

УДК 544.77.022

І.А. Василенко, канд. техн. наук, доц., Укр. держ.
хім.-технол. ун-т, м. Дніпропетровськ

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ СИНТЕЗУ МОДИФІКОВАНИХ ПІГМЕНТІВ З ПЕВНИМ РОЗМІРОМ ЧАСТИНОК

І.А. Василенко. Дослідження умов синтезу модифікованих пігментів з певним розміром частинок. Показано можливість одержання частинок модифікованих жовтих залізооксидних пігментів різного розміру шляхом зміни умов синтезу та кількості модифікатора. Методами електронної мікроскопії й електронографії вивчено морфологію і структуру кристалів. Рентгенофазовим аналізом доведено одержання гідроксидів заліза за наведених умов.

Ключові слова: пігмент, модифікування, полімер, дисперсність.

И.А. Василенко. Исследование условий синтеза модифицированных пигментов с определенным размером частиц. Представлена возможность получения частиц модифицированных желтых железокисных пигментов разного размера путем изменения условий синтеза и количества модификатора. Методами электронной микроскопии и электронографии изучена морфология и структура кристаллов. Рентгенофазовым анализом доказано получение гидроксидов железа при изученных условиях.

Ключевые слова: пигмент, модифицирование, полимер, дисперсность.

I.A. Vasylenko. Research of the conditions of synthesizing modified pigments with a defined size of particles. Possibility of obtaining particles of modified iron oxide pigments of the different size by changing the conditions of synthesis, and the amount of the modifier, is presented. By the methods of electronic microscopy and electronography the morphology and structure of crystals is studied. The X-ray phase analysis proved obtaining ferric hydroxides under the studied conditions.

Keywords: pigment, modifying, polymer, dispersion.

Залізооксидні пігменти являють собою високодисперсні неорганічні речовини, що мають колір від жовтого до чорного. Областями їх застосування є: лакофарбові матеріали, фарбування будівельних матеріалів, полімерів, виробництво кераміки, каталізаторів, магнітоносіїв та косметичних засобів. Світове споживання їх постійно зростає.

При одержанні синтетичних залізооксидних пігментів пред'являються високі вимоги до їх якості, особливо до дисперсності частинок і однорідності складу. Від дисперсності у значній мірі залежить покривання пігментів та пігментованих матеріалів, а також барвна здатність кольорових пігментів.

Пігменти і наповнювачі як у вихідному — порошкоподібному стані, так і у складі пігментованого матеріалу неоднорідні за розмірами, тобто характеризуються певною полідисперсністю. Тому дисперсний склад пігментів вірніше характеризувати не середнім розміром частинок, а функцією розподілення частинок за розмірами, яка виражена у аналітичній формі або у вигляді інтегральних або диференціальних кривих розподілення.

Дисперсний склад пігментів залежить від способу їх синтезу. При осадженні пігментів із розчинів первинні частки, які утворюються в результаті хімічної реакції, коагулюють вже на стадії синтезу. У процесі синтезу відбувається зростання первинних частинок з утворенням міцних агрегатів [1].

Комбінація полімерів з неорганічними речовинами дозволить одержати матеріали з абсолютно новими технологічними та експлуатаційними характеристиками. Тому одним з напрямків підвищення якості пігментів є їх модифікування шляхом сумісного осадження неорганічного матеріалу з полімером. Попередні дослідження, наприкладі осадження ряду гідроксидів металів, у тому числі і заліза, показали можливість такої схеми модифікування [2].

Вибір карбамідоформальдегідного та меламіформальдегідного полімеру обумовлено тим, що їх осадження у вигляді порошкоподібного матеріалу протікає у кислому середовищі за $\text{pH} \approx 4$, близькому до pH утворення жовтого залізооксидного пігменту у формі гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$.

Існують різні методи, які дозволяють оцінити дисперсний склад пігментних порошоків. Але вплив модифікаторів на дисперсність майже не вивчений, тому поставлена мета дослідження процесу одержання часток залізооксидних пігментів різного розміру шляхом зміни умов синтезу та кількості полімеру.

Для синтезу зразків використовували: розчини сульфату заліза (II) з концентраціями 10...120 г/дм³ (х.ч.), карбамід (х.ч.), меламін (х.ч.), розчин формальдегіду — 37 % (х.ч.).

