

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Rok BLAŽEVIČ

**VPLIV MAŠČOBNIH KISLIN NA MODIFIKACIJO
POVRŠINE KALCIJEVEGA KARBONATA**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, junij 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

VPLIV MAŠČOBNIH KISLIN NA MODIFIKACIJO POVRŠINE KALCIJEVEGA KARBONATA

Diplomsko delo

Študent: Rok BLAŽEVIČ
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentor: pred. Maja TURIČNIK
Delovni mentor: Aljaž BUT, mag. inž. tehnol. polim.

Slovenj Gradec, junij 2022

IZJAVA

Podpisani Rok Blaževič izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Najprej bi se rad zahvalil pred. Maji Turičnik in delovnemu mentorju Aljažu Butu, mag. inž. tehnol. polim., za vodenje, spodbudo in pomoč pri izdelavi diplomskega dela.

Zahvaljujem se podjetju Calcit d. o. o., za uporabo prostorov, opreme in materialov med izvajanjem eksperimentalnega dela. Prav tako bi se rad zahvalil vsem zaposlenim v razvojnem oddelku podjetja Calcit in zaposlenim na oddelku za karakterizacijo na Fakulteti za tehnologijo polimerov. Zahvaljujem se tudi Urošu Borštnarju za pomoč in nasvete pri pisanju diplomskega dela.

Gospe Mojci Šorli Ahačič se zahvaljujem za lektoriranje.

Posebna zahvala prijateljem in družini, predvsem mami, ki mi je v času študija stala ob strani in me podpirala.

POVZETEK

Vpliv maščobnih kislin na modifikacijo površine kalcijevega karbonata

Kalcijev karbonat (CaCO_3) je eden najpogostejših mineralov v zemeljski skorji. V preteklosti se je večinoma uporabljal kot polnilo za zniževanje stroškov kompozitnega materiala. Danes ga uporabljamo tudi kot funkcionalni dodatek. Razvoj površinsko modificiranega kalcijevega karbonata je prispeval k še večji uporabnosti v polimerni industriji. Modifikatorji površine so kemično pritrjene molekule na površini delcev, ki omogočajo izboljšanje združljivosti matrice in polnila. Najpogosteje se uporabljajo mešanice nasičenih maščobnih kislin. Skupine karboksilnih kislin se pritrjujejo na površino kalcijevega karbonata, z njo reagirajo in tvorijo karboksilatne soli. Kalcijev karbonat se zelo pogosto uporablja pri predelavi polivinilklorida (PVC), predvsem zaradi zmožnosti adsorpcije klorovodikove kisline, ki se sprošča med predelavo. Cilj diplomskega dela je bil najti maščobno kislino, ki bi najbolje površinsko modificirala kalcijev karbonat in ne bi poslabšala lastnosti polnila, PVC suhih mešanic in PVC profilov ter hkrati izboljšala termično in UV stabilnost. Za površinsko modifikacijo smo uporabili mešanice stearinske in palmitinske kisline, izostearinsko, oleinsko kislino ter mešanico z neznano sestavo. Površinsko nemodificiran kalcijev karbonat smo najprej modificirali s štirinajstimi mešanicami maščobnih kislin in dobili površinsko modificiran kalcijev karbonat. Nato smo pripravili PVC suhe mešanice, ki smo jih ekstrudirali in dobili vzorce PVC profilov. Vzorcem modificiranega kalcijevega karbonata smo izmerili stopnjo površinske modifikacije, termične, optične in pretočne lastnosti. Ugotovili smo, da vse izbrane maščobne kisline odlično površinsko modificirajo kalcijev karbonat. Rezultati DSC analize so pokazali, da smo dodali preveliko količino maščobnih kislin, saj se je okoli delcev CaCO_3 tvorilo več slojev. Glede na termične lastnosti smo ugotovili, da so imeli vzorci stearinske in palmitinske kisline najboljše rezultate. Pretočne lastnosti vzorcev so bile zelo slabe, medtem ko so bile optične lastnosti modificiranega kalcijevega karbonata med seboj zelo primerljive. PVC suhim mešanicam smo izmerili optične lastnosti in ugotovili, da so se le-te zelo malo poslabšale. Pri ekstruziji smo zelo težko dosegli tlak 150 bar-ov, kar je posledično vplivalo na slabši sijaj PVC profilov. Najboljše optične lastnosti so imeli vzorci mešanic stearinske in palmitinske kisline. UV degradiranim profilom smo izmerili optične lastnosti in ugotovili, da aglomerati na njih negativno vplivajo. Glede na opravljene analize smo ugotovili, da imajo najboljše lastnosti vzorci mešanic palmitinske in stearinske kisline. Težko bi izbrali najboljši vzorec, saj nekateri pozitivno vplivajo na termične, spet drugi na optične lastnosti. Ugotovili smo, da razmerje maščobnih kislin ni tako pomembno, kot smo predvidevali.

Ključne besede:

Kalcijev karbonat, maščobna kislina, stearinska kislina, površinska modifikacija, polivinilklorid.

SUMMARY

Influence of fatty acids on surface modification of calcium carbonate

Calcium carbonate (CaCO_3) is one of the most abundant minerals in the Earth's crust. In the past it was mainly used as a filler to reduce the costs of composite material, but nowadays it is also used as a functional additive. Through surface modification, calcium carbonate can be changed from a common filler to multifunctional modifier and thus facilitate many other applications in the polymer industry. Surface modifiers are molecules which are chemically attached to the particle surface of the CaCO_3 to improve the compatibility of the matrix and the filler. Saturated fatty acid mixtures are the most commonly used surface modifiers. Carboxylic acid groups attach to the surface of the calcium carbonate, react with it and form carboxylate salts. Calcium carbonate is widely used in the processing of polyvinyl chloride mainly because of its ability to adsorb hydrochloric acid released during the processing. The purpose of this paper was to find the best fatty acid for surface treatment of calcium carbonate with the least impact on the filler, PVC dry blends and PVC profile properties which would also improve thermal and UV stability. Fatty acids used as modifiers were palmitic acid mixture, stearic acid mixture, iso-stearic acid mixture and oleic acid mixture, and a mixture of unknown composition. To obtain surface modified calcium carbonate, unmodified calcium carbonate was first treated with fourteen fatty acid mixtures. After that PVC dry blends were prepared and extruded to obtain samples of PVC profiles. Modified calcium carbonate samples were measured to determine surface modification, thermal, optical and floatation properties. It was found that all fatty acids have an excellent modification effect on calcium carbonate while the results of the DSC analysis have shown that too much fatty acid was added, which resulted in several layers forming around the CaCO_3 particles. In terms of thermal properties, we discovered that stearic and palmitic acid samples yielded the best results. The floatation properties of the samples were very poor. The optical properties of the modified calcium carbonates showed similar results while the optical properties of the PVC dry blends were slightly worse. It was difficult to achieve 150 bar pressure in the extrusion process, which resulted in a lower gloss of the PVC profiles. Stearic and palmitic acid mixtures exhibited the best optical properties. UV-degraded profiles were tested for their optical properties and found to be negatively affected by agglomerates. Based on the obtained results, it would be difficult to choose the best sample as some had a positive effect on thermal properties while others on optical ones. It has also been found that the fatty acid ratio is not as important as we have assumed.

Key words:

Calcium carbonate, fatty acid, stearic acid, surface modification, polyvinyl chloride.

KAZALO

1 UVOD	1
1.1 Opis področja in namen diplomskega dela	1
1.2 Cilji in teze	1
1.3 Uporabljene metode	2
2 TEORETIČNI DEL	3
2.1 Kalcijev karbonat	3
2.1.1 Pridobivanje	3
2.1.2 Lastnosti	4
2.1.3 Aplikacije	4
2.2 Površinska modifikacija	5
2.2.1 Stopnja površinske modifikacije	6
2.3 Karboksilne kisline in sorodne spojine	7
2.3.1 Nasičene maščobne kisline	8
2.4 Polivinilklorid (PVC)	10
2.4.1 Aplikacije PVC-ja s kalcijevim karbonatom	11
3 EKSPERIMENTALNI DEL	12
3.1 Uporabljeni materiali	12
3.2 Priprava vzorcev	13
3.2.1 Površinska modifikacija kalcijevega karbonata	13
3.2.2 Priprava PVC suhih mešanic	14
3.2.3 Ekstrudiranje PVC profilov	15
3.2.4 UV degradiranje PVC profilov	16
3.3 Oznake vzorcev	16
3.4 Analiza vzorcev	17
3.4.1 Test stopnje površinske modifikacije kalcijevega karbonata	17
3.4.2 Meritev termičnih lastnosti	17
3.4.3 Meritev pretočnih lastnosti	19
3.4.4 Meritev optičnih lastnosti	20
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	23
4.1 Rezultati stopnje površinske modifikacije kalcijevega karbonata	23
4.2 Rezultati termičnih analiz	24
4.2.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija	24
4.2.2 Termogravimetrična analiza	26
4.3 Rezultati pretočnih lastnosti	28
4.4 Rezultati ekstruzije PVC profilov	29
4.5 Rezultati optičnih lastnosti	31
4.5.1 Optične lastnosti površinsko modificiranega kalcijevega karbonata	32
4.5.2 Optične lastnosti PVC suhih mešanic	32
4.5.3 Optične lastnosti PVC profilov in UV degradiranih PVC profilov	32
4.5.4 Rezultati sijaja PVC profilov	34

5 SKLEP	35
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	38
SEZNAM SLIK	40
SEZNAM TABEL	41
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	42
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	43

1 UVOD

1.1 Opis področja in namen diplomskega dela

Minerali kalcijevega karbonata sooblikujejo odločilne trenutke naše civilizacije, začenši s prazgodovinskimi jamskimi poslikavami s preprosto barvno kredo. Za enega največjih arhitekturnih dosežkov veljajo egipčanske piramide, zgrajene iz velikanskih apnenčastih blokov. Michelangelov marmornati kip bibličnega junaka Davida velja za eno največjih renesančnih umetnin. Kalcijev karbonat se najpogosteje uporablja kot polnilo za zniževanje stroškov kompozitnega materiala [1]. Zaradi številnih pozitivnih lastnosti se čedalje bolj uporablja kot funkcionalni dodatek in je zasnovan ter prilagojen za različne zahteve sodobnih izdelkov [2]. Zaradi visoko energijske hidrofilne površine je nezdružljiv z nizko energijsko hidrofobno površino polimernega materiala. Za izboljšanje disperznosti v polimerih je potrebno površino kalcijevega karbonata površinsko modificirati [3]. To lahko storimo z maščobnimi kislinami in njihovimi solmi. Najpogosteje se uporabljajo mešanice stearinske in palmitinske kisline. Rezultat obdelave površine, tako imenovane površinske modifikacije minerala, je hidrofobni sloj okoli delcev. Novonastali sloj močno vpliva na lastnosti kompozita, saj le-ta omogoča povezavo med heterogenima komponentama. Maščobne kisline, adsorbirane na površini kalcijevega karbonata, sprva tvorijo sloj tako, da se alkilne verige vežejo na karboksilno skupino površine minerala. S presežkom maščobnih kislin se tvori nov sloj, ki se fizikalno veže na prvotnega. Uporaba prevelike količine organske faze povzroča težave pri predelavi, slabše mehanske lastnosti in zvišanje cene [2, 4].

Kalcijev karbonat se pogosto uporablja pri predelavi polivinilklorida. Trdi polivinilklorid je vsestranski polimer, ki je prisoten v različnih aplikacijah v številnih industrijskih panogah. Za izdelke iz polivinilklorida je potrebno pripraviti suhe mešanice. Pri postopku ekstrudiranja v cilindru nastane fuzija suhe mešanice. Šoba ekstruderja nato oblikuje polimer v končne izdelke, kot so cevi in profilno stavbno pohištvo [4].

1.2 Cilji in teze

Glavni cilj diplomske naloge je bil najti maščobno kislino, ki bi najbolje površinsko modificirala kalcijev karbonat in ne bi poslabšala lastnosti polnila, PVC suhih mešanic in PVC profilov ter hkrati izboljšala termično in UV stabilnost.

Sprotni cilji so:

- razumeti mehanizem površinske modifikacije,
- na podlagi izračuna in analiz ugotoviti optimalno količino dodane maščobne kisline,
- meritve stopnje površinske modifikacije in pretočnih lastnosti ter izvedba optičnih in termičnih analiz,
- primerjava lastnosti vzorcev z izbranimi maščobnimi kislinami,
- poizkus identifikacije sestave neznanega vzorca konkurenčnega podjetja glede na vzorce z znano sestavo maščobnih kislin.

V diplomskem delu predpostavljamo naslednje hipoteze in trditve:

- maščobne kisline z višjo vsebnostjo stearinske kisline bodo najboljše površinsko modificirale kalcijev karbonat in imele boljšo termično stabilnost,
- krajše verige maščobnih kislin bodo negativno vplivale na pretočne lastnosti,
- najboljše površinsko modificirani vzorci bodo imeli nižji tlak in navor pri ekstruziji,
- maščobne kisline z boljšo termično stabilnostjo bodo pozitivno vplivale na optične lastnosti kalcijevega karbonata in PVC profilov,
- vzorci PVC profilov z daljšo verigo bodo imeli boljšo UV stabilnost,
- najslabše površinsko modificirani vzorci se bodo slabše dispergirali v polimerni matrici in posledično negativno vplivali na sijaj PVC profilov,
- vzorec izostearinske kisline bo imel pozitiven vpliv na lastnosti kalcijevega karbonata, medtem ko bo imel vzorec tehnične oleinske kisline negativen vpliv.

1.3 Uporabljene metode

Za pripravo vzorcev smo uporabili metodo za površinsko modifikacijo kalcijevega karbonata, izdelavo PVC suhih mešanic, metodo ekstrudiranja PVC profilov in UV degradacijo PVC profilov. Za analizo vzorcev smo uporabili naslednje metode:

- test stopnje površinske modifikacije kalcijevega karbonata,
- diferenčno dinamično kalorimetrijo površinsko modificiranega CaCO_3 ,
- termogravimetrično analizo površinsko modificiranega kalcijevega karbonata,
- meritev pretočnih lastnosti površinsko modificiranega kalcijevega karbonata,
- meritev optičnih lastnosti površinsko nemodificiranega in površinsko modificiranega CaCO_3 , PVC suhih mešanic ter PVC profilov pred degradacijo in po njej,
- meritev sijaja PVC profilov.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Kalcijev karbonat

Kalcijev karbonat (CaCO_3) je eden najpogostejših mineralov v zemeljski skorji in tvori kamnine, kot so apnenec, kreda in marmor. Nahaja se v relativno čistih depozitih blizu površja, na zgornjih plasteh zemeljske skorje do globine 15 kilometrov, kar omogoča enostaven izkop. Večina naravnih nahajališč kalcijevega karbonata izvira iz sedimentov, sestavljenih iz kopičenja majhnih kristalov kalcita, pridobljenih iz morskih mikroorganizmov [2, 4]. Kalcijev karbonat je polimorfna spojina, ki se pojavlja v treh različnih kristalnih modifikacijah. Kalcit se najpogosteje uporablja v industriji umetnih mas, aragonit se pri povišani temperaturi pretvori v kalcit, vaterit je izjemno nestabilen in se v naravi pojavlja le izjemoma [1].

Naravna nahajališča v različnih delih sveta se močno razlikujejo v kemični čistosti in optičnih lastnostih, zaradi česar je vsako primerno za določene aplikacije [6]. Kalcijev karbonat predstavlja približno 65 % celotne porabe polnila v polimerih z letno svetovno porabo več kot deset milijonov ton [2, 7]. Z uporabo polnila CaCO_3 znatno znižamo stroške predelave in vplivamo na mehanske lastnosti kompozita. Kalcijev karbonat v polimernih mešanicah znižuje površinsko energijo, zagotavlja sijaj površin, delno lahko zniža porabo belega pigmenta in skrajša čas cikla. Površinsko modificirani delci izboljšajo mehanske lastnosti in omogočijo lažjo predelavo [4, 8].

2.1.1 Pridobivanje

Več kot 90 % kalcijevega karbonata, uporabljenega kot polnilo v polimerih, se predela po običajnih metodah mletja GCC (angl. ground calcium carbonate) [4]. Tehnologija mletja je bila razvita za izboljšanje ponovljivosti in pridobitve zahtevane porazdelitve velikosti delcev [6, 8]. Pridobivanje GCC-ja se začne z miniranjem, sledi drobljenje, pranje, mletje, včasih tudi sušenje in modificiranje površine CaCO_3 . Za večje granulacije se uporablja suho mletje, kjer se groba ruda melje s kotalnim mlinom. Postopek mletja se lahko izboljša z uporabo mlevnih pomagal in uporabo klasifikatorjev, ki ločujejo material glede na velikost delcev. Za bolj fine granulacije uporabljamo mokro mletje. Vodna disperzija z vsaj 70 % deležem CaCO_3 se melje v mokro mešalnem krogelnem mlinu. Za lažji transport se dodajajo dispergenti. Na koncu se CaCO_3 prefiltrira in posuši. Velikost delcev znaša od 0,9 do 0,5 μm . Glede na kvaliteto rude in končno aplikacijo lahko kalcijev karbonat obogatimo s postopki kemičnega beljenja, s penasto flotacijo, magnetno separacijo, sedimentacijo in klasificiranjem. Za modifikacijo površine delcev se najpogosteje uporabljajo maščobne kisline na osnovi stearinske kisline [2, 8].

Poleg GCC-ja poznamo tudi kemično proizvedeno obliko, znano kot oborjen kalcijev karbonat – PCC (angl. precipitated calcium carbonate) [8].

2.1.2 Lastnosti

Najpomembnejše lastnosti polnil kalcijevega karbonata so nestrupenost, visoka čistost, cenovna dostopnost, dobra adsorpcija olja in vlage, krhkost, dobre optične in mlevne lastnosti [1, 2]. Komercialne vrste GCC, vsebujejo 94–99 % CaCO_3 , pri čemer sta glavni nečistoči magnezijev karbonat (MgCO_3) in dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Manjše nečistoče so glinica, železov oksid, silicijev dioksid in manganov oksid. Velikosti delcev se gibljejo 0,5–100 μm , specifična površina oziroma BET (angl. specific surface area) znaša 1–10 m^2/g [2, 5].

