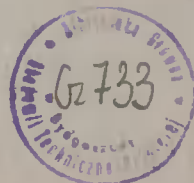


AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

Władysław Jańczak

**MODYFIKACJA
ZMIĘKCZONEGO POLI(CHLORKU WINYLU)
POWLEKANYM WĘGLANEM WAPNIOWYM**

Zeszyty Naukowe nr 65
CHEMIA I TECHNOLOGIA CHEMICZNA 6



BYDGOSZCZ - 1979

AKADEMIA TECHNICZNO-RÖLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

Władysław Jańczak

**MODYFIKACJA
ZMIĘKCZONEGO POLI(CHLORKU WINYLU)
POWLEKANYM WĘGLANEM WAPNIOWYM**

Zeszyty Naukowe nr 65
CHEMIA I TECHNOLOGIA CHEMICZNA 6



BYDGOSZCZ 1979

REDAKTOR NACZELNY
doc. dr hab. Juliusz Skonieczny

REDAKTOR NAUKOWY
doc. dr Michalina Sierocka

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE
mgr Halina Koziolkiewicz
Alfons Grzenkowicz

Wydano za zgodą Rektora
Akademii Techniczno-Rolniczej
w Bydgoszczy

WYDAWNICTWO UCZELNIANE AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ
W BYDGOSZCZY

Wzrost 2 610 1

Wyd. I. Nakład 150+25 egz. Ark. wyd. 8,9. Ark. druk. 8,75. Papier druk. kl. V, 65 g, 70×100
Oddano do druku 30.05.79. Druk ukończono w czerwcu 1979 r.
Zam. nr 572/79. Cena 30 zł. MNSzWiT-TR-8.
Druk. Graf. w Bydgoszczy

S P I S T R E Ś C I

Wstęp.....	5
1. Część literaturowa.....	7
1.1. Otrzymywanie i właściwości kred oraz ich powlekanie.....	7
1.2. Charakterystyka zmiękczonego poli/chlorku winylu/.	12
1.3. Zwilżalność napełniaczy.....	17
1.4. Adsorpcja polimerów na napełniaczach.....	20
1.5. Adhezja między polimerem a napełniaczem.....	23
1.6. Mechanizm oddziaływania napełniaczy w polimerach..	28
1.7. Właściwości napełnionych polimerów.....	32
2. Cel badań.....	37
3. Metodyka badań.....	39
3.1. Charakterystyka surowców.....	39
3.2. Opis stosowanego sposobu powlekania kred.....	40
3.3. Badanie kred.....	41
3.3.1. Analiza fizyko-chemiczna.....	41
3.3.2. Badania rentgenograficzne.....	41
3.3.3. Badania derywatograficzne.....	41
3.3.4. Zawartość pierwiastków zwiększających aktywność powierzchni kred.....	42
3.3.5. Zdjęcia mikroskopowe.....	42
3.3.6. Analiza stopnia rozdrobnienia.....	43
3.3.7. Wielkość powierzchni.....	44
3.3.8. Gęstość rzeczywista i mikroporowatość.....	45
3.3.9. Liczba ftalanowa i ciężar nasypowy.....	46
3.3.10. Opór przy zagłębianiu stożka.....	46
3.3.11. Zwilżalność zmiekczaczem.....	47
3.3.12. Niezwilżalność wodą.....	49
3.3.13. Oznaozanie stopnia związania stearyny z kredą.....	49
3.4. Adsorpcja polimeru na kredach.....	50
3.5. Gęstość matrycy polimerowej.....	51
3.6. Przygotowanie mieszanek stosowanych w badaniach...	52
3.7. Właściwości przetwórcze napełnionych mieszanek	

zmiękczonego PCW.....	54
3.8. Temperatury zeszklenia napełnionego zmiękczonego PCW.....	57
3.9. Wytrzymałość adhezyjna : zmięczony PCW - kreda...	58
3.10. Właściwości wytrzymałościowe napełnionego zmiękczonego PCW.....	58
3.11. Ekstrakcja zmiękczacza benzyną.....	59
3.12. Właściwości reologiczne past polichlorowinylnych.	59
4. Wyniki badań i dyskusja.....	61
4.1. Omówienie badań kred.....	61
4.1.1. Analiza fizyko-chemiczna.....	61
4.1.2. Badania rentgenograficzne.....	62
4.1.3. Badania derywatograficzne.....	64
4.1.4. Zawartość pierwiastków zwiększających aktywność powierzchni kred.....	65
4.1.5. Badania mikroskopowe.....	66
4.1.6. Stopień rozdrobnienia.....	73
4.1.7. Wielkość powierzchni.....	76
4.1.8. Gęstość rzeczywista i mikroporowatość.....	77
4.1.9. Ciężar nasypowy, liczba ftalanowa i autohezyja kred.....	78
4.1.10. Zwilżalność zmiękczaczem.....	80
4.1.11. Właściwości hydrofobowe.....	81
4.1.12. Wielkość chemisorpcji stearyny na kredzie..	83
4.2. Adsorpcja PCW na kredach.....	89
4.3. Gęstość matrycy polimerowej.....	92
4.4. Właściwości przetwórcze.....	94
4.5. Zależność temperatury zeszklenia od ilości napełniacza i zmiękczacza.....	97
4.6. Adhezja między zmięczonym PCW i kredami.....	101
4.7. Właściwości wytrzymałościowe napełnionego zmiękczonego PCW.....	104
4.8. Wielkość oddziaływania między kredami a PCW.....	107
4.9. Właściwości reologiczne past.....	110
5. Propozycje mechanizmu oddziaływania napełniaczy na zmięczony poli/chlorek winylu/.....	117
6. Podsumowanie i wnioski.....	121
7. Literatura.....	127

W S T ę P

Stosowanie napełniaczy proszkowych do polimerów ma duże znaczenie ekonomiczne. Dodatek napełniaczy zmniejsza zużycie polimeru i tym samym obniża cenę tworzywa sztucznego. Ma to szczególne znaczenie ze względu na wytwarzanie większości polimerów w oparciu o bazę petrochemiczną.

Na świecie używane są duże ilości różnego rodzaju napełniaczy, które mają wiele wspólnych cech z pigmentami stosowanymi również w polimerach [1]. Obok sadz używanych głównie przy produkcji wyrobów gumowych, szerokie zastosowanie mają kredy, kaoliny, napełniacze krzemianowe, tlenki metali, proszki metali, pył drzewny i korkowy oraz wiele innych [2,3]. Z nowszych typów napełniaczy należy wymienić mikrobaloniki szklane, węglowe [4,5] lub z polimerów [6]. Ponadto istnieje tendencja do stosowania również napełniaczy o większym stopniu rozdrobnienia [7] oraz do zmiany charakteru ich powierzchni [8,9,10].

Zróżnicowanie wymagań w stosunku do napełniaczy polimerów jest duże, np. inne właściwości powinny posiadać napełniacze mieszanek gumowych, a inne napełniacze do tworzyw sztucznych [11]. Przy przetwórstwie poszczególnych tworzyw sztucznych, ze względu na stosowaną technologię i pożądane właściwości wyrobów, należy dobierać odpowiednie napełniacze.

Do tworzyw winylowych takich jak PCW, najszerszej stosowanym napełniaczem jest kreda. Wpływa ona najczęściej na obniżenie właściwości wytrzymałościowych zmiękczonego poli/chloroku winylu/

W celu zmniejszenia tego niekorzystnego zjawiska, należy dokładnie poznać mechanizm wzajemnego oddziaływania między kredą a zmiękczonego PCW. Powinno się również określić wpływ różnego rodzaju kred na właściwości przetwórcze mieszanek PCW oraz właściwości wyrobów. Osiągnięto to przez przeprowadzenie szeregu badań stosowanych kred oraz porównanie ich z wynikami badań technologicznych i wytrzymałościowych napełnionego zmiękczonego PCW.

1. C Z Ę Ś Ć L I T E R A T U R O W A

1.1. OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI KRED ORAZ ICH POWLEKANIE

Kredy są węglanami wapniowymi pochodzenia naturalnego lub wytwarzanymi na drodze chemicznej metodą strąceniową. Posiadają one różne ilości zanieczyszczeń.

Kredy naturalne występują powszechnie w przyrodzie. Są one skałami wapiennymi, osadowymi, składającymi się przeważnie ze skorupki otwornic, wapiennych szkieletów organizmów bezkręgowych oraz z glonów grupy kokolitów [12]. Zanieczyszczenia kred stanowią różne związki chemiczne, głównie krzemiany [13].

Bazę surowcową dla przemysłu kredowego na terenie Polski stanowią złoża kredy piszącej, kredy jeziornej i wapieni. Do napełniania polimerów najbardziej przydatne są wapienie z okresu jurajskiego, liczące powyżej 150 mln lat [14]. Bogate złoża wapieni jurajskich o dużej zawartości CaCO_3 wynoszącej na ogół od 98,5 do 99,8 % zamierza się na większą skalę eksploatować w okolicy Chęciny [15].

Proces produkcji kredy naturalnej mielonej polega na wydobyciu systemem górniczym naturalnych wapieni, suszeniu ich w suszarniach komorowych, tunelowych lub obrotowych, rozdrabnianiu za pomocą łamaczy i młynów, a następnie przesiewaniu przez sита lub rozdzielaniu przy pomocy separatorów powietrznych [16]. Stosowana bywa również bardziej dokładna klasyfikacja wielkości ziaren na mokro [17]. Ostatnio uzyskuje się kredy o ziarnach wielkości 0,5 do 0,7 μm , w których całkowicie usunięto ziarna powyżej 4 μm [18,19].

Strącany węgiel wapniowy otrzymuje się na skalę przemysłową czterema sposobami [20]. Najstarszą metodą, powszechnie jeszcze stosowaną jest metoda saturacyjna. Polega ona na wypalaniu kamienia wapiennego w piecu wapiennym, wprowadzeniu wody do otrzymanego tlenku wapniowego oraz oczyszczeniu roztworu mleka wapiennego z krzemionki i innych zanieczyszczeń. Następnie mleko wapienne nasyca się dwutlenkiem węgla do całkowitego zobojętnie-

nia zasady, a wytrącony w postaci osadu węglan wapniowy wydziela się przez sączenie lub odwirowanie, suszy i rozdrabnia oraz ewentualnie przeprowadza separację powietrzną w celu oddzielenia dużych ziaren [21]. Przez odpowiedni dobór parametrów procesu można regulować wielkość i kształt wytwarzanych ziaren węglanu wapniowego. Produkowane są różne gatunki strąconych węglanów wapniowych o przeciętnych ziarnach od 0,03 do 15 μm [22,23].

Przy produkcji sody powstającym produktem odpadowym jest znacznie zanieczyszczony węglan wapniowy, tworzący tzw. „białe morza”. Na podstawie przeprowadzonych badań [24] stwierdzono, że po usunięciu wymywalnych wodą zanieczyszczeń, pozostały produkt ze względu na wielkość uziarnienia mógłby znaleźć zastosowanie do napełniania niektórych polimerów. Należy jednak zmniejszyć jego nadmierną aktywność powodującą zakłócenia w przetwórstwie polimerów.

Czysty węglan wapniowy rozpuszcza się nieznacznie w wodzie. W kwasach zarówno słabych jak i rozcieńczonych, rozpuszcza się łatwo z wydzieleniem dwutlenku węgla, natomiast w zasadach nie rozpuszcza się. Występuje w następujących trzech odmianach krystalograficznych [16,22]:

- a/ kalcyt - bezbarwne kryształy o budowie heksagonalnej, gęstości 2,71 g/cm^3 , twardości w skali Mohsa 3 ;
- b/ aragonit - bezbarwne kryształy o budowie rombowej, gęstości 2,947 g/cm^3 , twardości w skali Mohsa 4 - 5 ;
- c/ wateryt - jest nietrwałą odmianą o budowie heksagonalnej.

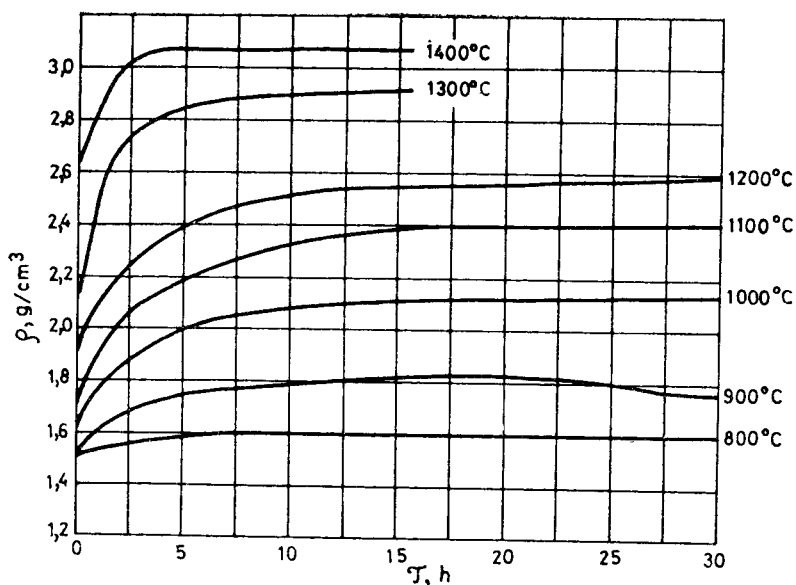
Węglan wapniowy jest członem granicznym w szeregu morfotropowym, a struktura kalcytu jest charakterystyczna dla węglanów o małym promieniu jonowym, natomiast aragonitu dla węglanów o dużym promieniu jonowym [25].

Wapienie, z których wytwarza się kredę naturalną mieloną, zbudowane są głównie z minerału kalcytu.

Powyżej temperatury 850°C węglan wapniowy ulega dysocjacji /kalcynacji/ na tlenek wapniowy zwany wapnem palonym i dwutlenek węgla. Czas kalcynacji zależy między innymi od wielkości brył wapienia i ich kształtu [26].

Zależność gęstości wapna od temperatury i czasu wypalania ilustruje rys.1 [27].

Na podkreślenie zasługuje fakt, że dla każdej temperatury wypalania istnieje określona granica wzrostu gęstości, do której osiągnięcia potrzebny jest pewien okres czasu.



Rys.1. Zależność gęstości ρ wapienia od temperatury i czasu wypalania w godzinach τ

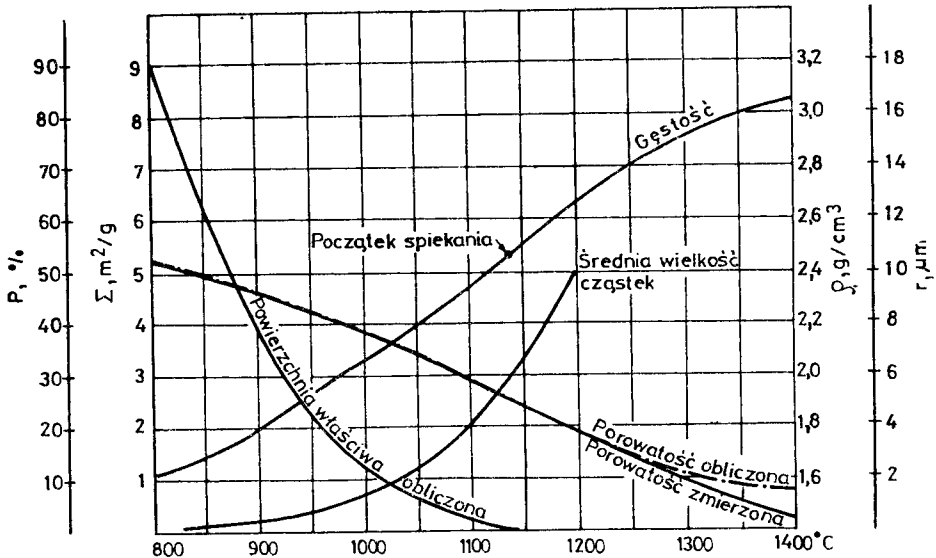
W przypadku nadmiernego wzrostu temperatury wypalania powyżej 1150 - 1200°C następuje dalsze zwiększanie gęstości i wymiarów kryształów, obniżanie porowatości oraz duży spadek reaktywności [28].

Potwierdzeniem tego są wyniki badań zamieszczone na rys.2 [27].

Naturalne kalcyty charakteryzują się obecnością różnego typu defektów, z których należy wyróżnić defekty punktowe. Do nich należą obce jony, głównie Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , a także kationowe i anionowe wakanse V_{Ca} , V_O , V_{CO_2} i inne [29].

W badaniach nad krzemianem dwuwapniowym J.Grzynek [30] z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie stwierdził, że na mineralizację, a pośrednio na obniżenie zwilżalności powierzchni badanych kryształów, mogą mieć wpływ składniki o wyższym potencjale jonowym i wyższej głównej liczbie kwantowej, do których należy zaliczyć tego rodzaju kationy, jak np. P^{5+} , B^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{6+} , As^{5+} i V^{5+} .

Podobne zależności zaobserwował J.Grzynek w przypadku syntezy

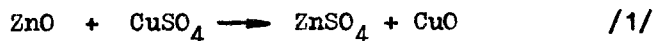


Rys.2. Powierzchnia właściwa / Σ /, gęstość / ρ /, porowatość /P/ i średnia wielkość cząstek /r/ wapna

alitu, jednego z głównych składników klinkieru portlandzkiego. Praca A.Derdackiej opisuje również to zagadnienie [31].

J.Grzynek stwierdził ponadto, że niezależnie od wpływu stabilizującego jaki posiadają kationy o dużym potencjale jonowym i wyższej elektroujemności, istnieją kationy, które przyspieszają procesy mineralizacji w wyniku obniżenia punktu eutektycznego. Należą do nich przede wszystkim kationy Na^+ , K^+ i Li^+ .

Potwierdzeniem powyższych obserwacji jest wpływ domieszek na zmiany energii aktywacji, jaki zauważono w przypadku reakcji :



Dodatek Li do ZnO zmniejsza energię aktywacji, podczas gdy dodatek Ga zwiększa ją [32]. Brak jest jednak w pracy tej wyjaśnienia przyczyn wpływu obcych pierwiastków na zmiany energii aktywacji.

Należy się spodziewać, że podobne zależności występują w węglanie wapniowym.

Występujące w kredach różnego typu defekty powodują zakłócenia w siatce krystalicznej węglanu wapniowego, a w konsekwencji wpływają na zmianę fizykochemicznych właściwości. Z upływem czasu aktywność spowodowana defektami węglanu wapniowego maleje.

Kreda znajduje bardzo szerokie zastosowanie w gospodarce narodowej, a mianowicie w przemyśle gumowym, tworzyw sztucznych, farb i lakierów, papierniczym, farmaceutycznym, spożywczym, w rolnictwie, budownictwie i innych. Wymagania tych odbiorców odnośnie jakości kred są bardzo zróżnicowane.

W przemyśle papierniczym i kosmetycznym stosowany jest węglan wapniowy odmiany aragonitowej o cząstkach w postaci pałeczek.

W przemyśle gumowym używane są różne gatunki naturalnej kredy oraz strącanego węglanu wapniowego. Wykorzystanie strącanego węglanu wapniowego o wymiarach ziaren $0,06 \mu\text{m}$ z powierzchnią modyfikowaną stearyną do wyrobów gumowych pozwala na uzyskanie podobnych właściwości wytrzymałościowych jak w przypadku niektórych gatunków sadz.

Również w przemyśle tworzyw sztucznych stosowane są zarówno naturalne kredy jak i strącane węglany wapniowe odmiany kalcytowej o kulistych cząstkach. Wymagania tego przemysłu są zróżnicowane w zależności od rodzaju polimeru oraz metody jego przetworstwa.

Produkowane w kraju na skalę przemysłową naturalne kredy oraz strącane węglany wapniowe nie spełniają wszystkich wymagań przemysłu. Oprócz zbyt małego asortymentu, ciemnego zabarwienia spowodowanego zanieczyszczeniami, zupełnego braku gatunków o małych wymiarach cząstek, zawierają one zbyt wielkie ilości ziaren o dużych wymiarach. Powoduje to konieczność importu kred, np. dla przemysłu kablowego, względnie nie wykorzystywanie możliwości optymalnego napełniania wyrobów z tworzyw sztucznych.

Przy stosowaniu kred jako napełniaczy polimerów stwierdzono, że im drobniejsze są ziarna, tym mniejsze następuje osłabienie właściwości wytrzymałościowych. Zmniejszenie wielkości ziaren powoduje znaczne rozwinięcie ich powierzchni, co pociąga za sobą zwiększoną absorpcję zmiękczacza. Między innymi z tego względu stosuje się powlekane napełniacze, charakteryzujące się zmniejszoną chłonnością zmiękczacza [33]. Następną przyczyną powlekania jest to, że kredy mają charakter hydrofilowy, a stosowane zasadnicze surowce w przetwórstwie polimerów mają charakter liofilowy. Pociąga to za sobą utrudnienie dyspergowania kred. Powle-

kanie, zmieniające charakter powierzchni kred z hydrofilowego na hydrofobowy, wpływa na poprawę ich dyspergowalności w polimerach [34].

Powlekanie kred może być przeprowadzone metodą „na sucho” lub „na mokro”. Powlekanie na mokro przeprowadza się na ogół już na etapie strącania węglanu wapniowego z mlecza wapiennego. Wadą tego sposobu powlekania jest to, że po powleczeniu trudno jest całkowicie usunąć wodę, której obecność może powodować zakłócenia w przetwórstwie [35].

Powlekanie na sucho nie posiada tej wady, a ponadto tą metodą można powlekać w łatwiejszy sposób kredy naturalne.

Pierwsze prace nad powlekaniami kredy na sucho przeprowadzono około 1930 roku, ucierając ją w młynie kulowym z kwasem stearynowym, benzoesowym, ftalowym, wyższymi alkoholami itp. substancjami [14].

W 1945 roku opublikowano metodę powlekania kredy związkami organicznymi polimeryzującymi w podwyższonej temperaturze [36]. Do powlekania kredy stosowano również palmitynian sodu [37], oleinian trójetanolaminy [38], alkilosilikonian sodu [39], 1,3-butylenglikolodwumetakrylan, kwas metakrylowy [40], polibuten [41], polimery [42-46] nanoszone w różny sposób na powierzchnię ziaren i wiele innych substancji [47-49].

Poza młynami kulowymi, powlekanie na sucho można przeprowadzać np. w młynach strumieniowych [50,51] względnie według opatentowanego przez autora sposobu, w mieszalnikach szybkoobrotowych [52].

Badaniem kred powlekanych dla krajowego przemysłu gumowego zajmowano się w trzech pracach doktorskich [53-55]. Brak jest natomiast odpowiednich badań dla tworzyw termoplastycznych, a zwłaszcza dla zmiękczonego poli/chlorku winylu/, do którego powinno się stosować największe ilości kred powlekanych.

1.2. CHARAKTERYSTYKA ZMIĘKCZONEGO POLI/CHLORKU WINYLU/

Poli/chlorek winylu/ /PCW/ jest tworzywem termoplastycznym wytwarzanym na skalę przemysłową od około czterdziestu lat. Pomimo konkurencji innych nowszych tworzyw sztucznych, produkcja PCW stale rozwija się dzięki stosunkowo niewysokiej cenie, dobrym właściwościom użytkowym i łatwości ich modyfikacji.

Możliwe są trzy warianty struktury budowy łańcucha polimeru [56]:

- „głowa do ogona” $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$
- „głowa do głowy” $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$
- kombinacje obu struktur.

Z powyższych struktur najczęściej spotykany jest wariant „głowa do ogona”.

Liczne badania nad konfiguracją łańcuchów wykazały, że mają one kształt zygzakowaty, a większa ich część występuje w postaci syndiotaktycznej. Masa cząsteczkowa stosowanych typów PCW zawiera się w granicach 40 000 - 130 000 [56].

Na skalę przemysłową PCW jest produkowany metodą polimeryzacji suspensyjnej i emulsyjnej oraz blokowej, która wykazuje największą dynamikę wzrostu produkcji.

W zależności od stosowanej metody polimeryzacji, warunków prowadzenia procesu, temperatury suszenia otrzymanego produktu i stosowanych środków pomocniczych, otrzymuje się gatunki PCW o różnych właściwościach przetwórczych.

Emulsyjny poli/chlorek winylu/ otrzymuje się w wyniku polimeryzacji monomeru, prowadzonej w emulsji wodnej w obecności emulgatorów i inicjatorów. Otrzymany PCW zawiera 2,5 - 4 % zanieczyszczeń, które obniżają właściwości elektryczne i zwiększają wodochłonność. Metodą tą można również otrzymać drobne ziarenka PCW o gładkiej powierzchni, niezbędne w pastotwórczych typach PCW, które dają ze zmiękczacami pasty o małej lepkości i nadają się do dłuższego przechowywania bez zasadniczej zmiany właściwości [57-59].

Suspensyjny PCW otrzymuje się poprzez polimeryzację przebiegającą bezpośrednio w drobnych kropelkach monomeru zawieszczego w wodzie, w obecności inicjatorów polimeryzacji i stabilizatorów. Otrzymany polimer zawiera 0,5 % zanieczyszczeń. W związku z tym posiada dobre właściwości elektryczne i mniejszą wodochłonność [60].

Blokowy PCW otrzymywany jest w wyniku reakcji czystego chloru winylu wobec niewielkiej ilości nadtlenu benzoilu. Metoda ta pozwala na uzyskanie bardzo czystego polimeru.

Elektronowo-mikroskopowe badania wykazały, że na początku polimeryzacji tworzą się cząsteczki kuliste, zwane globułami, mniej więcej jednakowego rozmiaru. Ze wzrostem stopnia konwersji polimeracji rozmiar globułek powiększa się. Możliwe jest łączenie się ich w większe aglomeraty [61]. Budowa wewnętrzna globułek nie jest

jeszcze całkowicie zbadana. Przyпуска się, że składają się one z fibryl o poprzecznym rozmiarze 30 nm. Powyżej opisane struktury nadcząsteczkowe nie wyczerpują wszystkich możliwych form tych struktur w PCW [62,63].

Suspensyjny PCW różni się od blokowego większym rozrzutem wielkości globułów. Posiada on ponadto na powierzchni ziaren nierozpuszczalną otoczkę utrudniającą przetwórstwo [64].

Przemysłowe gatunki PCW są polimerami bezpostaciowymi o niskim stopniu krystaliczności [65], na ogół mieszczącym się w granicach 5 - 10 % [66]. Wynika z tego, że właściwości PCW należy wiązać z bezpostaciową budową polimeru.

Ilość rozgałęzień w makročąsteczce ma wpływ na właściwości PCW. Wraz z ich wzrostem maleje stopień krystaliczności oraz ulegają obniżeniu właściwości wytrzymałościowe, temperatura płynięcia i stabilność termiczna [67]. Ilość rozgałęzień w cząsteczce waha się przeważnie w granicach 10-16 na 1000 merów [68, 69].

Poli/chlorek winylu/ dzięki dużej zawartości chloru /teoretycznie 56,8 %/ jest związkami polarnym, co w głównym stopniu wpływa na jego właściwości. Znaczna zmiana właściwości przy zmianie temperatur spowodowana jest również dużą polarnością [70].

W zakresie temperatur do około 80°C PCW występuje w stanie szklistym, a więc jest ciałem sztywnym i dość kruchym [71,72]. Temperatura płynięcia leży w granicach 150 - 165°C i jest bliska temperatury rozkładu [70].

Poli/chlorek winylu/ jest polimerem chemicznie mało aktywnym, odpornym na działanie zasad, roztworów soli oraz większości kwasów. Odporny jest również w temperaturze pokojowej na działanie większości związków organicznych, a rozpuszcza się w nielicznych substancjach, np. w cykloheksanonie, czterohydrofuranie, dwuchloroetylenie [56].

Sam poli/chlorek winylu/ nie nadaje się do przetwórstwa przede wszystkim ze względu na niską stabilność termiczną. Winien on być modyfikowany całym szeregiem środków pomocniczych.

Stabilizatory cieplne mają na celu zapobieganie degradacji polimeru spowodowanej wysoką temperaturą stosowaną w przetwórstwie. Należą do nich organiczne sole barowe, kadmowe, wapniowe i cynkowe, związki ołowiu, związki cynoorganiczne, związki epoksydowe i inne.

Stabilizatory świetlne zapobiegają rozkładowi spowodowanemu

działaniem energii świetlnej [73,74].

Ponadto do poli/chlorku winylu/ stosuje się zmiękczacze, pigmenty, napełniacze, środki smarujące, polimery modyfikujące i inne środki.

Zmiękczacze stosowane są w celu nadania elastyczności wyrobom. Wpływają one na obniżenie temperatury zeszklenia oraz pływnięcia. Jako zmiękczacze stosowane są estry kwasu ftalowego, fosforowego, alifatyczne kwasy dwukarboksylowe, poliestry kwasów dwukarboksylowych i inne związki [75].

Zmiękczenie PCW polega na wnikaniu zmiękczacza pomiędzy łańcuchy polimeru, dzięki czemu następuje ich rozsuniecie i osłabienie wzajemnego oddziaływania. Przy dipolach łańcuchów PCW następuje solwatacja polarnych lub polaryzowalnych grup zmiękczacza, natomiast znajdujące się w zmiękczaczu niepolarne grupy alifatyczne nie dopuszczają do zbliżenia się dipoli sąsiedniego łańcucha PCW [76,77].

Rozróżnia się dwa podstawowe mechanizmy zmiękczenia : międzystrukturalny i wewnątrzstrukturalny [61,75].

Mechanizm zmiękczenia międzystrukturalnego występuje wówczas, gdy zmiękczacze cechuje się niewielkim powinowactwem do polimeru. Dyfunduje on do polimeru zajmując miejsce między strukturami nadcząsteczkowymi. Wpływa to na wzrost ruchliwości poszczególnych struktur. Po wprowadzeniu niewielkiej ilości zmiękczacza obserwuje się duży spadek temperatury zeszklenia, przy czym dalsze wprowadzenie zmiękczacza nie powoduje dalszych zmian temperatury zeszklenia.

Taki przebieg zmiękczenia Kargin [78,79] nazywa zmiękczeniem międzypaczkowym i tłumaczy następująco : w pewnym obszarze stężeń zmiękczacze odgrywa rolę ciała powierzchniowo czynnego, które ulega adsorpcji na powierzchni rozdziału struktur nadcząsteczkowych, jednocześnie obniżając swobodną energię powierzchniową. Utworzona warstwa adsorpcyjna zmiękczacza spełnia rolę smaru podczas przesuwania się względem siebie struktur nadcząsteczkowych.

Zamiana modelu paczkowego modelem domenowym w zasadzie nie zmienia w pojęciu zmiękczenia międzystrukturalnego [61,63].

W przypadku zmiękczaczy o dużym powinowactwie do polimerów, występuje oddziaływanie zwane zmiękczeniem wewnątrzstrukturalnym. Przy wprowadzaniu zmiękczacza obserwuje się w tym wypadku spadek temperatury zeszklenia proporcjonalny do jego ilości. Wyjaśnić to

można w ten sposób, że cząsteczki zmiękczacza wnikają do wnętrza struktur nadcząsteczkowych zmniejszając wzajemne oddziaływanie łańcuchów polimeru, a tym samym zwiększają ruchliwość poszczególnych segmentów łańcucha, co w efekcie wpływa na wzrost giętkości.

Dodanie zmiękczacza do PCW wyraźnie zmienia fizyko-mechaniczne właściwości materiału, ale w stosunkowo niedużym stopniu wpływa na krystaliczną strukturę PCW. Małe ilości zmiękczacza wpływają nawet na pewne zwiększenie stopnia krystaliczności [61, 80].

Znając rozmiary krystalitów z pomiarów dyfrakcyjnych /szerokość $L_{110} = 5,3$ nm i wysokość $L_{002} = 3,7$ nm/ oraz stopień krystaliczności $x = 8$ %/, obliczono średnią odległość \bar{d} między nimi według poniższego wzoru [61]:

$$\bar{d} = \left[\frac{L_{110}^2}{4} L_{002} \frac{1}{x} \right]^{1/3} = 10 \text{ nm} \quad /2/$$

Właściwości zmiękczonego PCW znane są dość dobrze, jednakże jego struktura zbadana jest jeszcze niedostatecznie dokładnie. W stosunku do polimerów bezpostaciowych, do których zalicza się PCW, istnieje wiele teorii budowy struktury nadcząsteczkowej [63, 81]. Są to jednak tylko hipotezy.

O tym, że w PCW istnieje struktura nadcząsteczkowa świadczy szereg zaobserwowanych zjawisk. Przeprowadzone badania pozwalają przypuszczać, że w PCW istnieje przestrzenna siatka [61, 82], w której rolę węzłów mogą spełniać krystality [83, 84].

Sztarkman [61, 85, 86] badał strukturę nadcząsteczkową zmiękczonego PCW, przy zawartości zmiękczacza 30 - 70 %, stosując różne metody preparacji. Stwierdził on występowanie dwóch typów struktury w zmięczonym PCW. Granica między nimi, przy stosowaniu ftalanu dwuoktylowego, leży w obszarze 50 % zawartości zmiękczacza. W układach o małych zawartościach polimeru ciekły zmięczacz tworzy fazę ciągłą, w której znajduje się siatka przestrzenna fazy polimerowej. Związana jest z nią pewna ilość zmiękczacza. Duża zawartość polimeru wpływa na rozdział fazy ciekłej na oddzielne zamknięte obszary, co powoduje zasadniczą zmianę właściwości [85, 87, 88].

Globularny charakter struktury zanika w temperaturze żelowa-

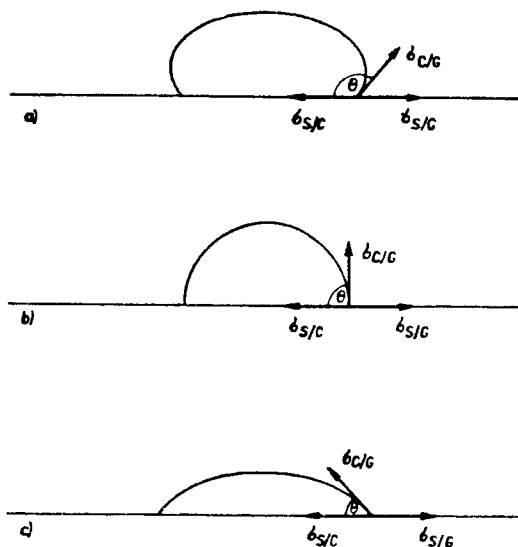
nia wynoszącej około 180°C [89].

1.3. ZWILŻALNOŚĆ NAPEŁNIACZY

Napełniacze stosowane do polimerów muszą być przez nie dobrze zwilżalne [90]. Zjawisko zwilżalności jest pierwszym etapem wzajemnego oddziaływania układu polimer - napełniacz i koniecznym warunkiem zarówno adsorpcji polimeru na napełniaczu, jak i wzajemnej adhezji, które są następnymi etapami oddziaływania.

Zwilżanie zachodzi na granicy trzech faz, z których jedna jest ciałem stałym, a dwie następne cieczą i gazem lub dwoma niemieszającymi się cieczami [91]. Wynikiem zwilżania ziarna jest utworzenie się warstwy cieczy na jego powierzchni.

Zjawisko wyjaśnia przykład kropli naniesionej na gładką powierzchnię /rys.3/ [92].



Rys.3. Kropla cieczy na powierzchni ciała stałego

Możemy tutaj odróżnić trzy rodzaje napięcia powierzchniowego, a mianowicie :

- na granicy ciało stałe - gaz : σ_{SG}
- na granicy ciało stałe - ciecz : σ_{SC}
- na granicy ciecz - gaz : σ_{CG}

Napięcie powierzchniowe σ_{SG} stara się rozciągnąć kroplę wzdłuż powierzchni ciała stałego, natomiast napięcie powierzchniowe σ_{SC} stara się ją ściągnąć.

Napięcie powierzchniowe σ_{CG} skierowane jest stycznie do powierzchni kropli, tworząc z powierzchnią ciała stałego kąt zwany kątem zwilżania.

W stanie równowagi musi być spełnione równanie [93]:

$$\sigma_{SC} = \sigma_{SG} - \sigma_{CG} \cos \theta \quad /3/$$

lub

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SC} + \sigma_{CG} \cos \theta \quad /4/$$

stąd :

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SC}}{\sigma_{CG}} \quad /5/$$

Dobre zwilżanie wystąpi wówczas, jeśli spełniony jest następujący warunek :

$$\sigma_{SG} - \sigma_{SC} \gg \sigma_{CG} \quad /6/$$

Ciało stałe jest całkowicie zwilżalne przez ciecz, gdy kropla rozplywa się i kąt zwilżania $\theta = 0$. Za niezwilżalne uważamy ciało stałe wtedy, gdy kąt θ mieści się w przedziale $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$, a zwilżalne gdy mieści się w przedziale $0^\circ < \theta < 90^\circ$ [94].

Kąt zwilżania zmniejsza się, a \cos rośnie w miarę zmniejszania napięcia powierzchniowego cieczy [91]. Z tego powodu szeroko stosuje się środki powierzchniowo czynne, które adsorbując się na powierzchni granicznej ciała stałego - ciecz oraz ciecz - ciecz, obniżają napięcie powierzchniowe [95].