Синтез проводили осаджувальним методом. Стадії одержання жовтого залізооксидного пігменту такі:

1. Окиснення киснем повітря і термічний гідроліз сульфату заліза (II) з утворенням затравних кристалів.
2. Осадження і ріст часток гідроксиду заліза у присутності лужного агента.
3. Осадження полімеру на частинки пігменту у водному середовищі.
4. Фільтрування, промивання, сушіння та подрібнення осаду.

За матеріалами досліджень одержано 4 патенти України на винахід.

Для досягнення мети дослідної роботи змінювали параметри синтезу, а саме температуру реакційної суміші та вміст полімеру у зразку. Одержані пігментні частки досліджені за допомогою рентгенофазового аналізу, методу седиментації, електронної мікроскопії та структурної електронографії.

Збільшення кількості повітря на стадії синтезу затравних кристалів та умов його рівномірного розподілення у реакційному об'ємі забезпечує одержання пігменту кращої якості, що було доведено дослідями [3]. Перша стадія синтезу пігментів була ретельно вивчена, дослідями доведено, що саме термічний гідроліз дозволяє одержувати осади високої чистоти з вузьким розподілом часток за розмірами [4].

Розробка математичної моделі росту пігментних часток дозволила змодельовати процес та одержати дані, що вказують на можливість утворення високодисперсних осадів з вузьким розподілом часток за розмірами за певних умов [5]. Розрахунки були підтверджені експериментально.

Дослідження стадії осадження полімеру на частинки пігменту у водному середовищі показали такі результати.

Встановлено, що у процесі сумісного осадження утворюються дрібнодисперсні осади різних відтінків від світло-жовтого до оранжевого, близькі за дисперсністю і кольором до промислового зразка жовтого залізооксидного пігменту. За допомогою рентгенофазового аналізу встановлено, що порошкоподібні осади включають гідроксид заліза ($\alpha\text{-FeOOH}$), характерний для жовтого залізооксидного пігменту (рис. 1).

За допомогою методу седиментації встановлено вплив температури реакційної суміші та вмісту полімеру на розподіл часток за розмірами на третій стадії синтезу жовтого залізооксидного пігменту. Результати досліджень подано на рисунках 2 і 3.

Графічна залежність свідчить, що збільшення кількості полімеру впливає на розмір частинок та їх полідисперсність (рис. 2). Результати, що задовольняють вимогам, можна спостерігати при модифікуванні пігментів полімерами до 20 %, коли частинки мають вузький розподіл за розмірами та дисперсність, що відповідає якісним промисловим жовтим

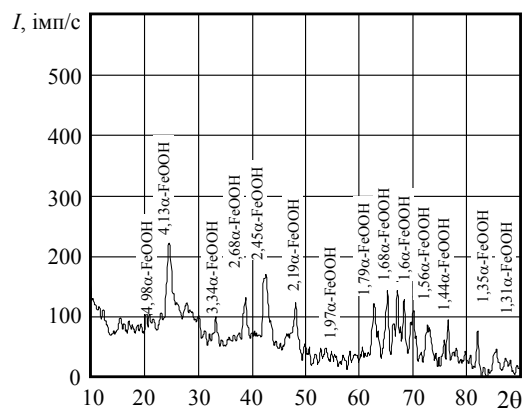


Рис. 1. Рентгенограма одержаного зразка жовтого залізооксидного пігменту, модифікованого полімером у кількості 20 % мас.

залізооксидним пігментам. Зміни якості порошку були помітні і візуально. Розглядаючи зразки з кількістю полімеру 30...50 %, можна було побачити окремі крупні частинки, колір пігменту був значно світліший та спостерігалось значне пилення зразків, що є негативними характеристиками. Якщо ж розглядати такі пігменти з якісної сторони, то підвищення вмісту полімеру (до 50 %) позитивно впливає на зносостійкі властивості лакофарбового покриття із застосуванням модифікованих полімерів [6]. Тому запропоновано вирішити дану проблему за допомогою додавання заздалегідь синтезованих полімерів у пігментні порошки, якщо високий вміст модифікатора технологічно необхідний [7].

