

MARIUSZ OLEKSY, MACIEJ HENECZKOWSKI

Politechnika Rzeszowska  
 Wydział Chemiczny  
 ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów  
 e-mail: molek@prz.rzeszow.pl

## Tiksotropowe kompozycje nienasyconych żywic poliestrowych z modyfikowanymi glinami smektycznymi

### THIXOTROPIC COMPOSITIONS OF UNSATURATED POLYESTER RESINS WITH MODIFIED SMECTIC CLAYS

**Summary** — The results of studies on smectic clays' modification with quaternary ammonium salts differing in chemical structures (QAS, Table 1, Fig. 1 and 2) have been presented. The effects of the products obtained on selected properties of commercial unsaturated polyester resin (UP) are also presented. Natural smectic clays (bentonites) of high montmorillonite contents (Table 2) were used. It was found that QASs (in pure form or bounded in bentonite) significantly improve UP resin stability at temp. 70 °C (Table 3), practically not influencing gelation time (Table 4). Incorporation of up to 2 % of modified bentonite to UP resin leads to thixotropic composition (Fig. 3, Table 5) showing high thixotropy index (Table 6). Modified bentonites added to UP resin nearly do not undergo sedimentation (Fig. 4). UP compositions with bentonites modified with QAS containing both aromatic and long chain aliphatic substituents show better rheological properties than ones containing bentonites modified with QAS with only aliphatic substituents.

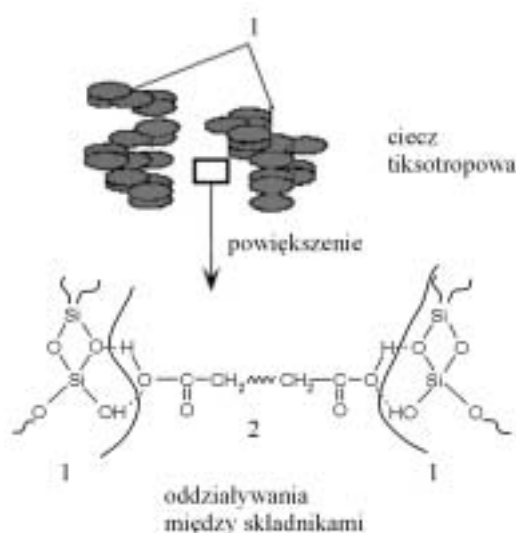
**Key words:** unsaturated polyester resins, bentonites, modification, quaternary ammonium salts, thixotropy, stability, gelation time.

Tiksotropia oznacza izotermiczną zmianę konsystencji cieczy pod wpływem ruchu mechanicznego. Zjawisko to po raz pierwszy zostało opisane i wyjaśnione przez Peterifiego w 1927 r. [1]. Przedstawiając zagadnienie bardziej obrazowo, można powiedzieć, że układ ma właściwości tiksotropowe, jeżeli w spoczynku zachowuje konsystencję żelu, a w trakcie mieszania przechodzi w zol. Po ustaniu działania sił ścinających (mieszania — niszczenia struktury tiksotropowej) układ powraca do stanu wyjściowego. Przejściu w stan żelu towarzyszy znaczny wzrost lepkości.

Efekt tiksotropii uzyskuje się najczęściej, dodając środka tiksotropującego do cieczy (schemat A). Tworzące się między ziarnami tego dodatku wiązania, np. wiązania wodorowe, są na tyle słabe, iż wskutek naprężeń ścinających, powodujących płynięcie, następuje ich zerwanie. Po zaniku tych naprężeń, gdy ciecz pozostaje



Schemat A. Ilustracja tworzenia się wiązań wodorowych między ziarnami środka tiksotropującego (tu krzemionki) a promotorem tiksotropii: 1 — ziarna krzemionki koloidalnej, 2 — promotor tiksotropii (tu łańcuch żywicy poliestrowej)  
 Scheme A. Illustration of formation of hydrogen bonds between thixotropic agent particles (here: silica) and thixotropy promoter: 1 — colloidal silica grains, 2 — thixotropy promoter (here: UP chain)



w spoczynku, następuje odtworzenie wiązań, zatem odbudowanie struktury tiksotropowej. Ważnym czynnikiem jest tutaj odpowiednie zdyspergowanie środka tiksotropującego [2], by uzyskać optymalny efekt.

Najczęściej jako dodatki tiksotropujące stosuje się:

— związki nieorganiczne o silnie rozwiniętej powierzchni, np. krzemionkę koloidalną o nazwach handlowych „Aerosil”, „Cab-O-Sil”, HDK;

— mydła metaliczne kwasów tłuszczowych i naftenowych, np. stearynian glinu, naftenian cynku;

— glinki modyfikowane organicznie (GMO) (np. „Benathix”, „Bentone 18C”, „Tixogel”, „Millithix 925”;

— dodatki organiczne: woski, małowcząsteczkowy polietylen, zdepolimeryzowany kauczuk, modyfikowany uwodniony olej rycynowy („Armogel”, „Thixcin R” i GR, „Thixotrol ST” i GST);

— karboksymetyloceluloza, guma ksantanowa (do układów wodnych).

