

Ispitivanje mehaničkih osobina polivinil-hlorida sa dodatkom modifikovanog kalcita kao punioca

Slavica R. Mihajlović¹, Živko T. Sekulić¹, Dušica R. Vučinić², Vladimir D. Jovanović¹, Božo M. Kolonja²

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, Srbija

Izvod

U radu su prikazani rezultati ispitivanja mehaničkih osobina (zatezna čvrstoća, zatezno izduženje, prekidna čvrstoća i prekidno izduženje) na PVC mešavinama koje sadrže PVC (polivinil-hlorid), stabilizator, klizno sredstvo i punilac. Kao punilac korišćen je nemođifikovani kalcit i uzorci kalcita modifikovani stearinskom kiselinom suvim i mokrim postupkom. Rezultati ispitivanja su pokazali da PVC mešavina koja sadrži kalcit modifikovan mokrim postupkom ima bolje mehaničke osobine od one mešavine koja sadrži kalcit modifikovan suvim postupkom. Tako je čvrstoća pri zatezanju PVC mešavine koja sadrži kalcit modifikovan sa 1,5% stearinske kiseline mokrim postupkom za 2,84% veća u odnosu na čvrstoću pri zatezanju PVC mešavine koja sadrži kalcit modifikovan sa istim sadržajem stearinske kiseline, ali suvim postupkom.

Ključne reči: PVC; kalcit; stearinska kiselina; mokri postupak; suvi postupak; mehaničke osobine.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Među velikim brojem različitih dodataka koji se koriste prilikom proizvodnje polivinilhlorida (PVC) značajno mesto zauzima skup posebnih dodataka pod zajedničkim nazivom punioci za PVC. Mineralni punioci [1], među koje spada i krečnjak, svoju najveću primenu nalaze upravo u industriji termoplastičnih masa, a posebno kod PVC-a. Imajući u vidu da prerađivačke industrije zahtevaju što kvalitetnija karbonatna punila istarživači se bave površinskim modifikovanjem minerala kalcita, kao osnovnog konstituenta fino mikroniziranih krečnjaka sa ciljem poboljšanja osobina samog krečnjaka kao punioca. Hidrofobna površina modifikovanog kalcita na ovaj način postaje kompatibilna sa molekulima polimera. Korišćenjem krečnjaka, kao punioca u PVC mešavini, u kome je modifikovan kalcit značajno se poboljšavaju pre svega mehaničke osobine finalnog proizvoda. Najčešće se za modifikovanje koriste masne kiseline, različite soli masnih kiselina, različita ulja i drugo [2–7]. Postupkom hemisorpcije, na površini čestice kalcita stvara se monomolekularni film stearata i tako hemijski vezan postaje sastavni deo svake čestice [8–10]. Osnovne karakteristike fizičke adsorpcije su: multislajna; između adsorbenta i adsorbata su slabe Van der Valsove sile; entalpija adsorpcije veća od 25 kJ/mol; odvija se na temperaturama nižim od tačke ključanja adsorbata; zavisi više od karakteristika adsorbata nego od karakteristika adsorbenta; najčešće je reverzibilan proces. Osnovne karakteristike hemijske ad-

sorpcije su: monoslojna; između adsorbenta i adsorbata su jake hemijske veze (jonska i kovalentna); entalpija adsorpcije manja od 40 kJ/mol; odvija se i na temperaturama višim od tačke ključanja adsorbata; zavisi od karakteristika i adsorbenta i adsorbata; ireverzibilan proces; ukoliko je potrebna energija aktivacije ovaj tip adsorpcije se zove aktivirana adsorpcija. U mnogim slučajevima adsorpcija je mešovite prirode, odnosno delom je hemijska, a delom fizička adsorpcija [11]. Najčešće se odigrava uz stvaranje multislajeva, pri čemu se prvi sloj gradi na bazi jakih sila hemijske prirode, dok se naredni fizički adsorbuju preko hemisorbovanog sloja.

Svojstva polimera zavise od njihove molekulske mase: ako je veća molekulska masa polimera, veća je njegova mehanička čvrstoća. Plastične mase mogu da se sastoje samo od polimera. Međutim, u najvećem broju slučajeva plastične mase predstavljaju višekomponentne sisteme u čiji sastav, pored polimera, ulaze vezivo, katalizator ili očvršćivač, punilac, plastifikator i sredstva za bojenje [1]. Polimeri sa puniocem su najjednostavnija vrsta polimerne mešavine koja se sastoji iz polimerne osnove (matrice) kao kontinuirane faze i neorganskog punioca dispergovanog u matrici. Punioci se koriste sa ciljem da poboljšaju različite osobine polimera. Punilac u polimernim mešavinama utiče pozitivno na sledeće mehaničke osobine:

- zatezna svojstva (zatezna čvrstoća i zatezno izduženje),
- prekidna svojstva (prekidna čvrstoća i prekidno izduženje),
- povećava gustinu, modul elastičnosti i savojnu čvrstoću,
- smanjuje koeficijent toplotnog širenja i puzanje,

NAUČNI RAD

UDK 678.743:620.179.12

Hem. Ind. 66 (5) 787–794 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND111115025M

Prepiska: S.R. Mihajlović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: s.mihajlovic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 15. novembar, 2011

Rad prihvaćen: 21. mart, 2012

- povećava tvrdoću i toplotnu postojanost,
- poboljšava kvalitet površine gotovog proizvoda,
- modifikuje toplotnu i električnu provodljivost,
- menja svojstva tečenja tako što povećava viskozitet i smanjuje bubrenje ekstrudata i
 - smanjuje zapaljivost i poboljšava mogućnost bojenja plastike.

