

DOI: 10.15587/2312-8372.2017.111246

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ПРИРОДНОГО ОСАДОЧНОГО КАЛЬЦИТА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Аршинников Д. И., Свицерский В. А., Миронюк А. В., Баклан Д. В.

1. Введение

Использование наполнителей в защитно-декоративных лакокрасочных материалах позволяет значительно снизить их себестоимость, а также достичь улучшения таких эксплуатационных свойств как стойкость к трещинообразованию, прочность, барьерные свойства, коррозионная стойкость и прочее. В качестве наполнителей выступают зачастую природные минералы карбонатного и силикатного типов: кальцит, доломит, каолин и т. д. Причём микронизированный кальцит – наиболее распространенный наполнитель. Использование этого наполнителя объясняется, с одной стороны, относительной неактивностью и отсутствием значимого ухудшения свойств композитов, а с другой стороны – стабильностью качества этого материала. Стоимость этого типа сырья, однако, возрастает в том случае, если оно импортируется, как это происходит с различными марками микронизированного кальцита в Украине. Основным источником микронизированного кальцита для внутреннего рынка страны являются компании Omya (Швейцария), Som Calcite (Турция). В то же время, на территории Украины расположен ряд месторождений осадочного кальцита, который потенциально может применяться при производстве покрытий.

Осадочный кальцит отличается от микронизированного вулканического более низким совершенством кристаллической структуры и наличием примесей, в том числе и окрашивающих. Очистка сырьевого материала от этих примесей (например, переосаждением) существенно увеличивает себестоимость материала и оправдана только при получении функциональных наполнителей. Однако, даже материал с недостаточной степенью белизны может применяться в качестве наполнителя для широкого спектра защитных покрытий: грунтовок и эмалей для окрашивания металла, материалов для внешних работ и т. д.

Существенным недостатком осадочных материалов остаются, таким образом, обусловленные их повышенной аморфностью высокая адсорбционная емкость по отношению к связующему, а также повышенная гигроскопичность. Устранение этих недостатков позволит повысить привлекательность украинского карбонатного сырья для использования в ряде лакокрасочных материалов.

В связи с этим, актуальными являются исследования, посвященные решению проблем повышенной адсорбционной емкости карбонатных наполнителей на основе кальцита по отношению к связующему, а также повышению сродства их поверхности к полимерным пленкообразователям. При разработке технологии модификации карбонатных наполнителей следует

учитывать особенности их минералогического состава и кристаллического строения, что является определяющим фактором технических свойств.

2. Объект исследования и его технологический аудит

Объектом данного исследования является процесс модификации природного осадочного кальцита. Основными проблемами, которые необходимо решить в данном исследовании является выбор наиболее подходящего низкомолекулярного модификатора, а также выбор оптимальных режимов помола сырьевого минерала. Это связано с тем, что взаимодействие комплекса кремнийорганических модификаторов с карбонатными поверхностями изучено недостаточно тщательно, в отличие от взаимодействия их с длинноцепными жирными кислотами. Также, несмотря на ряд работ, посвящённых механоактивации наполнителей, остается открытым вопрос об оптимальности выбранного режима.

Для выявления особенностей протекания процессов механохимической активации карбонатных наполнителей в присутствии кремнийорганических соединений с точки зрения оптимизации качества продукта по критериям взаимодействия с кремнийорганическим плёнкообразователем поставлен лабораторный эксперимент. Целью данного эксперимента было определение следующих параметров процесса:

- эффективности изменения энергетического состояния поверхности карбоната кальция в ходе обработки его поверхности модификаторами;
- эффективности модификаторов в зависимости от химического состава; режимов механохимической активации.

Особенностью, которая на данный момент делает непривлекательным использование природного осадочного кальцита при производстве покрытий, является его высокая гигроскопичность, а также недостаточная совместимость его поверхности с полимерным пленкообразователем. Для устранения этого недостатка предлагается использовать механическую активацию совместно с модификацией его поверхности кремнийорганическими соединениями.

