

## **ZUR THERMOANALYTISCHEN CHARAKTERISIERUNG VON AMORPHEN SYNTHETISCHEN, ORGANISCH NACHBEHANDELTEN KIESELSÄUREPRODUKTEN**

*H.-J. Huhn, H. Strauß\* und A. Müller*

FORSCHUNGSINSTITUT FÜR AUFBEREITUNG, FREIBERG,  
DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR  
UND DER VEB CHEMISCHEN FABRIK FÄHRBRÜCKE, DDR

(Eingegangen am 27. August 1986)

Besides dispersity and morphology, structural characteristics are of importance for the estimation of amorphous synthetic silicic acids with regard to their application. The present publication shows that it is possible to identify the different silicic acid types on the basis of thermoanalytical studies. The TG and DTA results provide information on the type and quantity of adsorbed or chemically bound water, and on the oxidative decomposition of the organic coating agent.

Pulverförmige amorphe synthetische Kieselsäure-Produkte sind weiße, leichte und sehr feinteilige Substanzen, welche in den vergangenen Jahrzehnten insbesondere als Verstärkerfüllstoffe in der Gummiindustrie und bei der Herstellung von Anstrichstoffen große Bedeutung gefunden haben.

Nach einem Klassifizierungsvorschlag von Ferch [1] unterscheidet man zwischen

- a) pyrogen oder thermisch erzeugten Produkten
- b) Kieselsäure-Produkten nach dem Naßverfahren und
- c) nachbehandelten Kieselsäure-Produkten.

Nach [1] werden zur Charakterisierung der einzelnen Kieselsäureprodukte solche Eigenschaften wie Oberfläche, Teilchengröße und -form, Porenstruktur herangezogen. Auf die Nützlichkeit von thermoanalytischen und kalorischen Daten als Unterscheidungsmerkmale für synthetische Kieselsäureprodukte wurde bereits in [2] hingewiesen.

Heben den unbehandelten Kieselsäuren haben sich auch physikalisch und chemisch nachbehandelte Kieselsäureprodukte in der Praxis bewährt, da sich damit für die verschiedensten Anwendungsfälle qualitätsverbessernde Effekte erzielen lassen.

\* Korrespondenzautor: Dr. Hans-Joachim Huhn Forschungsinstitut für Aufbereitung, Freiberg, der Akademie der Wissenschaften der DDR 9200 Freiberg, Str. d. Friedens 40.

Geeignete Analysenmethoden zur Charakterisierung organisch nachbehandelter Kieselsäuren sind die IR-Spektroskopie, Angaben zur Hydrophobie, die Elementaranalyse oder auch thermische Untersuchungen [3].

Die vorliegende Arbeit hat sich zur Aufgabe gestellt, einige verschiedenartig organisch nachbehandelte Kieselsäureprodukte thermoanalytisch zu untersuchen und die erhaltenen Thermogramme mit nicht nachbehandelten Produkten gleichen Typs zu vergleichen.

Auf eine Vollständigkeit aller im Handel befindlichen synthetischen Kieselsäureprodukte wurde bewußt verzichtet, da aus den thermoanalytischen Untersuchungen (TG, DTG, DTA) nur die grundsätzliche Möglichkeit einer Unterscheidung organisch nachbehandelter Kieselsäureprodukte aufgezeigt werden sollte.

Eine Zusammenstellung der untersuchten Produkte mit Angaben über die Herstellungsverfahren und Firma bringt die Tabelle 1.

## Experimentelles

Für die simultanen TG-DTG-DTA-Untersuchungen wurde ein Thermoanalyser TAI der Fa. Mettler/Schweiz angewendet.

Als einheitliche Aufnahmebedingungen wurden gewählt:

Einwaage: 50 mg Probesubstanz als lose Schüttung

Aufheizgeschwindigkeit im Temperaturbereich 25–1000 grad:  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

Makro-PtPtRh-Tiegelträger mit Platintiegeln

Meßbereiche: TGI = 10 mg, DTG =  $1 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ , DTA = 100  $\mu\text{V}$

Atmosphäre: trockener Luftstrom mit  $5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$

Referenzmaterial: 50 mg  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

## Ergebnisse und Bewertung

### *Nachbehandelte Kieselsäuren durch Coating-Verfahren*

Insbesondere zum Mattieren von Lacksystemen haben sich durch Coating-Verfahren nachbehandelte Kieselsäuren bewährt. Die sich bei der Verarbeitung ergebenden Vorteile sind, insbesondere die ausgezeichnete Dispergierung im Lacksystem, eine einwandfreie Oberflächenausbildung des Lackfilms und gute Redispergierung des durch Sedimentation im Lacksystem entstehenden Bodenkörpers [3, 4].

