

MARIAN ŻENKIEWICZ^{*)},¹⁾, JÓZEF RICHERT²⁾, PIOTR RYTLEWSKI¹⁾, KRZYSZTOF MORACZEWSKI¹⁾,
MAGDALENA STEPCZYŃSKA¹⁾

Wybrane właściwości kompozytów polipropylenu z szungitem

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu zawartości szungitu (0–50 % mas.) w kompozytach z osnową polipropylenową, na wybrane właściwości użytkowe i przetwórcze. Ocenie poddano m.in. wytrzymałość mechaniczną, udarność, wskaźnik szybkości płynięcia. Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz termogravimetrii sporządzono charakterystykę termiczną kompozytów a właściwości termomechaniczne określono za pomocą dynamicznej analizy mechanicznej (DMA). Zbadano również rezystywność skrośną i powierzchniową a także wyznaczono zwilżalność, na podstawie której obliczono wartość swobodnej energii powierzchniowej metodą Owensa-Wendta. Stwierdzono, że kompozyty polipropylenowe napełniane szungitem są materiałami hydrofobowymi, wykazują mniejszą niż polipropylen podatność na odkształcenia wzdlużne pod wpływem rozciągania i mniejszą udarność a także lepsze właściwości antyelektrostatyczne oraz gorsze elektroizolacyjne.

Słowa kluczowe: kompozyty polipropylenowe, napełniacze węglowe, szungit, właściwości.

SELECTED PROPERTIES OF POLYPROPYLENE COMPOSITES WITH SHUNGITE

Summary — The results of investigations of the influence of shungite content (up to 50 weight %) in polypropylene matrix on the selected functional and processing properties of the composites are presented. Among others, mechanical strength (Fig. 2–5), impact strength (Fig. 6), and melt flow rate (Fig. 7) were evaluated. Thermal characteristics of the composites prepared was studied by differential scanning calorimetry (DSC, Fig. 8, 9) and thermogravimetry (Fig. 10, 11). Thermo-mechanical properties were determined by dynamic mechanical analysis (DMA, Fig. 12). Surface and volume resistivity has been studied as well (Fig. 14). Wettability was also determined (Fig. 13) and on this basis the values of surface free energy were calculated according to Owens-Wendt method. It was found that shungite filled polypropylene composites were hydrophobic materials less susceptible to longitudinal strain at tension, showing lower impact strength, better anti-electrostatic properties and worse electro-insulating ones.

Key words: polypropylene composites, carbon fillers, shungite, properties.

Od wielu już lat napełniacze węglowe stanowią ważny składnik kompozytów z osnową polimerową. Najczęściej używane są różne odmiany sadzy lub grafitu występujące w postaci proszku. Około 95 % światowej produkcji sadzy wytwarzanej w kilkudziesięciu różnych odmianach, wykorzystuje się w przemyśle motoryzacyjnym, z czego ok. 75 % do produkcji opon. Sadza pełni tu funkcję zarówno pigmentu, jak i fazy wzmacniającej materiał opony. Napełniacze węglowe zwiększają także odporność materiału polimerowego na działanie ciepła, promieniowania UV i czynników środowiskowych. Z tych względów są stosowane m.in. w rurach z poliolefin, membranach i siatkach wzmacniających grunty [1–3].

Dzięki użyciu odpowiedniego rodzaju napełniaczy węglowych uzyskuje się pożądaną rezystywność skroś-

ną i powierzchniową oraz właściwości magnetostrykcyjne materiałów polimerowych, w tym zwłaszcza kompozytów polipropylenowych. Wymienione cechy umożliwiają stosowanie tych materiałów w charakterze osłon przed oddziaływaniem pól elektrycznych i magnetycznych, pokryć stanowiących ochronę przed gromadzeniem się ładunków elektrostatycznych, czujników pomiarowych różnych wielkości fizycznych, termistorów, a także elementów grzewczych emitujących promieniowanie podczerwone. Wpływ zawartości napełniacza w kompozycie na wartości rezystywności oraz właściwości magnetostrykcyjne jest złożony, opisany na ogół funkcjami nieliniowymi, w których często występują zmiany o charakterze skokowym. Natomiast charakterystyka samych napełniaczy węglowych zależy w sposób bardzo istotny od warunków ich wytwarzania, wymiarów, kształtu i powierzchni właściwej. Efekty ich oddziaływania z osnową polimerową powinny być zatem określane metodami doświadczalnymi, indywidualnie w przypadku każdego rodzaju kompozytu [4–7].

¹⁾ Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

²⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

Nanonapełniacze węglowe stwarzają możliwości wytworzenia nanokompozytów polimerowych o korzystnej, nieosiągalnej innymi metodami charakterystyce użytkowej. Ze względu na dużą powierzchnię właściwą cząsteczek takich nanonapełniaczy dużą rolę w kształtowaniu właściwości nanokompozytów węglowych odgrywają zjawiska zachodzące na granicy faz nanonapełniacz/osnowa polimerowa. Istotne znaczenie ma także jednorodność wymiarów cząsteczek nanonapełniacza oraz równomierność ich rozkładu w osnowie. Zastosowanie nanocząsteczek sadzy równomiernie rozproszonych w osnowie polipropylenowej pozwala na znaczne zwiększenie współczynnika sprężystości wzdłużnej oraz niewielki wzrost wytrzymałości mechanicznej materiału. Poprawę wytrzymałości mechanicznej można uzyskać również dzięki wykorzystaniu w charakterze napełniacza polipropylenu nanowłókien węglowych, przy czym poprawa ta jest zależna od prędkości obciążania nanokompozytu [8–11].

Interesujący napełniacz węglowy stanowiący ostatnio przedmiot badań podstawowych i aplikacyjnych stanowi szungit. Jest to surowiec kopalny, a jego największe eksploatowane pokłady (miejsce Szunga, Rosja) zawierają ok. 30 % węgla i 70 % związków krzemianowych. Szungit to pośrednia postać węgla między antracytem i grafitem, produkt metamorfizmu pochodnych ropy naftowej występujący najczęściej w postaci żył głębinowych wśród skał proterozoicznych silnie zmetamorfizowanych. Zawiera także nanorurki węglowe i fulereny.

