

ЛИМИТИРУЮЩИЕ ФАКТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОФОБНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

© 2013 С. И. Нифталиев¹, Ю. М. Малявина¹, Ю. С. Перегудов², В. И. Корчагин², К. Б. Ким²

¹Воронежская государственная медицинская академия, ул. Студенческая, 10, 394036 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т. Революции, 19, 394036 Воронеж, Россия

e-mail: malyavina.yulya@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.10.2013 г.

Аннотация. Исследован дисперсный состав химически осажденного карбоната кальция и процесс его измельчения в смесителе и шаровой мельнице совместно с высшими жирными карбоновыми кислотами, установлены оптимальные параметры измельчения с целью получения тонкодисперсного карбонатного наполнителя с гидрофобными свойствами. Проведен микроскопический анализ образцов. Получены графические зависимости дисперсного состава проб карбоната кальция.

Ключевые слова: химически осажденный карбонат кальция, модификатор, гидрофобный карбонатный наполнитель, измельчение, дисперсный состав.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционные методы получения наполненных полимерных систем путем механического смешения ограничены неоднородным распределением частиц наполнителя по объему и протеканием механодеструкции в полимерной фазе при его высоком содержании, а также низкими технико-экономическими показателями процесса.

Жидкофазное наполнение эмульсионных каучуков на стадии латекса обеспечивает возможность осуществления малоэнергоёмкого процесса тонкого смешения при любом соотношении полимерной фазы и наполнителя и не зависит от пластичности каучука. Присутствие гидрофобного агента препятствует агрегации частиц наполнителя и частично уменьшает «комовую» коагуляцию на стадии латекса. Геометрические размеры и формы первичных агрегатов наполнителя определяют эффект усиления каучуков, т. к. больше всего снижают прочность резины агломераты размером 10 мкм и более [1].

В источнике [2] показано, что средний диаметр частиц химически осажденного карбоната кальция составлял порядка 90 мкм.

Цель работы — изучение условий получения тонкодисперсного гидрофобного карбонатного на-

полнителя с размером частиц не более 10 мкм для применения в эластомерных композициях.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве гидрофобной составляющей карбонатного наполнителя целесообразно использовать высшие жирные карбоновые кислоты, в частности, стеариновую и олеиновую.

Промышленные латексы синтезируются при использовании двух различных типов ПАВ, определяющих их агрегативную устойчивость. Одни из них — низкомолекулярные ПАВ — эмульгаторы типа солей карбоновых кислот (жирных, смоляных) и алкилбензолсульфонатов. Кроме них применяются немицеллообразующие ПАВ олигомерного характера, например, лейканол, сохраняющий стабилизирующую способность в кислой среде, что осложняет процесс выделения каучука [3].

Измельчение и гидрофобизацию предварительно подготовленного (просеянного от частиц силикатов и кремнезема и просушенного при $t = 200$ °С) химически осажденного карбоната кальция проводили двумя способами — в шаровой мельнице и лабораторном смесителе.

Морфологию и размер частиц образцов карбоната кальция определяли на растровом электронном микроскопе JSM-6610.

Изучение действия ультразвука на дисперсный состав суспензии модифицированного карбоната кальция проводили в ультразвуковой ванне ВУ-09-«Я-ФП-01» с резонансной частотой ультразвукового преобразователя 23 ± 2 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измельчение химически осажденного карбоната кальция в шаровой мельнице способствует получению агрегатов округленной формы размера порядка $20 \div 25$ мкм (рис. 1).

При воздействии рабочих органов мельницы более 6 часов частицы химически осажденного карбоната кальция слипаются, и дисперсность резко возрастает, образуются агрегаты с диаметром более 60 мкм. Увеличение продолжительности измельчения приводит к повышению насыпной плотности карбоната кальция [2].

Дисперсный состав и микрофотографии образцов карбоната кальция, модифицированных в шаровой мельнице и смесителе, показаны на рис. 2. Увеличение дисперсности наполнителя карбоната кальция достигается в шаровой мельнице.

Изучение влияния продолжительности измельчения в присутствии поверхностно активных веществ (стеариновой или олеиновой кислоты) направлено на получение тонкодисперсного гидрофобного наполнителя для эмульсионного бутадиенстирольного каучука. Гидрофобизация карбоната кальция обеспечивает равномерное распределение его по объему полимерной фазы при жидкофазном совмещении и исключает использование коагулирующих агентов, т. е. появляется возможность регулировать процесс коагуляции введением минерального наполнителя [4].