Stosowane od kilku lat coraz częściej GMO powodują po wprowadzeniu do nienasyconej żywicy poliestrowej (UP) poprawę właściwości mechanicznych, ograniczenie sedimentacji mineralnych dodatków podczas magazynowania żywicy oraz zwiększenie odporności wyrobów na działanie wody i czynników atmosferycznych [3]. Modyfikacja glinek prowadząca do zwiększenia ich organofilowości może przebiegać według trzech mechanizmów, z których jeden zwykle dominuje:

— Podstawienie wymiennalnego kationu metalu przez kation organiczny; takiej modyfikacji ulegają montmorylonity, wermikulit i hydrolyszczyki (pochodne wermikulitu) [4—7].

— Wiązanie modyfikatora za pomocą wiązań wodorowych z udziałem zewnętrznych grup wodorotlenowych; tak sorbuje kaolinit (pochodna montmorylonitu) oraz jego analogi — dylit i nakryt [8—18].

— Przyłączenie modyfikatora za pomocą koordynacyjnych wiązań na brzegach i w narożach cząstek oraz na zdefektowanych płaszczyznach minerału [19—22].

Opisane w literaturze badania obejmują właściwie tylko sposoby modyfikacji glin smektycznych prowadzące do przekształcenia ich w napelnicze do duroplastów. Brak jest natomiast opracowań na temat wpływu modyfikowanych glin smektycznych i sposobu ich modyfikacji na inne istotne właściwości żywic utwardzalnych: ich trwałość podczas magazynowania, reaktywność w procesie sieciowania, właściwości reologiczne (w tym tiksotropię).

W naszych wcześniejszych pracach [23—30] podjęliśmy problem określenia wpływu rodzaju podstawnika przy atomie azotu czwartorzędowej soli amoniowej na trwałość, reaktywność i właściwości tiksotropowe kompozycji UP z dodatkiem modyfikowanych smektytów. Niniejsza praca jest kontynuacją tych badań poszerzoną o inne niż uprzednio stosowane gliny smektyczne (o dużej zawartości montmorylonitu) i techniczne czwartorzędowe sole amoniowe użyte do ich modyfikacji.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

W badaniach zastosowano następujące substancje wyjściowe:

— Czwartorzędowe sole amoniowe (QAS) z firmy Lonza (Szwajcaria) służące do modyfikacji bentonitów; zestawiono je w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka czwartorzędowych soli amoniowych (QAS)

Symbol QAS	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup>				
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X
A1	PhCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> n ≥ 10	Cl <sup>-</sup>
A2	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Cl <sup>-</sup>
A3	PhCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> n ≥ 12	Cl <sup>-</sup>
A4	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Cl <sup>-</sup>

— Handlowe bentonity o dużej zawartości montmorylonitu (MMT); ich właściwości i oznaczenia zawiera tabela 2. Charakteryzują się one dużą całkowitą zdolnością jonowymienną.

— Preakcelerowaną żywicą poliestrową „Polimal 109-32RPyK” (UP-RPyK, produkt ZCh Organika-Sarzyna).

— „Luperox K-1” (inicjator dostarczony przez ZCh Organika-Sarzyna).

### Modyfikacja bentonitów i ocena efektywności tego procesu

W niniejszej pracy wykorzystaliśmy wcześniej opracowaną, opatentowaną [23, 24] procedurę modyfikacji glin smektycznych handlowymi QAS (tabela 1). W badanych układach udało się przeprowadzić proces modyfikacji z dużą wydajnością (od 77,0 do 93,0 % wymiany kationów) i bez komplikacji technicznych podczas odmywania i sączenia produktów. Należy podkreślić, że wszystkie zmodyfikowane bentonity dawały się łatwo odsącać z mieszaniny poreakcyjnej. Proces sączenia jest bardzo ważnym etapem modyfikacji glin smektycznych, gdyż minerały te silnie pęcznią i tworzą w roztworach wodnych trudne do filtracji zawiesiny o właściwościach tiksotropowych. Wszystkie modyfikowane bentonity suszyliśmy w temp. 40—60 °C w suszarce próżniowej, a następnie rozdrabnialiśmy do uzyskania ziaren średnicy <0,07 mm.

Efektywność modyfikacji glinek ocenialiśmy metodą termochemiczną (DSC) oraz rentgenowską. Badania DSC prowadziliśmy w zakresie temp. 50—500 °C z szybkością ogrzewania 10 °C/min za pomocą aparatu 822e firmy Mettler Toledo.

**Tabela 2. Charakterystyka bentonitów**  
**Table 2. Characteristics of bentonites**

Nazwa handlowa	Rodzaj badanego bentonitu					
	SN	„Specjal Extra” na bentonicie „Ukraińskim”	„Specjal Extra”	„Specjal”	„Wyoming”	„Ukraiński”
Symbol	BSN	BSEUZU	BSEUZ	BS	BW	BU
Zawartość montmorylonitu, % mas.	75	75	80	70	90	70
Zawartość węglanów, % mas.	5	5	5	5	producent nie podaje	producent nie podaje
Zawartość wody, % mas.	9	9	12	12	15	14
Wskaźnik pęcznienia, cm <sup>3</sup> /(2 g · min)	8	22	18	17	producent nie podaje	producent nie podaje
Całkowita zdolność jonowymienna (Z) <sup>*)</sup>	26,1	25,9	25,4	27,1	26,0	23,2
Producent/Dostawca	Zakłady Górniczo-Metalowe SA, „ZĘBIEC” w Zębuc k/Starachowic				CETKO-Poland Sp. z o.o.	

<sup>\*)</sup> Oznaczona wg normy PN-84/C-89030.