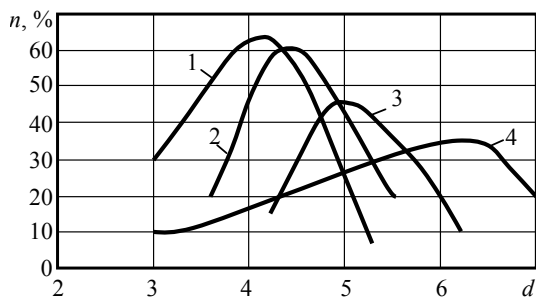


Рис. 2. Розподіл за розмірами часток модифікованого пігменту за: $pH = 3$; $\tau = 120$ хв.; $t = 35$ °C; пігмент жовтий залізооксидний (1); пігмент жовтий залізооксидний, модифікований полімером у кількості 10 % (2); пігмент жовтий залізооксидний модифікований полімером у кількості 20 % (3); пігмент жовтий залізооксидний, модифікований полімером у кількості 50 % (4)

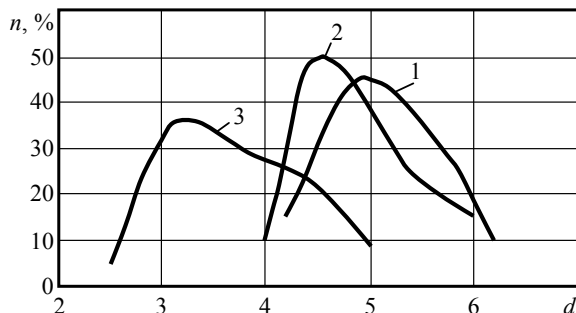


Рис. 3. Розподіл за розмірами частинок модифікованого пігменту за: $pH = 3$; $\tau = 120$ хв.; кількість модифікатора 20 %; $t = 35$ (1); 50 (2); 100 °C (3)

Залежність на рис. 3 свідчить, що найбільш дрібнодисперсні частинки утворюються за високих температур (50...100 °C), але тільки за рахунок неповного осадження полімеру [7]. Неповне осадження полімеру сприяє утворенню стічних вод, що забруднені токсичною речовиною — формальдегідом. Тому, температура 35 °C була прийнята для подальших досліджень та описання технології.

Мікрофотографії та електроннограми синтезованих зразків показані на рис. 4.

Мікрофотографії свідчать, що одержані зразки жовтого залізооксидного пігменту мають частинки з яскраво вираженою голковою формою, відрізняються високою дисперсністю, а розміри частинок відповідають допустимим у виробництві пігментів з насиченим кольором.

Електроннограми (рис. 4) є типовими та вказують на те, що гідроксиди заліза є кристалічними порошками (рис. 4, а, б) з впорядкованим положенням атомів, а полімер — аморфною речовиною (рис. 4, в). Рисунок 4, б вказує на існування двох фаз, які відповідають гідроксиду заліза та полімеру. Електроннограма зразка (рис. 4, а) свідчить, що частинка порошку є полікристалом — агрегатом дрібних кристалів гідроксиду заліза, а зразок (рис. 4, б) має монокристали — окремі однорідні кристали з неперервною кристалічною решіткою. Такі кристали мають велике промислове значення.

Таким чином, проведені дослідження показали можливість одержання частинок модифікованих жовтих залізооксидних пігментів різного розміру шляхом зміни умов синтезу та кількості модифікатора. Результати, що задовольняють вимогам, можна спостерігати при модифікуванні пігментів полімерами до 20 %, коли частинки мають вузький розподіл за розмірами та дисперсність, що відповідає якісним промисловим жовтим залізооксидним пігментам. Якщо високий вміст полімеру технологічно необхідний, запропоновано механічне змішування пігментних порошоків зі заздалегідь синтезованими полімерами. Оптимальною температурою осадження полімеру з технологічної та екологічної точки зору є 35 °C.