3. Цель и задачи исследования

Целью исследования является выбор оптимального модификатора для природных осадочных кальцитов украинского происхождения, а также определение подходящих режимов механической активации этих минералов в процессе обработки модификатором. Достижение этой цели позволит использовать сырьевую базу Украины для производства ряда лакокрасочных материалов.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Установить степень изменения свойств поверхности природных осадочных кальцитов в зависимости от типа функциональных групп модификатора.
2. Установить влияние модификатора на процессы помола сырьевого карбоната кальция.
3. Изучить закономерности взаимодействия между поверхностью модифицированного кальцита и кремнийорганическим пленкообразователем.

4. Исследование существующих решений проблемы

Для повышения совместимости с полимерной матрицей поверхность кальцита обрабатывается модификаторами на основе алифатических жирных кислот, силанов, фосфатов и титанатов [1]. Модификаторы первого типа, а именно стеариновая кислота, являются наиболее распространенными и, следовательно, хорошо изученными, что отражается в количестве посвящённых этому процессу работ [2–4]. Модификаторы других типов используются реже, но часто являются специфическими для тех полимеров, в матрицах которых планируется далее использовать модифицированный наполнитель. Так, в работе [5] описан процесс обработки карбоната кальция продуктом модификации низкомолекулярного полиэтилена малеиновым ангидридом. Материал предназначен для применения в качестве наполнителя экструзионного полиэтилена. В работе [6] описано применение алкоксисиланов для модификации наночастиц карбоната кальция. Также отмечается, что при помощи силанов энергия поверхности частиц кальцита может гибко регулироваться, в то время как при использовании стеариновой кислоты возможно лишь снижение полярности поверхности кальцита до фиксированного уровня. Последнее может быть проблемой при введении модифицированного карбонатного наполнителя в среднеполярные полимерные матрицы, например, в стирол-бутадиеновый каучук, а также акриловые каучуки. Аналогичные проблемы возникают при применении стеариновой кислоты со среднеполярными пленкообразователями для лакокрасочных материалов. Схожие результаты получены при обработке поверхности силановым модификатором в присутствии фосфорной кислоты [7].

Использование механохимической активации для интенсификации процессов поверхностной обработки частиц карбоната кальция описано в работах [8, 9]. Указывается, что при совместном воздействии механического фактора и химического модификатора удастся повысить равномерность получаемого продукта, а также повысить степень гидрофобности кальцита. В работе [1] также отмечается уменьшение необходимого количества стеариновой кислоты при использовании помола, однако, это заблуждение обусловлено некорректным определением равновесной адсорбции стеариновой кислоты исследуемым материалом. Известно [10], что существует определённый оптимум по времени механической обработки материалов. А положение этого оптимума определяется скоростью процессов аморфизации, а также протекания полиморфных превращений минералов при помоле.

В связи с этим, перспективными являются исследования, посвящённые выбору наиболее подходящего модификатора поверхности осадочного кальцита из совокупности функциональных кремнийорганических соединений, а также установление эффективного режима механохимической активации карбонатного сырья.

5. Методы исследования

В качестве показателя энергетического состояния поверхности в работе используется коэффициент лиофильности β_n , представляющий собой отношение

косинуса угла смачивания порошкового материала водой к косинусу угла смачивания этого материала ксилолом. Значения углов смачивания определяются соответственно методике тонкослойной капиллярной пропитки, описанной в [11].

Для характеристики взаимодействия между поверхностью кальцита и модификаторами используется метод инфракрасной спектроскопии, информативность которого в данном случае определяется пригодностью для идентификации химических взаимодействий в системе, а также более слабых взаимодействий вандерваальсовского и водородного типов. Получение спектрограмм проводилось на приборе Specord IR-75 (Германия) в порошковой форме с КВг в качестве спектрально прозрачного носителя.

Для оценки изменения кристаллической структуры материала применялся рентгеноструктурный анализ. Получение дифрактограмм осуществлялось на приборе ДРОН-3 (СССР).

Взаимодействие между кремнийорганическим пленкообразователем и модифицированным кальцитом было оценено методом вискозиметрии на приборе Rheotest II (Германия). При интерпретации результатов полагалось, что прочность коагуляционной структуры кальцитных дисперсий в растворе связующего коррелирует со степенью нехимического взаимодействия поверхности частиц с макромолекулярными цепями.