Efektywność procesu modyfikacji (rozsunięcia płytek glinokrzemianu) potwierdzaliśmy metodą rentgenowską, posługując się dyfraktometrem rentgenowskim marki Siemens. Do badań użyliśmy lampy CuK<sub>α</sub> o napięciu 40 kV.

#### Badania tiksotropowych właściwości kompozycji

Właściwości tiksotropowe oznaczyliśmy badając kompozycję opartą na żywicy „Polimal 109-32RPyK” z 2 % mas. bentonitu. Proponowana zawartość dodatku wynikała z wcześniej przeprowadzonych przez nas badań, opisanych w pracach [23—30].

#### Pomiar pętli histerezy lepkości

Pomiary pętli histerezy lepkości przeprowadzaliśmy za pomocą reometru obrotowego „Rheotest RV2” z układem cylindrów pomiarowych S3 w temp. 25 °C. Lepkość kompozycji mierzyliśmy stosując stopniowo rosnącą (a następnie malejącą) szybkość obrotową penetratora; w odniesieniu do każdej z poszczególnych szybkości ścinania czas ścinania (pomiaru) wynosił 60 s. Po osiągnięciu prędkości maksymalnej stosowano dłuższy czas ścinania, mianowicie: w pierwszej serii 180 s, a w drugiej wykonywanej po przynajmniej 0,5 h pozostawienia kompozycji w spokoju — 300 s. Liczba punktów pomiarowych dotycząca zmiennych szybkości ścinania wynosiła 25. Każdą kompozycję badano stosując ten sam układ cylindrów pomiarowych, takie same liczby pomiarów, wartości szybkości ścinania oraz czas ścinania odpowiadający pierwszej i drugiej serii oznaczeń.

Obliczone na podstawie stałych aparatu wartości lepkości pozornej ( $\eta$  w Pa · s) i szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}$  w s<sup>-1</sup>) aproksymowaliśmy następującą zależnością:

$$\eta = \eta_{\infty} + \eta_1 \frac{1}{e^{\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_1}}} + \eta_2 \frac{1}{e^{\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_2}}} \quad (1)$$

gdzie:  $\eta_{\infty}$ ,  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\dot{\gamma}_1$ ,  $\dot{\gamma}_2$  — stałe wyznaczone na podstawie aproksymacji wyników danego doświadczenia.

Zaproponowane równanie (1) zapewniało dobre dopasowanie aproksymowanych krzywych do punktów pomiarowych. Uzyskane zależności całkowaliśmy numerycznie w granicach badanych szybkości ścinania i odejmowaliśmy wartość całki dla krzywej odpowiadającej rosnącej szybkości ścinania od pola pod krzywą odpowiadającą malejącej szybkości ścinania. Różnica całek stanowi pole pętli histerezy lepkości pozornej oznaczanych mieszanin. Powierzchnia pętli to miara energii rozproszonej wskutek niszczenia tiksotropowej struktury cieczy [25, 26].

#### Wyznaczanie absolutnego indeksu tiksotropii

W celu wyznaczenia absolutnego indeksu tiksotropii badanych kompozycji [25, 26] wykonaliśmy pomiary lepkości spoczynkowej  $\eta_0$  za pomocą reometru oscylacyjnego „płytko-płytko” „RheoStress RS50” firmy Haake oraz reometru obrotowego „Rheotest RV2”. Pomiary prowadziliśmy w temp. 25 °C stosując płytki średnicy 20 mm i odległość między płytkami  $1,5 \pm 0,01$  mm. Kompozycje poddawaliśmy wstępnemu ścinaniu (szybkość 5 s<sup>-1</sup>), a po 15 min zatrzymywaliśmy obroty płytki i uruchamialiśmy oscylację z częstotliwością 0,5 s<sup>-1</sup>, którą utrzymywaliśmy przez 15 min do uzyskania stałej lepkości. Tę wartość traktowaliśmy jako lepkość spoczynkową kompozycji ( $\eta_0$ ).

Następnie wykonaliśmy pomiary niszczenia struktury tiksotropowej kolejno pod wpływem kilku różniących się wartościami szybkości ścinania, utrzymując każdą szybkość w ciągu ok. 30 min do ustalenia się wskazań (lepkość równowagowa). Pomiary wykonaliśmy za pomocą tego samego aparatu, w tej samej temperaturze i stosując ten sam układ pomiarowy. Czas pomiędzy poszczególnymi seriami pomiarowymi przeznaczony do odbudowy struktury tiksotropowej ustaliliśmy na pół godziny. Cały proces był sterowany komputerowo. W każdym przypadku zaprogramowano przed-

kość osiowego przesuwu płytki górnej do dolnej równą 0,15 mm/min w celu zminimalizowania ścinania próbki jeszcze przed pomiarem.

Ponieważ wówczas gdy szybkość ścinania przekraczała 5 s<sup>-1</sup> dochodziło do zerwania cienkiej warstwy próbki, to do pomiarów wyznaczania lepkości równowagowych w przedziale większych szybkości ścinania wykorzystaliśmy także reometr obrotowy „cylinder-cylinder” typu „Rheotest RV2” z układem cylindrów pomiarowych S3 w tej samej temperaturze, stosując stałą prędkość obrotów rotora (szybkości ścinania) w czasie równym 15 min. Pomiary wykonaliśmy w obszarze większych szybkości ścinania niż w przypadku aparatu „RheoStress RS50” firmy Haake, tzn. w zakresie 5,0—243,0 s<sup>-1</sup>. Czas pomiędzy poszczególnymi seriami pomiarowymi przeznaczony na odbudowę struktury tiksotropowej ustaliliśmy również na pół godziny.

