

UNTERSUCHUNG UND BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTS VON FEINDISPERSEN KIESELSÄUREN

*P. Marik-Korda, K. Eröss-Kiss and H. Strauss**

*VEB CHEMISCHE FABRIK FÄHRBRÜCKE, DDR; TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BUDAPEST, 1521 BUDAPEST, UNGARN

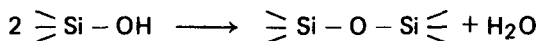
(Eingegangen am 29. September, 1983)

The aim of the present work was to develop a rapid method for moisture determination in silicic acid used in rubber industry as a reinforcer and ingredient. Water is bound in silicic acid by chemical and adsorption forces. The changes in the nature of the bond under different conditions were studied by infrared spectroscopy.

The amount of the physically bound water was determined by direct thermometry (DIE). The method is based on the phenomenon that the heat of reaction between the Karl Fischer reagent and water is great, and that in an adiabatic calorimeter under appropriate conditions the temperature change is proportional to the water content of the samples.

Naßgefällte feindisperse Kieselsäuren und Silikate enthalten durch die Herstellung bedingt eine bestimmte Menge Feuchtigkeit in Form von Wasser.

Dieses Wasser besteht aus anhaftender Feuchtigkeit (physikalisch adsorbiertes Wasser) und chemisch gebundenem Wasser, welches sich beim Erhitzen aus den an der Oberfläche der Kieselsäureteilchen befindlichen Silanolgruppen bildet:



Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Kieselsäuren und Silikaten ist von großer Bedeutung. Einmal dient die Kenntnis des Feuchtigkeitsgehaltes zur Charakterisierung dieser Substanzen, zum anderen lassen sich die anwendungstechnischen Eigenschaften und Verhalten abschätzen.

Feindisperse Kieselsäuren und Silikate finden vor allen Dingen als Verstärkerfüllstoffe in der Gummiindustrie zur Herstellung von Sohlen, Gummiartikeln u.ä.m. breite Anwendung [1].

Beim Verarbeiten der Füllstoffe ergeben erhöhte Feuchtigkeitsgehalte unzulässig hohe Mischungs- und Vulkanisationsporosität. Feuchte Materialien neigen auch zu einem stärkeren Haften an den Mischwalzen und Kneterschneefeln. In den resultierenden Mischungen wird eine schlechtere Dispersion der Füllstoffe festgestellt. Je schlechter die Dispersion der Füllstoffe ist, um so geringer sind die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate. Bei höheren Mischungstemperaturen kann das Verdampfen von Wasser mit einem Verdampfen von Mischungsbestandteilen (z.B. Diäthylenglykol) verbunden sein.

Auf der anderen Seite soll aber von der Herstellung her eine übermäßige Trocknung der Füllstoffe nicht erfolgen, da wiederum bei zu geringer Feuchtigkeit sich die Einarbeitbarkeit verschlechtert und sich der Vulkanisationsablauf ändert. Kieselsäuren mit besonders feiner Teilchenverteilung werden zur Mattierung von Lacken verwendet. Hohe Feuchtigkeiten bedingen eine Reagglomeration des Materials, was wiederum zu einer schlechteren Dispergierung führt mit unzulänglichen Lackoberflächen.

Folglich werden aus diesen Erfahrungen heraus diese Kieselsäuren und Metallsilikate auf einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt eingestellt. Übereinstimmend mit dem Entwurf für den ISO-Standard 45 N 4485, der einen Trocknungsverlust bei 105° von 4.0 bis 8.0% zuläßt, werden von den meisten Herstellern von naßgefällten Kieselsäuren und Silikaten in ihren Firmenschriften und Prospekten diese technischen Forderungen bestätigt.

Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes erfolgt im allgemeinen gravimetrisch, nach der Trockenschrankmethode, wobei sich allerdings die Angaben über die Trockenzeit unterscheiden.

Beim Aufheizen einer Probe auf 105° und dem anschließenden Trocknen entweicht das physikalisch adsorbierte Wasser zum größten Teil. Restmengen von Wasser werden, bedingt durch Porosität und innerer Oberfläche, nicht ausgetrieben. Erst bei Erhöhung der Temperatur wird weiteres physikalisch adsorbiertes Wasser entfernt. Parallel dazu werden aber bereits Silanolgruppen abgebaut unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Siloxangruppen.