Molska masa kalcijevega karbonata je 100,09 g/mol [5]. Trdota kalcita po Mohsovi lestvici znaša 3. Gostota kalcita se giblje med 2,6 in 2,8 g/cm^3 , odvisno od tega, v kolikšni meri so kalcijevi ioni v kristalni mreži nadomeščeni z drugimi kovinskimi ioni, kot so železo, mangan ali cink [2, 4]. Nasipna gostota variira med 400–900 kg/m^3 , zbita 800–1700 kg/m^3 [8, 9]. Temperatura tališča kalcita znaša 1339 °C, vrelišča 2850 °C. Kalcijev karbonat ima visoko energijsko hidrofilno površino, kar pomeni, da nase veže vlago iz okolice. Vsebnost vlage se giblje med 0,01–0,5 % [5]. Topnost kalcijevega karbonata v kislinah je visoka [1]. Topnost v vodi je zgolj 0,014 g/100 mL (ob povišani vsebnosti CO_2 se le-ta močno poveča). Adsorpcija olja se giblje 5–25 mL/100 g in je pokazatelj, koliko polnila je mogoče dodati v polimer (nižja kot je adsorpcija, višja je lahko polnitev) [9].

Čisti kalcit je prozoren in brezbarven, v naravi ga najdemo le redko. Po navadi je medeno rumen do rumenkasto rjav. Na obarvanost kalcita vplivajo ioni drugih kovin, kot so železo, cink, kobalt ali mangan, ki nadomestijo kalcijeve ione v kristalni mreži [1]. Lomni količnik kalcita je 1,65. Belina se giblje med 80–98, svetlost 70–95 in rumenina 1,4–7,0 [2, 5].

2.1.3 Aplikacije

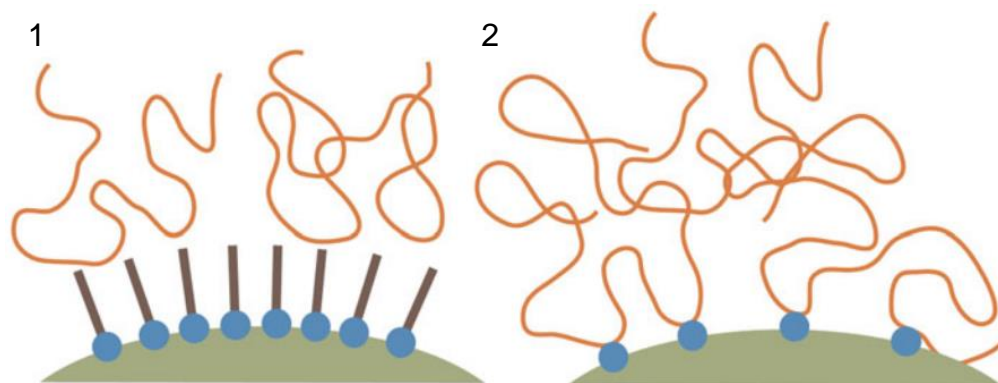
Kalcijev karbonat se je v preteklosti večinoma uporabljal kot polnilo za zniževanje stroškov kompozitnega materiala. Dandanes ga uporabljamo tudi kot funkcionalen dodatek in je zasnovan ter prilagojen za različne zahteve sodobnih izdelkov. Pri določenih aplikacijah služi kot večnamensko polnilo s specifičnimi učinki na reologijo, morfologijo in proces predelave kompozita. Razvoj površinsko modificiranega CaCO_3 in novih razredov ultrafine granulacije je prispeval k še večji uporabnosti. Največ CaCO_3 se zmelje v agregat za beton in asfalt. Kot polnilo se najpogosteje uporablja pri proizvodnji papirja, premazov, lepil, tesnil in polimerov [4, 8].

V papirni industriji se CaCO_3 uporablja kot polnilo in premaz za papir. Obe aplikaciji zahtevata visoko svetlost in čistost, majhno granulacijo delcev in majhno abrazivnost [4, 8]. Kalcijev karbonat je najpogosteje uporabljen beli pigment v premazih zaradi nizke cene, visoke svetlosti in čistosti. Zagotavlja nizko abrazivnost in odpornost na vremenske vplive. Za teksturne premaze se uporablja do 50 % grobega CaCO_3 . Fini in ultrafini kalcijev karbonat se uporablja za številne okrasne in zaščitne premaze [4].

Največkrat uporabljeno polnilo v lepilih in tesnilih je CaCO_3 . Večje granulacije se uporabljajo za kitanje mavčnih plošč in lepila za ploščice. Nekoliko bolj fini delci so primerni za kite na oljni osnovi. Drobno mlet bel CaCO_3 se uporablja kot polnilo v večini vrst lepil, tesnilnih in fugirnih mas. Visoko zmogljiva lepila in tesnila na polimerni osnovi so proizvedena z ultrafinimi delci kalcijevega karbonata [4]. V polimerni industriji se kalcijev karbonat najpogosteje uporablja kot polnilo za polivinilklorid in polipropilen. Pri slednjem zviša togost, a moramo biti pozorni pri polnitvi, da ne vplivamo na udarno žilavost. Najpogosteje uporabljamo površinsko modificiran CaCO_3 finejših granulacij, ki najbolj vpliva na mehanske lastnosti kompozita. V duromerih se po navadi uporablja površinsko nemodificiran kalcijev karbonat v kombinaciji s steklenimi vlakni. Postopka SMC (angl. sheet molding compound) in BMC (angl. bulk molding compound) na osnovi nenasičenih poliestrov zajemata glavino duromernih kompozitov. Kalcijev karbonat se pogosto uporablja pri proizvodnji talnih oblog na osnovi gume stirena butadiena [1, 2]. Kalcijev karbonat, ki ustreza zahtevam farmakopeje, se uporablja kot dodatek kalcija, za nevtraliziranje želodčne kisline ali kot polnilo za tabletiranje [4].

2.2 Površinska modifikacija

Interakcija med površino polnila in polimerno matrico ima pomembno vlogo pri predelovalnih postopkih in lastnostih kompozita. Površina polnil (razen saj) po navadi ni optimalna, zato jo je potrebno modificirati in tako izboljšati omočenje in interakcije s polimerom. Modifikatorji površine so kemično pritrjene molekule na površini delcev in omogočajo izboljšanje združljivosti matrice in polnila. To jih loči od šibko vezanih molekul, ki so fizično adsorbirane (npr. glikol). Najpogosteje uporabljeni so maščobne kisline in estri maščobnih kislin (karbonatna in oksidna polnila), silani, titanati, cirkonati (silikatna in hidroksidna polnila), estri in voski (karbonatna in silikatna polnila) [1, 2]. Vplivajo lahko na nasipno gostoto, pretočne lastnosti, prašenje in adsorbcijo stabilizatorjev. Organska molekula mora biti združljiva s polimerom, v nekaterih primerih se z njim tudi kemično integrira, po navadi med postopkom strjevanja. Organske molekule lahko služijo tudi za zaščito polnila med skladiščenjem (zmanjšanje navlaževanja), ali kot mlevna pomagala. Glede na organsko skupino poznamo spojne in nespojne modifikatorje. Slika 1 prikazuje način vezave molekul na površino delcev. Obe vrsti se močno pritrđita na površino polnila, vendar imajo le spojni modifikatorji močno interreakcijo s polimerom. Pri nespojnih modifikatorjih je vez med polnilom in polimerom na nivoju elektrostatične privlačnosti imenovanih Van der Waalove sile. Toda kljub temu omogočajo vodoodbojnost, zmanjšajo privlačne sile med delci polnila, površinsko napetost, modul, natezno trdnost, viskoznost taline in količino potrebnih stabilizatorjev ter lubrikantov [2, 4]. Izboljšajo disperzijo, kakovost površine končnega izdelka, raztezek, žilavost in odpornost na udarce [1]. Maščobne kisline so najpogostejši predstavniki nespojnih, medtem ko organosilani spojnih modifikatorjev. Reakcijo na površini polnila lahko izvedemo pred ali med postopkom mešanja polimera in polnila [2].



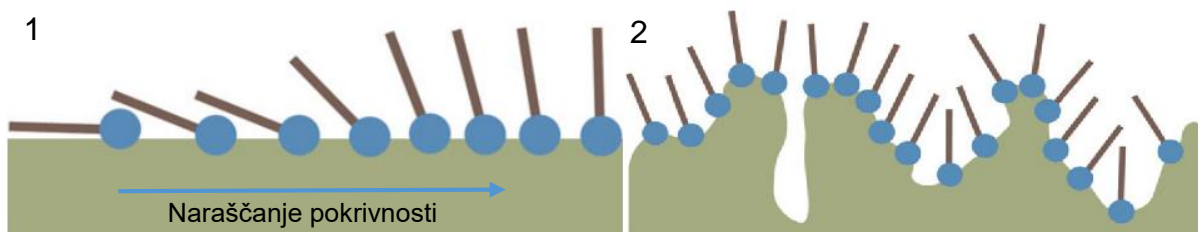
Slika 1: Nespojni (1) in spojni (2) modifikatorji [2]

Razpršitev modifikatorja po površini polnila in kemična reakcija sta potrebni, da se doseže pritrjevanje na polnilo [4]. Najpogosteje uporabljeni metodi sta "in situ" in metoda površinske modifikacije. Pri postopku "in situ" se premazno sredstvo doda med mešanjem in reagira s površino polnila med obdelavo. Pri postopku površinske modifikacije se polnilo v vodni disperziji (npr. mokro mletje, obarjanje) doda topno ali v vodi disperzibilno obliko premaza pred filtracijo in sušenjem. V večini drugih primerov se uporablja postopek suhe površinske modifikacije v posebej zasnovanih visoko hitrostnih mešalnikih ali med postopkom mletja. Za kvalitetno površinsko modifikacijo morajo biti parametri skrbno izbrani [2].

2.2.1 Stopnja površinske modifikacije

Nadzor in izbira potrebne stopnje površinske modifikacije sta zelo pomembni, če želimo izboljšati lastnosti kompozita in znižati stroške. Na stopnjo površinske modifikacije vplivajo določeni dejavniki [1, 2]. Za ugotovitev optimalnih pogojev je potrebno s preizkušanjem ugotoviti ustrezne parametre predelave. Najpomembnejša dejavnika sta specifična površina in faktor površinske modifikacije polnila, ki se merita v m^2/g . Če specifično površino delimo s faktorjem površinske modifikacije, dobimo razmerje dodatka, ki je potrebno za površinsko modifikacijo celotne površine polnila. Stopnja površinske modifikacije se giblje od manj kot 0,1 wt % za polnila z manjšo površino, do skoraj 10 wt % za polnila z veliko površino [2].

Zaželeno je, da se porabi toliko dodatka, da se okoli delca tvori zgolj en sloj. To je mogoče izračunati na različne načine, vključno z molekularnim modeliranjem in eksperimentalnimi metodami, kot so meritve razpršenega tlaka. Problem je v tem, da molekule polnila niso sferične, kar omogoča več površinskih orientacij in s tem različne debeline sloja. Na sliki 2 je prikazano pritrjevanje maščobne kisline na površino delca polnila. Ko je ogljikovodikov rep pravokoten na površino, je pokrivnost $420 m^2/g$, kadar je vzporeden s površino, je le-ta $1800 m^2/g$. Prav tako je zaradi različnih geometrij delca težko zagotoviti enakomerno stopnjo površinske modifikacije vseh delcev polnila, saj so lahko molekule dodatka večje od mest za vezavo, kar je prikazano na sliki 2 [2].



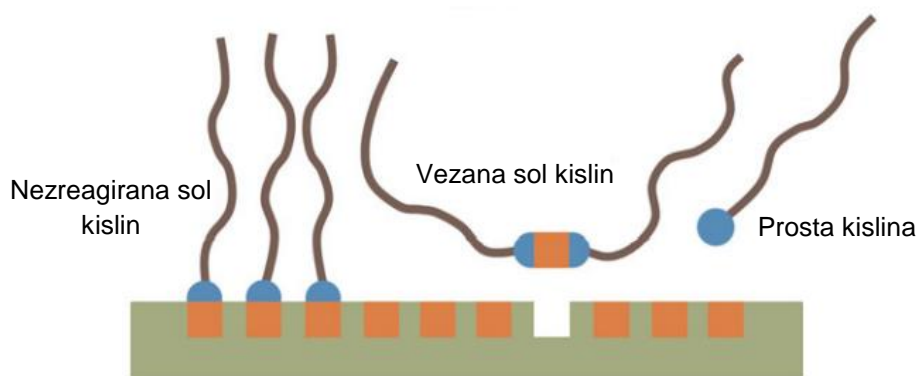
Slika 2: Različne usmeritve adsorbirane verige maščobnih kislin (1), koncept nedostopne površine (2) [2]

Zelo pomembno je ugotoviti, kakšno stopnjo površinske modifikacije sploh potrebujemo. Večina lastnosti se začne spreminjati dosti prej, preden je dosežena sto odstotna stopnja površinske modifikacije. Za določene aplikacije zadostuje že delna stopnja modifikacije. V večini primerov je najboljši učinek dosežen z enim kemično vezanim slojem, vendar obstajajo aplikacije, kjer je zaželenih več slojev. Presežek dodatka za površinsko modifikacijo poveča hitrost staranja kompozita [1, 2].

Za detekcijo modifikatorja in določitev količine le-tega je mogoče uporabiti različne metode. Enostavna kemična analiza zadošča v primeru, ko ima dodatek element, ki se zlahka razlikuje od tistih na polnilu. Adsorpcija barvila je metoda, s katero lahko podamo oceno količine modificirane površine. Barvilo se adsorbira na nemodificiranih površinah in tako ugotovimo stopnjo površinske modifikacije. Pogosto se uporablja tudi TGA analizo. Bolj sofisticirane instrumentalne tehnike, kot je difuzna odbojna infrardeča spektroskopija fourierjeve transformacije (DRIFTS), se lahko uporabijo za ugotavljanje ne le prisotne količine, temveč tudi informacij o njeni kemični strukturi [2].

2.3 Karboksilne kisline in sorodne spojine

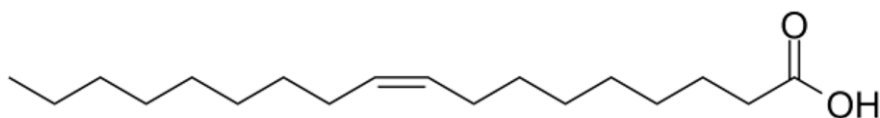
Skupine karboksilnih kislin se pritrjujejo na bazična in amfoterna polnila, saj lahko reagirajo s površino in tvorijo karboksilate soli [2]. Z adsorpcijo površinsko aktivnih snovi na površini delcev kalcita postane njegova hidrofilna površina hidrofobna in zato združljiva z molekulami polimera, kar dodatno izboljša mehanske lastnosti končnega produkta. Večina površinskih modifikatorjev ima funkcijo zmanjšanja površinske napetosti [10]. Mleto polnilo iz CaCO_3 ima površinsko napetost 200 mN/m, če upoštevamo tako polarno kot disperzivno komponento. Vendar lahko površinska modifikacija zmanjša napetost na 40 mN/m, kar ustreza površinski napetosti PVC-ja. To omogoča odlično disperzijo modificiranega kalcijevega karbonata v PVC matrici [1]. Karboksilne kislinske skupine so lahko del enostavnih monomernih vrst ali pritrjene na polimerno verigo. V kompozitih, ki vsebujejo derivate karboksilnih kislin, ločimo proste kisline, nezreagirane soli kislin in vezane soli kislin. Nezreagirane soli kislin niso kemično vezane na površini polnila, medtem ko za vezane soli kislin velja, da so kovinski ion še vedno del površine polnila. To je prikazano na sliki 3. Cilj površinske modifikacije je čim večja vezava soli. Prosta kislina ima pogosto negativen vpliv na proces predelave polimerov. Nezreagirana sol kisline v večini primerov deluje kot dodatek pri predelavi [2].



Slika 3: Idealizirana predstavitev različnih stanj za modifikator maščobnih kislin na tipičnem mineralnem polnilu z dvovalentnimi kovinskimi ioni (kalcijev karbonat) [2]

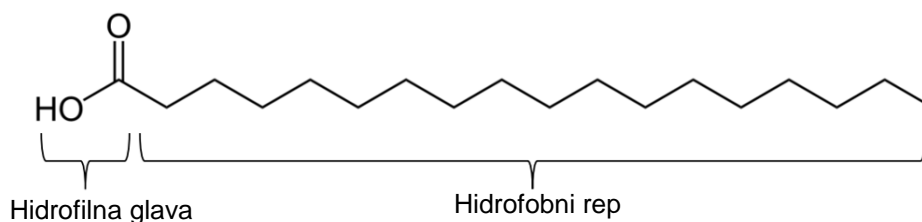
2.3.1 Nasičene maščobne kisline

Najpogosteje uporabljeni dodatki za površinsko modifikacijo na osnovi monokarboksilnih kislin s splošno formulo $C_nH_{2n+1}COOH$ so nasičene maščobne kisline. Ogljikova veriga je lahko linearna ali razvejena [4]. So relativno poceni, široko dostopne in spadajo med klasične nespojne postopke površinske modifikacije. Najpogosteje se uporabljajo za osnovna polnila, kot je $CaCO_3$. Maščobne kisline so običajno živalskega in rastlinskega izvora, kjer se pojavljajo kot kompleksne mešanice spojin. Zaradi ekonomičnosti se po navadi uporabljajo mešanice in ne posamezne kisline. Te lahko vsebujejo znatne količine nenasičenih kislin in drugih primesi, zato je potrebno maščobne kisline izbrati previdno glede na zahteve aplikacij. Nenasičene sestavine lahko negativno vplivajo na vonj in barvo končne spojine (porumenelost). Primer je oleinska kislina s kemijsko formulo $C_{17}H_{33}COOH$, na sliki 4 [2, 4].



