

Andrzej KRYSZTAFKIEWICZ*, Bożena RAGER*, Marek MAIK*

WPLYW MODYFIKACJI POWIERZCHNI NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE KRZEMIONKI STRĄCANEJ

Otrzymano krzemionki o charakterze hydrofobowym. W tym celu modyfikowano powierzchnię krzemionki uwodnionej za pomocą silanowych i tytanianowych związków proadhezyjnych. Zbadano podstawowe właściwości fizykochemiczne modyfikowanych krzemionek. Przedstawiono metody oceny stopnia modyfikacji powierzchni krzemionki, przede wszystkim na podstawie zmiany jej hydrofobowości oraz różnic w wartościach stopnia kondensacji powierzchniowych grup silanolowych.

1. WSTĘP

Krzemionki strącane należą do cennych napelnaczy plasto- i elastomerów. Wprowadzenie ich do układu z polimerem przyczynia się do wyraźnej poprawy parametrów wytrzymałościowych układu krzemionka-polimer. Krzemionki strącane znajdują ponadto zastosowanie jako nośniki leków i preparatów do zwalczania szkodników, wypełniacze farb i lakierów, środki regulujące sypkość ciał stałych, środki zagęszczające i tiksotropowe, dodatki do past do zębów itp.

Grupy silanolowe obecne na powierzchni krzemionek wpływają korzystnie na ich oddziaływanie z polimerami. Ich obecność powoduje jednak wzrost hydrofilności powierzchni, i to skutek jej zwilżania, a w następstwie sorpcję wody (Krysztąfkiewicz 1980). Ponadto, grupy silanolowe nadają powierzchni krzemionek charakter kwasowy ze względu na możliwość odszczepienia protonu ($-\text{Si}-\text{O}^- + \text{H}^+$) (Krysztąfkiewicz 1979).

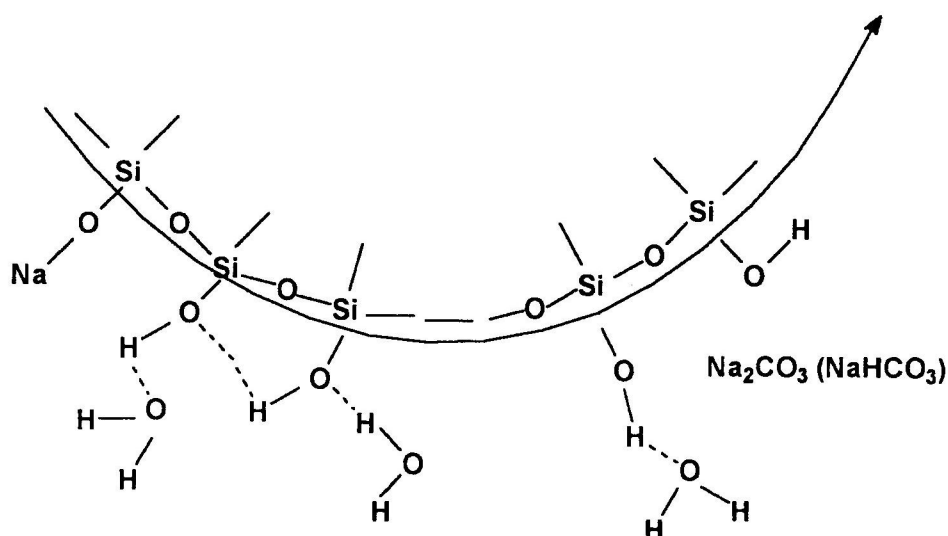
Duża różnorodność przebiegu reakcji na powierzchni krzemionki umożliwia zmianę właściwości powierzchni na drodze podstawienia nowych ugrupowań atomów. Na podobnych reakcjach opiera się proces modyfikacji krzemionek za pomocą różnych czynników modyfikujących (zwanymi związkami proadhezyjnymi, sprzęgającymi lub promotorami adhezji – w języku angielskim *coupling agents*). Przez wybór odpowiednich

związków wielofunkcyjnych, zawierających nie tylko grupy zdolne do reakcji z powierzchnią krzemionki, ale także grupy o powinowactwie chemicznym do polimeru, można korygować wzmacnianie polimerów przez napelniacze. W pracy (Krysztąfkiewicz 1989) opisano wiele sposobów modyfikacji powierzchni krzemionek.

* Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, 60-965 Poznań.

Sposób realizacji jest ściśle uzależniony od typu związku chemicznego użytego do modyfikacji.

Poniżej przedstawiono budowę powierzchni zewnętrznej krzemionki wytrącanej z roztworu metakrzemianu sodowego dwutlenkiem węgla.



Modyfikacja jest procesem złożonym, zależnym od wielu parametrów. Istotne znaczenie ma rodzaj rozpuszczalnika i substancji modyfikującej, jej ilość w roztworze, pH środowiska, czas modyfikacji oraz dodatki katalizujące przebieg procesu modyfikacji.

Optymalny promotor adhezji dla układów napelniacz krzemionkowy-polimer powinien wiązać nie tylko napelniacz, ale także polimery (wiązane przez grupy funkcyjne elastomeru) (Królikowski 1973).

Do grupy związków proadhezyjnych (*coupling agents*) zaliczamy silanowe, tytaniczne, boranowe, cyrkonianowe, hafnianowe czynniki proadhezyjne zawierające ugrupowania alkoksylowe (Krysztąkiewicz 1989).

Podstawowym zadaniem podjętych badań było uzyskanie krzemionek o hydrofobowym charakterze, i właściwościach umożliwiających ich zastosowanie jako napelniaczy plasto- i elastomerów. W tym celu poddawano je modyfikacji powierzchniowej za pomocą aminowych i merkaptanowych silanowych związków proadhezyjnych oraz za pomocą tytanianu izostearoilu.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Materiały

Do badań użyto krzemionki strącanej otrzymywanej według własnej metody (Krysztąkiewicz 1987). W pierwszym stadium procesu strącania do reaktora

zawierającego roztwór metakrzemianu sodowego dodawano odpowiednią ilość rozpuszczonego w wodzie koagulanta, intensywnie mieszając. W drugim stadium do reaktora wypełnionego roztworem ogrzanym do temperatury 85 °C wprowadzano gazowy dwutlenek węgla. Zawiesinę krzemionki po saturacji zobojętniano w roztworze rozcieńczonym kwasem solnym do wartości pH 4–6. Krzemionkę po przemyciu filtrowano i suszono.

Do modyfikacji powierzchni krzemionki zastosowano następujące związki proadhezyjne:

– z grupy silanowych związków proadhezyjnych (firmy Union Carbide):

A-189 γ -merkaptopropylotrimetoksylan $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$

A-1893 β -merkaptotrietylotrimetoksylan $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{SH}$

A-1100 γ -aminopropylotrimetoksylan $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

A-1120 N- β -(aminoetylo)- γ -aminopropylotrimetoksylan
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$

A-174 γ -metakryloksypropylotrimetoksylan $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$

A-187 γ -glicydoksypropylotrimetoksylan $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

– z grupy tytanianowych związków proadhezyjnych (firmy Kenrich Petrochemicals):

trimetyloizostearoilu tytanian (I) $(\text{CH}_3\text{O})_3-\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$

trietyloizostearoilu tytanian (II) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3-\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$

triizopropylizostearoilu tytanian (III) $(i-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3-\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$

KR TTS izopropylotriizostearoilu tytanian $(i-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3-\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$

KR 33CS izopropylotrimetakrylotytanian $(i-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3-\text{Ti}[\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_3$

2. Metodyka badań

Powierzchnię właściwą oznaczano metodą chromatograficzną (Paryjczak 1975). Adsorbowaną ilość azotu ze względu na większą jego symetryczność obliczano z piku desorpcyjnego. Gęstość nasypową i usadową oznaczano wolumetrem elektromagnetycznym WE-5.

Dla pełniejszej charakterystyki badanych napełniaczy oznaczano chłonności wody, ftalanu dibutylo oraz oleju parafinowego. Punkt końcowy oznaczanej chłonności wody ustalano wówczas, gdy nadmiar jednej kropli wody powoduje wyraźne upłynięcie tworzącej się pasty, w wypadku zaś chłonności ftalanu i oleju – gdy nadmiar jednej kropli tych związków zmienia gwałtownie konsystencję pasty, która przywiera do płytki szklanej.

