

Janina GRODZKA*, Andrzej KRYSZTAFKIEWICZ*, Teofil JESIONOWSKI*,
Bożena RAGER*

OTRZYMYWANIE I MODYFIKACJA NAPEŁNIACZY WĘGLANOWO-KRZEMIANOWYCH

Przedstawiono sposób otrzymywania napelniczy węglanowo-krzemianowych oraz metodę ich modyfikacji powierzchniowej w czasie reakcji strącania. Napełniacz otrzymywano następującymi metodami:

- w reakcji strącania z użyciem roztworów wodorotlenku wapnia, węglanu sodu i metakrzemianu sodu,
- w reakcji strącania z użyciem roztworów wodorotlenku wapnia, kwaśnego węglanu sodu i metakrzemianu sodu,
- w reakcji strącania z użyciem roztworów wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu i wprowadzeniem do reaktora dwutlenku węgla,
- w reakcji strącania z użyciem roztworów wodorotlenku wapnia, metakrzemianu sodu i wprowadzeniem do reaktora dwutlenku węgla oraz pochodnych akrylowych

Słowa kluczowe: proces strącania, napełniacze, modyfikacja powierzchni, pochodne akrylowe.

WPROWADZENIE

Napelniacze węglanowe mają szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, papierniczym, gumowym, kosmetycznym, rolnictwie i w produkcji farb oraz lakierów. Służą jako napełniacze, nośniki, wypełniacze, środki neutralizujące w różnych materiałach kompozytowych.

Parametrem decydującym o możliwości zastosowania danego napełniacza jest stopień dyspersji i ich powinowactwo do wody i innych rozpuszczalników.

Znanych jest wiele metod otrzymywania węglanu wapnia (DOMKA 1979, 1996) jak i białych pigmentów krzemianowych (KRYSZTAFKIEWICZ 1984, 1986, 1987, 1988). Ostatnio opublikowana praca (KRYSZTAFKIEWICZ 1998) dotycząca sposobu otrzymywania napełniacza węglanowo-krzemianowego określiła metodę oraz warunki otrzymywania tego produktu przy użyciu roztworów węglanu sodu, soli wapnia (azotanów lub chlorków) oraz roztworów metakrzemianu sodu

* Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska
pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

W przedstawionej pracy za podstawowy cel uznano otrzymanie napełniacza węglanowo-krzemianowego metodą strąceniową. Użyto w tym celu roztwory wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu oraz odpowiednio węglan sodu, wodorowęglan sodu lub dwutlenek węgla. Dodatkowo przeprowadzone zostaną badania zmierzające do zmiany charakteru powierzchni napełniaczy węglanowo-krzemianowych za pomocą alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych oraz pochodnych akrylowych.

Napełniacz węglanowo-krzemianowy jest poszukiwany przede wszystkim przy produkcji papieru. Dzięki obecności w składzie napełniacza – strącanego węglanu wapnia, można z powodzeniem wypełnić przestrzeń pomiędzy włóknami celulozy, natomiast współstrącona krzemionka dzięki swojej naturalnej lekkości (niska gęstość nasypowa) może tworzyć na powierzchni wyrabianego papieru trwałą białą powłokę. Papier taki odznacza się bardzo wysokimi walorami.

Współstrącona krzemionka z węglanem wapnia stanowi produkt (KRYSZTAFKIEWICZ 1988), który można powierzchniowo modyfikować czynnikami, które są obojętne wobec kred naturalnych i strąconych węglanów wapnia. Dzięki powierzchniowym grupom silanolowym na powierzchni krzemionki do modyfikacji nowego typu napełniacza można zastosować silanowe i boranowe czynniki wiążące (MITTAL 1992), obojętne dla powierzchni CaCO_3 . Natomiast współstrącony węglan wapnia można modyfikować np. kwasem stearynowym, związkami powierzchniowo czynnymi oraz pochodnymi akrylowymi (KUDŁA 1999) itp.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materialy

Do otrzymywania napełniacza węglanowo-krzemianowego użyto następujące substraty: wodorotlenek wapnia, węglan sodu, kwaśny węglan sodu, dwutlenek węgla, metakrzemian sodu. Natomiast do modyfikacji powierzchniowej napełniaczy stosowano różne pochodne akrylowe i wybrane alkohole jedno i wielowodorotlenowe. Roztwór metakrzemianu sodu charakteryzował się modułem 3,3 (gęstość- $1,399\text{g/cm}^3$; SiO_2 -27,18%; Na_2O – 8,50%).