Tak uzyskane z obu reometrów wyniki zależności lepkości pozornej od szybkości ścinania aproksymowaliśmy za pomocą równania (1). Uzyskaliśmy dobrą zgodność lepkości oznaczanej za pomocą obu przyrządów. Z obliczonych krzywych „równowagowej” lepkości wyznaczaliśmy dwa parametry:  $\eta_0$  — lepkość spoczynkową i  $\eta_\infty$  — lepkość graniczną jako wartość ekstrapolowaną do  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ . Wyznaczone parametry pozwoliły na obliczanie zdefiniowanego w pracach [25, 26] absolutnego indeksu tiksotropii  $I_{at}$ :

$$I_{at} = \frac{\eta_0}{\eta_\infty} \quad (2)$$

#### Wyznaczanie współczynnika tiksotropii

Aby porównać zaproponowaną metodę oceny właściwości tiksotropowych kompozycji oznaczyliśmy także współczynnik (indeks) tiksotropii (zgodnie z normą PN-73/C-81547). W celu określenia współczynnika tiksotropii badanych kompozycji mierzyliśmy ich lepkość za pomocą wiskozymetru Brookfielda typu RVDV II, w temp. 25 ± 1 °C, stosując szybkość obrotową 5 min<sup>-1</sup> oraz 50 min<sup>-1</sup>. W pomiarach korzystaliśmy z wirnika numer 2. Pomiedzy poszczególnymi pomiarami zachowywaliśmy półgodzinną przerwę pozwalającą na odbudowę struktury tiksotropowej cieczy. Współczynnik tiksotropii ( $IT$ ) obliczaliśmy z równania:

$$IT = \frac{\eta_5}{\eta_{50}} \quad (3)$$

gdzie:  $\eta_5$  i  $\eta_{50}$  — wartości lepkości odpowiadające szybkości obrotowej 5 min<sup>-1</sup> bądź 50 min<sup>-1</sup>.

#### Trwałość i reaktywność kompozycji

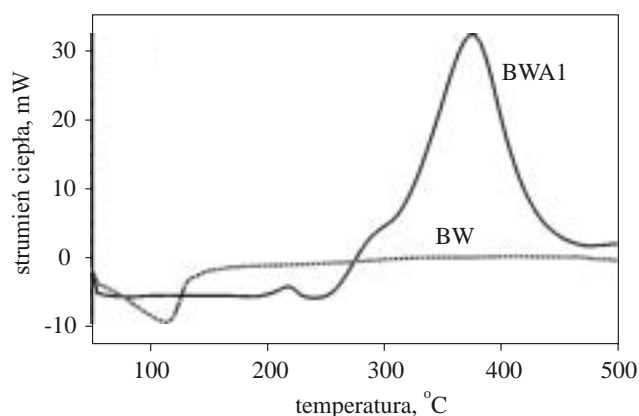
Czasy trwałości ( $t_t$ ) w temp. 70 °C oznaczano wg normy PN-86/C-89082/09.

Reaktywność, której miarą był czas żelowania ( $t_z$ ), określano zgodnie z normą PN-87/C-89082/15 w temp. 25 °C z dodatkiem 1 % mas. inicjatora „Luperox K-1”.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

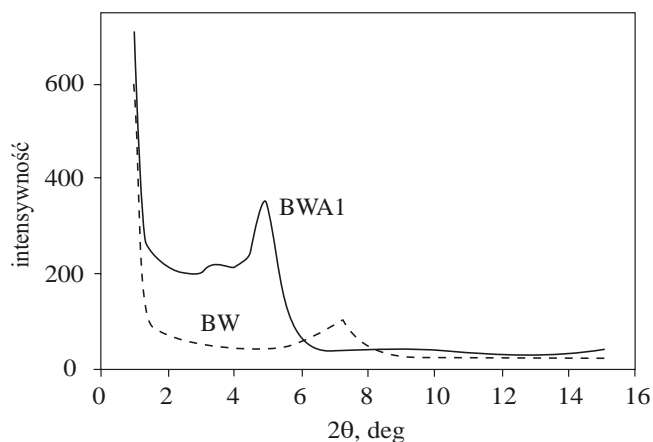
### Modyfikacja bentonitu

Przedstawiamy dwa reprezentatywne przykłady (rys. 1): krzywych DSC dotyczących niemodyfikowanego bentonitu „Wyoming” (BW) oraz bentonitu modyfikowanego solą A1 (BWA1). Na krzywej DSC modyfikowanego bentonitu w zakresie temp. 250—450 °C występuje wyraźny egzotermiczny pik. Efekt ten jest zapewne związany z termooksydacyjnym rozpadem QAS wbudowanej w strukturę glinki, gdyż na krzywej niemodyfikowanego bentonitu w tym zakresie obserwujemy płaski przebieg. Na krzywej DSC niemodyfikowanej glinki w zakresie temp. 80—120 °C występuje natomiast pik endotermiczny, co jest prawdopodobnie związane z utratą wody krystalicznej. Ten efekt nie występuje w przy-



Rys. 1. Porównanie termogramów DSC bentonitu „Wyoming”: niemodyfikowanego (BW) i modyfikowanego solą A1 (BWA1)

Fig. 1. DSC thermograms of Wyoming bentonites: unmodified one (BW) or modified with A1 salt (BWA1)



Rys. 2. Dyfraktogram rentgenowski próbek niemodyfikowanego bentonitu „Wyoming” (BW) i modyfikowanego QAS A1 (BWA1)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the samples of unmodified Wyoming bentonite (BW) and modified with QAS A1 (BWA1)

padku podobnie przygotowanej próbki modyfikowanego bentonitu.

