

## СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ОСНОВЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

И. Н. Казакова

*Учреждение образования «Белорусский государственный  
технологический университет», г. Минск*

Научный руководитель И. М. Терещенко, канд. техн. наук, доцент

В промышленности белую сажу применяют как наполнитель при производстве светлых и темных резин. Основным преимуществом белой сажи является придание высокого сопротивления скольжению в композициях для зимних шин, с их помощью обеспечивается высокая эластичность при низкой температуре сцепления со скользкой дорогой, низкие потери при качении и т. д. Благодаря активности белой сажи прочность изделий на основе синтетического каучука повысилась практически в 10 раз, а из натурального – почти в 2 раза.

Одним из способов модификации свойств полимерных материалов является введение в них веществ – наполнителей, которые, равномерно распределяясь в объеме композиции, обеспечивают улучшение физико-механических и технологических свойств полимеров, помимо простого эффекта разбавления, что, как правило, влечет снижение стоимости материалов.

Особое место среди наполнителей полимеров занимают тонкодисперсные материалы с диаметром частиц менее 50 нм, поскольку благодаря их использованию многие из полимерных материалов, например, синтетические каучуки, нашли широкое применение.

Основным усиливающим светлым наполнителем, широко применяемым в производстве резинотехнических изделий, и в особенности автомобильных шин, является нанодисперсный диоксид кремния. При этом, в зависимости от способа получения, различают пирогенный (аэросил) и осажденный (белая сажа) диоксид кремния. Первый из них получают пиролизом органических соединений кремния по сложной технологии, предусматривающей использование дорогостоящего оборудования. Белую сажу, как правило, получают методами осаждения сильными кислотами из силикатов щелочных металлов.

Ведущие мировые производители осажденного диоксида кремния Evonik, Degussa и Rhodia используют для его производства метод периодического сернокислотного осаждения  $\text{SiO}_2$  из раствора силиката натрия.

Целью настоящей работы является оптимизация технологических параметров процесса производства осажденного диоксида кремния (ОДК) на основе отечественного сырья, улучшение качества получаемого продукта.

Белая сажа представляет собой диоксид кремния, который получается осаждением из раствора силиката натрия (жидкого стекла) кислотой (соляной в Российской Федерации и серной за рубежом), с последующей фильтрацией, промывкой и сушкой. Химическая формула –  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Белая сажа – тонкодисперсная гидратированная двуокись кремния, содержащая 85–95 %  $\text{SiO}_2$ , а также примеси оксидов железа, алюминия, магния и натрия. Важными характеристиками белой сажи является удельная поверхность частиц, их структура, количество и размер пор.

На основе предварительно проведенного анализа способов получения ОДК выбран периодический способ сернокислотного осаждения  $\text{SiO}_2$  из промышленно получаемого жидкого стекла – растворимого силиката натрия.

Выбранный способ включает следующие стадии: осаждение диоксида кремния в ходе следующей реакции:  $H_2SO_4 + Na_2O \cdot mSiO_2 + nH_2O = Na_2SO_4 + mSiO_2(n + 1) H_2O$ ; фильтрация полученного раствора; промывка осадка; его диспергирование; сушка и измельчение продукта.

Проведенными исследованиями показано, что стадию осаждения целесообразно проводить исходя из сильно разбавленных растворов исходных реагентов в несколько этапов, включающих:

- 1) получение водного базового раствора с  $pH < 4$ .
- 2) одновременное введение силиката и подкисляющего реагента при постоянном значении  $pH$ , при нагреве до определенной температуры и перемешивании.
- 3) увеличение значения  $pH$  до 7–10.
- 4) вновь одновременное введение силиката и подкисляющего реагента при сохранении принятого значения  $pH$ .
- 5) снижение значения  $pH$  (менее 6).

Для быстрого достижения гомогенности реакционной смеси, а также поддержания требуемых значений  $pH$  необходимо интенсивное перемешивание содержимого реактора с частотой не менее  $400 \text{ мин}^{-1}$ .

Установлено, что конечные свойства белой сажи, такие как удельная поверхность частиц, сорбционный объем, плотность могут регулироваться за счет варьирования концентрации реагентов, скорости их подачи в реактор, температуры на каждой стадии синтеза, интенсивности перемешивания, значений  $pH$  и др.

Следует также отметить высокую вязкость отфильтрованного субстрата, и, как следствие, необходимость стадии его разжижения без дополнительного введения воды, поскольку при этом возрастают затраты на последующую стадию – обезвоживание осадка, для чего используются как химические, так и механические способы.