Metody

W pierwszym etapie badań strącano napełniacz węglanowo-krzemianowy z użyciem roztworów wodorotlenku wapnia, węglanu sodu (lub kwaśnego węglanu sodu) oraz metakrzemianu sodu. Reakcję strącania prowadzono w temp.

pokojuj, 40°C i 60°C w reaktorze szklanym o objętości 2 dm³ zaopatrzonym w mieszadło szybkoobrotowe. Reaktor umieszczono w termostacie.

W drugim etapie badań otrzymywano podobny napełniacz używając do jego strącania roztwory wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu oraz dozowano do reaktora gazowy dwutlenek węgla. Reakcję prowadzono w temp. 60°C w tym samym reaktorze.

Układ w którym do strącania napełniacza węglanowo - krzemianowego użyto CO₂ modyfikowano przez dodatek alkoholi lub pochodnych akrylowych bezpośrednio do środowiska reakcji strącania. W przypadku modyfikacji przy użyciu alkoholi zastosowano: metanol, etanol, butanol, izopropanol, glikol etylenowy oraz glicerynę. Jako pochodne akrylowe użyto : kwas akrylowy i akrylan metylu.

Dla wszystkich próbek oznaczano gęstość nasypową oraz punkt spływania. Dla wybranych napełniaczy w celu określenia struktury cząstek wykonano dyfraktogramy (CULLITY 1964). Wyniki dyfraktometryczne analizowano z użyciem programu XRAYAN, określając globalny parametr dopasowania (FP).

O dyspersji i morfologii ziaren oraz wielkości cząstek sądzono na podstawie badań mikroskopowo- elektronowych. Wszystkie próbki napełniaczy obserwowano w jednakowych warunkach elektronowych przy powiększeniu 5-20 tys. razy. Analizę ostateczną przeprowadzono na pozytywach o powiększeniu 30 tys. razy. Obserwacji dokonano w mikroskopie elektronowym prześwietleniowym produkcji japońskiej (metodą jednostopniowej repliki) JEM 1200 EX II (KATZ 1978).

Dla uwidocznienia budowy przestrzennej cząstek, badane próbki cieniowano stopem platyny z palladem (4:1) w próżni rzędu 10-15 mm Hg, sposobem Bradleya, z grzejnika wolframowego z odległości 4-5 cm, pod kątem 45° i prostopadle napyłano węglem spektralnie czystym z odległości 12 cm. Utworzony w ten sposób film: metal – obiekt badany zdejmowano z miki na roztwór kwasu solnego, w którym cząstki współstrąconego węglanu wapnia ulegały całkowitemu rozpuszczeniu, natomiast cząstki krzemionki pozostały nie rozpuszczone. Następnie przemywano kilkakrotnie w wodzie destylowanej i końcową błonkę o grubości nie przekraczającej 500Å wyławiano na siateczki preparatowe i po wysuszeniu obserwowano pod mikroskopem elektronowym.

WYNIKI I DYSKUSJA

W tabeli 1 zestawiono podstawowe parametry technologiczne procesu strącania napełniaczy węglanowo-krzemianowych oraz właściwości fizykochemiczne tych napełniaczy. W procesach strącania używano 10%-owe roztwory substratów przy różnych stosunkach objętościowych wodorotlenku do krzemianu.

Napełniacze węglanowo-krzemianowe otrzymane przy stosunku objętościowym wodorotlenku do krzemianu (1:2) charakteryzują się mniejszymi wartościami gęstości nasypowych oraz wyraźnie wyższymi wartościami punktu spływania (nawet do 32 cm³/10g). Napełniacze te charakteryzują się więc korzystniejszymi parametrami fizykochemicznymi w porównaniu z napełniaczami strąconymi przy innych stosunkach objętościowych substratów. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych napełniaczy w obecności kwaśnego węglanu sodu nie różniły się istotnie od właściwości napełniaczy otrzymanych przez strącenie z roztworów : wodorotlenku wapnia, węglanu sodu i metakrzemianu sodu . Dlatego w dalszej części badań zrezygnowano z kwaśnego węglanu sodu jako substratu w procesie strącania wysoko zdyspergowanych napełniaczy węglanowo-krzemianowych.