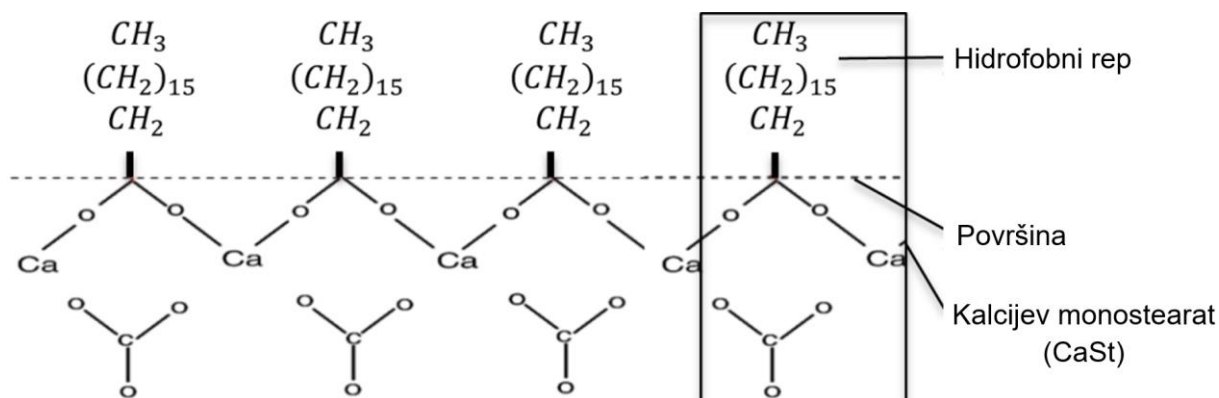
Slika 4: Kemična struktura oleinske kisline [11]

Najcenejše in tudi najpogosteje uporabljene mešanice za površinsko modifikacijo, imajo linearne verige in vsebujejo 18 atomov ogljika. Pogosto jih imenujemo "stearinska kislina", čeprav je lahko te specifične kisline manj kot 50 % celotne sestave [2,4]. Stearinska kislina ima kemijsko formulo $C_{17}H_{35}COOH$. Sestavljena je iz hidrofobnega repa in hidrofilne glave, kar je prikazano na sliki 5 [12].



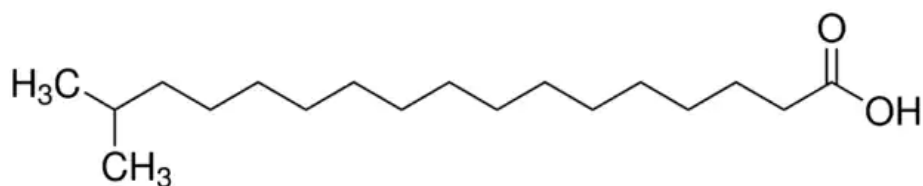
Slika 5: Kemična struktura stearinske kisline [12]

Komercialna "stearinska kislina" je mešanica približno enakih količin stearinske in palmitinske kisline. Kemijska formula palmitinske kisline je $C_{15}H_{32}COOH$. Med postopkom obdelave se maščobna kislina adsorbira na površino delcev $CaCO_3$ s kemično reakcijo med "glavo" maščobne kisline in kalcijevim kationom, kar je prikazano na sliki 6 [12]. Teoretično se s tem postopkom ustvari kemično vezan enoslojni film hidrofobnih molekul, ki pokriva delce $CaCO_3$. Alkilne verige v monosloju so pravokotno vezane na površino polnila in imajo omejeno gibanje. Vendar obstaja veliko dejavnikov, ki lahko negativno vplivajo na tvorbo monosloja, kot so način in pogoji obdelave polnila, vsebnost vlage, velikost delcev in koncentracija $CaCO_3$ ter količina maščobne kisline, ki je potrebna za površinsko modifikacijo kalcijevega karbonata z monoslojem. Uporaba presežka površinsko aktivne snovi povzroči nastanek fizikalno vezanega večslojna in prisotnost prostih kislinskih molekul. Drugi sloji se fizikalno adsorbirajo v razporeditvi rep-rep [10, 12].



Slika 6: Princip enoslojne površinske obdelave $CaCO_3$ s stearinsko kislino [12]

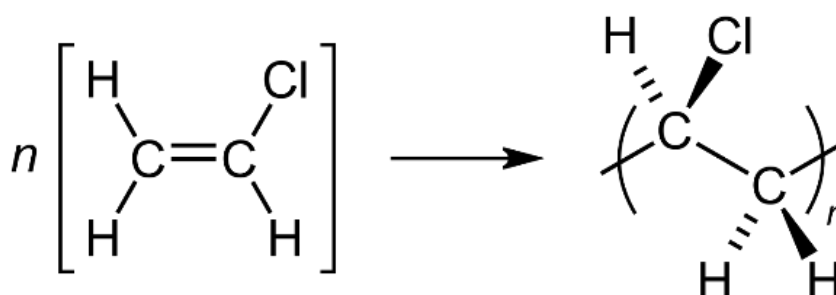
Večina maščobnih kislin je v trdnem agregatnem stanju. Pred površinsko modifikacijo jih je potrebno utekočiniti. Suha mešanica mora doseči temperaturo tališča maščobne kisline, da le-ta ustrezno površinsko modifikira delce polnila. V nekaterih primerih so strižne sile v mešalniku tako visoke, da ustvarjena toplota stali maščobno kislino, ki nato naredi plast okoli delcev polnila. Kadar ne dosežemo ustrezne temperature, uporabimo zunanje ogrevanje. Toplota je prav tako potrebna za evaporacijo vode in popolno pretvorbo kisline v sol. V nekaterih primerih se maščobna kislina raztopi v majhni količini topila, da se proces pospeši. V zadnjih letih je vse več zanimanja za alternativne mešanice "stearinske" kisline. Žal je o uporabi alternativnih virov zelo malo objavljenega gradiva. V določenih virih se omenja izostearinska kislina s kemijsko formulo $C_{17}H_{35}COOH$, prikazana na sliki 7. Pri sobnih pogojih je v tekočem agregatnem stanju, kar naj bi ugodno vplivalo na postopek suhe površinske modifikacije [2, 4].



Slika 7: Kemična struktura izostearinske kisline [13]

2.4 Polivinilklorid (PVC)

Polivinilklorid oziroma PVC je termoplast s kemijsko formulo $(C_2H_3Cl)_n$. Uvrščamo ga v skupino inženirskih amorfnih polimerov. Za polietilenom in polipropilenom je PVC s slabimi 10 % tretji najbolj množično proizveden sintetični polimer. Proizvodnja PVC-ja je v preteklosti potekala na osnovi kalcijevega karbida, dandanes se uporablja metoda na osnovi etilena. Pri tem postopku se klor poleg natrijevega hidroksida pridobiva z elektrolizo kamene soli. S krekkingom nafte ali zemeljskega plina se proizvaja etilen. Z reakcijo etilena in klora ob prisotnosti katalizatorja železovega(III) klorida nastane produkt etilen diklorid. Pri segrevanju do $500\text{ }^\circ\text{C}$ in tlaku $1,5\text{--}3\text{ MPa}$, etilen diklorid razpade na vinil klorid in klorovodikovo kislino. Z adicijsko polimerizacijo v avtoklavu se monomer pod tlakom $7\text{--}12\text{ bar}$ -ov in temperaturo $50\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ ob prisotnosti iniciatorjev ter dodatkov za tvorjenje PVC-ja pretvori v polivinilklorid, kot prikazuje slika 8 [14-16].



Slika 8: Pretvorba vinil klorida v PVC [17]

K-vrednost je bila uvedena kot preprosta referenčna vrednost za povprečno dolžino verige polimera; krajša kot je povprečna dolžina verige, nižja je K-vrednost. Povprečna dolžina verige se regulira z reakcijskimi pogoji polimerizacije. Z višanjem temperature in tlaka se le-ta za polivinilklorid znižuje. K-vrednost je povezana z molekulsko maso polimernih verig in lastnostmi polimera, kot so togost, trdnost, temperatura zmečičča, modul elastičnosti in stabilnost. Višja kot je K-vrednost, višja je viskoznost taline in trdnost končnega izdelka ter posledično težja je obdelava PVC-ja. Polivinilklorid s K-vrednostmi v območju $70\text{--}74$ ni možno obdelati brez dodajanja plastifikatorjev. Tak material imenujemo fleksibilen PVC oziroma PVC-P. Togemu polivinilkloridu oziroma PVC-U s K-vrednostmi $54\text{--}68$ ni potrebno dodajati plastifikatorjev. Za večino aplikacij PVC-U in PVC-P se polnila dodajajo predvsem za zmanjšanje stroškov formulacije, nekatera se uporabljajo tudi za izboljšanje lastnosti in učinkovitosti. Trdi PVC zagotavlja dobro ravnovesje togosti, odpornosti na udarce, UV stabilnosti. Fleksibilen polivinilklorid je mehak, prožen material z gumenimi lastnostmi, ki so posledica dodatka plastifikatorjev [2, 14].

Polivinilklorida brez dodatkov ne moramo uporabljati, saj ima zelo nizko toplotno stabilnost in visoko viskoznost taline. Z uporabo različnih dodatkov, vključno s plastifikatorji, toplotnimi stabilizatorji, polnili in drugimi polimeri, omogočamo polimeru nabor številnih raznolikih lastnosti. Tako dobimo material s širokim spektrom uporabe,

ki ni primerljiva z nobenim termoplastom. Zaradi vzdržljivosti se 85 % PVC-ja uporabi za srednje do dolgoročne aplikacije. Prednosti polivinilklorida so nizka cena in gostota, dobra UV stabilnost, odlična kemična odpornost, nizka adsorpcija vlage in odpornost na mikroorganizme. Glavna slabost je, da pri termični degradaciji nastaja klorovodikova kislina [18].

2.4.1 Aplikacije PVC-ja s kalcijevim karbonatom

Svetovna letna proizvodnja polimerov je leta 2020 znašala 367 milijonov ton (v Evropi 55 Mt). Embalaža in gradbeništvo sta največja trga polimernih aplikacij, sledi jima avtomobilska industrija. Največ polivinilklorida se uporabi v gradbeništvu [19].

Za predelavo PVC-P se porabi največ kalcijevega karbonata, zlasti pri izolacijski oblogi električnih vodnikov, podlogah preprog in talnih ploščah. Polnitve kalcijevega karbonata v plastificiranem PVC-ju so lahko zelo visoke. V nekaterih aplikacijah tudi do 400 enot na 100 enot PVC-ja. Glavni prednosti visoke polnitve CaCO_3 sta znižanje cene polimera in manjša adsorpcija olja. Za PVC-U se uporabljajo nižje polnitve, in sicer 2–40 phr, v izdelkih nižje kakovosti tudi do 100 phr. Največ trdega PVC-ja se proizvede z ekstruzijo. Najpogostejše aplikacije so okenski profili, cevi, nadometni inštalacijski kanali in drugi gradbeni izdelki. Predelava PVC-U je zapletena zaradi toplotne nestabilnosti. Zato sta zelo pomembni hitrost in popolnost fuzije polimernih granul. Kalcijev karbonat ima velik vpliv na proces fuzije. Finejše granulacije polnila, ki so po navadi površinsko modificirane s stearinsko kislino, zagotavljajo hitrejšo in popolnejšo fuzijo ter izboljšajo fizikalne in mehanske lastnosti kompozitov [1, 2, 9].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

V eksperimentalnem delu diplomske naloge smo za analizo izbrali površinsko nemodificiran vzorec kalcijevega karbonata iz nahajališča Gospić na Hrvaškem in maščobne kisline rastlinskega izvora. Polimerno matrico smo pripravili iz dveh vrst polivinilklorida podjetja Vinnolit. Za pripravo suhih mešanic smo uporabili stabilizator podjetja Profine.

Zgornja meja zrnatosti vzorca CaCO_3 (d98) je bila 6,175 μm , medtem ko je bil srednji premer zrn (d50) 1,651 μm . Specifična površina delcev (BET) je znašala 4,28 m^2/g , vsebnost vlage v vzorcu 0,29 % in pH 9. Optične lastnosti vzorca CaCO_3 smo izmerili po standardu ISO 2470. Svetlost je znašala 96,11, belina 94,15 (a: 0,16) in rumenina 2,81. Vzorec CaCO_3 je bil proizveden s postopkom suhega mletja na kotalnem mlinu brez mlevnih pomagal. Rezultati kemične analize so pokazali, da je bila vsebnost CaCO_3 98 %, Fe_2O_3 z 0,01 % in SiO_2 z 0,02 % sta bila v sledovih.

Pri vzorcih maščobnih kislin nas je zanimalo najboljše razmerje palmitinske in stearinske kisline za končen produkt. Na podlagi prebrane literature smo v analizo dodali vzorec izostearinske kisline, ki naj bi pozitivno vplivala na lastnosti končnega izdelka, in oleinske kisline, ki naj bi le-te poslabšala. Prav tako smo izbrali vzorec z neznan sestavo maščobnih kislin konkurenčnega podjetja, ki naj bi pozitivno vplival na sijaj PVC profilov. Optične lastnosti, jodidno število, oblika delcev in seveda cena proizvoda so pogoji, ki so prav tako vplivali na izbiro maščobe kisline. V tabeli 1 je prikazana sestava in oblika delcev izbranih maščobnih kislin. Slika 9 prikazuje vzorce izbranih maščobnih kislin.

Tabela 1: Sestava in oblika delcev maščobnih kislin

Številka vzorca	Palmitinska kislina (%)	Stearinska kislina (%)	Druge maščobne kisline (%)	Oblika delcev
1	58	42		bele granule
2			tehnična oleinska kislina: 90	prozorna rumenkasta tekočina
3	30	70		bele granule
4	54	45	1	bele luske
5	60	40		bele granule
6	55	43	2	bele granule
7			neznan sestava	belo-rumeni večji kosi
8			izostearinska kislina: 100	prozorna tekočina
9	35	65		bele luske in groba zrna
10	53	45	2	bele granule
11	35	65		bele granule
12	59	40	1	bele granule
13	50	50		bele granule
14	54	45	1	bele granule



Slika 9: Vzorci izbranih maščobnih kislin

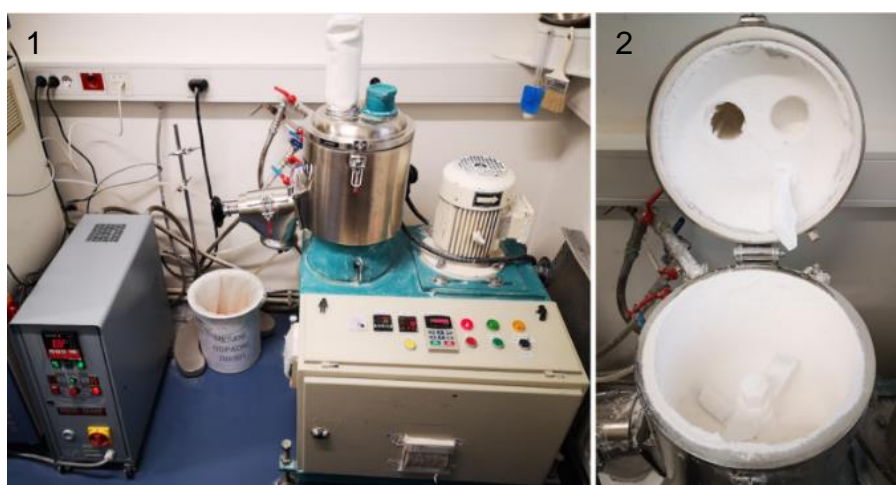
Kot osnovni material za polimerno matrico smo uporabili homopolimer z visoko nasipno gostoto (0,570 g/mL) in K vrednostjo 68. Za izboljšanje udarne žilavosti, kakovosti površine in vremenske odpornosti ekstrudiranih izdelkov smo dodali graft kopolimer, na osnovi PVC in poliakrilata ($w = \sim 50\%$). Ta kombinacija je primerna predvsem za okenske profile.

Stabilizator je bil pripravljen na osnovi kalcija in cinka. Delci so bili zelo drobne paličaste granule, belo modrikaste barve, temperatura taljenja je bila pod 45 °C.

3.2 Priprava vzorcev

3.2.1 Površinska modifikacija kalcijevega karbonata

Površinska modifikacija je postopek obdelave površine delcev polnil z maščobnimi kislinami ali njihovimi solmi. Za površinsko modifikacijo kalcijevega karbonata smo uporabili visoko hitrostni mešalec Neoplast HSM – 10, ki je prikazan na sliki 10.



Slika 10: Temperirna naprava in HSM (1), kotel s površinsko modificiranim CaCO_3 (2)

Preko temperirane enote smo v plašč kotla natočili vodo, s katero smo ga temperirali. Ko je temperaturni senzor visoko hitrostnega mešalca - HSM (angl. High Speed Mixer) zaznal 80 °C, smo temperirno enoto preklopili na obvod in plašč izpraznili s stisnjanim zrakom. Nato smo v kotel nasuli CaCO₃, ga zaprli ter vklopili mešalo s hitrostjo 2500 obratov na minuto. Zaradi strižnih sil se je material tekom mešanja segreval. Ob dosegu 140 °C smo dodali izračunano količino maščobne kisline in mešali še dve minuti. Na koncu smo modificiran CaCO₃ izpraznili v plastično posodo in kotel očistili.

Količino adsorbirane maščobne kisline za površinsko modifikacijo smo izračunali na podlagi specifične površine kalcijevega karbonata in razmerja C16 in C18 [3].

$$\Gamma = \frac{m}{M \cdot 100} \quad (1),$$

pri čemer je:

- Γ - adsorbirana količina maščobne kisline (mol/g),
- m - masa maščobne kisline (g),
- M - molska masa maščobne kisline (g/mol).

$$\sigma = \frac{S_A}{\Gamma \cdot N_A} \quad (2),$$

pri čemer je:

- σ - stopnja površinske modifikacije površine (m²),
- S_A - specifična površina kalcijevega karbonata (m²/g),
- Γ - adsorbirana količina maščobne kisline (mol/g),
- N_A - Avogadrova konstanta, 6,022 · 10²³ (mol⁻¹).

3.2.2 Priprava PVC suhih mešanic

Priprava suhih mešanic je postopek, pri katerem material homogeniziramo in odstranimo vezano vlago. Za PVC suho mešanico moramo kalcijev karbonat površinsko obdelati, zaradi hidrofobnosti polivinilklorida. PVC suhe mešanice smo pripravili z Neoplast HSM – 10.