W technologiach materiałów polimerowych szungit jest już wykorzystywany głównie jako napełniacz gumy. W zastosowaniach z powodzeniem zastępuje sadzę jako składnik farb i lakierów o zwiększonej przewodności prądu elektrycznego a także osłon tworzywowych przed promieniowaniem elektromagnetycznym. W charakterze napełniacza polipropylenu występuje często w różnych kompozytach [12, 13], gdyż wykazuje dobrą adhezję z makrocząsteczkami PP, zwiększa również jego przewodność elektryczną [14–16]. Ze względów technologicznych jednak ważne są, niewystarczająco poznane, przebiegi procesów dyspergowania i uplastyczniania szungitu w osnowie polimerowej [17, 18].

Celem niniejszego artykułu było zbadanie wpływu różnej zawartości (od 10 do 50 % mas.) szungitu na wytrzymałość mechaniczną i udarność, wskaźnik szybkości płynięcia, temperaturę przemian fazowych i temperaturę rozkładu, moduł zachowawczy i współczynnik tłumienia w szerokim zakresie temperatury, zwilżalność i swobodną energię powierzchniową oraz rezystywność skrośną i powierzchniową kompozytu na podstawie izotaktycznego polipropylenu. Wyniki badań będą wykorzystane do oceny możliwości stosowania szungitu jako napełniacza w innych kompozytach z osnową poliolenową.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

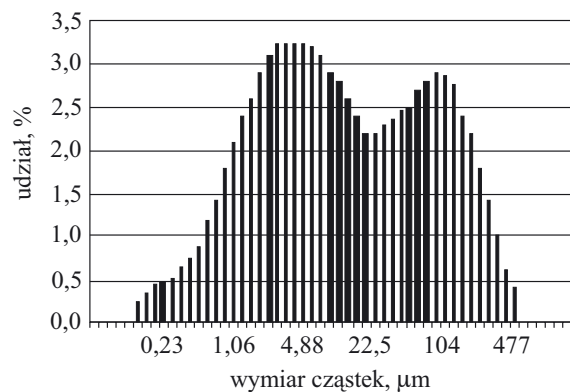
Materiały

— Polipropylen izotaktyczny (PP) Moplen HP 500N (Bassel Olefins, Polska) o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR_{2,16 \text{ kg}; 230 \text{ }^\circ\text{C}} = 12,5 \text{ g}/10 \text{ min}$ i gęstości $d = 0,90 \text{ g}/\text{cm}^3$.

— Szungit ze złoża zaoneżskiego (Karelia, Rosja) składający się z węgla (33,7 % mas.) i, w przeważającej części, ze związków krzemianowych — napełniacz kompozytów.

Przygotowanie napełniacza oraz próbek kompozytów

Cząstki szungitu o rozkładzie wymiarów przedstawionym na rys. 1 rozdrabniano czteroetapowo, przy czym na ostatnim etapie zastosowano planetarny młyn kulowy typu PM 400 (Retsch GmbH, Niemcy) i odpowiedni układ segregacji. Szungit dozowano przy użyciu



Rys. 1. Rozkład wymiarów cząstek szungitu stosowanego w charakterze napełniacza kompozytów polipropylenowych
Fig. 1. Particle size distribution of shungite used as a filler of polypropylene composites

systemu dozowania wagowego typu VIP 6100 (Inno-Plast, Niemcy), a granulaty kompozytu wytłaczano za pomocą wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej typu TSK 20 (Bühler, Niemcy).

Kształtki do badań właściwości mechanicznych oraz kąta zwilżania wykonywano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki typu Battenfeld Plus 35/75 UNILOG B2 (Battenfeld GmbH, Niemcy). Próbkę kompozytu zawierającą 0, 10, 20, 30, 40 lub 50 % mas. szungitu oznaczono symbolami, odpowiednio, P0, P1, P2, P3, P4 i P5.

Metodyka badań

Właściwości mechaniczne

— Wytrzymałość na rozciąganie (σ_M), naprężenie przy zerwaniu (σ_B), wydłużenie względne przy maksy-

malnym naprężeniu (ϵ_M), wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_B) i współczynnik sprężystości wzdłużnej (E) badano metodą statycznego rozciągania wg PN-EN ISO 527-1:1998 oraz PN-EN ISO 527-2:1998 przy użyciu maszyny wytrzymałościowej typu TIRATEST 27025 (TIRA GmbH, Niemcy). Grubość kształtek wynosiła 2 mm, prędkość ich rozciągania 50 mm/min. Wartości σ_M , σ_B , ϵ_M , ϵ_B i E były średnią arytmetyczną z oznaczeń 10 próbek danego kompozytu.

— Udarność (u_C) wg PN-EN ISO 179-1:2004 wyznaczano za pomocą urządzenia IMPats-15 (ATS FAAR, Włochy), wynik był średnią arytmetyczną z pomiarów udarowości 10 próbek danego kompozytu.

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) oznaczano zgodnie z PN-EN ISO 1133:2005 w temp. 190 °C, pod obciążeniem 2,16 kg stosując plastometr MP 600 (Tinius Olsen, USA).

Analiza termiczna

— Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), przy użyciu aparatu Q 200 (TA Instruments, USA), wyznaczono temperaturę początku krystalizacji (T_{oc}), temperaturę pikę krystalizacji (T_c), temperaturę początku topnienia (T_{om}) i temperaturę pikę topnienia (T_m). Badania przeprowadzono w atmosferze powietrza, zgodnie z PN-EN ISO 11357-1:2002; ISO 11357-2:1999 i ISO 11357-3:1999. Masa próbek wynosiła 2,3–2,6 mg. W zakresie wartości temperatury 20–200 °C zarejestrowano, w odniesieniu do każdej próbki, kolejno trzy przebiegi: ogrzewania pierwszego, ochładzania i ogrzewania drugiego, w każdym przypadku stosując jednakową szybkość zmian temperatury, wynoszącą 5 °C/min. Aby wyeliminować wpływ „historii termicznej”, analizę porównawczą przeprowadzono na podstawie wyników pomiarów z przebiegu ogrzewania drugiego.