Szczególnie korzystnymi parametrami fizykochemicznymi odznaczają się napełniacze strącone przy użyciu roztworów : wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu oraz gazowego dwutlenku węgla. Optymalna okazała się temperatura 60°C. W tym przypadku gęstości nasypowe otrzymanych napełniaczy zmniejszyły się o około 40-50% w stosunku do próbek otrzymanych przez strącanie z podobnych roztworów (wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu), ale z użyciem w miejsce CO₂ roztworu węglanu sodu. Punkt spływania tak strąconych napełniaczy węglanowo-krzemianowych zwiększył się o dalszych kilka procent.

W tabeli 2 przedstawiono właściwości fizykochemiczne napełniaczy węglanowo-krzemianowych otrzymanych przez strącanie z roztworów wodorotlenku wapnia , węglanu sodu i metakrzemianu sodu w obecności alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych . Alkohole te dodawano w ilości 10 części wagowych w stosunku do 100 części wagowych napełniacza węglanowo-krzemianowego. Pozostałe warunki pozostawiono bez zmian – temperatura 60°C , stosunek objętościowy wodorotlenku do krzemianu 1:2, prędkość podawania roztworu metakrzemianu sodu – 0,8 cm³/min (do reaktora o objętości 2 dm³).

Jak wynika z tabeli 2 zastosowanie alkoholowych modyfikatorów powierzchni napełniaczy węglanowo-krzemianowych poprawiło ich właściwości fizykochemiczne. Zmniejszeniu uległy gęstości nasypowe napełniaczy (o około 25%), natomiast wielkość punktu spływania zwiększyła się przeciętnie o kilka procent.

Odrębną część pracy stanowiły badania nad otrzymaniem produktów poprzez modyfikację napełniaczy węglanowo-krzemianowych pochodnymi akrylowymi. Stosowano akrylan metylu i kwas akrylowy. Modyfikatory te dodawano do reaktora w czasie strącania. W tabeli 3 podano właściwości fizykochemiczne napełniaczy otrzymanych w procesie strącania z roztworów wodorotlenku wapnia, metakrzemianu sodu, gazowego dwutlenku węgla i dodatku pochodnych akrylowych. Temperaturę procesu ustalono na 60°C.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne napelniczy węglanowo-krzemianowych otrzymanych w

procesach strącania

Physicochemical properties of carbonate-silicate fillers produced in precipitation process

Parametry technologiczne		Właściwości fizykochemiczne	
Temperatura [°C]	Stosunek objętościowy wodorotlenku do krzemianu	Gęstość nasypowa [g/dm ³]	Punkt spływania [cm ³ /10g]
Napelnicz węglanowo-krzemianowy strącony wobec roztworów : wodorotlenku wapnia węglanu sodu i metakrzemianu sodu			
60°C	2:1	330	18,0
60°C	1:1	295	25,1
60°C	1:2	240	26,1
Napelnicz węglanowo-krzemianowy strącony wobec roztworów : wodorotlenku wapnia kwaśnego węglanu sodu i metakrzemianu sodu			
Pokojowa	1:1	328	20,0
Pokojowa	1:2	330	22,0
40°C	1:1	329	22,0
40°C	1:2	286	24,0
60°C	1:1	351	21,0
60°C	1:2	300	22,0
80°C	1:1	320	21,0
80°C	1:2	310	21,5
Napelnicz węglanowo-krzemianowy strącony z roztworów : wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu oraz gazowego dwutlenku węgla			
40°C	1:1	234	27,0
40°C	2:1	215	24,0
40°C	1:2	160	29,0
60°C	1:1	155	25,5
60°C	2:1	161	21,5
60°C	1:2	139	31,8
80°C	1:1	157	21,0
80°C	2:1	159	24,0
80°C	1:2	149	28,0