Na podstawie wyników badań rentgenowskich (rys. 2) stwierdziliśmy, że odległość pomiędzy płytkami modyfikowanego bentonitu „Wyoming” uległa wyraźnemu zwiększeniu z 1,1 nm (BW) do około 1,9 nm (BWA1). Takie rozsuniecie płytek bentonitu ułatwia migrację łańcuchów polimeru pomiędzy warstwy napelnacza, co z kolei zapewnia uzyskanie dobrego zdyspersgowania środka tiksotropującego w żywicy.

### Analiza trwałości i reaktywności kompozycji

Wyniki badań trwałości w podwyższonej temperaturze oraz reaktywności badanych kompozycji zawierają tabele 3 i 4.

**T a b e l a 3.** Czas trwałości ( $t_t$ ) w temp. 70 °C kompozycji „Polimal 109-32RPyK” + 2 % mas. bentonitu (różne rodzaje modyfikowanego i niemodyfikowanego bentonitu)

**T a b l e 3.** Shelf life time ( $t_t$ ), at temp. 70 °C, of the compositions Polimal 109-32RPyK + 2 wt. % of bentonite (various kinds of unmodified or modified bentonites)

Rodzaj bentonitu	Rodzaj QAS użytej do modyfikacji bentonitu				
	niemodyfikowany	A1	A2	A3	A4
	$t_t$ , h				
BW	9	158	73	135	65
BU	8	149	70	128	60
BSN	9,5	163	75	140	66
BSEUZ	8	148	69	129	59
BS	9	159	73	131	65
BSEUZU	8,5	152	71	129	61
Próbka kontrolna	12 <sup>*)</sup>	208 <sup>**)</sup>	106 <sup>**)</sup>	198 <sup>**)</sup>	98 <sup>**)</sup>

<sup>\*)</sup> „Polimal 109-32RPyK” bez bentonitu i bez QAS.

<sup>\*\*)</sup> „Polimal 109-32RPyK” bez bentonitu z dodatkiem 0,8 % mas. QAS.

**T a b e l a 4.** Czas żelowania ( $t_z$ ) w temp. 25 °C kompozycji „Polimal 109-32RPyK” + 2 % mas. bentonitu (różne rodzaje modyfikowanego i niemodyfikowanego bentonitu)

**T a b l e 4.** Gelation time ( $t_z$ ), at temp. 25 °C, of the compositions Polimal 109-32RPyK + 2 wt. % of bentonite (various kinds of unmodified or modified bentonites)

Rodzaj bentonitu	Rodzaj QAS użytej do modyfikacji bentonitu				
	niemodyfikowany	A1	A2	A3	A4
	$t_z$ , h				
BW	204,6	251,3	340,2	264,2	356,8
BU	205,2	256,6	342,6	266,6	360,2
BSN	201,2	250,3	341,8	261,8	353,4
BSEUZ	203,3	252,0	343,4	262,0	354,6
BS	202,6	250,4	340,0	260,4	350,1
BSEUZU	204,0	252,7	341,6	262,9	356,2
Próbka kontrolna	133,3 <sup>*)</sup>	151,6 <sup>**)</sup>	180,4 <sup>**)</sup>	160,2 <sup>**)</sup>	189,3 <sup>**)</sup>

<sup>\*)</sup> „Polimal 109-32RPyK” bez bentonitu i bez QAS.

<sup>\*\*)</sup> „Polimal 109-32RPyK” bez bentonitu + 0,8 % mas. QAS.

Stwierdziliśmy, że dodatek QAS (w postaci czystej — 0,8 % mas. lub w takiej samej ilości z modyfikowanym bentonitem) do UP nieznacznie zmniejsza reaktywność kompozycji, ale znacznie poprawia ich trwałość (tabela 3). Wpływ ten, jak to wykazaliśmy we wcześniejszych publikacjach [25—30], zależy od budowy QAS (modyfikatora) i rodzaju modyfikowanego bentonitu. Najkorzystniej działają QAS (A1 i A3), w których jednym z podstawników jest grupa benzylova a drugim długi łańcuch alifatyczny. Przedłużają one średnio czas trwałości badanych kompozycji średnio około 16 razy, w stosunku do kompozycji z niemodyfikowanym bentonitem. Czas żelowania ulega przedłużeniu odpowiednio: o 20 % w przypadku kompozycji z samymi solami A1 i A3 (w porównaniu z UP) oraz 25 % w odniesieniu do kompozycji z modyfikowanymi tymi solami bentonitami (w porównaniu z układem UP + niemodyfikowany bentonit). W pracy [25] przypisano to stabilizującemu działaniu podstawnika benzylowego w QAS.