Thermoanalytische Untersuchungen an gefällten Kieselsäuren [2] geben bei Temperaturen von 100 bis 130° ausgeprägte endotherme Minima über einen Temperaturbereich von 20 bis 260°, verursacht durch Abgabe von physikalisch adsorbierten Wasser und beginnender Abspaltung von Wasser aus den Silanolgruppen. Ein weiterer deutlicher Abbau der Silanolgruppen wird bis etwa 650° beobachtet. Letzte Reste an gebundenem Wasser werden bei Temperaturen bis 1000–1100° entfernt.

Untersuchungen von Young [3] ergaben, daß die Entfernung von Feuchtigkeit bis 250° im allgemeinen reversibel ist. Das trifft auch auf abgebaute Silanolgruppen zu. Dieses Verhalten der gefällten Kieselsäuren und Silikate hat praktische Bedeutung, da die Gleichgewichtseinstellung der Feuchtigkeit von der atmosphärischen relativen Luftfeuchtigkeit abhängt. Daher kann sich der Feuchtigkeitsgehalt bei Transport und Lagerung ändern.

Die Wassermoleküle sind in mehreren Schichten an die Silanolgruppen der Kieselsäure gebunden. Der Wassergehalt kann 40% erreichen. Die Wasseraufnahme hängt von der spezifischen Oberfläche, der Oberflächendichte der Silanolgruppen und den relativen Feuchtigkeitsgehalt der Luft ab. Veränderungen gehen schnell vor sich: z.B. verursacht eine Erhöhung des relativen Feuchtigkeitsgehalts um 10% innerhalb einiger Stunden eine 2–3% -ige Erhöhung des Wassergehalts der Probe. Deshalb ist zur Bestimmung des Wassergehalts eine Schnellmethode erforderlich.

Das Verhältnis von Wasser- zu Silanolgehalt wurde von Noll und Mitarb. durch Karl-Fischer-Titration bestimmt [4]. Verschiedene Autoren beobachteten, daß die Reaktion zwischen Karl-Fischer-Lösung und Wasser stark exotherm ist [5]. Diese Erschei-

nung wurde auch zur Bestimmung des Wassergehaltes fester Substanzen herangezogen [6]. Die sog. Invers-DIE-Methode wurde in erster Linie aus Gründen der Chemikalien- und Zeitersparnis ausgearbeitet [7]. Die ungarischen thermometrischen Analysenapparate beruhen auf dem Prinzip der Direktinjektionsenthalpimetrie (DIE) [8].

Experimenteller Teil

Probe: SiO₂, Handelsbezeichnung Suprasil, von VEB Chemische Fabrik Fährbrücke
 Spezifische Oberfläche 150 m²/g
 Teilchendurchmesser 20–30 nm
 auf die Trockensubstanz bezogener SiO₂-Gehalt 95–96% Glühverlust 7–10%

Je mehrere g Suprasil wurden in Atmosphären verschiedenen Feuchtigkeitsgehalts (30, 70 und 100%) 18 Stunden gelagert, um Proben mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt zu erhalten. Von jeder dieser Proben sowie von einer lufttrockenen Probe wurden je 2 g in gleicher Schichtdicke im Bereich von 100 bis 250° bei sich jeweils um 25° unterscheidenden, also bei insgesamt 7 verschiedenen Temperaturen 2 Stunden getrocknet bzw. 5 Stunden bei 1000° gegläht.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Es wurde versucht, aus den Intensitätsänderungen der Hydroxylvalenzschwingungsbanden auf die zeitliche Veränderung der Hydroxylgruppenkonzentration der in Atmosphären mit verschiedenen relativen Feuchtigkeitsgehalten gelagerten und danach wärmebehandelten Suprasilproben zu schließen.

Die OH-Gruppen der Proben liegen teils als Silanolgruppen, teils in dem adsorptiv gebundenen Wasser vor. Bei beiden Typen von OH-Gruppen sind zwei Arten mit verschiedener Bindungsstärke zu unterscheiden (Abb. 1) [9].

Nach McDonald und Young [3, 10, 11] tritt die Hydroxylschwingungsbande der freien Silanolgruppe (wenn davon wenige vorliegen, Abb. 1, A) bei 3750 cm⁻¹ auf. Im Falle einer größeren Silanolgruppenkonzentration (Abb. 1, B) bilden sich intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus, wodurch sich die OH-Valenzschwingungsbande nach kleineren Wellenzahlen hin verschiebt.