Otrzymano napełniacze węglanowo-krzemianowe o zmodyfikowanej powierzchni, co przejawia się w poprawie właściwości fizykochemicznych napełniaczy. Stosując do modyfikacji dwie części wagowe kwasu akrylowego, punkt spływania napełniacza zwiększa się o dalsze 15% w stosunku do produktów otrzymanych bez użycia modyfikatorów, przy porównywalnej gęstości nasypowej. Akrylan metylu również poprawia parametry fizykochemiczne napełniaczy, ale w mniejszym stopniu niż kwas akrylowy.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne napełniaczy węglanowo-krzemianowych otrzymanych w procesie strącania z roztworów wodorotlenku wapnia, metakrzemianu sodu i węglanu sodu wobec modyfikatorów (alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych). Physicochemical properties of carbonate-silicate fillers precipitated with calcium hydroxide, sodium metasilicate and sodium carbonate solutions, as well as modified supplements (one- and multihydroxy alcohols).

Alkohol	Gęstość nasypowa [g/dm ³]	Punkt sypowania [cm ³ /10g]
Metanol	228	25,7
Etanol	226	24,5
Butanol	240	25,5
Glikol etylenowy	249	24,8
Izopropanol	278	22,8
Gliceryna	237	25,0

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne napełniaczy węglanowo-krzemianowych otrzymanych

podczas strącania z roztworów wodorotlenku wapnia, metakrzemianu sodu i gazowego dwutlenku węgla w obecności akrylowych modyfikatorów powierzchni. Physicochemical properties of carbonate-silicate fillers precipitated with calcium hydroxide and sodium metasilicate solutions as well as gaseous carbon dioxide and acrylic derivatives.

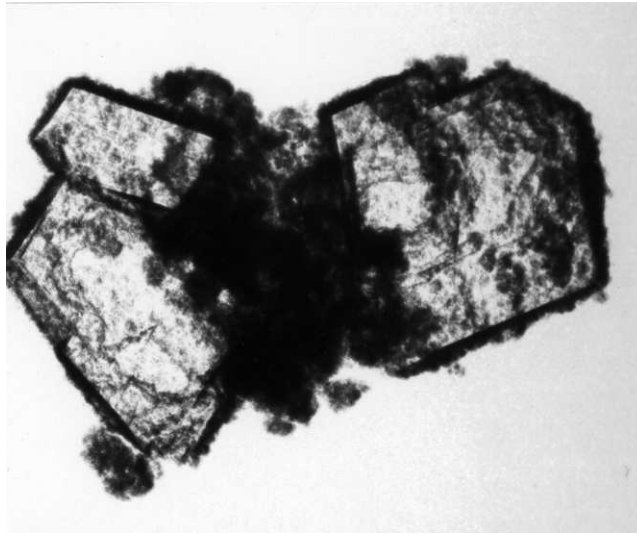
Ilość modyfikatora [cz.wag.]	Akrylan metylu		Kwas akrylowy	
	Gęstość nasypowa [g/dm ³]	Punkt sypowania [cm ³ /10g]	Gęstość nasypowa [g/dm ³]	Punkt sypowania [cm ³ /10g]
0,5	296	28,0	263	26,0
1,0	205	32,0	238	30,0
2,0	224	29,0	174	36,5
3,0	236	29,0	175	36,0

Próbki napełniaczy węglanowo-krzemianowych strąconych wobec modyfikatorów akrylowych poddano analizie rtg, a budowę cząstek określono na podstawie badań mikroskopowo-elektronowych. Przeprowadzone badania rentgenowskie omówiono w tabeli 4. Dokonano w niej porównania napełniaczy węglanowo-krzemianowych pod względem obecności dwóch odmian polimorficznych węglanu wapnia – kalcytu i aragonitu. Z tabeli wynika, że napełniacze węglanowo-krzemianowe strącone z roztworów wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu za pomocą CO₂ w obecności 1-3 cz. wag. kwasu akrylowego odznaczają się czystą strukturą kalcytową. Nie stwierdzono w tych przypadkach obecności nawet śladowych ilości aragonitu.

Tabela 4. Analiza jakościowa napełniaczy węglanowo- krzemianowych strąconych wobec pochodnych akrylowych (na podstawie badań rentgenowskich).
Qualitative analysis of carbonate-silicate fillers precipitated in present of acrylic derivatives (on basis of röntgenoscopy).

