

Lidia Kurzeja*, Edyta Gibas, Stefan Kubica

Institut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach, ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice, Poland

** Corresponding author. E-mail: lidia.kurzeja@interia.pl*

Otrzymano (Received) 18.03.2008

POLIPROPYLEN Z PROSZKOWYM NAPEŁNIACZEM WĘGLOWYM SZUNGITEM

Omówiono otrzymywanie oraz wybrane właściwości termiczne i mechaniczne kompozytów polipropylenu [PP] z różną ilością napelnacza węglowego typu Szungit III. Szungit jest bezpostaciową odmianą węgla kamiennego występującego w okręgu Szunga w Karelii w Rosji. Cechą charakterystyczną tego węgla jest różna zawartość pierwiastka C (od 98 do 1% wag.) w zależności od złoża. Najwięcej jest złóż Szungitu III, który zawiera 28-34% C, a reszta to związki mineralne, przede wszystkim krzemionka. Szungit charakteryzuje się termostabilnością, właściwościami przewodzącymi, sorpcyjnymi, ma zdolności radioekranowania. Do otrzymywania kompozytów zastosowano polipropylen Moplen HP540J firmy Basell Orlen, Płock, do którego dodawano 2,5; 10 i 20% wag. szungitu. Kształtki do badań otrzymywano metodą wtrysku granulatu, który przygotowywano na współbieżnej wylączarce. Badania kompozytów prowadzono zgodnie z obowiązującymi normami ISO. Kompozyty zbadano z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i stwierdzono, że tylko mała ilość napelnacza (2,5%) ma wpływ na nieznaczne podwyższenie temperatury krystalizacji i topnienia PP, natomiast większe ilości nie zmieniają tych temperatur. Właściwości mechaniczne ogólnie pogarszają się ze wzrostem ilości napelnacza. Wytrzymałość na zginanie zmniejsza się o 10% dla 2,5% szungitu i odpowiednio o 12,9 i 14,7 dla 10 i 20%. Natomiast stwierdzono zaskakujące zmniejszenie się modułu kompozytów w stosunku do modułu czystego PP.

Słowa kluczowe: polipropylen, kompozyty, napelnacz proszkowy, węgiel, szungit

POLYPROPYLENE WITH POWDER CARBON FILLER-SHUNGITE

The results of studies on the synthesis, mechanical and thermal properties of polypropylene composites with different amount of Shungite III coal filler are present. The shungite rocks contain 1 to 100% C. Shungite is classified by their carbon content as Shungite I (98+100% C); Shungite II (80+30% C); Shungite III (28+34% C); Shungite IV (10+20% C) and Shungite V (< 10% C). The rock possesses depending of carbon content sorption, catalytical, bactericidal properties; it is biologically active; it can attenuate and neutralize high frequency electromagnetic emissions. In this study we used Shungite-III, which contains 34% C and 66% inorganic part, mainly silica. The homopolymer isotactic polypropylene (i-PP) as a commercial Moplen HP 540J from Basell Orlen was used. The composites contain: 2.5, 10 and 20 wt. % of filler. Homogenization of the composites and granular preparation were carried out in an internal mixer twin-screw extruder. Granular materials were injection into moulds to prepare specimens for testing. The injecting process was done in modern molding machines. Mechanical properties were measured according ISO. The properties of composites are affected by the properties of its components, the volume fraction of fillers, distribution of the filler into the polymeric matrix and also of the interfacial phenomena between polymer matrix and filler. Thermograms obtained by DSC were done applying heating and then cooling. In this paper we demonstrate small setting changes were observed for small amount of filler (2.5 wt. %), but for greater amount of Shungite filler does not shift peaks of cooling and melting. Mechanical properties of PP filled with coal particles with wide size distribution show a typical behaviour of a particulate filler polymer and generally are compared to the properties of polypropylene filled with mineral fillers especially with calcium carbonate, only elongation at break is unnormal great. Studying the SEM micrograph of the fracture surface of original coal PP, it is obviously that coal particles have induced cavitation. This is the evident of poor adhesion between coal and PP. The cavity led to the brittle fracture and the low strengths.