Modyfikację powierzchni krzemionki strącanej prowadzono w mieszarce własnej konstrukcji (Dornka 1982) i według własnej metody (Krysztafkiewicz 1983). Do modyfikacji przygotowano roztwory tytanianowych związków proadhezyjnych w czterochlorku węgla, a roztwory silanowych związków proadhezyjnych w mieszaninie woda–metanol (4:1). Sporządzono roztwory zawierające 0,5–3,0 cz. wag. tych związków w odpowiednich rozpuszczalnikach w przeliczeniu na 100 cz. wag. modyfikowanej krzemionki. Ilość roztworów związków modyfikujących w odpowiednich rozpuszczalnikach była zawsze tak dobrana, aby w mieszarce następowało wyłącznie równomierne zwilżenie powierzchni krzemionki. Po cyklu mieszania rozpuszczalnik usuwano przez

odparowanie, a zmodyfikowaną krzemionkę suszono w temperaturze 110 °C w suszarce.

Oceny stopnia modyfikacji powierzchni krzemionki dokonywano różnymi metodami. Wykorzystano w tym celu zmiany właściwości fizykochemicznych krzemionek, spowodowane przebiegiem reakcji kondensacji powierzchniowych grup silanolowych z grupami alkoksylowymi lub po hydrolizie hydroksylowymi cząsteczkami związków proadhezyjnych. Najbardziej miarodajne i dające porównywalne wyniki, spośród wielu zastosowanych metod, okazały się następujące oceny modyfikacji:

– określenie stopnia hydrofobizacji na podstawie wielkości ciepła zwilżania powierzchni krzemionki wodą i benzenem

– oznaczenie stopnia kondensacji powierzchniowych grup silanolowych metodą spektroskopii IR

– obserwacja aglomeratów i agregatów cząstek krzemionki w mikroskopie elektronowym.

Ciepło zwilżania powierzchni krzemionek (niemodyfikowanej i modyfikowanych) wodą (H_i^W) i benzenem (H_i^B) oznaczano metodą kalorymetryczną. W tej metodzie ampułki wypełniano odpowiednią krzemionką, następnie odgazowywano pod próżnią przez 6 h w temperaturze 110 °C i dopiero prowadzono pomiar ciepła zwilżania (Zielenkiewicz 1966). Kalorymetr typu KRM umożliwia wykonanie oznaczeń efektów cieplnych metodą dynamiczną w warunkach zbliżonych do adyabatycznych. Wyliczano również względne ciepła zwilżania powierzchni h_i^W i h_i^B odniesione do wielkości powierzchni właściwej krzemionki.

Stopień hydrofobizacji obliczano ze wzoru:

$$N = \frac{(H_i^B)_m - (H_i^B)_n}{(H_i^B)_m} \cdot 100\% \quad (1)$$

w którym:

$(H_i^B)_m$ – ciepło zwilżania benzenem powierzchni krzemionki modyfikowanej,

$(H_i^B)_n$ – ciepło zwilżania benzenem powierzchni krzemionki niemodyfikowanej.

Powierzchniowe grupy silanolowe oznaczono w bliskiej podczerwieni, w pasmie 7326 cm⁻¹. W tym celu stosowano zawiesiny krzemionek w czterochlorku węgla, w którym krzemionki wysoko zdyspergowane tworzą przezroczyste żele. Ustalono maksymalne ilości zawieszonych cząstek krzemionki w CCl₄, przy których występuje najwolniejsze opadanie tych cząstek (Krysztańkiewicz 1988). Widma NIR rejestrowano dla krzemionek przed i po modyfikacji za pomocą spektrofotometru UV-Visible-NIR Beckman Acta (Krysztańkiewicz 1988). Stopień kondensacji wyliczano ze wzoru:

$$K = (H - h)/H \cdot 100\%,$$

w którym:

H – wysokość (lub powierzchnia) piksu krzemionki niemodyfikowanej (w cm lub cm²),

h – wysokość (lub powierzchnia) piksu krzemionki po modyfikacji (w cm lub cm²).

