



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220070

(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁹
C 08 K 3/26

[22] Přihlášeno 29 07 81
[21] (PV 5744-81)

[40] Zveřejněno 27 08 82

[45] Vydáno 15 10 85

[75]

Autor vynálezu

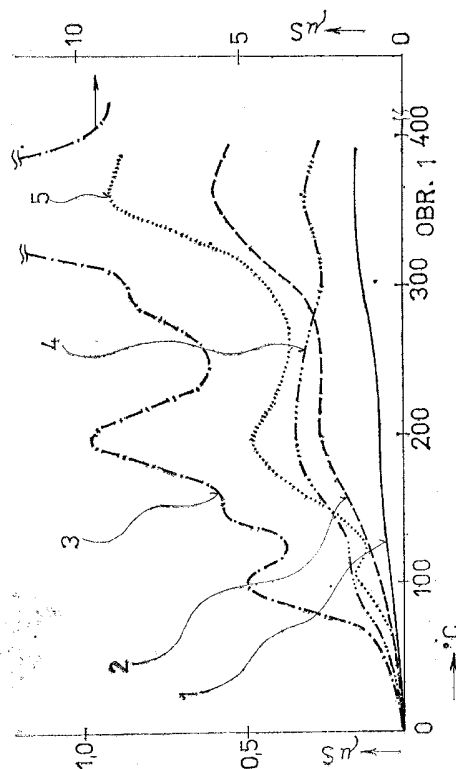
MACHÁČEK ZDENĚK doc. dr. ing. CSc., MIKA VRATISLAV ing., BRNO

(54) Způsob kontroly reaktivity práškových karbonátových plniv

1

Vynález se týká způsobu kontroly reaktivity práškových karbonátových plniv plastů. Karbonáty se rozkládají při zvýšené teplotě (100 až 500 °C). Vznikající kysličník uhličitý se dynamicky sorbuje do vody a změna její vodivosti v závislosti na teplotě rozkladu karbonátu a čase je měrou reaktivity plniva, která určuje jeho vlastnosti při zpracování.

2



Vynález se týká způsobu kontroly reaktivity práškových plniv polymerů na bázi karbonátů.

Karbonáty jsou pro svou dostupnost a různorodost svého složení široce využívány v mnoha průmyslových oborech, nejposledněji také jako plniva nebo nastavovadla organických polymerů v tzv. kompozitech, jejichž příprava, zpracování a vlastnosti finálního výrobku jsou v úzkém vztahu k reaktivitě těchto anorganických plniv.

Plniva na bázi uhličitane vápenatého jsou buď přírodní (vápence, křídly), anebo syntetická (srážený CaCO_3). Pro použití do plastů mají největší význam vápence, ať již sedimentální nebo metamorfované. Určujícím činitelem jejich upotřebitelnosti je jejich mineralogická a tím i chemická čistota, což přes řadu předností, jimiž jsou vápencová plniva preferována, způsobuje, jako u všech přírodních surovin, jisté potíže. Lze tedy přírodní uhličitane vápenatý charakterizovat jako polární a reaktivní sloučeninu, proměnlivého složení a čistoty.

Vedle vápencové, tedy kalcitové isomorfie, dovolující zastupitelnost Ca^{2+} iontů větším nebo menším množstvím iontů Mg^{+2} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} anebo Co^{2+} , případně Sr^{2+} , je to celá řada dalších, zvláště železem, hliníkem a křemíkem bohatých nerostů, která pak ve směsích s CaCO_3 doprovázejí karbonátové horniny. A tak vlastně vše, co neodpovídá individu o vzorci CaCO_3 je nečistotou, která ať již ve formě primárně přítomných minerálů, anebo sloučenin během syntézy a zpracování kompozitů z nich vzniklých, se jen zcela výjimečně chová inertně a za zvýšených teplot, mechanického namáhání a v přítomnosti organické polymerní matrice, téměř vždy aktivně.