Как видно из рис. 3, модификация химически осажденного карбоната кальция в шаровой мель-

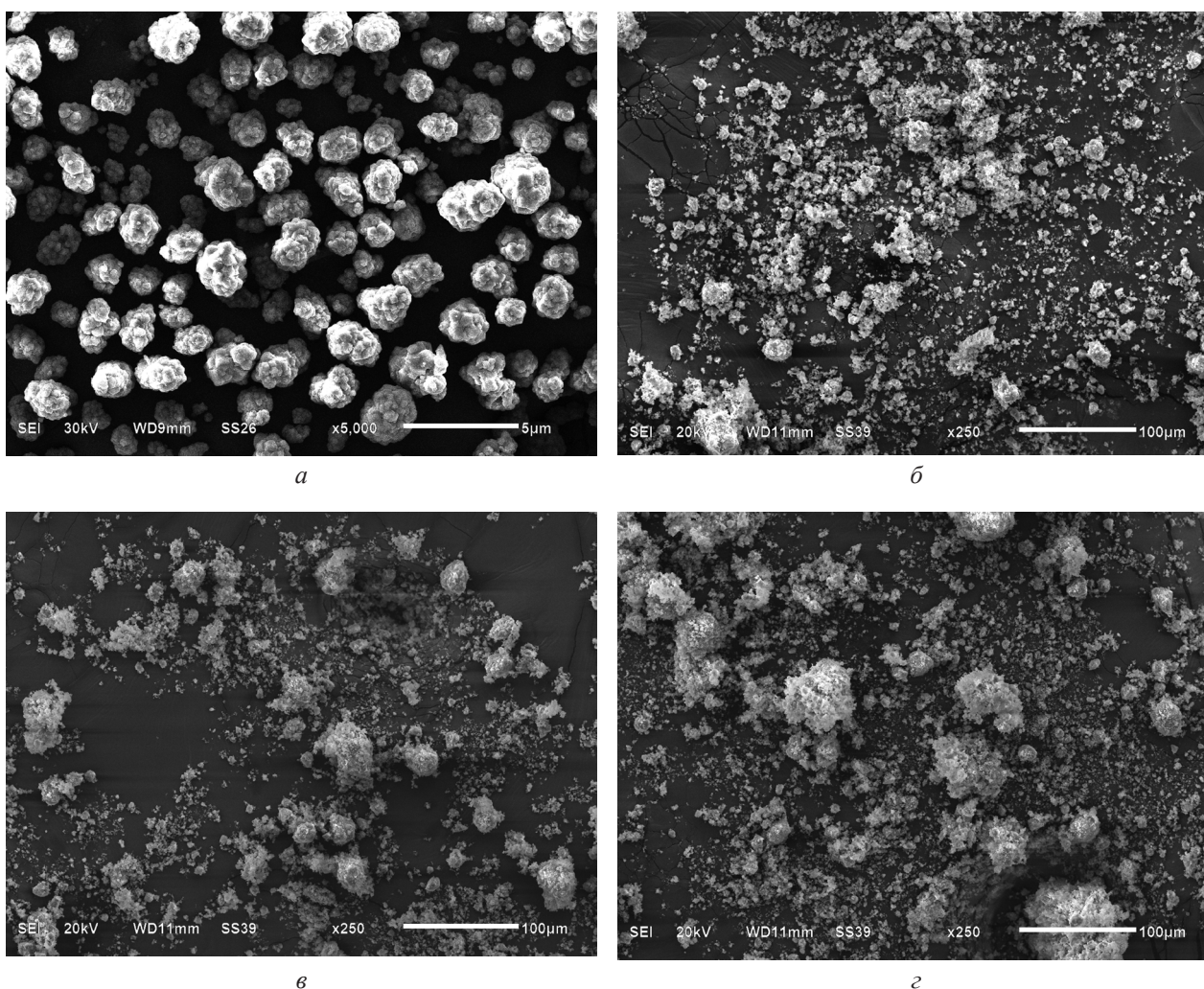


Рис. 1. Микрофотографии химически осажденного карбоната кальция: а) исходного б) измельченного в шаровой мельнице в течение 2 часов; в) 4 часов; г) 6 часов