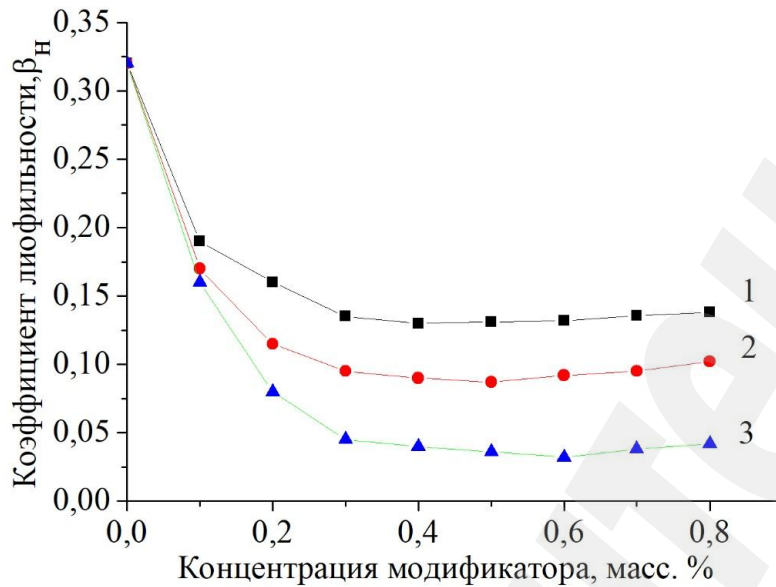
Для исследования были выбраны две марки осадочного кальцита: ММС-2 и МТД производства ООО «Сумыагропромбуд», Украина. Механохимическая обработка материалов осуществлялась в шаровой мельнице с керамическими шарами.

Для модификации материала использован ряд кремнийорганических жидкостей: метилсиликонаты натрия и калия (ГКЖ 11-К и ГКЖ-11 Н, производства ЗГП «Кремнийполимер», Украина), полиметилгидридсилоксановая жидкость 134-41м того же производителя.

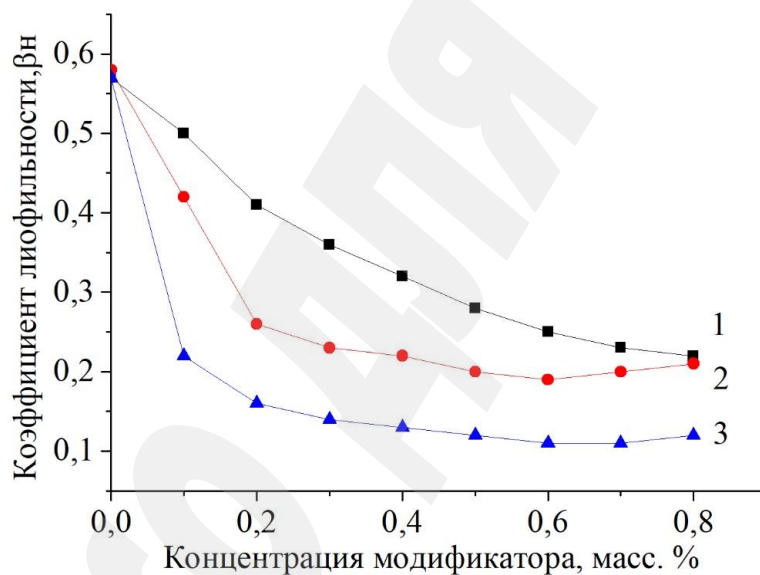
6. Результаты исследования

Установлено, что степень гидрофильности поверхности исходных материалов существенно отличается: материал МТД (рис. 1, а) имеет более гидрофильную поверхность по сравнению с ММС-2 (рис. 2). Это выражается в значениях показателя β_n 0,32 и 0,56 соответственно. Относительная погрешность определения этого показателя составляет 3 %.

