вагу та масловмісність, пов'язані із структурними особливостями порошків.

Таблиця 2

## Вплив текстури наповнювачів на показники міцності гуми

Найменування зразків	Зали- шок ГКК, %	Текстурні властивості наповнювачів			Якісні показники гуми		
		Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Насипна вага, г/л	Масло- вмістність, мл/г	Опір розриву кгс/см <sup>2</sup>	Залишкове подовження, %	Модуль опору умов.од.
БС-к	2,3	55	211	152	49,5	60	9,3
БС-р	0,08	114	156	211	120,0	19	34,0
БС-дек	1,13	105	154	211	97,0	25	30,2
БС-алк	0,08	108	156	207	110,0	20	30,0
БС-ПВС	0,10	130	158	227	125,0	20	44,5
АБС-30	2,3	38	270	138	42,0	60	11,0
БС-120	-	120	210	215	111,0	58	25,1

Аналіз електронно-мікроскопічних відбитків\* структури синтезованих зразків, а також краєвих наповнювачів, що застосовуються в промисловості (ультрасилу та білої сажі марки БС-120) показав, що структура АБС характеризується полідисперсним складом частинок, які з'єднані в щільні агрегати. За нашим уявленням причиною цього є присутність саме ГКК в вихідних розчинах. Структура зразків, отриманих з розчинів кремнефторидів, звільнених від ГКК, побудована з частинок однорідних за розмірами та відрізняється менш щільною упаковкою в порівнянні з АБС. Дослідження їх підсилюючих властивостей в гумі дає можливість зробити висновок, що наповнювачі з текстурою, аналогічною тій, що спостерігається в ультрасилі, мають і краєві підсилювальні властивості. В нашому випадку такий зразок білої сажі отримано з розчинів кремнефторидів, в яких флокуляція гідролізованої кремнекислоти проводилася з використанням полівинілового спирту (табл.2).

Як було наведено в обзорі літератури, на текстуру дисперсного кремнезему мають суттєвий вплив параметри процесу осадження (концентрація, температура та рН середовища розчинів).

Дослідження залежності текстури білої сажі від концентрації кремнефториду у вихідних розчинах показали, що при осадженні з розчинів 7-15% мас., зразки мають досить близькі значення питомої поверхні від 120 до 140 м<sup>2</sup>/г (рис.5 кр.1; 2), тоді як подальше підвищення кількості кремнефторидів викликає помітне зниження питомої поверхні до 60 м<sup>2</sup>/г (рис. 5а, кр.3). Очевидно, це пов'язане з тим, що збільшення кількості частинок в одиниці об'єму суспензії при зростанні концентрації підвищує ймовірність злипання частинок

\* Ілюстрації наведені в дисертації.

внаслідок зіткнення їх в процесі масопереносу. Через те, що перенесення маси обумовлюється розчинністю кремнезему, на яку впливає температура, подальше дослідження полягало у встановленні закономірностей зміни текстурних характеристик білої сажі в умовах різного температурного режиму синтезу (рис 5б).

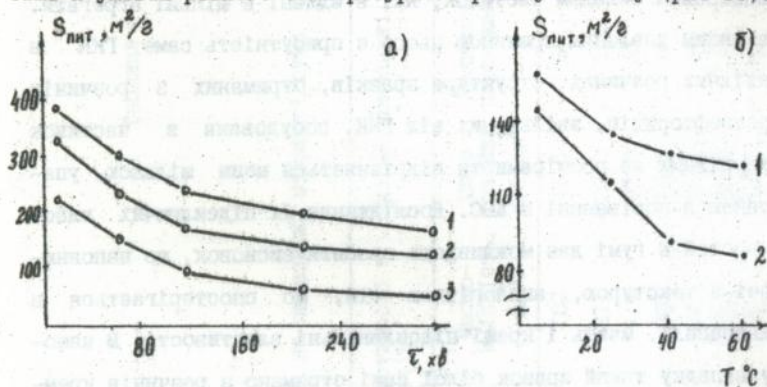


Рис.5. Залежність питомої поверхні білої сажі від параметрів синтезу: а) концентрації вихідних розчинів: 1 - 11%; 2 - 15%; 3 - 20%; б) температури при  $8,5 < \text{pH} < 9,5$  (1);  $\text{pH} > 9,5$  (2).