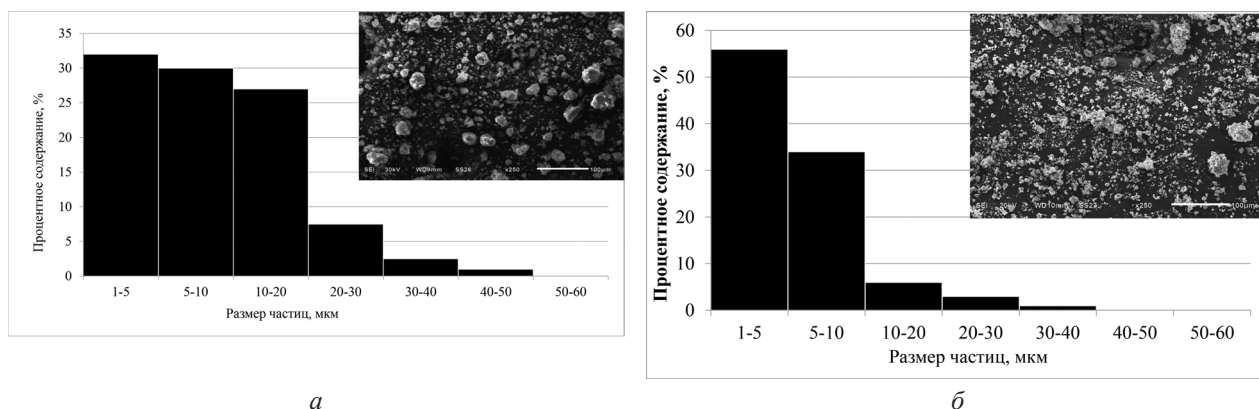


Рис. 2. Дисперсный состав химически осажденного карбоната кальция, модифицированного: а) в смесителе; б) в шаровой мельнице

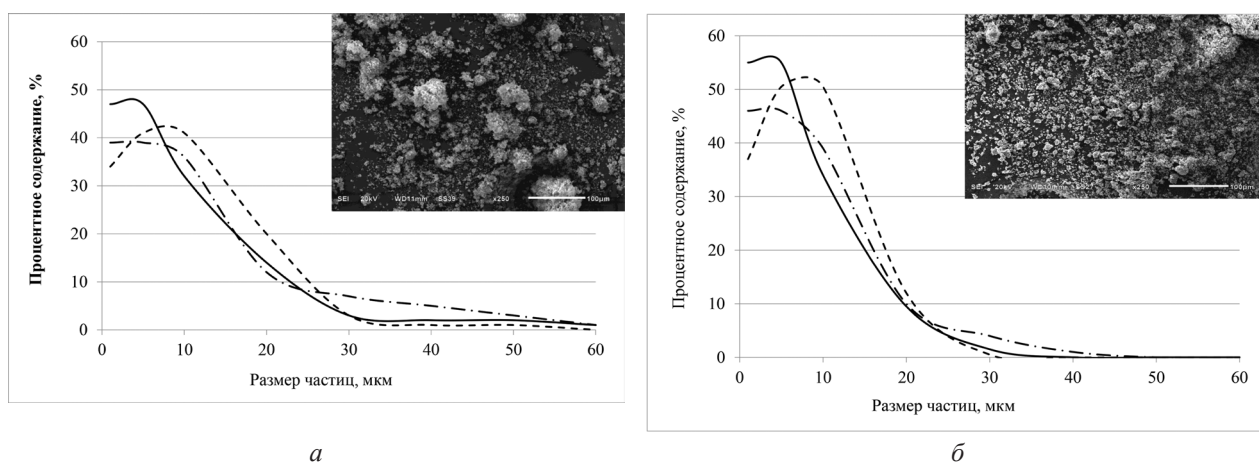


Рис. 3 Дисперсионный состав карбоната кальция, измельченного в шаровой мельнице а) без модификатора; б) с олеиновой кислотой; в) со стеариновой кислотой — 6 часов на мельнице; — 4 часа; — 2 часа на мельнице

нице в присутствии олеиновой или стеариновой кислот в течение 4 ÷ 6 часов способствует увеличению частиц размером 1 ÷ 5 мкм на 10%, по сравнению с карбонатом кальция, измельченным без модификатора, кроме того достигается однородность и одновременная гидрофобизация мела.

Также на рисунке представлены микрофотографии образцов, полученных при 6-часовом измельчении в шаровой мельнице.

Изучено влияние массовой доли модификатора на дисперсность осажденного карбоната кальция. Перед модификацией карбонат кальция нагревали до температуры 80 °С.

