

Ludwik DOMKA*

PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH KRED NATURALNYCH Z POLSKICH ZŁÓŻ I ICH ZNACZENIE W PRZETWÓRSTWIE ELASTOMERÓW

Zbadano możliwości zastosowania kred z krajowych złóż: Kornica, Mielnik, Działoszyn i Zabierzów jako napełniaczy kauczuku butadienowo-styrenowego. Oznaczono skład chemiczny kred oraz ich podstawowe właściwości fizykochemiczne (powierzchnię właściwą, gęstość nasypową i usadową i inne). Kredy modyfikowano różnymi związkami wiążącymi i proadhezyjnymi. Stwierdzono, że kredy nodyfikowane chlorkiem tetrabutylamoniowym oraz tytanianem izostearoilu w największym stopniu poprawiaj¹ parametry wytrzyma³ośc³ciowe wulkanizatów SBR (modu³y i wytrzyma³ośc³ na rozci¹ganie).

WSTĘP

Kreda jest znanym surowcem naturalnym, występującym jako: wapień, kreda naturalna, marmur czy szpat, a także jest otrzymywana syntetycznie przez strącanie (kreda strącana).

Na terenie Polski bazą surowcową przemysłu kredowego są różne minerały węglanowe, różniące się zarówno genezą jak i czasem powstania. Surowce wykorzystywane przez przemysł kredowy można podzielić na trzy rodzaje: kreda pisząca, wapień oraz kreda jeziorna. Surowce wykształcone w postaci kredy piszącej występują w Kornicy (woj. białopodlaskie) i Mielniku (woj. białostockie). Jest to stosunkowo młoda geologicznie skała osadowa, miękka, o dużej podatności na szlamowanie i ścieranie. Jej wyraźnie organogeniczny charakter potwierdzony jest obecnością kokolitów, otwornic i szczątków inocernów w masie węglanowej. Wapień kredowy

– kreda z Działoszyna (woj. częstochowskie) i Zabierzowa (woj. krakowskie) ma morfologię zupełnie odmienną. Wysoki stopień przekryształizowania tej dużo starszej skały spowodował trwałe wiązanie fazy węglanowej z nierozpuszczalną fazą kwarcytową, czego dowodem jest znaczna amorficzność i zgeometryzowanie form.

* Zak³ad Chemii Metaloorganicznej, Wydzia³ Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

Osobne zagadnienie stanowi kreda jeziorna, o której często zapomina się przy rozwiązywaniu problemów surowcowych naszego kraju. Ten rodzaj kredy jest eksploatowany głównie z przeznaczeniem na nawozy oraz do celów malarskich. Biorąc pod uwagę zasoby kred naturalnych, można stwierdzić, że mamy warunki, by stać się jednym z eksporterów tego surowca. Tymczasem Polska sprowadza znaczne ilości kredy z Austrii, Francji i Niemiec. Surowce naturalne nie nadają się bowiem z różnych względów do bezpośredniego zastosowania, zaś otrzymanie kredy strącanej na drodze chemicznej o jakości, której wymaga przemysł przetwórczy nie należy do łatwych o czym świadczy bogata literatura (Domka 1979 1993; Trypuć 1990; Sekutowski 1992).

Węgłany wapnia naturalne oraz syntetyczne znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu dziedzinach techniki i technologii. Wystarczy wymienić chociażby takie dziedziny, jak: przetwórstwo plasto- i elastomerów, produkcja lekarstw i środków do zwalczania szkodników, napełniaczy mas do powlekania papieru oraz farb dyspersyjnych, wytwarzanie substancji zwiększających sypkość ciał stałych, czy wreszcie ich zastosowanie jako składników past do zębów, a także w kosmetyce (Domka 1982, 1994).

Kredy naturalne i wapienie stosowane jako napełniacze są hydrofilowymi, nieorganicznymi materiałami proszkowymi, łatwo zwilżalnymi przez wodę, albo łatwo ją adsorbującymi na swojej powierzchni, natomiast w sposób ograniczony są zwilżane przez polimery organiczne. Tę ograniczoną zwilżalność można regulować przez zmianę napięcia powierzchniowego na granicy faz napełniacz–polimer, stosując odpowiednią modyfikację powierzchni za pomocą różnych związków proadhezyjnych i wzmacniających (Plueddermann 1974). W badaniach skoncentrowano się głównie na modyfikacji kred naturalnych i wapieni, które przygotowano z łatwo dostępnych złóż krajowych. Celem pracy było zatem dokonanie analizy zjawisk, jakie występują w procesie otrzymywania wysoko zdyspergowanych kred naturalnych i wapieni, stosowanych jako napełniacze wzmacniające kauczuki, a w szczególności modyfikacji powierzchniowej i ustalenie ich wpływu na proces wzmacniania zachodzący w mieszance gumowej, opartej na kauczuku SBR.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przygotowanie kred naturalnych