Keywords: polypropylene, composites, powder filler, coal, shungite

WPROWADZENIE

Polipropylen, obok innych poliolefin, takich jak polietylen i polistyren, należy do najbardziej dynamicznie rozwijających się wielkotonażowych polimerów, co wynika z jego bardzo korzystnych właściwości użytkowych, niskiej ceny, dobrego przetwórstwa oraz możliwości modyfikowania właściwości przez dobór odpo-

wiednich napelnaczy lub mieszanie z innymi polimerami [1, 2]. Monomer do produkcji polipropylenu pozyskuje się bezpośrednio z ropy naftowej, a polimeryzacja monomeru do polimeru o różnym ciężarze cząsteczkowym nie stanowi większego problemu technicznego. Polipropylen i jego kompozyty stosowane są szeroko

w przemyśle samochodowym, gospodarstwie domowym i elektrotechnice. Ze względu na duże praktyczne zastosowanie prowadzi się wiele badań nad uzyskaniem z polipropylenu nowych materiałów i kompozytów również do specyficznych zastosowań. Badania nad otrzymywaniem nowych kompozytów PP koncentrują się zwłaszcza nad doбором odpowiednich napełniaczy [2-4]. Ogólnie znany jest fakt, że właściwości kompozytów polimerowych zależą od właściwości materiału polimerowego, właściwości napełniacza, ilości i postaci napełniacza, oddziaływań pomiędzy napełniaczem i polimerem oraz od przebiegu procesu i odpowiednio dobranych warunków przetwórstwa [1-4]. Dotychczas do napełniania poliolefin stosuje się:

1. Napełniacze nieorganiczne typu kreda, talk, kaolin, mączka kwarcowa, glinki. Mineralne napełniacze charakteryzują się dużą gęstością (ok. $2,7 \text{ g/cm}^3$), niepalnością, są stosunkowo drogie, poprawiają sztywność polimeru, ale po spaleniu kompozytu pozostaje popiół.
2. Napełniacze organiczne, takie jak skrobia, celuloza, mączka drzewna, są tanie, dostępne, mają małą gęstość i umożliwiają łatwiejszą utylizację kompozytu, ale mają ograniczoną odporność termiczną.
3. Napełniacze organiczne typu materiałów węglowych. Materiałami węglowymi nazywa się substancje, których wyłącznym lub dominującym składnikiem jest węgiel pierwiastkowy. Do materiałów węglowych zalicza się alotropowe odmiany węgla pierwiastkowego, takie jak: diament, grafit, fulereny, nanorurki węglowe, sadzę, koks, paki, włókna węglowe, węgiel szklisty, węgle aktywne oraz węgiel kopalny o różnym stopniu metamorfizmu (nieodstatecznie dotychczas wykorzystywany jako napełniacz polimerów). Wspólne właściwości wszystkich materiałów węglowych to duża odporność termiczna, chemiczna i mała gęstość wynikająca z niskiego ciężaru atomowego węgla pierwiastkowego, a dodatkowo wiele materiałów węglowych (sadza, nanorurki, grafit) wykazuje właściwości przewodzące [5].

Niniejsza praca dotyczy otrzymywania i badania nowych kompozytów polipropylenu, zawierających jako napełniacz sproszkowany węgiel kamienny typu szungit [6-10]. Złoża szungitowe występują tylko w kilku miejscach na kuli ziemskiej. Największe złoża znajdują się w pn.-zach. Rosji w Karelii w obszarze Szunga w pobliżu granicy z Finlandią (stąd nazwa szungit), ale występują również w Kanadzie, Szwecji, Indiach, w pld. Afryce i w Kazachstanie. Szungit jest bezpostaciową odmianą węgla kamiennego, ma kolor czarny intensywnie błyszczący, jest niezdolny do grafityzacji i charakteryzuje się wysoką termostabilnością. Nie jest to materiał jednorodny, ale heterogeniczny, zawierający część nieorganiczną i organiczną. Część organiczna węgla składa się głównie z pierwiastków C, H, N, O oraz innych w ilościach śladowych. Część nieorganicz-

na w węglu szungit zawiera głównie kwarc i mikię. Węgiel ten klasyfikuje się w zależności od zawartości pierwiastka C na: Szungit I (98-100% C); Szungit II (30÷80% C); Szungit III (28÷34% C), Szungit IV (10÷20% C) i Szungit V (< 10% C). Pokłady szungitu, składające się prawie z czystego węgla, są już prawie zupełnie wyczerpane. Najwięcej jest złóż Szungitu III, który zastosowaliśmy do naszych badań. Typowy skład tego węgla przedstawiono poniżej:

%C	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S	TiO ₂
34	57÷66,2	1,0	3,2	0,4÷0,8	0,2	1,5	1,2	0,2

pH suspensji wodnej szungitu wynosi $5,69 \pm 6,20$.