Як видно з рис. 5б, кр.1 в області  $\text{pH}$  середовища нижче 9,5 підвищення температури розчину кремнефторидів до  $60-70^{\circ}\text{C}$  не викликає помітних змін питомої поверхні порошку кремнезему. Тоді як в області  $\text{pH}$  середовища більше 9,5 (рис.5б, кр.2) спостерігається зниження питомої поверхні у зв'язку з посиленням розчинності кремнезему і, таким чином, підвищенням концентрації  $\text{SiO}_2$  в розчині, що прискорює ріст частинок, і в свою чергу призводить до зменшення питомої поверхні порошку.

Встановлено, що значне зростання розміру частинок  $\text{SiO}_2$  спостерігається на етапі утворення осаду. Для запобігання зростання частинок  $\text{SiO}_2$  на стадії їх утворення було необхід-

но змінити заряд чи створити нерозчинний шар на поверхні частинок. Для цього в вихідні розчини кремнефторидів добавляли модифікатори-ПАР: етилсилікат натрію  $[C_2H_5-O-Si-O-Na]$  (спиртовий розчин), метилкремнефторид амонію  $[(NH_4)_2SiF_6 \cdot CH_3]$  та алкмон. При застосуванні адсорбційного модифікування ПАР були отримані зразки кремнезему з розвинутою питомою поверхнею (табл.3). Слід зазначити, що спостерігався 1 проти-

Таблиця 3

Текстура АВС, модифікованої поверхнево-активними речовинами

Найменування ПАР	Кіль- кість ПАР, %	Текстурні параметри білої сажі			
		$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	Насипна вага, г/л	Маслоем- ність, мл/г	$V_{\text{в}}, \text{см}^3/\text{г}$
ІКЖ-ІО	0,5	108	230	160	0,17
	0,8	120	214	164	0,23
	1,3	150	208	176	0,28
	1,7	157	207	182	0,69
	3,0	118	240	180	0,85
Алкмон-ОС-2	0,1	120	230	192	0,21
	0,4	240	207	207	0,38
	0,7	180	235	201	0,52
	1,3	134	242	205	0,72
	2,4	205	195	203	1,31
МКФА	0,3	187	205	177	0,17
	0,7	258	165	220	0,37
	1,0	202	161	208	0,30
	1,7	164	170	201	0,80
	2,7	202	180	205	1,36

лежний ефект - зниження питомої поверхні порошку після підвищення концентрації ПАР. Очевидно, при введенні певної кількості ПАР, навколо частинок  $\text{SiO}_2$  утворюється екрануючий моношар з поверхнево-активних молекул, що запобігає агрегації кремнезему, і при цьому питома поверхня АБС зростає. Збільшення ж кількості ПАР призводить до зворотного ефекту: навколо частинок  $\text{SiO}_2$  формується більша кількість шарів з молекул ПАР, що обумовлює перезарядку частинок і їх агрегацію, що в свою чергу приводить до зменшення питомої поверхні зразків. Подальше збільшення кількості ПАР в реакційному об'ємі викликає пептизацію осаду, внаслідок часткового руйнування агрегатів, тому отримані зразки мають великий об'єм пор, тобто зберігається їх пориста структура (табл.3).

Отримані дані про властивості АБС та закономірності впливу на її текстурні характеристики параметрів синтезу і модифікування ПАР дозволили синтезувати зразки з розвинутою питомою поверхнею і оптимальними текстурними характеристиками, також дозволили провести дослідження по вивченню можливостей застосування аміачної білої сажі замість відомих дисперсних кремнеземів в техніці хіміко-механічного полірування поверхні.

Розділ 5 містить аналіз вимог до абразивних компонентів полірувальних композицій, умов їх застосування та переваг дисперсних кремнеземів в цих системах. При розробці полірувальних композицій виникають дві проблеми: вибір хімічної складової відповідно до властивостей оброблюваного матеріалу та зберігання властивостей абразиву в складі полірувальної суміші. Справа в тому, що до хімічно-активних речовин в полірувальних композиціях відносяться кислоти, луги, солі та інші реагенти, розчинені в воді. Відомо, що вони викликають

гелеутворення чи зростання розмірів частинок з утворенням осаду в водних суспензіях дисперсного кремнезему.