Im Falle höherer Silanolgruppenkonzentrationen und bei Anwesenheit von Wassermolekülen auf der Oberfläche bildet der Wasserstoff der Silanolgruppe zum Sauerstoff des Wassers und eines der Wasserstoffatome des Wassers zum Sauerstoffatom der Silanolgruppe Wasserstoffbrückenbindungen aus. Infolgedessen vermindern sich sowohl die Frequenzen der Valenzschwingungen des Wassers als auch die der Silanolgruppe. Die im C-Abschnitt der Abb. 1 mit einem einfachen Pfeil gekennzeichnete OH-Valenzschwingung tritt bei der von uns untersuchten Suprasilprobe bei 3480 cm⁻¹, die mit einem Doppelpfeil gekennzeichnete bei 3200 cm⁻¹ auf.

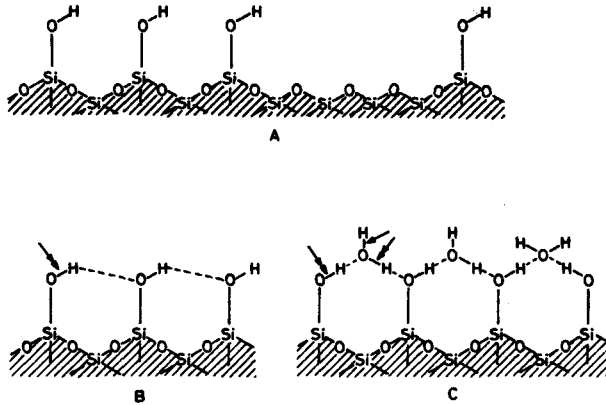


Abb. 1 Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen Oberflächenhydroxylgruppen

Versuchsausführung und Meßergebnisse

Die Bezeichnung der untersuchten Proben bzw. die Behandlungsbedingungen sind in der Kopfspalte der Tabelle 2 angegeben. Von den Proben wurden Suspensionen in Paraffinöl bereitet. Zu 1–2 mg der Proben wurden 1–2 Tropfen Öl zugegeben. Die Suspension wurde zwischen NaCl-Fenstern ausgestrichen und davon das IR-Spektrum im Bereich von $700\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Messungen wurden mit dem IR-Spektrophotometer "Spektromom 2000" ausgeführt.

Diese Meßtechnik mußte deshalb angewandt werden, weil die hygroskopischen Eigenschaften der üblicherweise verwendeten KBr-Preßlinge zu Fehlern führen (wovon wir uns durch Orientierungsversuche überzeugt haben). Die IR-Spektren der unter-

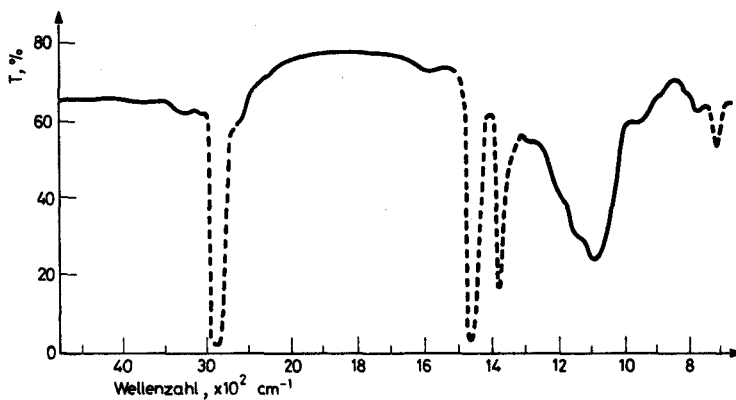


Abb. 2 IR-Spektrum einer "Suprasil"-Probe (die durch eine gestrichelte Linie gekennzeichneten Spektrentteile sind auf das Paraffinöl zurückzuführen)

suchten 12 Suprasilproben waren hinsichtlich der Anzahl und der Frequenzen der Banden identisch. Nur in den relativen Intensitäten waren geringe, von der Vorbehandlung der Proben abhängige Unterschiede zu beobachten. Von den 12 IR-Spektren wird deshalb nur ein Spektrum wiedergegeben (Abbildung 2). Die Zuordnung der Absorptionsbanden ist aus Tabelle 1 zu ersehen.