Das Coating-Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß während oder nach der Kieselsäureausfällung eine Dispersion hochschmelzender Wachse, bevorzugt auf Polyäthylenbasis, zugefügt wird.

**Tabelle 1** Zusammenstellung der untersuchten synthetischen Kieselsäureprodukte

	Nachbehandelte Kieselsäuren durch Coating-Verfahren	Unbehandeltes Vergleichsmuster
— Fällungsverfahren	OK 412 (Degussa AG) OK 500 (Degussa AG) Versuchsprodukte V63, V 29 (VEB Fährbrücke)	Mikronisil (VEB Fährbrücke) Mikronisil (VEB Fährbrücke) Mikronisil (VEB Fährbrücke)
— Gelverfahren	Syloid® 161 (Fa. Grace) Gasil® 937 (Fa. Crosfield)	Syloid® 244 (Fa. Grace) Syloid® 244 (Fa. Grace)
Nachbehandelte Kieselsäuren durch Reaktion an der Oberfläche		Unbehandeltes Vergleichsmuster
— Flammenhydrolyse	Aerosil® R 972 (Degussa AG)	Aerosil® 200 (Degussa AG)
— Fällungsverfahren	Sipernat® D 17 (Degussa AG)	Suprasil BW 5 (VEB Fährbrücke)

Das resultierende Kieselsäure-Wachs-Fällprodukt wird aus der Suspension durch Filtration abgetrennt, der Filterkuchen gewaschen, getrocknet und danach aufgemahlen und einem Klassierprozeß unterworfen [5]. Das resultierende Endprodukt ist den Kieselsäuren nach dem Fällungsverfahren zuzuordnen, wobei zu beachten ist, daß Mattierungsmittel auf Kieselsäurebasis auch nach dem Gelverfahren hergestellt werden [6].

Beim Vergleich der Thermogramme von nach dem Fällungsverfahren hergestellten Mattierungsmitteln des Typs Mikronisil (unbehandelt) und Versuchsprodukt V63 (organisch nachbehandelt) ergeben sich entsprechend der Abbildungen 1 und 2 deutliche Unterschiede. Bedingt durch den Herstellungsprozeß enthalten beide Produkte einen beträchtlichen Anteil an Feuchte (%-Gehalte siehe Tabelle 2), die bis zu einer Temperatur von 160° bzw. 140° abgegeben wird. Sowohl bezüglich der Peaktemperaturen und der Kurvenform ergeben sich für diese endotherme Entwässerungsstufe nur geringfügige Unterschiede.

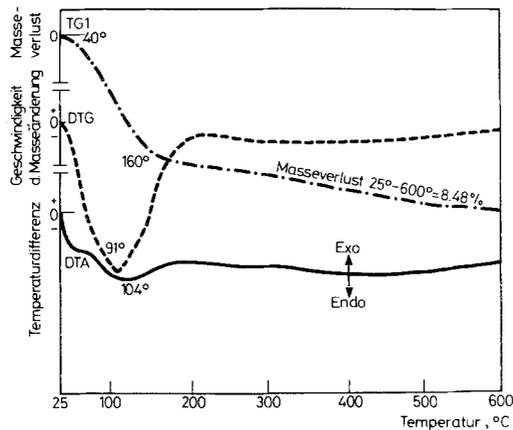
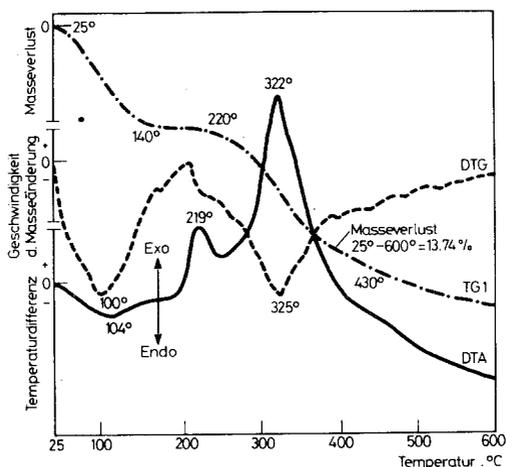