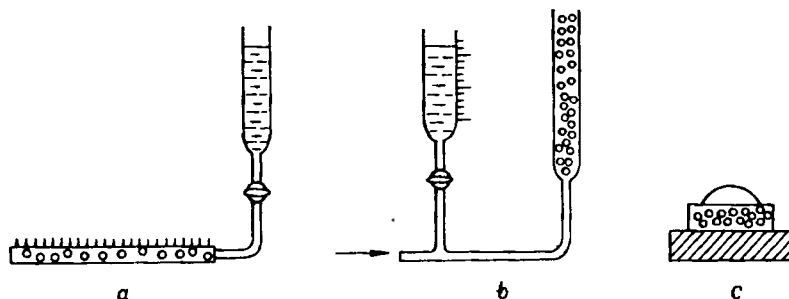
Wielkość zwilżania zależy od właściwości zwilżalnych powierzchni, od obecności na nich zanieczyszczeń, np. w postaci tłuszczów. Jednakże na wyjaśnienie tego brak na razie podstaw teoretycznych [91].

Zwilżalność napełniaczy ma zasadniczy wpływ na ich łatwość dyspergowania w polimerze [96]. W związku z tym ocena zwilżalności ma duże znaczenie. Taką ocenę można przeprowadzić na pod-

stawie pomiaru wielkości związanych ze zjawiskiem zwilżania lub z pomiaru kąta zwilżania.

Z pomiarów zwilżalności warstwy proszku można oznaczyć szybkość z jaką ciecz wchłaniana jest przez kostkę wykonaną z proszku; wysokość zwilżania cieczą warstwy proszku; ciśnienie na granicy ciecz - gaz w warstwie proszku, zapobiegające dalszemu przenikaniu cieczy w tę warstwę [91]; wielkość ciśnienia z jakim jedna ciecz jest zastępowana przez inną [97].

Przykładowe szkice aparatów do oznaczania zwilżalności proszków pokazane są na rys.4.



Rys.4. Schematy aparatów dla oznaczania zwilżalności proszków różnymi metodami, a - szybkość zwilżania, b - wysokość podnoszenia, c - profil kropli

W pierwszym przypadku /rys.4 a/ badany proszek umieszczony jest w poziomej rurce i oznacza się szybkość przesuwania początku cieczy w zwilżanym proszku.

W drugim przypadku /rys.4 b/ badany proszek umieszczony zostaje w pionowej rurce, a bada się wysokość przesunięcia cieczy. Ustalenie się wysokości cieczy jest równoznaczne z zanikiem ciśnienia, a odczytuje się ją w umieszczonej obok rurce z podziałką.

Oznaczanie kąta zwilżania proszków /rys.4 c/ polega na pomiarze kąta utworzonego przez kroplę cieczy naniesioną na sprasowaną kostkę z badanych proszków [91].

Istnieją ponadto metody badania zwilżalności proszków polegające na pomiarze tonięcia pyłu w cieczy [98], czasu rozplywania kropli cieczy na pyłe [94], przewodności elektrycznej [99]. Dla przeprowadzenia tych badań często potrzebna jest stosunkowo skomplikowana aparatura, względnie można je stosować tylko do cieczy monodispersyjnych lub zwilżalnych [94].

W czasie zwilżania proszków następuje zmniejszenie ich energii powierzchniowej, która zamienia się w wydzielone ciepło zwilżania. Pomiar tego ciepła służy również do charakterystyki procesu zwilżania proszków [91].

1.4. ADSORPCJA POLIMERÓW NA NAPEŁNIACZACH

Badanie adsorpcji polimerów na stałych powierzchniach ma duże znaczenie, ponieważ pozwala wyjaśnić charakter oddziaływań występujących w napełnianych polimerach, w spoinach klejowych itp.

Wielkość i charakter adsorpcji zależy od wielu czynników, a mianowicie : od rodzaju powierzchni adsorbentu, właściwości adsorbowanych makrocząsteczek, rodzaju rozpuszczalnika i temperatury [100, 101].

W układach rzeczywistych adsorpcyjne oddziaływanie makrocząsteczek polimeru z powierzchnią ciał stałych prowadzi do istotnych zmian całego kompleksu właściwości. Jest to związane z tym, że zmniejsza ono ruchliwość łańcuchów makrocząsteczek zarówno w procesie formowania układu polimer - komponenty, jak i podczas eksploatacji.

Charakter rozpuszczalnika to jeden z najważniejszych czynników określających adsorpcję polimerów, gdyż od niego zależy konformacja łańcuchów polimerów w roztworze. Wielkość makrocząsteczek w roztworze i asymetria kłębków polimeru wywiera wpływ na warunki kontaktu cząsteczek polimeru z powierzchnią napełniacza, na możliwość orientacji makrocząsteczek na jego powierzchni, na strukturę warstwy adsorpcyjnej itp. [100].

Przy rozpatrywaniu adsorpcji z roztworów o niewielkim stężeniu należy brać pod uwagę istnienie w roztworach nadcząsteczkowych struktur. Otrzymywane duże wartości adsorpcji mogą być wyjaśnione przejściem na powierzchnię napełniacza nie tylko izolowanych makrocząstek, lecz całych struktur nadcząsteczkowych [100, 101].

W rozcieńczonych roztworach słabych rozpuszczalników makrocząsteczki są bardziej zwinięte. Mają one mniejsze rozmiary w wyniku słabszego oddziaływania rozpuszczalnika. Dlatego też adsorbują się w większym stopniu niż z roztworów dobrych rozpuszczalników [101]. W efekcie osmotycznego działania dobrego rozpuszczalnika kłębek polimeru pęcznieje i cząsteczka zmienia kon-

formację. Nowa konformacja określona jest stanem równowagi między siłami osmotycznymi, starającymi się rozciągnąć cząsteczkę i siłami elastycznymi, przeciwdziałającymi temu rozciąganiu [100].

Są jednak takie układy adsorpcyjne polimer - ciało stałe, w których następuje adsorpcja w znacznie większym stopniu z roztworów w dobrych rozpuszczalnikach, w porównaniu z adsorpcją z roztworów w słabych rozpuszczalnikach, a więc odwrotnie niż podano wyżej [102].

Duże znaczenie ma również adsorpcja samego rozpuszczalnika, która niekiedy jest tak duża, że daje zafałszowany obraz charakteru oddziaływań cząsteczek polimeru z powierzchnią adsorbentu [102].

Podwyższenie temperatury podczas adsorpcji zwiększa ruchliwość cząsteczek, zmienia termodynamiczną jakość rozpuszczalnika, a także wpływa na konkurującą z adsorpcją polimeru, adsorpcję rozpuszczalnika. Wzrost temperatury w istotny sposób wpływa więc na wielkość adsorpcji [100,101]. Dla przykładu adsorpcja poli/chlorku winylu/ z tych samych rozpuszczalników jest różna w zależności od rodzaju adsorbentu, tj. na szkło, aluminium i krzemianach adsorpcja PCW maleje ze wzrostem temperatury, natomiast na węglu wzrost temperatury powoduje wzrost adsorpcji PCW [100].

Wpływ zmiany temperatury na prędkość adsorpcji i osiągnięcie stanu równowagi jest na ogół niezbyt duży [100].

Wiele przeprowadzonych badań wykazało, że wielkość i kinetyka adsorpcji polimerów z roztworów zmieniają się w szerokim zakresie w zależności od charakteru powierzchni adsorbentu. Wielkość adsorpcji przede wszystkim zależy od wielkości powierzchni adsorbentu [100]. Jednak adsorbenty o zbliżonej powierzchni właściwej, lecz o różnym charakterze chemicznym, wykazują również różną skłonność do adsorpcji [103-106].

Modyfikatory, niezależnie od zmiany charakteru chemicznego powierzchni adsorbentu, mogą powodować również zmianę wielkości powierzchni i porów adsorbentu. Może to wpływać na zmianę prędkości i wielkości adsorpcji. Chemisorpcyjna modyfikacja powierzchni napełniaczy środkami powierzchniowo czynnymi wpływa na obniżenie adsorpcji polimeru, natomiast gdy następuje jedynie fizyczna adsorpcja środków powierzchniowo czynnych, to wielkość adsorpcji polimeru nie ulega zmianie [100].

W wypadku nieporowatych adsorbentów równowaga ustala się bardzo szybko, często w ciągu kilku sekund lub minut. Przy poro-

watych adsorbentach równowaga ustala się znacznie wolniej ze względu na bardzo wolny proces dyfuzji makrocząsteczek polimeru do porów adsorbentu. Może ona ustalić się dopiero po kilku godzinach lub kilku dobach. Im mniejsze są pory adsorbentu, tym dłużej trwa adsorpcja [103].

Występujące w przyrodzie powierzchnie ciał stałych charakteryzują się znaczną niejednorodnością, tak w sensie geometrycznym jak i energetycznym, posiadając dużą liczbę defektów oraz zawartość różnych obcych związków chemicznych. Wpływa to na różnorodność centrów i form adsorpcji [107-109]. Barskij i inni [29] wiążą aktywność adsorpcyjną minerałów z koncentracją swobodnych ładunków /elektronów lub dziur/ na powierzchni.

Z roztworu polimeru początkowo adsorbują się małe cząsteczki, które później są wymieniane przez większe [100]. Stwierdzono, że na ogół przy większej masie cząsteczkowej polimeru występuje większa adsorpcja [110,111]. Czasami występuje odwrotny efekt, który jest tłumaczony trudnością wnikania dłuższych łańcuchów w pory adsorbentu [100,112].

Większość izoterm adsorpcji polimerów z rozcieńczonych roztworów, to krzywe osiągające stan nasycenia przy określonych stężeniach. Takie krzywe są charakterystyczne dla „langmuirowskiej” jednocząsteczkowej warstwy adsorpcyjnej. Określone na podstawie tych izoterm grubości warstwy adsorpcyjnej są znacznie większe niż grubość jednocząsteczkowej warstwy adsorpcyjnej w klasycznym pojęciu [100]. Z tego powodu stworzono szereg modeli powstawania warstwy adsorpcyjnej i konformacji łańcuchów polimerów.

Według Jenkela i Rumbacha [100] cząsteczka polimeru adsorbowana przez powierzchnię adsorbentu tworzy na niej fałdy lub pętle, rozpościerające się od powierzchni adsorbentu w kierunku roztworu polimeru.

Model opracowany przez Corala i współpracowników [100] przyjmuje, że adsorbowana na powierzchni adsorbentu makrocząsteczka polimeru ma kształt statystycznie zwiniętego kłęбка, charakterystyczny dla makrocząsteczek w roztworze.

Prace Lipatowa [113,114] sugerują inny model, zgodnie z którym na powierzchnię adsorbentu nie przechodzą izolowane makrocząsteczki polimeru, a ich agregaty powstające w roztworach już przy stosunkowo niedużych stężeniach.

Istnieje jeszcze szereg innych modeli adsorpcji [100], ale mimo

intensywnie prowadzonych prac w zakresie adsorpcji polimerów, zagadnienie to wymaga jeszcze ostatecznego wyjaśnienia [107].

W zakresie badań adsorpcji polimerów na kredzie, między innymi zajmowano się wpływem masy cząsteczkowej poli/chloroku winylu/adsorbowanego z chlorobenzenu [115]. Ponadto opracowano metodę bezpośredniego pomiaru PCW zaadsorbowanego na CaCO_3 [116] oznaczając ilość desorbowanego polimeru za pomocą chromatografii żelowej.

W dostępnej literaturze nie znaleziono opisu badań adsorpcji PCW na kredzie z roztworu zmiękczacza.

W celu zmierzenia różnicy stężeń roztworów polimerów przed i po adsorpcji można posłużyć się różnymi metodami [101], do których można zaliczyć metodę wagową, miareczkowania potencjometrycznego [117], interferometrię [118, 119], spektroskopię [120], wiskozymetrię [121], chromatografię [122] itp. Ponadto istnieją metody o specyficznym charakterze, np. metoda z zastosowaniem polimerów zawierających izotopy promieniotwórcze [123].

Patat i Schliebener [124] opracowali metodę, która pozwala prowadzić bezpośrednią obserwację ustalania się równowagi podczas przebiegu adsorpcji, bez zakłóceń spowodowanych pomiarami stężeń roztworów. Podstawową aparaturę stanowi czuła waga, za pomocą której określa się zmianę masy adsorbentu umieszczonego w roztworze polimeru. Metoda może być stosowana do stężenia poniżej 5 % i to jedynie do badań adsorpcji na gładkich powierzchniach.

1.5. ADHEZJA MIĘDZY POLIMEREM A NAPEŁNIACZEM

Adhezję cieczy do ciała stałego opisuje następujące równanie Duprè :

$$W_A = \sigma_{SG} + \sigma_{CG} - \sigma_{SC} \quad /7/$$

gdzie : W_A - odwracalna praca adhezji.

Z równania /7/ oraz /4/ otrzymuje się następujące równanie [107]:

$$W_A = \sigma_{CG} (1 + \cos \theta) \quad /8/$$

Dzięki temu pracę adhezji można oznaczyć przez określenie kąta zwilżania i napięcia powierzchniowego cieczy [101].

Z powodu niemożliwości określenia kąta zwilżania oraz zmiany wielkości σ_{CG} charakteryzującej napięcie powierzchniowe płynnej żywicy przy jej przejściu w ciało stałe [125], równanie /8/ nie znajduje zastosowania do polimerów.

Występujące w równaniu /7/ napięcie powierzchniowe ciała stałego σ_{SG} jest bezpośrednio niemierzalne. Przyjmuje się je za równe energii powierzchniowej.

Wszystkie powierzchnie ciał stałych można umownie podzielić na następujące klasy [107]:

z małą energią powierzchniową $\sigma \ll 100 \text{ ergów/cm}^2$,

z dużą energią powierzchniową $\sigma \gg 200 \text{ ergów/cm}^2$.

Do pierwszej należą substancje organiczne, w tym polimery, a do drugiej - szkła, minerały, metale.

Większość proszkowych napełniaczy polimerów posiada dużą energię powierzchniową, jednak po powleczeniu ich hydrofobową otoczką ulega ona znacznemu obniżeniu [90].

Powierzchnie o dużej energii powierzchniowej zwilżane są całkowicie prawie przez wszystkie czyste ciecze, tzn. kąt zwilżania dla nich wynosi zero. Powierzchnie o małej energii powierzchniowej zwilża częściowo wiele cieczy / $\theta > 0$ / [101].

Wielkość energii powierzchniowej zależy również od przeszłości powierzchni, sposobu jej formowania i może być niejednakowa w różnych punktach powierzchni [107].

Istnieje wiele metod oznaczania energii powierzchniowej ciał stałych, ale żadna z nich nie jest dostatecznie pewna i teoretycznie uzasadniona. Wśród tych metod można wymienić metody oparte na pomiarze niektórych parametrów mechanicznych, energii zniszczenia lub rozpuszczania [107].

Zisman [126] do badania energii powierzchniowej polimerów zastosował metodę zwilżania, wyznaczając zależność $\cos \theta$ od σ_{CG} . Stosując różne ciecze z szeregu homologicznego otrzymał liniową zależność między tymi wielkościami. Następnie metodą ekstrapolacji wyliczał σ_{CG} cieczy przy $\cos \theta = 1$, którą nazwał „krytycznym napięciem powierzchniowym zwilżania σ_k ”. Uzyskiwane wielkości są zbliżone do wartości energii powierzchniowej obliczonej innymi metodami, a tym samym mogą służyć również do charakterystyki powierzchni ciał stałych.

Na adhezję wpływa szereg czynników. Poszczególne czynniki mo-

gą mieć charakter dominujący w poszczególnych przypadkach adhezji lub mogą występować jednocześnie, w zależności od rodzaju kontaktujących się substancji lub od warunków tworzenia się kontaktu adhezyjnego [127].

Teorie adhezji są następujące [107,127,128]:

M e c h a n i c z n a teoria adhezji, która powstały efekt złączenia mechanicznego tłumaczy wnikaniem polimeru w pory i kapilary napełniacza podczas procesu zwilżania. Wielkość jego zależy od porowatości napełniacza, lepkości polimeru w czasie tworzenia się kontaktu adhezyjnego, budowy makrocząsteczek, ich sztywności itp.

M o l e k u l a r n a teoria, a w odniesieniu do polimerów dzieląca się na adsorpcyjną i wywodzącą się z niej molekularną, uzależnia adhezję od oddziaływania sił Van der Waalsa, oddziaływania jon - dipol lub od utworzenia wiązań wodorowych. W teorii adsorpcyjnej decydującą rolę przypisywano polarnym grupom funkcyjnym. Zauważono jednak, że ze wzrostem liczby grup funkcyjnych wytrzymałość adhezyjna zmienia się krzywoliniowo z wyraźnym zaznaczonym maksimum. Zmniejszanie się wytrzymałości wyjaśnia się stopniowym obniżaniem ruchliwości segmentów makrocząsteczek związanej ze zwiększeniem liczby polarnych grup. Wzrasta przy tym sztywność makrocząsteczek i zmniejsza się prawdopodobieństwo kontaktu grup funkcyjnych obu sklejanym powierzchni. Teoria molekularna opiera się na twierdzeniach teorii adsorpcyjnej, ale rozszerza ją o uwzględnienie wpływu struktur nadcząsteczkowych polimerów oraz właściwości kohezyjnych łączonych materiałów, które mogą zmieniać się w procesie formowania kontaktu adhezyjnego.

E l e k t r y c z n a teoria opiera się na zjawiskach elektryzacji stykowej zachodzącej przy ścisłym kontakcie dwóch dielektryków lub metalu i dielektryka. System dwóch sklejanym materiałów porównuje się z kondensatorem, a podwójną warstwę elektryczną, powstającą przy kontakcie dwóch różnorodnych powierzchni, z okładkami kondensatora. Przy rozdzielaniu sklejanym powierzchni powstaje różnica potencjałów elektrycznych, która wzrasta przy zwiększaniu odległości, aż do chwili wyładowania.

D y f u z y j n a teoria wyjaśnia adhezję oddziaływaniem międzycząsteczkowym. Dyfuzja łańcuchowych cząsteczek lub ich segmentów zapewnia maksymalnie możliwe dla każdego układu wzajemne przenikanie makrocząsteczek /przy adhezji dwóch polimerów/

co przyczynia się do zwiększenia oddziaływań międzyatomowych. Wystarczy przeniknięcie cząsteczek na odległość kilku Å, ażeby wytrzymałość adhezyjna wzrosła wiele razy.

Wreszcie adhezja spowodowana oddziaływaniami chemicznymi polimerów z grupami funkcyjnymi między sobą lub z powierzchnią metalu, szkła itp., zwłaszcza gdy metale posiadają powłoki tlenkowe.

Bierlin i Basin [107] decydujące znaczenie w adhezji polimerów przypisują teorii molekularnej, a ponadto w pewnym stopniu adhezji mechanicznej.

Na etapie powstawania połączenia adhezyjnego tworzą się różnego typu defekty, które są potencjalnymi zaczątkami przyszłych zniszczeń. Mogą to być zanieczyszczenia pozostałe na sklejanym powierzchniach, niezapełnione wgłębienia, powietrzne inkluzje, produkty powstające przy sklejanym i nagromadzone na granicy rozdziału, szczeliny powstające w wyniku skurczu, pory powstające po ulotnieniu się rozpuszczalników. W procesie eksploatacji połączenie adhezyjne poddawane jest działaniu obciążeń mechanicznych, wewnętrznych naprężeń, podwyższonych temperatur, wilgoci, rozpuszczalników itp. [107].

Charakter oddziaływania między sklejanymi powierzchniami bada się przy pomocy spektroskopii w podczerwieni [129], desorpcji [107], rozpuszczalności [130], pęcznienia, termicznej analizy różnicowej [131, 132] i innych metod [107].

Metod badania wytrzymałości adhezyjnej połączeń klejowych jest bardzo wiele a mianowicie: metody nierównomiernego odrywania czyli stopniowego rozwarstwiania [133-136], metody równomiernego odrywania [137-140], ścinania [141-145], metody dynamiczne [146, 147], nieniszczące [148, 149] i inne [107].

Niewiele z wyżej podanych metod jest przydatnych do badania adhezji między powierzchnią napełniaczy proszkowych a matrycą /otoczką/ polimerową.

Wojucki ze współpracownikami [150, 151] badał wpływ dodatku napełniaczy na kohezję polimerów. Próbkę napełnionych polimerów prasowano pod wysokim ciśnieniem w temperaturze pokojowej. Następnie przeprowadzano stopniowe rozwarstwianie na zrywarce. Stwierdzono zwiększenie kohezji polimerów zwłaszcza przy stosowaniu napełniaczy nieaktywnych, co tłumaczono mechaniczną destrukcją polimerów w czasie walcowania próbek i zwiększoną dyfuzją końców łańcuchów polimerów w sąsiednią próbkę.

Ponadto Wojucki [152,153] opracował metodę oznaczania wytrzymałości adhezyjnej połączenia polimeru z napełniaczem, którego ziarenka zostały związane zmienną ilością środka wiążącego. Po oszlifowaniu powierzchni sklejonego napełniacza nanoszono warstwę polimeru i badano stopniowe rozwarstwianie na adhezymetrze. Po połączeniu punktów oznaczających wielkości wytrzymałości adhezyjnych, przy wzrastających ilościach napełniacza, otrzymywano linię prostą, którą ekstrapolowano do wartości przy 100 %-owej zawartości napełniacza.

Schwarzl [154,155] w badaniach wytrzymałościowych kauczuku poliuretanowego napełnionego solą kuchenną określał przyrost wydłużenia przy wzrastającym naprężeniu. W nienapełnionym polimerze odkształcenie przebiega dość jednostajnie, aż do momentu zerwania próbki. W miarę stosowania coraz większych ilości napełniacza, w początkowym okresie deformacja jest coraz mniejsza lecz później nagle wzrasta. Przy zawartości około 40 % napełniacza wzrost deformacji jest tak duży, że może nastąpić chwilowe obniżenie naprężenia. Ten nagły wzrost wydłużenia, przy przezroczystych próbkach, połączony z efektem „mlecznienia”, spowodowany jest oderwaniem matrycy polimerowej od powierzchni ziaren napełniacza. Zjawisko to Schwarzl nazwał „zniszczeniem adhezji”. Wielkość naprężenia, przy którym następuje zniszczenie adhezji, nie zależy od wielkości ziaren stosowanego napełniacza.

Niedawno przeprowadzono w Związku Radzieckim [156] badania zachowania się zmiękczonego poli/chlorku winylu/ napełnionego kaolinem i kredą. Przy stopniowym rozciąganiu i przeprowadzeniu dokładnych pomiarów długości i średnicy rozciąganej próbki stwierdzono, że w pewnym momencie następuje zwiększenie objętości właściwej napełnionych próbek. Tłumaczono to powstawaniem wakuoli na skutek odrywania polimeru od powierzchni ziaren napełniacza. Wielkość naprężenia, przy którym następuje odrywanie, zależy od aktywności powierzchni napełniacza w stosunku do poli/chlorku winylu/.

Duży wpływ na adhezję polimerów do napełniaczy mają naprężenia wewnętrzne występujące w polimerze, których wielkość wzrasta na ogół przy zwiększeniu się adhezyjnego oddziaływania [101] i grubości warstwy polimeru [157]. Obniżenie naprężeń wewnętrznych można osiągnąć poprzez modyfikację powierzchni napełniaczy środkami powierzchniowo czynnymi, które wpływają na obniżenie adhezyjnego oddziaływania [158].

Niezbędnym warunkiem skuteczności modyfikatora jest jego zdolność do chemisorpcji z powierzchnią napełniaczy, gdyż w przeciwnym wypadku w czasie procesu przetwórczego, na skutek występujących sił ścinających, może on być stosunkowo łatwo usunięty z powierzchni.

Dla mineralnych napełniaczy o kwaśnym charakterze /np. kaolinu/ najbardziej skutecznymi modyfikatorami są substancje kationoaktywne /np. amina oktadecylu/, a dla napełniaczy charakteru zasadowego /np. tlenku cynkowego, węglanu wapniowego/ skuteczne są anionoaktywne modyfikatory /np. kwas stearynowy/ [107,159].

Badania wykazały, że już błonka modyfikatora o grubości jednej cząsteczki całkowicie zmienia zwilżalność i zdolność do adhezji stałej powierzchni [101].

W przypadku powlekania włókien szklanych, pomimo dużej ilości prowadzonych prac badawczych, wybór powierzchniowej obróbki w większości odbywa się na drodze doświadczałnej, a przyczyny podwyższenia adhezji i mechanizm działania apretur pozostają nadal niewyjaśnione [101].

Przy stosowaniu powlekanych napełniaczy mineralnych jest wiele niewyjaśnionych problemów.

1.6. MECHANIZM ODDZIAŁYWANIA NAPEŁNIACZY W POLIMERACH

Pomimo ważności problemu napełniania, wiele zagadnień dotyczących mechanizmu oddziaływania napełniaczy w polimerach nie jest jeszcze wyjaśnionych, co ogranicza możliwości poprawienia fizycznych i mechanicznych właściwości napełnionych tworzyw sztucznych [160].

Początkowo badania skupiały się na wyjaśnieniu efektu wzmacniania mieszanek gumowych napełnionych sadzą [90,107,161,162], ale od kilku lat ukazuje się wiele publikacji, szczególnie badaczy radzieckich /Ju.S.Lipatowa, W.P.Sołomki i S.N.Tołstaja/ na temat mechanizmu oddziaływania napełniaczy w polimerach.

Należy zdawać sobie sprawę, że mechanizmu oddziaływania napełniaczy w polimerach nie można objaśnić tylko z jednego punktu widzenia. Dla jego wyjaśnienia należy brać pod uwagę wszelkie czynniki wpływające na właściwości badanego materiału. Niektóre z tych czynników zostały już omówione w poprzednich rozdziałach.

Przy badaniu mechanizmu oddziaływania często stosuje się roz-

twory polimerów z napełniaczami jako układy modelowe. Zakłada się, że zachodzące w takich układach modelowych procesy tworzenia struktury są zbliżone do procesów zachodzących w rzeczywistych napełnionych polimerach [163-166].

Powstawaniem struktur tłumaczył Ostwald zmianę lepkości porzecznej cieczy wraz ze zmianą naprężenia działającego na nie i nazwał to zjawisko lepkością strukturalną. Reiner nadał natomiast tak zachowującym się układom nazwę cieczy nienswtonowskich [167].

Istnieje wiele metod badania powyższych zjawisk. W pracach radzieckich do badań nad wytrzymałością struktury w układach modelowych stosowano aparat Wejlera-Rebindera, oparty na zasadzie oznaczania szybkości przesuwania się metalowej płytki w zawieszynie, przy różnych siłach wyciągania płytki [168-171]. W przypadku układów o gęstej konsystencji, stosowano wyciąganie śrub zaprasowanych w tabletkach [172].

Na podstawie prac Rebindera i jego współpracowników stwierdzono, że cząstki napełniacza są centrami tworzenia ciągłej przestrzennej struktury, zarówno w roztworach, jak i w stałych polimerach. Utworzenie struktury następuje przy zbliżeniu cząstek na niewielką odległość, z zachowaniem cienkiej warstwy polimeru lub jego roztworu między nimi. Następuje wzajemne oddziaływanie struktur przestrzennych dwóch typów: koagulacyjnej siatki cząstek napełniacza i strukturalnej siatki utworzonej przez ośrodek dyspersyjny w postaci polimeru lub jego roztworu [101, 173].

Stwierdzono, że większa tendencja do tworzenia struktur koagulacyjnych występuje przy mozaikowej powierzchni napełniacza, tzn. gdy powierzchnia posiada na przemian charakter liofobowy i liofilowy. Część powierzchni o charakterze liofobowym, będąca centrami koagulacyjnymi, powinna być niezbyt wielka, gdyż w przeciwnym wypadku koagulacja zamiast wpłynąć na utworzenie luźnych szkieletów strukturalnej siatki, wpłynie na powstanie zbitych aglomeratów cząstek. Największe wzmacniające działanie napełniacza stwierdzono przy chemisorpcyjnej zamianie około połowy jego powierzchni na liofilową [101, 164, 165, 170].

Siatka koagulacyjna jest niezbyt wytrzymała przy małych ilościach napełniacza, ale następuje jej wzmocnienie dzięki wytworzeniu wokół niej warstwy zorientowanego polimeru [101].

Wprowadzeniu napełniaczy do polimerów towarzyszy zawsze zmia-

na części lub całego kompleksu właściwości. Zmiany te mogą być związane ze zmianą ruchliwości całych makrocząsteczek lub ich części, a także ruchliwości, rozmiarów, kształtu, charakteru struktur nadcząsteczkowych i wewnętrznego stopnia ich uporządkowania. Tworzenie modeli napełnionych polimerów może mieć duże znaczenie dla wypracowania metod prognozowania przy produkowaniu materiałów z zaplanowanym kompleksem właściwości [174].

Napełniacz może wpływać na bezpostaciową względnie na krystaliczną część polimeru, albo na obie części równocześnie. Może on też oddziaływać na zmianę proporcji części krystalicznej do bezpostaciowej w stosunku do polimeru nienapełnionego [174].

W polimerach bezpostaciowych napełniacz wpływa na powstawanie struktur nadcząsteczkowych w trakcie ochładzania stopu polimeru [175].

Przy omawianiu napełnionych polimerów należy sobie zdawać sprawę, że składają się one z trzech elementów [176-178]:

- napełniacza,
- warstwy przejściowej /granicznej/ polimeru pomiędzy powierzchnią napełniacza i polimerem o nie zmienionych właściwościach,
- polimeru, który nie ulega żadnym zmianom pod wpływem napełniacza.

Od kilkuprocentowej zawartości napełniacza właściwości warstwy przejściowej zaczynają już odgrywać zasadniczą rolę w napełnionych polimerach. Przy stopniowo zwiększanej ilości napełniacza osiąga się stan, w którym cała ilość polimeru znajdzie się w warstwie przejściowej. Potrzebna do osiągnięcia tego stanu objętościowa ilość napełniacza zwana jest krytyczną i można ją obliczyć według następującego wzoru [178]:

$$\varphi_{\text{kryt}} = \frac{\varphi_{\text{maks}}}{d(r+1)^3} \quad /9/$$

gdzie : φ_{maks} - objętość zajmowana przez napełniacz przy maksymalnym upakowaniu,
 d - połowa odległości między cząstkami napełniacza,
 r - średnica cząstek napełniacza.

Na podstawie przeprowadzonych badań przypuszcza się, że grubość warstwy przejściowej wynosi od około 20 Å do kilku μm [178-180].

Niedawno [181] opracowano cztery hipotezy o wpływie powierzchni ciała stałego na przejściową warstwę polimeru.

- Hipoteza chemiczna oparta jest na adsorpcji makrocząsteczek przez aktywne centra powierzchni ciała stałego.
- Zgodnie z fizyko - chemiczną hipotezą zmiana struktury warstwy przejściowej może nastąpić na skutek przestrzennych efektów ograniczających ruchliwość makrocząsteczek względnie ich segmentów.
- Hipoteza deformacyjna wskazuje na rozciągnięcie przejściowej warstwy polimeru wskutek skurczu powstałego przy utwardzaniu polimeru.
- Hipoteza ciepłno - fizyczna wyjaśnia różnicę właściwości warstwy przejściowej dużymi różnicami temperatury w masie polimeru wytworzonymi na skutek egzotermicznej polimeryzacji w porównaniu do małych różnic temperatury w cienkich warstwach przejściowych polimeru.

Z powyższych hipotez wynika złożony charakter oddziaływania powierzchni ciała stałego na strukturę polimerów.

Sołomko [182, 183] wprowadził pojęcie aktywności strukturalnej, kinetycznej i termodynamicznej napełniaczy.

Strukturalna aktywność napełniaczy uwidacznia się w ich oddziaływaniu na : rodzaj struktur nadcząsteczkowych polimerów, proporcje między nieuporządkowanymi i uporządkowanymi obszarami oraz gęstość upakowania polimerów.

Pod pojęciem kinetycznej aktywności należy rozumieć zdolność napełniaczy do zmiany ruchliwości łańcuchów makrocząsteczek lub poszczególnych segmentów łańcucha, a tym samym do zmiany czasu relaksacji polimerów.

Termodynamiczna aktywność napełniaczy określa ich zdolność wpływania na stan termodynamicznej równowagi, a tym samym na wielkość termodynamicznych parametrów polimeru. Kierunek i wielkość zmiany tych parametrów przy wprowadzeniu napełniaczy zależy od charakteru ich powierzchni, rodzaju polimeru, charakteru wzajemnego oddziaływania, a także od warunków kształtowania napełnionego układu. Na ogół dodatek napełniaczy do polimerów wpływa na obniżenie entalpii i entropii [180].

Należy zdawać sobie sprawę, że pojęcie aktywności napełniacza, które zwykle wiązano z wpływem na mechaniczne właściwości polimeru, ma charakter umowny i posiada sens tylko w zastosowaniu do określonej właściwości polimeru przy ustalonych warunkach pomia-

ru. Stwierdzono przy badaniu napełnionych polimerów duży wpływ szybkości rozciągania, temperatury pomiaru, ilości napełniacza i zmiękczacza na występowanie maksymalnych wartości niektórych parametrów wytrzymałościowych. Na podstawie tego zaproponowano wprowadzenie ogólnego pojęcia optymalnej elastyczności makrocząsteczek, przy której możliwe jest osiągnięcie maksymalnej wartości określonej właściwości mechanicznej [184,185].

Lipatow w niedawno prowadzonych badaniach [186] stwierdził selektywny wpływ granicy rozdziału polimer - napełniacz na cząsteczkową ruchliwość warstwy granicznej polimeru. Bardziej sztywne i polarne łańcuchy szczególnie intensywnie oddziałują z powierzchnią, co prowadzi do zmniejszenia ich cząsteczkowej ruchliwości. Natomiast mniej polarne i bardziej elastyczne łańcuchy słabiej oddziałują z powierzchnią napełniacza.

Ponadto Lipatow stwierdził [187], że w przypadku modyfikowania krzemionki koloidalnej dwumetylo-dwuchlorosilanem nie następuje zmiana cząsteczkowej ruchliwości w warstwie granicznej.

Ciekawe badania wzajemnego oddziaływania napełniaczy z poli/chlorkiem winylu/ zostały wykonane przez Rafikowa i innych [188]. Badali oni oddziaływanie kaolinu i krzemionki koloidalnej z PCW na podstawie zmiany stopnia ekstrakcji zmiękczacza przy użyciu benzyny. Zwiększenie ilości wyekstrahowanego zmiękczacza na skutek wprowadzenia napełniacza tłumaczyli oni tym, że wzajemne oddziaływanie napełniacza z polimerem zmniejsza liczbę możliwych powiązań PCW ze zmiękczaczem.

1.7. WŁAŚCIWOŚCI NAPEŁNIONYCH POLIMERÓW

Rozważając wpływ napełniaczy na właściwości polimerów, należy przede wszystkim uwzględnić stopień rozdrobnienia napełniaczy oraz ich wpływ na zmianę temperatury zeszklenia i płynięcia.

Stwierdzono, że zmniejszenie przeciętnej wielkości ziaren napełniaczy poprawia właściwości wytrzymałościowe polimerów [189], [190]. Z kolei obecność aglomeratów sadzy w wyrobach gumowych osłabia właściwości mechaniczne. Z tego powodu przedłużenie czasu mieszania lub walcowania wpłynie na zniszczenie aglomeratów i podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie wyrobu [191].

Przy badaniu stopnia dyspersji sadzy w zmięczonym poli/chlorku winylu/ stwierdzono również duży wpływ warunków przetwórstwa

na właściwości wyrobów [192]. Bardzo trudno jest wymieszać i uzyskać dobrą dyspersję przy stosowaniu drobnych pyłków do mocno lepkich stopów polimeru. Dlatego prawie wszystkie napełnione mieszanki polimerów zawierają pewną ilość zaokludowanego powietrza, zwłaszcza wewnątrz aglomeratów napełniaczy, co wpływa na zmniejszenie gęstości [191].

Zdyspergowanie napełniaczy w polimerze obserwuje się za pomocą mikroskopu elektronowego. Metodę wytrawiania powierzchni polimeru uaktywnionym tlenem stosowano przy badaniu napełnionych elastomerów [193, 194].

Ciekawych obserwacji dokonano przy wprowadzeniu krzemionki koloidalnej do zmiękzonego poli(chlorku winylu) [195]. Nie jest ona rozprowadzona równomiernie w objętości plastyfikatu, a tworzy jakby komórkową strukturę na skutek rozprowadzenia w sferycznej warstwie wokół globułów PCW, które pozostały nienaruszone po procesie przetwórstwa.

W pracy [196] wskazano na wpływ napełniaczy w zmiękczonym poli(chlorku winylu) na zmianę właściwości fizyko-mechanicznych poprzez spowodowaną zmianę struktur nadcząsteczkowych.

Jak wynika z treści rozdziału 1.6., wprowadzenie napełniaczy powoduje na ogół zwiększenie sztywności układu, zależne od wielkości warstwy przejściowej i od charakteru oddziaływania powierzchni napełniacza. Powoduje to przeważnie większe lub mniejsze podwyższenie temperatury zeszklenia i płynięcia [101, 197-200].

Lipatow na podstawie swoich badań doszedł do wniosku, że zmiana temperatury zeszklenia polimerów zależy nie od ilości wprowadzonego napełniacza, lecz od ilości polimeru znajdującego się w warstwie przejściowej [197]. Ilość ta zmienia się wraz ze zmianą temperatury [201].

Stwierdzono, że wprowadzenie stosunkowo niewielkich ilości kredy do niezmiękzonego i zmiękzonego PCW powoduje w przypadku polimeru bez zmiekczacza podwyższenie T_g , a ze zmiekczaczem obniżenie [202].