Характер зависимости показателя β_n от концентрации модификатора, однако, у обоих материалов сходен: наиболее эффективным является полиметилгидридсилоксан, а наименее – метилсиликонат натрия. Наименьшие значения показателя β_n , которых удастся достичь при использовании полиметилгидридсилоксанового модификатора составляют 0,04 и 0,11 соответственно.



a



б

Рис. 1. Зависимость показателя смачиваемости β_n от концентрации модификатора при механохимической активации кальцитов:
a – МТД; *б* – ММС-2; 1 – метилсиликонат натрия; 2 – метилсиликонат калия;
 3 – полиметилгидридсилоксановая жидкость

Сравнение активности поверхности двух марок осадочного кальцита указывает на факт наличия более активной поверхности у материала ММС-2 по сравнению с МТД. Учитывая близкие значения среднего размера частиц (2,5 и 3 мкм соответственно), можно предположить наличие повышенных количеств субмикронных примесей в материале ММС-2. Эта особенность является негативным фактором, которой стоит избегать при выборе наполнителя для

лакокрасочного материала. И определяет выбор материала МТД для проведения дальнейших исследований.

Очевидно, что полиметилгидридсилоксан является более эффективным модификатором поверхности кальцита. Этот факт также подтверждается данными инфракрасной спектроскопии, а именно интенсивностью полосы поглощения валентных колебаний О-Н связи адсорбированной поверхностью минерала воды (3420 см^{-1}). В случае полиметилгидридсилоксана она повышается до 10 % по сравнению с интенсивностью этой полосы у немодифицированного материала, а в случае метилсиликонатов натрия и калия – на 27 и 22 % соответственно. Этот факт может быть объяснен гидролизом несвязанных функциональных групп модификаторов на поверхности минерала при достройке второго и последующих адсорбционных слоев. Похожий механизм описан, например, в работе [12].

В ходе помолла модификаторы играют роль поверхностно активных веществ, что подтверждается возникновением эффекта Ребиндера в таких системах, сопровождающегося увеличением эффективности диспергирования. Это хорошо видно при анализе интенсивности четырёх характеристических рефлексов кристаллической решетки кальцита (0,3346; 0,3035; 0,2281 и 0,1874 нм) (рис. 2).

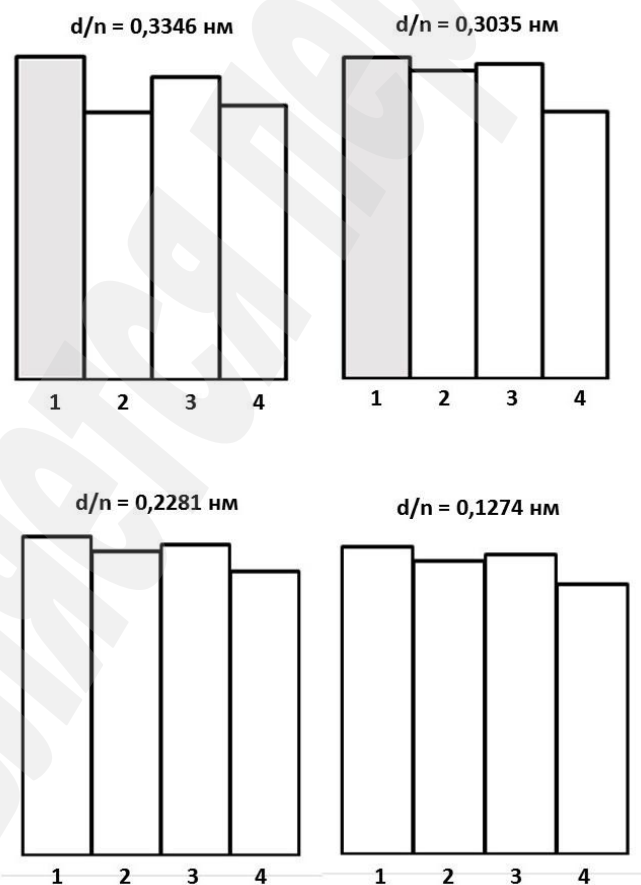


Рис. 2. Относительное изменение характеристических максимумов кальцита МТД на рентгенограммах при диспергировании:

1 – без модификатора; 2 – метилсиликонат натрия; 3 – метилсиликонат калия; 4 – полиметилгидридсилоксан

Как видно из рис. 2, наибольшей степени аморфизации карбоната кальция удастся достичь при использовании полиметилгидридсилоксана и метилсиликоната натрия. При использовании метилсиликоната калия эффект Ребиндера выражен наименее слабо.