U polimeru bez punioca lom nastaje na mestu na kom je struktura najslabija, odnosno na mestu stvaranja najvećeg naprezanja kao posledice procesa deformacije. Lokalna pukotina se dalje širi kroz ceo materijal. Na primeru polivinil-hlorida kao polimera bez punioca na slici 1 prikazano je kidanje Van der Valsovih veza između dva lanca PVC-a pod dejstvom sile istezanja.

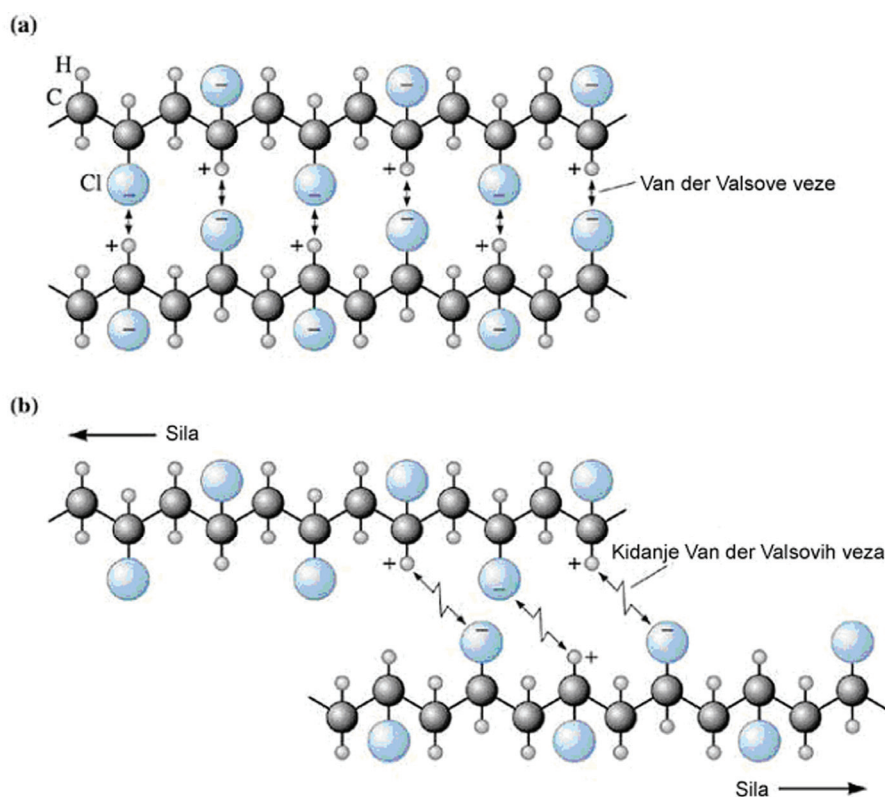
U polimeru sa puniocem lom može da započne u samoj matrici, na međupovršini polimer/punilac ili unutar aglomerata formiranih iz nekog razloga u puniocu [8].

Granice istezanja zavise od količine prisutnog punioca, ali i od količine dodatog sredstva za modifikovanje punioca. Sa druge strane, čvrstoća pri zatezanju i izduženje pri lomu su osobine koje se prate pri većim deformacijama u materijalu, kada bolje prikazuju njegove strukturne osobine [8].

Ponašanje materijala pri zatezanju je od primarne važnosti, jer daje informacije o maksimumu dozvolje-

nog opterećenja polimerne mešavine koji može da dovede do loma i konačnog pucanja. Međutim, konačno zatezno naprezanja polimerne mešavine zavisi na veoma složen način od njene mikrostrukture, uključujući međupovršinsku strukturu na granici polimer/punilac, pošto se opterećenje prenosi sa jedne faze na drugu. Takođe, koncentracija naprezanja je određena strukturnim faktorima kao što su oblik i raspodela veličine čestica punioca, njihov prostorni raspored u matrici tj. polimeru, gustina čestica na međupovršini polimer/punilac itd. Čvrstoću pri zatezanju polimerne mešavine određuje mnogo faktora uključujući i orijentaciju (položaj) čestica punioca u polimeru kao i interakcije koje nastaju na granici polimer/punilac. Na interakcije koje nastaju na granici polimer/punilac utiče veličina same međupovršine, kao i položaj (orijentacija) čestica punioca i njihova moguća agregacija [8–10].

Fenomeni i mehanizmi koji se odigravaju na površini kalcita tokom modifikovanja autori su objavili ranije [12]. Imajući u vidu da se krečnjak kod koga je površinski modifikovan kalcit dodaje PVC-u sa ciljem poboljšanja mehaničkih osobina finalnog proizvoda, u ovom radu je ispitivano koja PVC mešavina ima bolja mehanička svojstva u zavisnosti od toga da li je modifikovanje kalcita vršeno suvim ili mokrim postupkom i pri kojoj koncentraciji stearinske kiseline. Ovi rezultati su



Slika 1. Šematski prikaz međumolekulskih veza kod polivinil-hlorida (PVC): a) van der Valsove veze između dva lanca PVC-a; b) kidanje van der Valsovih veza između dva lanca PVC-a pod dejstvom sile istezanja.