McKee [189] w badaniach zmiekczonego polimerów winylowych ze stosunkowo dużymi ilościami kredy stwierdził, że fizykomechaniczne właściwości zależą w głównej mierze od objętościowej ilości napełnienia i od wielkości adsorpcji zmiekczacza.

Przy stosowaniu wzrastającej ilości napełniaczy, posiadających większą gęstość od polimeru, gęstość napełnionego układu wzrasta, ale często nie w sposób proporcjonalny [203]. Po wprowadze-

niu krzemionki koloidalnej i kaolinu do zmiekczonego PCW i zbadaniu zależności gęstości układu od wielkości powierzchni stosowanego napełniacza zaobserwowano, że gęstość zmniejsza się przy wzroście wielkości powierzchni napełniacza. W przypadku kaolinu obniżenie gęstości jest o wiele większe aniżeli z krzemionką koloidalną, co wskazuje na większe jego oddziaływanie ze zmiekczo-
nym PCW [204].

Wprowadzenie napełniaczy proszkowych powoduje na ogół obniżenie wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia, zwiększenie twardości, modułu elastyczności, wodochłonności, ścieralności, często poprawę właściwości elektrycznych [189,205-212]. Poprawa właściwości elektrycznych tłumaczona jest adsorpcją wolnych jonów z mieszanki przez powierzchnię napełniaczy [213].

Czasami przy niewielkim stopniu napełnienia można zaobserwować występujące maksimum wytrzymałości na rozciąganie [191,214].

W przypadku dobrej adhezji między polimerem i napełniaczem, do obliczenia wydłużenia przy zerwaniu napełnionego polimeru stosuje się poniższe równanie [191]:

$$\epsilon_r \approx \epsilon_r^0 (1 - \varphi)^{1/3} \quad /10/$$

gdzie : ϵ_r^0 - wydłużenie przy zerwaniu nienapełnionego polimeru,

φ - część objętości zajmowana przez napełniacz w napełnionym polimerze.

Dodatek powlekanych stearyną kred o odpowiednim rozdrobieniu wpływa na poprawę udarności niezmiekczonego PCW [215-218].

Właściwości mechaniczne napełnionych polimerów bada się również metodami dynamicznymi [219-222].

Na zmianę właściwości mechanicznych wpływa zawilgocenie badanych próbek [223,224].

Dodatek napełniaczy wpływa na zmniejszenie skurczu [6,225] a w wyrobach ze zmiekczonego PCW, w niektórych wypadkach, na zmniejszenie lepkości powierzchniowej [226].

Cenną zaletą niektórych napełniaczy, między innymi kredy, jest zmniejszenie palności polimerów, a w przypadku PCW adsorbowanie wydzielającego się chlorowodoru [227,228]. Niektóre napełniacze wpływają ponadto na poprawę odporności na starzenie atmosferyczne zmiekczonego PCW [229].

Dodanie do cieczy i stopów polimerów stałych ziaren napełniacza powinno powodować w wyniku działania efektu hydrodynamicznego, zwiększenie lepkości cieczy proporcjonalnie do ilości objętościowej zajmowanej przez twarde cząstki [127]. Często stopień podwyższenia lepkości jest jednakże znacznie wyższy od powyższej zasady, co wyjaśniane jest powstawaniem wokół cząstek napełniacza warstwy zaadsorbowanego polimeru, powodującej zwiększenie jego efektywnej objętości [230-232].

Dodatek małych ilości napełniaczy czasami wpływa na nieznaczne obniżenie lepkości [233-235]. W tym wypadku, jeżeli rozmiary cząstek mało aktywnego napełniacza odpowiadają rozmiarom globułów PCW, to globularne struktury uzyskują większą swobodę przemieszczania przy płynięciu, aniżeli bez napełniacza. Dzieje się tak dzięki rozerwaniu części wiązań występujących między globułami. Przy większej ilości napełniacza przeważa zjawisko wzrastania lepkości ze względu na zwiększenie liczby wiązań polimer - napełniacz i efekt hydrodynamiczny [230].

Na podstawie badań lepkości stopu zmiękczonego PCW napełnionego krzemionką koloidalną stwierdzono, że na jej zmniejszenie duży wpływ ma wielkość sił ścinających występujących w przetwórstwie [236].

Dodatek kred do niezmiękczonego poli/chlorku winylu/ wpływa między innymi na zmniejszenie pęcznienia po wytlączaniu, natomiast wprowadzenie do PCW kredy powlekaanej kwasem stearynowym powoduje zmniejszenie lepkości w porównaniu do kredy niepowlekaanej [237].

Dokonując wyboru odpowiedniego napełniacza w przetwórstwie polimerów, bierze się pod uwagę przede wszystkim jego wpływ na właściwości mechaniczne polimeru, stopień trudności przetwarzania, stan rozdrobnienia napełniacza w polimerze i koszty ekonomiczne procesu [238].



2. C E L B A D A Ń

Prac badawczych omawiających stosowanie napełniaczy, w szczególności do mieszanek gumowych, ukazało się wiele. Natomiast zagadnienie zachowania się napełniaczy w tworzywach sztucznych zostało zbadane w mniejszym stopniu. Spośród tworzyw sztucznych, największe ilości napełniaczy głównie w postaci kredy, stosuje się w produkcji materiałów podłogowych ze zmiękzonego poli/chlorku winylu/. Czynnione są próby wykorzystania napełnionego zmiękzonego PCW do innych wyrobów. Jednakże podczas przerobu tworzyw sztucznych obserwuje się szereg niekorzystnych zjawisk np. przy wytłaczaniu wyrobów ze zmiękzonego PCW napełnionego kredą, często występują zakłócenia w postaci nadmiernej sztywności wyrobów, wyprysków kredy na powierzchni lub powstawania pęcherzy w wyrobie.

Pomimo, że kreda stosowana jest powszechnie już od kilkadziesiąt lat do napełniania zmiękzonego poli/chlorkiem winylu/ i istnieje dość dużo publikacji na ten temat o charakterze technologicznym, brak jest szerszych badań o charakterze teoretycznym. Ponadto brak jest prac o charakterze kompleksowym, wyjaśniających uzyskiwane właściwości wytrzymałościowe napełnionego PCW na bazie szczegółowych badań kred i zachowania się ich w układach modelowych.

Celem niniejszej pracy jest przeprowadzenie badań charakteru oddziaływania między kredą a zmiękczonym poli/chlorkiem winylu/ oraz wpływu tego oddziaływania na właściwości przetwórcze i wytrzymałościowe napełnionych mieszanek PCW.

W badaniach zastosowano krajową kredę naturalną i strącaną, których powierzchnie stopniowo zmieniano z hydrofilowych na hydrofobowe, stosując suchy sposób powlekania, praktycznie nie używany dotychczas do strącanych kred.

Szczegółowym badaniom kred postanowiono poświęcić dużą uwagę, gdyż dokładna ich charakterystyka powinna ułatwić wyjaśnienie charakteru oddziaływania między napełniaczem a polimerem. Zakres tych badań znacznie przekracza rodzaje stosowanych oznaczeń w normach przedmiotowych na kredy.

Przy wyjaśnianiu charakteru oddziaływania kreda - PCW zastosowano również badania adsorpcji PCW na kredach oraz oznaczenia gęstości matrycy polimerowej w układach modelowych. Badania adhezji między powierzchnią ziaren kred i matrycą polimerową prowadzono na układach o wysokim stopniu napełnienia.

W zależności od rodzaju kredy oraz stopnia modyfikacji jej powierzchni, zaobserwowano różne wielkości oddziaływania, które sprawdzano na rzeczywistych układach, badając właściwości przetwórcze, właściwości wytrzymałościowe, temperatury zeszklenia i inne.

Wynikiem przeprowadzonych badań powinno być wyjaśnienie charakteru oddziaływania między PCW a kredą, w zależności od rodzaju i stopnia modyfikacji powierzchni napełniacza. Znajomość oddziaływania powinna umożliwić regulowanie właściwości przetwórczych oraz wytrzymałościowych zmiękczonego poli/chlorku winylu/napełnionego różnego typu kredą, a więc powinno być pomocą zarówno dla producentów kred, jak i producentów wyrobów z napełnionego zmiękczonego PCW.

3. METODYKA BADAŃ

3.1. CHARAKTERYSTYKA SUROWCÓW

- Węglan wapniowy techniczny strącany gat.E produkowany przez Inowrocławskie Zakłady Chemiczne wg BN-69/6016-18.W niniejszej pracy dla kredy tej stosowano symbol WWS.
- Węglan wapniowy naturalny /wypełniacz mineralny węglanowy A / jest kredą o frakcji ziarnowej poniżej 20 µm produkcji Zakładów Górniczo - Chemicznych w Złotym Stoku wg ZN-74/MPCh-FL-25. Przyjęty symbol ZS.
- Węglan wapniowy strącany aktywowany gat. E produkcji Inowrocławskich Zakładów Chemicznych wg BN-70/6016-05, a przyjęty symbol WWA. Jest to kreda WWS powlekana na mokro ok. 1 % stearyny.
- Węglan wapniowy naturalny /OMYA-EXH1/ jest produkowany przez Plüss-Staufer AG, Oftringen w Szwajcarii i powlekany jest na sucho 0,6 % hydroksystearyny.
- Węglan wapniowy strącany cz. to odczynnik wytwarzany zgodnie z PN-59/C-80256. Przyjęty symbol WWSO.
- Poli/chlorek winylu/ suspensyjny /Tarwinyl S-68/ produkowany w Zakładach Azotowych w Tarnowie zgodnie z normą ZN-69/MPCh/SCh-382.
- Poli/chlorek winylu/ pastotwórczy /Vestolit 7001/ produkowany jest przez Chemische Werke Hüls AG w RFN.
- Poli/chlorek winylu/ pastotwórczy /Geon 121/ produkcji British Geon Ltd w W.Brytanii.
- Ftalan dwu-2-etyloheksylowy /Ergoplast FDO/ produkowany wg PN-71/C-88035 w Zakładach Tworzyw Sztucznych „Boryszew-Erg” w Sochaczewie.
- Ftalan dwubutylowy /Ergoplast FDE/ jest zmiękczaczem produkowanym przez Zakłady Tworzyw Sztucznych „Boryszew-Erg” wg PN-66/C-88031.
- Epoksydowany olej sojowy /Ergoplast ES/ stosowany jako stabilizator i zmiękczac, produkowany przez „Boryszew-Erg” TWT/17/A/68.

- Trójzasadowy siarczan ołowiawy /BS 53/ jest stabilizatorem PCW produkowanym przez VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau w NRD.
- Dwuzasadowy stearynian ołowiawy /Ergoterm DSO/ jest stabilizatorem produkowanym przez Zakłady Tworzyw Sztucznych „Boryszew-Erg” zgodnie z BN-63/6065-03.
- Stabilizator organocynowy /Ergoterm BMB/ jest produkowany w Zakładach Tworzyw Sztucznych „Boryszew-Erg” wg ZN-72/MPCh/TS-1313.
- Stearyna techniczna jest mieszaniną wyższych kwasów tłuszczowych, głównie stearynowego i palmitynowego, oraz małej ilości kwasu olejowego. Do badań stosowano stearynę gatunek B I wg PN-59/C-24010 produkcji Strzemieszyckich Zakładów Chemii Gospodarczej „Pollena-Strem” w Strzemieszycach.

3.2. OPIS STOSOWANEGO SPOSOBU POWLEKANIA KRED

Powlekanie w suspensji wodnej powoduje wprowadzenie do kred trudnej do usunięcia wody [35]. Wydzielająca się w czasie przetworstwa woda może powodować powstawanie pęcherzyków, które wpływają na zakłócenia wyników badania adhezji między napełniaczem i polimerem.

Dlatego dużą uwagę zwrócono na uzyskanie napełniaczy z małą zawartością wody.

W pracy zastosowano opatentowany przez autora suchy sposób powlekania [239].

Przyjęta metodyka powlekania była następująca : Wysuszone w temperaturze 300°C i ochłodzone kredy wsypywano do laboratoryjnego mieszalnika turbulentnego typu „L.Gelimat” produkcji Draiswerke GMBH w RFN. Pojemność mieszalnika wynosiła 1 dm³, a szybkość obrotów wirnika mieszalnika 2800/min. Temperatura mieszania była mierzona za pomocą termopary podłączonej do wyskalowanego galwanometru. Szybkie obroty wirnika powodowały stopniowy wzrost temperatury mieszanej kredy. Po osiągnięciu temperatury 180°C, wsypywano odważoną stearynę i mieszanie kontynuowano przez 5 minut. Powleczoną kredę chłodzono w eksykatorze z chlorkiem wapniowym.

W dalszej części pracy, przy symbolach powlekanych kred, będą podawane liczby oznaczające stopień chemisorpcyjnego nasycenia powierzchni stearyną.

3.3. B A D A N I E K R E D

Dużą część pracy poświęcono poniżej opisanym badaniom kred [240].

3.3.1. Analiza fizyko - chemiczna

Badania umieszczone w tablicy 3 /str. 61 / pod pozycją /1-8/ przeprowadzono zgodnie z BN-70/6016-05 pt. "Węglan wapniowy strącany aktywowany".

Zawartość związków magnezu badano zgodnie z cytowaną literaturą [241].

Do badań postaci krystalograficznej stosowanych kred użyto 5 % roztworu soli Mohra oraz 2 % roztworu azotanu kobaltowego [242].

3.3.2. Badania rentgenograficzne

Teoretyczne zagadnienia dyfrakcji promieni rentgenowskich z podstawowymi metodami i głównymi zastosowaniami dyfrakcji omawiają liczne i obszerne monografie [243,244].

Opisane w niniejszej pracy badania rentgenograficzne zostały przeprowadzone w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie za pomocą rentgenowskiego aparatu dyfrakcyjnego firmy „Philips”. Warunki pomiarów były następujące : lampa rentgenowska o anodzie $\text{CuK}\alpha$; wysokie napięcie 50 kV ; prąd anodowy 25 mA ; układ szczelin $1^\circ / 0,3 \text{ mm}$; szybkość przesuwu ramienia dyfraktometru $1/2^\circ 2 \theta$; licznik promieniowania scyntylicyjny 2000 impulsów/sek ; preparat proszkowy obracany ; zakres badań od 10 do $50 2 \theta$.

3.3.3. Badania derywatograficzne

Badania derywatograficzne zostały szczegółowo opisane w monografii Schultza [245].

Przeprowadzono je również w Akademii Górniczo-Hutniczej, za pomocą aparatu typu Paulik-Paulik MOM, przy następujących warunkach pomiaru : odważka 1 g ; szybkość grzania $10^\circ\text{C}/\text{min}$; zakres

temperatury do 1000°C ; czułość TG 500 mg ; czułość DTA 1/10 ;
czułość DTG 1/5.

3.3.4. Zawartość pierwiastków zwiększających aktywność powierzchni kred

Przy wyborze pierwiastków, które mogą wpływać na zwiększenie aktywności powierzchni kred, oparto się o pracę [28] podającą szczegółową analizę zawartości różnych pierwiastków w krajowych złożach wapieni. Dodatkowo przeanalizowano różnice promieni kationowych w stosunku do Ca^{2+} występującego w kredzie.

Opierając się na informacji [34], że przy różnicy wielkości promieni kationów do 14 %, obcy kation może wnikać w siatkę krystaliczną adsorbentu, wytypowano kationy, które nie mogą wnikać na miejsce Ca^{2+} . Są to Pb^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , K^+ i Cu^+ .

Powyższe kationy mają bardzo małe potencjały jonowe, a więc zgodnie z teorią J.Grzymka [30] powinny wykazywać właściwości przeciwne do kationów wpływających na stabilizację kryształów nieorganicznych.

Oznaczenie zawartości ołowiu przeprowadzono metodą ditizonową oznaczając absorpcję na spektrofotometrze „Specol” [246].

Zawartość baru oznaczano metodą chromianową [247], a zawartość sodu i potasu metodą fotometrii płomieniowej [248], stosując fotometr płomieniowy firmy Carl Zeiss, Jena /NRD/.

Oznaczanie zawartości miedzi przeprowadzono za pomocą dwuetylodwutiokarbaminianu również wykorzystując spektrofotometr „Specol” [249].

3.3.5. Zdjęcia mikroskopowe

W początkowym okresie realizacji badań wykonano szereg zdjęć kred na mikroskopie elektronowym BS-613 Tesla. Uzyskany na zdjęciach obraz kredy w postaci czarnych konturów dawał zbyt mało informacji i dlatego nie zamieszczono ich w pracy.

Następnie wykonano zdjęcia w Wyższej Szkole Inżynierskiej w Koszalinie na elektronowym mikroskopie skanningowym, typu ISM-Si firmy japońskiej JEOL o zdolności rozdzielczej 250 Å. Stosowano napięcie wyjściowe $V_p = 1$ kV. Próbkę po naniesieniu na stolik

preparatowy, pokryto warstewką węgla i złota przy pomocy napa-
rowywarki JEE-4 B /próżnia $5 \cdot 10^{-5}$ Tr/.

Badanie plastyfikatów oraz suspensji kred we ftalanie dwu-2 -
etyloheksylowym przeprowadzono za pomocą mikroskopu metalogra-
ficznego „Neophot” produkcji NRD. Suspensje kred sporządzano w
ten sposób, że 1 gram kredy wsypywano do 50 gramów ftalanu i
mieszano za pomocą mieszadła laboratoryjnego pracującego z szyb-
kością 300 obr/min przez okres 10 minut. Mieszanie odbywało się
w próbówce zanurzonej w łaźni wodnej o temperaturze 90°C . Uzys-
kane suspensje naniesione na szkiełka przykrywkowe poddawano ba-
daniu mikroskopowemu.

3.3.6. Analiza stopnia rozdrobnienia

Badania przeprowadzono zgodnie z PN-66/Z-04008 pt. „ Analiza
ziarnowa pyłów o średnicy zastępczej ziarn poniżej $63 \mu\text{m}$ ”. Za-
stosowano sedymentacyjną metodę badania stopnia rozdrobnienia.
Oznaczenie wykonano przy pomocy pipety Andreasena.

W celu przygotowania zawiesiny 5 g kredy suszono w temperatu-
rze $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ przez 6 godzin. Wysuszoną kredę zważono z dokład-
nością do $\pm 0,001$ g i wsypano do szklanego cylindrycznego naczyn-
nia z doszlifowanym korkiem. Następnie wiano poniższe ciecze se-
dymentacyjne :

- dla kred niepowlekanych roztwór pirofosforanu czterosodowego
/ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ / w wodzie destylowanej o stężeniu 0,89 g/l ,
- dla kred powlekanych eter p-alkilofenylopoliglikolu /Marlophen
89/ produkcji Chemische Werke Hüls /RFN/ o stężeniu :

dla WWS_{0,38} 0,3 g/l,

dla ZS_{0,22} 0,1 g/l.

Stężenia środków powierzchniowo czynnych zostały dobrane na
podstawie obserwacji mikroskopowych.

Zawiesiny kred niepowlekanych wytrząsano ręcznie przez 15 min
oraz 6 godz. na uniwersalnej wytrząsarce laboratoryjnej typu
WU-3 przy amplitudzie drgań 20 mm oraz częstotliwości wstrząsów
100 cykli/min. Kredy powlekane przed analizą wytrząsano tylko
ręcznie, ponieważ wytrząsanie mechaniczne powodowało zbijanie
się mniejszych ziaren w większe.

W celu odgazowania naczynie z zawiesiną umieszczono w suszar-
ce próżniowej i wytwarzano podciśnienie -1 kg/cm^2 . Dalszy tok

postępowania był zgodny z w/w normą.

Ponadto określano zawartość ziaren powyżej 40 μm wykorzystując urządzenie do przesiewania na mokro. Zostało ono wykonane zgodnie ze szkicem otrzymanym od firmy Ebenser Solvay - Werke w Austrii i wyposażone w sito o wielkości oczek 40 μm .

Do przesiewu stosowano próbki kred o wadze 200 g, które mieszano w czasie 15 min mieszadłem laboratoryjnym z 3 l wody, dodając do mieszaniny jako dyspergatory : w przypadku kred niepowlekanych 2,5 g pirofosforanu czterosodowego, natomiast w przypadku kred powlekanych 1,2 g eteru p-alkilofenylopoliglikolu.

Otrzymaną mieszaninę wlewno do zbiornika urządzenia i przez otwarcie przepływu wody wodociągowej poddawano przesiewaniu. Jednocześnie przez systematyczne wlewanie wody do zbiornika utrzymywano w nim mniej więcej stały poziom przesiewanej mieszaniny.

Z chwilą uzyskania klarownego przesączu wyłączono przepływ wody i osadzony na sicie przesiew suszono w temperaturze 105°C w czasie 0,5 godz., a następnie ważono i oznaczano jego procentową zawartość w badanej próbce.

Badanie stopnia zmniejszenia ilości aglomeratów [250] przeprowadzano stosując recepturę z 10 % objętościowymi napełnienia, podaną w rozdziale 3.6., z dodatkowo zastosowaną sadzą Sapex 20 w ilości 0,5 %. Po wymieszaniu uplastycznianie, odtwarzające warunki przetwórstwa, przeprowadzono na plastografie Brabendera /rozdział 3.7./ w temperaturze 170°C przez okres 30 min przy 30 obr/min. Następnie próbkę prasowano za pomocą prasy hydraulicznej PW-1 w temperaturze 170°C, przy ciśnieniu 100 kg/cm^2 i w czasie 5 min. W wykonanym plastyfikacie zastąpiono kredę uzyskanym odsiewem ziaren o wymiarach powyżej 40 μm . Następnie znaną na wagę plastyfikatu rozpuszczano w cykloheksanonie.

Uzyskaną suspensję przesiewano celem wyodrębnienia niezniszczonych podczas procesu przetwórczego aglomeratów. Siatkę z odsiewem suszono w temperaturze 105°C w czasie 0,5 godz., a następnie ważono i uzyskany wynik obliczano w procentach wagowych.

3.3.7. Wielkość powierzchni

Wielkość powierzchni badanych próbek oznaczono z izotermy sorpcji par argonu, wykonanej w warunkach izobarycznych za pomocą automatycznego manostatu sorpcyjnego zaprojektowanego przez

Iasonia [251] w kabinie termostatowanej w temperaturze 22°C. Pomiaru prowadzono w Uniwersytecie im. Mikołaja Kopernika w Toruniu. Naczynko wraz z sorbentem zanurzone było w termosie z ciekłym azotem w temperaturze jego wrzenia równej 77,5 K. Odczyty ciśnienia dokonywano katetometrem z manometru różnicowego.

Powierzchnia właściwa została wyrażona w m²/g sorbentu na podstawie średniej arytmetycznej z dwóch pomiarów.

3.3.8. Gęstość rzeczywista i mikroporowatość

Do oznaczania mikroporowatości kred wybrano metodę polegającą na oznaczaniu rzeczywistej i pozornej gęstości badanych próbek [252]. Do oznaczania gęstości rzeczywistej użyto alkoholu metylowego, a do oznaczania gęstości pozornej I-rzędowego alkoholu izobutyłowego. Obydwa te związki dobrze zwilżają powierzchnie kred, zarówno modyfikowanych jak i niemodyfikowanych, a jednocześnie mają cząsteczki o różnych wymiarach. Średnica cząsteczki metanolu wynosi 4,5 Å, a izobutanolu 6,12 Å.

Badanie prowadzono stosując piknometr szklany o objętości 120 cm³. W celu określenia gęstości rzeczywistej kredy wsypywano do piknometru, po uprzednim dokładnym jego zważeniu, około 80 g badanej próbki. Piknometr z próbką umieszczano w komorze próżniowej na 30 min, stosując ciśnienie 12 mm Hg. Do odgazowanej próbki dodawano z zamontowanego na komorze wkraplacza metanolu lub izobutanolu, do uzyskania 10 mm warstewki cieczy ponad znajdującą się w piknometrze kredą. W komorze przywracano ciśnienie atmosferyczne, a piknometr uzupełniano cieczą i ważono na wadze analitycznej. Uzyskane wyniki podstawiono do wzoru /11/ i obliczano gęstość rzeczywistą :

$$\rho_n = \frac{m}{m_1 + m - m_2} \cdot \rho \quad /11/$$

gdzie : ρ_n - gęstość rzeczywista badanej kredy [g/cm³],
 m - masa badanej próbki kredy [g],
 m_1 - masa piknometru z cieczą [g],
 m_2 - masa piknometru z badaną próbką zalaną cieczą [g],
 ρ - gęstość użytej cieczy [g/cm³].

Do obliczenia mikroporowatości zastosowano wzór [237]:

$$P = \frac{\rho_n - \rho_p}{\rho_n} \cdot 100 \% \quad /12/$$

gdzie : P - mikroporowatość [%],
 ρ_n - gęstość rzeczywista kredy [g/cm³],
 ρ_p - gęstość pozorna kredy [g/cm³].

3.3.9. Liczba ftalanowa i ciężar nasypowy

Liczbę ftalanową badano zgodnie z PN-71/C-04401, stosując zamiast oleju lnianego ftalan dwu-2-etyloheksylowy.

Ciężar nasypowy badano natomiast zgodnie z BN-69/6016-18.

3.3.10. Opór przy zagłębianiu stożka

Badanie autohezji, to jest adhezji między ziarnami kredy [253], [254] przeprowadzano w konsystometrze Höpplera typu KO produkcji VEB Prüfgeräte-Werk Medingen /NRD/, zaopatrzonego w penetrator stożkowy. Wielkość zagłębiania penetratora w badaną próbkę odczytywano ze wskazań sprzęgniętego z nim czujnika. Dokładność odczytu wynosiła $\pm 0,01$ mm.

Próbki wykonano w postaci tabletek, wsypując 10 g kredy do stalowego cylindra, o powierzchni przekroju 10 cm², prasując je pod ciśnieniem 50 kG/cm². Do prasowania stosowano twardościomierz Brinella typ B 2, obciążony odważnikami pozwalającymi uzyskać sumaryczny nacisk 500 kG. Otrzymaną tabletkę pozostawiano w cylindrze i poddawano badaniom. Pomiar przeprowadzano na całej powierzchni tabletki, a następnie obliczano średnią wielkość zagłębiania penetratora i podstawiano do wzoru [255]:

$$P = \frac{\sigma \cdot \cos^2 \frac{\beta}{2} \operatorname{ctg} \frac{\beta}{2}}{h^2} \quad /13/$$

gdzie : P - opór przy zagłębianiu stożkowego penetratora [kG/cm²],
 β - kąt stożka penetratora [°],
 σ - obciążenie działające na stożek [kG],

h - wielkość zagłębienia penetratora w badaną próbkę [cm].

Kąt stożka stosowanego penetratora wynosił $53^{\circ}08'$, a obciążenie działające na stożek 250 G.

Końcówka penetratora posiadała kształt ściętego stożka i dlatego do odczytanej wielkości zagłębienia dodawano 0,2 mm, czyli wysokość odciętego wierzchołka stożka.

3.3.11. Zwilżalność zmiękczaczem

Zwilżanie kred zmiękczaczem badano sposobem opisanym w literaturze [256,257]. Za miarę zwilżalności badanej kredy przyjmowano wartość K , gdyż bezpośrednie wyznaczenie kąta zwilżania proszku jest niemożliwe. Wartość K zależna jest od wielkości podanych w poniższym wzorze :

$$K = \frac{\sigma \cdot \cos \theta \cdot r}{2 \eta l_0^2 \cdot \pi} \quad /14/$$

gdzie : σ - napięcie powierzchniowe cieczy,

θ - kąt zwilżania ,

r - zastępczy średni promień kapilar utworzonych w sprasowanym proszku,

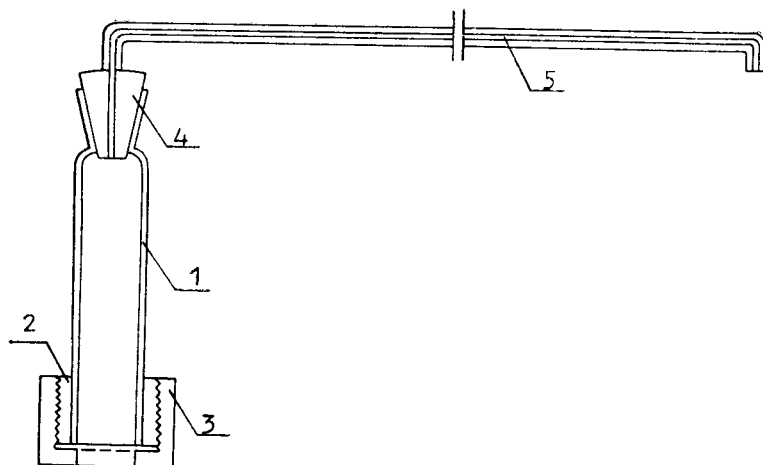
η - lepkość cieczy,

l_0 - droga przebyta przez ciecz w warstwie proszku w czasie τ_0 .

Z wyrażenia /14/ wynika, że dla danego układu ciecz - napełniacz proszkowy, wielkość K zależy tylko od θ i r . Zachowując stały współczynnik ubicia proszku eliminuje się wpływ wielkości r na wielkość K .

Do badań używano przyrządu pokazanego na rys.5, wykonanego zgodnie z opisem literaturowym [256].

Przyrząd do pomiaru zwilżalności składa się ze szklanego cylindra /1/ z doszlifowanym korkiem /4/, w którym osadzona jest skalowana kapilara /5/. Dla wyeliminowania wpływu hydrostatycznego ciśnienia słupa cieczy, pomiarowa część kapilary przebiega poziomo. W dolnej części cylindra naklejony jest gwintowany pier-



Rys.5. Przyrząd do badania zwilżalności

ścię /2/, na który nakręca się pierścień /3/ z dnem w postaci siatki metalowej.

Odważony napełniacz wsypywano do cylindra /1/ z umieszczoną na porowatym dnie bibułą filtracyjną i po odpowietrzeniu ubijano tłokiem do pożądanego stopnia ubicia /u/, wynoszącego 0,5. Stopień ubicia określony jest następującym wzorem :

$$u = \frac{V_2 - V_1}{V_2} \quad /15/$$

gdzie : $V_2 = HS$ - objętość zajęta przez sprasowany napełniacz,

S - powierzchnia wewnętrznego przekroju cylindra szklanego ,

H - wysokość warstwy sprasowanego napełniacza ,

$V_1 = \frac{P}{\rho_n}$ - objętość rzeczywista napełniacza ,

P - odważka napełniacza,

ρ_n - gęstość napełniacza.

Odważkę napełniacza dla określonego stopnia ubicia obliczano następująco :

W dalszej kolejności napełniano kapilarę cieczą za pomocą strzykawki lekarskiej, wlewano ciecz do cylindra z napełniaczem i szybko zamykano przyrząd doszlifowanym korkiem /4/. Po usunięciu nadmiaru cieczy wyciekającej z kapilary włączono stoper i mierzono zmiany wysokości słupa cieczy w kapilarze w zależności od czasu.

Wyniki obliczano metodą graficzną przez odkładanie na odciętej osi czasu, a na rzędnej logarytmu drogi przebytej przez ciecz w kapilarze. Po wykreśleniu prostej, przebiegającej przez otrzymane punkty, obliczano $\text{tg}\alpha$, który jest poszukiwaną wartością K.

Pomiary przeprowadzono stosując ftalan dwu-2-etyloheksylowy.

3.3.12. Niezwilżalność wodą

Stosowano tu dwie metody badań. W pierwszej metodzie oznaczania ilości kredy nie nawilżonej wodą stosowano wskazania normy [258]. Zasada pomiaru polegała na zważeniu wysuszonego osadu kredy po półgodzinnym gotowaniu z wodą destylowaną.

W drugiej metodzie zastosowano zamiast gotowania mieszanie za pomocą mieszadła laboratoryjnego, wyposażonego w wirnik metalowy o średnicy 50 mm z sześcioma ostrzami zgiętymi pod różnymi kątami. Stosowano szybkość 3600 obr/min oraz 15 min mieszania.

Oznaczanie kątów zwilżania przeprowadzono na tabletkach wykonanych według opisu umieszczonego w punkcie 3.3.10. [240].

3.3.13. Oznaczanie stopnia związania stearyny z kredą

Badanie sorpcji stearyny na powierzchniach badanych kred prowadzono metodą spektrometrii w podczerwieni [259]. Próbki do badań spektrometrycznych przygotowano w następujący sposób: Odważono 50 - gramowe porcje badanych kred i wprowadzono do nich roztwór stearyny w czterochlorku węgla cz.d.a. /o stężeniu 5 g stearyny na 100 cm³ CCl₄/ w takiej ilości, aby zawartość stearyny w badanych próbkach wynosiła odpowiednio: 0,5; 1,0; 1,5;

2,0 ; 2,5 ; 3,0 ; 5,0 %. Każdą próbkę napełniano czterochlorkiem węgla do łącznej objętości 50 cm^3 . Następnie w temperaturze 20°C odparowywano CCl_4 , podczas ciągłego mieszania. Suche próbki mielono w moździerzu. Z tak przygotowanych próbek pobierano 5 g odważki, które umieszczano w kolbkach miarowych /à 25 cm^3 / i wygrzewano przez 10 min w temperaturach 60, 90, 120, 150 i 180°C . Do ochłodzonych próbek dodawano po 20 cm^3 CCl_4 , zamykano kolbki i odstawiano na 24 godz., wytrząsając je kilkakrotnie. Następnie kredę oddzielano przez sączenie w sączku G-5 i przemywano CCl_4 . Przesącz odpowiednio rozcieńczano i oznaczano w nim zawartość wolnej stearyny metodą spektrometryczną. Do oznaczania stearyny wykorzystano pasmo absorpcyjne drgań walencyjnych wiązania CH przy $\nu = 2940 \text{ cm}^{-1}$. Dla warunków powyższych spełnione jest prawo Lamberta-Beera w szerokim zakresie stężeń stearyny w CCl_4 . Pomiar wykonywano w kuwetach z KBr o $l = 1,01 \text{ mm}$, z zastosowaniem kuwety kompensacyjnej, na aparacie Specord 71 IR produkcji Zeiss-Jena. Ilość stearyny wolnej i związanej oznaczono z dokładnością $\pm 0,02 \%$.

3.4. ADSORPCJA POLIMERU NA KREDACH

Badanie zmian adsorpcji PCW z roztworu ftalanu dwubutyłowego na powierzchni kred o różnym stopniu hydrofobizacji przeprowadzono metodą lepkościową.

W toku badań okazało się, że stosunkowo wysoka lepkość nawet rozcieńczonych /nieco poniżej 0,1 % wag./ roztworów PCW we ftalanie dwu-2-etyloheksylowym uniemożliwia ilościowe oddzielenie napełniacza od roztworu po zakończeniu adsorpcji. Dzieje się tak nawet przy zastosowaniu maksymalnych parametrów wirowania / czas 2 godz., obroty 5000/min /. Pozostałość napełniacza w roztworze nie pozwala na określenie zmiany lepkości roztworu spowodowanej adsorpcją. W związku z tym, postanowiono zastosować zmiękczacze o mniejszej lepkości, a mianowicie ftalan dwubutyłowy. Roztwór PCW w tym zmiękczaczu wykazywał znacznie mniejszą lepkość, co wyeliminowało wyżej opisane trudności.

Do badań lepkości stosowano wiskozymetr obrotowy „Rheotest 2” produkcji VEB Prüfgeräte-Werk Medingen /NRD/, którego budowa i zasada działania opisane są w normie [260].

Metoda badań polegała na przygotowaniu wyjściowego roztworu

PCW w zmiękczaczu o stężeniu 0,2 % wag. PCW i określeniu jego lepkości. Stężenie 0,2 % wybrano po wykreśleniu krzywej wzorcowej zależności lepkości roztworów od stężeń PCW i stwierdzeniu, że wartość lepkości wybranego stężenia leży w granicach zakresu proporcjonalności.

W dalszej kolejności przygotowano szereg układów składających się z 60 g roztworu wyjściowego i 4 g zwilżonych kred o różnym stopniu hydrofobizacji. Zwilżanie kred zmiękczaczem przed dodaniem ich do układów prowadzono po to, by zapobiec ubytkom zmiękczacza z badanych układów. Miałyby to niepożądany wpływ na zmiany wielkości $\Delta \eta$. Zwilżanie przeprowadzano poprzez mieszanie kredy z ftalanem dwubutylovym przez okres 0,5 godz. przy 2000 obr/min. Po upływie 48 godz. odwirowano nadmiar zmiękczacza, a zwilżoną kredę dodawano do roztworu wyjściowego. Tak przygotowane układy wyjściowe mieszano przy zachowaniu takich parametrów jak przy zwilżaniu kred. Po upływie 48 godz. od momentu wymieszania układów, to jest po osiągnięciu stanu równowagi adsorpcyjnej, odwirowywano roztwory od kred z zaadsorbowanym PCW na ich powierzchniach. Po określeniu lepkości tych roztworów oznaczano wielkości adsorpcji na podstawie zmian otrzymanych lepkości ($\Delta \eta$) w stosunku do lepkości roztworu wyjściowego. Uzyskane wyniki przeliczano na masę 1 g suchej kredy, a dokładność pomiarów wynosiła $\pm 2,5$ %.

3.5. GĘSTOŚĆ MATRYCY POLIMEROWEJ

Badanie gęstości matrycy polimerowej w napełnionych polimerach prowadzone są często zwłaszcza przez badaczy radzieckich. Jednakże wobec braku podanej metodyki badań należało ją opracować.

W badaniach zastosowano następującą recepturę :

PCW pastotwórczy Geon 121	32,7 % wag.
Ftalan dwu-2-etyloheksylowy	66,3 % wag.
Stabilizator „Ergoterm BMB”	1,0 % wag.