Plašč kotla smo z vodo temperirali na 80 °C. Nato smo v HSM dodali želeno količino obeh vrst PVC-ja in stabilizator ter nastavili hitrost mešanja na 1500 obratov na minuto. Ob ponovnem dosegu temperature 80 °C smo skozi dozator na pokrovu dodali površinsko modificiran CaCO₃. Po določenem času mešanja se je zmes v kotlu segrela na 110 °C. Plašč HSM-ja smo začeli ohlajati s hladno vodo in znižali hitrost mešanja na 300 obratov na minuto. S tem smo preprečili degradacijo mešanice in omogočili razelektritev. Ko smo dosegli 35 °C, je bil postopek končan.

Formulacija za pripravo PVC suhe mešanice je prikazana v tabeli 2. Sestavine smo dodajali na podlagi phr (angl. parts per hundred resin), ki nam pove, koliko delov neke komponente imamo na 100 delov polimera.

Tabela 2: Formulacija PVC suhih mešanic

Sestavina	phr	%	m (g)
PVC 1	88	75,9	2277,8
PVC 2	12	10,4	310,6
Modificiran CaCO ₃	12	10,4	310,6
Stabilizator	3,9	3,4	100,9

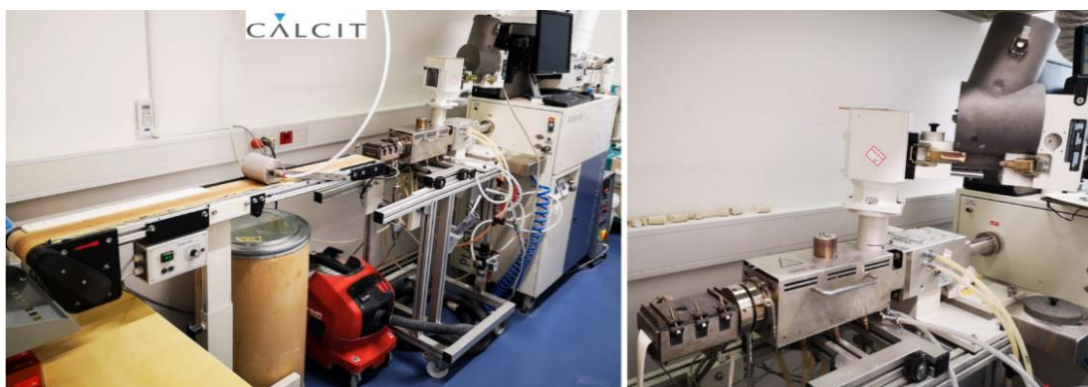
3.2.3 Ekstrudiranje PVC profilov

Ekstrudiranje je eden izmed osnovnih postopkov predelave polimernih materialov. Material oblikujemo skozi matrico in ustvarjamo končne izdelke (cevi, profili) ali polizdelke (filamenti). Za ekstrudiranje PVC suhih mešanic smo uporabili nasprotno rotirajoč konični dvopolžni ekstruder Brabender KDSE, ki je zasnovan prav za predelavo PVC suhih mešanic. Premer koničnih cilindrov polžev je od 20 mm do 31 mm, dolžina cilindra znaša 330 mm. Nastavljamo lahko navor do 200 Nm, hitrost vrtenja polžev do 150 rpm in temperaturo v cilindru do 350 °C. Parametre nastavimo z dozirno enoto Color-Exact type PF 1200 DC/D in računalnikom, na katerem prav tako nadziramo proces. Ekstruder je opremljen z grelci, ki ohranjajo temperaturo v cilindru ter zračnim hlajenjem cilindra in vodnim hlajenjem pri vstopu materiala.

Na ekstruderju na sliki 11 smo nastavili šobo z ravno matrico in določili parametre, s katerimi smo operirali. V cilindru smo nastavili naraščajoči temperaturni profil s 5 °C povišanjem temperature na cono, kot je prikazano v tabeli 3. Hitrost polžev je bila 40 obratov na minuto. PVC suho mešanico smo nasuli v lijak. V cilindru se je ta preko polžev transportirala od vstopne do kompresijske cone, kjer je zaradi trenja med delci nastala fuzija, ki je suho mešanico pretvorila v pastozno zmes. Talina se je homogenizirala preko iztisne cone in končno obliko dobila na šobi. Med procesom smo z dozirno enoto uravnavali tlak okoli 150 barov. Iztisnjen profil smo nato vodili na tekoči trak, kjer se je počasi ohladil in strdil.

Tabela 3: Temperaturni profil ekstruderja

	Grelna cona 1	Grelna cona 2	Grelna cona 3	Grelna cona 4	Šoba
Temperatura (°C)	165	170	175	180	200



Slika 11: Dvopolžni konični nasprotno rotirajoči ekstruder

3.2.4 UV degradiranje PVC profilov

UV degradacijo povzroči absorbiranje energije UV svetlobe, ki se giblje v območju 280–400 nm. Kot posledica adsorbiranja se v materialu pojavijo kemijske reakcije prekinjanja vezi. Na degradiranem materialu lahko opazimo poslabšanje fizikalnih in kemijskih lastnosti. Vzorce smo degradirali v UV komori Ara-lux 3, ki je prikazana na sliki 12. Na vrhu komore je 8 žarnic Osram vitalux z močjo 300 W, ki svetijo v območju UV-A z močjo 13,6 W in v območju UV-B z močjo 3 W. V komori sta vrteča krožnika, premera 48 mm, 12 V ventilatorja, merilec obratov in temperaturni senzor. Na krožniku je lahko hkrati do 16 vzorcev, ki so razporejeni po obodu, na oštevilčenih mestih.

Meritev smo izvajali v dveh paralelkah. Vzorce PVC profilov dimenzije 14x 3 x 0,3 cm smo razporedili na krožnika, ki sta se vrtela v smeri urinega kazalca s hitrostjo 4 rpm. V komori je bila konstantna temperatura 30–40 °C. Postopek degradacije vzorcev smo izvajali 24 ur, nato smo preverili spremembo optičnih lastnosti.



Slika 12: UV komora (1) in degradirani vzorci (2)

3.3 Oznake vzorcev

Za lažje vrednotenje rezultatov smo vzorce maščobnih kislin oštevilčili **1–14**, kar prikazuje tabela 4. Površinsko nemodificiran vzorec kalcijevega karbonata iz proizvodnje smo označili s črko **K**. Vzorce površinsko modificiranega kalcijevega karbonata smo označili s **C**, PVC suhe mešanice z **D**, PVC profile s črko **P** in UV degradirane PVC profile z oznako **UV** (Primer: **K**→ **C1**, **C1**→**D1**, **D1**→**P1** in **P1**→**UV1**).

Tabela 4: Oštevilčenje vzorcev in delež maščobnih kislin

Številka vzorca	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Palmitinska kislina (%)	58		30	54	60	55			35	53	35	59	50	54
Stearinska kislina (%)	42		70	45	40	43			65	45	65	40	50	45
Druge kisline (%)		oleinska kislina: 90		1		2	neznana sestava	izostearinska kislina: 100		2		1		1

3.4 Analiza vzorcev

3.4.1 Test stopnje površinske modifikacije kalcijevega karbonata

Za kvalitativno analizo merjenja stopnje površinske modifikacije CaCO_3 z maščobnimi kisljinami smo uporabili interno metodo. Preverjali smo kvaliteto površinske modifikacije vzorca, ki temelji na površinski napetosti in gostoti CaCO_3 . Za analizo smo uporabili analizno tehtnico, magnetno mešalo, centrifugo in sušilno komoro. Odstotek površinske modifikacije smo izračunali na podlagi razlik mas vzorcev.

Stopnjo površinske modifikacije smo izračunali na podlagi vrednosti m_1 in m_2 .

$$SO = 1 - \left(\frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \right) \quad (3),$$

pri čemer je:

- SO - stopnja površinske modifikacije (%),
- m_1 - masa prvotno zatehtanega vzorca (g),
- m_2 - masa vzorca, ki potone v centrifugirki (g).

Plastični lonček z 200 mL vode smo postavili na magnetno mešalo in vanj med mešanjem vsuli 10 g vzorca površinsko modificiranega CaCO_3 . S pomočjo magnetnega mešala smo mešali dve minuti na 600 obratih. Mešanico smo nato kondicionirali 16 ur pri sobni temperaturi. Odstranili smo površinsko modificiran kalcijev karbonat, ki je plaval na gladini vode, in odlili 150 mL vode. Preostalo vodo z površinsko nemodificiranim CaCO_3 smo prelili v centrifugirko, ki smo jo pred uporabo stehali. Vzorce smo centrifugirali 10 minut pri 40 rpm. Po centrifugiranju smo odlili vodo in vzorec sušili štiri ure pri temperaturi 105 °C. Po sušenju smo centrifugirko ponovno stehali in izračunali stopnjo površinske modifikacije. Del postopka testiranja stopnje površinske modifikacije kalcijevega karbonata je prikazan na sliki 13.



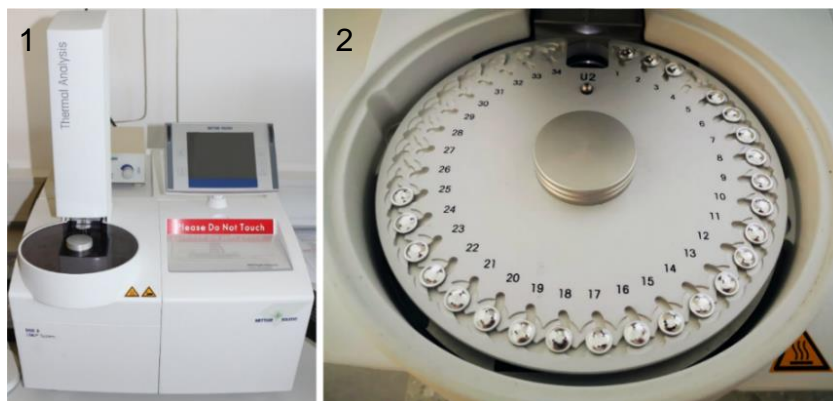
Slika 13: Postopek testiranja stopnje površinske modifikacije kalcijevega karbonata

3.4.2 Meritev termičnih lastnosti

Naprava DSC nam omogoča določanje temperature tališča in steklastega prehoda, entalpije taljenja, toplotne kapacitete ter kinetiko kemijske reakcije. Material lahko segrevamo ali ohlajamo z določeno hitrostjo. Merimo energijske spremembe v vzorcu

ali spremljamo spremembe pri konstantni temperaturi, kot so kristalizacija ali kinetika reakcije. Termične lastnosti površinsko modificiranega CaCO_3 smo izmerili z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Mettler Toledo, DSC 2, ki je prikazan na sliki 14.

Vzorci površinsko modificiranega kalcijevega karbonata smo najprej minuto kondicionirali v kisikovi atmosferi na $100\text{ }^\circ\text{C}$ s pretokom 20 mL/min . Nato smo vzorce segrevali $100\text{--}420\text{ }^\circ\text{C}$ s pretokom 20 mL/min v kisikovi atmosferi in hitrostjo segrevanja 10 K/min . Analizirali smo termično stabilnost, število slojev in izhlapevanje maščobnih kislin površinsko modificiranega kalcijevega karbonata.



Slika 14: DSC (1) in avtomatski vzorčevalnik z vzorci (2)

S termogravimetričnim analizatorjem z DSC signalom Mettler Toledo, TGA/DSC 3+, ki je prikazan na sliki 15, lahko merimo fizikalne in kemijske spremembe materiala v odvisnosti od temperature ali časa. Aparatura kontinuirno meri spremembo mase vzorca med segrevanjem do željene temperature. Rezultat meritev je termogram. Določimo lahko odparevanje, desorpcijo, toplotni razpad, toplotno stabilnost, oksidacijsko stabilnost, delež hlapnih substanc, polimera, ogljika in polnila.

Vzorci površinsko modificiranega kalcijevega karbonata smo segrevali $30\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ v kisikovi atmosferi s pretokom 20 mL/min s hitrostjo segrevanja 10 K/min . S to metodo smo opazovali potek termične degradacije maščobnih kislin. Med seboj smo primerjali temperature prevoja in temperature vrhov.



Slika 15: TGA/DSC 3+ (1) in vzorec na tehtnici (2)

3.4.3 Meritev pretočnih lastnosti

Nasipno gostoto merimo prosto tekočim, zmerno kohezivnim in zrnatim materialov do 3,5 mm v razsutem stanju. Na podlagi nasipne gostote lahko ocenimo potrebno prostornino vreč in manjših zabojnikov za shranjevanje materiala [20]. Za interno analizo nasipne gostote površinsko modificiranega kalcijevega karbonata smo potrebovali precizno tehtnico, kovinski lonček in zidarsko lopatico.

Vzorke površinsko modificiranega kalcijevega karbonata smo presejali in s tem razbili aglomerate. V tariran lonček smo nasuli CaCO_3 . Z zidarsko lopatico smo odstranili odvečen kalcijev karbonat in lonček ponovno stehali. Na podlagi preračuna smo določili nasipno gostoto. Postopek je prikazan na sliki 16.



Slika 16: Postopek merjenja nasipne gostote

Meritev stisnjene gostote praškastih materialov je metoda, s katero določamo fizikalne lastnosti vzorca, na podlagi nasutega materiala pod določenimi pogoji. Glede na gostoto materiala določimo maso natehtanega vzorca [21]. Za analizo smo potrebovali enake pripomočke kot pri nasipni gostoti.

Meritev stisnjene gostote je bila nadaljevanje postopka nasipne gostote. Lonček s CaCO_3 smo z enakomerno silo in višino hoda 50 krat zbili ob ravno površino ter ga vrteli okoli osi. Nato smo ga ponovno zapolnili z vzorcem ter postopek ponavljali, dokler se material ni več posedel. Z zidarsko lopatico smo izravnali površino in lonček ponovno stehali. S pomočjo preračunov smo ugotovili stisnjeno gostoto kalcijevega karbonata. Postopek je prikazana na sliki 17.



Slika 17: Postopek merjenja stisnjene gostote

Pretočne lastnosti smo določali s Hausnerjevim razmerjem in indeksom stisljivosti.

Hausnerjevo razmerje je število, ki je povezano s pretočnimi lastnostmi praškastega ali zrnatega materiala. Izračunali smo ga na podlagi nasipne in stisnjene gostote [22].

pri čemer je:

$$H = \frac{\rho_s}{\rho_n} \quad (4),$$

- H - Hausnerjevo razmerje,
- ρ_s - stisnjena gostota (kg/dm^3),
- ρ_n - nasipna gostota (kg/dm^3).

Indeks stisljivosti je merilo nasipne gostote, velikosti in oblike delcev, vsebnosti vlage in kohezivnosti materialov. Izračunamo ga na podlagi nasipne in stisnjene gostote [22].

pri čemer je:

$$C = \frac{\rho_s - \rho_n}{\rho_s} \quad (5),$$

- C - indeks stisljivosti,
- ρ_s - stisnjena gostota (kg/dm^3),
- ρ_n - nasipna gostota (kg/dm^3).

Tabela 4 predstavlja razmerje med indeksom stisljivosti in Hausnerjevim razmerjem ter kategorizacijo pretočnih lastnosti [22].

Tabela 5: Pretočne lastnosti materiala [22]

Indeks stisljivosti (%)	Pretočne lastnosti	Hausnerjevo razmerje
1 – 10	Odlične	1.00 – 1.11
11 – 15	Zelo dobre	1.12 – 1.18
16 – 20	Dobre	1.19 – 1.25
21 – 25	Zadovoljive	1.26 – 1.34
26 – 31	Slabe	1.35 – 1.45
32 – 37	Zelo slabe	1.46 – 1.59
> 38	Zelo zelo slabe	> 1.60

3.4.4 Meritev optičnih lastnosti

Za meritev optičnih lastnosti smo uporabili spektrofotometer Datacolor ELREPHO, s katerim lahko nadziramo svetlost, belino, rumenino, motnost, razpršenost, prosojnost, adsorbicijo in standardne kolorimetrične vrednosti materiala. Spektrofotometer meri v območju 360–700 nm z dvojnimi ksenonskim žarkom z razpršeno osvetlitvijo in 0° optično geometrijo ter nastavljenim UV filtrom, po ISO 2469. Z meritvami smo spremljali vrednosti L (sivino), a (rdeče-zeleno področje) in b (modro-rumeno področje).

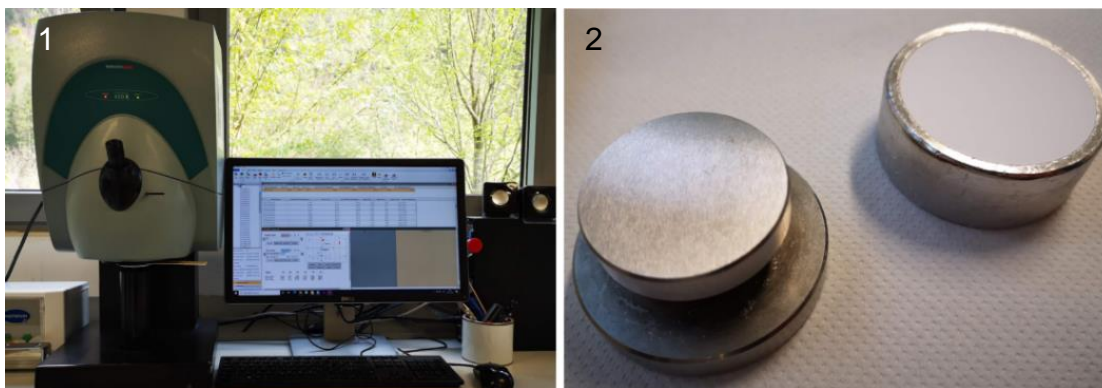
Za opisovanje barvnih razlik glede na referenco se uporablja parameter ΔE , ki ga izračunamo na podlagi vrednosti L , a in b [23].

$$\Delta E = [(L_0 - L)^2 + (a_0 - a)^2 + (b_0 - b)^2]^{0,5} \quad (6),$$

pri čemer je:

- ΔE - magnituda spremembe barve,
- L_0 - začetna svetlost,
- L - opazovana svetlost,
- a_0 - začetna vrednost v zeleno-rdečem področju,
- a - opazovana vrednost v zeleno-rdečem področju,
- b_0 - začetna vrednost v rumeno-modrem področju,
- b - opazovana vrednost v rumeno-modrem področju.