Figure 1. Scheme of molecular bonds in polyvinyl chloride (PVC): a) van der Waals bonds between two PVC chains; b) breaking of van der Waals bonds between two PVC chains under the influence of tension force.

poređeni sa rezultatima dobijenim merenjem mehaničkih osobina kod PVC mešavina koje sadrže nemodifikovani kalcit. Na PVC mešavinama ispitivane su mehaničke osobine koje mogu da budu pokazatelji kvaliteta finalnog proizvoda, kao što su: zatezna čvrstoća, zatežno izduženje, prekidna čvrstoća i prekidno izduženje.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijali

Za eksperimentalna istraživanja korišćen je uzorak krečnjaka čije su fizičko hemijske i mineraloške osobine date u ranijem radu [13]. Za eksperimente modifikovanja površine kalcita, kao osnovnog minerala u krečnjaku, korišćena je stearinska kiselina $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ sa sledećim karakteristikama: molekulska masa 284,47 g/mol; gustina 0,847 g/ml; konstanta disocijacije, pK_a , 5,7; rastvorljivost u vodi 0,034 g/100 ml (25 °C), i 0,1 g/100 ml (37 °C); rastvorljivost u alkoholu 2,5 g/100ml; veoma rastvorna u etru, CHCl_3 , CCl_4 , CS_2 . Sadržaj stearinske kiseline u postupcima modifikovanja kalcita je iznosio: 0; 1; 1,5; 2; 3; 4%.

Ekperimenti modifikovanja kalcita

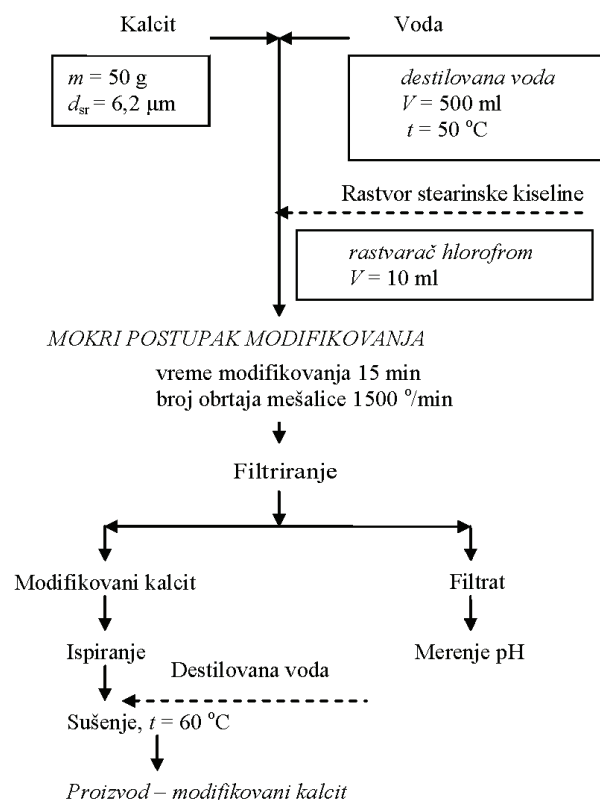
Prema literature, modifikovanje kalcita mokrim postupkom se sastoji u tretiranju kalcita rastvorom stearinske kiseline u nepolarnom rastvaraču (toluen) uz intenzivno mešanje [14,15]. U ispitivanjima prikazanim u ovom radu modifikovanje kalcita je vršeno tako što je 10% vodenoj suspenziji krečnjaka dodato 10 ml rastvora stearinske kiseline u hloroformu, što su autori objasnili u ranije objavljenom radu [12]. Modifikovanje kalcita suvim postupkom i opis vibro mlina u kome je obavljen postupak su dati u, takođe, ranije objavljenim radovima [13,16].

Šematski prikaz eksperimenta modifikovanja kalcita mokrim i suvim postupkom date su na slikama 2 i 3.

Metode ispitivanja mehaničkih osobina

Mehaničke osobine su određene na PVC mešavini koja se sastoji od PVC-a, punioca, stabilizatora i kliznog sredstva. PVC-100 (proizvođač „BorsodChem Rt.“, Mađarska) jeste iz fabrike za proizvodnju vodovodnih i kanizacionih cevi „Peštan“ iz Aranđelovca. Punilac je krečnjak iz ležišta „Venčac“, Aranđelovac, a samleven je u pogonu fabrike „Banjakomerc“ iz Aranđelovca. Modifikovanje kalcita obavljeno je u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (TNMS), Beograd i to u laboratorijama za pripremu mineralnih sirovina i fizičko-hemijska ispitivanja. Stabilizator je baeropan koji se dodaje radi očuvanja postojanosti PVC, odnosno sprečava razgradnju polimera pod dejstvom toplote ili svetlosti. Klizno sredstvo, trgovačkog naziva LKO, dodaje se s ciljem olakšavanja mešanja i tečenja polimera. Odmerena masa jednog uzorka PVC mešavine za ispi-

vanje je 4700,00 g, a zastupljenost pojedinih komponenti u mešavini je sledeća: PVC, 4176,00 g, krečnjak, 372,00 g, baeropan, 141,00 g i LKO, 11,00 g. Maseni odnos komponenti u PVC mešavini je po recepturi koju koristi fabrika „Peštan“ iz Aranđelovca. Svi uzorci PVC mešavina sadrže isti PVC, baeropan i LKO, a različit krečnjak. Krečnjak se razlikuje po načinu modifikovanja njegovog glavnog minerala kalcita (suvi i mokri postupak) i po količini dodate stearinske kiseline kao sredstva za modifikovanje koja obezbeđuje potpunu hidrofobnost površine minerala.