— Badania termogravimetryczne (TG) wykonano za pomocą różnicowego analizatora termogravimetrycznego Q 500 (TA Instruments, USA), przeznaczonego do oceny stabilności termicznej, a w szczególności do oznaczania ekstrapolowanej temperatury początku rozkładu (T_{od}), temperatury rozkładu (T_d), wartości temperatury $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ i $T_{95\%}$ odpowiadających 5, 50 i 95-proc. ubytkowi masy oraz pozostałości masy (P_{700}) badanych próbek w temp. 700 °C. Analizę prowadzono w atmosferze powietrza, zgodnie z PN-EN ISO 11358:2004. Szybkość zmian temperatury wynosiła 10 °C/min.

— Oceny termomechanicznej (DMA) dokonano przy użyciu dynamicznego analizatora mechanicznego Q 800 (TA Instruments, USA), przeznaczonego do określania zmian wartości modułu zachowawczego (M) i współczynnika tłumienia (K). Próbki kompozytów analizowano w przedziale temperatury od 25 do 110 °C, w atmosferze powietrza, z szybkością zmian temperatury 3 °C/min wg D 4065 01, 2001.

Zwilżalność i swobodna energia powierzchniowa

Kąt zwilżania mierzono metodą dynamicznego pomiaru dynamicznego kąta napływu stosując urządzenie DSA 100 (Krüss GmbH, Niemcy) zawierające kamerę do rejestrowania (z szybkością 25 zdjęć/s) kształtu kropli i wyposażonego w program komputerowy „Software DSA 3” wykonujący obliczenia metodą osiowo symetrycznej analizy kształtu kropli pomiarowej (ADSA).

W charakterze cieczy pomiarowych wykorzystano wodę dwukrotnie destylowaną („Aqua purificata”, Maggie Co., Poland) i diiodometan (Sigma Aldrich GmbH, Germany). Objętość kropli pomiarowych zwiększono w sposób ciągły, w zakresie od 5 do 10 μ l, z szybkością dozowania 6 μ l/min, co umożliwiło utrzymanie prędkości przesuwu czoła kropli mniejszej niż 1 mm/min. Taki sposób wyznaczania kąta zwilżania wodą (Θ_W) i kąta zwilżania diiodometanem (Θ_D) stanowił podstawę do przyjęcia, że ich wartości są równe statycznym kątom napływu. Pomiary wykonywano każdorazowo w dwóch przeciwległych punktach kropli pomiarowej. Jako wynik przyjęto średnią arytmetyczną tych dwóch pomiarów. W czasie jednego cyklu pomiarowego wyznaczano po 100 takich wartości, pierwsze 10 z nich odrzucano ze względu na konieczność pełnego stabilizowania kropli, natomiast z pozostałych 90-ciu obliczano średnią arytmetyczną, oraz także odchylenie standardowe. Tak wyznaczone kąty Θ_W i Θ_D poszczególnych kompozytów stanowiły podstawę do obliczenia ich swobodnej energii powierzchniowej (SEP), będącej ważną miarą stanu termodynamicznego warstwy wierzchniej materiałów polimerowych [19, 20]. SEP obliczano metodą Owensa Wendta stosując metodykę przedstawioną w [21].

Właściwości dielektryczne

Rezystywność skrośną (ρ_V) i rezystywność powierzchniową (ρ_S) oceniano wg ASTM D 257 na podstawie zmian polaryzacji napięcia pomiarowego, przy użyciu zestawu urządzeń zawierającego elektrometr Model 6517A i układ elektrod Model 8009 (Keithley Instruments Inc., USA).

Każdorazowej zmianie polaryzacji napięcia pomiarowego (2500 V na 1000 V i odwrotnie) towarzyszyły pomiary natężenia prądu elektrycznego, do obliczeń przyjmowano wartość średniej ważonej z czterech kolejnych pomiarów.

Analiza statystyczna

Jak wspomniano, w opisanych badaniach wynikami są średnie arytmetyczne z określonej liczby pomiarów. W przypadku, gdy różnice średnich odnoszące się do różnych kompozytów były niewielkie, wówczas przeprowadzano ocenę statystyczną uzyskanych danych w celu rozstrzygnięcia, czy faktycznie różnią się one od siebie. W przypadku stwierdzenia istotnych różnic można przyjąć, że mogą być one spowodowane zmianą zawartości szungitu w próbce. Przeprowadzano po dwa

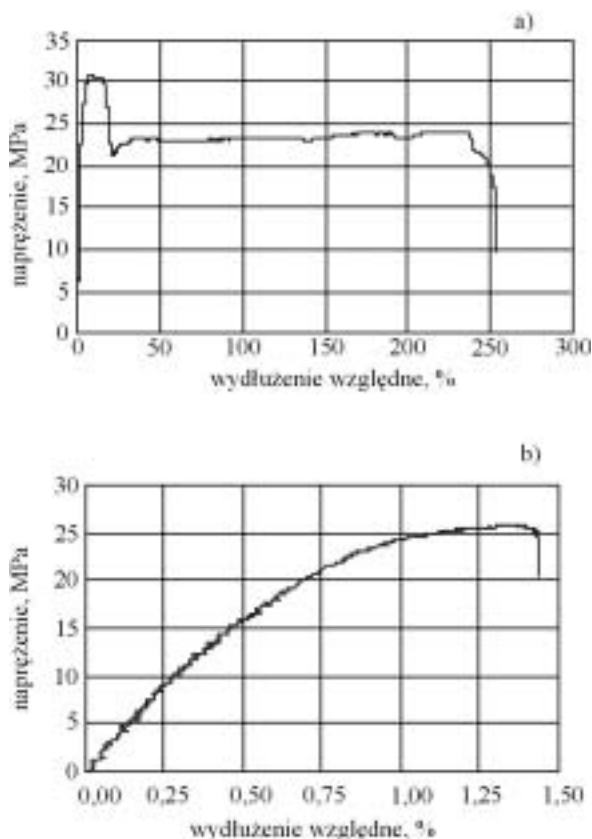
testy istotności: jeden dla wariancji porównywanych kompozytów, a drugi dla ich wartości średnich. W pierwszym przypadku za pomocą testu F-Snedecora weryfikowano hipotezę zerową o równości wariancji dwóch badanych średnich. W drugim przypadku za pomocą testu t-Studenta weryfikowano hipotezę zerową o równości dwóch średnich. Odrzucenie tej hipotezy pozwala twierdzić, że różnice w wartościach średnich spowodowane są zmianą składu porównywanych próbek. Wynik testu F-Snedecora określa sposób przeprowadzania testu t-Studenta. W obu testach jako poziom istotności (α) przyjmowano wartość 0,05.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