S spektrofotometrom Datacolor, na sliki 18, smo izmerili optične lastnosti površinsko nemodificiranega in modificiranega kalcijevega karbonata, PVC suhih mešanic, PVC profilov in UV degradiranih profilov. Za merjenje optičnih lastnosti CaCO_3 in PVC suhih mešanic smo uporabili zaslonko \varnothing 34 mm XLAV (angl. Extra Large Area View) in globok nastavek. Za merjenje optičnih lastnosti PVC profilov in UV degradiranih PVC profilov smo uporabili zaslonko \varnothing 9 mm SAV (angl. Small Area View). Spektrofotometer nam je podal povprečno vrednost izmerjenih optičnih lastnosti. Pri meritvah smo se osredotočili na vrednosti L , a in b . Iz dobljenih meritev smo na podlagi referenčnega vzorca izračunali ΔE za posamezni vzorec.



Slika 18: Spektrofotometer Datacolor (1) in priprava "tabletk" (2)

Sijaj je optična lastnost, ki temelji na interakciji svetlobe s fizikalnimi lastnostmi predmeta. Gre za sposobnost površine, da odbija vpadno svetlobo v zrcalno smer. Na sijaj vplivajo lomni količnik materiala, kot vpadne svetlobe in topografija površine. Za meritev sijaja po standardu ASTM D523 smo uporabili TQC PolyGloss merilec sijaja, ki je na sliki 19. Naprava nam omogoča hitre in natančne meritve sijaja na katerikoli ravni površini. Vir svetlobe in detektor sta nameščena pod koti 20° , ki je območje visokega sijaja, kot 60° , ki je območje srednjega sijaja in kot 85° , ki je območje nizkega sijaja z visoko difuznim odbojem, značilnim za mat površine. Vrednosti sijaja podajamo v enotah sijaja GU (angl. gloss unit).

Vzorcem PVC profilov smo pomerili sijaj po celotni dolžini. Odčitali smo vrednosti v območju srednjega sijaja (60°), minimalno in maksimalno vrednost in standardno deviacijo.

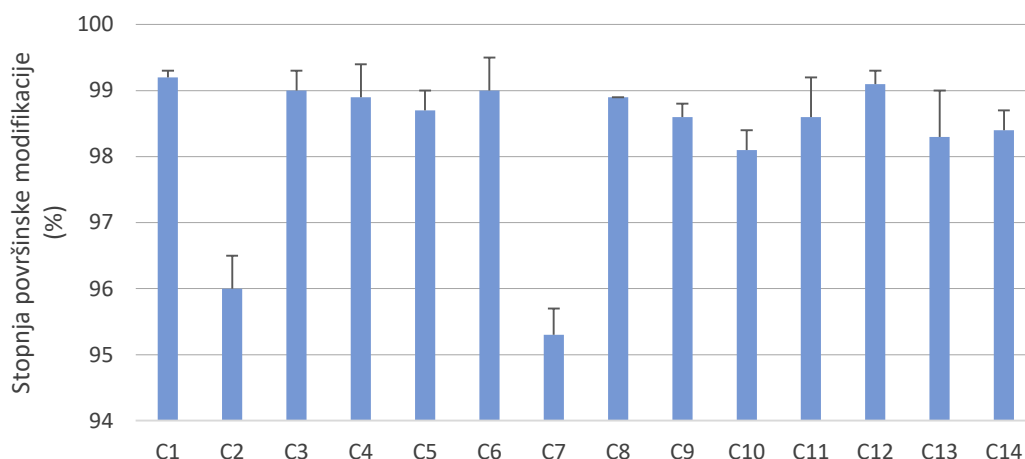


Slika 19: Merilec sijaja (1) in meritev sijaja na PVC profilu (2)

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Rezultati stopnje površinske modifikacije kalcijevega karbonata

Na sliki 20 so prikazane vrednosti stopnje površinske modifikacije delcev kalcijevega karbonata (C) s standardnimi deviacijami za izbrane maščobne kisline.



Slika 20: Vrednosti stopnje površinske modifikacije kalcijevega karbonata

S pomočjo enačbe 3 smo gravimetrično določili stopnjo površinske modifikacije vzorcev, ki so prikazani na sliki 20. Na podlagi rezultatov vidimo, da so vse mešanice maščobnih kislin površinsko modificirale kalcijev karbonat. Glede na interni kriterij so bili vsi vzorci odlično modificirani, saj so imeli stopnjo površinske modifikacije >90 %. S tem smo zagotovili hidrofobno površino kalcijevega karbonata in omogočili dobro homogenizacijo s hidrofobnim PVC-jem. Za vsak vzorec smo pripravili dve paralelki, kar nam je omogočilo samokontrolo izvedenih meritev. V večini primerov so bili rezultati ponovljivi, kar je razvidno iz razmeroma nizkih vrednosti standardne deviacije.

Najbolje površinsko modificirana sta bila vzorca C1 in C12. Iz rezultatov sklepamo, da je ravno razmerje palmitinske ~ 60 % in stearinske kisline ~ 40 % najbolj ustrezno. Vzorec C5 je imel razmerje palmitinske 60 % in stearinske kisline 40 %, a je imel stopnjo površinske modifikacije za 0,5 % nižjo od vzorca C1, kar je znotraj napake metode. Zanimivo je, da je imel vzorec C3 z 70 % vsebnostjo stearinske kisline primerljivo modificirano površino v primerjavi z najboljšima vzorcema.

Najslabše površinsko modificirana sta bila vzorca C2 in C7. Iz tega sklepamo, da je oleinska kislina (C2) slabše vplivala na stopnjo površinske modifikacije kalcijevega karbonata. Nenasičenost maščobne kisline je verjetno negativno vplivala na kvaliteto modifikacije. Sestave vzorca C7 nismo poznali, a iz rezultatov sklepamo, da ni vseboval stearinske in palmitinske kisline.

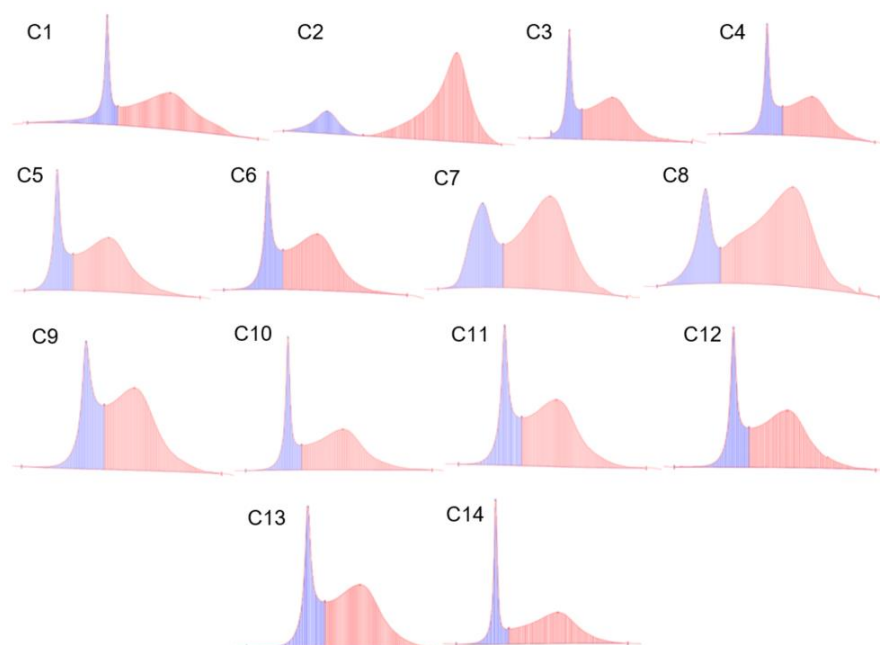
V znanstvenih člankih nismo zasledili informacij o vplivu razmerja maščobnih kislin na kvaliteto modifikacije. Iz rezultatov sklepamo, da razmerje maščobnih kislin in dolžina verig pri ustreznem doziranju pretirano ne vplivata na kvaliteto modifikacije.

Za dokaz ponovljivosti površinske modifikacije bi morali izvesti vsaj 5 paralelk vsakega vzorca. S tem bi dokazali ustreznost metode. Do večje standardne deviacije pride zaradi napake, ki se zgodi pri odstranjevanju modificiranega karbonata in prenosu suspenzije v centrifugirko. V prihodnje bi lahko raziskali možnosti za zmanjšanje človeškega vpliva pri analizi metodi.

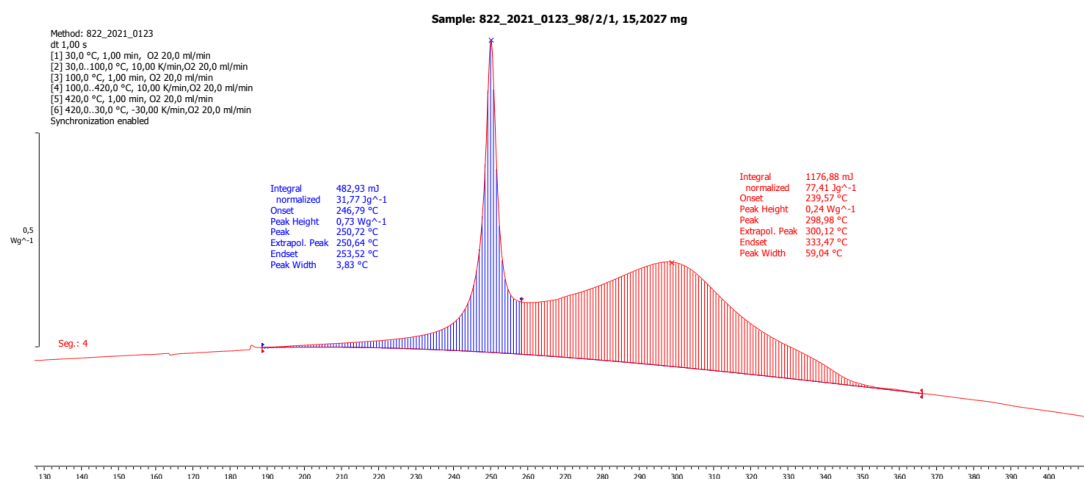
4.2 Rezultati termičnih analiz

4.2.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Slike DSC termogramov vzorcev površinsko modificiranega kalcijevega karbonata (C) z izbranimi maščobnimi kislinami so prikazane na sliki 21. Način vrednotenja DSC termogramskih krivulj je prikazan na sliki 22.

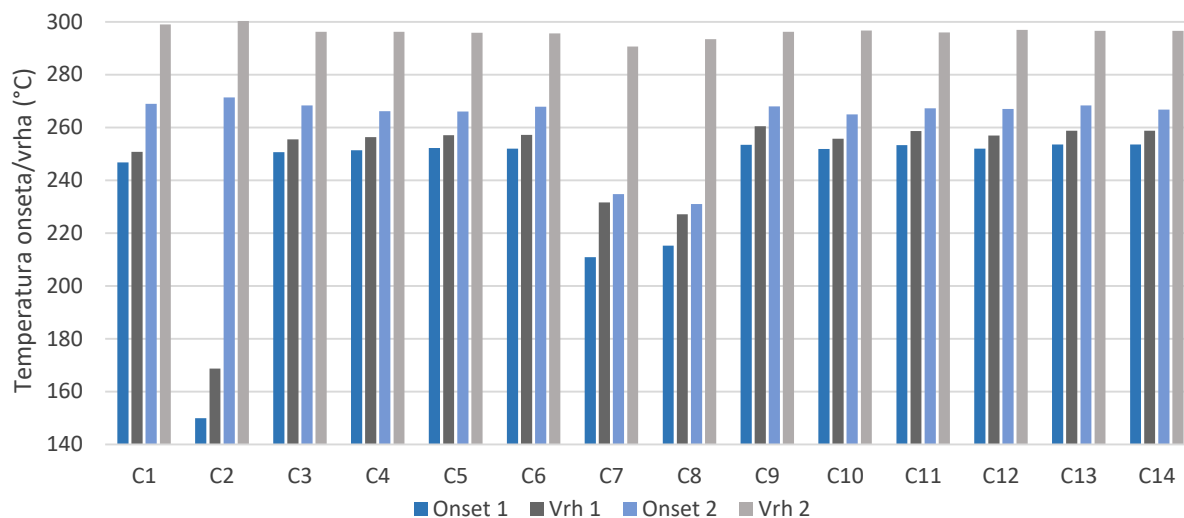


Slika 21: Termogrami kalcijevega karbonata z izbranimi vzorci maščobnih kislin



Slika 22: Vrednotenje DSC termograma za vzorec C1

Slika 23 prikazuje rezultate DSC analize za vzorce površinsko modificiranega kalcijevega karbonata z izbranimi maščobnimi kislinami.



Slika 23: Rezultati temperatur onsetov in vrhov DSC termogramov

Z enačbama 1 in 2 smo izračunali količino dodatka maščobnih kislin, ki naj bi na modificirani površini CaCO_3 tvoril en sloj. Iz DSC termogramov na sliki 21 vidimo, da smo pri vseh vzorcih dodali prevelike količine maščobnih kislin. Najmanj smo predozirali pri vzorcih C1, C10 in C14, kjer sta se verjetno tvorila zgolj dva sloja. Pri vzorcih C2, C7 in C8 je bila predozacija najvišja, kar je vodilo do nastanka več slojev.

Prvi sloj se je kemično vezal na površino delca in se je s površine CaCO_3 odcepil pri višjih temperaturah. Preostali sloji so se fizikalno vezali na kemisorbirano plast in se odcepili pri nižjih temperaturah. Iz termogramov je razvidno, da so se fizikalno vezani sloji odcepili hitreje kot kemično vezani, kar prikazujejo časi na krivulji. Pri vzorcih C3, C4, C5, C6, C7, C8 in C12 se je pri temperaturi 325–335 °C tvoril majhen vrh, kar nakazuje, da je to območje, kjer so izhlapele vse maščobne kisline.

Iz slike 23 je razvidno, da so temperature onsetov in vrhov pri vzorcih C1, C3, C4, C5, C6, C9, C10, C11, C12, C13 in C14 med seboj zelo primerljive

Pri vzorcu C1 sta bili temperaturi prvega onseta in vrha nekoliko nižji, kar nakazuje, da se je maščobna kislina slabše vezala na površino delcev CaCO_3 in je termično manj stabilna. Temperatura drugega onseta je bila nekoliko višja, medtem ko je bil drugi vrh primerljiv z ostalimi vzorci.

Tehnična oleinska kislina (C2) je najbolj izstopala. Izločanje maščobne kisline se je začelo pod 130 °C, kar nakazuje, da se je tvorilo veliko število slojev. Vsi fizikalno vezani sloji so se odcepil pred 200 °C. To je posledično negativno vplivalo na optične lastnosti PVC profila in UV degradiranega PVC profila. Temperaturi drugega onseta in vrha sta bili najvišji, kar nakazuje, da je bila oleinska kislina najbolj kemično vezana na površini CaCO_3 .

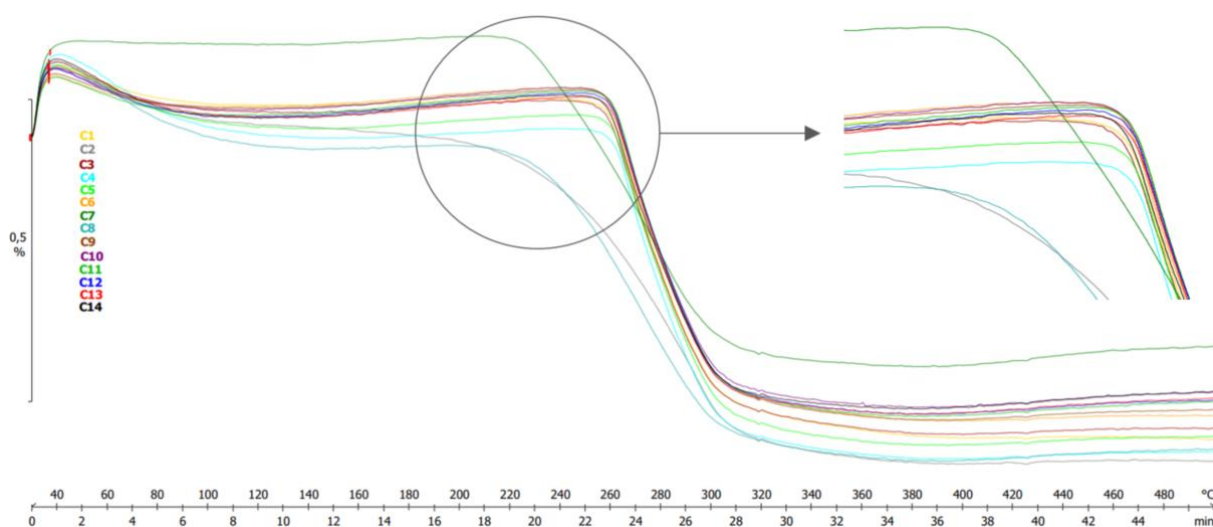
Vzorca C7 in C8 sta imela podobne vrednosti. Fizikalno vezani sloji so se odcepili hitreje kot pri ostalih vzorcih z izjemo C2. S tem smo dokazali, da sta maščobni kislini manj termično stabilni. Podobno je bilo pri kemično vezanem sloju, kar nakazuje na šibkejše vezi med površino kalcijevega karbonata in maščobno kislino. Vzorca C7 in C8 sta najbolj odstopala od TGA analize. Morda je na to vplival pokrovček pri DSC analizi, saj maščobne kisline niso mogle enakomerno izhajati iz vzorca.

Meritve smo izvajali z eno paralelko za vsak vzorec. Za bolj verodostojne rezultate bi lahko v prihodnje naredili vsaj še eno paralelko. Hitrost segrevanja vzorcev je bila 10 K/min. V primeru, da bi hitrost znižali na 5 K/min, bi dobili še bolj natančne in med seboj primerljive rezultate, saj bi bili časi razpada daljši. Glede na rezultate vidimo, da so bile dozacije maščobnih kislin najbolj presežene pri vzorcih, ki niso vsebovali stearinske in palmitinske kisline. Pri vrednotenju rezultatov smo ugotovili, da za vzorec C8 nismo uporabili molske mase izostearinske, temveč stearinske kisline. Enako je bilo pri vzorcu C2. Sestave vzorca C7 nismo poznali, zato smo vzeli povprečno vrednost dozacije maščobne kisline. V prihodnje bi lahko uporabili 5–20 % nižji delež maščobnih kislin in upoštevali molske mase vseh maščobnih kislin. Tako bi lažje ugotovili ustrezno količino maščobne kisline, ki bi okoli delca tvorila zgolj en kemijsko vezan sloj.