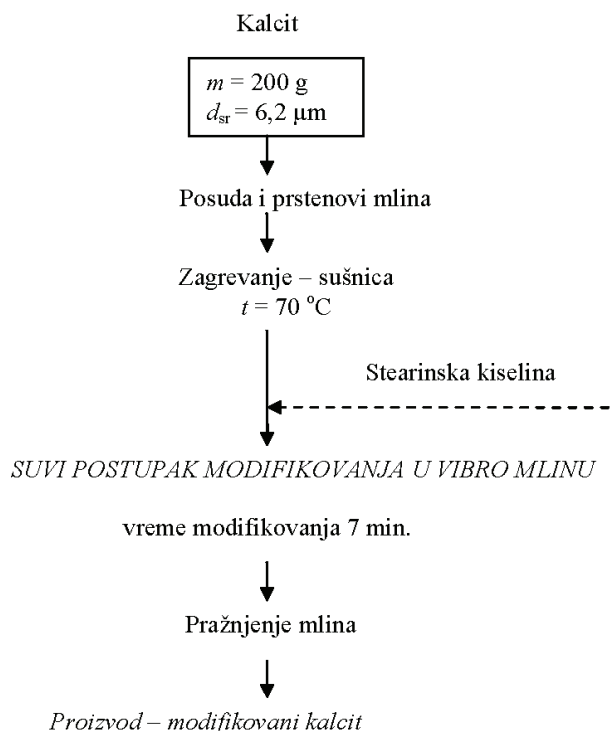
Slika 2. Šematski prikaz eksperimenta modifikovanja kalcita mokrim postupkom.

Figure 2. Experimental scheme of calcite modification using wet process.

Mehaničke osobine PVC mešavine određene su na kidalici tipa „TIRA-test 2300“, ćelije opterećenja 10 kN, mernog opsega od 0 do 10 kN, klase tačnosti 1. Materijal za ispitivanje je pripreman postupkom glodanja u obliku eprivete tipa A. Metoda za ispitivanje čvrstoće pri zatezanju, čvrstoće pri kidanju, izduženja pri zatezanju i izduženja pri kidanju je prema uputstvima propisanim standardom ISO 527-2.

REZULTATI I DISKUSIJA

Za određivanje stepena obloženosti, koji predstavlja meru hidrofobnosti površine, korišćena je metoda koju je u svojim radovima predstavila grupa autora kao



Slika 3. Šematski prikaz eksperimenta modifikovanja kalcita suvim postupkom.

Figure 3. Experimental scheme of calcite modification using dry process.

„floating test“ (test flotiranja) [2–7]. Metoda i dobijeni rezultati stepena obloženosti su objašnjeni i grafički prikazani [16]. Kako stepen obloženosti opisuje hidrofobnost dobijenih proizvoda [17], dobijeni rezultati su ukazali da se potpuna hidrofobnost površine kalcita mokrim postupkom postiže sa 1,5%, a suvim postupkom sa 3% stearinske kiseline [16]. Zbog toga su mehaničke osobine ispitivane za PVC mešavine koje sadrže kalcit

modifikovan sa 1,5 i 3% suvim i mokrim postupkom i upoređivane sa mehaničkim osobinama PVC mešavine koja sadrži nemodifikovani kalcit kao punilac.

Određivanje površine po molekulu stearinske kiseline

Površina minerala po molekulu stearinske kiseline izračunata je prema jednačini:

$$\sigma = \frac{S_A}{\Gamma N_A} \quad (1)$$

gde je σ površina po molekulu, nm^2 ; S_A specifična površina kalcita, $4,8 \text{ m}^2/\text{g}$; Γ adsorbovana količina stearinske kiseline, $\mu\text{mol}/\text{g}$; N_A Avogadrov broj, $6,023 \times 10^{23}$ molekula/mol.

Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 1. Za određivanje površina minerala po molekulu stearinske kiseline koriste se vrednosti gubitka mase u temperaturnoj oblasti 200–400 °C koje su date u ranije objavljenom radu [16].

Oznake u tabeli znače sledeće: K – kalcit, M – mokri postupak, S – suvi postupak i broj odgovara masi stearinske kiseline dodatoj u postupku modifikovanja.

Rezaei Gomari i saradnici [18] objavili su da specifična površina kalcita po molekulu stearinske kiseline iznosi $2,80 \text{ nm}^2$ u slučaju suvog postupka modifikovanja i $1,65 \text{ nm}^2$ kada se koristi mokri postupak. Oni su ukazali da ove vrednosti odgovaraju oblasti kada su gusto pakovani molekuli masnih kiselina na površini minerala ($1,60$ – $2,50 \text{ nm}^2$). Wright i Pratt su odredili da izračunata površina po molekulu više masne kiseline od $2,20$ – $2,60 \text{ nm}^2$ odgovara vertikalnoj orijentaciji alkilnih lanaca, dok iznad $5,15 \text{ nm}^2$ odgovara horizontalnoj orijentaciji [19].

Iz rezultata prikazanih u tabeli 1 može se videti da kod uzoraka modifikovanih mokrim postupkom, izračunata površina po molekulu opada sa porastom količine

Tabela 1. Gubitak mase, adsorbovana količina i površina po molekulu stearinske kiseline modifikovanih uzoraka kalcita
Table 1. Weight loss, adsorbed amount and surface area per molecule of stearic acid for modified calcite samples