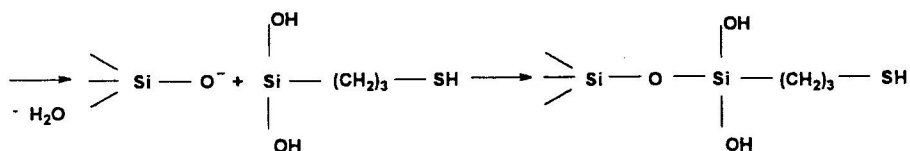
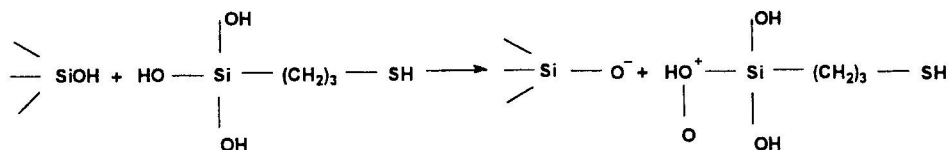
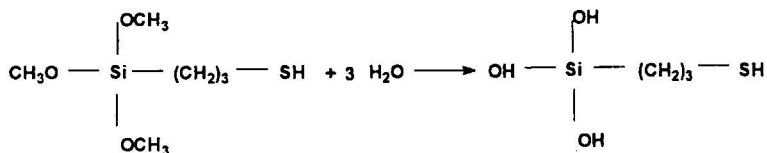
Stopień kondensacji powierzchniowych grup silanowych krzemionek w reakcji ze związkami proadhezyjnymi wyliczano więc jako wielkość względną, odniesioną zawsze do wysokości (powierzchni) pików wyznaczonych dla krzemionek niemodyfikowanych (wzorcowych).

Badania metodą mikroskopii elektronowej mogą również służyć do interpretacji wpływu modyfikacji powierzchniowej krzemionki na jej własności powierzchniowe. Obserwowano krzemionki pośrednią metodą jednostopniowej repliki (Krysztalkiewicz 1981) w mikroskopie elektronowym JEM 7A (produkcji japońskiej).

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

W tabeli 1. zestawiono właściwości fizykochemiczne krzemionki strącanej stosowanej w badaniach nad modyfikacją.

Ponieważ wartości temperatury wrzenia stosowanych związków proadhezyjnych są wysokie (w granicach 200–280 °C), do modyfikacji powierzchniowej napelniały stosowano organiczne lub wodne roztwory tych związków, a następnie rozpuszczalnik odparowano. Z uwagi na procesy starzeniowe roztworów modyfikujących, przygotowywano je bezpośrednio przed realizacją procesu modyfikacji. Za najodpowiedniejsze rozpuszczalniki silanów uznano metanol, wodę oraz mieszaninę metanolu i wody. Woda jest niezbędna do hydrolizy grup alkoksydowych w cząsteczce silanu. Tytaniumy ze względu na ich rozkład w wodzie (rozkładają się z utworzeniem TiO_2) przed modyfikacją rozpuszczano w czterochlorku węgla. W trakcie modyfikacji następuje substytucja silanowych czynników proadhezyjnych z grupami silanowymi powierzchni krzemionki wg mechanizmu podstawienia elektrofilowego protonu (S_E) (Krysztalkiewicz 1989). Mechanizm ten uwzględnia udział centrów tej powierzchni.



Metoda pomiaru ciepła zwilżania powierzchni krzemionki wodą lub benzenem w kalorymetrze różnicowym pozwala ocenić modyfikację powierzchni napelniaaczy – zwiększenie lub zmniejszenie odpowiednio hydrofilności lub hydrofobowości.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne krzemionki strącanej
Physico-chemical properties of precipitated silica

Parametry fizykochemiczne	Krzemionka strącana
Wygląd	biały proszek
Struktura	amorficzna
pH dyspersji wodnej	6,5
Ciężar właściwy, g/dm ³	2,12
Gęstość nasypowa, g/dm ³	80
Gęstość usadowa, g/dm ³	190
Chłonność wody, g/100g	550
Chłonność ftalanu dibutyłu, g/100g	850
Chłonność oleju parafinowego, g/100g	1200
Stopień białości, %	98,5
Powierzchnia właściwa, m ² /g	140
Wielkość cząstek, nm	15–20

W tabeli 2. przedstawiono wyniki badań nad ciepłem zwilżania wodą i benzenem powierzchni niemodyfikowanej i modyfikowanych krzemionek strącanych.