Abb. 1 Thermogramm der unbeladenen synthetischen amorphen Fällungskieselsäure Mikronisil von VEB Chemische Fabrik Fährbrücke/DDR

Bei weiterer Temperaturerhöhung ergibt sich bei dem unbeladenen Kieselsäureprodukt Mikronisil ein zwar geringere aber über den gesamten Temperaturbereich erstreckender gleichmäßiger Masseverlust (relative Anteile in den einzelnen Temperaturbereichen siehe Tabelle 2), der auf den sukzessiven Abbau der Silanolgruppen der Kieselsäure zurückzuführen ist. Für die organisch nachbehandelte Fällungskieselsäure V63 ist ab 220° eine zweite Masseverluststufe festzustellen, die bis etwa 430° geht. Oberhalb dieser Temperatur ist analog der unbeladenen Fällungskieselsäure ein durch den thermischen Abbau der Silanogruppen verursachter gleichmäßiger, jedoch deutlich geringerer Masseverlust zu verzeichnen. Die

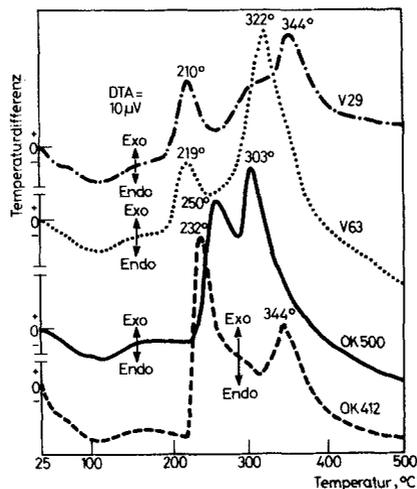
**Tabelle 2** Zusammenstellung der aus den thermogravimetrischen Kurven für den Temperaturbereich 25–1000 °C ermittelten Masseverlustanteile für unbehandelte und organisch nachbehandelte Kieselsäuren

Produkt	25–1000 °C abs. %	Masseverlust im Temperaturbereich, °C					
		25–200	200–350	350–500	500–700	700–1000	
		rel. % bezogen auf den Gesamtmasseverlust					
Mikronisil	9,5	65,9	9,0	10,1	7,2	7,9	
Versuchsprod.	V 29	14,3	39,2	25,2	24,7	8,1	2,4
	V 63	15,1	34,5	30,2	21,2	7,7	6,4
OK 412	15,2	36,4	32,8	19,7	8,0	3,2	
OK 500	14,2	40,8	28,2	18,3	8,4	4,9	
Syloid® 244	9,6	70,9	5,0	10,3	8,7	5,1	
Syloid® 161	13,8	27,2	35,5	26,7	8,2	2,2	
Gasil® 937	18,1	17,1	45,4	26,1	8,5	2,9	
Aerosil® 200	2,2	44,5	24,8	7,8	12,8	10,1	
Aerosil® R 972	1,3	31,3	31,2	7,8	14,8	15,6	
Suprasil BW 5	9,0	66,6	8,8	8,0	4,2	6,0	
Sipernat® D 17	8,5	47,6	6,2	23,3	17,6	5,3	


**Abb. 2** Thermogramm eines nach dem Fällungsverfahren organisch nachbehandelten Versuchsproduktes V 63 vom VEB Chemische Fabrik Fährbrücke/DDR

durch die oxydative Zersetzung der Polyäthylenwachses thermoanalytisch nachweisbaren kalorischen und gravimetrischen Effekte werden in charakteristischer Weise durch zwei exotherme DTM-Peaks unterschiedlicher Größe mit Maximatemperaturen von 219° und 322°, sowie einer sich aus dem DTG-Kurvenverlauf ergebenden maximalen Masseabnahme bei 325° aufgezeigt.

In Abbildung 3 ist der Verlauf der DTA-Kurven von weiteren nach dem Fällungsverfahren organisch nachbehandelten Mattierungsmitteln auf Kieselsäurebasis dargestellt. Typisch für alle Syntheseprodukte sind die beiden exothermen DTA-Peaks, deren Maximatemperaturen zwischen 210° und 250° bzw. 303° und 344° liegen, wenngleich sie sich auch in der Peakgröße und -form etwas unterscheiden. Diese Unterschiede (siehe auch Tabelle 3) sollten sich zurückführen lassen auf gewisse Unterschiede im Herstellungsverfahren einschließlich einer verschieden hohen Beladung der Kieselsäure mit dem Wachs und vielleicht auch im verwendeten Polyäthylenwachs selbst.