С целью подтверждения эффективности влияния модифицирования кальцита на процессы взаимодействия его поверхности с полиметилфенилсилоксаном был изучен процесс адсорбции этого плёнкообразователя в динамических условиях (рис. 3).

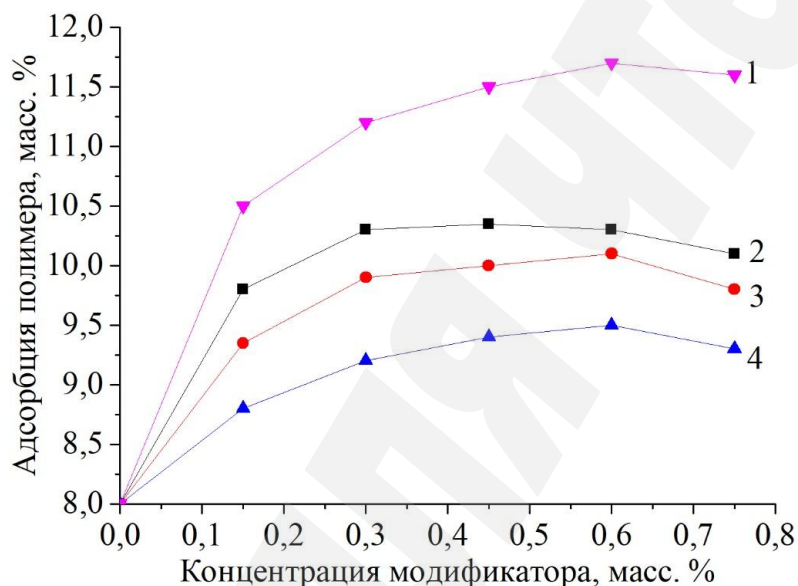


Рис. 3. Адсорбция полиметилфенилсилоксана модифицированным осадочным кальцитом МТД: 1 – без модификатора; 2 – метилсиликонат калия; 3 – метилсиликонат натрия; 4 – полиметилгидридсилоксан

Адсорбционные кривые на рис. 3 дают возможность проследить изменение емкости кальцита по отношению к плёнкообразователю в зависимости от энергетического состояния поверхности этого наполнителя. Немодифицированная полярная поверхность характеризуется максимальной равновесной адсорбцией на уровне 11,75 масс. %, а лиофилизированная при обработке полиметилгидридсилоксаном – 9,4 масс. %. Очевидно, что обработка сырьевого минерала этим наполнителем позволяет снизить количество полимера в адсорбционных оболочках, а за счёт этого и увеличить степень наполнения лакокрасочного материала. В целом, это приведет к уменьшению себестоимости последнего.

Использование модификатора также определяет реологические характеристики дисперсий материала (табл. 1). За счёт снижения способности частиц к образованию сольватных оболочек при обработке модификаторами уменьшается прочность коагуляционной структуры их дисперсий. А следовательно, и величины реологических показателей. Наиболее эффективно это происходит в случае полиметилгидридсилоксана.

Таблица 1

Реологические характеристики 50 масс. % дисперсий модифицированного кальцита в растворе полиметилфенилсилоксана

Модификатор	Статические		Динамические	
	Предел текучести, R_{k1} , Па	Вязкость, η° , Па·с	Предел текучести, R_{k2} , Па	Вязкость, η^* , Па·с
Без модификатора	117,7	44,3	527,1	6,8
Метилсиликонат натрия	107,4	35,7	493,8	5,7
Метилсиликонат калия	112,5	42,1	507,6	6,2
Полиметилгидридсилоксан	93,4	28,7	480,3	4,5

Данные этого исследования подтверждают предыдущие результаты о влиянии механохимической обработки поверхности кальцита на его взаимодействие с кремнийорганическим плёнкообразователем.

7. SWOT-анализ по результатам исследования

Strengths. Среди сильных сторон данного исследования необходимо отметить полученные результаты, по сравнительной оценке, механохимической модификации осадочного кальцита украинских месторождений. В пользу этого утверждения свидетельствуют приведенные выше результаты анализа современной научной периодики, из которого становится очевидным возможность применения эффективных кремнийорганических модификаторов, но в то же время не рассматривается вопрос сравнительной степени изменения свойств поверхности кальцита в зависимости от функциональности силоксанов. Использование полученных данных позволяет гибко регулировать необходимые значения энергии поверхности активированных карбонатов в зависимости от входящих параметров: значения удельной поверхности и показателя лиофильности исходного материала.