Kwarc, drugi ważny składnik szungitu, jest równomiernie zdyspergowany w matrycy węglowej. Średni rozmiar cząsteczek zawierających krzemiany wynosi około 1 μm . Część mineralna jest powiązana z matrycą węglową i trudno jest ją oddzielić. Powstaje więc wąski i rozwinięty kontakt pomiędzy związkami krzemu i węgla. Szungity posiadają szereg niezwyklej właściwości fizykochemicznych i technologicznych, stąd tak wielkie zainteresowanie tym surowcem i poszukiwanie możliwości jego wykorzystania. Matryca węglowa wykazuje właściwości przewodzące, a w części węglowej stwierdzono występowanie fulerenów [8]. Dotychczasowe badania wykazały, że niektóre odmiany szungitów wykazują dobre właściwości sorpcyjne względem substancji organicznych, takich jak fenole, ropopochodne i dzięki temu znalazły zastosowanie w ochronie środowiska. Stwierdzono również, że szungit jest biologicznie aktywny oraz neutralizuje szkodliwe dla człowieka promieniowanie elektromagnetyczne, a duże spektrum składników mineralnych w nim obecnych wpływa na jego właściwości katalityczne. Zastosowanie szungitu jako napełniacza polimerów wymaga bardzo szczegółowych badań, ponieważ wprowadzenie każdego napełniacza do matrycy polimerowej może powodować znaczne zmiany właściwości polimeru. Wielkość tych zmian zależy m.in. od rozmiaru i charakteru powierzchni cząstek napełniacza. Oddziaływanie napełniacza z polimerem można zmieniać przez regulację rozmiaru cząstek oraz modyfikację jego powierzchni. W Rosji od kilku już lat prowadzone są prace nad zastosowaniem szungitu do otrzymywania nowych tworzyw, w tym i kompozytów PP. Stwierdzono, że zawartość pierwiastka C ma niewielki wpływ na własności mechaniczne kompozytów, ale znacząco wpływa na własności dielektryczne (przewodnictwo elektryczne) [11]. W Polsce od kilku lat prowadzi się badania nad zastosowaniem węgla o różnym stopniu metamorfizmu do napełniania poliolefin i żywic epoksydowych. Badania te wykazały, że sproszkowany węgiel w niektórych zastosowaniach może zastąpić stosowane dotychczas napełniacze mineralne typu węglan wapnia i talk [12-15].

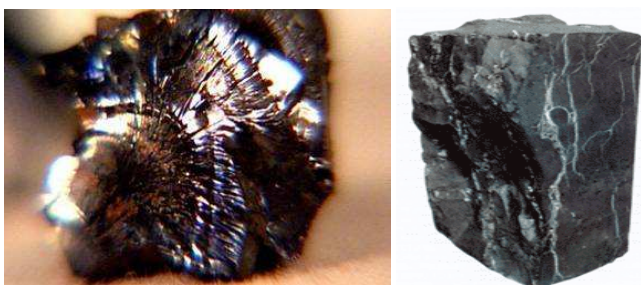
W niniejszej pracy omówione zostanie otrzymywanie i wybrane właściwości kompozytów PP zawierających 2,5; 10 i 20% wag. węgla Szungit III.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Materiały

- Homopolimer polipropylenu typu Moplen HP 540J (Basell Orlen, Płock) o gęstości $0,90 \text{ g/cm}^3$ i MFR (230°C , 2,16 kg) 3,5 g/10 min.
- Poli(glikol etylenowy) Polikol 300 (PCC Rokita Brzeg Dolny).
- Szungit III.

Analizę elementarną i techniczną węgla podano w tabeli 1. Rysunek 1 pokazuje postać surowego węgla szungit, a rysunek 2 przedstawia skład granulometryczny zastosowanego do badań Szungitu III.