Do powyższej receptury stosowano, obliczone w objętościowych procentach, różne ilości badanych kred zmniejszając proporcjonalnie pozostałe składniki. Ważenie przeprowadzono z dokładnością do $\pm 0,001$ g, a do przeliczeń stosowano gęstości rzeczywiste kred podane w rozdziale 4.1.8.

Odważone składniki receptury mieszano przez 20 min, dokładnie odgazowywano i żelowano w 170°C przez 30 min. Po ochłodzeniu wycinano sześciennie próbki o masie około 1 g oraz 3,5 - 4,0 g i oznaczano gęstości metodą hydrostatyczną według PN-70/C-89035. Stosowano odgazowaną wodę destylowaną z niewielką ilością niezmiennającego gęstości środka powierzchniowo czynnego „Fotonalu”. Ważenie prowadzono przy temperaturze wody 21 do 22°C stosując poprawki gęstości według [261]. Gęstość matrycy polimerowej / ρ_m / obliczano według wzoru [262] :

$$\rho_m = \frac{\rho - \varphi \rho_n}{1 - \varphi} \quad /17/$$

gdzie : ρ - gęstość badanej próbki ,
 φ - udział objętościowy napełniacza w próbce ,
 ρ_n - gęstości rzeczywiste kred .

Wyniki gęstości próbek o małej i dużej masie nanoszono na współrzędne prostokątne, łączono je linią, a do wykonania wykresów zależności gęstości matrycy polimerowej od udziału objętościowego kredy stosowano uzyskane na podstawie interpolacji gęstości matryc polimerowych próbek o jednakowej objętości.

3.6. PRZYGOTOWANIE MIESZANEK STOSOWANYCH W BADANIACH

Do badań, opisanych w rozdziałach 3.7., 3.9., 3.10. i 3.11. niniejszej pracy, stosowano receptury mieszanek podane w tabelicy 1.

Do interpretacji oznaczeń temperatury zeszklenia / rozdział 3.8. / oraz wytrzymałości na rozciąganie / rozdział 3.10. / przy zmiennych ilościach podstawowych składników zastosowano sympleksowe planowanie eksperymentu [263]. Wykorzystano planowanie drugiego rzędu zakładając, że charakter badanych zależności zbliżony jest do modelu kwadratowego. Wymagało to opracowania całkowitego, trójpoziomego planu eksperymentu w postaci przedstawionej w tabelicy 2.

Obliczenia wykonano na maszynie cyfrowej Odra 1204.

Tablica 1

Receptury mieszanek /w % wagowych/

Składniki	% objętościowy napełnienia					
	0	2,5	5	10	20	40
PCW suspensyjny K-68	60,21	56,90	53,86	48,16	38,53	24,07
Ftalan dwu-2-etyloheksylowy	37,55	33,50	33,55	30,05	24,05	15,05
Epoksydowany olej sojowy	0,39	0,36	0,34	0,31	0,25	0,16
Trójasadowy siarczan ołowiawy	0,79	0,74	0,70	0,63	0,50	0,32
Dwuzasadowy stearynian ołowiawy	1,06	1,05	1,00	0,90	0,72	0,45
Kreda	0	5,45	10,55	19,95	35,95	59,95

Tablica 2

Plan eksperymentu

Numer eksperymentu	Skład kompozycji część jedności			Skład kompozycji w realnych zmiennych [%]		
	PCW	Kreda	FDO	PCW	Kreda	FDO
	x_1	x_2	x_3	z_1	z_2	z_3
1	1	0	0	90	0	10
2	0	1	0	50	40	10
3	0	0	1	50	0	50
4	0,5	0,5	0	70	20	10
5	0,5	0	0,5	70	0	30
6	0	0,5	0,5	50	20	30

Stosowano w tym wypadku, oprócz różnego typu kred opisanych w omówieniu wyników badań, poli/chlorek winylu/ Tarwinył S-68, ftalan dwu-2-etyloheksylowy FDO oraz stałe ilości dwuzasadowego stearynianu ołowiawego /1,0 %/, trójzasadowego siarczanu ołowiawego /0,8 %/ i epoksydowanego oleju sojowego /0,4 %/.

Mieszanki przygotowywano w mieszarce laboratoryjnej typu ML-300, produkcji Zakładu Badawczego Przemysłu Piekarskiego w Bydgoszczy, o 57/86 obr/min, podgrzanej do temperatury $80 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Na początku mieszano wszystkie sypkie składniki przez 2 min, a następnie dolewano zmiękczacze i mieszano przez 28 min. Otrzymane suche mieszanki walcowano na walcierce laboratoryjnej \varnothing 200 x 400 mm, produkcji Buzuluk Komarov /Czechosłowacja/, stosując następujące parametry : temperatura $170 \pm 5^{\circ}\text{C}$, szczelina między walcami 0,8 mm, frykcja 1 : 1,25, czas walcowania około 10 min.

Wykonane plastyfikaty prasowano następnie na prasie typu PHM 63, produkcji Żywieckiej Fabryki Maszyn w temperaturze $165 \pm 5^{\circ}\text{C}$ w czasie 5 min i przy ciśnieniu 200 kg/cm^2 otrzymując płyty grubości około 1 mm, z których wycinano następnie próbki do badań. Przy prasowaniu prób o małym stopniu zmiękczenia koniecznym okazało się przedłużenie zarówno czasu walcowania jak i czasu prasowania do 15 min.

3.7. WŁAŚCIWOSCI PRZETWÓRCZE NAPEŁNIONYCH MIESZANEK ZMIĘKCZONEGO PCW

W przetwórstwie zmiękczonego poli/chlorku winylu/istotne znaczenie posiadają zmiany lepkościowe mieszanek poddawanych działaniu temperatury, ciśnienia oraz dużych sił ścinających, występujących w maszynach przetwórczych. Powyższe pomiary lepkościowe w decydującym stopniu wpływają na wydajność i jakość produkowanych wyrobów.

Do badania właściwości reologicznych stopów polimerów stosuje się często plastograf Brabendera [264-270], którym bada się zachowanie polimeru w warunkach zbliżonych do warunków panujących wewnątrz maszyn przetwórczych. Zasadniczą częścią plastografu Brabendera jest ogrzewana dwurotorowa ugniataрка ze stemplem. Mierzony pobór mocy przez silnik plastografu jest miarą oporu mieszanki wobec odkształcenia, a więc miarą lepkości mieszanki. Z analizy krzywych, wykreślonych w sposób ciągły przez urządze-

nie piszące plastografu, można wyznaczyć szereg wielkości charakterystycznych, występujących w czasie przetwórstwa PCW.

Do badania właściwości przetwórczych stosowano receptury o 0% i 10% objętościowych napełnienia /tablica 1/.

Pomiary wykonano w plastografii firmy Brabender OHG, Duisburg am Rhein /RFN/ - typ PL z ugniatarką o pojemności 50 cm³ w temperaturze 170 ± 1°C w czasie 30 min i przy szybkości 31/46 obr/min.

Do przeprowadzenia pomiaru stosowano wsad ostudzonej mieszanki przygotowanej zgodnie z pkt.3.6., którą przy obracających się rotorach wsypywano do komory przez otwór w stemplu. Następnie otwór zamykano przez wsunięcie klina. Czas załadowania komory wynosił około 10 sek. Uzyskane wyniki nanoszono na wykresy przez przeniesienie danych /krzywych/ wykreślonych na plastografii. Osź rzędnych przedstawia wartość momentu obrotowego w kg.m, osź odciętych czas w min.

Typowy przebieg plastogramu otrzymanego w procesie termicznej plastyfikacji zmiękczonej mieszanki PCW przedstawia rys.6 [271].

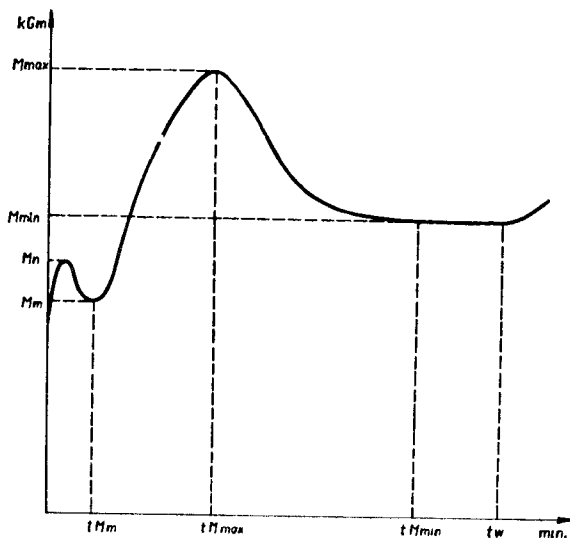
Występujące w plastografii Brabendera siły ścinające są zbliżone do sił występujących przy walcowaniu i kalandrowaniu oraz obejmują dolny zakres sił występujących przy wytłaczaniu [272].

W zasadniczych procesach przetwórstwa zmiękczonego PCW, takich jak np. walcowanie czy wytłaczanie, działanie dużych sił ści-nających w warunkach podwyższonej temperatury trwa na ogół przez okres około 10 min. W związku z tym poddano również analizie proces plastyfikacji w plastografii Brabendera, który zachodził przez 10 minut, określając po tym czasie moment obrotowy oraz obliczając zużyta energię na uplastycznianie.

Shah [273] do obliczenia energii zużytej przez 10 minut uplastyczniania w plastografii Brabendera zastosował metodę całkowania przez zwykłe ważenie papieru uzyskanego przez wycięcie obszaru znajdującego się pod krzywą, wykreśloną na układzie współrzędnych prostokątnych. W niniejszym opracowaniu wykorzystano metodę całkowania numerycznego według Romberga [274] przy zastosowaniu wzoru :

$$I = \int_a^b f_1(x) + \int_b^c f_2(x) + \int_c^d f_3(x) \quad /18/$$

gdzie : I - całka ,
 a,b,c,d - granice podprzedziałów przy nieciągłości funkcji.

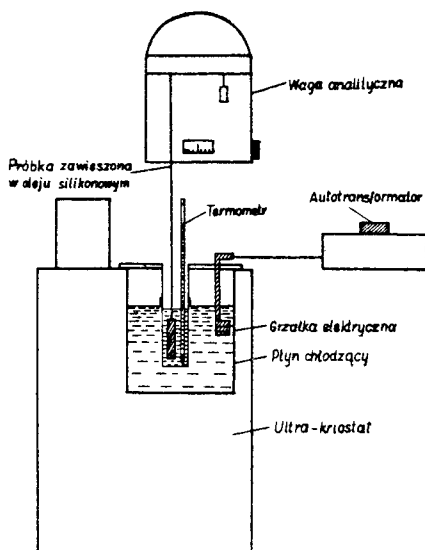


Rys.6. Przebieg typowego plastogramu dla procesu żelowania nienapełnionej mieszanki zmiękczonego PCW

- M_n - wartość momentu obrotowego po napełnieniu komory mieszalnika
- M_m - wartość minimalna momentu obrotowego w czasie mieszania próbki
- tM_m - czas do chwili zakończenia mieszania
- M_{max} - wartość max momentu obrotowego w punkcie uplastycznienia
- tM_{max} - czas do chwili osiągnięcia punktu uplastycznienia
- M_{min} - wartość momentu obrotowego po osiągnięciu równowagi dynamicznej
- tM_{min} - czas do chwili osiągnięcia równowagi dynamicznej /czas żelatynizacji/
- t_w - czas, po którym moment obrotowy wzrasta/suma efektów destrukcji i sieciowania/

3.8. TEMPERATURY ZESZKLENIA NAPEŁNIONEGO ZMIĘKZONEGO PCW

Dylatometryczne badanie temperatury zeszklenia przeprowadzono metodą hydrostatycznego ważenia [203,275], stosując aparaturę pokazaną na rys.7. W badaniach wykorzystano ultrakriostat typu MK 70, produkcji VEB Prüfgeräte-Werk Medingen /NRD/. Zastosowano olej silikonowy Silicone Fluid MS 200 o lepkości 2 cSt produkcji Midland Silicones Ltd. /W.Brytania/. Jako płyn chłodzący wykorzystano w ultrakriostacie glikol etylenowy z wodą w stosunku 3 : 2. W związku ze zbyt słabą mocą grzania w ultrakriostacie, wprowadzono dodatkową grzałkę elektryczną podłączoną poprzez autotransformator. Szybkość ogrzewania oziębionego płynu chłodzącego wynosiła $1^{\circ}\text{C}/40 \pm 10$ s. Masa próbek wahała się od 8 do 15 g w zależności od stosowanej receptury.



Rys.7. Aparatura do badania temperatury zeszklenia

Z uzyskanych przyrostów masy odczytywanych z dokładnością $\pm 0,0001$ g sporządzono wykres, odkładając na osi rzędnej przyrosty masy, a na odciętej temperaturę oleju silikonowego, w którym jest zanurzona próbka. Na otrzymanej krzywej wykreślono dwie linie styczne, a punkt przecięcia ich występujący przy przegię-

ciu krzywej odpowiada poszukiwanej temperaturze zeszklenia.

3.9. WYTRZYMAŁOŚĆ ADHEZYJNA : ZMIĘKCZONY PCW - KREDA

Pomiary wytrzymałości adhezyjnej w plastyfikacie pomiędzy zmięczonym poli/chlorkiem winylu/ a kredami, prowadzono sposobem opracowanym na podstawie [154]. Istota pomiaru polega na uchwyceniu momentu powstawania wakuoli podczas rozciągania napełnionych próbek.

Do badań stosowano wiosełka o kształcie zgodnym z PN-71/C-04205, w których długość zwężonej części wynosiła 40 mm, a szerokość 6 mm. Wycinano je wykrojnikami na ręcznej prasie typu SGI 50, produkcji VEB Thüringer Industriewerk Rauenstein /NRD/ z plastifikatów przygotowanych w sposób opisany w pkt. 3.6.

Próbki poddawano rozciąganiu z szybkością 400 mm na min na zrywarce typu ZP-40, firmy VEB Thüringer Industriewerk Rauenstein /NRD/, z rejestratorem samopiszącym. Siłę odpowiadającą momentowi powstawania wakuoli odczytywano z załamania krzywej na wykresie zależności wydłużenia od naprężenia /rys.32 na str. 101/. Wynik obliczano jako średnią arytmetyczną pięciu pomiarów, przy czym wyniki skrajne nie różniły się między sobą więcej niż 5 %.

3.10. WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE NAPEŁNIONEGO ZMIĘKCZONEGO PCW

Wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie oraz naprężenie przy wydłużeniu 100 % /moduł 100 %/ oznaczano zgodnie z PN-71/C-04205 wycinając wiosełka oraz stosując warunki pomiarów identyczne jak przy badaniu wytrzymałości adhezyjnej /pkt. 3.9./.

Przy badaniu wytrzymałości na rozciąganie próbek ze zmiennymi ilościami podstawowych składników, stosowano szybkość rozciągania 100 mm/min.

3.11. EKSTRAKCJA ZMIĘKZACZA BENZYNĄ

Badanie wzajemnego oddziaływania kredy z poli/chlorkiem winyli/ poprzez ekstrakcję zmiękczacza benzyną prowadzono w oparciu o [188].

Do badań zastosowano krążki o \emptyset 45 mm wycięte z plastyfikatu wykonanego zgodnie z pkt. 3.6. o 40 % objętościowych napełnienia. Zważone krążki, umieszczone na podkładkach w szalce Petriego, zalewano benzyną ekstrakcyjną i przykrywano szalką. Po 24 godz. wyciągano je, a po następnych 24 godz. odparowywania wążono je ponownie. Następnie obliczano procent straty masy zmiękczacza w stosunku do zawartości jego w próbce przed ekstrakcją.

3.12. WŁAŚCIWOSCI REOLOGICZNE PAST POLICHLOROWINYLOWYCH

Stosowano pasty polichlorowinyłowe o następujących recepturach /% wag./ :

PCW pastotwórczy „Vestolit 7001”	43,5	42,1	41,0	39,1
Ftalan dwu-2-etyloheksylowy	55,6	54,0	52,2	50,1
Stabilizator „Ergoterm BMB”	0,9	0,9	0,8	0,8
Kreda	0	3,0	6,0	10,0

Pasty przygotowywano w następujący sposób : Odważone zgodnie z powyższymi recepturami składniki ucierano w porcelanowym moździerzu przez 30 min, po czym odgazowywano w suszarce próżniowej typu SPT 200 przy wskazaniach manometru - 1 kg/cm^2 . Część tak przygotowanej pasty używano do badania lepkości po 1 godz. w temperaturze 25°C , starzenia i sedymentacji. Resztę pozostawiono na okres 24 godz., w ciągu którego lepkość pasty uległa stabilizacji. Po 24 godz. od momentu sporządzenia pasty ponownie mierzono jej lepkość w temperaturze 25°C .

Lepkość past mierzono wiskozymetrem obrotowym typu „Rheotest 2” firmy VEB Prüfgeräte-Werk Medingen /NRD/, przy układzie cylindrów S/S₁ i prędkości ścinania $D = 218,7 \text{ s}^{-1}$.

Przyspieszone starzenie w temperaturze 45°C oznaczano według opisanej metody [276], stosując również „Rheotest 2” zamiast „Rheo-wiskozymetru”.

Wielkość sedymentacji zachodzącą w pastach PCW po 24 godz. przechowywania w temperaturze $23 \pm 1^\circ\text{C}$ oznaczano ze stosunku lepkości dolnej warstwy do lepkości górnej warstwy [277].

4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

4.1. OMÓWIENIE BADAŃ KRED

4.1.1. Analiza fizyko-chemiczna

Wyniki analizy fizyko-chemicznej przedstawione są w tablicy 3.

Tablica 3

Analiza fizyko-chemiczna kred

Lp.	Oznaczenie	WWS	ZS	WWA	OMYA-EXH 1	CaCO ₃ cz.
1	Związki wapnia i magnezu w przeliczeniu na CaCO ₃ , [%]	97,27	95,8	98,1	97,41	98,5 ^x
2	Wilgoć w temperaturze 105°C, [%]	0,40	0,22	0,32	0,27	0,025
3	Substancje nierozpuszczalne w 15 % HCl, [%]	0,54	2,8	0,3	0,91	0,03 ^x
4	pH roztworu wodnego	8,28	8,2	8,7	8,09	
5	Związki żelaza w przeliczeniu na Fe ³⁺ [%]	0,139	0,13	0,12	0,039	0,003 ^x
6	Siarczany SO ₄ ²⁻ , [%]	0,30	0,4	0,1	0,3	0,05 ^x
7	Gęstość nasypowa [g/dm ³]	750	1080	735	851	961
8	Odsiew na sicie o wymiarze boków oczek kwadratowych 0,063 mm, [%]	0	0,34	0	0	0,10
9	Związki magnezu w przeliczeniu na Mg ²⁺ , [%]	0,043	0,051		0,005	0,002 ^x

x - wymagania graniczne według normy

Analizując zawartość węglanu wapniowego w badanych kredach /tablica 3/, można stwierdzić największą jego ilość w kredzie OMYA-EXH1, pomimo jej naturalnego pochodzenia. Najmniejszą zawartość węglanu wapniowego posiada krajowa kreda naturalna ZS. Występuje on w kredach WWS i ZS jako kalcyt.

Nie biorąc pod uwagę czystego odczynnika, ilość zanieczyszczeń w postaci związków żelaza, magnezu i siarczanów, wpływających na obecność defektów siatki krystalicznej węglanu wapniowego jest podobna w kredzie WWS i ZS, natomiast w kredzie OMYA EXH1 jest mniejsza. Substancjami nierozpuszczalnymi w 15 % HCl są przede wszystkim związki krzemu [278], które występują w największych ilościach w kredzie naturalnej ZS.

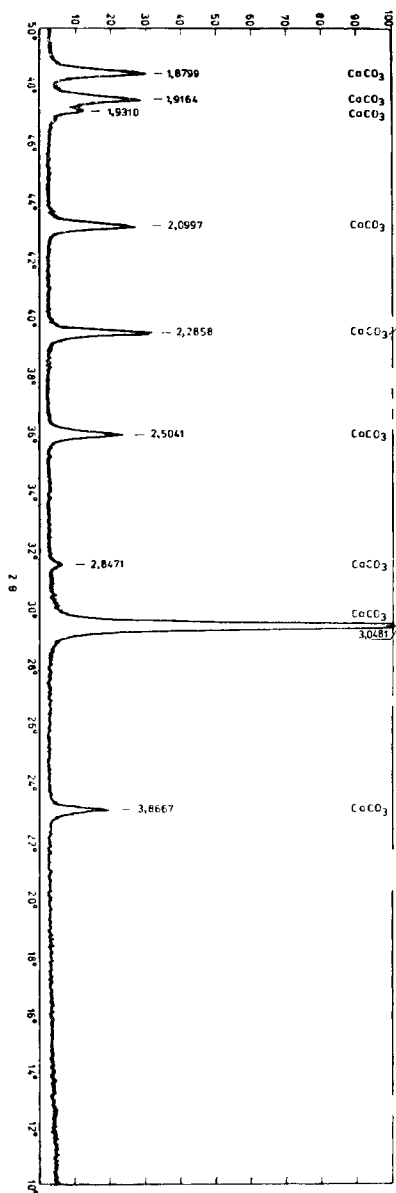
Teoretyczne rozważania przedstawione w pracy [34] dowiodły, że całkowitą zmianę fizycznych i chemicznych właściwości kryształu uzyskuje się po wprowadzeniu 0,14 % obcych domieszek przy równomiernym ich rozłożeniu. Wprawdzie badane kredy na pewno nie mają równomiernie rozmieszczonych domieszek, ale mają ich dostatecznie dużo, aby mogły one w znacznym stopniu wpłynąć na zmianę właściwości kred. Zmiana ta spowodowana jest występowaniem defektów siatki krystalicznej i wpływa między innymi na zwilżalność napełniaczy i właściwości adsorpcyjne [34], od których zależą właściwości wytrzymałościowe napełnionych polimerów.

4.1.2. Badania rentgenograficzne

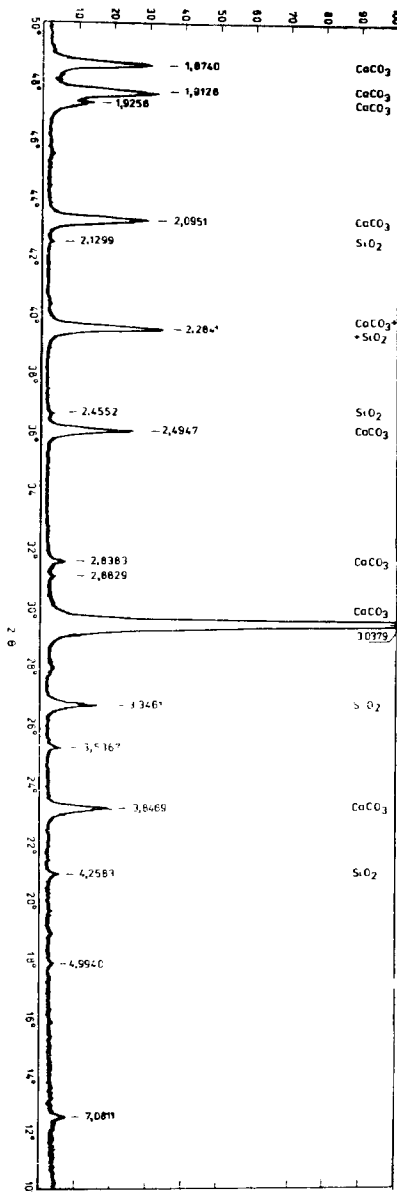
Dyfraktogram próbki strącanego węglanu wapniowego WWS przedstawia rys.8, a dyfraktogram próbki naturalnej kredy ZS pokazano na rys.9.

W przypadku strącanego węglanu wapniowego, dyfraktogram rentgenowski wskazuje tylko na obecność refleksów pochodzących od węglanu wapniowego o $d[\text{Å}] = 3,8667 ; 3,0481 ; 2,8472 ; 2,5041 ; 2,2858 ; 2,0997 ; 1,9310 ; 1,9164 ; 1,8799$.

Dyfraktogram naturalnej kredy charakteryzuje się nie tylko obecnością refleksów pochodzących od węglanu wapniowego, ale również można na nim zauważyć charakterystyczne refleksy o $d[\text{Å}] = 4,2583 ; 3,3461 ; 2,4552 ; 2,1299$ pochodzące od kwarcu /SiO₂/. Oprócz tego pojawiają się refleksy o słabej intensywności pochodzące prawdopodobnie od minerałów ilastych o liniach dyfrakcyjnych $d[\text{Å}] = 7,0811 ; 4,9940 ; 3,5367 ; 2,8829$, które można zidentyfikować jako refleksy dla kaolinitu.



Rys.8. Dyfraktogram WWS

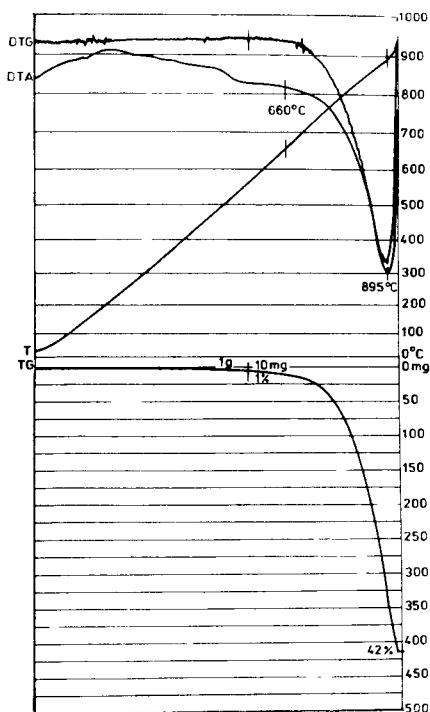


Rys.9. Dyfraktogram ZS

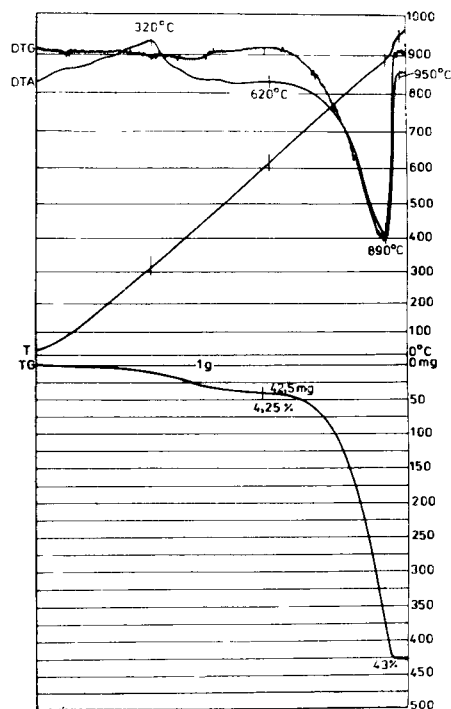
Ze względu na niewielką zawartość domieszek w badanej próbce, niemożliwe jest jednoznaczne określenie innych zanieczyszczeń poza kwarcem.

4.1.3. Badania derywatograficzne

Wyniki badań termicznej analizy strącanego węglanu wapniowego pokazane są na rys.10., a naturalnej kredy na rys.11.



Rys.10. Termogram WWS



Rys.11. Termogram ZS

Na termogramie WWS początkowe wychylenie linii DTA pochodzi od niecentrycznego ustawienia próbki. Linia ta nie wskazuje na zawartość substancji organicznych względnie minerałów ilastych. Natomiast krzywe DTA i DTG powyżej 660°C pokazują typowy endotermiczny efekt kalcynacji węglanu wapniowego, który kończy się w pobliżu 1000°C.

Linia DTA na termogramie ZS w pobliżu 320°C charakteryzuje

się nieznacznym efektem egzotermicznym, świadczącym o utlenianiu niewielkiej ilości substancji organicznej. DTG w zakresie 430°C wskazuje na nieznaczny ubytek masy, który można wiązać z obecnością w próbce niewielkich ilości minerałów ilastych /kaolinity, margle/, ulegających rozpadowi wskutek usuwania wód warstwowych.

Bieg linii DTA i DTG powyżej 620°C jest typowy dla procesu kalcynacji węglanu wapniowego kończącego się w 950°C.

W zakresie temperatur do 620°C TG strącanego węglanu wapniowego wykazuje około 1,5 % ubytku masy, natomiast ubytek masy naturalnej kredy wynosi 4,25 %, co świadczy o obecności domieszek, prawdopodobnie w postaci minerałów ilastych.

Na obydwu termogramach nie zaobserwowano wystąpienia dodatkowego efektu endotermicznego w zakresie temperatury około 870°C, który wskazywałby na kalcynację węglanu magnezowego. Efekt ten pojawia się przy zawartościach MgO powyżej 3 % [279].

4.1.4. Zawartość pierwiastków zwiększających aktywność powierzchni kred

Zawartość pierwiastków wpływających na zwiększenie aktywności badanych kred podana jest w tablicy 4.

Tablica 4

Zawartość pierwiastków zwiększających aktywność

Rodzaj pierwiastka	Ilość [%]	
	WWS	ZS
Pb	0	0,00013
Ba ^x	0	0
Na	0,075	0,055
K	0,01	0,005
Cu	0,0024	0,0029

x - przy dokładności metody do 0,001 %

Na podstawie przeprowadzonych badań zawartości pierwiastków zwiększających aktywność kred /tablica 4/ można stwierdzić, że ich ilości są zbyt małe, aby mogły w zasadniczy sposób wpłynąć na zmianę właściwości kred. Jednakże nieco większa zawartość sodu i potasu w strącanym węglanie wapniowym jest jednym z czynników wpływających na jego większą aktywność.

Jak wykazały badania ujęte w tablicy 3, potwierdzone badaniami rentgenograficznymi, w strącanym węglanie wapniowym jest około pięciokrotnie mniejsza zawartość kwarcu. Można przypuszczać, że pewna część krzemu nie jest związana w kwarcu, a tworzy inne defekty siatki krystalicznej węglanu wapniowego. Kation Si^{4+} posiada duży potencjał jonowy, zbliżony do potencjałów kationów wymienionych w pracach J.Grzymka [30,31] i wykazuje właściwości stabilizujące. W związku z tym niewielka jego zawartość w WWS wpływa na mniejsze zmniejszenie aktywności tej kredy.

4.1.5. Badania mikroskopowe

Zdjęcia numer 12 do 18 zostały wykonane za pomocą elektronowego mikroskopu skanningowego, natomiast numer 19 do 21 za pomocą mikroskopu metalograficznego „Neophot”.

Wszystkie badane kredy obserwowane pod mikroskopem, występują w postaci dość dużych luźno związanych powietrznych flokulatów kulistego kształtu utworzonych z ziaren pierwotnych. W kredach o małych rozmiarach ziaren występuje znaczne oddziaływanie międzycząsteczkowe między stykającymi się ziarnami. Powoduje ono wzajemne ich przyciąganie się. Dodatkowo mogą występować również siły elektryczne oraz, przy wilgotności powietrza przekraczającej 65 %, siły przyciągania kapilarnego [253].

W czasie preparacji kred do badań za pomocą mikroskopu skanningowego przez naporowywanie, następuje oddziaływanie na nie sił związanych z uderzaniem cząstek substancji przewodzącej, powodujących zmniejszenie flokulatów. Zmiany te widoczne są na załączonych zdjęciach.

Kreda WWS /rys.12./ występuje w postaci flokulatów o kształcie nieregularnych brył i o bardzo rozwiniętej powierzchni z licznymi spękaniem i wypukłościami. Podobna jest kreda ZS /rys. 13./, jednakże posiada nieco mniej rozwiniętą powierzchnię i większe zróżnicowanie wielkości ziaren.

W wyniku stosowanego powlekania kred na sucho następuje hydrofobizacja ich powierzchni, a w konsekwencji zmniejszenie oddziaływania pomiędzy poszczególnymi ziarnami. Powoduje to rozpadnięcie flokulatów na ziarna pierwotne w czasie naparowywania. Widać to na zdjęciach powlekanym kred WWS /rys.14./ i ZS /rys. 15./ . Powlekany WWS ma stosunkowo regularne wydłużone kształty o mało zróżnicowanej wielkości i dość gładkiej powierzchni, a ZS ma ziarna o bardziej zróżnicowanej wielkości i kształcie kulistym. Modyfikowana kreda ZS wyglądem przypomina importowaną kredę OMYA-EXH1 /rys.17./ .

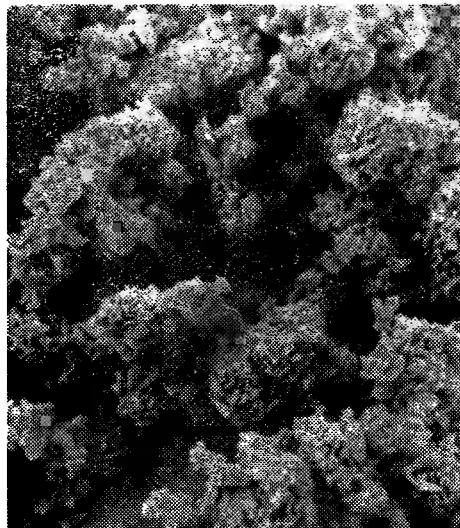
Powlekana na mokro kreda WWA /rys.16./ jest podobna do niepowlekanego strącanego węglanu wapniowego i występuje w postaci flokulatów, jednakże posiada mniej rozwiniętą powierzchnię. Odczynnik CaCO_3 /rys.18./ posiada większe ziarna o ostrych kształtach, niesymetrycznych i nierównomiernych wymiarach, które tworzą bardzo luźno związane, stosunkowo nieduże flokulaty.

W związku z tym, że obraz mikroskopowy obejmuje niewielki obszar i nie można na podstawie kilku zdjęć określić stopnia rozdrobnienia całej masy kredy, badania te kontynuowano przy pomocy innych metod, a wyniki opisane są w następnym rozdziale.

W dalszej kolejności prowadzono obserwacje mikroskopowe kred wymieszanych z ftalanem dwu-2-etyloheksylowym. W kredzie WWS /rys.19./ i ZS, zarówno w postaci niepowlekanym jak i powlekanym, pod wpływem ftalanu następuje rozpad flokulatów [280] na ziarna pierwotne. Jest to wynikiem oddziaływania ciśnienia rozdzielającego cienkiej warstwy, szczegółowo opisanego przez Zimona [253]. Jednakże znajdujące się obok nietrwałych flokulatów, zlepione w sposób trwałe ziarna pierwotne tworzące aglomeraty, nie ulegają rozdzieleniu.

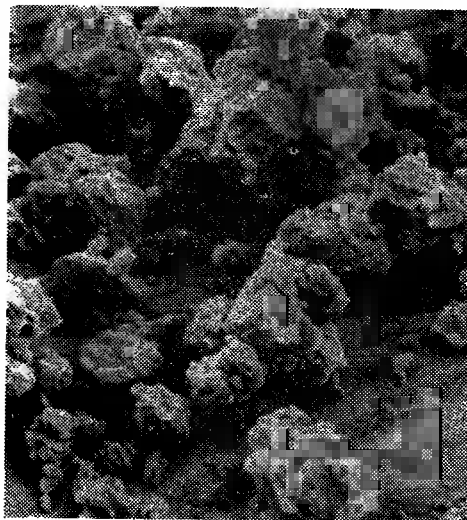
W przypadku plastyfikatów napełnionych kredami WWS i ZS /rys. 20./ również zauważa się obok ziaren pierwotnych obecność aglomeratów, niezależnie od tego, czy jest to kreda niepowlekanym, czy powlekanym. Większa ilość aglomeratów występuje w kredzie naturalnej. Można z tego wyciągnąć wniosek, iż siły ścinające, występujące podczas procesu uplastyczniania mieszanki na plastografie Brabendera, odtwarzającego proces przetwórstwa, nie powodują w widoczny sposób rozdrobnienia zawartych w stopie aglomeratów.