Badaniom poddano dwa gatunki kred pochodzących z krajowych złóż: kredę piszącą (Kornica i Mielnik) oraz wapień kredowy (Działoszyn i Zabierzów). Kredę piszącą następnie szlamowano (usunięcie cząstek o większych wymiarach) i poddawano klasyfikacji. Wapień kredowy poddano kilkakrotnemu wstępnemu zmieleniu w młynie strumieniowo powietrznym firmy Jet-o-Mizer. Stosowane napełniacze dodatkowo modyfikowano w celu zmiany charakteru ich powierzchni. Do modyfikacji powierzchni kred i wapieni użyto: kwasów tłuszczowych i ich soli

(stearynian wapnia i magnezu) kwasu sorbowego, związków powierzchniowo czynnych (chlorek tetrabutylamoniowy, dodecylosiarczan sodu i glikol polietylenowy) oraz tytanianu izostearoilu.

Modyfikacja powierzchni

Do modyfikacji powierzchni kredy użyto od 0,5–3,0 części wagowych związków proadhezyjnych na 100 części wagowych kredy rozpuszczonych w odpowiednich rozpuszczalnikach. Kwasy tłuszczowe i ich sole nie rozpuszczające się w wodzie przeprowadzono do fazy wodnej przez sporządzenie emulsji w obecności ługu potasowego. Kwas stearynowy i stearyniany najpierw zwilżano alkoholem etylowym, następnie sporządzano emulsje tych związków w wodzie wobec wodorotlenku potasu.

Związki powierzchniowo czynne zarówno jonowe, jak i niejonowe, przygotowywano przez rozpuszczanie w wodzie. Tytanian izostearoilu rozpuszczano w tetrachlorku węgla. Istotne znaczenie ma dobór ilości roztworu związku modyfikującego w stosunku do ilości kredy naturalnej. Przyjęto, że modyfikację prowadzi się wyłącznie przez powierzchniowe zwilżanie kredy do momentu uzyskania jednorodnej zwilżonej masy (Domka 1982). Modyfikacji poddaje się ok. 1500 g kredy. Na tę ilość kredy przygotowywano 300 cm³ odpowiednich roztworów związków modyfikujących o żądanym stężeniu. Po modyfikacji kredę usuwano z mieszarki, po czym odparowywano nadmiar rozpuszczalnika przez suszenie produktu w strumieniu gorącego powietrza w temperaturze 110 °C.

Tabela 1. Skład chemiczny (w %) i wybrane właściwości fizykochemiczne kred

Oznaczenie	Kornica	Mielnik	Zabieszów	Działoszyn
CaCO ₃	93,6	91,7	98,3	95,3
Części nierozpuszczalne	3,65	4,65	0,92	0,32
Fe	0,037	0,06	0,021	0,056
Cu	0,013	0,05	śląd	śląd
Mn	0,013	0,06	0,005	0,012
CaO alkaliczny	0,112	śląd	0,056	0,056
Straty prażenia	0,20	0,06	0,09	0,62
Ciężar właściwy, g/cm ³	2,68	2,65	2,67	2,65
Punkt splotywania, cm ³ /g	2,1	2,1	2,2	2,0
Powierzchnia właściwa, m ² /g	3,0	4,2	1,4	2,1
Gęstość nasypowa, g/dm ³	640	–	810	–
Gęstość usadowa, g/dm ³	1240	–	1540	–

Ocena stopnia modyfikacji powierzchni kredy

Określone parametry fizykochemiczne mogą być miarą stopnia modyfikacji powierzchni napelniacza. W badaniach wzięto pod uwagę następujące parametry: ciężar nasypowy i usadowy, punkt spływania. Aby ocenić skuteczność modyfikacji, dokonano również analizy za pomocą mikroskopu elektronowego JEM-7A produkcji japońskiej. Posłużono się metodą jednostopniowej repliki (Krysztafkiewicz 1987).

Tabela 2. Parametry mechaniczne wulkanizatów z SBR (Ker-1500) napelzionych nie modyfikowanymi i modyfikowanymi kredami naturalnymi (do modyfikacji użyto 2 cz. wag. związków proadhezyjnych)

Rodzaj kredy	Optymalny czas wulkanizacji	H ° Sh	M-300 MPa	E_r %	E_t %	R_r MPa
Kreda Kornica						
Nie modyfikowana	50	55	1,5	800	34	4,2
Modyfikowana						
kwasem stearynowym	50	60	2,4	900	30	8,6
poliglikolem PG-4000	50	58	1,7	1040	36	5,1
dodecylosulfonianem sodu	48	56	1,9	1000	32	5,7
chlorkiem tetrabutyl- amoniowym	50	60	2,7	800	28	9,2
tytanianem KR TTS	40	60	4,1	800	22	10,5
Kreda Działoszyn						
Nie modyfikowana	60	54	1,2	650	–	2,7
Modyfikowana						
kwasem stearynowym	60	51	1,0	680	28	5,4
poliglikolem PG-4000	60	60	1,6	440	12	2,1
chlorkiem tetrabutyl- amoniowym	60	58	1,8	530	16	6,8
tytanianem KR TTS	60	58	2,0	600	18	8,5
Kreda Mielnik						
Nie modyfikowana	50	61	1,3	1090	70	4,0
Modyfikowana						
kwasem stearynowym	60	60	1,2	960	38	4,6
poliglikolem PG-4000	60	55	2,1	530	20	5,7
tytanianem KR TTS	60	58	2,4	600	24	7,1
Kreda Zabierzów						