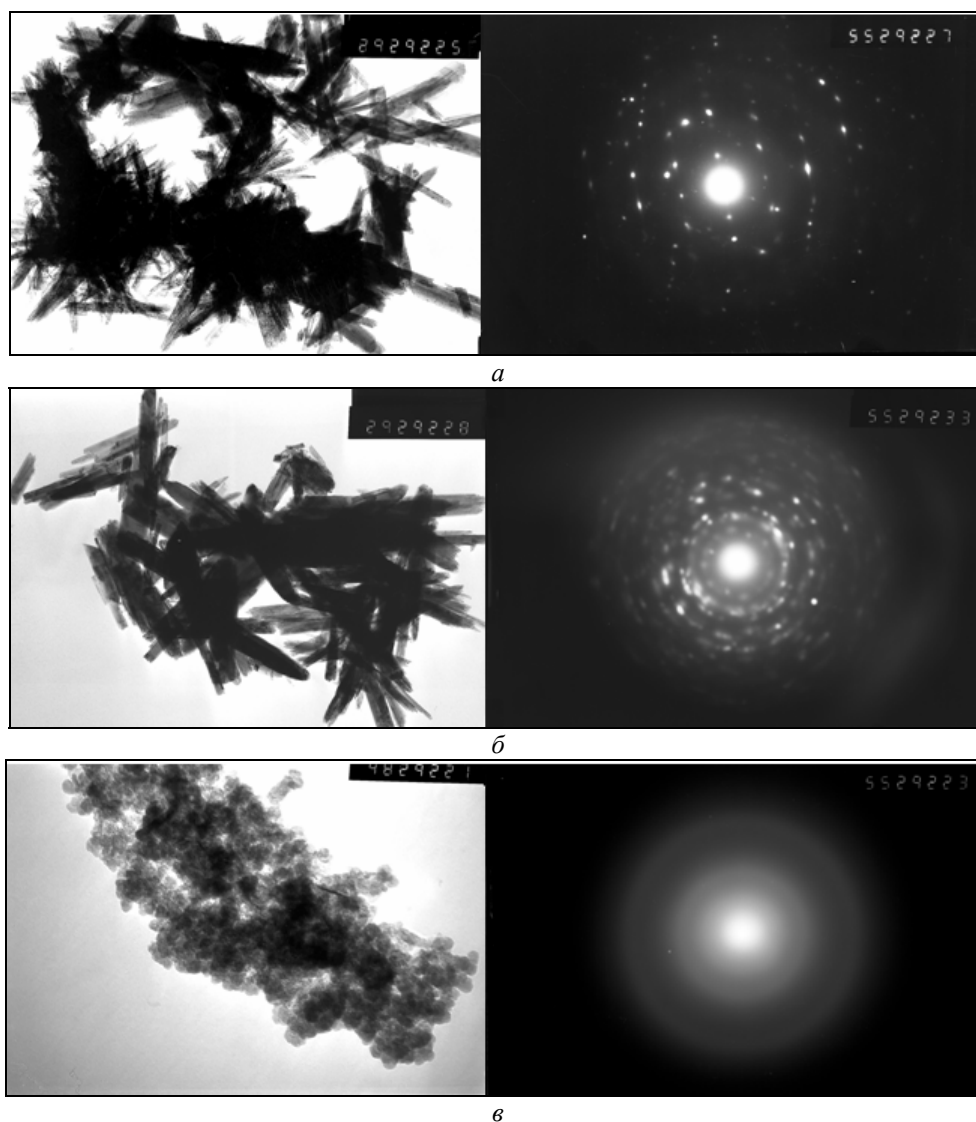


Рис. 4. Мікрофотографії та електронोगрами синтезованих зразків: пігмент жовтий залізооксидний (а); пігмент жовтий залізооксидний, модифікований полімером у кількості 10 % (б); карбамідоформальдегідний полімер (в)

Мікрофотографії свідчать, що одержані зразки жовтого залізооксидного пігменту мають частинки з яскраво вираженою голковою формою, відрізняються високою дисперсністю, а розміри частинок відповідають допустимим у виробництві пігментів з насиченим кольором. Електронोगрами вказують на те, що частинки модифікованих зразків являють собою окремі однорідні кристали з неперервною кристалічною решіткою. Такі кристали мають велике промислове значення. Рентгенофазовим аналізом доведено одержання гідроксидів заліза за наведених умов.

Література

1. Изучение генезиса гидроокиси и окиси трехвалентного железа / И.А. Рыжак, О.П. Криворучко, Р.Я. Буянов та інші. // Кинетика и катализ. — 1969. — № 2. — С. 377 — 385.
2. Мельников, Б.И. Технология получения новых неорганических материалов, структурно связанных с полимерами, и области ее применения / Б.И. Мельников // Вопросы химии и химической технологии. — 2000. — № 2. — С. 63 — 66.

3. Пешехонова, Л.А. О влиянии скорости синтеза на свойства желтого железокисного пигмента / Л.А. Пешехонова, М.И. Брагина // ЖПХ. — 1970. — № 9. — С. 1949 — 1955.
4. Василенко, І.А. Дослідження стадії одержання затравних кристалів жовтого залізоокисного пігменту / І.А. Василенко // Зб. наук. пр. Дніпродзержин. держ. техн. ун-ту (техн. науки). — 2012. — № 1 (18). — С. 185 — 189.
5. Мельников, Б.И. Математическое моделирование и сравнительный анализ кинетики образования твердой фазы при гомогенном и гетерогенном химическом осаждении оксигидроксидов железа из железосодержащих растворов / Б.И. Мельников, И.А. Василенко, С.А. Куманев // Вісн. Нац. техн. ун-ту “ХПІ”. — 2009. — № 24. — С. 38 — 46.
6. Василенко, І.А. Получение лакокрасочного покрытия с повышенными износостойкими свойствами / И.А. Василенко // Материалы Междунар. научн.-практ. конф. “Техника и технология защиты окружающей среды». — Минск, 2011. — С. 188 — 191.
7. Василенко, І.А. Дослідження процесу поліконденсації карбаміду та формальдегіду у відпрацьованих травильних розчинах / І.А. Василенко // Зб. наук. пр. Дніпродзержин. держ. техн. ун-ту (техн. науки). — 2012. — № 1(18). — С. 190 — 194.