Postanowiono zbadać, czy aglomeraty ulegają rozbiciu w czasie przetwórstwa w mieszance PCW, gdyż ich zawartość może powodować wypryski na powierzchni wyrobów, powstawanie pęcherzy oraz osła-



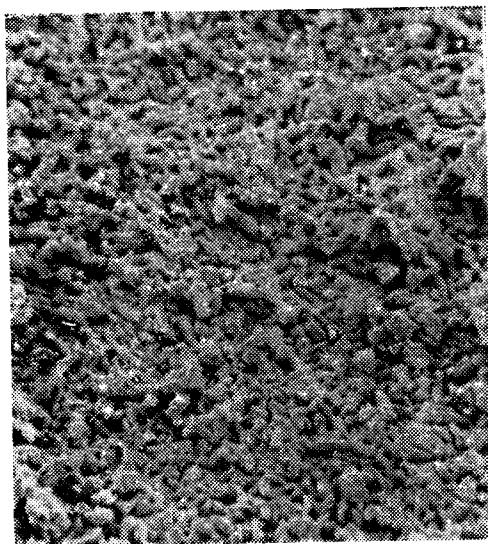
— 3,3 μm

Rys.12. Węglan wapniowy techniczny strącany - WWS



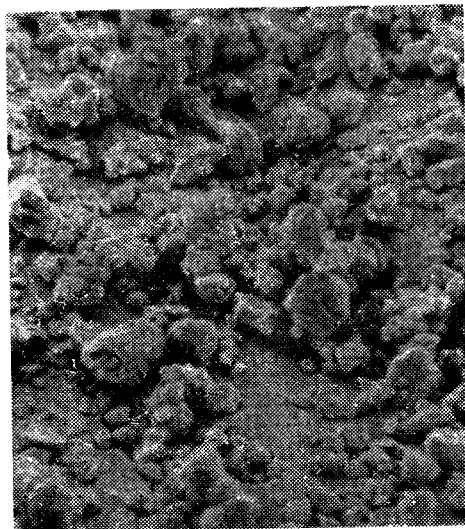
— 3,3 μm

Rys.13. Węglan wapniowy naturalny - ZS



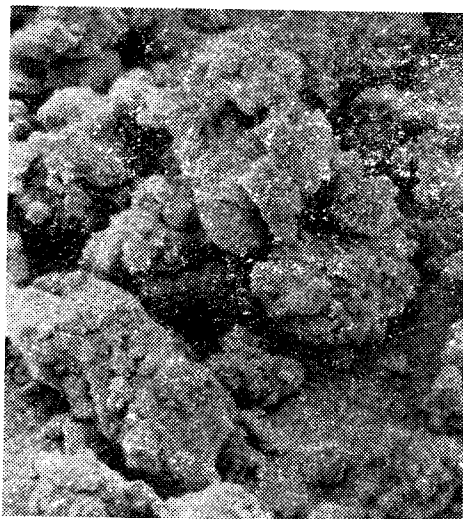
— 3,3 μm

Rys.14. $\text{WWS}_{0,38}$ powlekany na sucho



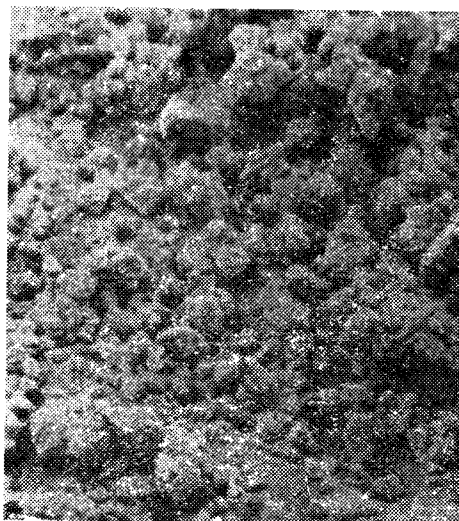
— 3,3 μm

Rys.15. $\text{ZS}_{0,22}$ powlekany na sucho



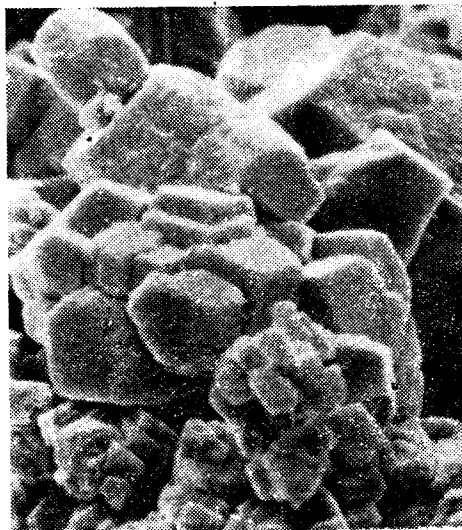
— 3,3 μm

Rys.16. Węglan wapniowy strącany aktywowany powlekany na mokro



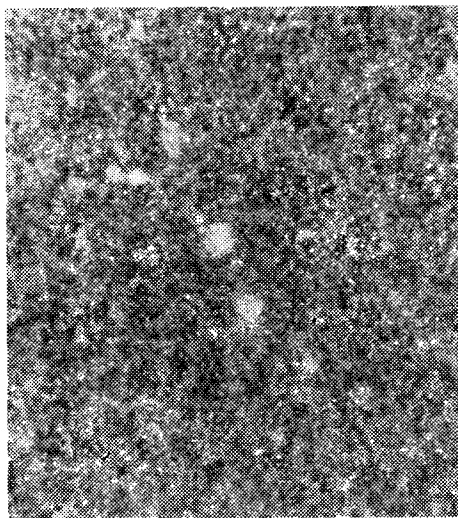
— 3,3 μm

Rys.17. OMYA EXH1 powlekana na sucho



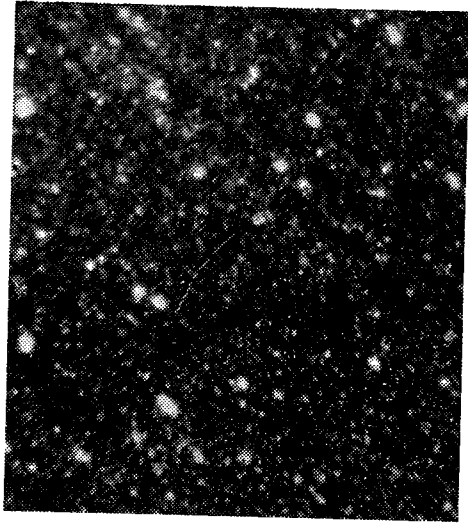
—| 3,3 μm

Rys.18. Węglan wapniowy strączony cz. - odczynnik



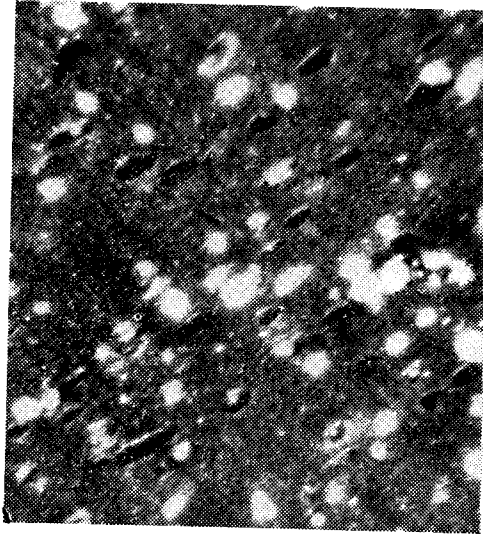
—| 0,1 mm

Rys.19. Suspensja WWS_{0,38} we ftalanie dwu-2-etyloheksylowym



— 0,1 mm

Rys.20. Plastyfikat napełniony 10 % wag. ZS



— 0,1 mm

Rys.21. Plastyfikat napełniony 10 % wag. aglomeratów ZS

bienie właściwości wytrzymałościowych.

W tym celu poddano badaniu plastyfikaty zawierające wyłącznie aglomeraty kred WWS i ZS o wielkości powyżej 40 μm . Obserwacje mikroskopowe /rys.21./ wykazały, że pewna część aglomeratów ulega rozdrobnieniu, przy czym bardziej temu procesowi ulegają aglomeraty kredy WWS. Ponadto w bezpośrednim sąsiedztwie aglomeratów zauważa się znaczną ilość pęcherzy w postaci ciemnych pól. Sugeruje to, że aglomeraty mają znaczny wpływ na występowanie pęcherzyków w wyrobach gotowych.

Można to tłumaczyć tym, że polimer w czasie przetwórstwa nie wnika do wnętrza aglomeratów. Powstające części lotne, przy panującym wewnątrz maszyn przetwórczych wysokim ciśnieniu, wnikają do pustych przestrzeni wewnątrz aglomeratów, które stają się tym samym jakby akumulatorami części lotnych. Po wyjściu materiału, np. z głowicy wyciarczarki, następuje rozprężenie się części lotnych i to powoduje powstawanie pęcherzy w wyrobach.

Naturalnie na zjawisko powstawania pęcherzy ma jeszcze wpływ zawartość wody i części lotnych w stosowanych surowcach oraz skuteczność stosowanego w przetwórstwie odgazowywania mieszanki PCW.

4.1.6. Stopień rozdrobnienia

Wyniki badań stopnia rozdrobnienia przeprowadzone według metody Andreasena stosowanej powszechnie w badaniach kred, umieszczone są w tablicy 5 oraz 6.

Badania kred niepowlekanych /tablica 5/ wykazały, że zarówno kreda WWS jak i ZS zawiera najwięcej cząstek średnich między 8,4 a 3,0 μm /WWS - 57 %, ZS - 35,8 %/. Kreda WWS zawiera niewielką ilość - w większości nietrwałych - flokulatów powyżej 11,8 μm /4,8 %/. Więcej dużych cząstek zawiera ZS, bo aż 21,3 %. Ilość cząstek małych, tzn. poniżej 3 μm , jest dla obu kred podobna i wynosi dla kredy WWS 33,1 %, a dla ZS 34,9 %.

Porównując analizy wykonane po wytrząsaniu mechanicznym i ręcznym zawiesiny, można stwierdzić, iż wytrząsanie ręczne jest niewystarczające do rozbicia dużych flokulatów powstających na skutek zlepiania się ziaren pierwotnych. Wytrząsanie mechaniczne kred niepowlekanych częściowo likwiduje flokulatory, lecz nie całkowicie, co świadczy o ich dużej trwałości.

Analiza granulometryczna niepowlekanych kred

Średnica cząstek [μm]	Zawartość frakcji [%]			
	kreda WWS wytrząsana		kreda ZS wytrząsana	
	mechanicznie	ręcznie	mechanicznie	ręcznie
47,4	0,9	3,6	0,2	5,4
47,4-33,5	0,1	0,8	2,6	1,5
33,5-23,7	0,3	0,7	3,0	4,2
23,7-16,7	0,1	1,5	8,3	6,7
16,7-11,8	3,4	4,5	7,2	1,1
11,8-8,4	5,1	7,2	8,0	12,4
8,4-5,9	11,3	11,2	10,7	8,7
5,9-4,2	27,2	29,5	16,2	14,6
4,2-3,0	18,5	12,7	8,9	14,6
3,0	33,1	29,3	34,9	30,8

Tablica 6

Analiza granulometryczna powlekanych kred

Średnica cząstek [μm]	Zawartość frakcji [%]	
	WWS _{0,38}	ZS _{0,22}
47,4	3,4	2,3
47,4-33,5	2,2	1,0
33,5-23,7	1,5	4,0
23,7-16,7	1,7	5,1
16,7-11,8	0,1	10,7
11,8-8,4	7,2	5,8
8,4-5,9	17,3	6,5
5,9-4,2	22,9	16,3
4,2-3,0	2,5	14,8
3,0	41,2	33,5

Z tablicy 6 wynika, że kreda powlekana ZS posiada najwięcej, to jest 54,1 % ziaren średnich od 16,7 do 3,0 μm . Kreda powlekana WWS posiada natomiast dużo ziaren małych o wymiarach poniżej 3,0 μm /41,2 %/.

Porównując wyniki badań podane w tablicy 5 i 6 można zauważyć, że ilość dużych ziaren w kredach powlekanych i niepowlekanych jest podobna.

Nietrwałe flokulaty kred powlekanych podobnie jak i kred niepowlekanych ulegają „roztarciu” w warunkach dużo większych sił ścinających, które działają podczas przetwórstwa napełnionego PCW. Wykazały to inne przeprowadzone badania.

Badanie stopnia rozdrobnienia metodą pipety Andreasena informuje o zawartości poszczególnych frakcji ziaren kredy w zawieszynie wodnej. Jednakże wyniki te nie mają odniesienia do warunków przetwórstwa, które wpływają na zmianę tych wartości. Tak więc rezultaty uzyskane przy pomocy tej metody mają niewielkie znaczenie dla prowadzonych badań, jednakże można je wykorzystać przy badaniu rozdrobnienia napełniaczy stosowanych np. do produkcji lakierów.

Procentowa zawartość ziaren o wymiarach powyżej 40 μm jest podana w tablicy 7.

Tablica 7

Zawartość ziaren powyżej 40 μm

Nazwa próbki	Ziarna 40 μm [%]
WWS	0,13
WWS _{0,38}	0,12
ZS	3
ZS _{0,22}	3
OMYA-EXH1	0,1

Uzyskane wyniki zawartości dużych ziaren, przeważnie aglomeratów ziaren pierwotnych o wielkości powyżej 40 μm , wskazują na gorszą jakość kredy ZS. Stosowany sposób powlekania kred nie wpływa na zmniejszenie zawartości aglomeratów.

Na podstawie badań stopnia zmniejszenia ilości aglomeratów

w plastyfikacji stwierdzono zmniejszenie w kredzie WWS o 20-40 %, a w ZS o około 2 %. Występuje więc znaczne zróżnicowanie odporności aglomeratów badanych kred na siły ścinające, działające w czasie przetwórstwa. Zwraca uwagę szczególnie wysoka odporność aglomeratów kredy ZS.

Z powyższego wynika, że trwałość ich zależy głównie od pochodzenia używanych w przetwórstwie kred. W kredzie naturalnej, którą otrzymuje się przez stopniowe rozdrabnianie skał wapiennych, aglomeraty są zbyt mało rozdrobnionymi cząstkami skały o stosunkowo dużej wytrzymałości mechanicznej. W kredzie strącanej, początkowe ziarna pierwotne są nieduże, o wymiarach nie przekraczających 1 μm . W tym przypadku aglomeraty powstają na skutek działania temperatury i ciśnienia w trakcie stosunkowo krótkotrwałego procesu suszenia i posiadają mniejszą wytrzymałość.

4.1.7. Wielkość powierzchni

Wyniki badania wielkości powierzchni przedstawione są w poniższej tabelicy.

Tablica 8

Badanie powierzchni kred metodą BET

Nazwa próbki	Powierzchnia [m^2/g]
WWS	10,5
WWS _{2,0} x	3,9
ZS	12,2
ZS _{0,22}	6,1
ZS _{2,0} x	3,1
WWA	3,9
OMYA-EXH1	17,1

x - liczby przy tych kredach oznaczają ilość stearyny stosowanej do powlekania w %

Z powyższych danych wynika, iż strącany węglan wapniowy WWS oraz naturalna kreda ZS mają podobną wielkość powierzchni.

Powlekanie tych kred stearyną wpływa na zmniejszenie powierzchni. Przy suchym sposobie powlekania zmniejszenie powierzchni jest zależne od ilości wprowadzonej stearyny. Mokry sposób powlekania, stosowany w kredzie WWA, wpływa także na zmniejszenie powierzchni.

Następujące w wyniku powlekania stearyną zmniejszenie powierzchni można wytłumaczyć zasłanianiem mikroporów na powierzchni kred, co ogranicza wnikanie do ich wnętrza argonu stosowanego przy pomiarze. Należy jednak zaznaczyć, że określenie wielkości mikroporów nie jest jednoznaczne. Według jednego autora są to otwory o średnicy poniżej 20 μm [281], a według innego poniżej 15 μm [282].

Nie można też wykluczyć zmniejszenia powierzchni kred powlekanych pod wpływem zasłaniania przez stearynę lub powstały stearynian wapnia, dostępu do wnętrza części flokulatów, gdyż badanie powierzchni metodą BET odbywa się w warunkach nie powodujących rozbitcia flokulatów.

4.1.8. Gęstość rzeczywista i mikroporowatość

Wyniki badania gęstości rzeczywistej potrzebne są przy wykonywaniu obliczeń gęstości matrycy polimerowej. Znajomość mikroporowatości powierzchni kred pomaga zaś w interpretacji wyników innych badań, np. adhezji między zmiękczone PCW i powierzchnią kred. Rezultaty powyższych badań umieszczone są w tablicy 9.

Naturalny węglan wapniowy posiada wyższą gęstość aniżeli strącany węglan wapniowy. Gęstość ta w obydwu badanych kredach obniża się w miarę postępującego chemisorpcyjnego wysycenia powierzchni stearyną. Zmniejsza się równocześnie mikroporowatość. Wytłumaczyć to można stopniowym zasłanianiem mikroporów na powierzchni kred przez chemisorbujące cząsteczki stearyny.

Ponadto z badań wynika, że mikroporowatość w strącanej kredzie jest wyższa niż w naturalnej.

Gęstość rzeczywista i mikroporowatość kred

Nazwa próbki	Gęstość rzeczywista [g/cm ³]	Mikroporowatość ^x [%]
WWS	2,5977	1,71
WWS _{0,095}	2,5620	
WWS _{0,19}	2,5318	
WWS _{0,38}	2,5152	0,96
ZS	2,7271	0,68
ZS _{0,055}	2,7106	
ZS _{0,11}	2,6931	
ZS _{0,22}	2,6915	0,20

x - wyniki mikroporowatości dotyczą jedynie porów o średnicy od 4,5 do 6,12 Å

4.1.9. Ciężar nasypowy, liczba ftalanowa i autohezja kred

Badania ciężaru nasypowego oraz liczby ftalanowej/tablica 10/ mają jedynie charakter technologiczny, ale przeprowadzono je ze względu na powszechność ich stosowania w przetwórstwie napełnionego zmiękczonego PCW. Ponadto stanowią one uzupełnienie badań właściwości przetwórczych mieszanek PCW oraz właściwości reologicznych past polichlorowinyowych.

W miarę stosowania coraz większej ilości stearyny do powlekania kred WWS i ZS można zauważyć zwiększanie się ciężaru nasypowego i zmniejszanie się liczby ftalanowej. Ze wzrastającego ciężaru nasypowego można wyciągnąć wniosek, że w wyniku wytworzenia otoczki hydrofobowej na powierzchni ziaren kredy, następuje osłabienie autohezji między poszczególnymi ziarnami. Powoduje to zmniejszenie się tendencji do tworzenia flokulatów, czyli nietrwałych aglomeratów ziaren pierwotnych [253,280]. Zwiększenie się ciężaru nasypowego pociąga za sobą zmniejszenie porowatości warstwy [94], a tym samym zmniejszenie wolnej objętości, do któ-

rej przy oznaczaniu liczby ftalanowej przechodzi zmiękczac. Powyższe zjawisko oraz zasłonięcie porów występujących na powierzchni ziaren, wpływa na zmniejszenie się liczby ftalanowej.

Powlekana na mokro kreda WWA jest mało upakowana. Wskazują na to wyniki badań liczby ftalanowej oraz ciężaru nasypowego.

W celu potwierdzenia powyższych rozważań przeprowadzono badania autohezji między poszczególnymi ziarnami kred, których wyniki są umieszczone w tabelicy 11.

Tabela 10

Ciężar nasypowy i liczba ftalanowa kred

Rodzaj napełniacza	Liczba ftalanowa	Ciężar nasypowy [g/l]
WWS -	55	750
WWS _{0,095}	37	795
WWS _{0,19}	31	840
WWS _{0,38}	29	920
ZS	29	1080
ZS _{0,055}	19	1140
ZS _{0,11}	16	1210
ZS _{0,22}	16	1250
WWA	52	735
OMYA-EXH1	23	851

Tabela 11

Autohezja między ziarnami kred

Rodzaj kredy	Autohezja	Rodzaj kredy	Autohezja
WWS	7,5	ZS	3,1
WWS _{0,095}	5,8	ZS _{0,055}	2,4
WWS _{0,19}	5,3	ZS _{0,11}	1,3
WWS _{0,38}	0,4	ZS _{0,22}	0,8
WWA	5,0	OMYA-EXH1	6,2

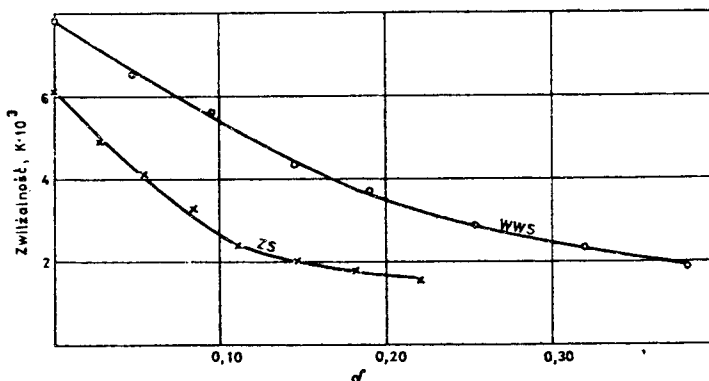
Na podstawie powyższych wyników można stwierdzić, że w miarę coraz większego stopnia chemisorpcyjnego nasycenia stearyną powierzchni kred, następuje stopniowe zmniejszenie oddziaływania między poszczególnymi ziarnami kred, czyli autohezji. Uzyskane wyniki potwierdzają więc podaną uprzednio przyczynę zmian ciężaru nasypowego i liczby ftalanowej w miarę wzrostu stopnia hydrofobizacji powierzchni kred.

Kreda naturalna ZS niepowlekana oraz powlekana o stopniu nasycenia powierzchni 0,055 i 0,11 wykazuje mniejszą autohezję od podobnych kred strąconych, prawdopodobnie na skutek mniejszej energii powierzchniowej.

Stosunkowo wysoką autohezję naturalnej kredy OMYA-BXH1 należy przypisać stosowanej do powlekania hydroxystearynie wykazującej, ze względu na swoją budowę chemiczną, większe oddziaływanie międzycząsteczkowe.

4.1.10. Zwilżalność zmiękcaczem

Rysunek 22 ilustruje wyniki badania zwilżalności kred powlekanych.



Rys.22. Zależność zwilżalności ftalanem dwu-2-etyloheksylowym od stopnia chemisorpcyjnego nasycenia stearyną powierzchni kred/ α /

Zwilżalność ftalanem dwu-2-etyloheksylowym maleje wraz ze wzrostem stopnia chemisorpcyjnego nasycenia stearyną powierzchni

kred. Obserwuje się lekko zaznaczony punkt przegięcia na krzywej dla ZS w obszarze około 0,11 stopnia nasycenia. Dla kredy strącanej WWS jest on mniej wyraźny.

Z obydwu badanych kred większą zwilżalność wykazuje WWS.

W związku z tym, że badanie zwilżalności prowadzi się przy jednakowym stopniu ubicia badanych kred, na uzyskiwane wyniki wpływa jedynie zmiana charakteru powierzchni z hydrofilowej na hydrofobową o mniejszej energii powierzchniowej oraz zmniejszenie porowatości powierzchni ziaren kred.

Wpływ rozpuszczonego w zmiękczaczu PCW i niektórych środków pomocniczych, stosowanych w przetwórstwie, na zwilżalność niepowlekaney naturalnej kredy obrazują wyniki badań zamieszczone w tablicy 12.

Tablica 12

Wpływ PCW i środków pomocniczych na zwilżalność kredy naturalnej ZS

Skład cieczy zwilżającej	K.10 ³
Ftalan dwu-2-etyloheksylowy FDO	6,21
FDO + 0,5 % Ergotermu BMB	5,41
FDO + 0,5 % stearyny	5,95
FDO + 0,5 % PCW	5,73
FDO + 0,5 % /PCW + 1 % Ergotermu BMB/	5,55
FDO + 0,5 % /PCW + 1 % stearyny/	5,60

Z powyższych danych wynika, że rozpuszczony w zmiękczaczu PCW, stabilizator organo-cynowy oraz stearyna, stosowana w tym wypadku jako smar, wpływają w małym stopniu na zwilżalność kredy niepowlekaney, obniżając ją nieznacznie.

4.1.11. Właściwości hydrofobowe

Stopień hydrofobowości kred [283] badano w następujący sposób : przez kontakt kredy z powierzchnią wody /badanie niezwil-

zalności/ oraz badanie kąta zwilżania tabletek sprasowanych z kredy.

Swobodne nasypianie kredy powlekanej na powierzchnię wody nie daje możliwości zbadania oddziaływania wody. Musi nastąpić wymuszony kontakt. W metodzie według BN-70/6016-05 takim wymuszonym kontaktem jest doprowadzenie do wrzenia wody znajdującej się pod kredą. W drugiej metodzie zastosowano intensywne mieszanie kredy z wodą. Otrzymane rezultaty badań umieszczone są w tablicy 13.

Tablica 13

Wyniki oznaczeń niezwilżalności wodą /w %/

Rodzaj kredy	Według BN-70/6016-05	Po 15 minutach mieszania kredy z wodą
WWS	4,25	1,48
WWS _{0,095}	56,56	1,56
WWS _{0,19}	97,26	2,08
WWS _{0,38}	97,71	3,69
WWA	98,09	1,4
OMYA-EXH1	3,68	2,18

Porównując wyniki niezwilżalności otrzymane obu metodami można zauważyć zasadniczą rozbieżność występującą zwłaszcza przy powlekanych WWS oraz kredzie WWA. Można to wytłumaczyć tym, że prawdopodobnie w kredach strącanych powlekanych, przy hydrofobowym oddziaływaniu łańcuchów alifatycznych, powstałych w wyniku powlekania stearyną, rozdzielanie ziaren kredy za pomocą wrzącej wody jest zbyt słabe, by przezwyciężyć autohezę. Dopiero silne oddziaływanie szybko obracającego się wirnika mieszalnika powoduje rozbicie flokulatów i opadanie dużych ilości kredy na dno, zgodnie z prawem Stokesa. Wyniki te dyskwalifikują, stosowaną przez krajowego producenta kredy powlekanej WWA, metodę badania niezwilżalności z gotowaniem, ponieważ nie daje ona informacji o niezwilżalności ziaren pierwotnych kredy, w postaci których występują one głównie w tworzywach sztucznych względnie w far-

bach [250]. Biorąc pod uwagę jedynie metodę mieszania można zauważyć niewielki wpływ stosowanej stearyny do powlekania na zapobieganie tonięciu ziaren kredy.

Podjęto również próby określenia hydrofobowości powlekanych kred metodą „liczby wodnej” poprzez zwilżanie gliceryną [284] oraz badanie szybkości zwilżania zbitej kredy z odczytem wsiąkającej wody w poziomej kalibrowanej kapilarze [256,257]. Okazało się, że obie metody nie nadają się do badania kred powlekanych stearyną.

W tablicy 14 pokazane są wyniki badania hydrofobowości tabletek sprasowanych kred, na które naniesiono krople wody destylowanej. Niepowlekanе kredy są całkowicie zwilżalne posiadając zerowy kąt zwilżania. Kredy te stają się niezwilżalnymi, czyli kąt zwilżania przekracza 90° , już przy małych ilościach stearyny stosowanej do powlekania. W WWS przy stopniu nasycenia 0,095, a w ZS przy 0,055. Całkowitą hydrofobowość obydwie kredy uzyskują przy stopniu nasycenia powierzchni stearyną około 0,2.

Na podstawie porównania badania hydrofobowości powlekanych kred, metodami niezwilżalności wodą oraz przy pomocy kątów zwilżania, można jedynie tą ostatnią metodę zalecić do stosowania.

Tablica 14

Kąty zwilżania tabletek kred /w °/

Rodzaj kredy	Kąt zwilżania	Rodzaj kredy	Kąt zwilżania
WWS	0	ZS	0
WWS _{0,095}	148	ZS _{0,055}	128
WWS _{0,19}	180	ZS _{0,11}	162
WWS _{0,38}	180	ZS _{0,22}	180
WWA	152	OMYA-EXH1	111

4.1.12. Wielkość chemisorpcji stearyny na kredzie

Wyniki badań sorpcji stearyny na kredach, przeprowadzonych metodą spektrometryczną, zestawione są w tablicach 15,16,17. Podano w nich zawartości procentowe stearyny wolnej i związanej /chemisorbowanej/ dla różnych temperatur wygrzewania i różnych ilości

Zawartość procentowa stearyny wolnej i związanej przez WWS oznaczona metodą spektrometryczną

Temp. wy- grzewania mieszani- ny stea- ryny i WWS [°C]	Zawartość stearyny wolnej i związanej [%]	Ilość stearyny wprowadzonej do WWS [%]							
		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	
20	wolna	0,06	0,23	0,51	0,78	1,05	1,42	3,29	
	związana	0,44	0,77	0,99	1,22	1,45	1,58	1,71	
60	wolna	0,10	0,25	0,55	0,80	1,16	1,42	3,23	
	związana	0,40	0,75	0,95	1,20	1,34	1,58	1,77	
90	wolna	0,08	0,21	0,44	0,71	1,05	1,28	3,28	
	związana	0,42	0,79	1,06	1,29	1,45	1,72	1,72	
120	wolna	0,06	0,06	0,32	0,60	0,92	1,20	3,25	
	związana	0,44	0,94	1,18	1,40	1,58	1,80	1,75	
150	wolna	0	0	0,25	0,55	0,83	1,21	3,21	
	związana	0,50	1,00	1,25	1,45	1,67	1,79	1,79	
180	wolna	0	0,03	0,30	0,52	0,80	1,19	3,22	
	związana	0,50	0,97	1,28	1,48	1,70	1,81	1,78	

Zawartość procentowa stearyny wolnej i związanej przez kredę ZS oznaczona metodą spektrometryczną

Temp. wy- grzewania mieszani- ny stea- ryny i ZS [°C]	Zawartość stearyny wolnej i związanej [%]	Ilość stearyny wprowadzonej do kredy ZS [%]								
		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0		
20	wolna	0,10	0,38	0,79	1,02	1,37	1,68	3,65		
	związana	0,40	0,62	0,71	0,98	1,13	1,32	1,35		
60	wolna	0,10	0,35	0,72	0,98	1,35	1,64	3,62		
	związana	0,40	0,65	0,78	1,02	1,15	1,36	1,38		
90	wolna	0,08	0,33	0,70	0,96	1,32	1,60	3,60		
	związana	0,42	0,67	0,80	1,04	1,18	1,40	1,40		
120	wolna	0,07	0,31	0,69	0,94	1,33	1,60	3,61		
	związana	0,43	0,69	0,81	1,06	1,17	1,40	1,39		
150	wolna	0,08	0,31	0,65	0,95	1,32	1,60	3,65		
	związana	0,42	0,69	0,85	1,05	1,18	1,40	1,35		
180	wolna	0	0,32	0,66	0,96	1,34	1,58	3,59		
	związana	0,50	0,68	0,84	1,04	1,16	1,42	1,41		

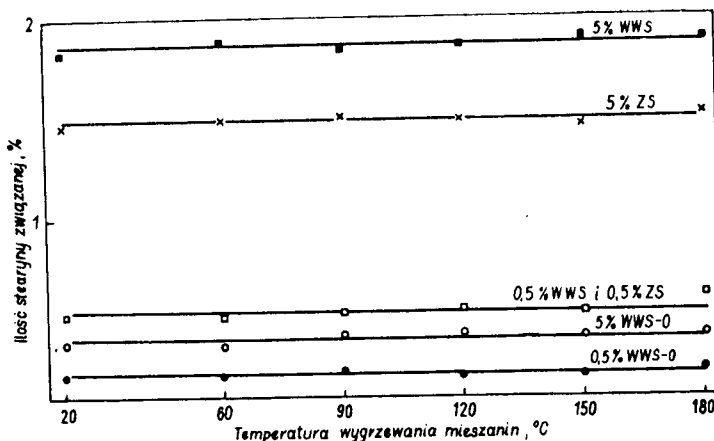
Zawartość procentowa stearyny wolnej i związanej przez WWSO oznaczona metodą spektrometryczną

Temp. wygrzewania mieszaniny stearyny i WWSO, [°C]	Zawartość stearyny wolnej i związanej [%]	Ilość stearyny wprowadzonej do WWSO [%]									
		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
20	wolna	0,40	0,78	1,26	1,80	2,28	2,75	3,23	3,70	4,18	4,66
	związana	0,10	0,22	0,24	0,20	0,22	0,25	0,27	0,29	0,31	0,33
60	wolna	0,39	0,72	1,20	1,72	2,25	2,70	3,15	3,60	4,05	4,50
	związana	0,11	0,28	0,30	0,28	0,25	0,30	0,30	0,30	0,30	0,25
90	wolna	0,37	0,75	1,15	1,68	2,23	2,70	3,15	3,60	4,05	4,50
	związana	0,13	0,25	0,35	0,32	0,27	0,30	0,30	0,30	0,30	0,25
120	wolna	0,40	0,70	1,21	1,70	2,20	2,68	3,16	3,64	4,12	4,60
	związana	0,10	0,30	0,29	0,30	0,30	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
150	wolna	0,38	0,70	1,22	1,75	2,20	2,73	3,16	3,60	4,05	4,50
	związana	0,12	0,30	0,28	0,25	0,30	0,27	0,27	0,27	0,27	0,30
180	wolna	0,36	0,69	1,21	1,68	2,22	2,70	3,16	3,60	4,05	4,50
	związana	0,14	0,31	0,29	0,32	0,28	0,30	0,30	0,30	0,30	0,31

stearyny wprowadzonej do kred.

Dane zawarte w tablicach oraz krzywe adsorpcji, przedstawione na rys. 23 wskazują na to, że stearyna adsorbowana jest na powierzchni badanych kred i na odczynniku CaCO_3 /WWSO/ w sposób nieodwracalny /chemiczny/. Chemisorpcja stearyny na WWSO jest wyraźnie niższa niż na kredach ZS i WWS. Należało się tego spodziewać, gdyż WWSO posiada większe ziarna i mniejszą powierzchnię niż kredy ZS i WWS. Jest on ponadto czystszy.

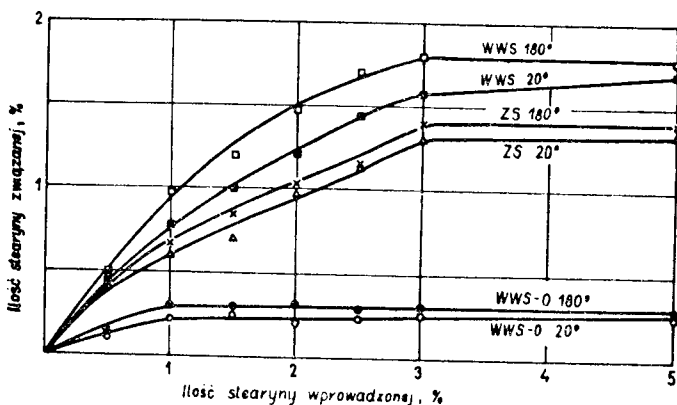
Wielkość chemisorpcji, jak wynika to z danych umieszczonych na rys.23.i 24., praktycznie nie zależy od temperatury wygrzewania mieszanin. Tylko dla kredy WWS, przy zawartościach stearyny poniżej 2 %, zaobserwowano wpływ temperatury na wzrost ilości związanej stearyny. Po osiągnięciu stanu wysycenia, wpływ temperatury na wiązanie dalszych ilości stearyny jest nieznaczny. Należy zatem przypuszczać, że temperatura nie wpływa w sposób istotny na zwiększenie aktywności powierzchni kred.



Rys.23. Przebieg chemisorpcji stearyny na kredach w zależności od temperatury

Z danych przedstawionych na rys.24. wynika, iż chemisorpcja stearyny na kredach WWS i ZS' rośnie wyraźnie wraz ze wzrostem ilości wprowadzonej stearyny. W przypadku odczynnika CaCO_3 wzrost ten jest nieznaczny. Obserwowane zwiększenie chemisorpcji związane ze wzrostem ilości użytej stearyny wynika prawdopodobnie z faktu, że przy mniejszych ilościach stearyny będą wysycane

jedynie najbardziej aktywne centra, natomiast przy użyciu większych ilości stearyny będą wysycane stopniowo coraz mniej aktywne centra [285]. Ponadto może występować dyspergujące działanie stearyny na skupiska ziaren pierwotnych kred. W konsekwencji zwiększa to powierzchnię całkowitą badanych prób i odsłania nowe centra aktywne zdolne do chemisorbowania dalszych cząsteczek kwasów tłuszczowych. Stan wysycenia centrów aktywnych, w prowadzonych warunkach badań, osiąga się dla WWSO po wprowadzeniu około 0,3 % stearyny, dla WWS przy około 1,8 % stearyny i dla kredy ZS przy około 1,4 % stearyny.

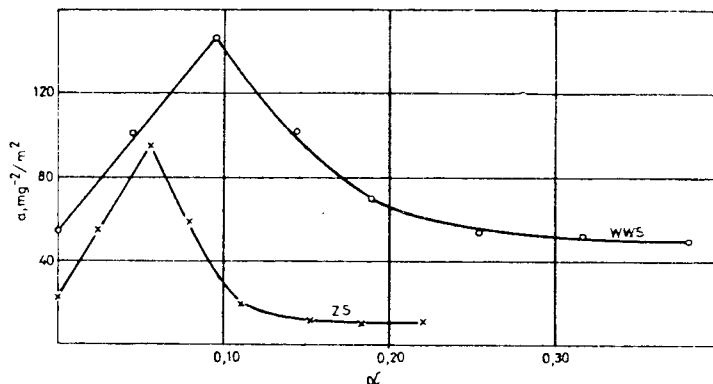


Rys.24. Przebieg chemisorpcji stearyny na kredach w zależności od ilości wprowadzonej stearyny

Przeprowadzono też badania spektrometryczne zawartości stearyny w kredach WWS i ZS powlekanych metodą na sucho, opisaną w pkt.4.2. Przy powlekanii kredy ZS 1 %-em stearyny stopień przereagowania wynosił 75 %, w modyfikowanej kredzie WWS 1,5 % stearyny stopień przereagowania wynosił 97 %. Wyniki te wskazują na to, że sorpcja chemiczna stearyny na powierzchni kred powlekanych na sucho jest lepsza niż w przypadku powlekania ich z roztworu CCl_4 .

4.2. ADSORPCJA PCW NA KREDACH

Wyniki badań adsorpcji poli/chlorku winylu/ z roztworu zmiękczacza na powierzchniach badanych kred o różnym stopniu hydrofobizacji, przedstawione są na rys.25.