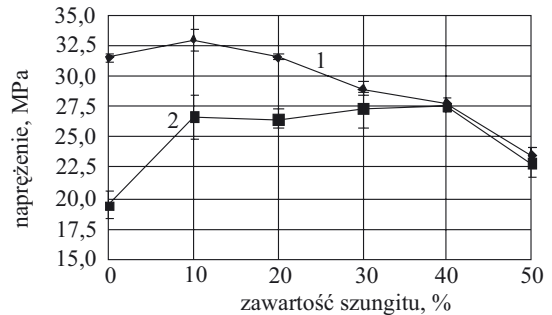
Statyczne rozciąganie

Przykładowe wykresy ilustrujące rozciąganie pojedynczych próbek P0 i P5 (rys. 2) wykazują duży wpływ zawartości szungitu na właściwości mechaniczne kompozytów, w szczególności zaś na wydłużenia względne (ϵ_M i ϵ_B).

Zmiany wartości ϵ_M i ϵ_B wraz ze wzrostem udziału szungitu w kompozytach przedstawia rys. 3 (wokół punktów przedstawiających wartości średnie zaznaczono odchylenia standardowe od tych wartości, podobnie



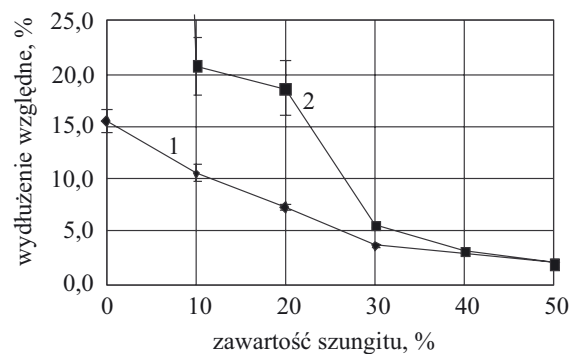
Rys. 2. Wykresy statycznego rozciągania próbek: a) polipropylenu (P0), b) kompozytu z udziałem 50% mas. szungitu (P5)
Fig. 2. Graphs of static tension of the samples of: a) polypropylene (P0), b) composite with 50 wt. % of shungite



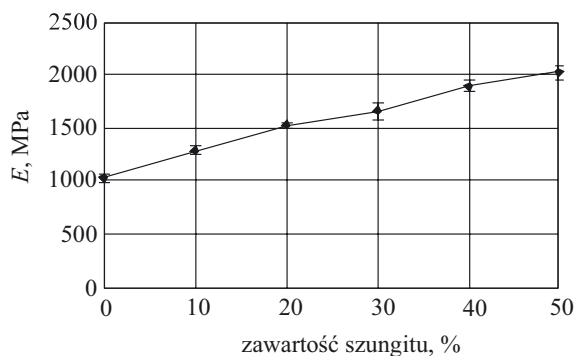
Rys. 3. Zależność wytrzymałości na rozciąganie (1) i naprężenia przy zerwaniu (2) kompozytu od zawartości szungitu
Fig. 3. Dependence of tensile strength (1) and stress at break (2) of a composite on shungite content

jak na rys. 4—7 i 13). Z rysunku 3 wynika, że już niewielki dodatek szungitu do osnowy PP (kompozyt P1) zwiększa o ponad 4% wartość jej σ_M i o ponad 37% wartość σ_B (por. próbka P0). Dalszy wzrost zawartości szungitu w kompozycie powoduje spadek σ_M . Wytrzymałość na rozciąganie kompozytu P5 jest o ponad 25% mniejsza niż PP. Zgodnie z wynikami testu F-Snedecora różnice wartości σ_B w kompozytach P1, P2, P3 i P4 są nieistotne, a ich maksymalna różnica nie przekracza 5% wartości σ_B charakterystycznej dla PP. Ponadto różnice wartości σ_M i σ_B w kompozytach P4 oraz P5 są istotne. Wartość σ_B próbki P5 jest natomiast większa od σ_B PP o ponad 18%.

Wydłużenia względne ϵ_M i ϵ_B badanych kompozytów maleją wraz ze wzrostem zawartości w nich szungitu (rys. 4). Zakres zmian każdej z tych wielkości jest jednak zdecydowanie różny. Wartość ϵ_M maleje w przybliżeniu liniowo od 15,5% — P1 do 2% — P5, co odpowiada prawie ośmiokrotnemu zmniejszeniu. Wartość ϵ_B , charakterystyczna dla P0, wynosi ok. 250% i nie jest uwidoczniła na rys. 4 ze względu na dysproporcję skali. W przypadku kompozytu P5 ϵ_B jest ok. 120-krotnie mniejsza niż wartość ϵ_B odpowiadająca P0. Z testu



Rys. 4. Zależność wydłużenia względnego przy maksymalnym naprężeniu (1) i przy zerwaniu (2) kompozytu od zawartości szungitu
Fig. 4. Dependence of relative elongation at maximal stress (1) and at break (2) of a composite on shungite content



Rys. 5. Zależność współczynnika sprężystości wzdłużnej (E) kompozytu od zawartości szungitu

Fig. 5. Dependence of Young's modulus (E) of a composite on shungite content

F-Snedecora wynika, że różnice wartości ε_M i ε_B kompozytów P4 oraz P5 są nieistotne.