На рис. 4 представлен дисперсионный состав химически осажденного карбоната кальция, модифицированного 1.0; 3.0; 5.0 и 7.0 мас.% стеариновой кислоты. Увеличение массовой доли стеариновой кислоты от 1.0 до 5.0 мас.% способствует уменьшению агломератов и возрастанию дисперсности карбоната кальция. Добавление модифика-

тора более 5 мас.% приводит к укрупнению частиц модифицированного карбоната кальция и их слипанию. Химически осажденный карбонат кальция

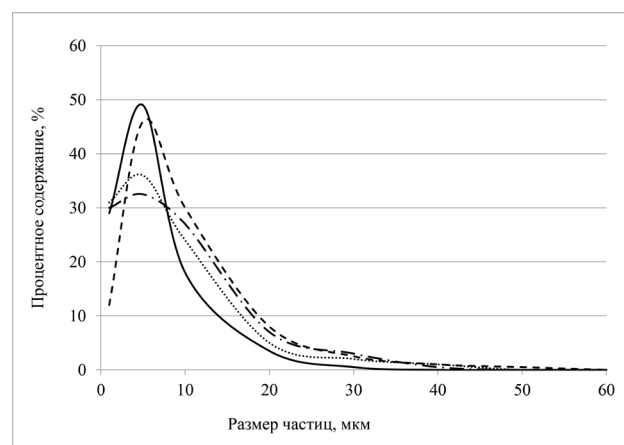


Рис. 4. Зависимость дисперсности химически осажденного карбоната кальция от массовой доли стеариновой кислоты: а) 1 мас.%; б) 3 мас.%; в) 5 мас.%; г) 7 мас.%

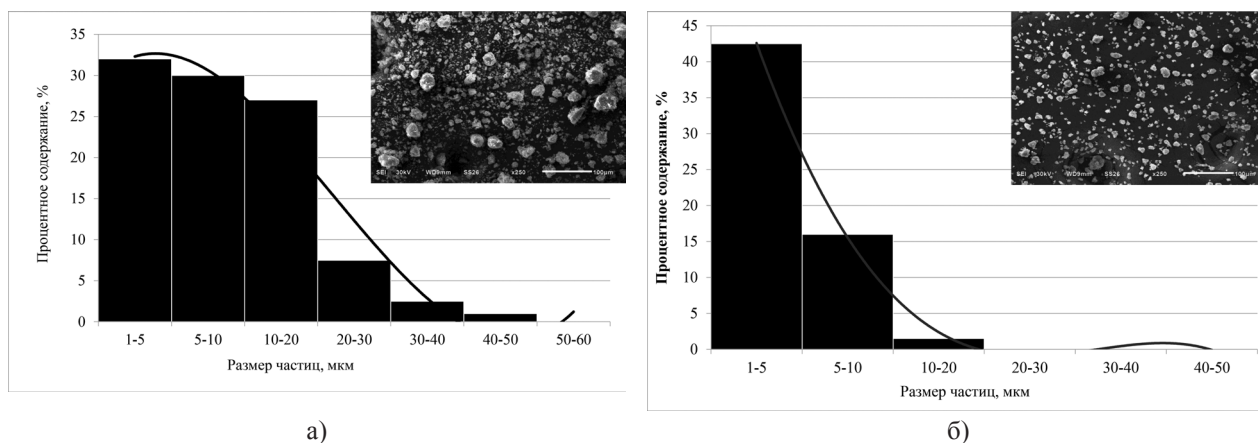


Рис. 5. Дисперсный состав: а) модифицированного химически осажденного карбоната кальция; б) модифицированного химически осажденного карбоната кальция под действием УЗ-волн

с 1 мас.% стеариновой кислоты имеет следующий состав: 35% — 5 ÷ 10 мкм; 30% — 1 ÷ 5 мкм; 25.5% — 10—20 мкм; 10.5% — 20 ÷ 50 мкм. В образце с 3.0 мас.% стеариновой кислоты частиц размером 30 ÷ 50 мкм уменьшилось на 1%, а размером 1 ÷ 5 мкм увеличилось на 2%. Лучший результат у образца с 5.0 мас.% стеариновой кислоты — 49% составляют частицы размером 5 ÷ 10 мкм, 29% — 1 ÷ 5 мкм. При увеличении содержания стеариновой кислоты до 7.0 мас.% частиц размером 1 ÷ 5 мкм уменьшается и составляет 12%, 5 ÷ 10 мкм — 46%, увеличивается количество частиц размером 20 ÷ 30 мкм — 38%, в связи со слипанием частиц появляются агломераты размером 60 ÷ 40 мкм.