Weaknesses. Слабые стороны данного исследования связаны с тем, что выбор диапазона модификаторов для рассмотрения довольно узок, например, отсутствуют широко применяемые для этих целей аminosиланы. Кроме того, рыночная стоимость кремнийорганических модификаторов в 1,7–2,0 раза выше стоимости традиционных добавок на основе жирных кислот. Эти проблемы могут частично быть решены оптимизацией концентрации модификатора, учитывая его повышенную эффективность.

Opportunities. Дополнительные возможности направления данного исследования кроются в перспективе получения теоретической основы для выбора пар модификатор-плёнкообразователь или же подбора модифицирующей добавки для наполнителя в системах с определенной полимерной матрицей. Это может быть использовано не только в лакокрасочной промышленности, но также в промышленности адгезивов, герметизирующих составов и переработке расплавов полимеров.

Использование механической активации совместно с химической модификацией делает необязательной предварительную обработку наполнителя и позволяет достичь результата в рамках существующего технологического процесса. Как следствие, при внедрении технологии на предприятиях производства лакокрасочной продукции возникает возможность использования украинских сырьевых материалов в том виде, в котором они поставляются производителем. В свою очередь, это позволяет снизить себестоимость готового продукта без существенного изменения технологической схемы.

Threats. В перспективе, сложности во внедрении полученных результатов исследования связаны с практически полным сокращением в Украине производства кремнийорганических модификаторов, что негативно скажется на себестоимости продукта. Однако в целом ожидаемое увеличение себестоимости модифицированного наполнителя при этом составит не более 1,75–2,5 %. В общей себестоимости продукта эта цифра будет ещё меньше. Этот недостаток может быть компенсирован за счёт корректировки существующих рецептов в сторону увеличения содержания наполнителя на 5–7 % от исходного. Такое решение становится возможным в виду снижения емкости поверхности кальцита по отношению к связующему.

Несмотря на достоинства предлагаемого технического усовершенствования, вероятно использование традиционных материалов на основе жирных кислот останется более привлекательным в потоковом производстве. Поскольку, этот метод имеет преимущества с точки зрения отсутствия необходимости изменения существующих рецептов композитов, так и с точки зрения минимизации себестоимости. Результаты исследования будут более интересны на тех производствах, где улучшение свойств материала играет решающую роль.

8. Выводы

1. Установлено, что в ходе механохимической активации в присутствии кремнийорганических модификаторов коэффициент гидрофильности поверхности осадочного мела существенно снижается:

- для пары полиметилгидридсилоксан – мел МТД с 0,35 до 0,04;
- для пары полиметилгидридсилоксан – мел ММС-2 с 0,57 до 0,11.

Эффективные концентрации большинства модификаторов при этом находятся в диапазоне 0,2–0,4 масс. %. Наиболее эффективным модификатором для поверхности осадочного кальцита является полиметилгидридсилоксан. Например, минимально достижимое значение β_n для мела МДТ этого модификатора составляет 0,04, для натриевого и калиевого метилсиликонатов – 0,13 и 0,09 соответственно

2. Установлено, что в присутствии модификаторов активизируется помол и аморфизация карбонатного сырья. Это подтверждается снижением интенсивности рефлексов (0,3346; 0,3035; 0,2281 и 0,1874 нм) кальцита до 9 % в случае использования полиметилгидридсилоксана и на 5–7 % в случае использования метилсиликонатов.

3. Показано, что модификация поверхности осадочного мела приводит к снижению емкости её адсорбционного слоя на 20 % от емкости обработанного материала. Также, снижается и прочность коагуляционной структуры в системе наполнитель-плёнкообразователь: предел текучести системы с необработанным материалом на 20 % выше этого предела для системы, где мел модифицирован полиметилгидридсилоксаном.