### Właściwości reologiczne kompozycji

Kompozycje UP + 2 % mas. bentonitu poddano badaniom reologicznym. Porównaliśmy przebieg funkcji  $\eta = f(\dot{\gamma})$  oraz pola powierzchni wybranych pętli histerezy lepkości (tabela 5), które odpowiadają wartości pracy koniecznej do zniszczenia wiązań w strukturze tiksotropowej. Stwierdzono podobnie jak poprzednio, że kompozycje UP zawierające jako dodatek tiksotropujący

**T a b e l a 5.** Powierzchnie pętli histerezy tiksotropii kompozycji „Polimal 109-32RPyK” + 2 % mas. bentonitu (różne rodzaje modyfikowanego i niemodyfikowanego bentonitu) odpowiadające dwóm czasom ścinania ( $t_1$  i  $t_2$ ) z maksymalną szybkością  $\dot{\gamma}_{\text{maks}} = 437 \text{ s}^{-1}$

**T a b l e 5.** Thixotropy hysteresis loop areas of the compositions Polimal 109-32 RPyK + 2 wt. % of bentonite (various kinds of unmodified or modified bentonites), for two shear time intervals ( $t_1$  and  $t_2$ ) at maximal shear rate  $\dot{\gamma}_{\text{max}} = 437 \text{ s}^{-1}$

Rodzaj bentonitu	Czas ścinania ( $t$ ) z maksymalną szybkością, min	Niemodyfikowany	Rodzaj QAS użytej do modyfikacji bentonitu			
			A1	A2	A3	A4
			Powierzchnia pętli histerezy, $\text{J/m}^3$			
BW	3	9,2	121,3	88,6	123,4	89,3
	5	12,4	126,4	90,5	131,0	92,0
BU	3	8,8	101,7	79,6	105,6	80,1
	5	11,2	104,5	82,3	107,0	82,4
BSN	3	9,4	127,5	88,9	128,3	89,9
	5	12,7	130,4	91,2	132,9	93,2
BSEUZ	3	8,9	102,0	80,1	106,0	80,4
	5	11,4	104,9	82,9	107,9	83,1
BS	3	9,1	121,0	87,6	122,8	88,2
	5	12,3	126,1	89,1	129,7	90,9
BSEUZU	3	9,0	102,9	81,1	107,0	81,4
	5	11,8	105,2	83,4	108,9	84,1

glinkę modyfikowaną QAS, gdzie jednym z podstawników jest grupa aromatyczna (benzylowa w solach A1 i A3), a pozostałe są podstawnikami alifatycznymi, wykazują wyraźnie lepsze właściwości tiksotropowe (większe powierzchni pętli histerezy) niż kompozycje UP z glinkami modyfikowanymi solami zawierającymi jedynie podstawniki alifatyczne (A2 i A4).

Znacznie lepszy efekt tiksotropowy związany jest tu także z tym, że jeden z podstawników alifatycznych ma stosunkowo długi łańcuch węglowy. Taki podstawnik alifatyczny powoduje zapewne większe rozsuniecie warstw modyfikowanego bentonitu oraz lepszą zwilżalność i „zawieszenie” tego dodatku w UP. Przedłużenie od 3 do 5 min czasu ścinania z maksymalną szybkością ścinania powoduje niewielkie zwiększenie pola powierzchni pętli histerezy z powodu dłuższego okresu działania na kompozycję naprężeń ścinających. Zmiany te jednak nie są duże, gdyż liczba wiązań między pakietami glinki zdolnych do rozerwania jest ograniczona i przekraczanie pewnej wartości czasu mechanicznego ścinania płytek glinki nie przynosi już żadnego efektu.

Dodatkowym czynnikiem, który wpływa na pogorszenie właściwości tiksotropowych omawianych kompozycji, jest poddanie ich zbyt długiemu mieszananiu z dużą szybkością ścinania. Prawdopodobnie następuje wówczas mechaniczne niszczenie pakietów płytek modyfikowanego bentonitu. Ta wrażliwość gliniek smektycznych na duże naprężenia styczne jest jedną z ich wad jako środków tiksotropujących.

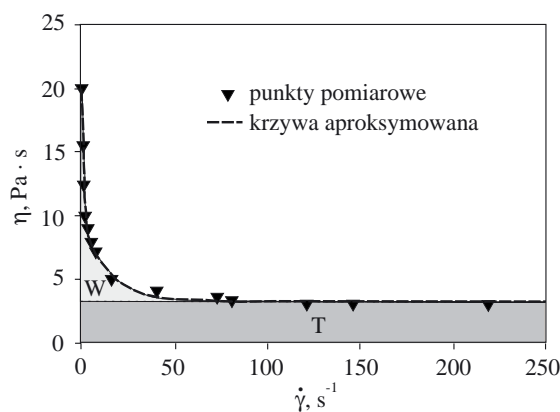
Na podstawie oznaczeń absolutnego indeksu tiksotropii oraz indeksu tiksotropii (tabela 6) stwierdziliśmy, że znowu najlepszymi właściwościami tiksotropowymi charakteryzują się kompozycje z bentonitem modyfikowanym solami A1 i A3.