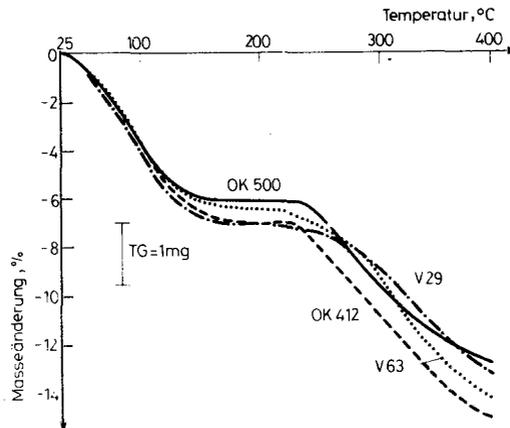
**Abb. 3** DTA-Kurven ausgewählter organisch nachbehandelter Fällungskieselsäureprodukte (V 29, V 63 = Versuchsprodukte des VEB Chemische Fabrik Fährbrücke/DDR; OK 500, OK 412 = kommerziell erhältliche Mattierungsmittel der Degussa AG/BRD)

Der in Abbildung 4 für den Temperaturbereich 25–400° dargestellte Masseverlust zeigt, daß die untersuchten Produkte einen relativ einheitlichen Verlauf zeigen.

Die ebenfalls als Mattierungsmittel angebotenen Syloid-Produkte werden nach dem Gelverfahren hergestellt. Die Nachbehandlung erfolgt ebenfalls mit Wachs nach dem Coating-Verfahren [7]. Beim Vergleich der in Abbildung 5 dargestellten Thermogramme des unbehandelten (Syloid® 244) und des nachbehandelten

**Tabelle 3** Zusammenstellung der ermittelten DTA-Peakmaximatemperaturen und des Masseverlustes im Temperaturbereich 200–500 °C für die exotherm ablaufende oxydative Zersetzung des Beschichtungsanteils der ausgewählten organisch nachbehandelten Kieselsäuren

Probe	DTA-Maximatemperatur		Masseverlust bei 200–500 °C abs. %	
	1. Peak °C	2. Peak °C		
Versuchsprodukt	V 29	210	344	7,1
	V 63	219	322	6,7
OK 412		232	344	8,0
OK 500		250	303	6,7
Syloid® 161		285	351	8,6
Gasil® 937		297	351	12,9



**Abb. 4** TG-Kurven ausgewählter organisch nachbehandelter Fällungskieselsäureprodukte

Produktes (Syloid® 161) der Fa. Grace findet man bei beiden Produkten bis 140° bzw. 130° den typischen Masseverlust durch anhaftendes Wasser. Im Gegensatz zur unbeladenen Probe ergibt sich für das organisch.nachbehandelte Syloid® 161 ab 265° ein bedeutender Masseverlust. Die maximale Masseabnahme ergibt sich aus der DTG-Kurve bei 320°. Die im Temperaturbereich 250–450° ablaufende oxydative Zersetzung wird in der DTA-Kurve durch eine Schulter bei 285° und ein Peakmaxima von 351° angezeigt.

Für das Mattierungsmittel Gasil® 937, welches ebenfalls eine organisch beschichtete amorphe Kieselsäure ist [8], ergibt sich bei dem unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführten thermoanalytischen Untersuchungen das in Abbildung 6 dargestellte Simultan-TG/DTG/DTA-Thermogramm. Auch hier zeigt sich

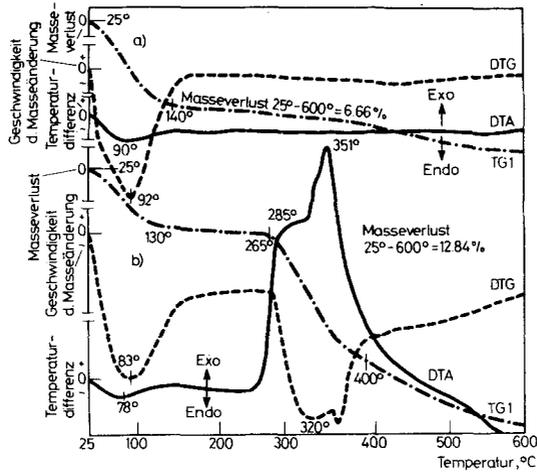


Abb. 5 Thermogramme der beiden Syloid®-Mattierungsmittel Sorte 244 (unbehandelt) (a) und 161 (organisch beschichtet) der Fa. Grace GmbH (b)