Отже, дослідження полягали в пошуку умов агрегативної стабілізації сумішей, що вміщують дисперсний кремнезем, суспензований в водних розчинах речовин, викликаючих гелеутворення. Одним з шляхів стабілізації суспензій є застосування ПАР. Встановлено, що введення КПАР (алкілбензилдіметіламоній хлориду) в інтервалі концентрацій 0,01-0,15% запобігає агрегації кремнезему. Ймовірно, що приєднання цієї довголанцюгової молекули відбувається шляхом утворення водневих зв'язків з функціональними групами поверхні кремнеземних частинок. Для наших зразків стабільність композиції була обмежена 6-8 годинами (табл.4). Заміна вихідних кремнеземів

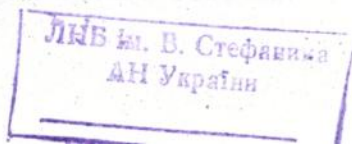
Таблиця 4.

Вплив складу композицій на їхню хімічну та агрегативну стабільність

Найменування компонентів	Кількість компонентів, мас %					Час збереження хімічної та агрегативної стійкості, діб
	ВДК*	CrO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	АБДМ	
Карбокси-веросил	15	20	40	-	-	0,02
-- " --	7	30	-	10	-	0,05
-- " --	20	15	35	-	-	0,01
-- " --	20	6	8	-	0,04	2,2
Титан-веросил**	7	8	10	-	-	30 і більше

\*ВДК-високодисперсний кремнезем

\*\*Титанаверосил, з вмістом TiO<sub>2</sub> 5%



хімічно модифікованими має надавати більшу стійкість композиції. Для вибору модифікованого кремнезему необхідно врахування характеру дисперсійного середовища. З цією метою були досліджені седиментаційні властивості модельних систем на основі хімічно модифікованих дисперсних кремнеземів, суспензованих у воді, з рН від 2 до 10. Були досліджені дисперсні кремнеземи таких модифікацій, як гліколяаеросил (АДЕГ), аміноаеросил (АЕА), карбоксиаеросил (КОА), титанааеросил (ТАС) та вихідний аеросил (А-300). З отриманих даних (рис.6) випливає, що АДЕГ і ТАС є універсальними порошками, як такі, що

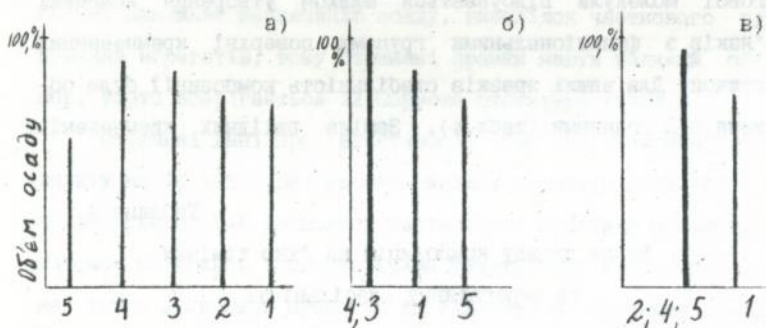


Рис.6. Діаграма розподілу твердої фази в водних суспензіях з різним рН середовища: а) рН - 6; б) рН - 2; в) рН - 10 ряду дисперсних кремнеземів: 1-А-300; 2-АЕА; 3-КОА; 4-АДЕГ; 5-ТАС.

стабільні в широкому інтервалі рН (рис.6а,б,в). Суспензія, до складу якої входить АЕА, характеризується відсутністю агрегативної стійкості в лужному середовищі (рис.6в). Завдяки високій концентрації  $\text{OH}^-$  іонів як каталізаторів полімеризації, прискорюються реакції поліконденсації на поверхні частинок кремнезему і дисперсія за 2 години перетворюється на гель. Спостерігається седиментаційна стійкість суспензій на основі КОА, але вона обмежена інтервалом рН середовища від 1 до 6.

Виходячи з отриманих результатів, розроблено композицію для полірування напівпровідникового матеріалу класу А<sup>2</sup>В<sup>6</sup>, де заміна КОА на ТАС спричинила збільшення хімічної та агрегативної стійкості в'ятеро (табл.4 ).