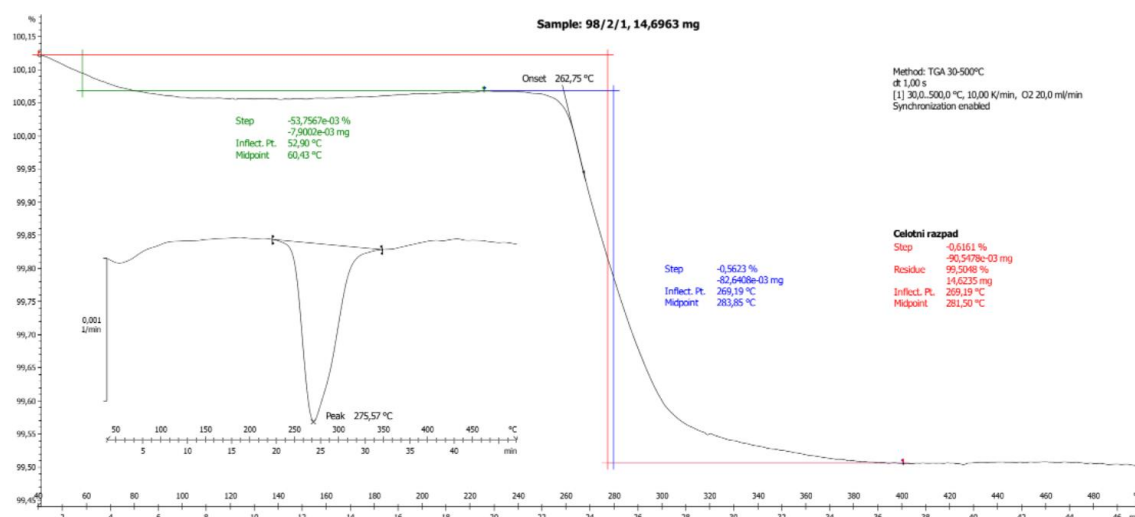
4.2.2 Termogravimetrična analiza

Pri TGA analizi smo opazovali potek termične degradacije maščobnih kislin. Med seboj smo primerjali temperature začetka degradacije in temperature vrhov.

Termogrami TGA analize vseh izmerjenih vzorcev površinsko modificiranega kalcijevega karbonata (**C**) so prikazani na sliki 24. Način vrednotenja razpada maščobne kisline in odvod krivulje sta prikazana na sliki 25.

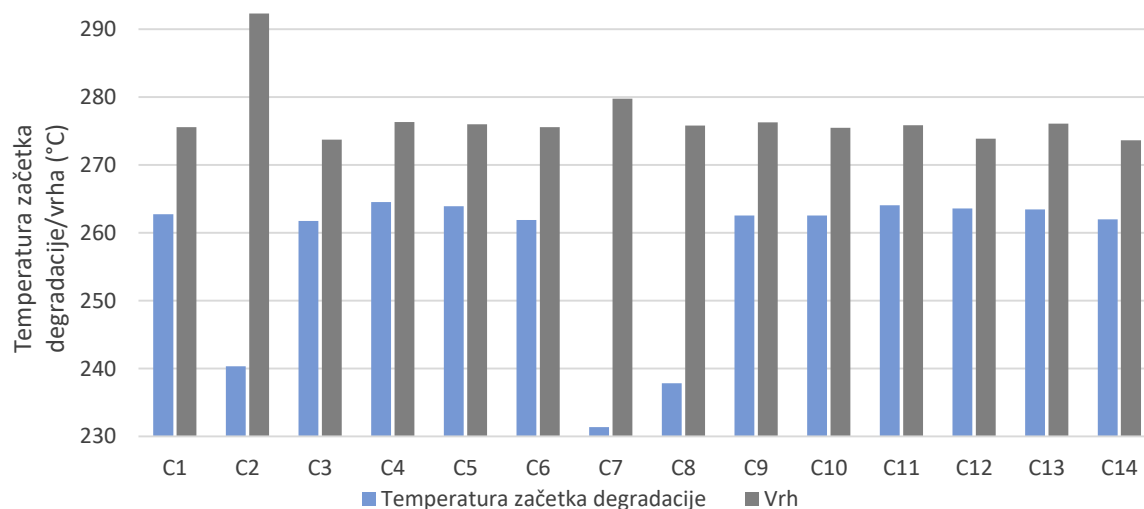


Slika 24: Termogrami izmerjenih vzorcev s približanim prevojem začetka termične degradacije maščobnih kislin



Slika 25: Vrednotenje TGA termograma za vzorec C1

Rezultati temperatur začetka degradacije in temperatur vrhov so prikazani na sliki 26.



Slika 26: Rezultati temperatur začetka degradacije in temperatur vrhov TGA termogramov

TGA in DSC termogrami prikazujejo podobne rezultate razpada maščobnih kislin. Iz podatkov na sliki 24 in sliki 26 je razvidno, da so temperature začetka degradacije in temperature vrhov pri vzorcih C1, C3, C6, C9, C10, C11, C12, C13 in C14 med seboj zelo primerljive. Iz tega sklepamo, da dolžina verig in delež palmitinske in stearinske maščobne kisline pretirano ne vplivata na termično stabilnost vzorca.

Najhitrejši začetek razpada je zaznan pri vzorcu C7. Sestave maščobne kisline ne poznamo, vendar lahko sklepamo, da je maščobna kislina vsebovala večjo količino nenasičenih maščobnih kislin in je bila zato bistveno manj temperaturno stabilna. Vpliv je verjetno imela tudi slabša površinska modifikacija CaCO_3 . Zanimivo je, da je bil vrh drugi najvišji, kar pomeni, da se je maščobna kislina močno kemijsko vezala na površino delca kalcijevega karbonata. Vzorec C7 je najbolj odstopal od DSC analize.

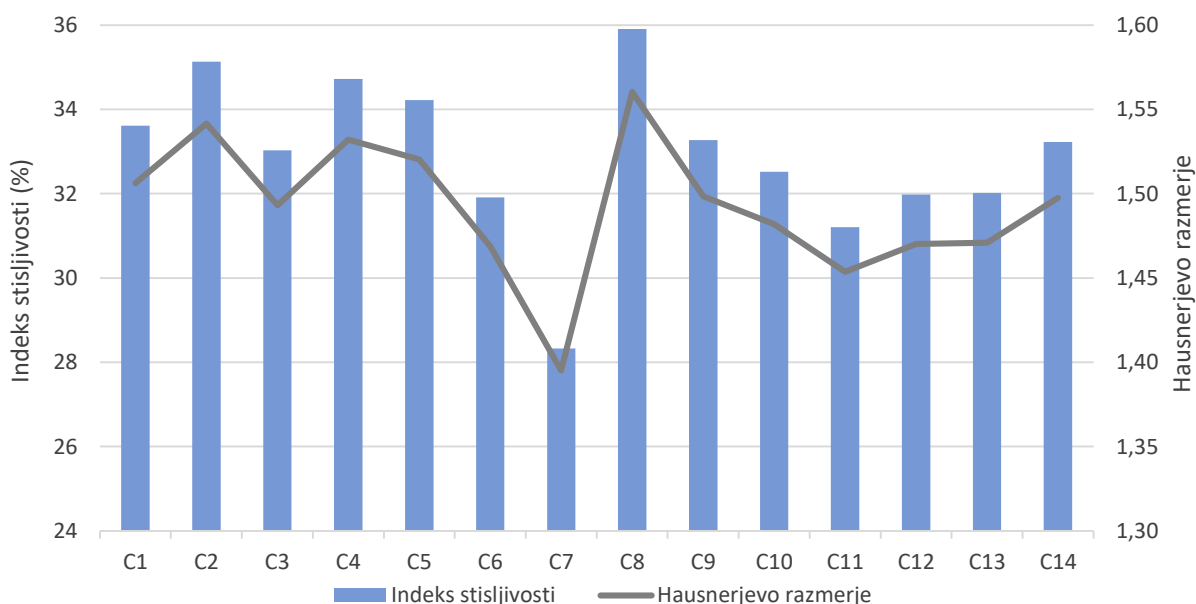
Temperatura začetka degradacije pri vzorcu C8 je bila zelo nizka, medtem ko je bil temperaturni vrh primerljiv z ostalimi vzorci. Vzorec C8 je imel zelo visoko stopnjo površinske modifikacije. Rezultati TGA in DSC analize tega niso potrdili. Verjetno smo za površinsko modifikacijo vzorca uporabili dosti preveliko količino maščobne kisline, saj so fizikalno vezani sloji zelo hitro degradirali.

Pri vzorcu C2 se je razpad tehnične oleinske kisline začel pri temperaturi 240 °C, kar nakazuje na šibko fizikalno vezane sloje. Zanimivo je, da je bila temperatura vrha najvišja, kar nakazuje na to, da je imel kemijsko vezan sloj maščobne kisline najvišjo temperaturo degradacije. Vzorec C2 je dokaj primerljiv z DSC analizo.

Vzorci smo analizirali zgolj z eno paralelko. V prihodnje bi morali za doseg bolj točnih rezultatov opraviti najmanj dve paralelki. Prav tako smo pri pripravi metode in slepega vzorca naredili zgolj eno meritev. Po standardu bi bilo pravilno narediti pet meritev slepega vzorca in vzeti povprečje meritev.

4.3 Rezultati pretočnih lastnosti

Slika 27 prikazuje Hausnerjevo razmerje in indeks stisljivosti površinsko modificiranih vzorcev kalcijevega karbonata (C) z izbranimi maščobnimi kislinami.



Slika 27: Hausnerjevo razmerje in indeks stisljivosti vzorcev

Iz podatkov na sliki 27 je razvidno, da so bile pretočne lastnosti površinsko modificiranega kalcijevega karbonata na podlagi tabele 4 pri večini vzorcev zelo slabe. Izjemi sta bila le vzorca 7 in 11, ki sta imela slabe pretočne lastnosti.

Hausnerjevo razmerje in indeks stisljivosti smo izračunali po enačbah 4 in 5. Pri vseh vzorcih sta bila med seboj korelirana. Višje kot je bilo Hausnerjevo razmerje in indeks stisljivosti, slabše so bile pretočne lastnosti.

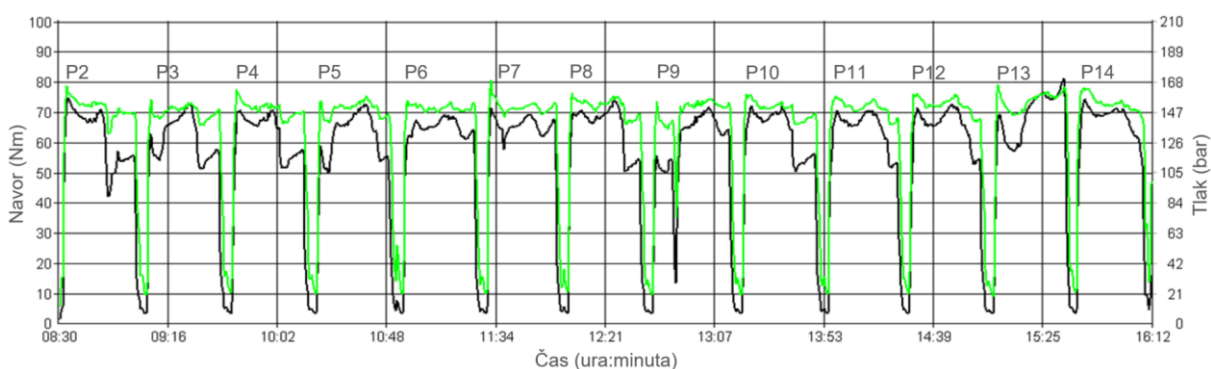
Rezultati nakazujejo, da je imel najslabše pretočne lastnosti vzorec C8, ki je bil površinsko modificiran z izostearinsko kislino. Vzrok za to je bil verjetno v razvejanosti maščobne kisline, saj so bili delci med seboj bolj povezani. Prav tako je slabe pretočne lastnosti imela tehnična oleinska kislina (C2). Vzorca C2 in C8 sta bila površinsko modificirana z maščobno kislino, ki je bila pri sobni temperaturi v tekočem agregatnem stanju, kar je verjetno negativno vplivalo na pretočne lastnosti.

Najboljše Hausnerjevo razmerje in indeks stisljivosti je imel vzorec C7. Večina vzorcev z višjo vsebnostjo palmitinske kisline je imela boljše pretočne lastnosti, a bi morali za potrditev te teze opraviti večje število meritev.

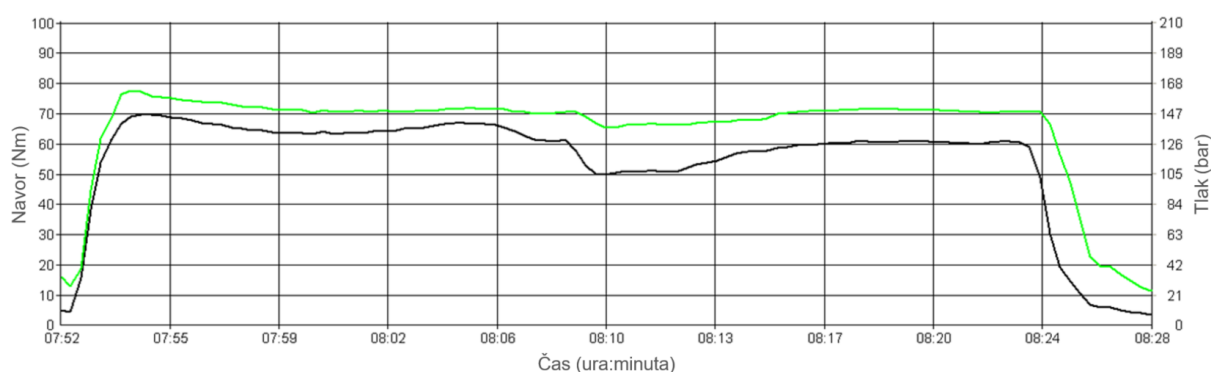
Meritve smo izvedli z eno paralelko. Iz rezultatov lahko sklepamo, da bi za bolj natančne rezultate morali narediti več meritev in s tem preverili ponovljivost analize. Metodo bi bilo potrebno nadgraditi in zmanjšati vpliv človeškega faktorja.

4.4 Rezultati ekstruzije PVC profilov

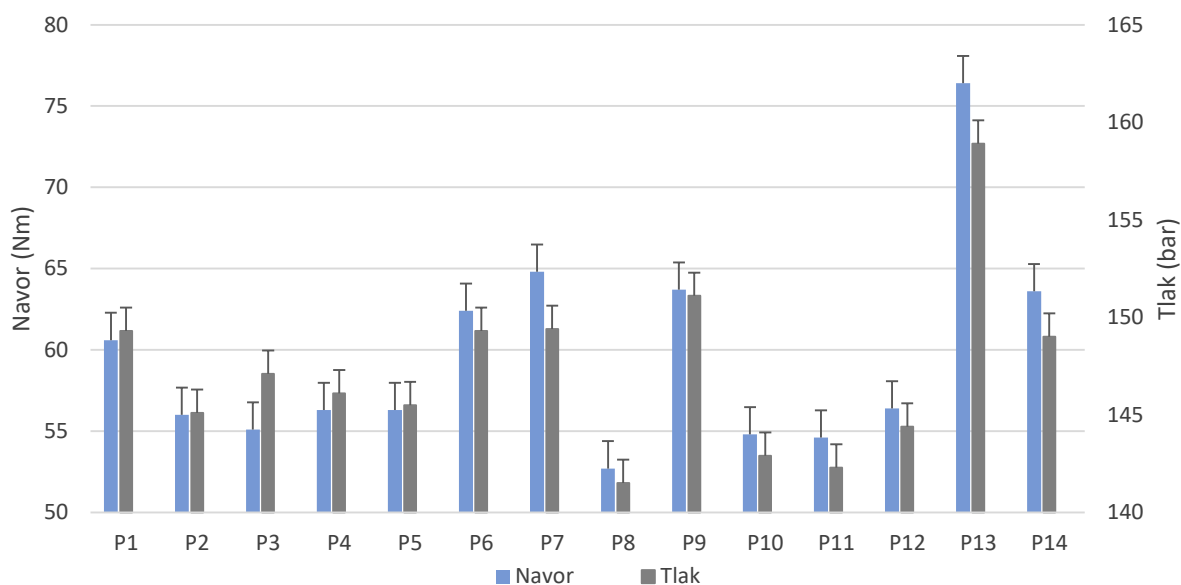
Slika 28 prikazuje časovni profil ekstruzije PVC profilov. Podroben časovni profil ekstruzije vzorca P1 je prikazan na sliki 29. Rezultati tlaka in navora vzorcev PVC profilov med postopkom vzorčenja s pripadajočimi standardnimi deviacijami so predstavljeni na sliki 30. Pri postopku ekstruzije se je PVC suha mešanica (**D**) pretvorila v PVC profil (**P**).



Slika 28: Časovni profil ekstruzije vzorcev PVC profilov



Slika 29: Časovni profil ekstruzije vzorca P1



Slika 30: Tlak in navor med ekstrudiranjem vzorcev PVC profilov s pripadajočimi standardnimi deviacijami

V tabeli 6 so prikazani obrati dozirne enote za vzorce ekstrudiranih PVC profilov.

Tabela 6: Hitrost dozirne enote za vzorce ekstrudiranih PVC profilov

Vzorec	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14
Hitrost dozirne enote (obrti/minuto)	280	270	260	270	260	280	300	260	280	270	260	260	300	270

Pri ekstruziji smo se želeli čim bolj približati tlaku 150 barov, saj smo na podlagi predhodnih poizkusov ugotovili, da imajo PVC profili pri tem tlaku najvišji sijaj.