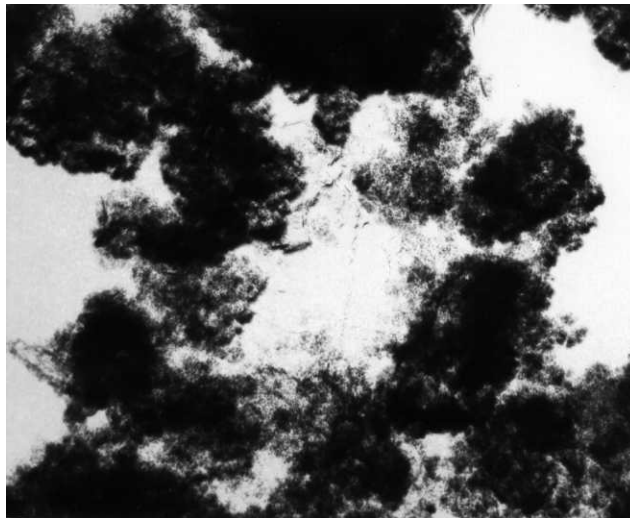
Substraty użyte do strącania napełniaczy węglanowo-krzemia- nowych	Spostrzeżenia
Wodorotlenek wapnia, metakrzemian sodu, dwutlenek węgla	Znaczna przewaga kalcytu, ale w mniejszej ilości obecny jest aragonit
Wodorotlenek wapnia, metakrzemian sodu dwutlenek węgla, 1 cz. wag. kwasu akrylowego	Czysty kalcyt, nie stwierdzono obecności aragonitu
Wodorotlenek wapnia, metakrzemian sodu, dwutlenek węgla, 2 cz. wag. kwasu akrylowego	Czysty kalcyt, nie stwierdzono obecności aragonitu
Wodorotlenek wapnia, metakrzemian sodu, dwutlenek węgla, 3 cz. wag kwasu akrylowego	Czysty kalcyt, nie stwierdzono obecności aragonitu
Wodorotlenek wapnia, metakrzemian sodu, dwutlenek węgla, 2 cz. wag. akrylanu metylu	Czysty kalcyt, śladowe ilości aragonitu

Próbki napełniaczy węglanowo-krzemianowych strąconych w obecności pochodnych akrylowych oceniono pod względem morfologii i dyspersji ziaren (w mikroskopie elektronowym przy powiększeniu 30 tys. razy).



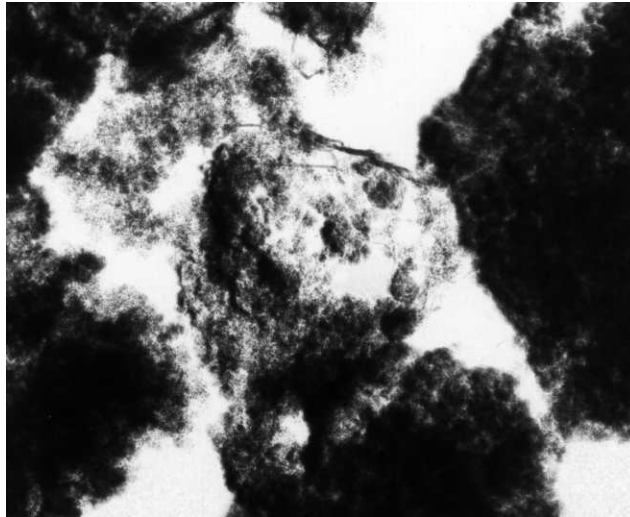
Rys.1. Zdjęcie mikroskopowo-elektronowe próbki napełniacza węglanowo-krzemianowego strąconego z roztworów wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu, gazowego CO₂ i 1 cz. wag. kwasu akrylowego.

Electromicroscopic photo of carbonate-silicate filler precipitated with calcium hydroxide and sodium metasilicate solutions as well as gaseous CO₂ and 1w/w of acrylic acid.



Rys.2. Zdjęcie mikroskopowo-elektronowe próbki napełniacza węglanowo-krzemianowego strąconego z roztworów wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu, gazowego CO₂ i 3 cz. wag. kwasu akrylowego.

Electromicroscopic photo of carbonate-silicate filler precipitated with calcium hydroxide and sodium metasilicate solutions as well as gaseous CO₂ and 3 w/w of acrylic acid.