Tabelle 1 Deutung der IR-Spektren des Suprasils

Absorptionsstellen, cm^{-1}	Deutung
3480	Valenzschwingung der keine Wasserstoffbrückenbindung bildenden OH-Gruppe (Abb. C, einfacher Pfeil)
3200	Valenzschwingung der eine Wasserstoffbrückenbindung bildenden OH-Gruppe des Wassers und der Silanolgruppe (Abb. C, Doppelpfeil)
1100 (breite, gegliederte Bande)	Si—O—Si-Valenzschwingung

Bei der quantitativen Auswertung der IR-Spektren wurden relative Bandenintensitäten berechnet, da wegen Anwendung der Paraffinölsuspensions-Technik keine genauen Einwaagen vorgenommen werden konnten. Unter Anwendung der Grundlinienkorrektionsmethode wurde die Absorbanz der bei 3480, 3200 und 1100 cm^{-1} auftretenden Banden bestimmt und die Intensität der zwei OH-Valenzschwingungsbanden zu der der Si—O—Si-Valenzschwingungsbande ins Verhältnis gesetzt, da angenommen wurde, daß die Anzahl der Si—O—Si-Brücken unabhängig von der Probenvorbereitung ist. Dieses Vorgehen hat den Nachteil, daß zwischen den beiden Absorbanzwerten ein Unterschied von 1–2 Größenordnungen besteht, da die Zahl der Si—O—Si-Bindungen in der Substanz die der OH-Bindungen um 1–2 Größenordnungen übersteigt. Dieser Umstand bringt mit sich, daß die kleinen Absorbanzwerte der untersuchten OH-Banden durch eine große Zahl dividiert werden. Unserer Erfahrung nach werden aber trotz dieses Nachteils viel bessere Ergebnisse als bei Anwendung der KBr-Pastillentechnik erhalten.

Für jede Probe wurden die Werte der folgenden Verhältnisse berechnet:

$$Q_{3200} = \frac{A_{3200 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1100 \text{ cm}^{-1}}} \quad Q_{3480} = \frac{A_{3480 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1100 \text{ cm}^{-1}}}$$

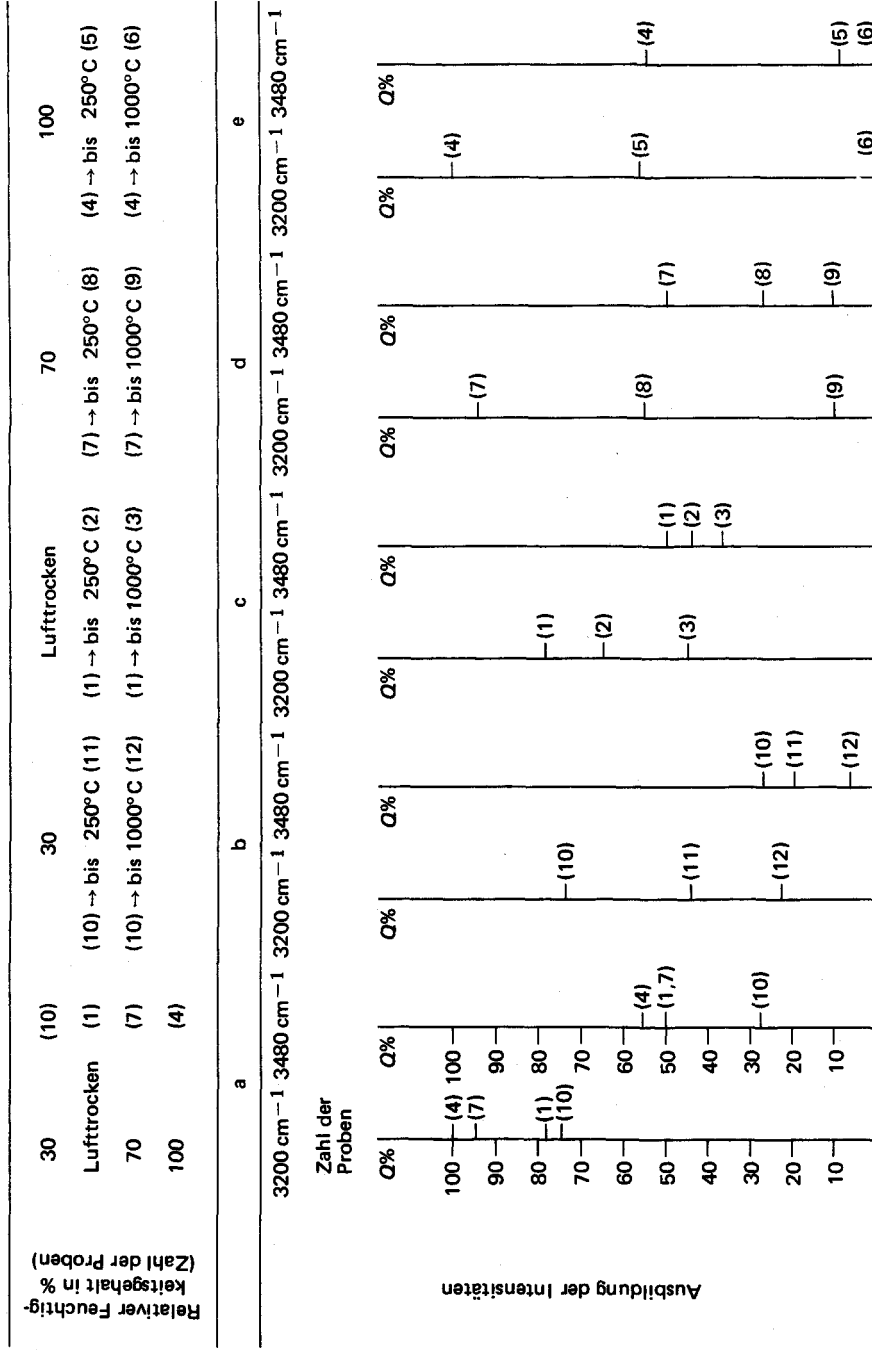
wobei A die Absorbanz bedeutet.

