

**Г.П. ХОМЕНКО, В.М. УТЕШЕВ**, канд. техн. наук, НИОХИМ, г. Харьков

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ АНТИБЛОКИРАТОРА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК**

З метою одержання кремнеземного наповнювача, що застосовується у виробництві харчової плівки Повіден для покращення її розкривання, дослідження проводилися за такими напрямками:

- дослідження зразків наповнювачів, одержаних методом дегідратації кремнезему;
- дослідження зразків наповнювачів, одержаних шляхом хімічної модифікації кремнезему.

Випробування зразків кремнезему в плівці показали придатність соляно-кислотного методу осадження  $\text{SiO}_2$  з подальшим модифікуванням суспензії пропандіолом 1,2.

In order to obtain a silica filter used in manufacture of Povidon food-grade film, to improve its opening ability, the following aspects were studied:

- study of samples of filters obtained by silica dehydration;
- study of samples of filters obtained by silica chemical modification.

Tests of silica samples in the film showed acceptability of hydrochloric acid method of  $\text{SiO}_2$  precipitation with subsequent slurry modification with propanediol 1,2.

В производстве пищевой пленки Повиден, для улучшения ее раскрываемости используется наполнитель марки Силтон АК, закупаемый в Японии.

Целью работы являлась возможность получения аналога импортного наполнителя.

Физико-химический анализ импортных образцов привел к следующим выводам:

1. Влагоемкость Силтона АК при  $p / p_s = 0,1 - 0,3$  ниже, чем у серийных кремнеземных наполнителей. У серийных кремнеземных наполнителей влагоемкость при  $p / p_s = 0,1$  3 – 4 %, при  $p / p_s = 0,3$  5 – 6 %.

2. «Свободные» гидроксильные группы отсутствуют.

3. На поверхности наполнителя имеются гидроксильные группы, связанные водородной связью и гидроксильные группы физически абсорбированной воды.

Анализ полученных данных позволил прийти к выводу, что Силтон АК – это модифицированный кремнеземный наполнитель.

В роли модификаторов могут быть использованы карбоновые кислоты, эфиры и т.д.

Аналогом Силтон АК по литературным данным может служить кремнеземный наполнитель фирмы Грейс, марки Силоблок-45.

Силоблок – это оптически изготовленная, аморфная, крупнопористая и чистая кремневая кислота. Она изготавливается путем истирания силикагеля. Основной для изготовления Силоблока являются особенно чистые типы силикагеля. Эти гели отличаются высокой пористостью. Эти свойства остаются и после помола силикагеля. Они являются основой для отличных диспергирующих свойств и получения высокой эффективности Силоблока в его применении для пленок, где необходимы частички определенного размера. Силоблок имеет следующие преимущества:

- высокая химическая чистота, которая необходима для применения синтетических материалов в пищевой промышленности;
- полностью аморфная структура;
- высокая эффективность, т.е. применение небольших концентраций для получения желаемого результата [1].

Таким образом, Силоблок – 45 является тонкоизмельченным силикагелем высокой чистоты с модифицированной поверхностью. Кроме химической модификации возможно и термическое модифицирование поверхности.

Силанольные группы начинают конденсироваться и удаляться в виде воды в заметной степени выше 170 °С. При 400 °С менее половины исходных гидроксильных групп оказываются удаленными от поверхности, но большая часть остальных групп сохраняет попарно смежное расположение, по крайней мере, это имеет место для каждой второй группы гидроксила. При таком состоянии поверхности, вода может адсорбироваться и, следовательно, поверхность легко регидрируется. Выше 400 – 450 °С уже большое число гидроксильных групп удалено с поверхности, и появляются обширные силоксановые участки, регидрация которых затруднена [2].

Большой интерес представляет изучение процессов, протекающих на поверхности модифицированных кремнеземов и состояние привитых соединений, выявление механизма связывания различных соединений и создание методов целенаправленного изменения структуры привитого слоя и связанных с ней свойств модифицированных кремнеземов [3].

Работа проводилась в следующих направлениях:

- исследование образцов наполнителей для пленки Повиден, полученных методом дегидратации кремнезема;

– исследования образцов наполнителей, полученных путем модификации полупродуктов синтеза кремнезема.