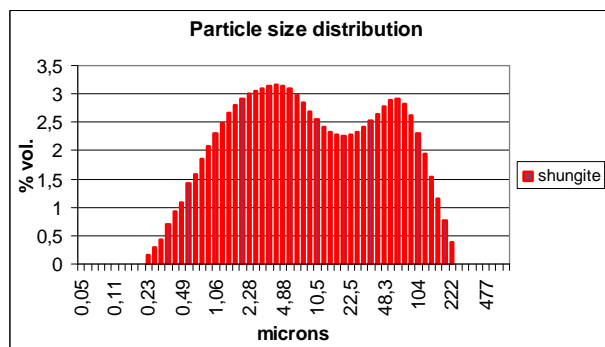


Rys. 1. Szungit surowy

Fig. 1. Szungit-raw

TABELA 1. Analiza węgla
TABLE 1. Analysis of coal

Analiza elementarna, $\text{daf} \%$			Analiza techniczna	
C	H	O+N+S	popiół % wag.	gęstość g/cm^3
33,7	0,4	2,0	65,9	2,1



Rys. 2. Skład granulometryczny węgla

Fig. 2. Particle size distribution of coal

Przygotowanie próbek do badań

Zmielony węgiel stosowano bez dodatkowej modyfikacji i dodawano do PP w ilości 2,5, 10 i 20% wagowych, do kompozycji PP z węglem dodawano w celu ułatwienia przetwórstwa 1% poli(glikolu etylenowego). Granulat kompozytu otrzymywano w laboratoryjnej współbieżnej wylączarce dwuślimakowej (typ Buhler

20/40D), kształtki do badań wykonywano metodą wtrysku granulatu, stosując laboratoryjną wtryskarkę typu Battenfeld PLUS 35/75 UNILOG B2 i parametry wtrysku: cylinder I i II 210°C , głowica 215°C . Dla porównania wyników w tych samych warunkach otrzymywano kształtki z czystego polimeru.

Metodyka badań

Badania mechaniczne otrzymanych kompozytów przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej firmy INSTRON typ TM-M D7418 wg normy PN-EN ISO 527-2:1998, przy następujących parametrach: prędkość 50 mm/min ; L_0 - długość pomiarowa 50 mm ; temperatura 23°C . Udarność z karbem i bez karbu oznaczano metodą Charpy'ego na aparacie firmy Zwick wg PN-EN ISO-179-1:2006. Temperaturę mięknięcia wg Vicata oznaczono wg ISO 306:2006, wskaźnik masowego płynięcia oznaczono wg PN-EN ISO 1133:2006, stosując plastometr obciążnikowy AS-108.

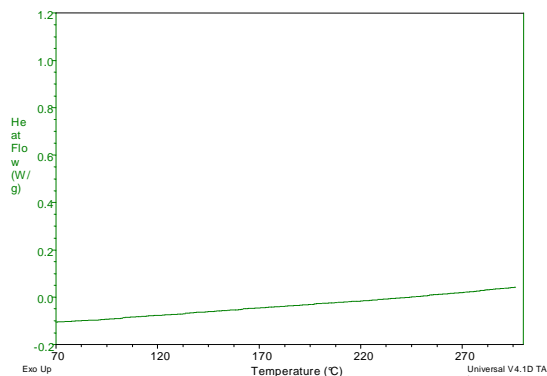
Analizę DSC wykonywano dla ok. 5 mg próbki na aparacie typu TA 2920 w zakresie temperatur od 20°C do 250°C , stosując szybkość grzania 20°C/min . Kompozyty badano wg normy dla PP, stosując grzanie, a następnie chłodzenie. Oznaczono temperaturę pików krystalizacji i temperaturę pików topnienia kompozytów.

Analizę TGA wykonywano w atmosferze azotu, stosując derywatograf typu Mettler Toledo TGA/SDTA 851 i szybkość grzania 20°C/min .

Analizę mikroskopową SEM wykonywano w Instytucie Metalurgii Żelaza w Gliwicach, używając aparatu firmy Philips.