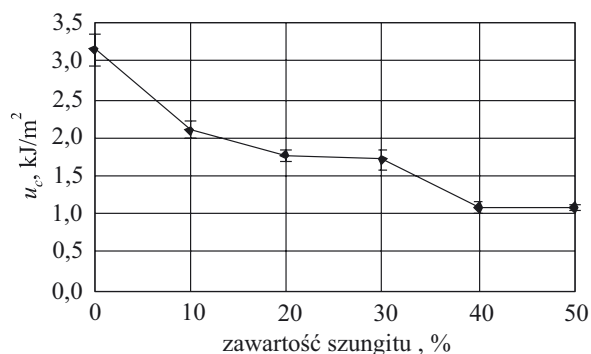
Wraz ze wzrostem zawartości szungitu w kompozycie zwiększa się, w przybliżeniu liniowo, wartość E (rys. 5). W odniesieniu do próbki P5 jest o 96 % większa niż odpowiadająca P0 a zatem podatność tego kompozytu na odkształcenia wzdłużne zachodzące pod wpływem rozciągania maleje. Z testu F-Snedecora wynika, że wartości E charakterystyczne dla poszczególnych kompozytów różnią się od siebie istotnie.

Udarność

Udarność badanych kompozytów wraz ze wzrostem udziału szungitu maleje do poziomu 35 % udarności PP (rys. 6). Z testu F-Snedecora wynika, że różnice udarności między próbkami P2 i P3 oraz między P4 i P5 są nieistotne.

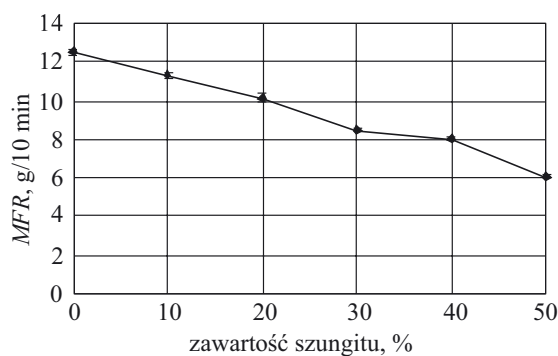
Masowy wskaźnik szybkości płynięcia

Wraz ze zwiększającą się zawartością szungitu w kompozytach ich MFR maleje w przybliżeniu liniowo w całym badanym zakresie, przybierając w przypadku



Rys. 6. Udarność (u_C) kompozytu w funkcji zawartości szungitu

Fig. 6. Dependence of impact strength (u_C) of a composite on shungite content



Rys. 7. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) kompozytu w funkcji zawartości szungitu

Fig. 7. Dependence of melt flow rate (MFR) of a composite on shungite content

kompozytu P5 wartość o 52 % mniejszą niż MFR próbki P0 (rys. 7). Przyczyną tych zmian jest wzrost tarcia wewnętrznego w uplastycznionym materiale, spowodowany obecnością cząsteczek napełniacza.

Odchylenia standardowe od wartości średnich MFR indywidualnych próbek są niewielkie i zawierają się w przedziale 0,5—1,9 % wartości tych średnich, dlatego też wskaźniki MFR poszczególnych kompozytów różnią się od siebie istotnie. Obserwowane zmiany MFR (od 6 do 12,5 g/10 min) nie powodują dodatkowych utrudnień w procesach przetwórstwa badanych materiałów.

Analiza termiczna

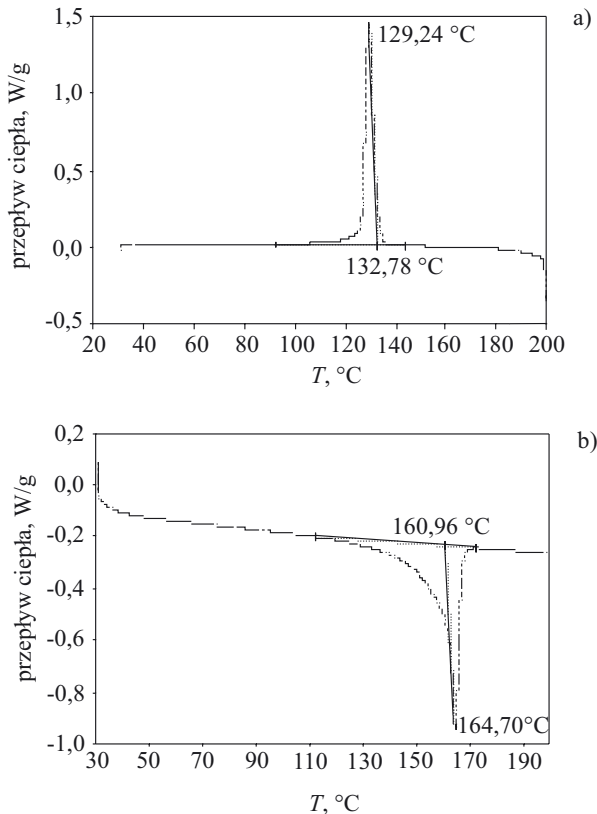
Różnicowa kalorymetria skaningowa

Na rysunku 8 przedstawiono termogramy krystalizacji i topnienia kompozytów polipropylenowych z szungitem na przykładzie próbki P3 (reprezentatywne również dla pozostałych materiałów). Jak widać pik krystalizacji (rys. 8a) jest prawie symetryczny, a krystalizacja z fazy ciekłej przebiega w wąskim zakresie temperatury (wynoszącym ok. 7 °C), w badanych materiałach nie zachodzi zimna krystalizacja (na rys. 8b brak piku), pik topnienia natomiast jest asymetryczny, a proces topnienia zachodzi w znacznie szerszym zakresie temperatury niż proces krystalizacji. Wpływ zawartości szungitu w kompozycie na zmiany wartości temperatury T_{oc} , T_c , T_{om} i T_m ilustruje rys. 9. Wraz ze wzrostem udziału napełniacza rosną, w podobny sposób, wartości temperatury krystalizacji T_{oc} i T_c , przy czym największe różnice dotyczą kompozytu P1, gdzie temperatura rośnie, odpowiednio, o ok. 11 i 13 °C po dodaniu szungitu do PP.