Установлено, что дальнейшее диспергирование суспензии карбоната кальция при ультразвуковом воздействии способствует более глубокому разрушению агломератов осажденного карбоната кальция.

Из рис. 5 видно, что под воздействием ультразвука количество агломератов резко сокращается, частицы химически осажденного карбоната кальция стабилизируются по размеру. Количество частиц размером 1 ÷ 5 мкм увеличивается в 1.3 раз, а размером 5 ÷ 10 мкм и 10 ÷ 20 мкм уменьшается в 1.9 и 18 раз соответственно, отсутствуют частицы размером более 30 мкм.

Средний размер частиц химически осажденного карбоната кальция в зависимости от способа измельчения представлен в таблице.

Таблица. Средний размер частиц химически осажденного карбоната кальция в зависимости от способа измельчения

Наименование	Средний размер частиц, мкм
Карбонат кальция исходный	90 ± 5
Карбонат кальция, измельченный в шаровой мельнице	45 ± 3
Карбонат кальция, модифицированный 3 мас.% стеариновой кислоты, в смесителе	10 ± 2
Карбонат кальция, модифицированный 3 мас.% стеариновой кислоты, в шаровой мельнице	6 ± 2

Из таблицы видно, что при измельчении карбоната кальция в шаровой мельнице размер частиц уменьшился в 2 раза по сравнению с исходным, при модифицировании карбонатного наполнителя в смесителе — в 9 раз, а при одновременном из-

мельчении и обработке стеариновой кислотой в мельнице — в 15 раз. Получение карбонатного наполнителя последним способом является более эффективным для достижения требуемого размера частиц.

ВЫВОДЫ

Для получения тонкодисперсного гидрофобного карбонатного наполнителя с размером частиц не более 10 мкм, необходимого для применения в эластомерных композициях, следует проводить измельчение химически осажденного карбоната кальция в шаровой мельнице в течение 4—6 часов в присутствии стеариновой или олеиновой кислот. Увеличению дисперсности и уменьшению агломератов карбоната кальция способствует дополнительное воздействие ультразвука в водной среде.

Таким образом, лимитирующими факторами измельчения химически осажденного карбоната кальция являются:

- интенсивность и продолжительность сухого измельчения;
- модификация с использованием ПАВ;
- воздействие ультразвука в водной среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дж. Краус Усиление эластомеров. М: Химия, 1968. С. 484.
2. Бакаева Ю. В., Богунов С. И., Лыгина Л. В., и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. № 2 С. 64—66.
3. Вережников В. Н., Минькова Т. В., Пояркова Т. Н. // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 7. С. 1174—1177.
4. Белозеров Н. В. Технология резины. М: Химия, 1979. С. 472.

Нифталиев Сабухи Илич оглы — д. х. н., профессор, ассистент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии ВГМА; тел.: (4732) 553887, e-mail: sabukhi@gmail.com

Малявина Юлия Михайловна — аспирант кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии ВГМА; тел.: (951) 5642678, e-mail: malyavinayulya@yandex.ru

Перегудов Юрий Семенович — к. х. н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии ВГУИТ; тел.: (951) 5595418, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Корчагин Владимир Иванович — д. т. н., профессор, заведующий кафедрой инженерной экологии и технологической безопасности ВГУИТ; тел.: (905) 6569270, e-mail: kvi-vgta@rambler.ru

Ким Ксения Борисовна — аспирант кафедры неорганической химии и химической технологии ВГУИТ; тел.: (952) 5470463, e-mail: kmkseniya@mail.ru

Niftaliev Sabuchi I. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Assistant Professor of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology Department, VSMA; tel.: (4732) 553887, e-mail: sabukni@gmail.com

Malyavina Yulia M. — post graduate student of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology Department, VSMA; tel.: (951) 5642678, e-mail: malyavinayulya@yandex.ru

Peregudov Yury S. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Inorganic Chemistry and Chemistry Technology Department, VSUET; tel.: (951) 5595418, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Korchagin Vladimir I. — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief of Environmental Engineering and Technological Safety Department, VSUET; tel.: (473) 2496024, e-mail: kvi-vgta@rambler.ru

Kim Kseniya B. — post graduate student of Inorganic Chemistry and Chemistry Technology Department, VSUET; tel.: (951) 5642678, e-mail: kmkseniya@mail.ru