In Tabelle 2 sind die Q -Werte in % des $Q_{3480 \text{ cm}^{-1}}$ -Wertes von in einer Atmosphäre mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% gelagertem Suprasil, d.h. des höchsten aller Q -Werte angegeben.

Aus den Angaben in Tabelle 2 kann folgendes ersehen werden:

- Die OH-Bande bei 3200 cm^{-1} ist stets intensiver als die bei 3480 cm^{-1} , wie auf Grund von Abbildung 1 C zu erwarten ist und aus der hervorgeht, daß die Anzahl der Wasserstoffbrücken ausbildenden Hydroxylgruppen etwa zweimal so groß wie die der kleine solche Brücken ausbildenden ist.

Tabelle 2 Ausbildung der Intensitäten der OH-Valenzschwingungsbanden von in Atmosphären mit unterschiedlichem Feuchtigkeitsgehalt gelagerten und danach wärmebehandelten Proben



- Die Anzahl der OH-Gruppen beider Typen ist bei der bei einer relativen Feuchtigkeit von 100% gelagerten Probe [4] am größten und nimmt bei Lagerung in einer Atmosphäre von 70% [7] und 30% [10] relativer Feuchtigkeit entsprechend ab (Tabelle 2, Spalte a).
- Bei thermischer Behandlung der lufttrockenen Probe [1] bei 250 bzw. 1000° [2, 3] nimmt die Oberflächenkonzentration der OH-Gruppen beider Typen ab, aber selbst noch bei über 1000° treten die Absorptionsbanden auf. Der Grund dafür ist entweder, daß die Silanolgruppen und das Wasser selbst bei diesen hohen Temperaturen nicht vollständig entfernt werden, oder aber, daß die Probe in Berührung mit Luft vor der Aufnahme des Spektrums eine geringe Menge von Wasser resorbiert (Tabelle 2, Spalte c).
- Das oben Gesagte trifft zu für die Wärmebehandlung [5, 6, 8, 9, 11, 12] der in einer Atmosphäre mit einem relativen Feuchtigkeitsgehalt von 100, 70 und 30% gelagerten Substanzen [4, 7, 10]. Ein Unterschied besteht nur darin, daß diese Proben nach Aufheizen auf 1000° keine oder nur Spuren von Wasser und Silanolgruppen enthalten (Tabelle 2, Spalte b, d, e).

Thermometrische Untersuchungen

100 ml einer Karl-Fischer-Lösung von Raumtemperatur wurden in die Silicotherm-Kunststoffbecher der Fa. MOM eingemessen; nach Rühren und Einstellung des Temperaturgleichgewichts wurden von den 4 Originalproben je 50–100 mg auf die übliche Weise [7] in den Meßraum eingebracht. Das der Temperaturveränderung proportionale Signal wurde auf dem Recorder (Radelkis OH-814) abgelesen.