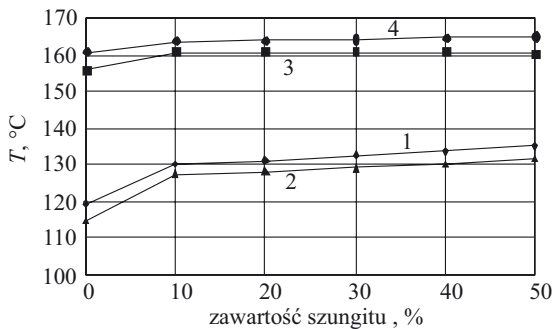
Mniejszy jest wpływ zawartości szungitu na zmiany temperatury topnienia T_{om} i T_m . Po wprowadzeniu do PP 10 % mas. napełniacza następuje najwyraźniejszy wzrost T_{om} o 4,5 °C i T_m o 3,1 °C.

Stabilność termiczna

Krzywą TG charakteryzującą ubytek masy w funkcji temperatury na przykładzie kompozytu P3 przedstawia



Rys. 8. Termogramy badanych materiałów: a) krystalizacji, b) topnienia (T — temperatura badanej próbki)
 Fig. 8. Thermograms of the samples investigated: a) crystallization, b) melting (T — temperature of a sample)



Rys. 9. Zależność temperatury początku krystalizacji T_{oc} (1), piku krystalizacji T_c (2), początku topnienia T_{oM} (3) i piku topnienia T_m (4) kompozytu od zawartości szungitu
 Fig. 9. Dependence of temperatures of crystallization onset T_{oc} (1), crystallization peak T_c (2), melting onset T_{oM} (3) and melting peak T_m (4) of a composite on shungite content

rys. 10. W odniesieniu do pozostałych próbek krzywe te mają podobny przebieg. Na ich podstawie określono wartości T_{od} , T_d , $T_5\%$, $T_{50\%}$ i $T_{95\%}$ wszystkich badanych materiałów (rys. 11). Wyznaczone dla poszczególnych materiałów P_{700} wynoszą: P0 — 0 %, P1 — 11,9 %, P2 — 17,4 %, P3 — 24,1 %, P4 — 27,7 % i P5 — 37,9 %.

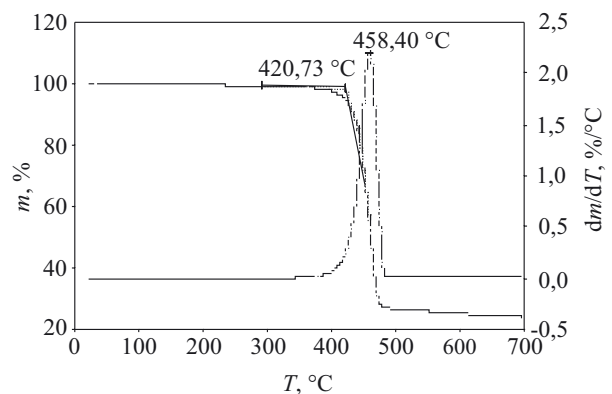
Jak można zauważyć, wprowadzenie do osnowy PP 10 % mas. szungitu powoduje znaczny (od 60 do 80 °C)

wzrost wszystkich wartości temperatury. Zwiększenie zawartości szungitu w kompozycie nie zmienia ich już w sposób istotny. Charakterystyczne jest to, że krzywe tych zmian mają podobne przebiegi.

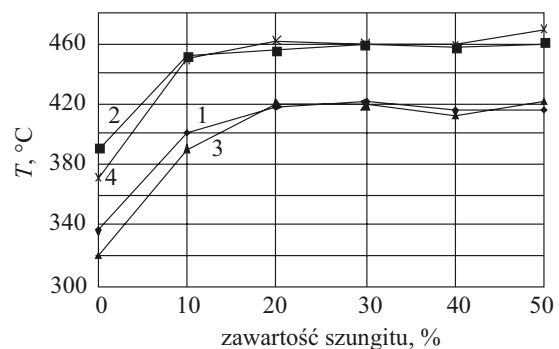
Pozostałość 5 % masy można było określić tylko w odniesieniu do osnowy z PP, a odpowiadająca jej temperatura $T_{95\%}$ wynosiła 398 °C. W innych przypadkach pozostałość ta w temp. 700 °C była znacznie większa, co można tłumaczyć występowaniem w szungicie związków krzemianowych, nieulegających rozkładowi w tej temperaturze.

Dynamiczna analiza mechaniczna

Przebiegi zmian wartości modułu zachowawczego M i współczynnika tłumienia K próbek P0, P1, P3 i P5 w funkcji temperatury (T) ilustruje rys. 12. Przebiegi zmian każdej z tych wartości w przypadku pozostałych próbek (P2 i P4) są podobne, a opisujące je krzywe są położone w obszarze ograniczonym krzywymi z próbek P1 i P5, z zachowaniem takiej samej kolejności.



Rys. 10. Ubytek masy kompozytu P3 w funkcji temperatury
 Fig. 10. Temperature dependence of P3 composite weight loss



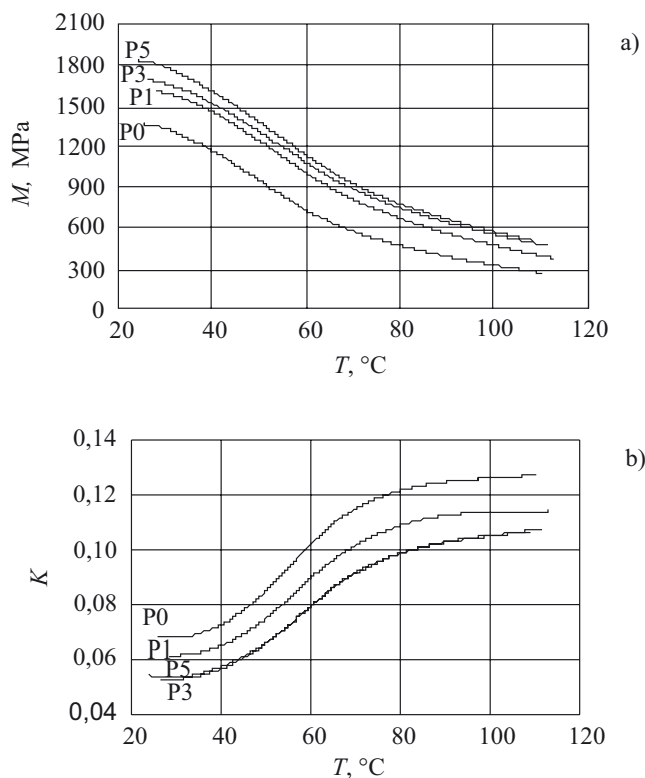
Rys. 11. Zależność ekstrapolowanej wartości temperatury początku rozkładu T_{od} (1), temperatury rozkładu T_d (2) oraz temperatury, odpowiednio, 5-proc (3) i 50-proc. (4) ubytku masy kompozytu od zawartości szungitu