Z dlouholetých, zpočátku zcela empirických zkušeností s používáním vápenců (kalcitu, případně křídly) jako plniv nebo pigmentů do organických matric, například do kaučuku je známo, že hlavními nečistotami, které vyvolávají a katalyzují nežádoucí interakce jak s organickou maticí, tak s jejími přísadami, například stabilizátory nebo antioxidanty, jsou železo, mangan a měď, nazýváme často gumárenskými jedy. Stejně nepříznivě mohou působit i další, ve vápencích běžně přítomné kationty, například Zn^{+2} , Mg^{+2} , Co^{+2} , případně i jiné, ať již jsou přítomny v kalcitové mřížce, anebo mimo, jako samostatné karbonáty, anebo jiné minerály. Obecně lze nepříznivé účinky nečistot vidět jak v katalýze jednotlivými kovy, tak v účinku sloučenin, které vzniknou rozpadem, například karbonátové mřížky, tj. v kysličnících příslušných kovů, případně v účinku uvolněného kysličníku uhličitého. Kysličníky budou působit svými specifickými účinky, danými povahou kationtu, kysličník uhličitý pak fyzikálně, vznikem mikrobublin, uvolňujících a narušujících mezifázové rozhraní plnivo-matrice, případně plnivo-spojovací prostředek-matrice, anebo i

chemicky, například po interakci s vodou a ionizaci vzniklé kyseliny.

Dosavadní praxe je taková, že jakákoliv vstupní kontrola plniva vyžaduje před jeho další aplikací řadu jednotlivých, mnohdy speciálních analýz, které jsou obvykle metodicky a hlavně časově natolik náročné, takže jsou pro získání konečného rozhodnutí o vhodnosti použití dané šarže plniva časově nejnáročnějším informačním zdrojem. Navíc, žádná z metod nemá natolit komplexní charakter, aby postačila ke konečnému rozhodnutí sama a tím jej urychlila.

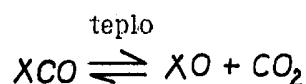
Nyní se ukázalo, že k posouzení použitelnosti karbonátů jako plniva organických polymerů v kompozitech, lze využít jejich tepelného rozkladu sledovaného na speciálně upraveném zařízení, které vylučuje nebo silně potlačuje nežádoucí konkurenční děje.

Předmětem vynálezu je způsob stanovení reaktivity práškových karbonátů, při kterém se karbonáty rozkládají při zvýšené teplotě, vznikající kysličník uhličitý se dynamicky sorbuje do vody a změna její vodivosti v závislosti na teplotě rozkladu karbonátu, s výhodou od 100 do 500 °C a čase je mírou reaktivity plniva.

Na obr. 1 jsou příklady křivek rozkladu práškových karbonátových plniv z příkladů 1 až 5, kde je ukázán vliv složení karbonátů na rychlost uvolňování CO_2 , vynesenu v souřadnicích vodivosti (Siemens) jako funkce teploty [°C].

Na obr. 2 je ukázán průběh rozkladu karbonátových plniv při isotermním ohřevu z příkladů 6 a 7, vyznačený stejným způsobem jako na obr. 1.

Princip způsobu kontroly je založen na citlivosti karbonátů k tepelnému rozkladu podle následující rovnice



kde

X představuje buď jednu částici dvojjazerného kovu [X^{2+}], nebo dvě částice jednojjazerného kovu [$(\text{X})_2^{+}$].

Za normálních laboratorních podmínek je poloha rovnovážného stavu této rovnice posunuta zcela ve prospěch výchozího karbonátu, ale se zvyšující se teplotou se posouvá vpravo. Je známo, že vedle teplotního faktoru, který ovlivňuje polohu rovnovážného stavu a tím i $[\text{CO}_2]$, respektive p_{CO_2} , je to povaha příslušného kationtu X v karbonátové mřížce, (velikost /poloměr/, náboj, elektronová konfigurace a z toho vyplývající polarita i polarizovatelnost projevující se deformovatelností obklopující CO_3^{2-} aniontů), která prvořadě rozhoduje o tepelné stálosti karbonátů. Tak např. pořadí tepel-

ných rozkladů vápence (1), dolomitu (2), sideritu (3), magnezitu (4), rhodochrositu (5) a ankeritu (6) dává tuto posloupnost:

$$3 > 5 > 4 > 6 > 2 > 1.$$

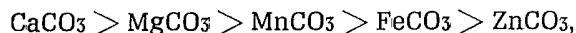
Pro rámcovou informaci o typu, případně složení karbonátů, pak vedle některé z orientačních mineralogických analýz zpravidla vystačíme s výsledky, například diferenční termické analýzy (DTA) nebo termogravimetrie (TG). Avšak u vápenců proplněných, jejichž sumární čistota z hlediska obsahu CaCO_3 se pohybuje minimálně od 85 hmotnostních % výše, pak tyto navíc časově velmi náročné metody zcela selhávají a jsou proto neupotřebitelné (DTA indikuje energetické změny, které jednotlivé karbonáty charakterizují až v oblastech maximálních rychlostí rozkladu), například u vápenců, v rozmezí teplot 800 až 900 °C, bez zřetele na mnohdy až v desítkách procent přítomný obsah nečistot. TG pak nerozliší hmotnostní ztráty způsobené únikem CO_2 nebo vody, která je přítomna buď vázána fyzikálně, anebo konstitučně v příslušných doprovodných minerálech, jejichž množství činí vždy nejméně jednotky procent. Výhodou postupu dle vynálezu je, že jedinou analýzou vyžadující k získání konečného výsledku doby 30 až 90 minut, se indikuje přítomnost širokého a proměnlivého obsahu nečistot 0,001 až 10 hmotnostních % zabudovaných, ať již v mřížce nebo mimo ni, reprezentovaných sloučeninami železa, hořčíku, manganu, zinku, kobaltu, stroncia, mědi a jiných, pro přírodní a syntetické karbonáty typických kovových nečistot.

Předpokladem realizace popsaného způsobu kontroly je zařízení, které umožňuje mimořádně citlivou konduktometrickou indikaci ve vodě rozpustných a ionizovatelných zplodin tepelného rozkladu karbonátů, prováděného v rozmezí 20 až 500 °C, kdy je katalytický efekt nečistot, zvláště sloučenin obsahujících shora uvedené kovy nejvýznamnější, s lineární a volitelnou rychlostí ohřevu, anebo isothermního ohřevu, přičemž hlavním představitelem zplodin tepelného rozkladu je CO_2 vedle stop SO_2 , SO_3 , případně NH_3 , vynášený inertním plynem a uvolňovaný při navážkách vzorku 20 až 500 mg v desetínách až desítkách ppm, a proto vodivostně indikovatelný teprve v oblastech citlivosti 10^{-5} až 10^{-7} $(\text{Ohm})^{-1}$.

Zařízení vhodné ke kontrole reaktivity práškových karbonátů podle tohoto vynálezu námi, je popsáno v popise vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 208 201. Jediný rozdíl při jeho použití ke kontrole karbonátů spočívá v tom, že v originále uvedená la-
pačka kyselých zplodin rozkladu se vyřadí.

Výklad tepelné nestability karbonátů je založen na teorii polarizace iontů a je pokusně dobře prokazatelný. To platí jak pro jednotlivé karbonáty, tak pro jejich podvojně soli, anebo směsné krystaly.

Pro jednotlivé karbonáty, tedy pro karbonáty s převažujícím jedním druhem kationtu v mřížce, platí známá posloupnost tepelné stability:



což je ve shodě s posloupností dříve již uvedenou. Směsné krystaly se potom chovají podobně a určujícím činitelem je druh a poměr isomerně zastupujícího kationtu k vápníku.

Tepelnou nestabilitou vápenců, které vždy obsahují širší nebo užší spektrum jiných minerálů je pak možno vysvětlit obdobně, neboť i při tak „mírném“ tepelném namáhání, jakého je v této metodě použito, tj. do 500 °C, jde opět o projev zvýšené polarizace iontů, vyvolaný teplotou. A přítomnost cizích, tj. jiných než v karbonátové mřížce převažujících iontů, se svým katalytickým účinkem na rychlost uvolňování CO_2 projevuje právě v této teplotní oblasti nejvýznamněji.

Z doprovodných minerálů vápenců to bývají nejčastěji epidoty, spinely, chlority, olivíny, hadce apod., doprovázené proměnlivým množstvím železa, hořčíku, manganu, mědi apod.

Uvážíme-li, že u převážně většiny silikátů, orthosilikátů, případně alumosilikátů dochází již v oblastech teplot nad 200 °C k nástupu dehydroxylačních a jiných, strukturních změnami se projevujících reakcí, pak iontové přeskupování a interakce s nimi spojené, mohou snadno postihnout i sousedící (pokud jde o vrostlice), anebo v dosahu silového pole se nacházející karbonátové mikročástice, u nichž pak snadno může dojít k rozpadu, anebo deformaci mřížky. Zvláště nachází-li se takto excitované centrum v blízkosti krystalických defektů nebo jiných strukturních, například lomových anomálií karbonátového krystalu. Ostatně každý z uvažovaných případů je s pomocí popsané metodiky snadno kvalitativně registrovatelný a je v porovnání se standardem, tj. relativně velmi čistým CaCO_3 , podkladem pro shora uvedený postup kontroly.