Die Reaktion läuft innerhalb einer Minute ab. Von jeder Probe wurden drei Parallelmessungen ausgeführt.

Von den bei 7 verschiedenen Temperaturen getrockneten bzw. geglühten Proben wurden ebenfalls thermometrische Messungen mit Karl-Fischer-Lösung ausgeführt. Die Durchschnittswerte der drei von den Proben mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt ausgeführten, Skalenteile/mg als Werte ergebenden Parallelmessungen wurden in Abhängigkeit vom Prozentwert des Trocknungs- bzw. Glühverlustes aufgetragen. Von allen Proben wurden Blindwerte gemessen, d.h., die Proben wurden mit verbrauchter Karl-Fischer-Lösung zusammengebracht. In keinem Falle wurde ein Wärmeeffekt beobachtet.

Von den lufttrockenen Proben wurden 7 Parallelmessungen ausgeführt.

Mittelwert: 0.21 Skalent./mg, $\delta_{St} = 0.008$, $\Delta\% = 1$.

Der Wassergehalt aller Proben wurde nach Karl-Fischer mit dead-stop Endpunktsanzeige bestimmt.

Ergebnisse und Bewertung

Aus dem Enthalpiogramm der Abbildung 3 ist zu ersehen, daß Wasser mit Karl-Fischer-Lösung schnell, und zwar innerhalb von 1–2 Minuten reagiert. Die 3 Stufen entsprechen den 3 aufeinanderfolgenden Dosierungen der gleichen Probe. Die einzelnen Kurven verlaufen stetig, woraus geschlossen werden kann, daß nur Wasser mit der Karl-Fischer-Lösung reagiert.

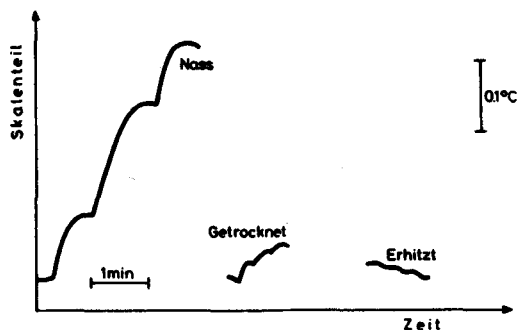


Abb. 3 | Enthalpiogramm des "Suprasils"

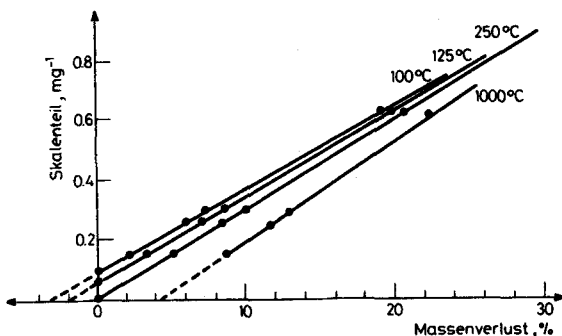


Abb. 4 Kalibrationsgeraden des "Suprasils" (Skalenausschlag/mg in Abhängigkeit von Trocknungs- bzw. Glühverlust)

Die Messung in verbrauchter Lösung ergäbe die Energieänderung, die nicht von der Wasser-Jod-Reaktion herrührt. Eine Veränderung wurde jedoch nicht beobachtet.

Aus den auf den Trocknungsverlusten basierenden Kalibrationsgeraden ist zu ersehen, daß durch lineare Extrapolation ein Wert von etwa 3% erhalten wird und der Koordinatenursprung erst bei 250° erreicht wird. Der negative Achsenabschnitt entspricht der Menge, die bei gegebener Temperatur "als Wasser" in der Substanz

verbleibt. Die Schnittpunkte mit der Y-Achse sind für getrocknete Proben gemessene Werte.

Nach den thermoanalytischen Untersuchungen [2] ist die Wasserabgabe bei der nach der gültigen Norm vorgeschriebenen Temperatur von 105° nicht beendet. Eine geringe Abweichung sowohl der Temperatur als auch der Trocknungszeit kann also zu unsicheren Ergebnissen führen. Die Temperatur muß weiter erhöht werden, um auch das in den Proben gebundene Wasser zu entfernen. Die Abgabe des schwach gebundenen Wassers ist bei 250° beendet.