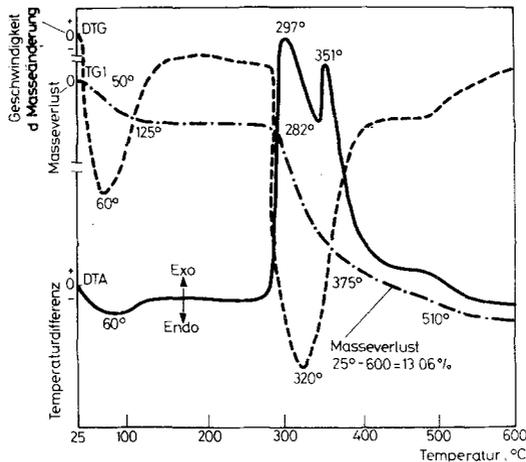


Abb. 6 Thermogramm der nachbehandelten Kieselsäure Gasil® 937 der Fa. Crosfield Chemicals

anfangs der typische Masseverlust durch anhaftendes Wasser und ab 282° der durch die oxydative Zersetzung eingeleitete Abbau des Coating-Mittels mit einer maximalen Masseabnahme bei 320° und zwei exothermen DTA-Peakmaxima bei 297° und 351°. Beurteilt man alle hier untersuchten wachsbeschichteten Mattierungsmittel, so zeigen die aufgenommenen Thermogramme prinzipielle Übereinstimmungen, unabhängig ob sie nach dem Fällungs- oder Gelverfahren hergestellt wurden.

Die etwas unterschiedliche Lage und Form der exothermen Peaks der DTA-Kurve und der Verlauf der Masseänderung, ausgedrückt z. B. durch die DTA-Maximatemperaturen und den Masseverlustanteil von 200° bis 500° in Tabelle 2 und 3 dürften vom Einsatz verschiedener Wachstypen und dem gewählten Beschichtungsgrad abhängen.

*Nachbehandelte Kieselsäuren durch Reaktion an der Oberfläche*

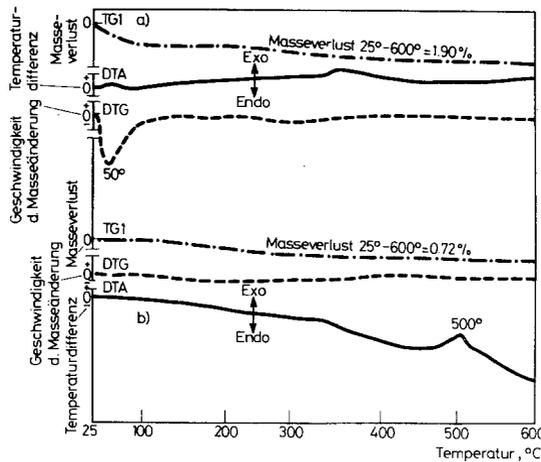
Die nach diesem Verfahren hergestellten hydrophoben Kieselsäuren werden insbesondere eingesetzt in Beschichtungssystemen oder als Fließhilfs- und Antibackmittel für feuchtigkeitsempfindliche Pulver [9].

Bei Kieselsäuren vom Aerosil-Typ, die nach der Flammenhydrolyse erzeugt werden, erfolgt dabei unmittelbar nach der thermischen Zersetzung der Siliciumhalogenverbindung bei geeigneten Bedingungen eine Reaktion der Silanolgruppen mit Organo-Chlorsilan [10].

Betrachtet man die Thermogramme in Abbildung 7, so zeigt das unbehandelte Aerosil insbesondere im Temperaturbereich bis 100° einen merklichen Masseverlust, der durch anhaftende Feuchtigkeit verursacht wird.

Im höheren Temperaturbereich ist im geringeren Maße, resultierend aus dem thermischen Abbau der Silanolgruppen eine weitere Masseabnahme zu verzeichnen.