Za standard je nutno volit v kompozitu experimentálně prověřený vzorek přírodního vápence, nikoliv kalcit syntetický, anebo deklarovaný jako p.a. chemikálie, neboť žádný z těchto vzorků není dostatečně čistý a prakticky všechny mají horší průběh tepelné stability než selektivně vybraný kalcit přírodní.

Provede-li se měření vodivosti uvolněného CO_2 v závislosti na teplotě, potom každý vzorek vápence vykazuje podle obsahu nečistot zcela charakteristický průběh, který lze snadno porovnat se standardem a provést rozhodnutí.

Následující příklady osvětlí podstatu vynálezu a možnosti jeho využití, aniž jej ome-

zují nebo vymezují. % v příkladech uváděná jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

Příklad 1

225 mg mikromletého vápence z naleziště Čertovy schody, vytříděného na zrnitost s maximálním obsahem částic 10 až 20 μm , obsahujícího 2,3 % SiO_2 , $6 \cdot 10^{-3}$ % Mn, $9 \cdot 10^{-3}$ % Fe a 4,09 % nerozpustného zbytku v 15 % HCl, bylo analyzováno na popsaném zařízení za těchto podmínek: nosný plyn argon 25 ml/min, průtok deionizované vody 1,5 ml/min, lineární ohřev 16 °C/min. Příslušná křivka sloužící jako porovnávací standard, je na obr. 1 označena číslem 1.

Příklad 2

200 mg mikromletého vápence z naleziště Pomezí, vytříděného jako v příkladě 1, obsahujícího 0,15 % Fe (hlavně v epidotech, chloritech a olivínu), 12 % SiO_2 a 18 % nerozpustného zbytku v 15 % HCl bylo analyzováno za podmínek jako v příkladě 1. Příslušná křivka je na obr. 1 označena číslem 2.

Příklad 3

150 mg mikromletého MgCO_3 označené Apolda-Lachema se zrnitostí odpovídající maximu v obsahu částic o velikosti 20 až 30 μm bylo analyzováno za podmínek jako v příkladě 1, pouze nosný plyn měl rychlost 20 ml/min, ohřev 20 °C/min a citlivost měření byla o řád nižší. Příslušná křivka je na obr. 1 označena číslem 3.

Příklad 4

150 mg CaCO_3 , prodejného pod názvem uhličitán vápenatý p.a. Lachema, vytříděného na zrnitost s maximem v oblasti 5 až 12 μm bylo analyzováno jako v příkladě 3. Nalezená křivka je na obr. 1 označena číslem 4.

Příklad 5

Ze směsi 10 g vápence z příkladu 1 a 10 miligramů MgCO_3 z příkladu 3 bylo po zhomogenizování naváženo 200 mg a analyzováno za podmínek jako v příkladě 1. Nalezená křivka je na obr. 1 označena číslem 5.

Příklad 6

250 mg vápence z příkladu 2 bylo analyzováno na popsaném zařízení, ale za použití isothermického ohřevu, vedeného při teplotě 450 °C tak, že po desetiminutové periodě potřebné pro dosažení požadované teploty byl iso-ohřev veden ještě dalších 15 min. Získaná křivka je na obr. 2 označena číslem 6.

Příklad 7

Stejně množství a typ vzorku jako v příkladě 6 bylo i za stejných podmínek jako v příkladě 6 analyzováno. Pouze iso-ohřev byl veden při teplotě 250 °C, opět s patnáctiminutovou výdrží. Nalezená křivka je na obr. 2 označena číslem 7.

Příklad 8

Ze směsi 70 g vysokohustotního polyetylénu o indexu toku 0,1 a 30 g vápencového plniva z příkladu 1, byl zahnětením připraven kompozit, jehož struna vytlačovaná při teplotě 280 °C nevykazuje na lomové ploše, pozorované pod mikroskopem více bublin, než odpovídá třem až pěti % celkové lomové plochy.

Příklad 9

Ze směsi 75 g polyetylénu jako v příkladě 8 a 25 g vápencového plniva z příkladu 2 byla po zahnětení vytlačována struna při teplotě 225 °C. Avšak její lomová plocha posuzovaná stejně jako v příkladě 8, vykazovala řádově větší množství bublin, tj. 30 až 40 % celkové plochy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob kontroly reaktivity práškových karbonátových plniv, vyznačený tím, že karbonáty se rozkládají při zvýšené teplotě, vznikající kyslíčnický uhličitý se dynamicky

sorbuje do vody a změna její vodivosti v závislosti na teplotě rozkladu karbonátu, s výhodou od 100 do 500 °C, a čase je mírou reaktivity plniva.