Досліджені властивості дисперсних кремнеземів, модифікованих гліколем, були взяті до уваги при розробці композицій на основі білої сажі. Білу сажу, модифіковану етиленгліколем, випробували у складі композиції для полірування титанової сталі. Розроблена суміш за ефективністю може замінити відповідні композиції на основі оксиду хрому і має перевагу як менш токсична.

#### Основні висновки та результати

1. Досліджено будову та властивості поверхні аміачної білої сажі. Встановлено, що поверхня аміачної білої сажі гідратована і містить різні форми води, ізольовані ОН-групи і сполуки фтору, координаційно зв'язані з атомами кремнію, що несуть ізольовані гідроксильні групи.
2. Встановлено, що присутність на поверхні аміачної білої сажі фтору знижує її підсилюючу активність в гумі. Застосування дефторованої білої сажі підвищує характеристики міцності гуми. Шляхом ефективного дефторування є обробка аміачної білої сажі сполуками кальцію.
3. Показано методом електронної мікроскопії, що структура аміачної білої сажі на відміну від білих саж, що мають високі підсилюючі властивості, побудована з частинок полідисперсного складу, які з'єднані в щільні агрегати; це є однією з причин її низької підсилюючої активності.
4. Встановлено, що низька питома поверхня аміачної білої сажі

обумовлена агрегацією частинок  $\text{SiO}_2$  на стадії формування в розчині. Росту первинних частинок кремнезему під час синтезу сприяє присутність суспензії гідролізої колоїдної кремнекислоти в вихідному розчині кремнефторидів. В зв'язку з цим досліджено різні методи відокремлення вихідних розчинів від суспензії  $\text{SiO}_2$  шляхом флокуляції за допомогою поверхнево-активних речовин (катиоактивних та неіоногенних) та зв'язування біфторидом амонію. Крім того визначено, що текстура синтезованої білої сажі залежить від способу відокремлення гідролізої колоїдної кремнекислоти та її концентрації.

5. На основі аналізу встановлених особливостей впливу концентрації, температури та рН середовища реакційної суміші при синтезі білої сажі запропоновані оптимальні параметри процесу осадження: рН - 9,0-9,5, температура реагентів - 30-40°C, концентрація розчину кремнефторидів не більша за 15%.
6. Розроблено методи цілеспрямованого регулювання дисперсності, структури та хімічних властивостей поверхні білої сажі за допомогою поверхнево-активних речовин різних класів.
7. Досліджено можливість агрегативної та хімічної стабілізації систем високодисперсний кремнезем-вода шляхом модифікування поверхні кремнезему відповідно властивостям дисперсійного середовища.

Таким чином проведені дослідження дозволили запропонувати підхід до цілеспрямованого регулювання дисперсності, структури та хімічних властивостей поверхні аміачної білої сажі в умовах використання працюючої технологічної схеми виробництва, що збільшило сферу застосування продукту як наповнювача гум та суспензій для полірування поверхні сталей.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Чуйко А.А., Киризий Т.Я., Белецкий И.П. Влияние поверхностно-активных веществ на коагуляцию кремниевой кислоты. // Докл. АН УССР, сер. Б. - 1989. - №1. - С. 54-57.
2. Киризий Т.Я., Белецкий И.П. Изучение влияния условий осаждения на удельную поверхность белой сажи. // Хим. технология, - 1990. - №4. - С. 76-79.
3. Киризий Т.Я., Белецкий И.П. Влияние условий осаждения на удельную поверхность белой сажи. // Хим. промышленность, - 1992. - №3. - С. 175-179.
4. Шейнфайн Р.Ю., Каниболоцкий В.А., Антонова Т.Я. О перспективах улучшения качества белой сажи, получаемой из отходов производства простого суперфосфата. // Республиканский семинар "Химия поверхности неорганических материалов: Тез. докладов. - Калуж. - 1977.
5. Огенко В.М., Киризий Т.Я., Губа Г.Я. Изучение влияния химии поверхности кремнеземистых компонентов на коллоидную стабильность полировальных составов. // II Республиканская конференция по физико-химической механике дисперсных систем и материалов (Одесса): Тез. докладов. - Киев: Наукова думка, 1983. - С. 72.
6. Киризий Т.Я., Губа Г.Я., Артемов А.С. Изучение влияния химии поверхности дисперсных кремнеземов на физико-химические свойства полировальных композиций. // Тез. докладов школы-семинара по химии поверхности дисперсных твердых тел. Славско, 1989. - С. 72.
7. Способ получения белой сажи. В.А. Каниболоцкий, А.А. Чуйко, В.В. Павлов, Т.Я. Антонова, О.П. Стась, Т.В. Вовк, Л.М. Гаврилюк, В.М. Белов, Т.С. Пелешева - а.с. СССР, № 715462, МКИ С 01В 33/18, БИ №6, 1980.