References

1. Ryzhak, I.A. Izuchenie genezisa gidrookisi i okisi trekhvalentnogo zheleza [Studying Genesis of a Hydroxide and Oxide of Trivalent Iron] / I.A. Ryzhak, O.P. Krivoruchko, R.Ya. Buyanov, L.M. Kefeli, A.A. Ostan'kovich // Kinetika i kataliz [Kinetics and Catalysis] — 1969. — # 2. — pp. 377 — 385.
2. Mel'nikov, B.I. Tekhnologiya polucheniya novykh neorganicheskikh materialov, strukturno svyazannykh s polimerami, i oblasti ee primeneniya [The Technology of Obtaining New Inorganic Materials Structurally Connected with Polymers, and Areas of its Application] / B.I. Mel'nikov // Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii [Problems of Chemistry and Chemical Technology] — 2000. — # 2. — pp. 63 — 66.
3. Peshekhonova, L.A. O vliyaniy skorosti sinteza na svoystva zheltogo zhelezookisnogo pigmenta [On the Influence of Synthesis Speed on Properties of Yellow Iron Oxide Pigment] / L.A. Peshekhonova, M.I. Bragina // ZhPX [MAC] — 1970. — # 9. — pp. 1949 — 1955.
4. Vasilenko, I.A. Doslidzhennia stadii oderzhannia zatravnykh krystaliv zhovtoho zalizookysnoho pihmentu [Research of the Stage of Obtaining Seed Crystals of a Yellow Iron Oxide Pigment] / I.A. Vasilenko // Zb. nauk. pr. Dniprodzerzhyn. derzh. tekhn. un-tu (tekhn. nauky). [Coll. of Sci. Papers of Dneprodzerzhinsk State Tech. Univ. (Tech. Sciences)] — 2012. — # 1 (18). — pp. 185 — 189.
5. Mel'nikov, B.I. Matematicheskoe modelirovanie i sravnitelnyy analiz kinetiki obrazovaniya tverdogo fazy pri gomogennom i geterogennom khimicheskome osazhdenii oksigidroksidov zheleza iz zhelezosoderzhashchikh rastvorov [Mathematical Modeling and the Comparative Analysis of Formation Kinetics of a Solid Phase at Homogeneous and Heterogeneous Chemical Deposition of Iron Oxyhydroxides From Ferriferous Solutions] / B.I. Mel'nikov, I.A. Vasilenko, S.A. Kumanev // Visn. Nats. tekhn. un-tu “KhPY”. [Herald of the Nat. Tech. Univ. “KhPI”] — 2009. — # 24. — pp. 38 — 46.
6. Vasilenko, I.A. Poluchenie lakokrasochnogo pokrytiya s povyshennymi iznosostoykimi svoystvami [Obtaining a Paint and Varnish Covering with Increased Wearproof Properties] / I.A. Vasilenko // Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii “Tekhnika i tekhnologiya zashchity okruzhayushchey sredy” [Materials of the International Scientific and Practical Conference “Equipment and Technology of Environment Protection”] — Minsk, 2011. — pp. 188 — 191.
7. Vasilenko, I.A. Doslidzhennia protsesu polikondensatsii karbamidu ta formaldehydu u vidpratso-vanykh travyl'nykh rozchynakh [Research of a Carbamide and Formaldehyde Polycondensation Process in the Discharge Etching Solutions] / I.A. Vasilenko // Zb. nauk. pr. Dniprodzerzhyn. derzh. tekhn. un-tu (tekhn. nauky). [Coll. of Sci. Papers of Dneprodzerzhinsk State Tech. Univ. (Tech. Sciences)] — 2012. — # 1(18). — pp. 190 — 194.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-ту Кожухар В.Я.

Надійшла до редакції 7 жовтня 2013 р.