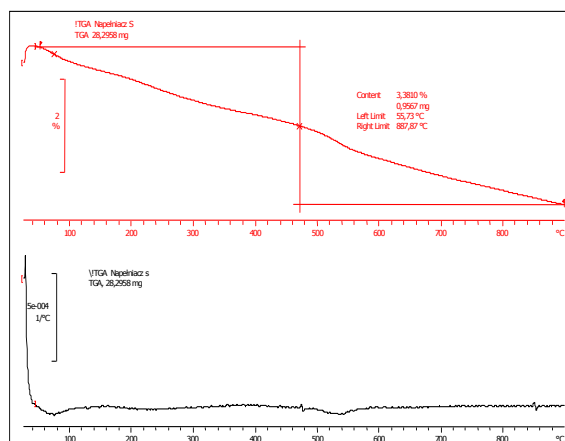
Wyniki badań

Ze względu na organiczny charakter napełniacza wykonano jego analizę termiczną w celu ustalenia wpływu temperatury na ubytek masy i degradację. Wyniki zaprezentowane na rysunkach 3 i 4 pokazują, że zastosowany węgiel jest materiałem stabilnym termicznie, a ubytek masy w temperaturze do 900°C wynosi tylko 2,41% wag.



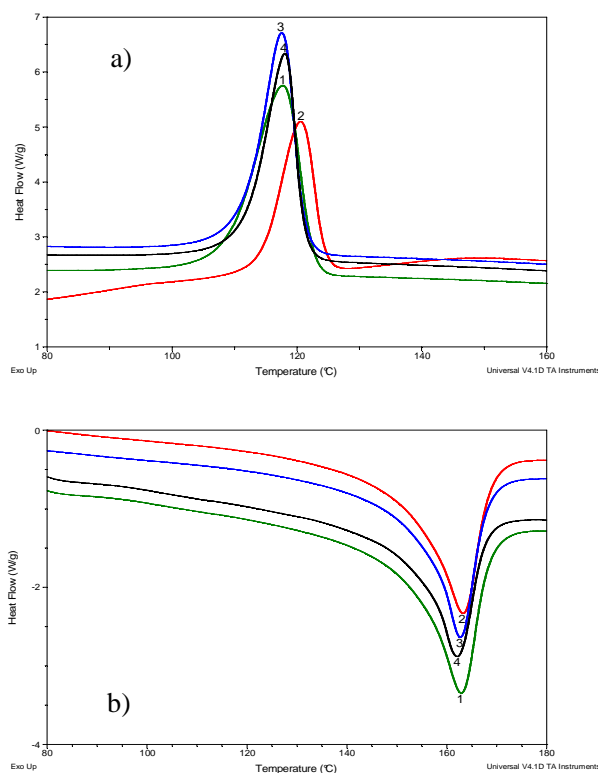
Rys. 3. Termogram DSC węgla Szungit III

Fig. 3. Thermogram DSC of the Shungite III coal



Rys. 4. Derywatogram węgla Szungit III
Fig. 4. Derivatogram of the Shungite III coal

Na rysunku 5 przedstawiono wpływ ilości węgla na pierwszy przebieg DSC i porównano piki związane z krystalizacją PP (a) podczas chłodzenia z szybkością 20°C/min i piki związane z topnieniem (b).



Rys. 5. Termogramy DSC kompozytów PP z różną ilością węgla: 1 - PP; 2 - PP+2,5%; 3 - PP+10%; 4 - PP+20%; a) proces krystalizacji, b) proces topnienia
Fig. 5. Thermograms DSC of the PP with different quantity of coal: 1 - PP; 2 - PP+2.5%; 3 - PP+10%; 4 - PP+20%; a) crystallization process, b) melting process

Zasadniczo wprowadzenie tylko małej ilości szungitu (2,5% wag.) ma wpływ na przebieg termogramu DSC, powodując nieznaczne zwiększenie temperatury topnienia oraz podwyższenie temperatury krystalizacji.

W tabeli 2 przedstawiono porównanie gęstości teoretycznej kompozytów PP (obliczonej wg teorii mieszanin) z różną zawartością napełniacza w stosunku do gęstości oznaczonej. Gęstość teoretyczna dla wszystkich kompozytów jest nieznacznie wyższa od gęstości oznaczonej, co zauważono również dla innych kompozytów PP [2].

W tabeli 3 zebrano wybrane wyniki badań mechanicznych. Wyniki te sugerują, że zastosowane napełniacze węglowe wpływają na właściwości mechaniczne nowych kompozytów PP podobnie do innych napełniaczy mineralnych [1].