Vzorci P1, P6, P7, P9 in P14 so se najbolj približali želenemu tlaku. Navor prej omenjenih vzorcev se je gibal med 61–65 Nm. Pri vzorcema P6 in P7 sta navor in tlak tekom vzorčenja naraščala, kar nakazuje, da PVC suha mešanica ni povsem plastificirala. Pri vzorcu P9 je tekom ekstruzije v dozirni enoti zmanjkalo PVC suhe mešanice, kar je razvidno iz slike 28. Posledica tega je bil padec tlaka in navora, zato je bil čas ekstrudiranja pri vzorcu P9 najdaljši.

Hitrost dozirne enote pri vzorcih D1, D6 in D9 je bila 280 obratov na minuto. To nakazuje, da so se delci kalcijevega karbonata v PVC suhi mešanici razporedili na podoben način. Vzorec D7 je imel slabe pretočne lastnosti, ki niso pretirano vplivale na tlak in navor. Standardna deviacija tlaka in navora je bila pri vzorcih P1 in P9 nizka, medtem ko je bila pri vzorcih P6, P7 in P14 nekoliko višja.

Najvišji tlak, navor in hitrost dozirne enote je imel vzorec P13. Vpliv na to je imela verjetno PVC suha mešanica, ki je vsebovala veliko aglomeratov. Navor in tlak sta med vzorčenjem naraščala in bila nekoliko previsoka, kar nakazuje, da se PVC suha mešanica ni povsem plastificirala. Iz tega lahko sklepamo, da maščobna kislina 13 ni bila primerna za površinsko modifikacijo kalcijevega karbonata.

Najnižji tlak, navor in hitrost dozirne enote je imel vzorec P8. Zanimivo je, da je imela PVC suha mešanica D8 zelo dobre pretočne lastnosti glede na to, da je imel površinsko modificiran CaCO_3 C8 najslabše pretočne lastnosti, ravno obratno je bilo pri vzorcu P7. Podobno nizek tlak in navor sta imela vzorca P10 in P11. Tlak in navor sta tekom vzorčenja naraščala, kar se odraža na razmeroma visoki deviaciji.

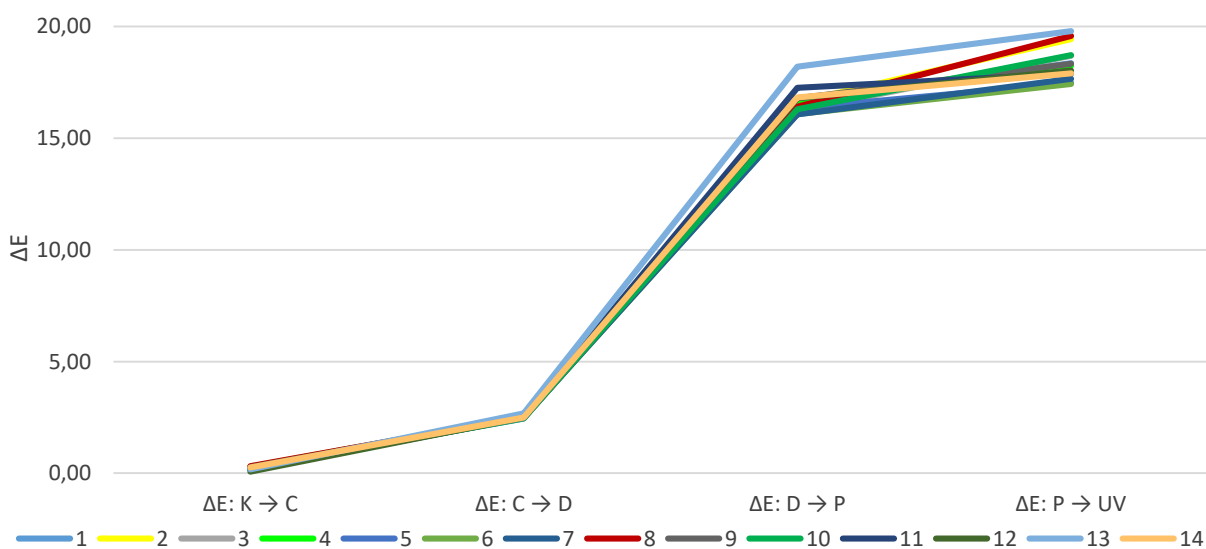
Vzorci P2, P4, P5 in P12 so imeli tlak ~145 bar-ov in navor ~ 56 Nm. Pri vzorcu P2 sta nam tlak in navor tekom ekstruzije povzročala nekaj težav. Na vzorčenju sta bila nižja od zelenega, prav tako je bila deviacija obeh dokaj visoka. Vzorca P5 in P12 sta imela najvišjo deviacijo tlaka in navora tekom vzorčenja. Vzorec P3 je imel, kljub dokaj visokemu tlaku 147 barov, razmeroma nizek navor 55 Nm.

Iz rezultatov je razvidno, da tlaka 150 barov nismo mogli doseči v vseh primerih. Težavo bi lahko rešili s pripravo večje količine PVC suhe mešanice ali z izbiro nižje vrednosti tlaka.

4.5 Rezultati optičnih lastnosti

Optične lastnosti smo izmerili površinsko nemodificiranemu kalcijevemu karbonatu (**K**), ki smo ga prejeli iz proizvodnje, vzorcem površinsko modificiranega kalcijevega karbonata (**C**), PVC suhim mešanicam (**D**), PVC profilom (**P**) in UV degradiranim PVC profilom (**UV**). Za opisovanje barvnih razlik smo po enačbi 5 izračunali parameter ΔE . Vrednosti za posamezne vzorce smo primerjali glede na površinsko nemodificiran kalcijev karbonat (**K**→**C**). Nato smo za vsak vzorec primerjali vrednosti med seboj (primer: C1→D1, D1→P1 in P1→UV1).

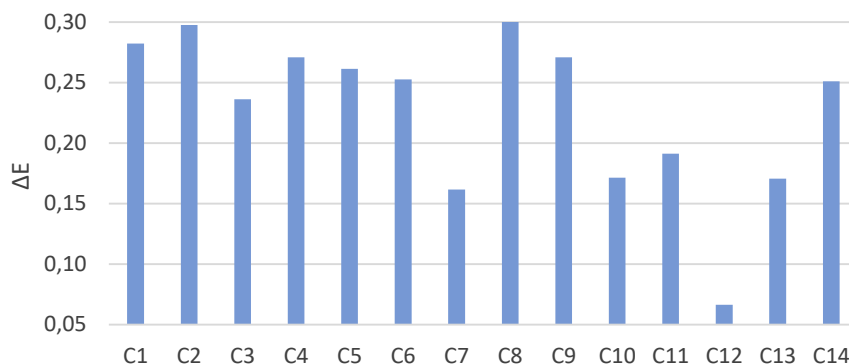
Slika 31 prikazuje optične lastnosti na podlagi ΔE vrednosti za površinsko modificiran kalcijev karbonat, PVC suhe mešanice, PVC profile in UV degradirane PVC profile.



Slika 31: Rezultati optičnih lastnosti vzorcev površinsko modificiranega kalcijevega karbonata, PVC suhih mešanic, PVC profilov in UV degradiranih PVC profilov

4.5.1 Optične lastnosti površinsko modificiranega kalcijevega karbonata

Slika 32 prikazuje ΔE optičnih lastnosti vzorcev površinsko modificiranega kalcijevega karbonata (C) v primerjavi s površinsko nemodificiranim kalcijevim karbonatom (K).



Slika 32: Optične lastnosti vzorcev površinsko modificiranega kalcijevega karbonata

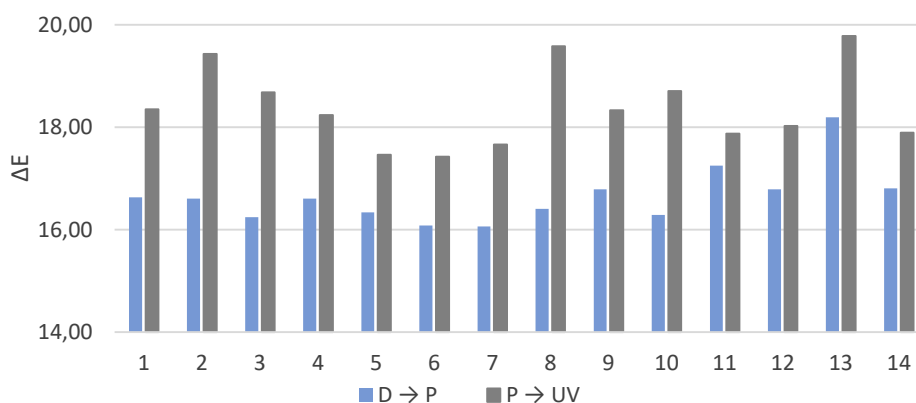
Optične lastnosti vzorcev površinsko modificiranega kalcijevega karbonata so bile med seboj zelo primerljive. Najnižjo ΔE vrednost je imel vzorec C12, medtem ko je imel najvišjo C8. Vse meritve, razen vzorca C12, so se nahajale znotraj 0,2 pike, kar pomeni, da težko komentiramo razlike med njimi. Na rezultate sta vplivala predvsem homogenost vzorca in priprava površine "tabletk".

4.5.2 Optične lastnosti PVC suhih mešanic

Optične lastnosti PVC suhih mešanic (D) se med seboj praktično niso razlikovale. Najnižjo ΔE vrednost je imel vzorec D4, in sicer 2,44, medtem ko je imel najvišjo vrednost 2,68 vzorec D13. Na slabše optične lastnosti vzorca D13 so lahko vplivali aglomerati. Vsi vzorci z izjemo D13 so se nahajali znotraj vrednosti 0,1 pike.

4.5.3 Optične lastnosti PVC profilov in UV degradiranih PVC profilov

Slika 33 prikazuje ΔE optičnih lastnosti PVC profilov (P) in UV degradiranih PVC profilov (UV).



Slika 33: Optične lastnosti PVC profilov in UV degradiranih PVC profilov

Pri optičnih lastnostih PVC profilov (**P**) je prišlo do manjših razlik. Razlika med najvišjo in najnižjo vrednostjo ΔE je znašala 2,14 pike. Najnižji ΔE vrednosti sta imela vzorca P6 in P7. Vzorci P4, P10 in P14 so imeli podoben delež maščobnih kislin kot vzorec P6, vendar optične lastnosti niso bile povsem primerljive. Iz tega lahko sklepamo, da delež stearinske in palmitinske kisline pretirano ne vpliva na optične lastnosti PVC profilov. Glede na to, da sestave vzorca P7 ne poznamo, težko komentiramo, kaj je imelo pozitiven vpliv na optične lastnosti.

Optične lastnosti so se najbolj poslabšale vzorcema P11 in P13. Pri vzorcu P11 je bil verjetno vzrok negativnih optičnih lastnosti padec navora in tlaka tekom vzorčenja. Zaradi aglomeratov PVC suhe mešanice, naraščajočega in previsokega navora ter tlaka so bile optične lastnosti vzorca P13 najslabše. Prav tako je na poslabšanje optičnih lastnosti vplivalo povečano število konjugiranih dvojnih vezi v PVC profilu in termična degradacija tekom ekstrudiranja.

Optične lastnosti UV degradiranih PVC profilov (**UV**) so se med seboj najbolj razlikovale. Razlika med najmanjšim in največjim ΔE je bila 2,37 pike. Iz rezultatov je razvidno, da sta imela vzorca UV5 in UV6 najboljše optične lastnosti. To lahko pripišemo nižji adsorpciji UV svetlobe in višji UV stabilnosti.

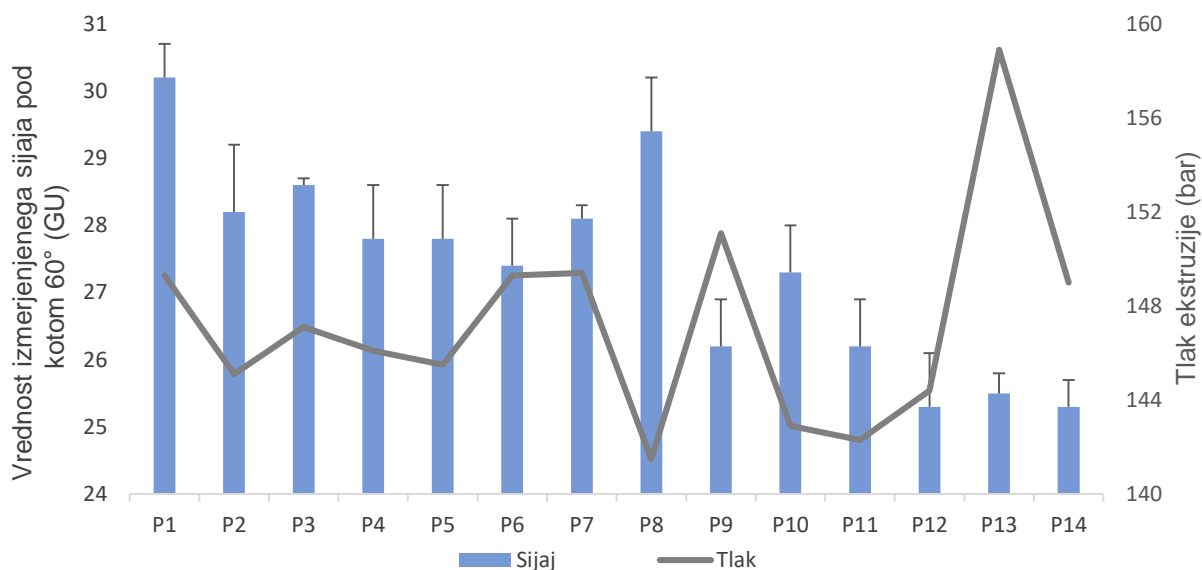
Vzorec UV2 je imel visoko vrednost ΔE , ki je bila posledica slabše termične stabilnosti maščobne kisline. Fizikalno vezan ovoj se je odcepil med temperaturama 120–200 °C, kar je znotraj temperaturnega profila ekstrudiranja. Visoko ΔE vrednost je imel prav tako vzorec UV8. Iz podatkov je razvidno, da tehnična oleinska kislina UV2 in izostearinska kislina UV8 slabo vplivata na optične lastnosti UV degradiranih profilov.

Glede na optične lastnosti PVC profilov pred UV degradaciji in po njej sta vzorca UV3 in UV10 le-te najbolj poslabšala. Zaradi tega sta manj primerni za materiale, ki so izpostavljeni UV sevanju. Tako kot pri optičnih lastnostih PVC profilov je imel najslabše optične lastnosti vzorec UV13.

Na podlagi DSC analize in optičnih lastnosti UV degradiranih profilov smo ugotovili, da višja temperaturna stabilnost maščobne kisline pozitivno vpliva na optične lastnosti PVC profilov.

4.5.4 Rezultati sijaja PVC profilov

Slika 34 prikazuje vrednosti sijaja PVC profilov (P), izmerjenega pod kotom 60°, s standardno deviacijo meritev v primerjavi s tlakom ekstruzije PVC profilov.



Slika 34: Vrednosti izmerjenega sijaja vzorcev PVC profilov in tlaka pri ekstruziji

Vsem vzorcem smo izmerili sijaj zadnjega ekstrudiranega PVC profila. Sijaj PVC profilov je v veliki meri odvisen od izvedbe postopka ekstruzije.

Na podlagi rezultatov je imel vzorec P1 najvišji sijaj, kar potrjuje tezo, da višji tlak ekstruzije pozitivno vpliva na sijaj. Zelo zanimivo je, da je imel vzorec P8 prav tako visok sijaj, a je bil tlak pri ekstruziji najnižji. To je verjetno posledica plastifikacije tik pred postopkom vzorčenja. Iz izmerjene vrednosti vzorca P8 sklepamo, da izostearinska kislina pozitivno vpliva na sijaj PVC profilov.

Vzorci P2, P3, P4, P5, P6, P7 in P10 so imeli primerljive vrednosti sijaja. Korelacija vrednosti sijaja in tlaka ekstruzije je bila potrjena pri vzorcih P2, P3, P4, P5, medtem ko bi morale biti vrednosti sijaja pri vzorcema P6 in P7 višje in vzorcju P10 nižje. Vzorec P7 smo izbrali, ker naj bi ugodno vplival na vrednost sijaja PVC profilov. Iz vrednosti meritev sijaja vidimo, da je bil sijaj vzorca P7 zgolj povprečen.

Vzorec P9 je imel kljub visokemu tlaku nizek sijaj, najverjetneje zaradi napake pri ekstruziji in aglomeratov v PVC suhi mešanici. Slabša razporeditev polnila v polimerni matrici je tako privedla do večje hrapavosti površine in nižjega sijaja. Vzorca P11 in P12 sta imela nizek sijaj, ki je lahko posledica nižjega tlaka pri ekstrudiranju. Vzorec P13 je imel nizek sijaj kljub najvišjemu tlaku ekstrudiranja. Vzrok za to je bil najverjetneje previsok tlak. Prav tako so na nižji sijaj vplivali aglomerati in neenakomerna porazdelitev delcev. Vzorec P14 je imel poleg vzorca 12 najnižji sijaj, ki je bil morda posledica padajočega navora in rahlega upada tlaka na koncu ekstruzije. Glede na tlak ekstruzije vzorca P14 bi pričakovali višji sijaj PVC profila.

5 SKLEP

Namen diplomskega dela je bil ugotoviti, kakšna sestava mešanice maščobnih kislin in kolikšen delež posameznih komponent je najbolj ustrezen za kvalitetno površinsko modifikacijo kalcijevega karbonata. Za vrednotenje vzorcev in razumevanje delovanja uporabljenih mešanic maščobnih kislin smo pripravljenim vzorcem analizirali termične, optične in pretočne lastnosti.