Uzorak	Gubitak mase, %	Adsorbovana količina, $\mu\text{mol}/\text{g}$	Adsorbovana količina, $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	Površina po molekulu, nm^2
Mokri postupak				
KM-0.5	0,42	17,6	3,7	4,50
KM-1	1,10	37,3	7,9	2,15
KM-1.5	1,45	51,0	10,6	1,57
KM-2	1,94	68,1	14,2	1,17
KM-3	2,40	84,4	17,6	0,95
KM-4	3,15	110,7	23,1	0,72
Suvi postupak				
KS-0.5	0,42	17,60	3,70	4,50
KS-1	0,99	34,80	7,30	2,30
KS-1.5	1,24	43,60	9,10	1,84
KS-2	2,05	72,10	15,10	1,11
KS-3	2,94	103,40	21,50	0,77
KS-4	3,04	106,90	22,30	0,75

stearinske kiseline na površini kalcita od $4,5 \text{ nm}^2$ za uzorak sa 0,5% stearinske kiseline do $0,72 \text{ nm}^2$ za uzorak sa 4% stearinske kiseline. Na osnovu toga, izračunata viša vrednost površine kalcita po molekulu stearinske kiseline – $4,5 \text{ nm}^2$, pri najnižem sadržaju stearinske kiseline od 0,5%, ukazuje na to da se alkilni lanci monomera stearinske kiseline raspoređuju horizontalno na površinu kalcita, dok povećanje sadržaja stearinske kiseline (1, 1,5 i 2%) uzrokuje opadanje vrednosti izračunate površine kalcita po molekulu stearinske kiseline što ukazuje na preraspodelu i uspravljanje alkilnih lanaca (vertikalna orijentacija u odnosu na površinu kalcita). Porast sadržaja stearinske kiseline u postupku modifikovanja na 3 i 4% dovodi do daljeg opadanja vrednosti površine kalcita po molekulu stearinske kiseline što ukazuje da dolazi do formiranja dvosloja organske komponente na površini kalcita.

U slučaju kada je modifikovanje kalcita rađeno suvim postupkom površina po molekulu opada sa porastom količine stearinske kiseline na površini kalcita od $4,5 \text{ nm}^2$ za uzorak sa 0,5% stearinske kiseline do $0,77 \text{ nm}^2$ za uzorak sa 3% stearinske kiseline, a zatim ostaje konstantan za kalcit modifikovan sa 4% stearinske kiseline ($0,75 \text{ nm}^2$). U slučaju modifikovanja kalcita suvim

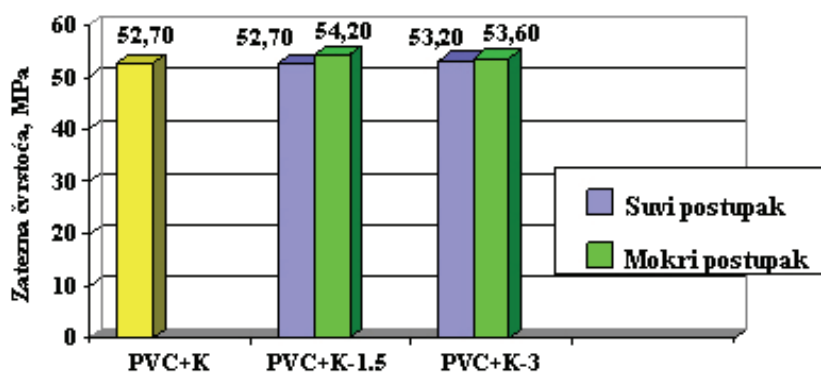
postupkom pri nižim početnim koncentracijama stearinske kiseline, izračunata površina po molekulu može da potiče od nehomogeno raspoređenih monomera stearinske kiseline i/ili od lokalnih dvoslojeva koji su raspoređeni horizontalno na površinu kalcita. Porast količine stearinske kiseline upotrebene za modifikovanje uzrokuje pregrupisanje ovako nehomogeno adsorbovanih monomera i lokalnih dvoslojeva, kao i njihovo uspravljanje, dok u višku površinski aktivne materije dolazi do formiranja dvosloja.

Mehaničke osobine PVC mešavina

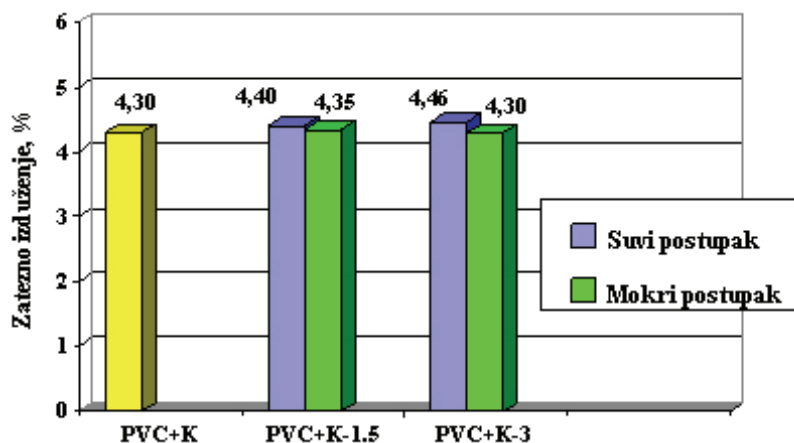
Zatezna čvrstoća i zatezno izduženje

Grafički prikaz rezultata određivanja zatezne čvrstoće su dati na slici 4, a zateznog izduženja na slici 5. Dat je uporedni prikaz ovih mehaničkih veličina za PVC mešavinu koja sadrži nemodifikovani kalcit PVC+K; za PVC mešavinu koja sadrži kalcit modifikovan sa 1,5% stearinske kiseline suvim i mokrim postupkom PVC+K-1.5; i PVC mešavinu koja sadrži kalcit modifikovan sa 3% stearinske kiseline suvim i mokrim postupkom PVC+K-3.

Rezultati dobijeni u ovom radu su pokazali da korišćenjem punioca dobijenog postupkom mokrog modifi-



Slika 4. Zatezne čvrstoće PVC mešavina.
Figure 4. Tensile strength of PVC mixtures.