Критерием оценки качества наполнителя для пленки служило качество самой пленки, полученной с данным наполнителем. Основными критериями являлось:

– распределение наполнителя в пленке (проверка под микроскопом в сравнении с Силтоном АК);

– разрушающее напряжение при растяжении пленки;

– относительное удлинение при разрыве;

– паропроницаемость за 24 часа;

– газопроницаемость:

- по кислороду;

- по углекислому газу;

– разрывное усилие сварного шва пакета;

Технические требования к пленке согласно ТУ 6-01-1086-82.

В процессе исследования качество наполнителя определяли по ГОСТ 18307-79.

Критерием оценки качества наполнителя служили показатели по адсорбции фенола из раствора в гептане и по методу БЭТ:

– насыпная плотность;

– маслосемкость, определяемая по методике ГОСТ 9808-84;

– средний размер частиц, по методике ТУ 6-18-10-2-84.

В работе были использованы промышленные кремнеземы. Марки БС-150, БС-ХСЗР, БС-120х.

Для термообработки кремнезема использовали муфельные печи марок электро Pt Ph Pt тип 60-2а; тип СНОЛ 16251/11-ИЗ.

Температура термообработки 450 °С.

Физико-химические свойства дегидратированных кремнезёмов приведены в табл. 1.

Опытно-промышленные испытания лабораторных образцов показали, что аналогичным Силтону АК был образец солянокислотного способа получения кремнезема БС-ХСЗР (образец № 2) с высокой удельной поверхностью.

Одновременно с дегидратированным кремнеземом были предложены для испытаний химически модифицированные наполнители, и были получены положительные результаты, поэтому дальнейшее исследование по дегидрации

были приостановлены, так как этот способ получения наполнителя для пленки Повиден требует дополнительного оборудования и значительных энергозатрат.

Таблица 1

Физико-химические свойства кремнеземных наполнителей изготовленных методом дегидратации

Наименование показателей	1 (БС - 150)		2 (БС-ХСЗР)		3 (БС-120х)		4 (БС-150)	
	Исх.	Тер-мообр.	Исх.	Тер-мообр.	Исх.	Тер-мообр.	Исх.	Тер-мообр.
Массовая доля влаги, %	5,93	1,15	4,8	1,3	5,12	1,37	6,1	1,5
Удельная поверхность по адсорбции фенола, м <sup>2</sup> /г	157	130	180	154	127	110	130	115
Удельная поверхность по методу БЭТ, м <sup>2</sup> /г	–	156	–	190	–	122	–	123
Маслоемкость, г/100г	183	157	250	200	200	193	260	220
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	–	230	–	99	130	150	–	137
рН водной вытяжки	6,3	6,9	6,7	7,4	8,0	8,2	6,7	6,8

Из существующих в настоящее время в странах СНГ производств кремнеземных наполнителей, и планируемых в ближайшие годы, наиболее приемлемым производством наполнителя для пленки Повиден, являются солянокислотный способ и из анализа зарубежных патентов-сернокислотный способ осаждения кремнезема.

В качестве исходных продуктов для модифицирования использовали полупродукты синтеза кремнезема солянокислотного способа получения.

Из представленных для испытаний дегидратированных образцов наполнителей для пленки Повиден, лучшими оказались образцы солянокислотного способа получения, поэтому особый интерес представляло химическое модифицирование кремнезема, полученного этим методом.

С учетом требований к наполнителю была собрана лабораторная установка и выбран режим наработок кремнезема. Лабораторная установка состояла из двух реакторов, реактора осаждения и реактора для усреднения суспензии кремнезема и ротаметров.

Реакторы снабжены электрообогревом. Перемешивание жидкости в реакторах осуществлялось с помощью мешалки. В реактор осаждения при по-

стоянном перемешивании одновременно добавляли растворы жидкого стекла и соляной кислоты, регулируя скорость подачи их таким образом, чтобы рН осаждения двуокиси кремния был постоянным. Температура осаждения поддерживалась и регулировалась подогревом раствора жидкого стекла и суспензии в реакторе. Суспензия двуокиси кремния из реактора осаждения самотеком подавалась в реактор для усреднения, куда одновременно добавляли раствор жидкого стекла или соляной кислоты, чтобы поддерживать среду при рН = 3 – 4 и выдерживать в течение получаса суспензию. Полученную суспензию осажденной двуокиси кремния фильтровали на воронке Бюхнера, промывали от хлоридов горячей водопроводной водой.