TABELA 2. Gęstość teoretyczna i doświadczalna
TABLE 2. Experimental and theoretical density of PP composites

Ilość węgla % wag.	Gęstość teoretyczna g/cm ³	Gęstość doświadczalna g/cm ³
2,5	0,93	0,91
10	1,02	0,96
20	1,14	1,02

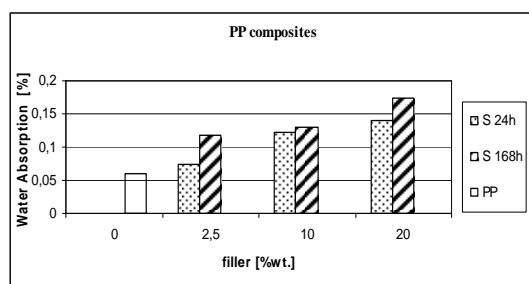
TABELA 3. Właściwości mechaniczne kompozytów PP
TABLE 3. Mechanical properties of the PP composites

Właściwość	PP bez napeł.	Ilość napełniacza, % wag.			
		4,4	4,1	3,6	
MFR 230°C, 2,16 kg g/10 min	3,5	4,4	4,1	3,6	
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	37,2	31,4	31,1	28,5	
Wytrzymałość na zginanie MPa	54,25	48,68	47,25	46,65	
Moduł zginający	1592	1337	1506	1428	
Naprężenia przy zerwaniu MPa	36,7	29,2	30,0	25,8	
Wydłużenie wzgl. przy zerwaniu, %	12,4	24,9	26,8	29,1	
Udarność Charpy kJ/m ²	bez karbu	Nie łamie się	58,15	36,10	23,79
	z karbem		4,0	3,20	1,98
Temperatura mięknięcia, Vicat, °C	154	158,6	152	152	

Wytrzymałość na zginanie zmniejsza się nieznacznie ze wzrostem ilości napełniacza (o 10% dla 2,5%; o 12,9% dla 10% i 14,7% dla 20% wag.). Wytrzymałość na rozciąganie zmniejsza się o 15,6% dla 2,5%, o 16,3% i 23,3% odpowiednio dla 10 i 20% wag. napełniacza. Zarówno udarność z karbem, jak i bez karbu, zgodnie z oczekiwaniem, zmniejszyły się. Natomiast stwierdzono zaskakujące zmniejszenie się modułu zginającego dla otrzymanych kompozytów PP z szungitem. Na taki rezultat wpłynęło najprawdopodobniej dodanie do kompozytu glikolu oraz słaba adhezja napełniacza do matrycy polimerowej. Interesujące natomiast okazało się znaczne zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu nowych kompozytów PP i interpretacja tego faktu wy-

magać będzie dodatkowych badań. Stwierdzono, że odporność cieplna wg Vicata zależy od ilości napełniacza. Mała jego ilość (2,5% wag.) poprawiła nieznacznie odporność termiczną, natomiast większe ilości (10 i 20%) spowodowały zmniejszenie temperatury mięknienia wg Vicata o 2°C.

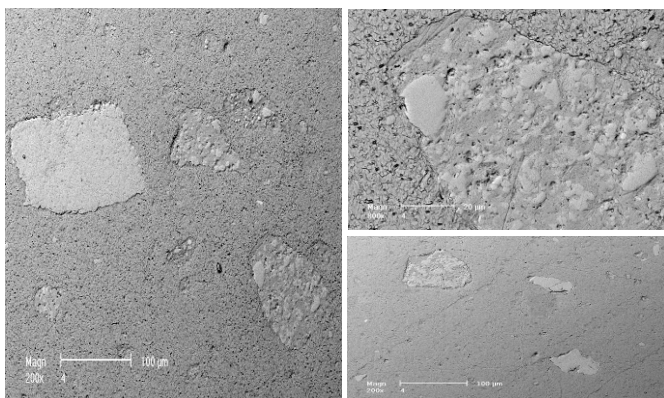
Chłonność wody kompozytów (rys. 6) jest wyższa od wyjściowego homopolimeru, ponieważ zarówno napełniacz, jak i dodany glikol chłoną bardziej wodę niż czysty polimer.