Površinsko nemodificiran kalcijev karbonat (**K**) smo najprej modificirali s štirinajstimi mešanicami maščobnih kislin in dobili površinsko modificiran kalcijev karbonat (**C**). Pri vzorcih **C** smo analizirali kakovost površinske modifikacije kalcijevega karbonata z interno metodo stopnje površinske modifikacije in metodama TGA ter DSC. Prav tako smo testirali pretočne in optične lastnosti. Z metodo stopnje površinske modifikacije kalcijevega karbonata smo ugotovili, da so vse mešanice maščobnih kislin odlično modificirale kalcijev karbonat. Najboljša vzorca sta bila C1 in C12, medtem ko sta bila najslabša C2 in C7. Ugotovili smo, da je razmerje palmitinske ~ 60 % in stearinske kisline ~ 40 % najbolj ustrezno za kvalitetno površinsko modifikacijo delcev CaCO_3 , kar nakazuje, da postavljena hipoteza ni bila pravilna. DSC analiza je potrdila, da maščobne kisline reagirajo s površino kalcijevega karbonata. Na podlagi termogramov smo ugotovili, da smo za površinsko modifikacijo CaCO_3 dodali preveliko količino maščobnih kislin, saj sta se okoli delcev tvorila dva ali več slojev. Glede na rezultate smo ugotovili, da izračun 2 ne poda ustrezne količine maščobne kisline za tvorbo monosloja okoli delcev CaCO_3 . Najboljše rezultate DSC analize sta imela vzorca C10 in C12, medtem ko najslabše C7 in C8. Metoda TGA je v veliki meri potrdila rezultate DSC analize. Večina vzorcev je imela zelo podobne temperature začetka degradacije in vrhov, prav tako so bili ti vzorci dobro temperaturno stabilni. Najboljša vzorca sta bila C4 in C11. Najslabše rezultate TGA analize sta imela vzorca C7 in C8. Na podlagi termičnih analiz smo delno ovrgli hipotezo, saj delež stearinske in palmitinske kisline pretirano ni vplival na termične lastnosti. Pretočne lastnosti vzorcev so bile zelo slabe, a med seboj dokaj primerljive. Izjemi sta bila vzorca C7 in C11, ki sta imela nekoliko boljše pretočne lastnosti. Vzorca C2 in C8 sta imela najslabše pretočne lastnosti. Dolžina verige maščobne kisline na pretočne lastnosti ni pretirano vplivala, kar pomeni da hipoteza ni bila pravilna. Optične lastnosti površinsko modificiranega kalcijevega karbonata so bile zelo primerljive. Ugotovili smo, da modificirana površina zelo malo spremeni optične lastnosti materiala.

Iz vzorcev površinsko modificiranega kalcijevega karbonata smo pripravili PVC suhe mešanice (**D**). Optične lastnosti PVC suhih mešanic so se zelo malo poslabšale. Prav tako smo ugotovili, da so razlike med njimi zelo majhne. Najboljše optične lastnosti sta imela vzorca D4 in D5, vzorec D13 je imel najslabše.

PVC suhe mešanice smo nato ekstrudirali in dobili vzorce PVC profilov (**P**). Ovrednotili smo metodo ekstruzije profilov, izmerili vrednosti sijaja in preverili optične lastnosti PVC profilov. Pri ekstruziji PVC profilov smo zelo težko dosegli tlak 150 barov, zato hipoteze ne moremo ne potrditi ne ovreči. Najbolj sta se želenim parametrom približala

vzorca P1 in P6. Vzorec P13 je imel največ aglomeratov in posledično najslabše pretočne lastnosti PVC suhe mešanice, ki so negativno vplivale na proces ekstruzije. Ravno obratno je bilo pri vzorcu P8, ki je imel zelo dobre pretočne lastnosti, a prenizek tlak in navor. Za bolj konstantne parametre med vzorčenjem bi potrebovali večjo količino PVC suhe mešanice. Optične lastnosti PVC profilov se med seboj niso močno razlikovale. Najboljše rezultate sta imela vzorca P6 in P7, medtem ko sta najslabše imela vzorca P11 in P13. Korelacije med dobrimi optičnimi lastnostmi PVC profilov in dobro termično stabilnimi vzorci nismo ugotovili, zato je bila hipoteza napačna. Pri meritvi sijaja profilov smo ugotovili, da korelacija med visokim tlakom in visokim sijajem drži le delno. Vzorca P1 in P6 sta to tezo potrdila, medtem ko je imel vzorec P8 visok sijaj kljub nizkemu tlaku. V hipotezi smo predpostavili, da bodo slabše površinsko modificirani vzorci CaCO_3 negativno vplivali na sijaj PVC profilov, a to ne drži.

PVC profile smo na koncu UV starali in jim pomerili optične lastnosti (**UV**). Vzorca UV6 in UV7 sta obdržala dobre optične lastnosti. Najslabše optične lastnosti sta imela vzorca UV13 in UV8. Hipoteza, da bodo imeli vzorci z daljšimi verigami boljše optične lastnosti, ni bila pravilna.

Kot glavni cilj diplomskega dela smo si zadali, določiti mešanico maščobnih kislin, ki bi najboljše površinsko modificirala kalcijev karbonat in ne bi poslabšali lastnosti polnila. Površino delcev CaCO_3 so zelo dobro modificirali skoraj vsi izbrani vzorci, vendar vse maščobne kisline niso ugodno vplivale na preostale lastnosti, ki smo jih ugotavljali. Glede na opravljene analize lahko zaključimo, da so imeli najboljše lastnosti vzorci mešanice stearinske in palmitinske kisline. Med enajstimi vzorci, ki so vsebovali ravno to mešanico maščobnih kislin, težko izberemo najboljšo. Vzorci, ki so imeli najboljše rezultate pri večini analiz, so bili 10, 12, 1, 11. Vzorci 1, 10 in 12 so imeli višji delež palmitinske kisline, medtem ko je imel vzorec 11 višjo vsebnost stearinske kisline. Glede na zbrane rezultate lahko ugotovimo, da razmerje maščobnih kislin ni tako pomembno, kot smo predvidevali. Vzorec 10 je imel nekoliko slabše modificirano površino kalcijevega karbonata, sijaj PVC profilov in optične lastnosti UV degradiranih profilov. Vzorca 11 in 12 sta imela nekoliko slabši sijaj PVC profilov. Vzorec 1 je najboljše površinsko modificiral kalcijev karbonat in zagotovil najvišji sijaj PVC profilov, vendar je imel nekoliko slabše termične in pretočne lastnosti. Glede na dobljene rezultate smo ugotovili, da bi lahko vzorce 10, 11 in 12 uporabili, v primerih kadar bi želeli imeti dobro temperaturno stabilne materiale. Vzorec 1 bi uporabili za aplikacije, kjer je potrebna zelo dobra površinska modifikacija in sijaj PVC profilov. Najslabše lastnosti so imeli vzorci 2, 7 in 8. Pri vzorcu 2 smo to pričakovali, saj smo v knjigi Rogerja Rothona zasledili, da ima oleinska kislina negativen vpliv na lastnosti CaCO_3 . Vse analize metode, ki smo jih opravili, so to tezo potrdile. Izjema je bil le sijaj PVC profilov, kjer so bili rezultati zadovoljivi. Glavna slabost vzorca 2 je bila močan vonj po "pečenem krompirčku", ki je bil najbolj zaznaven v PVC suhi mešanici. Rothon in sodelavci so v svojih raziskavah navajali, da naj bi izostearinska kislina lahko bila alternativa mešanici stearinske in palmitinske kisline. To hipotezo smo ovrgli, saj je imel vzorec 8 dobre rezultate le pri testu stopnje oplaščenosti CaCO_3 in sijaju PVC

profilov. Kemične sestave vzorca 7 nismo ugotovili, saj se njegovi rezultati niso ujemali z nobenim drugim vzorcem.

Glede na to, da smo pri vseh vzorcih uporabili preveliko količino maščobnih kislin, bi lahko v nadaljnjih analizah s 5 %, 10 %, 15 % in 20 % znižanjem ugotovili, kdaj se okoli delcev CaCO_3 tvori en sloj. To bi najlažje ugotovili z DSC analizo. Testiranje ustrezne količine maščobne kisline bi lahko izvedli z vzorci, ki so imeli najboljše rezultate. Torej bi izbrali samo tiste, ki vsebujejo mešanico stearinske in palmitinske kisline. Ponovno bi analizirali vzorec 9, pri katerem smo imeli težave med ekstrudiranjem, saj so bili rezultati površinske modifikacije CaCO_3 in termičnih lastnosti zelo dobri. Dobljene rezultate bi lahko primerjali z rezultati naše diplomske naloge in tako ugotovili, ali tvorba fizikalno vezanih slojev res negativno vpliva na lastnosti kompozita. Z nadaljnjimi analizami bi lahko testirali vpliv maščobne kisline na kalcijev karbonat nižje granulacije. Te po navadi vsebujejo mlevna pomagala in dispergente, ki lahko negativno vplivajo na lastnosti polnila. V prihodnje bi za bolj konstanten tlak in navor med ekstrudiranjem, morali pripraviti večje količine PVC suhih mešanic.

Ob koncu diplomske naloge lahko zaključimo, da maščobne kisline vplivajo na lastnosti CaCO_3 , PVC suhih mešanic in končnih izdelkov. S prebiranjem člankov in literature smo nadgradili znanje o površinski modifikaciji kalcijevega karbonata. Na podlagi dobljenih rezultatov smo predvideli nadaljnji potek iskanja najustreznejše maščobne kisline za površinsko modifikacijo kalcijevega karbonata. Diplomaska naloga bo tako dobro izhodišče za nadaljnje raziskave in razvoj funkcionalnih polnil na osnovi kalcijevega karbonata za industrijo polimernih materialov.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] F. Wolfgang Tegethoff, Calcium Carbonate: From the Cretaceous Period into the 21st Century, first ed., Birkhauser Verlag, Basel, 2001.
- [2] R. Rothon, Fillers for Polymer Applications, first ed., Springer International Publishing, Switzerland, 2017.
- [3] S.R. Mihajlović, D.R. Vučinić, Ž.T. Sekulić, S.Z. Milićević, B.M. Kolonja, Mechanism of stearic acid adsorption to calcite, Powder Technol. 245 (2013) 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.04.041>.
- [4] E.B. Schwartz, J. Russell, Functional fillers for Plastics, second updated and enlarged ed., Wiley-WCH, Weinheim, 2010.
- [5] G. Wypych, Handbook of Fillers, fourth ed., ChemTec Publishing, Toronto 2016.
- [6] J. Murphy, Additives for Plastics handbook, second ed., Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [7] R.W. Hagemeyer, Calcium Carbonate, Pigm Pap. (1984) 53–94. <https://doi.org/10.2165/00128415-201113760-00029>.
- [8] M.M.H. Al Omari, I.S. Rashid, N.A. Qinna, A.M. Jaber, A.A. Badwan, Calcium Carbonate, ResearchGate, 2016. <https://doi.org/10.1016/bs.podrm.2015.11.003>.
- [9] C. Kistler, H. Kistler, Industrial Minerals And Their Uses, Noyes Publications, New Jersey, 1994.
- [10] S. Mihajlović, Ž. Sekulić, A. Daković, D. Vučinić, V. Jovanović, J. Stojanović, Surface properties of natural calcite filler treated with stearic acid, Ceram. Silikaty. 53 (2009) 268–275.
- [11] Medchem Express, Monmouth Junction. https://www.medchemexpress.com/Oleic_acid.html, 2022 (accessed 15 March 2022).
- [12] Z. Cao, M. Daly, L. Clémence, L.M. Geever, I. Major, C.L. Higginbotham, D.M. Devine, Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods, Appl. Surf. Sci. 378 (2016) 320–329. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.205>.
- [13] Glentham life sciences, Isostearic acid, Corsham https://www.chemsrc.com/en/cas/30399-84-9_678414.html. 2022 (accessed 18 March 2022).
- [14] M. Schiller, PVC Additives., Hanser Publishers, Munich 2015.
- [15] S. Patrick, PVC Compounds and Processing, Volume 15, Number 3, Rapra Technology Limited, Shropshire, 2004.
- [16] S. Patrick, Practical Guide to Polyvinyl Chloride, Rapra Technology Limited, Shropshire, 2005.

-
- [17] Wikipedia, free enciklopedia, PVC-polymerisation. <https://sl.wikipedia.org/wiki/Slika:PVC-polymerisation.svg>. 2022 (accessed 18 March 2022).
- [18] S. Sun, C. Li, L. Zhang, H. Du, J. B. Gray, Interacial stuctures and mechanical properties of PVC composites reinforced by CaCO₃ with different particle sizes and surface treatments, *Polym. int.*, 55 (2006) 158-164.
- [19] Plastics Europe Association of Plastics Manufacturers Plastics, The Facts 2021, An analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>, 2021 (accessed 22 March 2022).
- [20] M. Powders, Standard Test Methods for Determining Loose and Tapped Bulk Densities of Powders using a Graduated Cylinder 1, Patent application WO99/61521 A1; 1999.
- [21] T. Apparatus, Standard Test Method for Tap Density of Metal Powders and Compounds 1, Patent application B527-15.
- [22] Powder Flow, Westport. <https://demonstrations.wolfram.com/VolumeAndMassOfASpoonfulOfPowder/>. 2016 (accessed 29 March 2022).
- [23] O.Y. Toraman, S. Çayirli, M. Uçurum, The grinding-aids effect of moisture, triethanolamine (TEA) and ethylene glycol (EG) on grinding performance and product quality of calcite, (2016) 121–128.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Nespojni (1) in spojni (2) modifikatorji [2]	6
Slika 2: Različne usmeritve adsorbirane verige maščobnih kislin (1), koncept nedostopne površine (2) [2]	7
Slika 3: Idealizirana predstavitev različnih stanj za modifikator maščobnih kislin na tipičnem mineralnem polnilu z dvovalentnimi kovinskimi ioni (kalcijev karbonat) [2] ...	8
Slika 4: Kemična struktura oleinske kisline [11]	8
Slika 5: Kemična struktura stearinske kisline [12]	8
Slika 6: Princip enoslojne površinske obdelave CaCO_3 s stearinsko kislino [12]	9
Slika 7: Kemična struktura izostearinske kisline [13]	9
Slika 8: Pretvorba vinil klorida v PVC [17].....	10
Slika 9: Vzorci izbranih maščobnih kislin	13
Slika 10: Temperirna naprava in HSM (1), kotel s površinsko modificiranim CaCO_3 (2)	13
Slika 11: Dvopolžni konični nasprotno rotirajoči ekstruder	15
Slika 12: UV komora (1) in degradirani vzorci (2)	16
Slika 13: Postopek testiranja stopnje površinske modifikacije kalcijevega karbonata	17
Slika 14: DSC (1) in avtomatski vzorčevalnik z vzorci (2)	18
Slika 15: TGA/DSC 3+ (1) in vzorec na tehtnici (2).....	18
Slika 16: Postopek merjenja nasipne gostote	19
Slika 17: Postopek merjenja stisnjene gostote.....	19
Slika 18: Spektrofotometer Datacolor (1) in priprava "tabletk" (2)	21
Slika 19: Merilec sijaja (1) in meritev sijaja na PVC profilu (2)	22
Slika 20: Vrednosti stopnje površinske modifikacije kalcijevega karbonata	23
Slika 21: Termogrami kalcijevega karbonata z izbranimi vzorci maščobnih kislin.....	24
Slika 22: Vrednotenje DSC termograma za vzorec C1	24
Slika 23: Rezultati temperatur onsetov in vrhov DSC termogramov	25
Slika 24: Termogrami izmerjenih vzorcev s približanim prevojem začetka termične degradacije maščobnih kislin	26
Slika 25: Vrednotenje TGA termograma za vzorec C1	27
Slika 26: Rezultati temperatur začetka degradacije in temperatur vrhov TGA termogramov.....	27
Slika 27: Hausnerjevo razmerje in indeks stisljivosti vzorcev.....	28
Slika 28: Časovni profil ekstruzije vzorcev PVC profilov	29
Slika 29: Časovni profil ekstruzije vzorca P1	29
Slika 30: Tlak in navor med ekstrudiranjem vzorcev PVC profilov s pripadajočimi standardnimi deviacijami.....	30
Slika 31: Rezultati optičnih lastnosti vzorcev površinsko modificiranega kalcijevega karbonata, PVC suhih mešanic, PVC profilov in UV degradiranih PVC profilov	31
Slika 32: Optične lastnosti vzorcev površinsko modificiranega kalcijevega karbonata	32
Slika 33: Optične lastnosti PVC profilov in UV degradiranih PVC profilov	32
Slika 34: Vrednosti izmerjenega sijaja vzorcev PVC profilov in tlaka pri ekstruziji	34

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Sestava in oblika delcev maščobnih kislin	12
Tabela 2: Formulacija PVC suhih mešanic	15
Tabela 3: Temperaturni profil ekstruderja	15
Tabela 4: Oštevilčenje vzorcev in delež maščobnih kislin	16
Tabela 5: Pretočne lastnosti materiala [22]	20
Tabela 6: Hitrost dozirne enote za vzorce ekstrudiranih PVC profilov	30

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

W - vat

V - volt

Γ - adsorbirana količina maščobne kisline

S_A - specifična površina kalcijevega karbonata

σ - stopnjo površinske modifikacije površine

N_A - Avogadrova konstanta

SO - stopnja površinske modifikacije

m_1 - masa prvotno zatehtanega vzorca

m_2 - masa vzorca, ki potone v centrifugirki

H - Hausnerjevo razmerje

C - indeks stisljivosti

ρ_s - stisnjena gostota

ρ_n - nasipna gostota

ΔE - magnituda spremembe barve

L_0 - začetna svetlost

L - opazovana svetlost

a_0 - začetna vrednost v zeleno-rdečem področju

a - opazovana vrednost v zeleno-rdečem področju

b_0 - začetna vrednost v rumeno-modrem področju

b - opazovana vrednost v rumeno-modrem področju

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

PVC - Polivinilklorid

UV - Ultravijolično valovanje

DSC - Diferenčna dinamična kalorimetrija

TGA - Termogravimetrična analiza

GCC - Naravni kalcijev karbonat

PCC - Oborjen kalcijev karbonat

BET - Specifična površina

SMC - Sheet molding compound

BMC - Bulk molding compound

DRIFTS - Difuzna odbojna infrardeča spektroskopija fourierjeve transformacije

PVC-P - Plastificiran polivinilklorid

PVC-U - Neplastificiran polivinilklorid

ISO - International Standard Organisation

HSM - Visoko hitrostni mešalnik

XLAV - Zaslونka za zelo veliko vidno polje

SAV - Zaslونka za majhno vidno polje

GU - Enota sijaja

ASTM - Ameriško združenje za testiranje in materiale