Die Kalibrationsgeraden werden mit steigender Temperatur immer steiler. Der Grund dafür ist wahrscheinlich, daß die Substanzen mit höherem Wassergehalt schon bei niedrigeren Temperaturen den größten Teil des Wassers abgeben, während zur Abgabe des niedrigen Wassergehalts eine größere Energie notwendig ist, da der Abstand zwischen Wassermolekülen und Silanolgruppen geringer ist. Die aufeinander bezogenen Richtungstangenten der Kalibrationsgeraden können auch als Verhältnis der verschiedenen Desorptionsenergien aufgefaßt werden, das ansteigt, je weiter innen sich die fraglichen Wasserschichten befinden, je näher sie also den Silanolgruppen sind.

Die auf dem Glühverlust basierende Kalibrationsgerade schneidet die X-Achse bei 4%, wobei es sich wahrscheinlich um den Teil der Substanz handelt, der in Form von Silanolgruppen vorliegt und mit Karl-Fischer-Lösung nicht reagiert, bzw. um während der Herstellung in die Substanz gelangte Verunreinigungen, die bei der Glühtemperatur flüchtig sind.

Aus dem IR-Spektrum ist zu ersehen, daß bei 250° praktisch nur Silanolgruppen vorliegen, die nach dem Glühen höchstens noch in Spuren vorkommen.

Die durch dead-stop Titration erhaltenen Werte entsprechen dem Trocknungsverlust bei etwa 250° und streuen stark.

Die ebenfalls in Abhängigkeit vom Trocknungsverlust bei 250° aufgetragenen Werte der thermometrischen Messungen stellen den auf Wasser entfallenden Trocknungsverlust dar. Mit dieser Methode wird also die gesamte Menge des adsorptiv gebundenen Wassers erhalten.

Die Messungen sind gut reproduzierbar, schnell auszuführen und für Reihenuntersuchungen geeignet.

Literatur

- 1 H. Ferch, *Chemie-Ing.-Technik*, 48 (1976) 922.
- 2 I. Soós, *Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe*, 29 (1976) 619.
- 3 G. J. Young, *J. of Colloid Science*, 13 (1956) 67.
- 4 W. Noll, K. Damm und R. Fauss, *Kolloid Z.*, 196 (1960) 18.
- 5 L. S. Bark und S. M. Bark, *Thermometric Titrimetry*, Pergamon Press, 1969.
- 6 P. Marik-Korda, M. Mike und A. Szabó, *Proc. Second Czechoslovak Conference on Calorimetry*, Prague—Liblice, 1982.
- 7 P. Marik-Korda, *J. Thermal. Anal.*, 13 (1978) 357.
- 8 I. Sajó, *MTA Kémiai Közl.*, 26 (1966) 119.
- 9 I. Soós, *Gumiipari Közlemények, Taurus, Gumiipari Vállalat, Kutató Intézet kiadványa (Mitteilungen des Forschungsinstituts für Kautschukindustrie "Taurus", in ungarisch)*, Budapest, 1974.
- 10 R. S. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 850.
- 11 R. S. McDonald, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 1168.

Zusammenfassung – Ziel der Arbeit war die Entwicklung einer Schnellmethode zur Bestimmung des Wassergehaltes von in der Gummiindustrie als Füll- und Verfestigungsstoffe angewandten Silikaten. Da diese das Wasser teils adsorptiv, teils chemisch gebunden enthalten, wurde durch IR-Untersuchungen verfolgt, wie sich bei unterschiedlichen Bedingungen die Art der Bindung des Wassers verändert. Das physikalisch gebundene Wasser wurde thermometrisch bestimmt. Diese Methode beruht darauf, dass die Wärmetönung der Reaktion zwischen Karl-Fischer-Lösung und Wasser stark exotherm ist und im adiabatischen Kalorimeter die Temperaturveränderung unter geeigneten Bedingungen proportional dem Wassergehalt ist.

Резюме — Разработан быстрый метод определения влаги в кремневой кислоте, используемой в резиновой промышленности в качестве ингредиента и активного наполнителя. Вода в кремневой кислоте связана химическими и адсорбционными силами. Методом ИК спектроскопии изучено изменение при различных условиях природы такой связи. Количество физически связанной воды было определено прямой термометрией. Метод основан на том, что теплота реакции между водой и реактивом Фишера достаточно большая и при соответствующих условиях в адиабатическом калориметре изменение температуры пропорционально содержанию воды в образцах.