Tabela 2. Ciepła zwilżania wodą (H_i^W) i benzenem (H_i^B) powierzchni krzemionek niemodyfikowanych i modyfikowanych silanowymi i tytanianowymi związkami proadhezyjnymi
Compilation of the heats of immersion in water (H_i^W) and in benzene (H_i^B) for unmodified and modified with silane and titanate coupling agents

Typ związku proadhezyjnego	Ilość cz. wag.	H_i^W J/g	H_i^B J/g	h_i^W J/m ²	h_i^B J/m ²	Stopień hydrofobizacji N, %
1	2	3	4	5	6	7
Krzemionka niemodyfikowana	–	25,5	26,0	0,18	0,19	–
Merkaptosilan A-189	1	21,9	29,3	0,16	0,21	11,3
	2	19,2	31,7	0,14	0,23	18,0
	3	16,8	35,1	0,12	0,25	25,9
Merkaptosilan A-1893	2	20,0	31,1	0,14	0,22	16,4
Aminosilan A-1100	1	26,6	28,1	0,19	0,20	7,5
	2	28,8	30,4	0,21	0,22	14,5
	3	30,2	34,0	0,22	0,24	23,5
Aminosilan A-1120	2	27,9	34,7	0,20	0,25	25,0
Metakryloksysilan A-174	1	21,5	30,2	0,15	0,22	13,9
	2	19,0	32,0	0,14	0,23	18,8
	3	16,6	36,3	0,12	0,26	28,4
Glicydoksysilan A-187	2	18,9	32,4	0,13	0,23	19,8
Tytanian KRTTS	1	20,7	30,6	0,15	0,22	15,0
	2	18,7	32,8	0,13	0,23	20,7
	3	16,1	37,4	0,12	0,27	30,5

1	2	3	4	5	6	7
Tytanian I	2	19,3	31,1	0,14	0,22	16,4
Tytanian II	2	19,5	31,3	0,14	0,22	16,9
Tytanian III	2	19,2	31,3	0,14	0,22	16,9
Tytanian KR 33CS	1	20,9	30,0	0,15	0,21	13,3
	2	19,1	32,2	0,14	0,23	19,3
	3	16,6	36,8	0,12	0,26	29,3

Ciepło zwilżania wodą H_i^W napełniaczy traktowanych merkaptosilanami, metakryloksysilanem, glicydoksysilanem oraz wszystkimi typami tytanianów, zmniejsza się proporcjonalnie ze wzrostem ilości dodanych związków proadhezyjnych. Podczas modyfikacji powierzchni krzemionek aminosilanami obserwuje się powolny wzrost wartości H_i^W w zależności od ilości silanu. Ciepło zwilżania natomiast benzenem H_i^B powierzchni tych napełniaczy, modyfikowanych wszystkimi typami związków proadhezyjnych, odpowiednio wzrasta w zależności od ilości tych związków. Obserwowany wzrost ciepła zwilżania benzenem powierzchni krzemionek po modyfikacji świadczy o hydrofobizacji ich powierzchni. Najwyższy stopień hydrofobizacji osiągnięto dla krzemionek modyfikowanych tytanianami KR TTS i KR 33CS, nieco niższy po modyfikacji 3 cz.wag. aminosilanu i metakryloksysilanu. Pomiar ciepła zwilżania powierzchni krzemionek wodą i benzenem okazał się metodą przydatną do oceny ich hydrofobowości. Wyliczone stopnie hydrofobizacji informują o postępie modyfikacji. Na podstawie wielkości hydrofobizacji nie można jednak wyprowadzić wniosków dotyczących charakteru adsorpcji stosowanych substancji, czy przebiega ona poprzez reakcje chemiczne, czy też tworzą się tylko ugrupowania adhezyjne o charakterze fizycznym. Na podstawie pomiarów ciepła zwilżania i obliczeń stopni hydrofobizacji nie można więc ustalić mechanizmu reakcji modyfikacji powierzchni krzemionki, a w dalszej konsekwencji wyjaśnić roli, jaką napełniacz modyfikowany odgrywa w mieszaninie polimerowej. Z tych względów opracowano metodę oceny stopnia modyfikacji powierzchni krzemionki opartą na pomiarze ilości związanych na tych powierzchniach grup silanolowych.