Slika 5. Zatezno izduženje PVC mešavina.
Figure 5. Tensile elongation of PVC mixtures.

kovanja kalcita stearinskom kiselinom (slika 4) dolazi do povećanja zatezne čvrstoće PVC mešavine sa 52,7 MPa, koliko iznosi u uzorku PVC+K (mešavina koja sadrži nemodifikovani kalcit) na 54,2 MPa, koliko iznosi u uzorku PVC+KM-1.5, odnosno za 2,84%. Daljim povećanjem koncentracije stearinske kiseline u postupku modifikovanja na 3% zatezna čvrstoća PVC mešavine opada na 53,6 MPa (uzorak PVC+KM-3), što je za 1,11% manje u odnosu na vrednost kod uzorka PVC+KM-1.5. Kod suvog postupka modifikovanja kalcita stearinskom kiselinom (slika 4) najveća vrednost zatezne čvrstoće od 53,2 MPa postignuta je kod uzorka PVC+KS-3. Ovo potvrđuje činjenicu da zatezna čvrstoća raste sa povećanjem hidrofobnosti punioca, a koja je najveća kod uzorka KS-3 (stepen obloženosti 99,9 %).

Dalje se može konstatovati da je za istu koncentraciju stearinske kiseline u postupku modifikovanja kalcita zatezna čvrstoća veća kod PVC mešavine koja sadrži kalcit modifikovan mokrim postupkom u odnosu na PVC mešavinu koja sadrži kalcit modifikovan suvim postupkom. Naime, pri koncentraciji stearinske kiseline u postupku modifikovanja od 1,5% zatezna čvrstoća PVC mešavine koja sadrži kalcit modifikovan mokrim postupkom je za 2,85% veća u odnosu na zateznu čvrstoću PVC mešavine koja sadrži kalcit modifikovan „suvim“

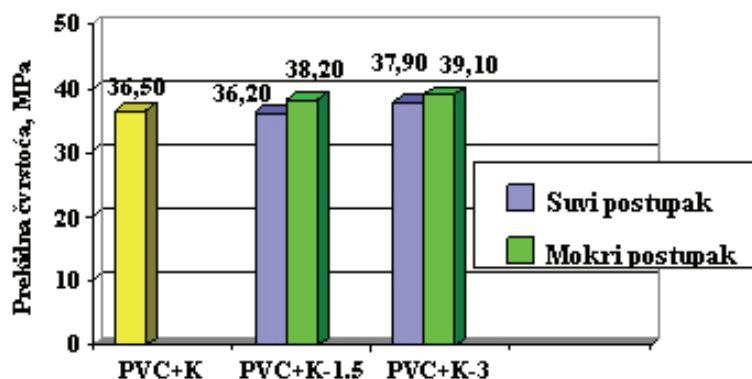
postupkom. Takođe, pri koncentraciji stearinske kiseline u postupku modifikovanja od 3% zatezna čvrstoća PVC mešavine koja sadrži kalcit modifikovan mokrim postupkom je za 0,75% veća u odnosu na PVC mešavinu koja sadrži kalcit modifikovan suvim postupkom.

Uzorci PVC mešavine koji imaju veću zateznu čvrstoću imaju manje zatezno izduženje (slika 5). Tako PVC mešavina koja sadrži kalcit modifikovan sa 1,5% stearinske kiseline mokrim postupkom, a koja ima veću zateznu čvrstoću, ima i za 0,5% manje zatezno izduženje u odnosu na PVC mešavinu sa kalcitom modifikovanim suvim postupkom pri istoj koncentraciji kiseline. I PVC mešavina koja sadrži kalcit modifikovan sa 3% stearinske kiseline mokrim postupkom, a koja takođe ima veću zateznu čvrstoću, ima za 0,2% manje zatezno izduženje u odnosu na zatezno izduženje PVC mešavine koja sadrži KS-3.

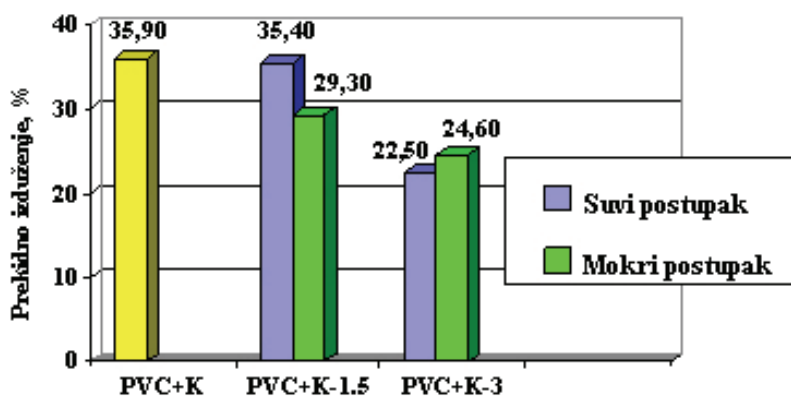
Prekidna čvrstoća i prekidno izduženje

Grafički prikaz rezultata određivanja prekidne čvrstoće prikazani su na slici 6 i prekidnog izduženja na slici 7.

Vrednost prekidne čvrstoće od 36,5 MPa kod uzorka PVC+K, se povećava na 38,2 MPa kod uzorka PVC+KM-1.5 (slika 6). Porast prekidne čvrstoće u odnosu na PVC+K zapaža se i kod uzorka PVC+KM-3 (39,1 MPa).



Slika 6. Prekidne čvrstoće PVC mešavina.
Figure 6. Breaking strength of PVC mixtures.



Slika 7. Prekidno izduženje PVC mešavina.
Figure 7. Breaking elongation of PVC mixtures.

Kada su korišćeni punioci dobijeni suvim postupkom modifikovanja najveća vrednost prekidne čvrstoće od 37,9 MPa je dobijena za PVC mešavinu PVC+KS-3, (slika 6). Stoga se može reći da je prekidna čvrstoća veća kod PVC mešavina sa modifikovanim kalcitom.