Das mit Organo-Chlorsilan umgesetzte Produkt Aerosil® 972 hat dagegen, bedingt durch die Hydrophobierung der Oberfläche, sehr viel weniger anhaftende



**Abb. 7** Thermogramme von unbehandeltem Aerosil® 200 (a) und mit Silan modifiziertem Aerosil® R 972 (b)

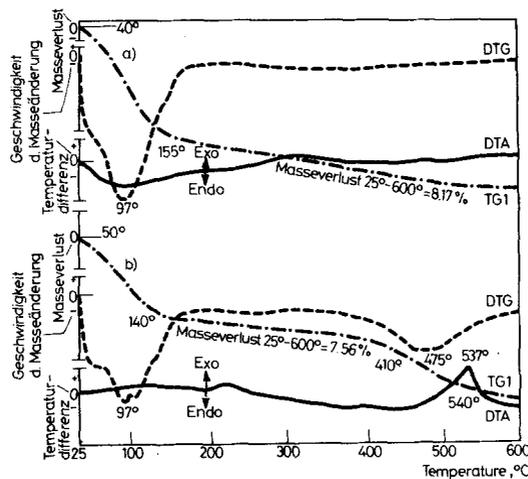


Abb. 8 Thermogramme einer unbehandelten und einer mit Organohalogensilan modifizierten Fällungskieselsäuren. a) Suprasil BW 5; b) Sipernat D 17

Feuchtigkeit. Zudem zeigt die DTA-Kurve bei 500° einen exothermen DTA-Peak, welcher der oxydativen Zersetzung des auf der Aerosiloberfläche gebundenen Silan zuzuordnen ist.

Als Vertreter einer nachbehandelten hydrophoben Kieselsäure, die auf der Basis einer Fällungskieselsäure (z. B. analog dem unbehandelten Suprasil BW 5) hergestellt worden ist, kann das Produkt Sipernat® D 17 angesehen werden [11].

Aus den thermogravimetrischen Ergebnissen in Abbildung 8 ist zu erkennen, daß sowohl die unbehandelte Fällungskieselsäure als auch die nachbehandelte hydrophobe Kieselsäure eine beträchtliche Menge an anhaftender Feuchtigkeit besitzt. Im Falle der nachbehandelten Probe Sipernat® D 17 ist zwischen 410° und 540° ein weiterer deutlicher Masseverlust festzustellen, der gleichzeitig in der DTA-Kurve bei 537° mit einem exothermen Effekt verbunden ist. Beide thermischen Effekte sind auf die oxidative Zersetzung der mit Silan hydrophobierten Oberfläche zurückzuführen.

## Literatur

1. H. Ferch, Chem. Ing. Techn., 48 (1976) 922.
2. J. Seidel, H. Strauß, H.-J. Huhn und R. Rutkowski, Chem. Techn., (1986) in Druck.
3. E. Eisenmenger, Pitture e Vernici, 49 (1973) 31.
4. E. Eisenmenger, H. Ferch und K. Seibold, XIII. Fatipe-Kongreßbuch (1976) 193.
5. DE-PS 1592 865 Degussa AG (1969).
6. DE-PS 1006 100 Fa. Grace (1957).
7. Firmenschrift Syloid®-Mattieren von Lacken und Lackfarben, Grace GmbH 1984.
8. Firmenschrift Spezielle Kieselsäuretypen und ihr Anwendungsgebiet, Fa. Crosfield Chemicals 1984.
9. H. Ferch, Farbe und Lack, 85 (1979) 651.
10. H. Brünner und D. Schutte, Chemiker Ztg., 89 (1965) 437.
11. DE-PS 1229 504 Degussa AG (1966).

**Zusammenfassung** — Für eine anwendungstechnische Beurteilung von amorphen synthetischen Kieselsäuren sind neben der Dispersität und Morphologie insbesondere auch strukturelle Eigenschaften bedeutsam. Die vorliegende Veröffentlichung zeigt, daß auf der Basis von thermoanalytischen Untersuchungen eine Unterscheidung unterschiedlicher Kieselsäuretypen möglich ist. Aus den TG- und DTA-Ergebnissen sind dabei Aussagen über die Art und Menge des adsorptiv bzw. chemisch gebundenen Wassers, sowie die oxydative Zersetzung des organischen Beschichtungsmittels abzuleiten.

**Резюме** — Для практического использования аморфных синтетических кремневых кислот требуется знание их структурных особенностей, наряду с дисперсионными и морфологическими. В статье показана возможность идентификации различных типов кремневых кислот на основе их термоаналитических исследований. Результаты ТГ и ДТА измерений дают информацию о типе и количестве адсорбированной или химически связанной воде, а также об окислительном разложении органических покрытий.