Z pomiarów absolutnego indeksu tiksotropii można obliczyć wartość energii wiązań drugorzędowych ( $W$ ), które uległy zniszczeniu podczas ścinania. Lepkości graniczne uzyskane w wyniku ekstrapolacji do nieskończonej dużej szybkości ścinania wahają się w przedziale 2,9—3,1 Pa · s (rys. 3). Można zatem przyjąć, że średnia wartość ekstrapolowanej lepkości granicznej wynosi 3,0 Pa · s. Dlatego do obliczeń brano pod uwagę pole powierzchni  $W$  zawartej między aproksymowaną krzywą, a wykresem funkcji  $\eta = 3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , gdyż zapewne tylko ono jest miarą energii niszczonego wiązań, np. wodorowych. Wartość pola powierzchni pod prostą funkcji  $\eta = 3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , ( $T$ ) odpowiada prawdopodobnie energii pokonania sił tarcia cieczy i rotora. Wartości energii związanej z niszczeniem struktury drugorzędowej (tzw. żelu tiksotropowego) odpowiadałyby, zgodnie z tym rozumowaniem, energii oddziaływania w układzie dodatek tiksotropowy—UP. Uzyskane wyniki kolejno potwierdzają wcześniejsze stwierdzenia, że tiksotropowe kompozycje UP z dodatkiem bentonitów modyfikowanych solami A1 i A3 charakteryzują się najlepszymi właściwościami tiksotropowymi.

**T a b e l a 6.** Parametry tiksotropowe kompozycji „Polimal 109-32RPyK” + 2 % mas. bentonitu (różne rodzaje modyfikowanego i niemodyfikowanego bentonitu): współczynnik tiksotropii ( $IT$ ), absolutny indeks tiksotropii ( $I_{at}$ ) i praca niszczenia struktury drugorzędowej ( $W$ )

**T a b l e 6.** Thixotropic parameters of the compositions Polimal 109-32 RPyK + 2 wt. % of bentonite (various kinds of unmodified or modified bentonites): thixotropy index ( $IT$ ), absolute thixotropy index ( $I_{at}$ ) and work of secondary structure breaking ( $W$ )

Rodzaj bentonitu użytego do napełniania żywicy	Rodzaj parametru tiksotropowego	Wartość parametru tiksotropowego kompozycji				
		niemodyfikowany	Rodzaj QAS użytej do modyfikacji bentonitu			
			A1	A2	A3	A4
BW	$IT$	1,8	5,0	3,6	5,1	3,6
	$I_{at}$	3,8	9,7	6,4	9,9	6,5
	$W, \text{J/m}^3$	6,8	58,1	26,1	59,7	27,6
BU	$IT$	1,8	4,8	3,5	4,9	3,5
	$I_{at}$	3,7	9,4	6,3	9,6	6,4
	$W, \text{J/m}^3$	6,6	56,8	25,2	57,6	26,0
BSN	$IT$	1,9	5,5	3,8	5,7	3,8
	$I_{at}$	3,9	10,3	7,0	10,1	7,1
	$W, \text{J/m}^3$	7,1	63,1	27,1	64,6	28,2
BSEUZ	$IT$	1,8	4,9	3,5	5,0	3,6
	$I_{at}$	3,8	9,5	6,4	9,8	6,4
	$W, \text{J/m}^3$	6,7	57,8	25,8	58,3	26,3
BS	$IT$	1,9	5,1	3,6	5,1	3,6
	$I_{at}$	3,9	9,8	6,5	10,0	6,6
	$W, \text{J/m}^3$	6,9	58,5	26,8	59,8	28,1
BSEUZU	$IT$	1,8	4,4	3,6	5,1	3,7
	$I_{at}$	3,8	9,6	6,4	9,9	6,5
	$W, \text{J/m}^3$	6,7	57,9	26,1	58,5	27,4

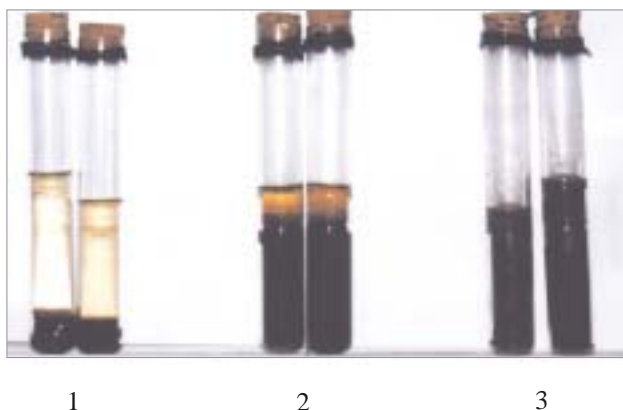


**Rys. 3.** Typowa zależność lepkości ( $\eta$ ) kompozycji „Polimal 109-32RPyK” + zmodyfikowany bentonit od szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}$ ). Zaznaczone pola powierzchni ilustrują wartości energii:  $T$  — związanej z pokonaniem sił tarcia cieczy i rotora;  $W$  — związanej z niszczeniem struktury drugorzędowej (żelu tiksotropowego)

**Fig. 3.** Typical dependence of viscosity ( $\eta$ ) of the composition Polimal 109-32RPyK + modified bentonite on shear rate ( $\dot{\gamma}_{max}$ ). Marked areas illustrate the energy values:  $T$  — related to overcoming of liquid and rotor friction forces;  $W$  — related to secondary structure breaking (of thixotropic gel)

### Analiza sedymentacji bentonitu w kompozycji z UP

Do analizy sedymentacji stosowano próbki poddawane badaniu trwałości kompozycji. Ponieważ czas do zżelowania poliestru zmieniał się wraz z rodzajem dodatku — od ok. 9 h w przypadku niemodyfikowanego bentonitu do ok. 200 h po wprowadzeniu najlepiej działających modyfikatorów (QAS + bentonit) — więc i czas pomiaru efektu sedymentacji napelnacza był zróżnicowany.