Rys.3. Zdjęcie mikroskopowo-elektronowe próbki napelnacza węglanowo- krzemianowego strąconego z roztworów wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu, gazowego CO₂ i 2 cz. wag. akrylanu metylu.
Electromicroscopic photo of carbonate-silicate filler precipitated with calcium hydroxide and sodium metasilicate solutions as well as gaseous CO₂ and 2 w/w of methyl acrylate.

Na rys. 1 pokazano kryształy kalcytu pokryte niewielką ilością krzemionki, która jest również obecna między ziarnami węglanu.

Na rys. 2 przedstawiono jak zdecydowanie większa ilość cząstek krzemionki otacza powierzchnię węglanu wapnia po modyfikacji zwiększoną ilością kwasu akrylowego (3 cz. wag.).

Zdjęcie (rys. 3) potwierdza przypuszczenia wysunięte na podstawie zbadanych właściwości fizykochemicznych napelnacza, iż akrylan metylu polepszył rozproszenie krzemionki na kryształach węglanowych, ale w mniejszym stopniu niż uczynił to kwas akrylowy.

WNIOSKI

Napelnacz węglanowo-krzemianowy o założonych parametrach fizykochemicznych otrzymano używając 10%-owych roztworów wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu oraz dwutlenku węgla o natężeniu przepływu 300cm³/min z jednoczesnym dodaniem do reaktora (o pojemności 2 dm³) - 3 części wagowych kwasu akrylowego. Napelnacz ten charakteryzuje się następującymi właściwościami fizykochemicznymi: gęstość nasypowa 174 g/cm³ i punkt spływania 36 cm³/10g. Odnacza się dobrą dyspersją a jego wielkość cząstek wynosi ok. 0,3 μm. Współstrącona krzemionka występuje w fazie amorficznej i jest równomiernie rozmieszczona na powierzchni cząstek węglanu wapnia (odmiany kalcytowej).

LITERATURA

- CULLITY B. D., 1964, *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*, PWN, Warszawa.
- DOMKA L., 1979, *Wpływ warunków doświadczalnych na własności fizykochemiczne węgla wapniowego strącanego*, Poznań, Wyd. Nauk. UAM.
- DOMKAL., 1996, *Otrzymywanie syntetycznego węgla wapnia z kredy kalcynowanej ze Złoza Kornica*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 30, 119.
- KATZ H.S., Milewski J.V., 1978, *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1984, *Krzemiany wapniowe o dużym stopniu dyspersji jako napelniacze elastomerów*, *Przemysł Chemiczny*, 63, 312.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1986, *Krzemian cynkowy efektywny napelniacz kauczuków*, *Przemysł Chemiczny*, 65, 667.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1987, *Modified Calcium Silicates as Active Rubber Fillers*, *J. Mater. Sci.*, 22, 478.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1988, *Modified Zinc Silicate - an Active Rubber Filler*, *J. Mater. Sci.*, 22, 2407.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1988, *Surface-modified fillers for reinforcing elastomers*, *Surface and Coatings Technology*, 35, 151.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1998, *Wpływ warunków doświadczalnych na własności fizykochemiczne napelniaczy węglanowo-krzemianowych*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 35, 89.
- KUDŁA S., 1998, *Produkcja i wykorzystanie kwasu akrylowego i jego estrów*, *Przemysł Chemiczny* 77, 86.
- MITTAL L., (Ed.) 1992, *Silanes and other Coupling Agents*, VSP, Utrecht.

Badania wykonano częściowo w ramach badań statutowych DS 32/268/99
Teofil Jesionowski jest laureatem Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej '99

PRODUCTION AND MODIFICATION OF CARBONATE-SILICATE FILLERS

Janina Grodzka, Andrzej Krysztafkiewicz, Teofil Jesionowski, Bożena Rager

Procedure for production of carbonate-silicate fillers or method of surface modification of fillers during precipitation were presented.

The fillers was obtained of following methods:

- in precipitation reaction with calcium hydroxide, sodium carbonate and sodium metasilicate solutions,
- in precipitation reaction with calcium hydroxide, sodium hydrocarbonate and sodium metasilicate solutions,
- in precipitation reaction with calcium hydroxide and sodium metasilicate solutions as well as gaseous carbon dioxide,
- in precipitation reaction with calcium hydroxide and sodium metasilicate solutions as well as gaseous carbon dioxide and acrylic derivatives.