Fig. 11. Dependence of extrapolated values of degradation onset temperature T_{od} (1), degradation temperature T_d (2), and temperatures of 5 % weight loss (3) and 50 % weight loss (4) of a composite on shungite content

Jak można zaobserwować, ze wzrostem temperatury maleje wartość M , a charakter przebiegu krzywej w odniesieniu do wszystkich badanych materiałów jest podobny. Można to zjawisko tłumaczyć uplastycznieniem osnowy polimerowej i w konsekwencji mniejszymi wartościami przenoszonych naprężeń. W całym badanym zakresie temperatury (25–110 °C), wartość M próbek P0, P1 i P5 maleje, odpowiednio, o ok. 82, 76 i 74 %. Z kolei większej zawartości szungitu odpowiada większa wartość M . Różnica ta zależy także od temperatury, mianowicie w temp. 25 °C wartość M próbek P1 i P5 jest większa od wartości M próbki P0 o ok. 18 % i 33 %, natomiast w temp. 110 °C różnica ta wynosi ok. 54 % i 91 %. Zatem wpływ szungitu na względne zmiany modułu w warunkach wyższej temperatury jest wyraźniejszy.

Współczynnik tłumienia natomiast rośnie ze wzrostem temperatury (o ok. P0 — 215 %, P1 — 260 % i P5 — 380 %) i maleje wraz ze wzrostem zawartości szungitu w kompozycie. W temp. 25 °C spadek wartości K próbek P1 i P5, w stosunku do wartości K próbki P0, wynosi, odpowiednio, ok. 25 % i 50 %, natomiast w temp. 110 °C ok. 14 % i 24 %.

Wzrost wartości K (będącej miarą dyssypacji energii mechanicznej) w wyższej temperaturze wiąże się z osłabieniem sił van der Waalsa między łańcuchami polimeru. Obserwowany w przedziale temp. 40–70 °C duży wzrost K jest spowodowany charakterystycznym dla



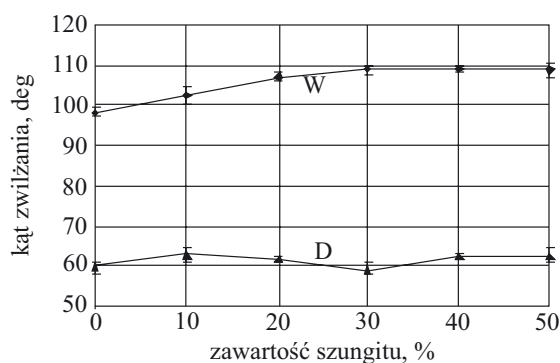
Rys. 12. Wpływ zawartości szungitu w warunkach różnej temperatury na: moduł zachowawczy M (a) i współczynnik tłumienia K (b)

Fig. 12. Effect of shungite content at various temperatures on: storage modulus M (a) and damping coefficient K (b)

polipropylenu dodatkowym przejściem szklistym (α^*), interpretowanym fizycznie jako przemieszczanie się względem siebie pewnych obszarów fazy krystalicznej [22]. Wraz ze zwiększającym się udziałem napelnacza wartość K kompozytu maleje, gdyż szungit jest materiałem mniej podatnym na odkształcenia plastyczne.

Zwilżalność i swobodna energia powierzchniowa

Z rysunku 13 wynika, że wraz ze wzrostem zawartości szungitu w kompozycie do 30 % mas. kąt zwilżania wodą wzrasta w przybliżeniu liniowo od 98° (P0) do 109° (P3), w przypadku zaś kompozytów P4 i P5 zmienia się nieznacznie. Różnice wartości Θ_W próbek P0, P1, P2 i P3 oceniane na podstawie testu F-Snedecora są istotne. Zjawisko to jest spowodowane hydrofobowymi właściwościami dodawanego szungitu.



Rys. 13. Wpływ zawartości szungitu na wartość kąta zwilżania kompozytu wodą (W) lub diiodometanem (D)

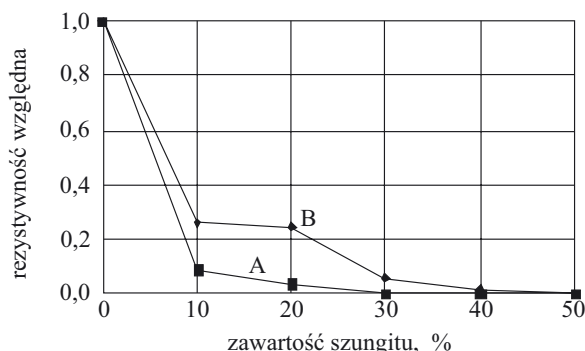
Fig. 13. Effect of shungite content on the contact angle with water (W) or diiodomethane (D)

Wartości kąta zwilżania materiałów diiodometanem zawierają się w przedziale od 59,2° (P3) do 62,9° (P2) i nie ulegają istotnym zmianom.

Konsekwencją niewielkich obserwowanych zmian kątów Θ_W i Θ_D są małe różnice wartości SEP odnoszące się do poszczególnych kompozytów (26,8–29,5 mJ/m²). Zmiany te nie mają praktycznie biorąc znaczenia z punktu widzenia wymagania technologii drukowania, laminowania, zdobienia lub metalizowania. Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że kompozyty polipropylenu z szungitem są materiałami hydrofobowymi.