Rys. 4. Sedymentacja bentonitu w kompozycjach „Polimalu 109-32RPyK” poddanych badaniu trwałości w temp. 70 °C: 1 — niemodyfikowany, 2 — modyfikowany solą A2, 3 — modyfikowany solą A1

Fig. 4. Sedimentation of bentonite in the compositions of Polimal 109-32RPyK during investigations of stability at 70 °C: 1 — unmodified bentonite, 2 — modified with A2 salt, 3 — modified with A1 salt

Na podstawie wzrokowej obserwacji sedymentacji modyfikowanych bentonitów w badanych kompozycjach z UP stwierdziliśmy, że bentonity modyfikowane wielokrotnie tu wspomnianymi solami A1 i A3 charakteryzowały się ograniczoną sedymentacją nawet w podwyższonej temperaturze (70 °C). Trochę gorszy efekt uzyskaliśmy w przypadkach gliniek modyfikowanych QAS z podstawnikami wyłącznie alifatycznymi (A2 i A4). Zaobserwowaliśmy natomiast wyraźną sedymentację bentonitu niemodyfikowanego, i to w temperaturze zarówno pokojowej, jak i podwyższonej; spostrzeżenia te ilustruje rys. 4.

### PODSUMOWANIE

— Obecność czwartorzędowej soli amoniowej w UP — zarówno mieszanej bezpośrednio z żywicą, jak i zawartej w modyfikowanym bentonicie — wpływa korzystnie na przedłużenie czasu trwałości a jednocześnie, praktycznie biorąc, nie zmienia czasu żelowania. Wpływ ten zależy od budowy QAS.

— Kompozycje UP z dodatkiem bentonitów modyfikowanych QAS z podstawnikiem aromatycznym i podstawnikiem alifatycznym o długim łańcuchu (A1 i A3)

wykazują lepsze właściwości reologiczne niż kompozycje napełnione bentonitami modyfikowanymi solami zawierającymi tylko podstawniki alifatyczne (A2 i A4). Dodatkową zaletą tych pierwszych jest, praktycznie biorąc, brak sedymentacji glinki podczas długiego okresu przechowywania mieszaniny nawet w podwyższonej temperaturze (70 °C).

Praca sfinansowana przez Komitet Badań Naukowych; nr projektu 4 T09B 101 22.

Autorzy dziękują Panu dr. Cz. Ślusarczykowi za wykonanie badań rentgenowskich próbek modyfikowanego bentonitu oraz Panu mgr. inż. H. Majcherczykowi za wykonanie badań reologicznych kompozycji z zastosowaniem reometru oscylacyjnego „RheoStress”. Dziękujemy również Panu mgr. J. Zagrockiemu, przedstawicielowi firmy Lonza, za nieodpłatnie dostarczone próbki QAS.

### LITERATURA

1. Kembłowski Z.: „Reometria płynów nieliniowych”, WNT, Warszawa 1973.
2. Schramm G.: „Reologia — Podstawy i zastosowanie”, OWN, Poznań 1998.
3. Stoch L.: „Minerały ilaste”, PWN, Warszawa 1984.
4. Haque E., Armeniades C. D.: *Polym. Eng. Sci.* 1986, **26**, 1524.
5. Fowler D. W., Paul D. R.: *Polymer Mater. U.S.* 1982, **1**, 20.
6. Ayyar R. S., Deshpande S. N.: *Polymer Mortars* 1982, **1**, 504.
7. Burst J. F.: *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 1969, **53**, 73.
8. Joo P., Fitch A., Park S. H.: *Environ. Sci. Technol.* 1997, **8**, 2186.
9. Stoch L.: *Bull. Acad. Pol. Sci.* 1960, **8**, 76.
10. Stoch L.: *Bull. Acad. Pol. Sci.* 1960, **8**, 345.
11. Stoch L.: *Bull. Acad. Pol. Sci.* 1961, **9**, 56.
12. Kubicz A.: *Przeł. Geol.* 1960, **7**, 136.
13. Trzeciak A. M.: *Wiad. Chem.* 1994, **48**, 1.
14. O’Neil P.: „Environmental Chemistry”, Champan & Hall, Londyn 1993.
15. Barrer H. K., MacLeod H. J.: *Mater. Lett.* 1998, **34**, 3.
16. *Pat. jap.* 06 299 104 (1994).
17. *Pat. jap.* 07 102 020 (1995).
18. *Pat. europ.* 639 615 (1995).
19. *Pat. jap.* 06 184 493 (1996).
20. *Pat. jap.* 08 122 325 (1996).
21. *Pat. niem.* 19 618 015 (1996).
22. *Pat. jap.* 09 02 816 (1997).
23. *Pat. pol.* 178 899 (2000).
24. *Pat. pol.* 178 900 (2000).
25. Oleksy M.: „Tiksotropowe kompozycje nienasyconych żywic poliestrowych o wydłużonej trwałości z zastosowaniem modyfikowanych smektytów”, Rozprawa doktorska, 2000.
26. Oleksy M., Galina H.: *Polimery* 1999, **44**, 430.
27. Oleksy M., Galina H.: *Polimery* 2000, **45**, 541.
28. Galina H., Oleksy M.: „Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania”, Wyd. Inst. Techn. Drewna, Poznań 2001, str. 133—146.
29. Oleksy M., Galina H., Potoczek M.: *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, Gliwice 2001, **246**, 165.
30. Oleksy M., Heneczowski M., Galina H.: „Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych”, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002, str. 1667—1672.