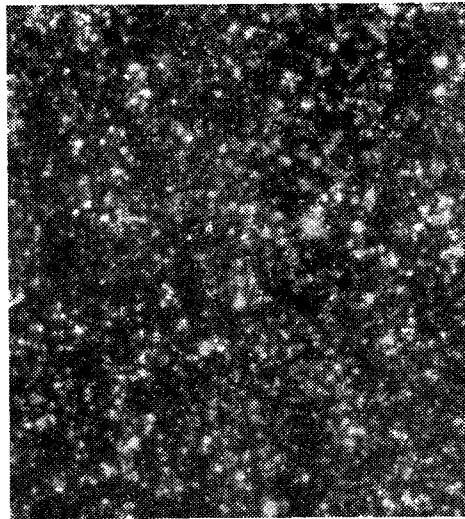


Rys.25. Adsorpcja PCW na kredach w zależności od stopnia chemisorpcyjnego nasycenia stearyną / α / ich powierzchni

Jak wynika z rys.25., maksimum adsorpcji PCW na kredach występuje przy niewielkim stopniu wysycenia stearyną ich powierzchni. Dla WWS maksimum adsorpcji, tj. 1,47 mg PCW na 1 m² powierzchni kredy, występuje przy chemisorpcji stearyny na 0,095 powierzchni, a dla ZS 0,95 mg PCW na 1 m² powierzchni przy 0,055 stopniu nasycenia stearyną. Przy większych stopniach nasycenia powierzchni kred, wielkość adsorpcji w obu przypadkach gwałtownie obniża się do wielkości podobnych, jakie mają kredy niepowlekanie.

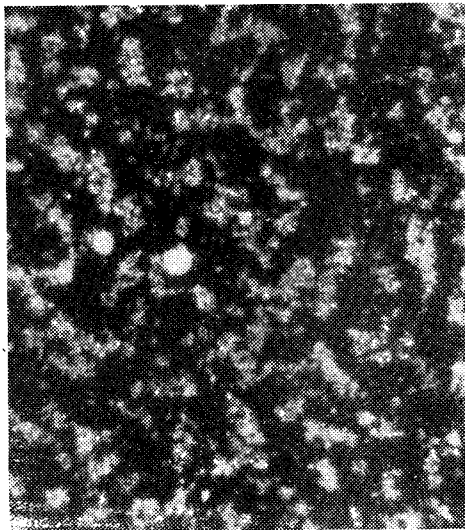
Porównując obie badane kredy można stwierdzić, że większą tendencję do adsorpcji PCW, zwłaszcza przy większym stopniu hydrofobizacji, wykazuje strącany węgiel wapniowy.

Przeprowadzono obserwacje mikroskopowe kred wymieszanych z 1% roztworem PCW we ftalanie dwubutylowym /rys.26.,27.,28./ za pomocą mikroskopu metalograficznego „Neophot”. Niepowlekania strącana kreda występuje w postaci zdyspergowanych ziaren kredy/rys. 26./. Ziarna kredy WWS_{0,095} z częściowo wysyconymi centrami aktywnymi /rys.27./, łączą się ze sobą tworząc elementy koagula-



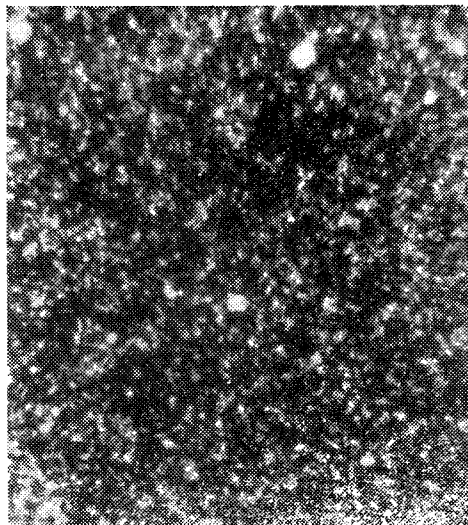
— 0,1 mm

Rys.26. Niepowlekana kreda WWS w 1 % roztworze PCW we ftalanie dwubutylowym



— 0,1 mm

Rys.27. Kreda WWS_{0,095} w 1 % roztworze PCW we ftalanie dwubutylowym



— 0,1 mm

Rys.28. Kreda $WWS_{0,38}$ w 1 % roztworze PCW we ftalanie dwubutylovym

cyjnej siatki cząstek napełniacza. Powoduje to pewne uporządkowanie stykających się z nimi łańcuchów polimeru i zwiększenie stopnia oddziaływania powierzchni napełniacza na polimer. Zjawisku temu można przypisać zwiększoną adsorpcję PCW na powierzchni takiej kredy.

Dalsze zwiększanie ilości stearyny stosowanej do powlekania kredy powoduje, że obraz mikroskopowy ulega ponownej zmianie /rys.28./.

Poprzez chemisorpcję kredy ze zwiększoną ilością stearyny następuje duże wysycenie centrów aktywnych, co pociąga za sobą zmniejszenie oddziaływania z otaczającym ziarna kredy roztworem oraz zmniejszenie oddziaływania pomiędzy ziarnami kredy. W wyniku tego znikają elementy koagulacyjnej siatki cząstek napełniacza, a tym samym znika siatka strukturalna uporządkowanego polimeru. Następuje również zmniejszenie wielkości adsorpcji PCW na powierzchni kredy.

4.3. GĘSTOŚĆ MATRYCY POLIMEROWEJ

W tabelicy 18 porównane są wyniki gęstości napełnionego zmiękzonego poli/chlorku winylu/ wyliczone na podstawie addytywności gęstości składników oraz wyniki uzyskane doświadczalnie.

Tabelica 18

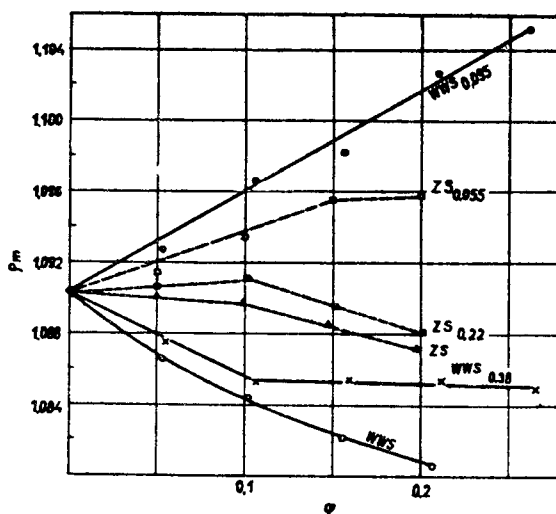
Gęstości napełnionego zmiękzonego PCW wyliczone na podstawie addytywności gęstości składników i oznaczone doświadczalnie

Rodzaj kredy	Ilość kredy [% obj.]	Gęstość [g/cm ³]		Różnica między gęstością wyliczoną a doświadczalną [%]
		wyliczona	doświadczalna	
Bez napełniacza			1,0903	
WWS	5	1,1690	1,1654	-0,308
	10	1,2473	1,2420	-0,425
	15	1,3252	1,3183	-0,521
	20	1,4028	1,3952	-0,542
WWS _{0,095}	5	1,1681	1,1704	+0,197
	10	1,2452	1,2502	+0,401
	15	1,3223	1,3290	+0,507
	20	1,3987	1,4085	+0,701
WWS _{0,38}	5	1,1669	1,1643	-0,223
	10	1,2430	1,2390	-0,322
	15	1,3184	1,3144	-0,303
	20	1,3933	1,3894	-0,280
ZS	5	1,1719	1,1717	-0,017
	10	1,2534	1,2529	-0,040
	15	1,3351	1,3335	-0,120
	20	1,4167	1,4142	-0,176
ZS _{0,055}	5	1,1715	1,1726	+0,094
	10	1,2527	1,2555	+0,224
	15	1,3338	1,3384	+0,345
	20	1,4150	1,4194	+0,311
ZS _{0,22}	5	1,1711	1,1714	+0,026
	10	1,2518	1,2525	+0,056
	15	1,3324	1,3317	-0,053
	20	1,4130	1,4112	-0,127

Z tablicy 18 wynika, że dodanie do zmiekczonego PCW niemodyfikowanych oraz modyfikowanych kred, w których większość centrów aktywnych występujących na powierzchni została wysycona chemisorbowaną stearyną, wpływa na zmniejszenie gęstości. Wyjątkiem jest nieznaczne podwyższenie gęstości przy mniejszych ilościach dodawanej kredy $ZS_{0,22}$.

Natomiast podwyższenie gęstości napełnionego zmiekczonego PCW następuje przy dodawaniu kred, w których jedynie część centrów aktywnych występujących na powierzchni została nasycona stearyną.

Wyraźny obraz powyższych zmian przedstawia rys.29., ilustrujący zależność gęstości matrycy polimerowej od udziału objętościowego badanych kred.



Rys.29. Gęstość matrycy polimerowej / ρ_m / w zależności od udziału objętościowego / φ / modyfikowanych kred

Analizując powyższy rysunek można zaobserwować, że niemodyfikowany i modyfikowany strącony węgiel wapniowy w większym stopniu niż naturalna kreda wpływa na zmiany gęstości matrycy polimerowej w stosunku do gęstości nienapełnionego PCW.

Dodatek kredy $WWS_{0,095}$, która posiada nasyconą jedynie część centrów aktywnych występujących na powierzchni, powoduje stosunkowo duży stopniowy wzrost gęstości matrycy polimerowej.

Nie powlekany WWS i WWS_{0,38} powoduje natomiast obniżenie gęstości matrycy polimerowej. W przypadku dodania 10 % objętościowych WWS_{0,38}, posiadającego w największym stopniu wysycione centra aktywne, następuje załamanie krzywej i wprowadzenie dalszych ilości napełniacza nie wpływa już na zmiany gęstości matrycy polimerowej. Od momentu uzyskania tego stopnia napełnienia, oaka ilość polimeru znajduje się w warstwie przejściowej [177,178], a obliczona [262] grubość tej warstwy wynosi 0,58 μm .

Zmiana gęstości matrycy polimerowej przy stosowaniu kred ZS jest podobna jak z dodatkiem kred WWS. Kreda ZS_{0,055} z częściowo wysyconymi centrami aktywnymi również wpływa na zwiększenie gęstości zmiełczonego PCW. Kredy ZS i ZS_{0,22} w ilościach do 10 % objętościowych nie powodują zmian gęstości matrycy polimerowej. Przy zastosowaniu kredy ZS_{0,055} grubość warstwy granicznej wynosi 0,44 μm .

W dotychczas przeprowadzonych badaniach [101,286,287] stwierdzono, że gęstość matrycy polimerowej jest mniejsza przy powierzchni napełniaczy, niż gęstość nienapełnionego polimeru. Natomiast uzyskane w tej pracy wyniki wskazują na inny charakter oddziaływania modyfikowanych kred na polimer.

Na tej podstawie można wyciągnąć wniosek, że powstaje inny mechanizm oddziaływania na matrycę polimerową przy powierzchniach kred z częściowo nasyconymi centrami aktywnymi, aniżeli przy powierzchniach kred niepowlekanych względnie z większością wysyconych centrów aktywnych.

4.4. WŁAŚCIWOŚCI PRZETWÓRCZE

Na podstawie badań właściwości przetwórczych napełnionych zmiełczonych mieszanek PCW, przeprowadzonych na plastografie Brabendera, wykreślono szereg plastogramów opisanych na rys.6., które były podstawą do sporządzenia tablicy 19.

Analizę wyników prowadzono w stosunku do mieszanek o równej objętości wsadu, gdyż analiza wyników badań mieszanek o wsadach równych pod względem wagowym prowadziłaby do błędnych wniosków.

W stosunku do mieszanki nienapełnionego zmiełczonego PCW, dodatek strąconych kred wpływa na stosunkowo duże zwiększenie wszytkich badanych wartości.

Typowe właściwości przetwórcze mieszanek zmiękczonego
PCW zawierającego 10 % objętościowych kred

Rodzaj kredy	M max [kG.m]	t do M max [min]	M min [kG.m]	t do M min [min]
bez kredy - wsad 50 g ^{1/}	1,3	2	0,79	26
bez kredy - wsad 44,4 g ^{2/}	1,01	3	0,67	21
WWS	1,28	9,5	0,77	26
WWS _{0,095}	1,45	10	0,85	28
WWS _{0,19}	1,4	9	0,83	27
WWS _{0,38}	1,38	6,5	0,79	25
ZS	0,96	1	0,70	20
ZS _{0,055}	0,99	3,5	0,73	25
ZS _{0,11}	0,95	3	0,72	24
ZS _{0,22}	0,92	2	0,70	23

1/ - wsad równy jest pod względem wagowym z wsadami napełnionych mieszanek

2/ - wsad równy jest pod względem objętościowym z wsadami napełnionych mieszanek

Zwiększenie czasu potrzebnego do osiągnięcia punktu uplastycznienia /t do M max/ następuje podobnie jak w badaniach napełnionego kredą niezmiękczonego PCW [217,288]. Sugeruje to, że w maszynach przetwórczych może nastąpić zmniejszenie szybkości uplastycznienia mieszanki, a tym samym zmniejszenie ich wydajności. Ponadto w przypadku przerobu mieszanek na wylączarkach względnie wtryskarkach ślimakowych, opóźnione uplastycznianie może być przyczyną niecałkowitego odgazowania mieszanki, zachodzącego w zwojach ślimaka [289], a tym samym może być jedną z przyczyn powstawania pęcherzy w wyrobach wylączanych.

Porównując parametry przetwórcze mieszanek z różnymi strącanymi kredami, można zauważyć stosunkowo niewielkie, ale wyraźne

zwiększenie wszystkich parametrów przy zastosowaniu WWS_{0,095}. Stanowi to dodatkowy dowód o zwiększonym oddziaływaniu kredy z częściowo wysyconymi centrami aktywnymi w układzie zmiekczonego poli/chlorku winylu/.

Natomiast dodatek kred naturalnych wpływa na inne zachowanie się mieszanek zmiekczonego PCW w plastografii Brabendera. Następuje jedynie pewne zwiększenie M min oraz t do M min, a M max ulega nawet nieznacznemu obniżeniu. Czas osiągnięcia M max jest na ogół zbliżony do czasu osiągniętego z mieszaną nienapełnioną.

Również z kredą naturalną przy częściowym wysyceniu jej centrów aktywnych /0,055 stopnia nasycenia/, zaobserwowano pewne zwiększenie parametrów przetwórczych.

Analizując właściwości przetwórcze po 10 min uplastyczniania /tablica 20/, można zauważyć w wartościach momentów obrotowych podobne zależności jak w tablicy 19. Widać to również w różnicach momentów obrotowych / ΔM / mieszanek z kredami w porównaniu do M mieszanki bez kredy.

Tablica 20

Właściwości przetwórcze po 10 min uplastyczniania

Rodzaj kredy	M po 10 min [kg.m]	ΔM od 0 % napełnienia [%]	Energia uplastyczniania, E [kg.m.min]
bez kredy			
- wsad 50 g	0,92	26,7	11,006
bez kredy			
- wsad 44,4 g	0,75	0	8,330
WWS	1,25	66,7	1,833
WWS _{0,095}	1,4	86,7	6,207
WWS _{0,19}	1,08	44,0	6,895
WWS _{0,38}	0,96	28,0	8,480
ZS	0,75	0	8,304
ZS _{0,55}	0,81	8,0	6,527
ZS _{0,11}	0,81	8,0	7,075
ZS _{0,22}	0,8	6,7	7,300

Dodatek kred WWS wpływa na znaczne obniżenie energii uplastyczniania /E/ zużytej przez okres 10 min w plastografie Braubendera. Jest to spowodowane tym, że przez okres około 9 min przebiega proces mieszania proszku zużywający bardzo mało energii, a dopiero po 9 min następuje gwałtowne uplastycznienie. Na taki przebieg uplastyczniania ma zapewne duży wpływ wysoka chłonność zmiękczacza przez kredę WWS, powodująca zwiększenie sypkości mieszanki. Wpływa to na opóźnienie uplastyczniania w danej temperaturze. Powlekanie kredy strąconej przy pomocy stearyny zmniejsza chłonność zmiękczacza, co wpływa na zwiększenie sił ścinających i energii mieszania, przyspieszając M max.

W mieszankach PCW z pozostałymi kredami nie zaobserwowano tak dużych różnic w energii uplastyczniania. Jednakże można zauważyć pewne zmniejszenie energii uplastyczniania przy zastosowaniu kred z częściowo wysyconymi centrami aktywnymi, na co ma wpływ zwiększenie czasu potrzebnego do osiągnięcia M max.

Na podstawie powyższych badań stwierdzono o wiele lepsze właściwości przetwórcze mieszanek PCW napełnionych naturalną kredą, niż napełnionych strącanym węglanem wapniowym. W obydwu przypadkach, częściowe nasycenie centrów aktywnych stearyną, powoduje pewne pogorszenie właściwości przetwórczych [290].

4.5. ZALEŻNOŚĆ TEMPERATURY ZESZKLENIA OD ILOŚCI NAPEŁNIACZA I ZMIĘKCZACZA

Wyniki przeprowadzonych oznaczeń temperatury zeszklenia /T_g/ plastyfikatów z różnymi ilościami podstawowych składników podane są w tablicy 21. Temperatura zeszklenia nienapełnionych plastyfikatów o składzie PCW 70 % i FDO 30 % wynosiła -2,5°C, a przy zawartości PCW 90 % i FDO 10 % wynosiła +44°C.

Wprowadzenie napełniaczy powoduje zmianę temperatury zeszklenia. Plastyfikaty zawierające 50 % PCW, 30 % FDO i 20 % kredy posiadają nieco wyższą T_g od plastyfikatów nienapełnionych o tej samej ilości zmiękczacza. W plastyfikatach o składzie 50 % PCW, 10 % FDO i 40 % kredy stwierdzono natomiast niższą T_g jak w nienapełnionym plastyfikacie również o 10 % zawartości zmiękczacza. W tym przypadku kreda wykazuje działanie zmiękczające, co już zostało zaobserwowane [74], ale przy stopniu napełnienia poniżej 10 %.

Temperatury zeszklenia napełnionych plastyfikatów /°C/

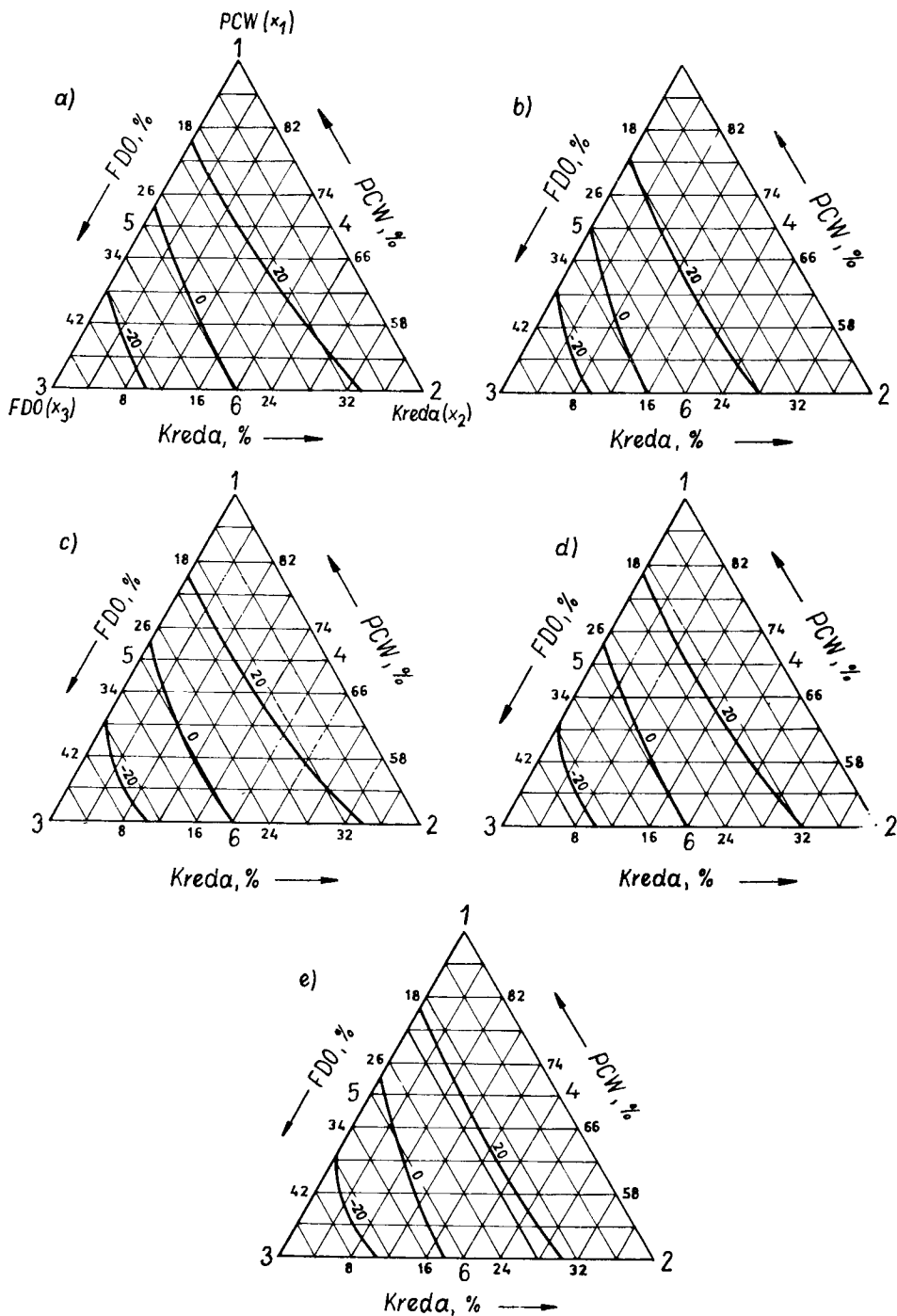
/PCW 70 % + FDO 30 % Tg = -2,5°C; PCW 90 % + FDO 10 % Tg = 44°C/

Rodzaj kredy	Ilości podstawowych składników [%]		
	PCW 50 FDO 30 kreda 20	PCW 70 FDO 10 kreda 20	PCW 50 FDO 10 kreda 40
WWS	3	32	27,5
WWS _{0,095}	8	36	30,5
WWS _{0,19}	5	32	27
WWS _{0,38}	3	30,5	25
ZS	2	30	26
ZS _{0,055}	5	34	28,5
ZS _{0,11}	2	30	26
ZS _{0,22}	-2	28	24,5
WWA	5,5	32	26
OMYA-EXH1	3	31,5	27,5

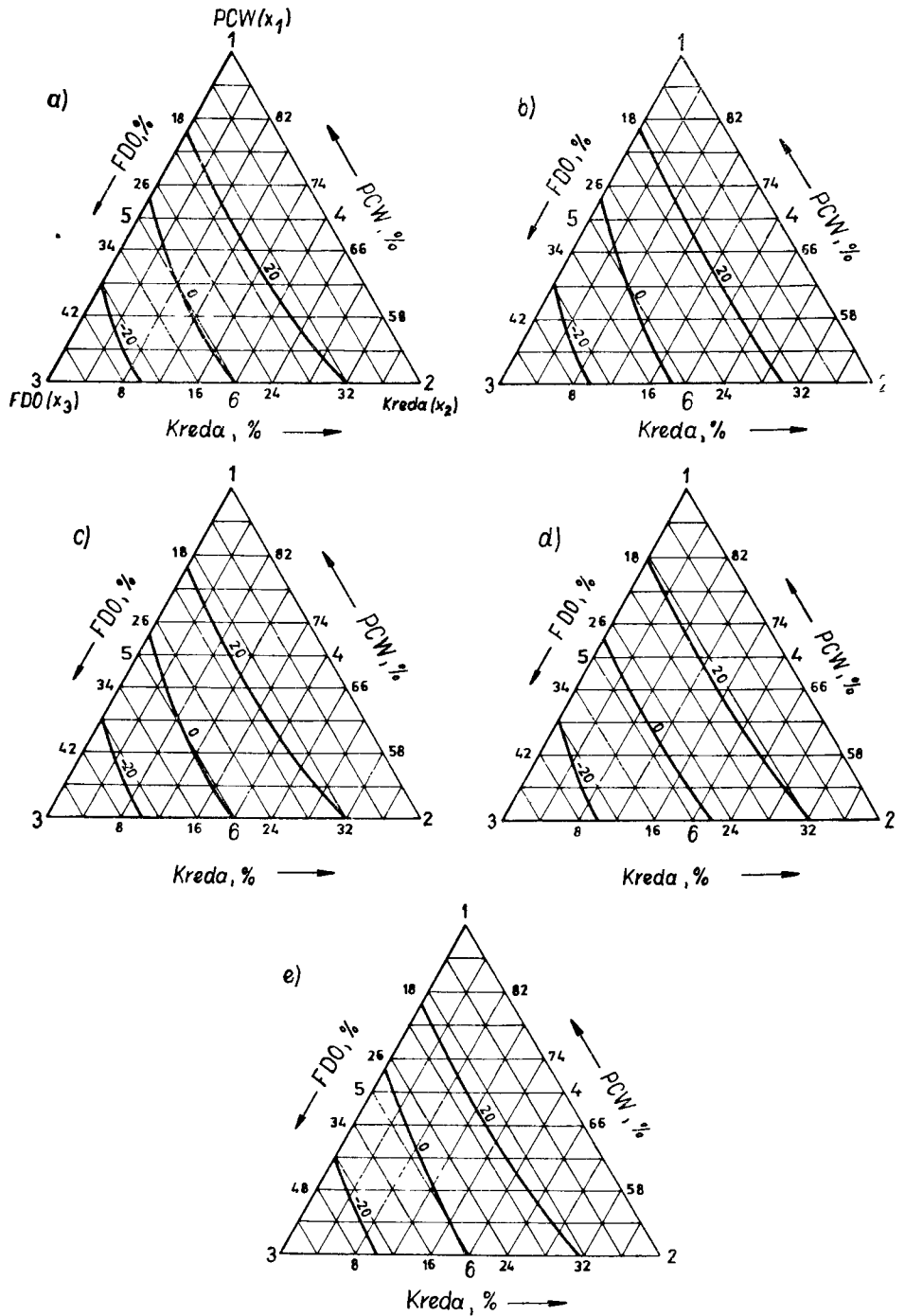
Dodatek strącanego węglanu wapniowego powoduje nieco wyższy wzrost Tg od naturalnej kredy. Porównując natomiast wpływ stopniowego wysycenia centrów aktywnych na powierzchni kred, podobnie jak w innych przeprowadzonych badaniach, zauważono zwiększon oddziaływanie powierzchni kred z częściowo wysyconymi centrami aktywnymi na zmniejszenie ruchliwości polimeru. Występuje to z obu badanymi kredami niezależnie od ilości podstawowych składników.

Temperatury zeszklenia plastyfikatów z kredą WWA i OMYA-EXH1 nie odbiegają od wyników z innymi kredami.

Na rys.30. umieszczone są izotermy temperatury zeszklenia plastyfikatów ze strącanymi kredami, a na rys.31. z naturalnymi kredami. Charakter wszystkich izoterm jest podobny. Pozwalają one na wyciągnięcie wniosku, że decydujący wpływ na obniżenie Tg ma zwiększenie ilości zmiękczacza. Natomiast zwiększenie ilości kredy oraz PCW wpływa podobnie na podwyższenie Tg, w związku z tym w plastyfikatach można zastępować polimer podobną ilością



Rys.30. Izotermy T_g plastyfikatorów z udziałem strącanej kredy
 a/ WWS, b/ WWS_{0,095}, c/ WWS_{0,19}, d/ WWS_{0,38}, e/ WWA

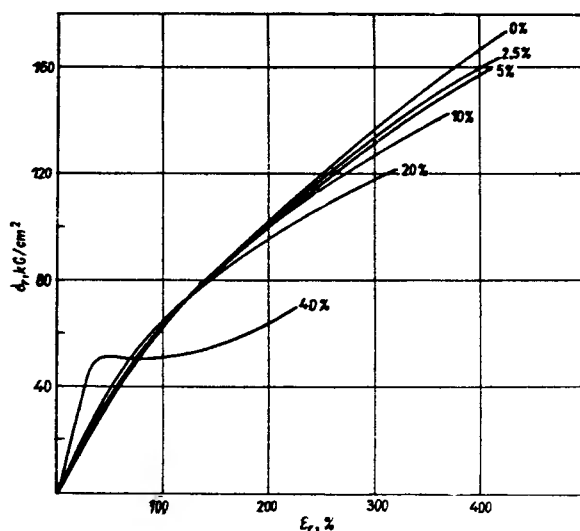


Rys.31. Izotermy T_g plastyfikatorów z udziałem naturalnej kredy
 a/ ZS, b/ ZS_{0,055}, c/ ZS_{0,11}, d/ ZS_{0,22}, e/ OMYA-EXH1

kredy. Zwiększone oddziaływanie kred e powierzchniach z częściowo wysyconymi centrami aktywnymi na zmniejszenie ruchliwości segmentów polimeru można zauważyć na podstawie przesuniętych izoterm 0° i 20° w stronę wierzchołka oznaczającego maksymalną zawartość FDO.

4.6. ADHEZJA MIĘDZY ZMIĘKCZONYM PCW I KREDAMI

Zależności wydłużenia od naprężenia dla zmiękczonego poli- /chloroku winylu/ napełnionego różną ilością niepowlekaną kredy naturalnej pokazane są na rys.32.



Rys.32. Zależność wydłużenia od naprężenia zmiękczonego PCW napełnionego różną ilością kredy ZS /w % obj./

Z porównania przebiegu wykresów dla różnych napełnień widać, że ze wzrostem napełnienia początkowa część linii przybiera postać coraz bardziej stromą, a przy 40 % objętościowych napełnienia, wykres zupełnie zmienia kształt. Jest to wpływ odrywania się matrycy polimerowej od powierzchni ziaren napełniacza podczas rozciągania próbki i powstawania pustych przestrzeni zwanych wakuolami, co ujawnia się w sposób bardzo wyraźny dopiero

przy dużych napełnieniach. Z tego względu do dalszych badań używano próbek zawierających 40 % objętościowych napełniacza.

Przebieg krzywych dla zmiekkzonego PCW napełnionego 40 % objętościowymi kred o różnym stopniu chemisorpcyjnego nasycenia powierzchni stearyną ma podobny charakter - występują jedynie różnice ilościowe. Wyniki wytrzymałości adhezyjnych z różnymi kredami zestawiono w tablicy 22.

Tablica 22

Wytrzymałości adhezyjne zmiekkzonego PCW zawierającego 40 % objętościowych różnych kred /kG/cm²/

Rodzaj kredy	Wytrzymałość adhezyjna	Rodzaj kredy	Wytrzymałość adhezyjna
WWS	85,1	ZS	49,8
WWS _{0,095}	77,4	ZS _{0,055}	50,0
WWS _{0,19}	71,4	ZS _{0,11}	39,8
WWS _{0,38}	69,2	ZS _{0,22}	38,3
WWA	52,3	OMYA-EXH1	61,4

Z danych zawartych w tablicy wynika, że wytrzymałości adhezyjne z zastosowaniem strąconych kred krajowych są o wiele wyższe niż naturalnych kred, na co zapewne wpływa inny charakter powierzchni powstającej przy strącaniu kredy. W miarę stosowania coraz większych ilości stearyny do powlekania obu kred, wytrzymałość adhezyjna na ogół maleje.

Wpływ różnych stabilizatorów na wytrzymałość adhezyjną zmiekkzonego PCW napełnionego 40 % objętościowymi kredy naturalnej obrazują wyniki przedstawione w tablicy 23.

Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że stosowane środki pomocnicze mają wpływ na wytrzymałość adhezyjną, co świadczy że pewna ich część jest adsorbowana przez powierzchnię niepowlekanego napełniacza. Oddziaływanie tych środków zależy od ich budowy chemicznej.

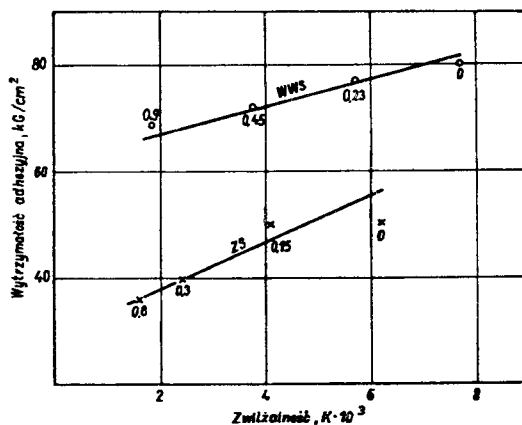
Układ dwóch stabilizatorów znajdujących się na pierwszej pozycji w tablicy 23 był stosowany w poprzednich oznaczeniach wytrzymałości adhezyjnych. Mieszanka PCW z tymi stabilizatorami

Wytrzymałość adhezyjna kreda-matryca polimerowa w zależności od stosowanych stabilizatorów /kg/cm²/

Stosowane stabilizatory [% wag.]	Wytrzymałość adhezyjna
Trójzasadowy siarczan ołowiu 0,32 % + dwuzasadowy stearynian ołowiu 0,45 %	49,8
Trójzasadowy siarczan ołowiu 0,77 %	49,7
Dwuzasadowy stearynian ołowiu 0,77 %	47,8
Stabilizator organocynowy 0,77 %	55,3

posiada wytrzymałość adhezyjną 49,8 kg/cm². Każdy z tych stabilizatorów stosowany osobno wykazuje podobny wpływ na wytrzymałość adhezyjną. Największą wytrzymałość adhezyjną ma napełniony zmięczony PCW ze stabilizatorem organocynowym. Można to wytłumaczyć brakiem własności smarujących tego stabilizatora oraz większą łatwością homogenizacji w polimerze.

Dokonując porównania wytrzymałości adhezyjnej ze zwilżalnością ftalanem dwu-2-etyloheksylowym /rys.33./ opisywaną w rozdziale 4.1.10. można stwierdzić liniową zależność między nimi.



Rys.33. Zależność między wytrzymałością adhezyjną i zwilżalnością kred przez zmiekczac /wartości przy liniach oznaczają % stearyny zużytej do powlekania kred/

Jest to zgodne z danymi literaturowymi o wzajemnym powiązaniu zjawisk zwilżania i adhezji. Wskazuje także na duży wpływ udziału zmiękczacza na kształtowanie się wytrzymałości adhezyjnej między powierzchnią napełniacza a matrycą polimerową zmiękczonego PCW.

4.7. WŁAŚCIWOSCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE NAPEŁNIONEGO ZMIĘKCZONEGO PCW

Właściwości wytrzymałościowe zmiękczonego poli/chlorku winylu napełnionego różnymi ilościami niepowlekanej i powlekanej kredy naturalnej zestawione są w tablicy 24.

Tablica 24

Właściwości wytrzymałościowe plastyfikatów napełnionych różnymi ilościami kredy ZS

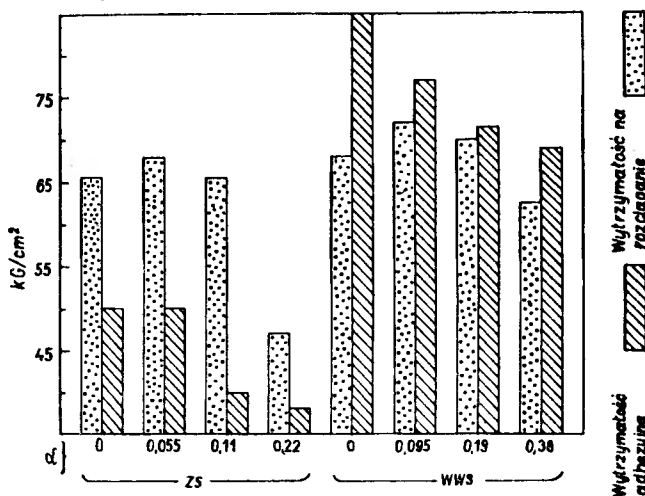
Stopień napełnienia [% obj.]	Wytrzymałość na rozciąganie [kg/cm ²]	Wydłużenie względne [%]	Moduł OO % [kg/cm ²]
0	170,4	423,3	77,8
ZS 2,5	169,7	412,3	77,7
ZS 5	167,7	403,0	75,2
ZS 10	139,2	345,0	74,1
ZS 20	122,8	300,0	75,9
ZS 40	65,5	223,3	52,1
ZS _{0,22} 2,5	165,4	423,3	72,5
ZS _{0,22} 5	161,2	405,0	73,7
ZS _{0,22} 10	146,3	345,0	73,6
ZS _{0,22} 20	129,4	321,6	73,9
ZS _{0,22} 40	46,9	196,9	38,0

Zgodnie z większością danych literaturowych, przy dodawaniu coraz większych ilości kredy, następuje stopniowe obniżanie wszystkich badanych właściwości wytrzymałościowych. Zasadnicze różnice pomiędzy kredą niepowlekaną oraz powlekaną można zauważyć

tylko przy badaniu maksymalnie napełnionych plastyfikatorów. W układach tych występują minimalne odległości pomiędzy poszczególnymi ziarnami kredy i maksymalna ilość defektów związanych z wprowadzeniem napełniacza /aglomeraty kredy, pęcherze i inne/.

Dodatkowo na obniżenie badanych właściwości wpływa zmniejszenie energii powierzchniowej kredy, spowodowane powlekaniami kredy stearyną.

Wyniki wytrzymałości na rozciąganie i wytrzymałości adhezyjnej /rys.34./ zmiękczonego PCW ze strącaną kredą są wyższe niż z kredą naturalną.