Анализируя качественные показатели Силтона АК и влияние различных параметров двуокиси кремния на качественные показатели кремнезема, осаждение проводили при следующих условиях: модуль жидкого стекла 2,73, массовая доля соляной кислоты  $10 \pm 2$  %. Температура осаждения 70 – 80 °С, рН осаждения 3 – 4.

Обработку суспензии кремнезема вели модификаторами, совместимыми с сополимером – пропандиолом 1,2 и ДБС (дибутилсебацинатом). С последующей сушкой в распылительной сушилке. Опытно-промышленные испытания лабораторных образцов солянокислотного способа получения показывают пригодность данного метода осаждения с последующим модифицированием суспензии. Был наработан укрупненный образец кремнезема для промышленных испытаний. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2

Технические требования к пленке согласно ТУ 6-01-1086-82

Наименование показателей	Норма	Опытный образец
1. Разрушающее напряжение при растяжении, МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не менее		
вдоль	73,5	77,6
поперек	76,5	102,4
2. Относительное удлинение при разрыве %, не менее		
вдоль	70,0	76,0
поперек	60,0	80,0
3. Паропроницаемость за 24 часа, кг/м <sup>2</sup> , не более	0,005	0,0034
4. Газопроницаемость: по кислороду, м <sup>4</sup> /с.н., не более		
по СО <sub>2</sub>	$0,9 \cdot 10^{-18}$	$0,054 \cdot 10^{-18}$
м <sup>4</sup> /с.н., не менее	$0,03 \cdot 10^{-18}$	$0,094 \cdot 10^{-18}$
5. Разрывное усилие сварного шва пакета МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	23,5	28,7

При испытаниях у потребителя загрузку опытного образца наполнителя уменьшили на 50 % и получили пленку, в которой распределение наполнителя аналогично Силтону АК, раскрываемость пленки хорошая. Из пленки получили пакеты. Пленку и пакеты проанализировали по показателям качества. Физико-механические показатели качества пакетов и пленки соответствуют высшему сорту.

**Список литературы:** 1. SYLOBLOC in Kunststoffen: проспект фирмы GRACE. – 1998. – 20 с. 2. Айлер Р. Химия кремнезема / Р. Айлер; [пер. с английского Л.Т. Журавлева]. – М.: Мир, 1982. – Ч. 2. – 712 с. 3. Кудрявцев Г.В. Структура привитого слоя модифицированных кремнеземов / Г.В. Кудрявцев, С.М. Староверов // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. XXXIV. – 315 с.

*Поступила в редколлегию 22.03.10*

УДК 661.635.3

**А.А. ЧЕРЕМИСИНОВА**, аспирант, **П.И. СОРОКА**, докт. техн. наук, **С.А. ВОЛКОВА**, канд. физ.-мат. наук, **В.К. СТЕБА**, канд. техн. наук, **Я.В. СТЕПНЕВСКАЯ**, канд. хим. наук, ГВУЗ «УГХТУ», г. Днепропетровск, Украина

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА И КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАМЕТАФОСФАТА НАТРИЯ ИЗ ОДНОЗАМЕЩЕННОГО ДВУХВОДНОГО ОРТОФОСФАТА**

Методами термогравиметрії, рентгенофазового аналізу, елюєнної іонообмінної хроматографії досліджено хімізм процесу отримання гексаметафосфату натрію шляхом термічної дегідратації  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при нагріванні на повітрі до  $700^\circ\text{C}$ . Запропонована схема перебігу процесу дегідратації  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , розраховані кінетичні параметри кожної стадії процесу та побудована математична модель перебігу процесу. На основі отриманих результатів наведені залежності розподілення концентрацій компонентів у часі та часу повного перетворення від швидкості нагрівання зразка.

By the methods of thermogravimetry, X-ray photography and the method of eluent ion-exchange chromatography there has been investigated the chemism of the process of obtaining sodium hexametaphosphate by thermal dehydration of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  by heating it in the air to  $700^\circ\text{C}$ . There was offered the scheme of the process of dehydration of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , kinetic parameters of each stage of the process were calculated and mathematical model of the process was constructed. Basing on the received results there were represented dependences of distribution of concentration of components in time and the time of full transformation from the heating speed.