В настоящей работе рассмотрено влияние одного из воздействующих факторов на качество конечного продукта, а именно температуры синтеза в период формирования зародышей (этап 2 синтеза).

На начальных стадиях разработки технологического процесса она составляла  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , а затем было опробовано ее снижение до  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  при сохранении неизменными значениями остальных параметров осаждения.

На рис. 1 и таблице представлены изотермы адсорбции азота для полученных образцов, а также значения удельной поверхности и сорбционного объема.

Полученные значения удельной поверхности соответствуют средним размерам частиц  $SiO_2$  – 12,7 для первого образца и 10,0 нм – для второго.

Чем выше площадь поверхности наполнителя, тем больше степень упрочнения полимера.

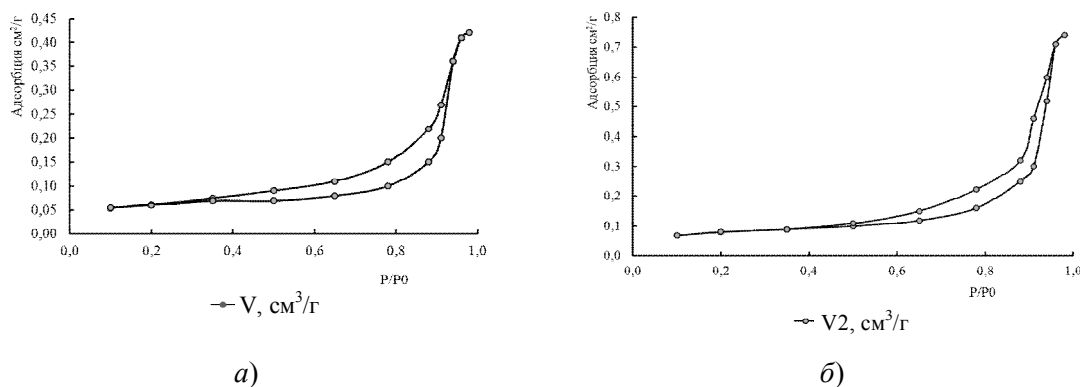


Рис. 1. Изотермы адсорбции БС: а –  $S_{уд} = 214 \text{ см}^2/\text{г}$ ; б –  $S_{уд} = 260 \text{ см}^2/\text{г}$

## Значения основных характеристик полученных образцов

Свойство	Образец	
	<i>a</i>	<i>б</i>
Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	214,0	260,0
Сорбционный объем, см <sup>3</sup> /г. При P/P <sub>0</sub> = 0,98	0,42	0,72

Как известно, дисперсность частиц SiO<sub>2</sub> определяет его упрочняющую способность в случае использования в качестве наполнителя в составах полимерных композиций, прежде всего каучуков. Например, развитие производства современных автомобильных шин идет по пути замещения технического углерода (традиционный усиливающий наполнитель) на ОДК. При этом удастся снизить сопротивление качению, а значит – и расход топлива, улучшить сцепление с мокрым дорожным полотном при сохранении уровня износостойкости.

Высокое значение сорбционного объема (0,72 см<sup>3</sup>/г у образца *б*) свидетельствует о доминации микропор в структуре частиц, в то время как для второго образца характерна мезо- и даже макропористость.

Объяснять полученную закономерность следует следующим образом: на рассматриваемой стадии синтеза диоксида кремния происходит образование зародышей. При высокой температуре раствора (что соответствует повышенной растворимости осаждаемого вещества), образуется относительно небольшое количество центров (зародышей), на которых впоследствии осаждается выделяющийся из раствора нанокремнезем. Поскольку количество зародышей ограничено, то размер формирующихся частиц SiO<sub>2</sub> возрастает. Наоборот, пониженная температура синтеза на этой стадии приводит к увеличению количества зародышей, что эквивалентно снижению диаметра частиц конечного продукта.

## Литература

1. Осажденный диоксид кремния и способ его получения : пат. RU2087417 : МПК C01B 33/193, C08K 3/00, C08L 101/00 / Ивонник Шевалье, Эвелин Прат ; заявл. 29.09.94 ; опубл. 20.08.97.
2. Синтез и характеристика нанодисперсного кремнезема, получаемого периодическим кислотным способом / И. М. Терещенко [и др.] // Нефтехимия–2018 : материалы метод. науч.-техн. конф., 27–30 нояб. 2018 г. – Минск : БГТУ, 2018. – Ч. 2. – С. 83–86.
3. Шабанова Н. А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – М. : Академкнига, 2004. – 208 с.