Nie modyfikowana	60	53	1,5	720	18	3,0
Modyfikowana						
kwasem stearynowym	60	51	1,6	640	16	4,1
poliglikolem PG- 4000	60	58	1,9	460	12	5,0
tytanianem KR TTS	60	59	2,2	460	14	6,8

Zastosowanie kredy jako napelnacza kauczuku SBR

Mieszanki gumowe sporządzano według następującego składu: kauczuk butadienowo-styrenowy Ker-1500, 100 cz. wag.; ZnO, 5 cz. wag.; kwas stearynowy, 1 cz. wag.; kreda, 100 cz. wag.; disiarczek merkaptobenzotiazolu, 1,5 cz. wag.; merkaptobenzotiazol, 0,5 cz. wag.; siarka, 2 cz. wag. Wulkanizowano je w prasie pod ciśnieniem 15 MPa, przez 10–60 min. Parametry wytrzymałościowe wulkanizatów badano według standardowych metod (Domka 1993).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny oraz podstawowe parametry fizykochemiczne wszystkich czterech badanych kred naturalnych.

Kredy naturalne modyfikowane i niemodyfikowane zastosowano jako napelnicze kauczuku butadienowo-styrenowego. Parametry mechaniczne uzyskanych wulkanizatów przedstawiono w tabeli 2. Jak wynika z tabeli 2, modyfikacja kredy za pomocą 2 cz. wag. wybranych związków wiążących i proadhezyjnych ma zdecydowany wpływ na wartości modułów oraz na wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów gumowych. W zależności od użytych związków modyfikujących otrzymuje się wulkanizaty o różnych parametrach wytrzymałościowych. Najsilniejszy wzrost tych parametrów zaobserwowano po modyfikacji kred chlorkiem tetrabutylamoniumowym oraz tytanianem izosteraoilu. Na przykład w przypadku modyfikacji kredy K i Z tymi związkami osiągnięto ponad 100% poprawę wytrzymałości na rozciąganie R_r .

Ponadto modyfikatory te bardzo wyraźnie przyczyniają się do poprawy modułu wulkanizatów zawierających napelnione kredy.

Spośród badanych kred naturalnych najwyższe wzmocnienia dają kredy: Kornica i Mielnik. Należą one do grupy kred piszących, miękkich, podatnych na szlamowanie i ścieranie. Ustalono, że optymalny czas wulkanizacji wynosi około 50–60 min. dla wszystkich użytych kred.

LITERATURA

DOMKA L. 1979, *Wpływ warunków doświadczalnych na własności fizykochemiczne węgla wapniowego*, Poznań, Wyd. Nauk. UAM.

- DOMKA L. 1993, *Surface Modified Precipitated Calcium Carbonates at a High Degree of Dispersion*, Colloid Polym. Sci., 271, s. 1091.
- DOMKA L. 1994, *Zastosowanie krajowych kred w przetwórstwie PCW*, Inżynieria Materiałowa, 15, s. 20.
- DOMKA L., BERGANDY W. 1982, *Krajowe kredy naturalne i wapienie jako surowce do produkcji strącanego węgla wapniowego*, Cement, Wapno, Gips, 11/12.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., MAIK M. 1987, *Modified Precipitated Silicas as Polyurethane Fillers*, Colloid Polymer Sci., 265, s. 704.
- PLUEDEMANN E.P. 1974, *Interfaces in Polymer Composites*, New York, Academic Press.
- SEKUTOWSKI D. 1992, *Plastic Additives and Modifiers Handbook* (red. Edenbaum J., New York, van Nostrand Reinhold, s. 503.
- TRYPUĆ M., BUCZKOWSKI R. 1990, *Badania nad otrzymywaniem węgla wapniowego z płynu podestylacyjnego i wodnego roztworu wodorowęglanu sodowego*, Przemysł Chemiczny, 69, s. 131.

Domka L., Comparison of physicochemical properties of natural chalks from Polish deposits and their significance for elastomer processing., *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 31, 83–88 (in Polish)

The possibility of applying chalks from Polish deposits in Kornica, Mielnik, Działoszyn, and Zabierzów as fillers of butadiene-styrene rubbers was tested.

Chemical composition of the chalks and their basic physicochemical properties (specific surface, bulk density, packing density and others) were determined. The chalks were modified with various coupling and proadhesive compounds. Chalks modified with tetrabutylammonium chloride or izostearoyl titanate were most effective in improving principal strength parameters (modules and tensile strength) of SBR type vulcanizates.