Poređenjem prekidne čvrstoće PVC mešavina koje sadrže kalcit modifikovan mokrim postupkom i prekidne čvrstoće PVC mešavina koje sadrže kalcit modifikovan suvim postupkom vidi se da za istu koncentraciju stearinske kiseline veću prekidnu čvrstoću imaju mešavine koje sadrže kalcit modifikovan mokrim postupkom (slika 6). Naime, prekidna čvrstoća PVC mešavine koja sadrži kalcit modifikovan mokrim postupkom pri koncentraciji stearinske kiseline od 1,5% je za 5,5% veća u odnosu na prekidnu čvrstoću PVC mešavine koja sadrži kalcit KS-1.5. Takođe, kada je koncentracija stearinske kiseline u postupku modifikovanja bila 3% prekidna čvrstoća PVC mešavine koja sadrži kalcit modifikovan mokrim postupkom je za 1,2% veća u odnosu na PVC mešavinu koja sadrži kalcit modifikovan suvim postupkom.

Na slici 7 se vidi da vrednost prekidnog izduženja mešavine PVC+K iznosi 35,9%, dok kod mešavine PVC+KM-1.5 ima vrednost 29,3%, a kod mešavine PVC+KM-3 ima vrednost 24,6 %. Uzorak PVC+KS-1.5 je imao prekidno izduženje 35,4%, a uzorak PVC+KS-3 22,5%. Zato se generalno može reći da stearinska kiselina, odnosno kalcit modifikovan stearinskom kiselinom, nezavisno od postupka modifikovanja, utiče na prekidno izduženje PVC mešavine, tako da je ono manje nego kod PVC mešavine koja sadrži nemodifikovani kalcit kao punilac. Najveće smanjenje je kod mešavina koje sadrže kalcit modifikovan sa 3% stearinske kiseline.

Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da ispitivane mehaničke osobine PVC mešavine zavise od jačine veze između kalcita i adsorbovane organske komponente. Uzorci KM-1.5 i KS-3 su potpuno hidrofobni, ali PVC mešavina sa puniocem KM-1.5 pokazuje bolje mehaničke osobine nego mešavina sa puniocem KS-3. Odatle se zaključuje da se bolje mehaničke osobine PVC mešavine dobijaju kada se koristi punilac kod koga je površinski aktivna materija hemijski adsorbovana na kalcitu, kao što je to kod uzorka KM-1.5. Drugim rečima hemisorbovani stearat na kalcitu obezbeđuje jaču interakciju u sistemu kalcit-stearinska kiselina-PVC, odnosno bolje mehaničke osobine. Sa puniocem KM-3 dobijene su lošije mehaničke osobine u odnosu na PVC mešavinu sa uzorkom KM-1.5. Kod KM-3 pored hemisorbovanog stearata detektovana je i veća količina fizički adsorbovane površinski aktivne materije, što očigledno utiče na jačinu interakcija u PVC mešavini. Slabije mehaničke osobine PVC mešavine sa suvo modifikovanim kalcitom, KS-3, posledica su fizičke adsorpcije površinski aktivne materije na mineralu [12].

ZAKLJUČAK

Ispitivanja mehaničkih osobina PVC mešavina su pokazala da bolja mehanička svojstva ima PVC mešavina koja sadrži kalcit kao punioci modifikovan mokrim postupkom. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da zatezna čvrstoća, zatezno izduženje i prekidna čvrstoća PVC mešavine zavise od jačine veze između kalcita i adsorbovane organske komponente. Pokazalo se da je najbolji punilac dobijen pri mokrom modifikovanju i to pri koncentracijama kiseline pri kojoj dolazi do formiranja monosloja hemisorbovanog stearata na kalcitu. Ove mehaničke osobine su najbolje kod PVC mešavine koja sadrži kalcit modifikovan mokrim postupkom sa 1,5% stearinske kiseline, koji je potpuno hidrofoban i kod koga dominira hemijski adsorbovana površinski aktivna materija, što znači da hemisorbovani stearat na kalcitu obezbeđuje jaču interakciju u sistemu kalcit-stearinska kiselina-PVC. Stearinska kiselina, odnosno kalcit modifikovan stearinskom kiselinom, nezavisno od postupka modifikovanja, utiče i na prekidno izduženje PVC mešavine, jer je ono manje nego kod PVC mešavine koja sadrži nemodifikovani kalcit kao punilac. Mehaničke osobine PVC mešavine su bile bolje kad je kao punilac korišćen potpuno hidrofobni kalcit dobijen mokrim postupkom. Naime, čvrstoća pri zatezanju PVC mešavine koja sadrži kalcit modifikovan sa 1,5% stearinske kiseline mokrim postupkom je za 2,84% veća u odnosu na čvrstoću pri zatezanju PVC mešavine koja sadrži kalcit modifikovan sa istim sadržajem stearinske kiseline, ali suvim postupkom.

Zahvalnica

Ovaj rad je rezultat projekata koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, br. 034013 i br. 034006 u periodu 2011–2014.

LITERATURA

- [1] N. Bilbija, Prirodna karbonatna punila, Zbornik radova prvog jugoslovenskog simpozijuma o prirodnim karbonatnim punilima u građevinarstvu i industriji, Aranđelovac, 1977, str. 9–14.
- [2] Y. Sheng, B. Zhou, Ch. Wang, X. Zhao, Y. Deng, Z. Wang, In situ preparation of hydrophobic CaCO_3 in the presence of sodium oleate, *Appl. Surface Sci.* **253** (2006) 1983–1987.
- [3] Y. Sheng, B. Zhou, J. Zhao, N. Tao, K. Yu, Y. Tian, Z. Ch. Wang, Influence of octadecyl dihydrogen phosphate on the formation of active super-fine calcium carbonate, *J. Colloid Interface Sci.* **272** (2004) 326–329.
- [4] Y. F. Yang, X. F. Wu, G. Sh. Hu, B. B. Wang, Effects of stearic acid on synthesis of magnesium hydroxide via direct precipitation, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 3557–3560.