W tabeli 3. zestawiono obliczone stopnie kondensacji powierzchniowych grup silanolowych krzemionek po modyfikacji silanowymi i tytanianowymi związkami proadhezyjnymi.

Jak wynika z przedstawionych danych, stopień kondensacji powierzchniowych grup silanolowych szybko wzrasta w wyniku modyfikacji silanami w ilości do 3 cz.wag. modyfikatora/100 cz.wag. krzemionki. W przypadku krzemionek modyfikowanych tytanianami stopień kondensacji jest niższy. Przy niewielkich zawartościach silanów i tytanianów obserwuje się znaczny wzrost stopnia kondensacji powierzchniowych grup silanolowych, w miarę natomiast zwiększania procentowej zawartości silanów i tytanianów, stopień kondensacji wzrasta znacznie wolniej.

Opracowanie sposobu oznaczania stopnia kondensacji powierzchniowych grup silanolowych na powierzchni krzemionki po modyfikacji przyczyniło się do poznania ilościowego przebiegu modyfikacji tych powierzchni. Dzięki tej metodzie można dokonać wyboru odpowiedniego środka proadhezyjnego dla danego rodzaju krzemionki, śledzić kinetykę procesu modyfikacji, a także poznać mechanizm reakcji kondensacji grup silanolowych w obecności katalizatora (Krysztalkiewicz 1990).

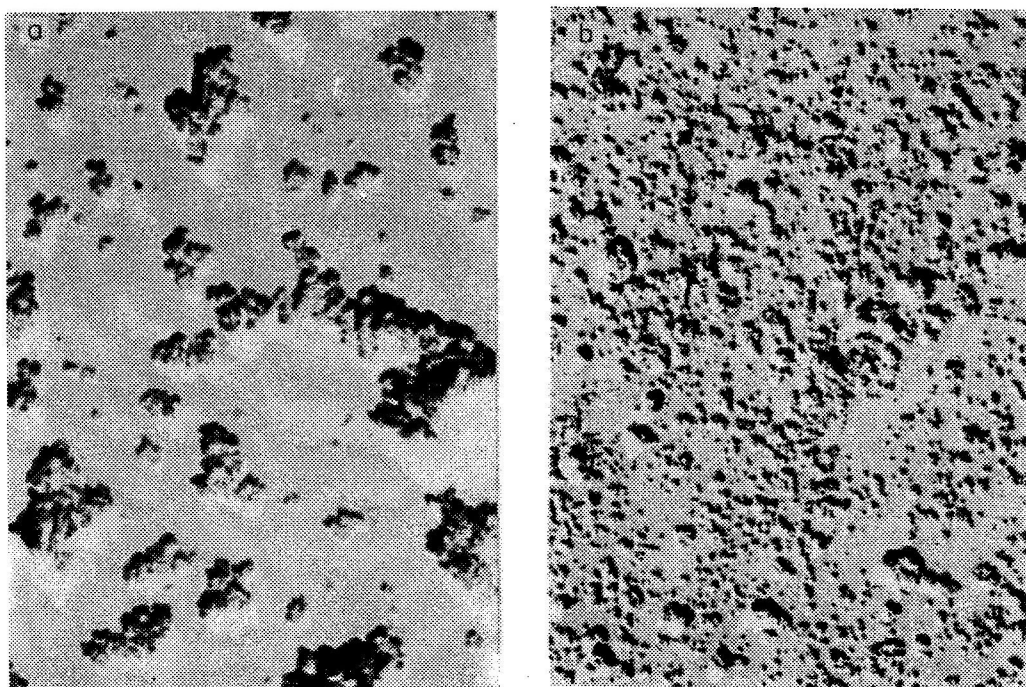
Tabela 3. Stopnie kondensacji grup silanowych na powierzchni krzemionki niemodyfikowanej i modyfikowanej
Condensation degree of silanols groups on the surface of unmodified and modified silicas