8. Способ фильтрования кремнеземсодержащих суспензий. В.А. Ка-  
ниболоцкий, А.А. Чуйко, Р.Ю. Шейнфайн, Т.Я. Антонова, О.П.  
Стась, В.В. Павлов, Р.М. Кретив, Т.В. Вовк - а.с. № 983045,  
МКИ С 01В 33/18, БИ № 47, 1982.

9. Способ ускорения фильтрации кремнеземсодержащих суспензий.  
А.А. Чуйко, Т.Я. Антонова, О.П. Стась и др. - а.с. № II6I520,  
МКИ С 01В 33/14, БИ № 23, 1985.

10. Способ очистки растворов кремниевой кислоты. А.А. Чуйко,  
Т.Я. Антонова, О.П. Стась и др. - а.с. № II62752, МКИ С 01В  
33/14, БИ №23, 1985.

11. Состав для полирования полупроводниковых материалов. А.А.  
Чуйко, В.М. Огенько, Т.Я. Киризий и др. - а.с. № II6I529, МКИ  
С 09С I/02, БИ №22, 1985.

12. Состав для химико-механического полирования. А.А. Чуйко,  
В.М. Огенько, Г.Я. Губа, Т.Я. Киризий, В.В. Павлов, Ю.Г. Го-  
рячковский, И.З. Давыдов. - а.с. № I230I80, МКИ С 01С I/02,  
БИ № I, 1986.

T.Ya. Kirisii The Synthesis and Investigation of Some  
Properties of Modified Silica Powders (Belych Saj).

Thesis of Cand. Sci. degree in Chemistry ( speciality:  
02.00.17 - Surface Chemistry).

Institute of Surface Chemistry of National Academy of  
Sciences of Ukraine, Kyiv, 1996.

6 scientific papers and 6 invention certificates are  
defended.

The specific synthesis details of Ammonium Amorphous  
Silica (AAS), which precipitates from aqueous ammonious  
silicofluoride solutions in wastes have been investigated.

It is stated that AAS surface is contaminated with

fluirines and that the AAS consists of great particles forming solidety agregates. The technological procedures suitable for surface modification of AAS by  $Ca^{+2}$  cations or by surface active materials that makes it possible to use the product as a filler for rubbers were developed. This materials were shown to be good for polishing of semiconductor and steel surfaces as well.

Киризий Т.Я. Синтез и исследование свойств модифицированной белой сажи.

Диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук по специальности: 02.00.17 - химия поверхности, Институт химии поверхности Национальной Академии Наук Украины, Киев, 1996.

Защищается 6 научных работ и 6 авторских свидетельств, которые содержат исследования особенностей синтеза и физико-химических свойств аммиачной белой сажи (АБС), осаждаемой из кремнефтористых соединений - отходов переработки апатитового сырья. Установлено, что АБС содержит на поверхности фториды, а ее структура образована плотными агрегатами частиц полидисперсного состава. Предложены способы корректировки свойств аммиачной белой сажи путем изменения параметров синтеза, а также модифицирования соединениями  $Ca^{2+}$  и поверхностно-активными веществами. Показана возможность применения аммиачной белой сажи в качестве усиливающего наполнителя резин и в составах для финишного полирования поверхности полупроводниковых материалов и легированных сталей.

Ключові слова: біла сажа, кремнефтористі відходи, осадження, інфрачервоні спектри, термогравиметрія, хімічний аналіз, питома поверхня, текстура, підсилюючі властивості, стабільна суспензія.

Підп. до друку 17.04.96      Формат 60×84<sup>1/16</sup>. Папір  
друку: № 1      Друк офсетний. Умовн. друк. арк. 10  
Умовн. фарбо-відб. 10      Облік-вид. арк. 10  
Тираж 100      Зам. № 6-1538.

---

Фірма «ВІПОЛ».  
252151, Київ, вул. Волинська, 60.

446874

AB 34691

**AB 34.691**