Rys. 6. Chłonność wody w zależności od czasu i ilości szungitu
Fig. 6. Influence water absorption of time and quality of shungite

Morfologia

Zdjęcia z mikroskopii skaningowej wykonane przy różnych powiększeniach (rys. 7) pokazały, że węgiel szungit ma słabą adhezję do matrycy polimerowej. Ziarna szungitu mają skomplikowaną strukturę oraz są nierównomiernie zdyspergowane i mają różne rozmiary, gdyż zastosowano węgiel o zbyt dużym rozrzucie uziarnienia.



Rys. 7. Zdjęcia SEM kompozytu PP zawierające 20% wag. napełniacza
Fig. 7. Micrograph SEM of the PP composites with 20 wt.% coal filler

PODSUMOWANIE

Wstępne wyniki uzyskane dla kompozytów PP z węglowym napełniaczem typu szungitu wykazały, że napełniacz ten jest interesującym surowcem. Właściwości mechaniczne i chłonność wody są podobne do kompozytów PP z napełniaczami mineralnymi. Szungit

wykazuje słabą adhezję do matrycy polimerowej i do dalszych badań zaplanowano zastosowanie napełniacza o znacznie mniejszych rozmiarach ziaren, dodatek kompatybilizatora i środka powierzchniowo czynnego oraz modyfikację chemiczną powierzchni napełniacza. Kompozyty PP z szungitem mogą być interesujące do otrzymywania wyrobów o zmniejszonej antystatyczności i przewodzących. Wyniki badań dielektrycznych omówionych kompozytów PP z szungitem będą przedmiotem następnej publikacji.

LITERATURA

- [1] Ullmans's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002, 6th ed. (Thermoplastic Materials).
- [2] Rothon R.N., Particulate-filled polymer composites, Rapra Technology Ltd, 2nd ed., 2003.
- [3] Koszkuł J., Materiały polimerowe, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
- [4] Wypych G., Handbook of Fillers, 2nd ed., P.D.L., Toronto-New York 1999.
- [5] van Krevelen D.W., Coal-topology, physics, chemistry, constitution, 3rd ed, Elsevier, Amsterdam, London, NY, Tokyo 1993.
- [6] Sokolova V.A., Kalinina Yu.K., Djukieva E.F., Eds., Shungites - a New Carbonaceous Raw Material, Karelia, Petrozavodsk 1984.
- [7] Volkova I.B., Bogdanova M.V., The shungites of Karelia, Geology Reviews 1986, 6, 1343-1351.
- [8] Parthasarathy G., Srinivasan R., Vairmani M., Ravikumar K., Kunwar A.C., Occurance of natural fullerenes in low grade metamorphosed proterozoic shungite from Karelia, Russia, Geochimica et Cosmochimica Acta 1998, 62, 21/21, 3541.
- [9] Malenzik V.A., Filipov M.M., Romanshkin A.E., A giant Palaeoproterozoi deposit of shungite in NW Russia: genesis and practical applications, Ore Geology Reviews, 2004, 24, 135-154.
- [10] Gorbatkina Yu.A., Ivanova-Mumzhieva V.G., Solov'eva A.B., Kedrina N.F., Timofeeva V.A., The adhesive properties of polypropylene filled by schungite, Russ. J. Phys. Chem. 2001, 75, 2027-2031.
- [11] Rozhkova N., Shungite - a carbon-mineral filler for polymeric Composite Materials, Composite Interfaces 2001, 8, 307-312.
- [12] Kurzeja L., Szeluga U., Galy J., Sautereau H., Issartel N., Effect of coal on the rheological and mechanical properties of epoxy matrix, Macromolecular Symposia 2003, 194 (1), 169-179.
- [13] Kurzeja L., Szeluga U., Marcinkowski A., Rojek M., Stabik J., Kompozyty polietylenu napełnione węglem: Część I - Analiza DSC i DMTA, VI Konferencja Naukowo-Techniczna Polimery i kompozyty konstrukcyjne, KOMPOZYTY, Gliwice 2004, 85-92.
- [14] Kurzeja L., Szeluga U., Marcinkowski A., Properties of poly(propylene) filled with carbon particles. Mechanical properties, Karbo 2005, 4, 277.
- [15] Szeluga U., Kurzeja L., Galina H., Modyfikacja kompozycji epoksydowo-nowolakowej reaktywnymi kauczukami i napełniaczem węglowym, Polimery 2006, 11.