Rodzaj związku modyfikującego	Ilość cz. wag.	Metoda geometryczna		Metoda planimetryczna	
		Powierzchnia piku cm^2	Stopień kondensacji %	Powierzchnia piku cm^2	Stopień kondensacji %
Krzemionka niemodyfikowana	–	8,40	–	7,70	–
A-189	1	7,12	15,23	6,45	15,88
	2	6,74	19,76	6,10	20,78
	3	6,09	27,50	5,66	26,49
A-174	1	6,95	17,26	6,30	18,18
	2	6,13	27,02	5,63	26,88
	3	5,66	32,62	5,11	33,64
KR TTS	1	7,52	10,48	6,96	9,61
	2	7,01	16,55	6,50	15,58
	3	6,38	24,05	5,92	23,11
KR 33CS	1	7,40	11,90	6,80	11,69
	2	7,05	16,07	6,48	15,84
	3	6,50	22,62	6,03	21,68

Badania metodą mikroskopii elektronowej mogą również służyć do interpretacji wpływu modyfikacji powierzchniowej napelnaczy na ich własności powierzchniowe. Modyfikacja powierzchni krzemionki zarówno silanowymi, jak i tytanianowymi związkami proadhezyjnymi w zasadniczy sposób zmienia morfologię i aglomerację cząstek. Na zdjęciach mikroskopowych można wyraźnie dostrzec zmniejszanie się rozmiaru agregatów i aglomeratów cząstek w obecności np. merkaptosilanu A-189. W razie użycia do modyfikacji ok. 5 cz.wag. merkaptosilanu pojawiają się nawet pojedyncze, tzw. pierwotne, cząstki krzemionki. Efekty te prawdopodobnie związane są ze zmianą właściwości hydrofilowych powierzchni krzemionki na hydrofobowe lub częściowo hydrofobowe w zależności od ilości dodawanego silanowego związku proadhezyjnego. Zwiększenie stopnia kondensacji powierzchniowych grup silanowych powoduje w konsekwencji zmniejszenie liczby tych grup. Odległości między nimi zwiększają się, a tym samym osłabieniu ulegają wiązania wodorowe między poszczególnymi grupami silanowymi. Następuje więc rozsypywanie się agregatów i aglomeratów, co prowadzi do ujednorodnienia cząstek krzemionki i ma duże znaczenie podczas stosowania ich jako napelnaczy plasto- i elastomerów.

Na rysunku 1. przedstawiono zdjęcia krzemionki strącanej niemodyfikowanej i modyfikowanej γ -merkaptopropylotrimetoksylanem.

Badania metodą mikroskopii elektronowej są udokumentowaniem pozytywnego wpływu modyfikacji na rozpad aglomeratów i agregatów cząstek krzemionki. Mogą one służyć pośrednio do jakościowej oceny stopnia modyfikacji. Modyfikacja krzemionki prowadzi do zasadniczych zmian charakteru chemicznego ich powierzchni, w małym stopniu natomiast wpływa na zmiany podstawowych właściwości fizykochemicznych (powierzchnia właściwa, gęstość nasypowa itp.). Zaadsorbowane na powierzchni



Rys. 1. Zdjęcie mikroskopowelektronowe krzemionki strącanej (powiększenie 10 tys. razy),
a) krzemionka niemodyfikowana, b) krzemionka modyfikowana 3 cz. wag. silanem A-189
Electron-microscope photograph of precipitated silica (magnification x 10.000)
a) unmodified silica, b) modified silica with 3 w/w of A-189 silane

krzemionki związki proadhezyjne powodują hydrofobizację powierzchni. Powierzchnia krzemionki zyskuje charakter organofilny, tzn. wzrasta jej powinowactwo chemiczne do grup organicznych polimerów.

4. WNIOSKI KOŃCOWE

1. Modyfikacja powierzchni krzemionki strącanej zapewnia wzrost jej aktywności. Zastosowanie zarówno silanowych, jak i tytanianowych związków proadhezyjnych prowadzi do wzrostu powinowactwa chemicznego do polimeru, a przede wszystkim do zmiany charakteru hydrofilowego na hydrofobowy.