Rezystywność skrośna i powierzchniowa

Wartości rezystywności polipropylenu wynoszą $\rho_V = 6,03 \cdot 10^{17} \Omega\text{m}$ i $\rho_S = 2,9 \cdot 10^{18} \Omega$. Obecność szungitu w kompozycie powoduje zmniejszenie ρ_V i ρ_S , w próbce P5 wartości te wynoszą, odpowiednio, $7,94 \cdot 10^{14} \text{m}\Omega$ i $1,8 \cdot 10^{16} \Omega$, co stanowi ok. 0,1 % i 0,6 % wartości ρ_V i ρ_S charakterystycznych dla P0 (rys. 14).



Rys. 14. Wpływ zawartości szungitu na zmiany względnej rezystywności skrośnej (A) i powierzchniowej (B) ($A = \rho_{Vi}/\rho_{Vo}$, $B = \rho_{Si}/\rho_{So}$, $i = 0, 1, 2, 3, 4, 5$)

Fig. 14. Effect of shungite content on the changes of relative volume (A) and surface (B) resistivity ($A = \rho_{Vi}/\rho_{Vo}$, $B = \rho_{Si}/\rho_{So}$, $i = 0, 1, 2, 3, 4, 5$)

Taki spadek rezystywności skrośnej i powierzchniowej powoduje duże pogorszenie właściwości elektroizolacyjnych kompozytów, ale jednocześnie znaczną poprawę właściwości antyelektrostatycznych, zmniejszona rezystywność powierzchniowa ułatwia bowiem odprowadzanie ładunków elektrycznych gromadzących się w warstwie wierzchniej kompozytów.

WNIOSKI

W badanych kompozytach polipropylenowych wraz ze wzrostem zawartości szungitu następuje:

- poprawa wytrzymałości na rozciąganie i naprężenia przy zerwaniu wówczas, gdy udział napelnacza jest niewielki;

- znaczne zmniejszenie wydłużenia względnego przy maksymalnym naprężeniu i naprężenia przy zerwaniu;

- wzrost wartości współczynnika sprężystości wzdłużnej, a w konsekwencji sztywności materiałów;

- spadek udarność;

- obniżenie wartości wskaźnika szybkości płynięcia;

- zwiększenie temperatury krystalizacji oraz topnienia;

- polepszenie stabilności termicznej w kompozytach z ok. 20-proc. udziałem szungitu, a w przypadku większych jego zawartości także zmniejszenie ubytku masy w temp. 700 °C;

- wzrost modułu zachowawczego i spadek wartości współczynnika tłumienia kompozytów, a wraz ze wzrostem temperatury zmniejszenie modułu zachowawczego i wzrost wartości współczynnika tłumienia;

- bardzo duży spadek rezystywności skrośnej i powierzchniowej, a więc pogorszenie właściwości elektroizolacyjnych i znaczna poprawa antyelektrostatycznych w porównaniu z właściwościami polipropylenowej osnowy.

Brak istotnych zmian kąta zwilżania kompozytów wodą lub dijdometanem świadczy o tym, że energia swobodna materiałów z szungitem nie różni się zauważalnie od energii swobodnej polipropylenu. Wytworzone kompozyty wykazują charakter hydrofobowy.

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2006—2009 jako projekt badawczy nr DWM/9/EUREKA/2006.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa: „Carbon black polymer composites” (red. Sichel E. K.), Marcel Dekker, New York 1989.
2. Praca zbiorowa: „Stan i perspektywy rozwoju materiałów polimerowych” (red. Gałęski A.), CBMM PAN, Łódź 2008, rozdz. 3.
3. Bikiaris D. N., Achilias D. S., Giliopoulos D. J., Karayannidis G. P.: *Eur. Polym. J.* 2006, **42**, 3190.
4. Horrocks A. T., Mwila J., Mirafab M.: *J. Mater. Sci.* 1999, **34**, 4333.
5. Zhang Q.-H., Chen D.-J.: *J. Mater. Sci.* 2004, **39**, 1751.
6. Ding N.-X., Zhan M.-S., Wang P.-X.: *Polym. Test.* 2005, **24**, 625.
7. Yui H., Wu G., Sano H., Sumita M., Kino K.: *Polymer* 2006, **47**, 3599.
8. Ajayan P. M., Schradler L. S., Braun P. V.: „Nanocomposites Science and Technology”, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2003.
9. Praca zbiorowa: „Functional Nanomaterials” (red. Geckeler K. E., Rosenberg E.), American Science Publishers, California 2006, chap. 15.
10. Vassiliou A., Bikiaris D., Chrissafis K., Paraskevopoulos K. M., Stavrev S. Y., Docoslis A.: *Compos. Sci. Technol.* 2008, **68**, 933.
11. Ingram J., Zhou Y., Jeelani S., Lacy T., Horstemeyer M. F.: *Mater. Sci. Eng. A* 2008, **489**, 99.
12. Majchrzak Z., Lipczyński J.: *Polimery* 2007, **52**, 190.
13. Sterzyński T., Śledź I.: *Polimery* 2007, **52**, 443.
14. www.carbongate.cz/przemysl.htm
15. Dubnikova I. L., Kedrina N. F., Solov'eva A. B., Rozhkova N. N., Chmutin I. A., Ponomarenko A. T., Baranov A. O., Lyapunova M. A.: *Polym. Sci. A* 1999, **41**, 218.
16. Gorbatkina Yu. A., Ivanova-Mumzhieva V. G., Solov'eva A. B., Kedrina N. F., Timofeeva V. A.: *Russ. J. Phys. Chem.* 2001, **75**, 2027.
17. Bieliński D. M., Dobrowolski O., Ślusarski L.: *Polimery* 2007, **52**, 640.
18. Steller R., Iwko J.: *Polimery* 2008, **53**, 836.
19. Kopczyńska G., Ehrenstein G. W.: *Polimery* 2007, **52**, 666.
20. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2007, **52**, 760.
21. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
22. Menard K. P.: „Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction”, CRC Press, Boca Raton, 1999.

Otrzymano 3 II 2009 r.