Литература

1. Mihajlovic, S. Surface properties of natural calcite filler treated with stearic acid [Text] / S. Mihajlovic, Z. Sekulic, A. Dakovic, D. Vucinic // *Ceramics – Silikaty*. – 2009. – Vol. 53, No. 4. – P. 268–275.

2. Diedel, R. Identification and modification of the surface properties of calcite fillers as a basis for new, highly filled adhesives [Text] / R. Diedel, H. Dorr, P. L. Geiß, M. Presser // *Geotechnologien Science Report*. – 2010. – No. 16. – P. 96–110.

3. Deshmukh, G. S. Effect of uncoated calcium carbonate and stearic acid coated calcium carbonate on mechanical, thermal and structural properties of poly(butylene terephthalate) (PBT)/calcium carbonate composites [Text] / G. S. Deshmukh, S. U. Pathak, D. R. Peshwe, J. D. Ekhe // *Bulletin of Materials Science*. – 2010. – Vol. 33, No. 3. – P. 277–284. doi:[10.1007/s12034-010-0043-7](https://doi.org/10.1007/s12034-010-0043-7)

4. Mihajlovic, S. R. Mechanism of stearic acid adsorption to calcite [Text] / S. R. Mihajlovic, D. R. Vucinic, Z. T. Sekulic, S. Z. Milicevic, B. M. Kolonja // *Powder Technology*. – 2013. – Vol. 245. – P. 208–216. doi:[10.1016/j.powtec.2013.04.041](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.04.041)

5. Zhang, J. Chemical Surface Modification of Calcium Carbonate Particles by Maleic Anhydride Grafting Polyethylene Wax [Text] / J. Zhang, J. Guo, T. Li, X. Li // *International Journal of Green Nanotechnology: Physics and Chemistry*. – 2010. – Vol. 1, No. 2. – P. 65–71. doi:[10.1080/19430871003684341](https://doi.org/10.1080/19430871003684341)

6. Zhiyuan, Y. Surface modification of CaCO₃ nanoparticles with silane coupling agent for improvement of the interfacial compatibility with styrene-butadiene rubber (SBR) latex [Text] / Y. Zhiyuan, T. Yanjun, Z. Junhua // *Chalcogenide Letters*. – 2013. – Vol. 10, No. 4. – P. 131–141.

7. Nakatsuka, T. Functional silane-modified calcium carbonate [Text] / T. Nakatsuka, H. Kawasaki, K. Itadani, S. Yamashita // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1979. – Vol. 24, No. 9. – P. 1985–1995. doi:[10.1002/app.1979.070240906](https://doi.org/10.1002/app.1979.070240906)

8. Ding, H. Mechano-activated surface modification of calcium carbonate in wet stirred mill and its properties [Text] / H. Ding, S. Lu, Y. Deng, G. Du // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2007. – Vol. 17, No. 5. – P. 1100–1104. doi:[10.1016/s1003-6326\(07\)60232-5](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(07)60232-5)

9. Cao, Z. Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods [Text] / Z. Cao, M. Daly, L. Clemence, L. M. Geever, I. Major, C. L. Higginbotham, D. M. Devine // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 378. – P. 320–329. doi:[10.1016/j.apsusc.2016.03.205](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.205)

10. Gutman, E. M. Mechanochemistry of Solid Surfaces [Text] / E. M. Gutman. – Singapore: World Scientific Publishing Company, 1994. – 332 p. doi:[10.1142/9789814354066_fmatter](https://doi.org/10.1142/9789814354066_fmatter)

11. Cui, Z.-G. Determination of Contact Angles on Microporous Particles Using the Thin-Layer Wicking Technique [Text] / Z.-G. Cui, B. P. Binks, J. H. Clint // Langmuir. – 2005. – Vol. 21, No. 18. – P. 8319–8325. doi:[10.1021/la0510578](https://doi.org/10.1021/la0510578)

12. Blagojevic, S. L. Silane pre-treatment of calcium carbonate nanofillers for polyurethane composites [Text] / S. L. Blagojevic, V. Kovacevic, M. Leskovic, D. Vrsaljko // e-Polymers. – 2004. – Vol. 4, No. 1. – P. 14. doi:[10.1515/epoly.2004.4.1.384](https://doi.org/10.1515/epoly.2004.4.1.384)