Rys.34. Wytrzymałość na rozciąganie i wytrzymałość adhezyjna zmiękczonego PCW z 40 % objętościowymi kredą o różnym stopniu chemisorpcyjnego nasycenia stearyną / α / powierzchni

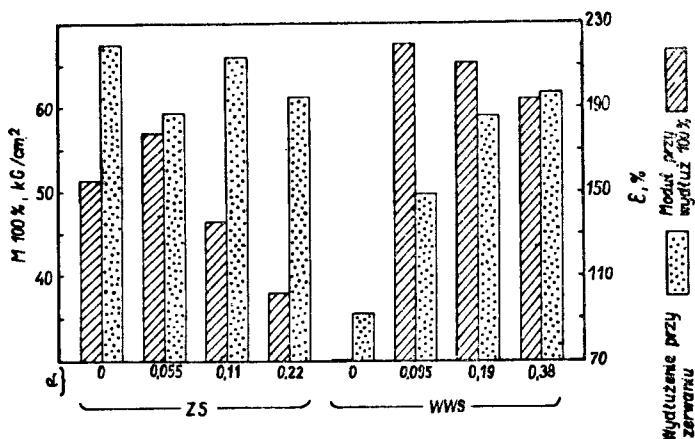
Składa się na to kilka przyczyn, a mianowicie większe oddziaływanie powierzchni kredy na matrycę polimerową, duży udział adhezji mechanicznej oraz mniejsza zawartość aglomeratów kredy powodujących osłabienie właściwości mechanicznych [191,250].

Wytrzymałość na rozciąganie plastyfikatorów z obu badanymi kredami posiada maksimum, które w naturalnej kredzie występuje przy 0,055 stopniu nasycenia powierzchni stearyną, a w strącanej przy stopniu nasycenia równym 0,095. Maksima te pokrywają się z maksimumami adsorpcji PCW z roztworu zmiekczacza na kredach powle-

kanych /rozd.4.2./. Powyższy wzrost wytrzymałości na rozciąganie zmiękzonego PCW napełnionego kredą z częściowo wysyconymi centrami aktywnymi, można wytłumaczyć zwiększonym oddziaływaniem na matrycę polimerową.

Bardzo ciekawym zjawiskiem są różnice w wytrzymałościach adhezyjnych i wytrzymałościach na rozciąganie plastyfikatów z obu kredami. Przy stosowaniu naturalnej kredy, wytrzymałości adhezyjne są zdecydowanie niższe od wytrzymałości na rozciąganie, niezależnie od stopnia nasycenia powierzchni stearyną. Natomiast stosując strącaną kredę obserwuje się zupełnie odwrotne zjawisko, tzn. wytrzymałości adhezyjne są wyższe od wytrzymałości na rozciąganie. Przyczyny tego mogą być dwójakiego rodzaju. Pierwsza z nich to większe oddziaływanie strącanej kredy na ruchliwość segmentów PCW, natomiast druga to wyższy udział adhezji mechanicznej na powierzchni strącanej kredy, niż na naturalnej. Adhezja mechaniczna spowodowana „zakotwiczeniem” łańcuchów polimeru w porach wpływa na znaczne utrudnienie w odrywaniu się matrycy polimerowej od powierzchni kred.

Rys.35. przedstawia wielkości modułu 100 % i wydłużenia przy zerwaniu zmiękzonego PCW napełnionego badanymi kredami.



Rys.35. Moduł przy 100 % wydłużeniu i wydłużenie przy zerwaniu zmiękzonego PCW z 40 % objętościowymi kred o różnym stopniu chemisorpcyjnego nasycenia stearyną / α / powierzchni

Wzrost modułu 100 % próbki z zastosowaniem naturalnej kredy o stopniu chemisorpcyjnego nasycenia stearyną powierzchnią równym 0,055 świadczy również o większym oddziaływaniu powierzchni kredy na ruchliwość segmentów zmiękczzonego poli/chlorku winylu/ i większym usztywnieniu układu. Pociąga to za sobą zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu. Przypuszczalnie podobnie jest z dodatkami powlekanych strącanych kred, ale ze względu na niemożliwość pomiaru modułu 100 % próbki z niepowlekaną kredą, porównanie takie jest utrudnione.

Wpływ zmiennej ilości PCW, zmiękczacza i badanych kred na kształtowanie się wytrzymałości na rozciąganie pokazują linie równych wartości na rys.36. i 37. Wynika z nich znany fakt, że największy wpływ na wzrost wytrzymałości na rozciąganie ma zawartość PCW, natomiast dodawanie zmiękczacza powoduje zmniejszenie tej wytrzymałości. Obecność kred wpływa na niewielkie obniżenie wytrzymałości na rozciąganie, z tym że z badanych polskich kred najmniej obniżają tę wytrzymałość $WWS_{0,095}$ i $ZS_{0,055}$. Stosowanie importowanej kredy CMYA-EXH1 nie wpływa na obniżenie wytrzymałości na rozciąganie.

Na podstawie powyższych badań można stwierdzić ścisłą zależność pomiędzy parametrami wytrzymałościowymi zmiękczzonego poli/chlorku winylu/ a wielkością oddziaływania kred na ruchliwość segmentów zmiękczzonego PCW.

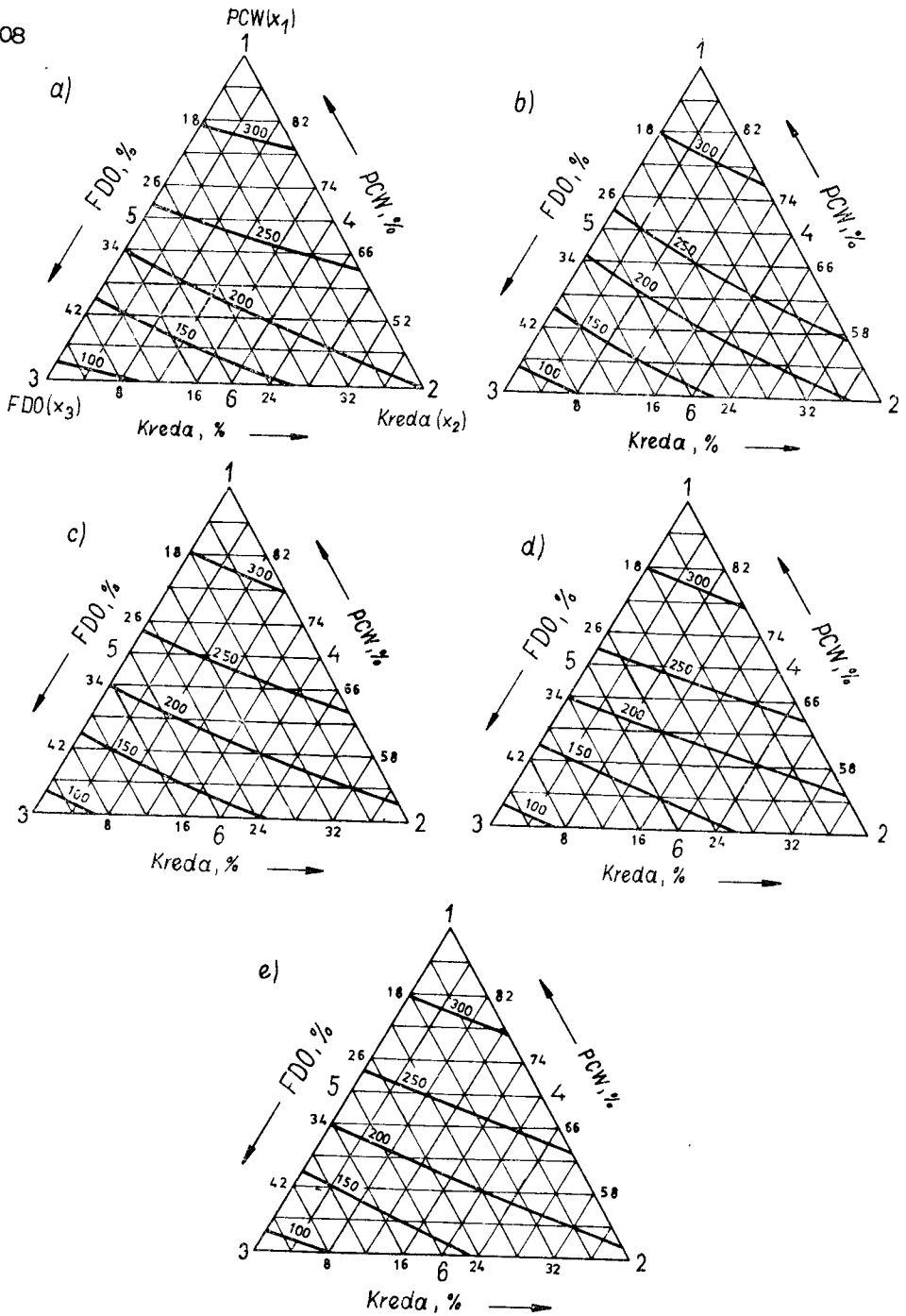
4.8. WIELKOŚĆ ODDZIAŁYWANIA MIĘDZY KREDAMI A PCW

Wielkość wzajemnego oddziaływania kred z poli/chlorkiem winylu/ można zbadać za pomocą ekstrakcji zmiękczacza benzyną. Wyniki tego badania są zilustrowane na rys.38.

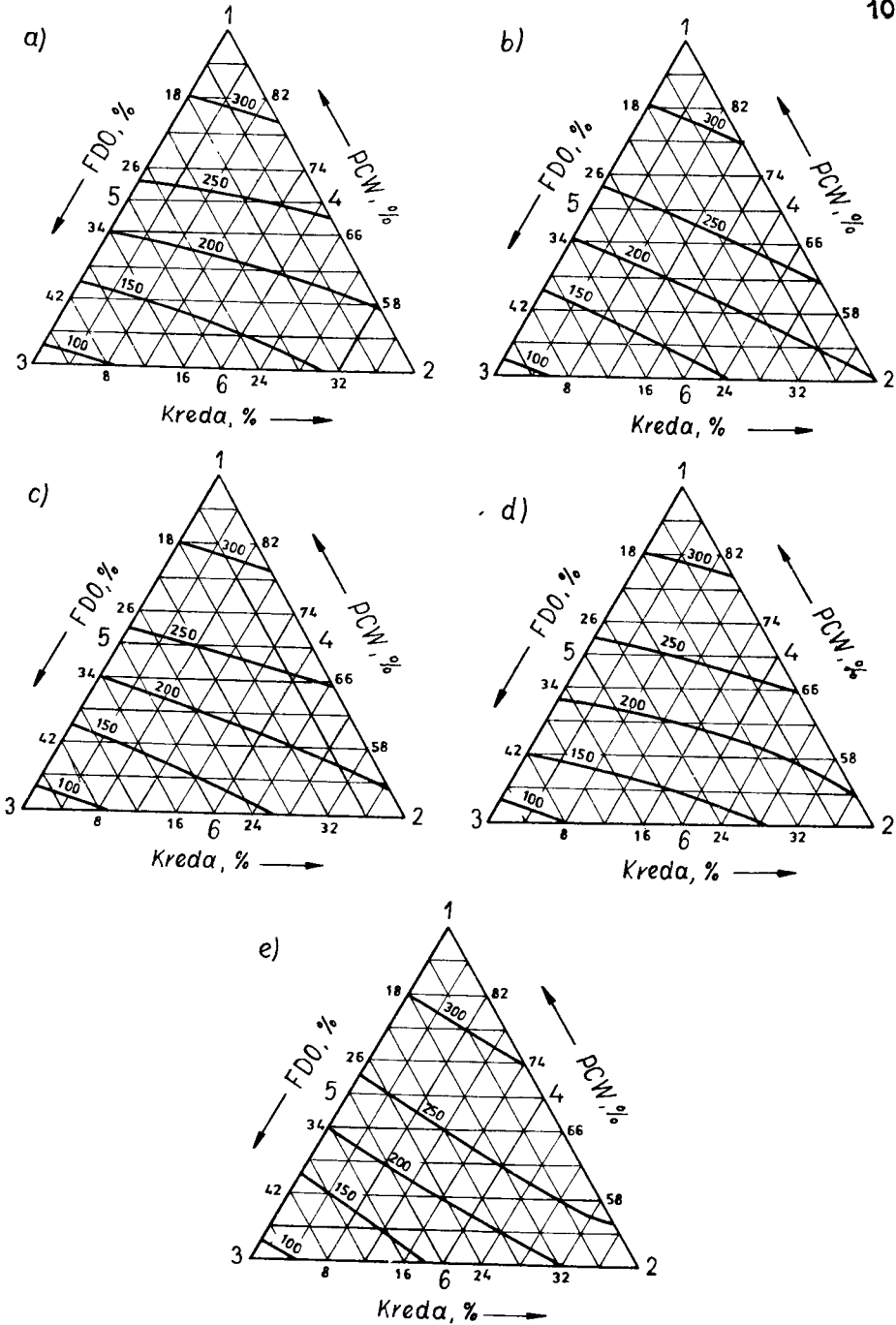
Z otrzymanych krzywych można wyciągnąć wniosek, że naturalna kreda ZS wykazuje mniejsze oddziaływanie z polimerem w porównaniu do strącanej kredy, ponieważ wpływa ona na większą ekstrakcję zmiękczacza z poddanych badaniom próbek.

Występujące na krzywych minimum ekstrakcji zmiękczacza dla $WWS_{0,095}$ i $ZS_{0,055}$ o powierzchniach z częściowo nasycenymi centrami aktywnymi, wskazuje na zwiększone oddziaływanie tych kred na zmiękczony PCW.

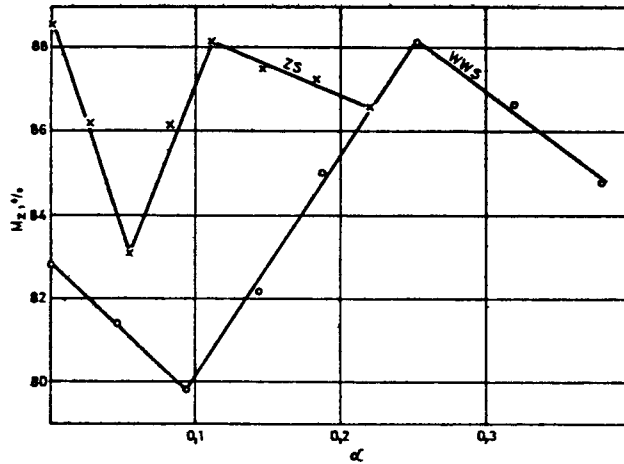
Otrzymane wyniki badań są zgodne z innymi badaniami napełnionego zmiękczzonego poli/chlorku winylu/.



Rys.36. Linie równych wartości wytrzymałości na rozciąganie
 plastyfikatorów z udziałem strąconej kredy
 a/ WWS, b/ WWS_{0,095}, c/ WWS_{0,19}, d/ WWS_{0,38}, e/ WWA



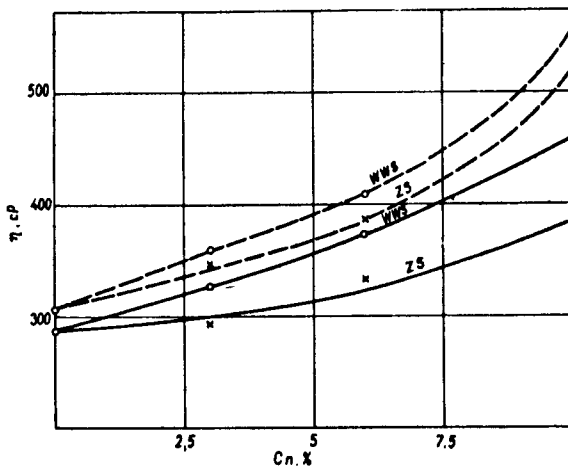
Rys.37. Linie równych wartości wytrzymałości na rozciąganie plastyfikatów z udziałem naturalnej kredy
 a/ ZS, b/ ZS_{0,055}, c/ ZS_{0,11}, d/ ZS_{0,22}, e/ OMYA-EXH1



Rys.38. Ekstrakcja zmiękczacza benzyną /Mz/ w zależności od stopnia chemisorpcyjnego nasycenia stearyną / α / powierzchni stosowanych kred

4.9. WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE PAST

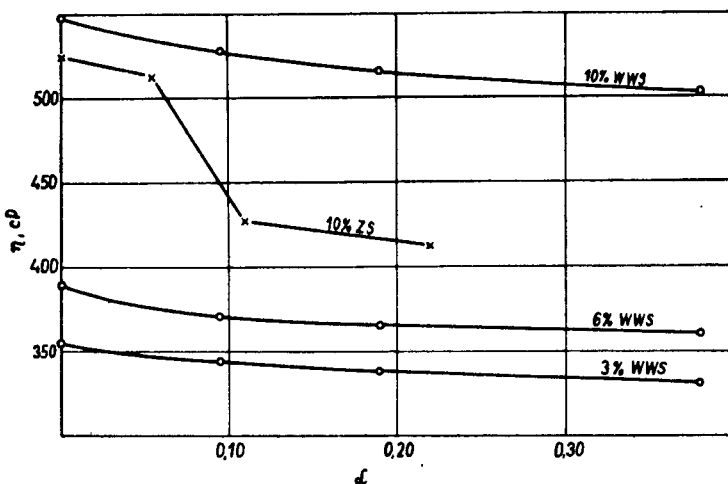
Wpływ różnych zawartości strącanej oraz naturalnej kredy na lepkości past PCW po 1 godz. i po 24 godz. od czasu ich sporządzenia ilustruje rys.39.



Rys.39. Zależność lepkości pasty PCW od zawartości niepowleka-nych kred WWS i ZS /— po 1 godz.,--- po 24 godz./

Z rysunku wynika, że w miarę dodawania coraz większej ilości napełniacza, lepkość past wzrasta z dużą tendencją zwyżkową, co wyklucza możliwość stosowania kred w większych ilościach. Z przebiegu krzywych wynika, że ze wzrostem zawartości kredy WWS i ZS bardziej zwiększa się lepkość po 24 godz., niż po 1 godz. od chwili sporządzenia past. Sam wzrost lepkości w czasie spowodowany jest stopniowo postępującym procesem wnikania zmiękczacza w ziarna polimeru i ewentualnie napełniacza. Zwiększenie lepkości pasty PCW następuje w miarę wzrostu ilości stosowanej kredy oraz wielkości jej liczby ftalanowej. Stwierdzono, że WWS o większej liczbie ftalanowej wpływa na otrzymanie bardziej gęstych past, aniżeli ZS.

Wpływ powlekania kred stearyną na lepkość napełnionych past PCW po dobie przechowywania, pokazany jest na rys.40.

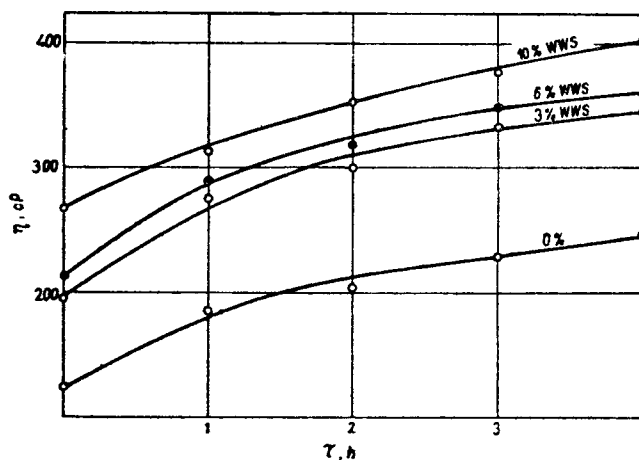


Rys.40. Zależność lepkości napełnionych past PCW po 24 godz. od wielkości stopnia chemisorpcyjnego nasycenia stearyną α / powierzchni stosowanych kred

Powlekanie kred stearyną powoduje obniżenie lepkości napełnionych past PCW, zwłaszcza przy minimalnych ilościach użytej stearyny. W strącanej kredzie wzrost chemisorpcyjnego stopnia nasycenia stearyną powierzchni obniża nieznacznie lepkość. Podobnie jak z kredami niepowlekanymi, wzrost ilości stosowanych do past powlekaných kred wpływa na dość znaczne zwiększanie lepkości.

Inny jest przebieg krzywej zależności lepkości od stopnia chemisorpcyjnego nasycenia stearyną powierzchni naturalnej kredy ZS. Przy zwiększeniu stopnia nasycenia z 0,055 do 0,11 następuje gwałtowne obniżenie lepkości, które przy dalszym zwiększaniu stopnia nasycenia wykazuje tendencję do ustabilizowania się.

Badana w temperaturze 45°C lepkość napełnionych past PCW zwiększa się w miarę upływu czasu /rys.41. - 44./.

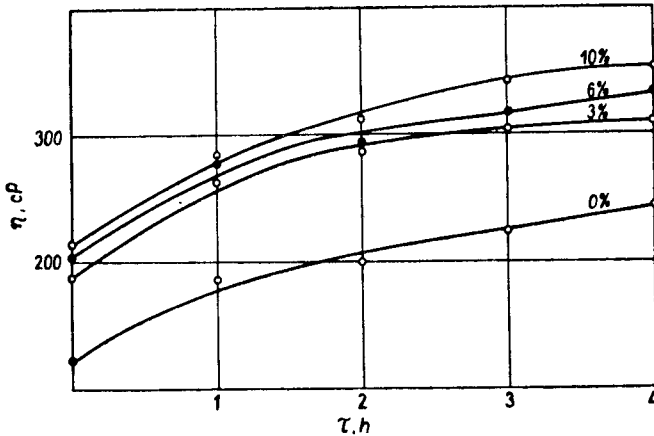


Rys.41. Przebieg starzenia past z różną zawartością WWS

Jest to wynikiem tzw. przyspieszonego starzenia past PCW. Wzrost lepkości w stosunkowo niedługim czasie /4 godz./ spowodowany jest podwyższoną temperaturą, dzięki czemu proces solwatacji ziaren PCW przez zmiękcacz, a następnie ich pęcznienie i związane z tym zagęszczanie pasty zachodzi szybciej niż w temperaturze otoczenia. Wzrost lepkości past w czasie obserwuje się w przypadku wszystkich sporządzonych past. Różnica polega jedynie na szybkości wzrostu lepkości.

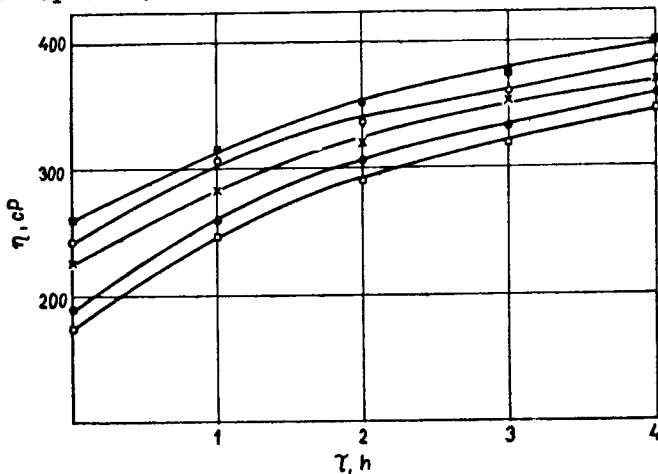
Przyspieszone starzenie past z różną zawartością WWS przedstawia rys.41. Obserwuje się początkowo większy wzrost lepkości zachodzący w ciągu jednej godziny. Następnie zwiększanie się lepkości jest mniejsze, niezależnie od ilości stosowanej w badaniach kredy.

Podobny przebieg lepkości występuje przy zastosowaniu różnych ilości kredy ZS /rys.42./, z tym że różnice lepkości są tu nieco mniejsze.

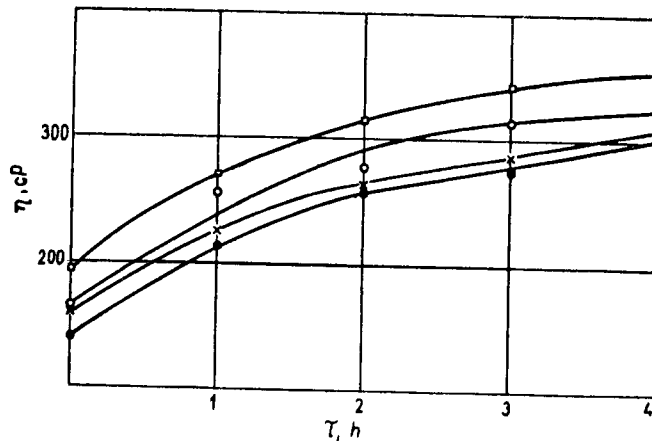


Rys.42. Przebieg starzenia past z różną zawartością ZS

Również przebieg starzenia past z 10 % zawartością powlekanej naturalnej strącanej kredy /rys.43./ oraz powlekanej naturalnej strącanej kredy /rys.44./ jest podobny. W obu przypadkach pasty z kredami o maksymalnej ilości stosowanej do powlekania stearyny posiadają nieco zwyżoną lepkość. Jest to niezgodne w stosunku do tendencji obniżania lepkości przy stosowaniu do powlekania wzrastających ilości stearyny. Wynika to z pewnego nadmiaru stearyny, która jak wykazały badania sama również wpływa na pewne zwiększenie lepkości.



Rys.43. Przebieg starzenia past z 10 % zawartością powlekanej strącanej kredy, ■ - WWS, ○ - WWS_{0,095}, × - WWS_{0,19}, □ - WWS_{0,38}, ● - WWS powlekany 1,8 % stearyny



Rys.44. Przebieg starzenia past z 10 % zawartością powlekaną kredy naturalnej, □ - ZS, o - ZS_{0,055}, • - ZS_{0,11}, x - ZS_{0,22}

Wyniki badania sedymentacji past polichlorowinylowych przedstawione są w tabelicy 25. Stosunek sedymentacji jest większy dla past z napełniaczami, przy czym naturalna kreda ZS powoduje większą sedymentację niż strącana kreda WWS.

Tabelica 25

Sedymentacja badanych kred w pastach PCW

Rodzaj kredy	Ilość [% obj.]	Stosunek sedymentacji
bez napełniacza		1,012
WWS	2,5	1,045
WWS	5	1,040
WWS	10	1,034
ZS	10	1,280
ZS _{0,055}	10	1,210
ZS _{0,11}	10	1,199
ZS _{0,22}	10	1,192

Ze wzrostem zawartości kredy maleje nieco stosunek sedymentacji. Spowodowane jest to zakłóconym opadaniem cząstek. W bardziej stężonych zawiesinach istnieje większe prawdopodobieństwo wzajemnego zderzenia się ziaren, w wyniku czego następuje zmiana kierunku ruchu cząstek stałych w zawieszynie. To pociąga za sobą zmniejszenie prędkości wypadkowej i mniejszą skłonność do sedymentacji.

Z danych w tablicy wynika również, że powlekana stearyną kre-
da sedymentuje w mniejszym stopniu niż niepowlekana kre-
da. Z tego względu do past PCW lepiej jest stosować powlekane kredy. Przemawiają za tym również mniejsze lepkości past [291].

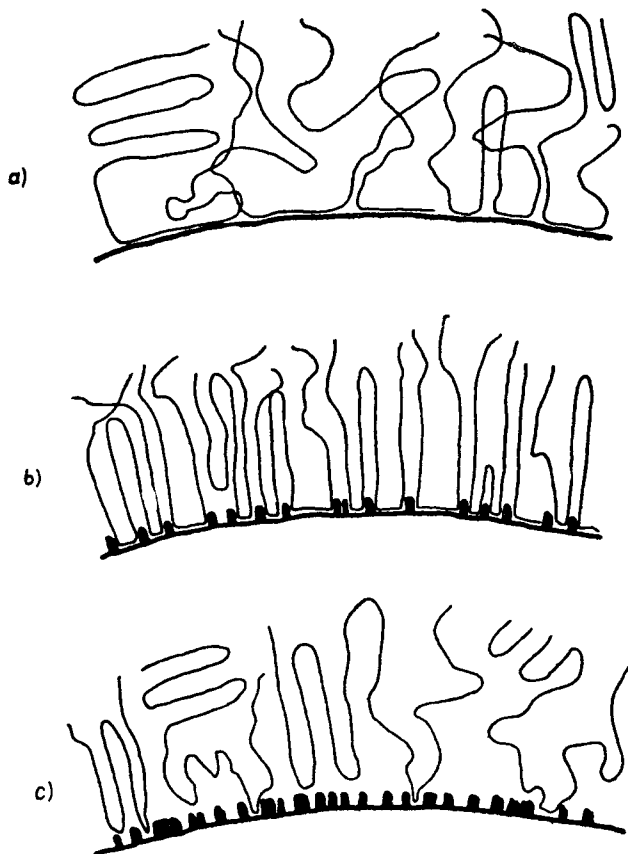
5. P R O P O Z Y C J E M E C H A N I Z M U
 O D D Z I A Ł Y W A N I A N A P E Ł N I A C Z Y
 N A Z M I Ę K C Z O N Y P O L I / C H L O R E K
 W I N Y L U /

Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe kredy WWS_{0,095} w 1%-ym roztworze PCW we ftalanie dwubutyłowym /rys.27 w rozdziale 4.2./ wskazywały na istnienie koagulacyjnej siatki cząstek napełniacza. Jednakże przeprowadzone obszerne badania plastyfikatorów napełnionych kredami o różnym stopniu chemisorpcyjnego wysycenia stearyną powierzchni, nie potwierdziły występowania koagulacyjnej struktury połączonych ze sobą cząstek napełniacza.

Istnieje wiele teorii konformacji łańcuchów polimerów zaadsorbowanych na powierzchniach ciał stałych, jednakże zostały one opracowane na podstawie badań adsorpcji polimerów z rozcieńczonych roztworów [100,101]. Nie są one przydatne dla wyjaśnienia zaobserwowanych różnic w oddziaływaniu na PCW kred o różnym stopniu wysycenia centrów aktywnych występujących na ich powierzchni.

Spowodowało to konieczność opracowania modelu charakteru oddziaływania powierzchni tych kred na warstwę przejściową matrycy polimerowej.

Proponowany model oddziaływania przedstawiono na rys.45. W trakcie prowadzonych badań, np. gęstości matrycy polimerowej napełnionego zmiekkzonego PCW, zauważono różnice w oddziaływaniu na matrycę polimerową poszczególnych kred o zmiennym stopniu chemisorpcyjnego wysycenia stearyną powierzchni. Prowadzi to do wniosku, że wielkość oddziaływania między centrami aktywnymi występującymi na powierzchni kred a dipolami poli/chlorku winylu/jest większa od oddziaływania międzycząsteczkowego w polimerze. W przypadku niepowlekaney kredy o wysokiej energii powierzchniowej /rys.45. a/ prowadzi to do rozwijania się łańcuchów PCW na powierzchni kredy do momentu natrafienia na inny rozwijający się łańcuch. W związku z tym występują silne siły adhezyjne między powierzchnią kredy a stykającymi się z nią segmentami łańcuchów PCW. Pozostałe segmenty łańcucha są poplątane z innymi łańcuchami.



Rys.45. Przypuszczalna konformacja fragmentów łańcuchów PCW na powierzchni kred, a - niepowlekanych, b - z częściowo wysyconymi centrami aktywnymi, c - z większością wysyconych centrów aktywnych

mi PCW tworząc strukturę spaghetti, względnie strukturę nadcząsteczkową, najprawdopodobniej w postaci globułów. Jednakże w tym wypadku, ilość cząsteczek PCW bezpośrednio związanych z powierzchnią kredy jest stosunkowo niewielka i upakowanie polimeru w warstwie przejściowej jest nieduże, a nawet mniejsze niż w nie-napełnionym polimerze.

Przy chemisorpcyjnym nasyceniu stearyną jedynie części centrów aktywnych występujących na powierzchni kredy /rys.45.b/ ulega

zmianie ułożenie łańcuchów PCW w jej pobliżu.

Rozwijające się segmenty łańcucha PCW natrafiają na przeszkody w postaci ułożonych prostopadle do powierzchni łańcuchów alifatycznych, pozostałych po kwasach tłuszczowych stearyny. W związku z tym, rozwijanie łańcucha zostaje zahamowane, a pozostała część łańcucha zostaje skierowana w głąb matrycy polimerowej. Powoduje to pewne zorientowanie segmentów łańcuchów PCW w pobliżu powierzchni kredy i większe upakowanie w warstwie przejściowej. Ilość cząsteczek PCW bezpośrednio związanych z powierzchnią kredy jest największa.

W przypadku, gdy większość centrów aktywnych na powierzchni kredy jest wysyconych stearyną /rys.45.c/, a niepowleczonej powierzchni posiada nieliczne centra aktywne, oddziaływanie powierzchni kredy na segmenty łańcuchów PCW jest stosunkowo nieduże. Segmenty łańcuchów polimeru stykają się z niepowlekaną i powlekaną powierzchnią kredy jedynie punktowo. W związku z tym, łańcuchy PCW wykazują nieduży stopień upakowania i występują w postaci typowej dla polimerów bezpostaciowych.

6. P O D S U M O W A N I E I W N I O S K I

Zmiękczonej poli/chlorek winylu/ należy do polimerów przetwarzanych w Polsce w największych ilościach. Przy jego przetworzeniu stosuje się duże ilości napełniaczy, głównie węglanu wapniowego.

Na temat napełniania zmiękczonego PCW istnieją jedynie fragmentaryczne prace i to przeważnie o charakterze technologicznym. Z tego względu, tak duże znaczenie ma poznanie mechanizmu oddziaływania napełniaczy w zmiękczonej PCW. Badania tego mechanizmu utrudnia coraz szerzej wprowadzana modyfikacja powierzchni napełniaczy.

Przeprowadzone badania obejmują niemodyfikowane i modyfikowane węglany wapniowe oraz napełniony zmiękczonej poli/chlorek winylu/. Stosowano różne metody badań, z których tylko niektóre ujęte są w odpowiednich normach przedmiotowych.

Z analizy chemicznej wynika, że wprowadzicie kreda WWS ma nieco większą zawartość węglanu wapniowego od naturalnej kredy ZS, ale obecność zanieczyszczeń /związki żelaza i magnezu oraz siarczany/ jest podobna. Przeszło czterokrotnie więcej w kredzie ZS jest substancji nierozpuszczalnych w 15 % HCl, które są związkami krzemu. Na zawartość związków krzemu /kwarcu/ jedynie w kredzie ZS wskazują również badania rentgenograficzne.

Przy badaniu zawartości pierwiastków zwiększających aktywność powierzchni kred stwierdzono małą ich ilość, jednakże nieco więcej jest sodu i potasu w kredzie WWS.

Większą aktywność powierzchni strącanego węglanu wapniowego w porównaniu do naturalnej kredy można więc wytłumaczyć nieco większą zawartością sodu i potasu oraz niewielką ilością defektów siatki krystalicznej, spowodowaną obecnością związków krzemu. Ponadto istotnym czynnikiem wpływającym na mniejszą aktywność naturalnej kredy jest jej wiek /około 150 mln lat/, gdyż z upływem czasu aktywność minerałów maleje. Większa aktywność kredy WWS występuje pomimo mniejszej powierzchni tej kredy, którą oznaczano metodą BET.

W związku z dużym znaczeniem aktywności napełniaczy w napeł-

nionych polimerach nasuwa się wniosek o konieczności wprowadzenia odpowiedniego badania aktywności do norm.

Zdjęcia wykonane na mikroskopie skanningowym pozwalają stwierdzić, że rozmiary kred WWS i ZS są podobne, jednakże WWS posiada ziarna bardziej równomierne i wydłużone. Modyfikowana kreda ZS jest podobna do importowanej kredy OMYA-EXH1. Ziarna kred tworzą luźno związane powietrzne flokulaty, które pod wpływem zmiekczacza lub działania sił ścinających rozpadają się na ziarna pierwotne. W plastyfikacie PCW pozostają jednak trwałe aglomeraty kred, które są przyczyną powstawania wyprysków na wyrobach, zapychania się sit wytłaczarek oraz są jedną z przyczyn tworzenia się pęcherzy w wyrobach. Kreda ZS posiada ponad dwudziestokrotnie większą ilość aglomeratów i dużych ziaren niż kreda WWS.

Pewne różnice stopnia rozdrobnienia między kredami stwierdzono za pomocą metody Andreasena. Porównanie uzyskanych wyników z badaniami zawartości dużych ziaren w plastyfikatach PCW wskazuje, że duże siły ścinające, występujące w przetwórstwie polimerów, powodują dalsze rozdrabnianie kred. Wyniki otrzymane metodą analizy granulometrycznej Andreasena nie znajdują potwierdzenia w układach rzeczywistych.

Większa gęstość rzeczywista kredy ZS również wskazuje na większy stopień uporządkowania naturalnej kredy, a tym samym na mniejszą jej aktywność. Konsekwencją tego jest mniejsza mikroporowatość naturalnej kredy. Modyfikacja powierzchni kred stearyną wpływa na nieznaczne zmniejszenie gęstości oraz na duże zmniejszenie mikroporowatości.

Literatura technologiczna podaje, że napełniacze zmiekczonego PCW powinny wykazywać jak najmniejszą chłonność zmiekczacza. Przeprowadzone badania liczby ftalanowej umożliwiają stwierdzenie, że chłonność zmiekczacza ulega znacznemu obniżeniu dzięki zastosowaniu suchego sposobu modyfikacji powierzchni kred. Produkowana na skalę przemysłową kreda WWA posiada dużą liczbę ftalanową. Badanie ciężaru nasypowego i autohezji kred pozwala wyjaśnić zjawisko zmniejszania chłonności zmiekczacza na skutek modyfikacji powierzchni kred.

Niektóre źródła podają [16,292], że poprawa zwilżalności kred substancjami organicznymi następuje dzięki zmianie charakteru ich powierzchni z hydrofilowej na hydrofobową. Przeprowadzone badania dowiodły, że w miarę hydrofobizacji powierzchni kred następuje zmniejszanie ich zwilżalności.