- [5] Ch. Wang, Y. Sheng, X. Zhao, Y. Pan, H. Bala, Z. Wang, Synthesis of hydrophobic CaCO₃ nanoparticles, *Mater. Lett.* **60** (2006) 854–857.
- [6] Y. Sheng, J. Zhao, B. Zhou, X. Ding, Y. Deng, Z. Wang, In situ preparation of CaCO₃/polystyrene composite nanoparticles, *Mater. Lett.* **60** (2006) 3248–3250.
- [7] Y. Lu, J. Drelich, J. D. Miller, Oleate Adsorption at an apatite surface studied by ex-situ FTIR internal reflection spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.* **202** (1998) 462–476.
- [8] V. Kovačević, S. Lučić, Ž. Cerovečki, Influence of filler surface pre-treatment on the mechanical properties of composites, *Int. J. Adhes. Adhes.* **17** (1997) 239–245.
- [9] V. Kovačević, S. Lučić, D. Hace, A. Glasnović, Rheology and morphology of poly(vinyl acetate) plus calcite films, *Polym. Eng. Sci.* **36** (1996) 1134–1139.
- [10] V. Kovačević, S. Lučić, D. Hace, A. Glasnović, I. Šmit, M. Bravar, Investigation of the influence of fillers on the properties of poly(vinyl acetate) adhesives, *J. Adhesion* **47** (1994) 201–215.
- [11] I.D. Holclajtner-Antunović, Opšti kurs fizičke hemije, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 2000.
- [12] S. Mihajlović, Ž. Sekulić, A. Daković, D. Vučinić, V. Jovanović, J. Stojanović, Surface properties of natural calcite filler treated with stearic acid, *Ceram. Silik.* **53** (2009) 268–275.
- [13] S. Mihajlović, Ž. Sekulić, M. Petrov, Obloženi krečnjak kao punilo za proizvodnju PVC proizvoda, *Hem. Ind.* **59** (2005) 32–35.
- [14] M.A. Osman, G. Seyfang, U.W. Suter, Two-dimensional melting of alkane monolayers ionically bonded to mica, *J. Phys. Chem.* **104** (2000) 4433–4439.
- [15] M.A. Osman, U.W. Suter, Surface treatment of calcite with fatty acids: structure and properties of the organic monolayer, *Chem. Mat.* **14** (2002) 4408–4415.
- [16] S. Mihajlović, A. Daković, Ž. Sekulić, D. Ileš, M. Kragović, Površinska adsorpcija stearinske kiseline na prirodnom kalcitu, *Hem. Ind.* **63** (2009) 101–106.
- [17] G. Hansen, A.A. Hamouda, R. Denoyel, The effect of pressure on contact angles and wettability in the mica/water/*n*-decane system and the calcite+stearic acid/water/*n*-decane system, *Colloids Surf., A* **172** (2000) 7–16.
- [18] K.A. Rezaei Gomari, R. Denoyel, A.A. Hamouda, Wettability of calcite and mica modified by different long-chain fatty acids (C₁₈ acids), *J. Colloid Interface Sci.* **297** (2006) 470–479.
- [19] E.H.M. Wright, N.C. Pratt, Solid/solution interface equilibria for aromatic molecules adsorbed from non-aromatic media. Part 2. Aromatic carboxylic acids, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **70** (1974) 1461–1471.

SUMMARY

MECHANICAL PROPERTIES OF POLYVINYL CHLORIDE MIXTURES WITH THE ADDITION OF MODIFIED CALCITE AS FILLER

Slavica R. Mihajlović¹, Živko T. Sekulić¹, Dušica R. Vučinić², Vladimir D. Jovanović¹, Božo M. Kolonja²

¹*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade, Serbia*

²*University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

In this study, mechanical properties of PVC mixtures (PVC, stabilizer, lubricant and filler) such as tensile strength, tensile elongation, breaking strength, and breaking elongation were investigated. Unmodified calcite, as well as calcite modified by stearic acid, were used as fillers in wet and dry processes. The PVC mixtures containing the calcite modified by wet procedure had better mechanical properties compared to those with the calcite modified by the dry process. Tensile and breaking strength of the PVC mixture containing the calcite modified with 1.5% stearic acid using the wet process were higher for 2.8 and 5.2%, respectively, compared to the PVC mixture containing the calcite modified with the same amount of acid used in the dry process. The tensile strength difference between the mixtures increased with the increase of the concentration of used stearic acid up to 3%. The strength of PVC mixture with the calcite modified by the wet process was 3.1% higher compared to the mixture containing calcite modified by dry process. The results showed that the bonding strength between calcite and the adsorbed organic component affected tensile strength, tensile elongation and breaking strength of the PVC mixtures. The best filler was obtained by wet modification using 1.5% stearic acid solution that provided the formation of a stearate monolayer chemisorbed on calcite. The PVC mixtures containing the calcite modified by wet process using 1.5% stearic acid solution exhibited the best mechanical properties. This calcite was completely hydrophobic with dominant chemically adsorbed surfactant, which means that stearate chemisorbed on calcite provided stronger interaction in the calcite-stearic acid-PVC system.

Keywords: PVC • Calcite • Stearic acid • Wet process • Dry process • Mechanical properties