2. Modyfikację powierzchni krzemionki prowadzi się w urządzeniu zapewniającym minimalne zużycie roztworu środka modyfikującego, tj. zarówno rozpuszczalnika, jak i samego związku proadhezyjnego; modyfikacja odbywa się bowiem przez powierzchniowe zwilżanie krzemionki.

3. Modyfikacja za pomocą silanowych i tytanianowych związków proadhezyjnych przebiega jako reakcja substytucji tych związków na grupach silanolowych powierzchni krzemionki wg mechanizmu podstawienia elektrofilowego protonu (SE)

4. Wydajność modyfikacji można z dużą dokładnością ocenić następującymi metodami przez:

a) pomiar w bliskiej podczerwieni zmian intensywności pasm grup silanolowych związanych z powierzchnią krzemionki,

b) pomiar ciepła zwilżania powierzchni modyfikowanych krzemionek określającego stopień hydrofobizacji tych powierzchni,

c) badania metodą mikroskopii elektronowej, pozwalające na interpretację wpływu modyfikacji krzemionki na aglomerację ich cząstek.

LITERATURA

- DOMKA L., KRYSZTAŃKIEWICZ A., KRYSZTAŃKIEWICZ W. (1982), *Urządzenie do powierzchniowej modyfikacji materiałów proszkowych*, Pat. PRL 119 358.
- KRÓLIKOWSKI W. (1973), *Fizykochemiczne zagadnienia powierzchni rozdziału włókien i polimerów w tworzywach wzmocnionych*, Polimery, 18, s. 442.
- KRYSZTAŃKIEWICZ A., MAIK M., DOMKA L. (1979), *Metody oznaczania grup silanolowych na powierzchni krzemionki*, Chemik, 32, s.326.
- KRYSZTAŃKIEWICZ A., MAIK M., DOMKA L. (1980), *Przegląd metod otrzymywania napelniaczy krzemionkowych dla przetwórstwa polimerów*, Chemik, 33, s. 164.
- KRYSZTAŃKIEWICZ A., DOMKA L., WIECZOREK W. (1981), *Zastosowanie mikroskopii elektronowej w badaniach napelniaczy krzemionkowych*, Polimery, 26, s. 175.
- KRYSZTAŃKIEWICZ A., DOMKA L., MARCINIEC B. (1983), *Sposób modyfikacji powierzchniowej materiałów proszkowych*, Pat. PRL 115 671.
- KRYSZTAŃKIEWICZ A., (1987), *Roztwory metakrzemianu sodowego z odpadowych krzemionek po fluorowych jako substraty do otrzymywania napelniaczy o wysokim stopniu dyspersji*, Chemia Stosowana, 31, s. 127.
- KRYSZTAŃKIEWICZ A., RAGER B. (1988), *NIR-studies of the surface modification in silica fillers*, Colloid Polymer Sci., 266, s. 485.
- KRYSZTAŃKIEWICZ A., (1989), *Czynniki wiążące w układzie napelniacz-polimer*, Chemia Stosowana, 33, s. 561.
- KRYSZTAŃKIEWICZ A., (1990), *Aktywne, wysoko zdyspergowane napelniacze krzemionkowe i krzemianowe z odpadowej krzemionki po fluorowej*, Poznań, Wyd. Politechniki Poznańskiej.
- PARYJCZAK T. (1975), *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, Warszawa, PWN.
- ZIELENKIEWICZ W., KUREK T. (1966), *Oznaczanie ciepła zwilżania powierzchni proszkowych*, Przemysł Chemiczny, 45, s. 247.

Krysztańkiewicz A., Rager B., Maik M., (1994), Influence of surface modification on physicochemical properties of precipitated silica, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 28, 177–186 (Polish text)

Hydrophobic silicas are obtained. In this purpose the surface of the precipitated silica was modified with silane and titanate coupling agents. The physicochemical properties of the modified silicas were determined. The most important parameters to be measured are changes in their hydrophobicity and differences in condensation degree of surface silanol groups.