Badając hydrofobowość kred stwierdzono, że metoda stosowana przez krajowego producenta kredy powlekaney WWA nie daje informacji o niezwilżalności ziaren pierwotnych kredy. Należałoby w normie zastąpić ją metodą pomiaru kąta zwilżania tabletek kred.

Większa aktywność kredy WWS wpływa na większą chemisorpcję stearyny na jej powierzchni w porównaniu do kredy ZS. Stwierdzono również, że ilość stearyny związanej nie zależy od temperatury wygrzewania mieszanin i że chemisorpcja przebiega także przy suchym sposobie powlekania kred.

Adsorpcja PCW z roztworu zmiękczacza nie zmniejsza się wraz ze wzrostem stopnia chemisorpcyjnego nasycenia stearyną powierzchni kred. Przy częściowym nasyceniu stearyną występują wyraźnie zaznaczone maksima zarówno na strącanej jak i naturalnej kredzie. Wskazuje to na występowanie innego mechanizmu oddziaływania powierzchni kred z częściowo nasyconymi centrami aktywnymi, niż powierzchni kred niemodyfikowanych względnie z większością nasyconych stearyną centrów aktywnych, na których wielkość adsorpcji jest podobna. Przeprowadzone badania wykazały, że większa adsorpcja PCW następuje na kredzie WWS.

Dodatek kredy do zmiękczonego PCW wpływa na zmiany gęstości matrycy polimerowej, które są większe z kredą WWS, niezależnie od stopnia modyfikacji powierzchni. Kredy niepowlekaney oraz kredy z większością centrów aktywnych nasyconych stearyną powodują zmniejszenie gęstości matrycy polimerowej, co jest zgodne z danymi literaturowymi. Jedynie kredy z częściowo nasyconymi centrami aktywnymi powodują zwiększenie gęstości matrycy polimerowej. Wskazuje to na większy stopień upakowania segmentów łańcuchów polimeru w pobliżu powierzchni.

Właściwości przetwórcze mieszanek zmiękczonego PCW z dodatkiem kredy ZS są zbliżone do mieszanek nienapełnionych. Natomiast dodatek kredy WWS powoduje dość znaczne pogorszenie właściwości przetwórczych, co stwarza niebezpieczeństwo niecałkowitego odgazowania mieszanki w maszynach przetwórczych i powstawania pęcherzy w wyrobach. W obydwu przypadkach przy stosowaniu kred z częściowo nasyconymi centrami aktywnymi, następuje pewne zwiększenie czasu i oporów uplastyczniania.

Zwiększenie ilości kredy oraz PCW wpływa podobnie na podwyższenie temperatury zeszklenia. W związku z tym, w plastyfikatach PCW można zastępować polimer podobną ilością kredy bez zasadniczej zmiany T_g . Dla badanych kred, niezależnie od ilości podsta-

wowych składników, zaobserwowano podwyższenie Tg przy częściowym nasyceniu centrów aktywnych.

Zwiększenie sztywności układów przy częściowym nasyceniu steryną centrów aktywnych kred zaobserwowano również przy badaniu modułu 100 %, wydłużenia przy zerwaniu oraz wytrzymałości na rozciąganie. Badanie oddziaływania między kredami a PCW metodą ekstrakcji zmiękczacza benzyną potwierdziło również te zależności.

Oprócz wytrzymałości na rozciąganie badano również wytrzymałość adhezyjną, wskazującą moment odrywania się matrycy polimerowej od powierzchni ziaren napełniacza. Przy stosowaniu naturalnej kredy wytrzymałości adhezyjne są niższe od wytrzymałości na rozciąganie, natomiast przy stosowaniu kredy WWS jest odwrotnie. Można więc wyciągnąć wniosek, że większa aktywność powierzchni WWS wpływa na większą wytrzymałość adhezyjną, która z kolei wpływa na zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie napełnionego zmiękczonego PCW.

Nie zauważono zwiększonego oddziaływania kred z częściowo nasycenymi centrami aktywnymi w badaniach właściwości reologicznych past PCW. Biorąc pod uwagę, że w pastach polimer znajduje się w postaci stosunkowo dużych ziaren zawieszonych w zmiękczaczu, brak oddziaływania powierzchni kred staje się zrozumiały.

Przeprowadzone w niniejszej pracy badania pozwoliły na opracowanie modelu, który wyjaśnia charakter oddziaływania między poli/chlorkiem winylu/ a kredą, w zależności od jej rodzaju i stopnia modyfikacji powierzchni. Wykorzystując uzyskane informacje można regulować właściwości przetwórcze oraz wytrzymałościowe napełnionego zmiękczonego PCW.

W celu uzyskania wyższych właściwości wytrzymałościowych zmiękczonego PCW, należy stosować kredy z częściowo wysyconymi centrami aktywnymi. Przy produkcji wyrobów, w których ważne jest zachowanie dużej elastyczności, powinno stosować się kredę pochodzenia naturalnego z większością wysyconych centrów aktywnych.

Wyjaśnienie szeregu zjawisk zachodzących w przetwórstwie napełnionego zmiękczonego poli/chlorku winylu/ pozwoliło opracować nowy, wdrażany obecnie do produkcji przemysłowej, sposób modyfikacji powierzchni kred, dzięki któremu można produkować wyroby o dobrej jakości na bazie krajowych kred, eliminując import modyfikowanej kredy naturalnej ze strefy dolarowej [293].

Przeprowadzone w niniejszej pracy badania należałoby w dalszym ciągu kontynuować, rozszerzając je na inne modyfikowane na-

pełniacze w zmiekkczonym PCW, badając oddziaływanie napełniaczy w innych polimerach, względnie stosując napełniacze z regulowanym rodzajem i ilością obcych domieszek zmieniających ich właściwości.

W zakończeniu pracy pragnę gorąco podziękować prof.dr A.Ulińskiej, prof.dr inż.J.Grzymkowi, doc.dr hab.inż.J.Pielichowskiemu oraz doc.dr M.Sierockiej za cenne rady i wskazówki udzielone w końcowym etapie pracy. Ponadto pragnę złożyć najserdeczniejsze podziękowanie prof.dr inż.J.Grzymkowi za pomoc w przeprowadzeniu badań rentgenograficznych i derywatograficznych, a wszystkim współpracownikom za pomoc w wykonywaniu innych pracochłonnych badań.

7. L I T E R A T U R A

1. Kittel H. : Defazet 1973, 27, 277
2. Lehl H. : Kautsch.Gum.Kunst. 1963, 16, 438
3. Orth E. : Gum. Asb. Kunst. 1969, 22, 301
4. Seymour R.B. : Chem.Ind.Develop. 1973, nr 7, 35
5. Czabon H.E. : Gum.Asb.Kunst. 1963, 16, 932
6. Heitz E. : Gum.Asb.Kunst. 1975, 28, 286
7. Leilich K. : Kunststoffe 1975, 65, 848
8. Reichherzer D. : Kunst. - Rundschau 1970, 17, 273
9. Łaskawski W. : Konferencja „Modyfikacja polimerów winylo-
wych”, Nr 3, Politechnika Wrocławska 1975, s.5
10. Taubman A.B. et al. : J.Polym.Sci. A-1, 1972, 10, 2085
11. Perloff J.W. : Rubber Age 1951, nr 10, 63
12. Bicz M., Szrednicki Cz. : Konferencja „Przemysł kredowy w
Polsce” tom 1, SITPMB, Kraków 1971, s.5
13. Kranz M., Woźniczok H., Danielczyk J., Djaczenko W. : Poli-
mery 1966, 11, 25
14. Bergandy W. : Konferencja „Przemysł kredowy w Polsce” tom 1,
SITPMB, Kraków 1971, s.176
15. Pilch B., Nowak B., Jaworski Z. : Cement - Wapno - Gips
1978, 45, 238
16. Żarczyński A., Dmowska A. : „Napełniacze mieszanek gumowych”,
WNT, Warszawa 1970
17. Morgulis M.L. : Stroit.Mater. 1970, nr 6, 13
18. Patent RFN 2 309 516
19. Patent bryt. 1 415 746
20. Patton T.C. : „Pigment Handbook”, Vol.1, John Wiley a. Sons.,
New York 1973
21. Grycza W. : Konferencja „Przemysł kredowy w Polsce” tom 2,
SITPMB, Kraków 1971, s.102
22. „Gmelins. Handbuch der Anorganischen Chemie. Calcium”
System - Nummer 28. SPRINGER - Verlag, Berlin
23. Kirk - Othmer : „Encyklopedia of Chemical Technology” tom 4,
John Wiley a.Sons, New York 1964, s.7
24. Praca zbiorowa : „Opracowanie metody powlekania kred Jani-

- kowskich Zakładów Sodowych", niepublikowane sprawozdanie, Akademia Techniczno-Rolnicza, Bydgoszcz 1978
25. Chojnacki J. : „Elementy krystalografii chemicznej” PWN, Warszawa 1971
 26. Cieszewski M. : Cement - Wapno - Gips 1955, 20, 25
 27. Azbé V.J. : Rock Prod. 1954, 57, 118
 28. Kubicz A., Kielski A. : Prace Komisji Ceramicznej PAN - Kraków, Ceramika 1976, nr 27, 8
 29. Barskij L.A. et al. w : „Intensyfikacija pererabotki mineralnovo syrja”, Nauka, Moskva 1975, s.22
 30. Derdacka - Grzymek A., Grzymek J. : Prace Komisji Ceramicznej PAN - Kraków, Ceramika 1978, nr 26, 47
 31. Derdacka - Grzymek A. : Prace Komisji Ceramicznej PAN - Kraków, Ceramika 1978, nr 29, 11
 32. Hannay N.B. : „Chemia ciała stałego”, PWN, Warszawa 1972
 33. Miller W.G. : Brit.Plastics 1969, 42, 99
 34. Ermilov P.I. : „Dispergирование pigmentov”, Chimija, Moskva 1971
 35. Gibson P.R.S. : Plastics 1966, 31, 1121
 36. Patent ZSRR 66 711
 37. Kumins C.A. : Ind.Eng.Chem. 1952, 44, 1844
 38. Stanew St. : Plast.Hmoty Kauč. 1970, 7, 327
 39. Patent ZSRR 356 246
 40. Patent RFN 1 592 825
 41. Patent franc. 2 110 775
 42. Taubman A.B., Blyskoš G.S., Janova L.P. : Lak.Mater. 1966 , nr 3, 10
 43. Taubman A.B., Yanova L.P., Blyskosh G.S. : J.Polym.Sci. A-1, 1971, 9, 27
 44. Blyskoš G.S. et al. : Lak.Mater. 1967, nr 4, 36
 45. Blyskoš G.S., Janova L.P., Taubman A.B. : Dokl. AN SSSR 1968, 178, 1109
 46. Thinius K., Hösselbarth B. : Plaste Kautsch. 1970, 17, 474
 47. Patent RFN 1 939 544
 48. Patent St.Zj. 1 946 052
 49. Patent bryt. 615 587
 50. Wilšanskij A. I. et al. : Stroit.Mater. 1973, nr 3, 13
 51. Patent ZSRR 324 218
 52. Patent polski 62 257
 53. Ślusarski L., Praca doktorska, Politechnika Łódzka 1962

54. Danielczyk J. : Praca doktorska, U.A.M. Poznań 1969
55. Bergandy W. : Praca doktorska, U.A.M. Poznań 1972
56. Krekeler K., Wiok G. : „Polyvinylchlorid" Teil 1, Carl Hanser Verlag, München 1963
57. Łaskawski W. : Przem.Chem. 1958, 37, 606
58. Welling M.S. : Plastics 1956, 21, 121
59. Fedoseeva E.G., Feldman R.I., Sokołov S.I. : Koll.Ž. 1961 , 23, 749
60. Chrulev M.W. : „Polivinilchlorid", Chimija, Moskva 1964
61. Štarkman B.P. : „Plastifikacija polivinilchlorida", Chimija, Moskva 1975
62. Praca zbiorowa : „Encyklopedija polimerov" tom 2, Sovetska - ja Encyklopedija, Moskva 1974
63. Aržakov S.A., Bakeev N.F., Kabanov V.A. : Vysokomol.Sojed. A 1973, 15, 1154
64. Leuchs O. : Kunststoffe 1960, 50, 227
65. Schildknecht C.E. : „Polimery winylowe", PWT, Warszawa 1956
66. Böckman O.Ch. : Brit.Plastics 1965, 38, 364
67. Bryk Ž.T., Ševlakov A.S., Pučkovskaja G.N. : Plast.Massy 1966, nr 8,9
68. Krozer S., Członkowska A. : Polimery 1962, 7, 410
69. Bier G., Kramer H. : Kunststoffe 1965, 46, 498
70. Praca zbiorowa : „Folie z polichloru winylu", WNT, Warszawa 1969
71. Kainer H. : „Polyvinylchlorid und Vinylchlorid - Mischpolymerisate", Springer Verlag, Berlin 1965
72. Kohman Ž., Raczyńska J., Tomaszewska I. : Polimery 1968, 13, 10
73. Minsker K.S., Fedoseeva G.T. : „Destrukcija i stabilizacija polivinilchlorida", Chimija, Moskva 1972
74. Nass L.I. : „Encyclopedia of PVC", Marcel Dekker, New York 1976
75. Kalińska D., Płochocka K. : „Zmiękczenie tworzyw sztucznych", WNT, Warszawa 1965
76. Park R.A. : SPE Techn.Papers 1962, 8, 14
77. Leuchs O. : Kunststoffe 1956, 46, 547
78. Kargin V.A., Kitajgorodskij A.I., Slonimskij G.L. : Koll.Ž. 1957, 19, 131
79. Kargin V.A., Bakeer N.F., Vergin Ch. : Dokl.AN SSSR 1958, 122, 97

80. Vysockaja Ž.P. et al. : Vysokomol. Sojed. A 1969, 11, 1523
81. Zajdes A.L. w : „Chimija i teoretičeskaja vysokomolekularnych soedinenij" tom 6, VINITI, Moskva 1975, s.73
82. Aiken W. et al. : J.Polym.Sci. 1947, 2, 178
83. Alfrey T. et al. : Ind.Eng.Chem. 1949, 41, 701
84. Abdel-Alim A.H., Hamielec A.E. : J.Appl.Polym.Sci. 1972, 16, 2269
85. Štarkman B.P. et al. : Vysokomol. Sojed. A 1971, 13, 1894
86. Štarkman B.P., Jacynina T.L., Balakirskaja V.L. : Vysokomol. Sojed. A 1970, 12, 149
87. Walter A.T. : J.Polym.Sci. 1957, 13, 217
88. Kargin V.A., Slonimskij G.L., Rogovina L.Ž. : Koll.Ž. 1957, 19, 142
89. Wurstlin F. : Kolloid Ž. 1949, 113, 18
90. Wake W.C. : „Fillers for plastics", Iliffe Books, Londyn 1971
91. Zimon A.D. : „Adgezija židkosti i smačivanie", Chimija, Moskva 1974
92. Parfitt G.D. : „Dispersion of powders in liquids", Elsevier Publishing Company Ltd., London 1969
93. Basiński A. : „Zarys fizykochemii koloidów", PWN, Warszawa 1957
94. Andrzejewski R., Gutowski W. : „Fizyczne własności pyłów" , Wyd. Śląsk, Katowice 1968
95. Profic J., Planeta B., Pilichowski B., Szmidtgal E. : „Środki powierzchniowo czynne", PWT, Warszawa 1959
96. Deverell - Smith R. : Polym.Age 1971, 2, 267
97. Bartell F.E., Osterhof H.J. : Ind.Eng.Chem. 1927, 19, 1277
98. Lipec M.E. : Zavod.Lab. 1945, 11, 426
99. Ležnev N.N., Jampolskij B.Ja., Groznova T.S. : Kauč. Rezina 1966, nr 4, 48
100. Lipatov Ju.S., Sergeeva L.M. : „Adsorbcija polimerov", Naukova Dumka, Kiev 1972
101. Lipatov Ju.S. : „Fiziko-chimija napolnennych polimerov", Naukova Dumka, Kiev 1967
102. Ferkel R., Ullman R. : J.Polym.Sci. 1961, 54, 127
103. Bogačeva E.K., et al. : Vysokomol. Sojed. A 1968, 10, 574
104. Éltekov Ju.A. w : „Poverchnostnye javlenija v polimerach" , Naukova Dumka, Kiev 1970, s.43
105. Kiselev A.V., Éltekov Ju.A., Bogačeva E.K. : Koll.Ž. 196. 26, 458

106. Kiselev A.V., Novikov V.N., Eltekov Ju.A. : Dokl. AN SSSR 1963, 149, 131
107. Berlin A.A., Basin V.E. : „Osnovy adhezii polimerov“, Chimi-ja, Moskva 1974
108. Volkenštejn F.F. w : „Élektronnye javlenija v adsorbeii i katalize na poluprovodnikach“, Mir, Moskva 1969, s.49
109. Kiselev V.F. ditto, s.159
110. Sonntag F., Jenkel J. : Kolloid.Ž. 1954, 135, 81
111. Zakordonskij V.P., Polonskij T.M. w : „Poverchnostnye javlenija v polimerach“, Naukova Dumka, Kiev 1970, s.58
112. Soltys M.H. et al. ditto, s.65
113. Lipatov Ju.S., Sergeeva L.M. : Koll.Ž. 1965, 27, 217
114. Lipatov Ju.S., Sergeeva L.M., Maksimova V.P. : Vysokomol . Sojed. 1960, 2, 1569
115. Felter R.E. : J.Polym.Soi. C 1971, 34, 227
116. Felter R.E. : J.Polym.Sci.Polym.Lett. Ed.1974, 12, 7
117. Tolstaja C.N. et al. : Lak.Mater. 1967, nr 6,8
118. Brand H., Schütte H. : Plaste Kautsch. 1975, 22, 355
119. Bogačeva E.K., Novikova V.N., Éltekov Ju.A. : Lak.Mater. 1965, nr 2, 18
120. Kiselev A.V., Lygin V.I., Solomonova I.N. : Koll.Ž. 1968, 30, 386
121. Hugue M., Fischman F., Goring D. : J.Phys.Chem. 1959, 63 , 766
122. Felter R.E., Moyer E.S., Ray Z.N. : J.Polym.Sci. B 1969, 7, 533
123. Stromberg R.R. : Kunststoffe 1965, 12, 12
124. Patat F., Schliebener C. : Makromol.Chem. 1961, 44-46, 643
125. Lipatov Ju.S. w : „Fizičeskaja chimija polimernyoh kompozicij“, Naukova Dumka, Kiev 1974, s.3
126. Zorll U. : Adhäsion 1974, nr 9, 262
127. Praca zbiorowa : „Énciklopedija polimerov“ tom 1, Sovetska-ja Énciklopedija, Moskva 1972
128. Anonim : Chem.Eng.News. 1963, 15, 67
129. Borisova F.K. et al. : Koll.Ž.1965, 27, 320
130. Koldunovič G.E., Epštéjn V.G., Čekanova A.A. : Kauč.Rezina 1970, nr 8, 19
131. Kalnin M.M., Karlivan V.P. : Vysokomol.Sojed. A 1968, 10 , 2395
132. Tejtelbaum B.Ja., Anašina N.P. : Usp.Chim. 1967, 35, 142

133. Šapovalova A.I., Vojuckij S.S., Pisarenko A.P. : Koll.Ž. 1956, 18, 485
134. Basin V.E., Avakjan N.P., Černobylskaja I.M. : Zavod.Lab. 1967, 33, 205
135. Botvinnik O.G., Klitenik G.S. : Kauč.Rezina 1968, nr 2, 28
136. Malinskij Ju.M., Prokopenko V.V., Kargin V.A. : Dokl. AN SSSR 1969, 189, 568
137. Niederstadt G. : Kunststoffe 1963, 53, 355
138. Moskvitin N.I., Futran M.F., Derjagin B.V. : Dokl. AN SSSR 1955, 105, 758
139. Belyj V.A., Egorenkov N.I. : Lak.Mater. 1969, nr 6, 49
140. Gerbert D. : Plaste Kautsch. 1970, 17, 753
141. Frejdin A.S., Panferov K.V. : Plast.Massy 1962, nr 10, 57
142. Basin V.E. : Kauč.Rezina 1957, nr 6, 36
143. Vojuckij S.S. et al. : Ž.Fiz.Chim. 1963, 37, 2027
144. Gromov V.K. et al. : Ž.Fiz.Chim. 1963, 37, 20
145. Gul V.E. et al. : Vysokomol.Sojed. 1962, 4, 294
146. Chromov M.K., Reznikovskij M.M., Lazareva K.N. : Kauč. Rezina 1962, nr 6, 27
147. Lukomskaja A.I., Granovskij M.B., Majzel V.L. : Zavod.Lab. 1969, 35, 505
148. Brown P.S. : J.Polym.Sci. C 1972, 10, 463
149. Phelan Ch.S. : J.Polym.Sci. C 1972, 10, 423
150. Malošyk Ju.C. et al. : Koll.Ž. 1972, 34, 937
151. Malošyk Ju.C. et al. : Plast.Massy 1973, nr 2, 52
152. Vojuckij S.S. et al. : Zavod.Lab. 1964, 30, 1222
153. Jagnjatinskaja S.M., Vojuckij S.S. : Kauč.Rezina 1971, 30, 19
154. Schwarzl F.R. : Kunst.-Rundschau 1971, 18, 49
155. Menges G. w : „Deformation and fracture of high polymers“, Plenum Press, New York 1973, s.211
156. Guzeev V.V. et al. : Vysokomol.Sojed. A 1975, 17, 408
157. Šrejner S.A., Zubov P.I. : Dokl. AN SSSR 1959, 124, 1102
158. Zubov P.I., Suchareva L.A. : Lak.Mater. 1964, nr 3, 28
159. Tolstaja S.N., Šabanova S.A. : „Primenenie poverchnostno-aktivnych veščestv v lakokrasočnoj promyšlennosti“, Chimija, Moskva 1976
160. Lipatov Yu.S. : Trans.J.Plastics Inst., 1966, 34, 83
161. Jampolskij B.Ja., Šu-cju U. : Koll.Ž. 1962, 24, 348
162. Dornet J.B. : Br.Polym.J. 1973, 5, 213

163. Kolbanovskaja A.S., Rebinder P.A., Lukjanova O.I. : Koll.Ž. 1950, 12, 208
164. Tolstaja S.N., Borodina V.N., Taubman A.B. : Koll.Ž. 1965 , 27, 446
165. Jachnin E.D., Taubman A.B. : Koll.Ž. 1964, 26, 126
166. Taubman A.B., Tolstaja S.N., Michajlova S.S. : Koll.Ž.1964, 26, 356
167. Reiner M. : „Reologija“, Nauka, Moskva 1965
168. Aleksandrova E.M., Sacharova M.G., Maksimov V.L. : Lak. Mater. 1967, nr 4, 58
169. Jachnin E.D. : Koll.Ž. 1972, 34, 289
170. Taubman A.B. et al. : Dokl.AN SSSR 1962, 142 , 407
171. Tolstaja S.N. et al. : Lak.Mater. 1969, nr 4, 26
172. Konstantinova V.V. et al. : Koll.Ž. 1963, 25, 555
173. Lukomskaja A.I. : Koll.Ž. 1961, 23, 428
174. Solomko V.P. : Mech.Polimerov 1970, nr 6, 1031
175. Kuznecov G.K., Irgen L.A. w : „Termodinamičeskie i strukturnye svojstva graničnych sloev polimerov“, Naukova Dumka, Kiev 1976, s.94
176. Solomko V.P. : Plaste Kautsch. 1975, 22, 858
177. Sagalaev G.V., Simonov-Emeljanov I.D. : Plast.Massy 1973, nr 2, 48
178. Sagalaev G.V., Simonov-Emeljanov I.D., Babakova L.N. : Plast.Massy 1974, nr 2, 51
179. Yim A., Chanal R.S., Pierre L.E.St. : J.Colloid Interface Sci. 1973, 43, 583
180. Kwei T.K. : J.Polym.Sci. A 1965, 3, 3229
181. Turusov R.A. et al. w : „Termodinamičeskie i strukturnye svojstva graničnych sloev polimerov“, Naukova Dumka, Kiev 1976, s.88
182. Solomko V.P. : Chim.Technol. 1973, nr 6, 7
183. Solomko V.P. : Plaste Kautsch. 1974, 21, 512
184. Solomko V.P. : ditto s.12
185. Solomko V.P. : Mech.Polimerov 1974, nr 2, 197
186. Lipatov Ju.S., Sifrin V.V., Fabulak F.G. : Vysokomol.Sojed A 1976, 18, 767
187. Lipatov Ju.S., Fabulak F.G., Šifrin V.V. : ditto s.763
188. Rafikov M.N. et al. : Vysokomol.Sojed. B 1975, 17, 557
189. Mc-Kee A.W. : SPE-J. 1962, 18, 186
190. Martin P.I.A. : British, Plast. 1965, 38, 95

191. Nielsen L.E. : „Mechanical Properties of Polymers and Composites" Vol.2, Marcel Dekker, New York 1974
192. Gul V.E. et al. : Plast.Massy 1972, nr 4, 30
193. Michajlova S.S. et al. : Vysokomol.Sojed. B 1968, 10, 524
194. Čalych A.E. et al. : Koll.Ž.1970, 32, 397
195. Guzeev V.V., Bort D.N., Peredereeva S.I. : Koll.Ž. 1971,33, 349
196. Savarenskij V.V. : Plast.Massy 1970, nr 7, 40
197. Lipatov Ju.S., Privalko V.P. : Vysokomol.Sojed. A 1972, 14, 1643
198. Voskresenskij V.A. et al. : Ž.Prikl.Chim. 1967, 40, 1877
199. Obrjadčikova K.N. et al. : Plast.Massy 1975, nr 7, 61
200. Venediktov M.V. et al. : Plast.Massy 1972, nr 5, 47
201. Lipatov Yu.S., Babich V.F., Rosovizky V.F. : J.Appl.Polym. Sci. 1974, 18, 1213
202. Gančeva T.S., Natov M.A. : Vysokomol.Sojed. A 1972, 14 , 2005
203. Kolupaev B.S., Demjanjuk B.P. : Plast.Massy 1974, nr 5, 43
204. Guzeev V.V. et al. : Vysokomol.Sojed. A 1971, 13, 958
205. Schubert W. : Plaste Kautsch. 1962, 9, 28
206. Amori L. : Mat.Plast. 1959, 25, 120
207. Guzeev V.V. et al. : Plast.Massy 1969, nr 2, 60
208. ditto, 1977, nr 5, 38
209. Kreiss M. : Kunststoffe 1959, 49, 679
210. Thinius K., Hössebarth B. : Plaste Kautsch. 1970, 17, 567
211. Jańczak W., Michalak A., Kłyk A. : Polimery 1978, 23, 28
212. Jańczak W., Nowek E. : Polimery 1979, 24, 51
213. Mair H.J., Meier L. : Kunststoffe 1970, 60, 301
214. Phillips I., Youde P.G. : British Plast. 1957, 30, 297
215. Anonim : Kunststoffe 1972, 62, 267
216. Atanasova N.K. et al. : Plast.Massy 1975, nr 12, 53
217. Jańczak W., Gagaska G. : Polimery 1977, 22, 39
218. Harpur W.W. : Kunststoffe 1966, 56, 704
219. Kohman Z. : Polimery 1975, 20, 27
220. Thinius K., Hössebarth B. : Plaste Kautsch. 1970, 17, 655
221. Lipatov Ju.S., Rosobickij V.F., Babič V.F. : Dokl.AN SSSR 1975, 220, 1368
222. Nielsen L.E. : J.Composite Mat. 1975,9, 149
223. Pomogajlo A.D., Kestelman N.Ja., Šapovalov Ju.I. : Mech.Polimerov 1970, nr 1, 124

224. Pomogajlo A.D. et al. : Plast.Massy 1970, nr 7, 35
225. Nicolais L., Mashelkar R.A. : J.Appl.Polym.Sci. 1976, 20 , 561
226. Jańczak W. : Polimery 1964, 2, 381
227. Bell K.M., McAdam B.W., Caesar H.J. : Kunststoffe 1969, 59, 419
228. Leuchs O. : Kunststoffe 1971, 61, 40
229. Lewalski St., Kwiatkowski J. : Zeszyty Naukowe, Wyższa Szkoła Ekonomiczna Poznań 1965, nr 20, 70
230. Guzeev V.V., Rafikov M.N., Malinskij Ju.M. : Vysokomol. Sojed. A 1975, 17, 804
231. Bartenev G.M., Zacharcenko N.V. : Koll.Ž. 1962, 24, 121
232. Malinskij Ju.M. et al. : Vysokomol.Sojed. A 1966, 8, 1886
233. Uskov I.A. et al. w : „Adgezija polimerov”, AN SSSR, Moskva 1963, s.31
234. Prokopenko V.V. et al. : Dokl.AN SSSR 1974, 214, 389
235. Natov M., Djagarova E. : Ang.Makromol.Chemie 1968, 2, 180
236. Guzeev V.V., Rafikov M.N., Malinskij Ju.M. : Plast.Massy 1971, nr 12, 21
237. Zolotor A.M. : Mod.Plast. 1970, 47, 68
238. Mills N.J. : J.Appl.Polym.Sci. 1971, 15, 2791
239. Jańczak W., China G., patent polski 62 257
240. Jańczak W., Kubasik R., Nowek E. : Polimery 1978, 23, 252
241. PN-59/C-80 256 „Odczynniki. Węglan wapniowy strącany”
242. Bolewski A. : „Rozpoznawanie minerałów na podstawie cech zewnętrznych i własności chemicznych”, Wyd.Geologiczne, Warszawa 1960, s.43
243. Cullity B.D. : „Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich”, PWN, Warszawa 1964
244. Chojnacki J. : „Rentgenografia metali”, PWN, Łódź 1960
245. Schultze D. : „Termiczna analiza różnicowa”, PWN, Warszawa 1974
246. Marzec H., Synakiewicz I., Wiśniewski W. : Zeszyty Nauk., Akademia Techniczno-Rolnicza, Bydgoszcz 1976, nr 31,47
247. Witekowa St. : „Analiza chemiczna”, PWN, Warszawa 1974, s.843
248. Minczewski J., Marczenko Z. : „Chemia analityczna”, tom 3 , PWN, Warszawa 1976, s.117
249. Praca zbiorowa : „Chemia analityczna”, Akademia Techniczno-Rolnicza, Bydgoszcz 1975, s.248

250. Jańczak W., Kubasik R. : Polimery 1977, 22, 133
251. Lasoń M. : Chiemie u. Industrie 1964, 92, 100
252. Komarov V.S. : „Adsorbenty i ich svojstva”, Nauka i Technika, Mińsk 1977
253. Zimon A.D. : „Adgezija pyli i poroškov, Chimija, Moskva 1967
254. Wojuckij S.S. : „Autogeziya i adgezija vysokopolimerov”, Rostechizdat, Moskva 1960
255. Édelman L.I., Nejman M.I. : Polim.Stroitelnye Mat. 1973, nr 35, 166
256. Zeltyn V.M., Šikanov A.N., Cjurupa N.N. : Lak.Mater. 1962 , nr 4, 35
257. Ermolaeva T.A., Abramson D.L., Dorofeeva N.M. : Lak.Mater. 1962, nr 6, 20
258. BN-70/6016-05 „Węglan wapniowy aktywowany”
259. Jańczak W., Szczepaniak W., Nowek E. : Chemia Stos., w druku
260. PN-73/C-81 547 „Wyroby lakierowe. Wyznaczanie współczynnika tiksotropii”
261. „Spravočnik Chimika” tom I, Goschimizdat, Moskva 1963, s.546
262. Rafikov M.N., Guzeev V.V., Malyševa G.P. : Vysokomol.Sojed. A 1971, 13, 2625
263. Sereda E.A. et al. : Plast.Massy 1970, nr 2, 55
264. Hartman A., Glander F. : Kolloid Ž. 1954, 137, 79
265. Pišin G.A., Šargorodskij A.M. : Plast.Massy 1975, nr 4, 65
266. Biedenkopf G. : Kunststoffe 1964, 54, 169
267. Menges G., Müller J. : Plastverarbeiter 1966, 16, 15
268. Misterek B. : Polimery 1972, 17, 529
269. Żak J. : Polimery 1962, 7, 276
270. Brach B. : Polimery 1975, 20, 451
271. Zajchowski S., Skraga J., Piszczek K. : Zeszyty Naukowe, Akademia Techniczno-Rolnicza Bydgoszcz 1976, nr 31, 165
272. Goodrich J.E., Porter R.S. : Polym.Engng.Sci. 1967, 7, 45
273. Shah P.L. : SPE-J. 1973, 29, 65
274. Rumszycki L.Z. : „Matematyczne opracowanie wyników eksperymentu”, WNT, Warszawa 1973
275. Jańczak W., Kubasik R. : Polimery, w druku
276. Kalińska D. : Polimery 1962, 7, 59
277. Jańczak W. : Polimery 1967, 12, 33
278. Kranz M. : Konferencja „Przemysł kredcy w Polsce” tom 1,

- SITPMB, Kraków 1971, s.122
279. Szlendak H. : Cement-Wapno-Gips 1962, 27, 93
280. Patterson D. : „Pigmenty, vvedenie v fizičeskuju chimiju pigmentov”, Chimija, Leningrad 1971
281. Gregg S.J., Sing K.S.W. : „Adsorption, Surface Area and Porosity”, Academic Press, London 1967
282. Fripiat J., Chaussidon J., Jelli A. : „Chimie-Physique des Phénomènes de Surface”, Masson et Cie, Paris 1971
283. Jańczak W. : Przem.Chem. 1978, 57, 89
284. PN-71/C-04 403 „Pigmenty do farb wodnych. Metody badań”
285. Adamson A.W. : „Chemia fizyczna powierzchni”, PWN, Warszawa 1963
286. Lipatov Ju.S. : Vysokomol.Sojed. A 1975, 17, 2358
287. Lipatov Ju.S. : Plast.Massy 1976, nr 11, 6
288. Schramm G. : Kunst.Gummi 1965, 4, 127
289. Menges G. : „Einführung in die Kunststoff-Verarbeitung”, Carl Hanser Verlag, München 1975
290. Jańczak W. : Plaste Kautsch.1979, 26, 218
291. Jańczak W., Przybylska B. : Zeszyty Naukowe, Akademia Techniczno-Rolnicza, Bydgoszcz, w druku
292. Macturk H.M., Phillips I. : Brit.Plastics 1955, 28, 463
293. Zgłoszenie patentowe PRL P-210955

Modification of plasticized polyvinyl chloride coated with calcium carbonate

Summary

In the theoretical part of the dissertation the properties of calcium carbonates and plasticized polyvinyl chloride, wettability of fillers, adsorption of polymers, adhesion between polymer and filler, action of the fillers' influence in the polymers and properties of the filled polymers have been discussed.

In the investigations precipitated and natural whittings, uncoated and with the surface coated by chemisorption with stearin have been used. These whittings underwent the following tests: physico-chemical analysis, roentgenographic and differential thermal analysis, measurement of content of elements causing a greater surface activity, microscopic observations, analysis of the grinding degree, measurement of the surface value, real density and microporosity, phthalate absorption and bulk density, autohesion, plasticizer wettability, hydrophobic properties and measurement of the chemisorption degree of stearin on the whittings surface. Next, measurements of the PVC adsorption values on the whittings have been carried out.

On the samples of the filled plasticized PVC the density polymer matrix, processing properties, glass-transition temperature, adhesion between plasticized PVC and whittings, strength properties and also benzene extraction of plasticizer have been tested. Furthermore, the rheological properties of the PVC pastes have been investigated.

The type of interaction between the surface of the investigated fillers and the plasticized PVC has been described which explained the greater part of the obtained investigation results of the filled polymer. A greater influence on the polymer matrix of the precipitated calcium carbonate surface than the natural whiting surface has been stated and reasons of this explained. Partial saturating of the active centres on the whittings surface also has a greater influence on the plasticized PVC.

Модифицирование пластифицированного поливинилхлорида покрытым карбонатом кальция

Резюме

В теоретической части диссертации обсуждены свойства карбонатов кальция, а также пластифицированного поливинилхлорида, смачиваемость наполнителей, адсорбция полимеров, адгезия между полимером и наполнителем, механизм воздействия наполнителей в полимерах и свойства наполненных полимеров.

В исследованиях использованы осажденные и природные мелы, непокрытые и покрытые стеарином, который хемосорбирует на их поверхностях. Эти мелы были подвергнуты следующим исследованиям: физико-химическому анализу, рентгенографическим и термографическим исследованиям, анализу содержания элементов влияющих на повышение активности поверхности, микроскопическим исследованиям, анализу степени дисперсии, определению величины поверхности, плотности и микропористости, фталатного числа и насыпного веса, автогезии, смачиваемости пластификатором, гидрофобных свойств и определению степени хемосорбции стеарина на поверхностях мелов. Затем проведено измерение величины адсорбции ПВХ на мелах.

На образцах наполненного пластифицированного ПВХ исследована плотность полимерной матрицы, свойства переработки, температура стеклования, адгезия между пластифицированным ПВХ и мелями, прочностные свойства, а также экстракция пластификатора бензином. Кроме того исследованы реологические свойства паст ПВХ.

Разработана модель механизма воздействия между поверхностью исследованных наполнителей и пластифицированным ПВХ, которая выясняет большинство полученных результатов исследований наполненного полимера. Констатировано большее воздействие на полимерную матрицу поверхности осажденного карбоната кальция, чем природного мела и выяснены его причины. Частичное насыщение активных центров на поверхности мелов влияет также на большее воздействие на пластифицированный ПВХ.

Biblioteka Główna ATR
w Bydgoszczy

GZ

733

6

1957