

Magdalena POŁOK-RUBINIEC<sup>1</sup>, Anna WŁODARCZYK-FLIGIER<sup>2</sup>, Błażej CHMIELNICKI<sup>3</sup>, Sebastian JURCZYK<sup>4</sup>

<sup>1,2)</sup> Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18A, 44-100, Gliwice

<sup>3,4)</sup> Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100, Toruń  
e-mail: magdalena.polok@polsl.pl

## Konstrukcyjne kompozyty polimerowe z napełniaczami węglowymi

**Streszczenie:** W artykule przedstawiono charakterystykę kompozytów polimerowych z napełniaczami węglowymi. Materiały te są coraz częściej stosowane jako materiały konstrukcyjne, ze względu na swoje ciekawe właściwości, mogą stanowić konkurencję, w niektórych przypadkach nawet dla stali węglowych. W niniejszej pracy skupiono się na charakterystyce stosowanych napełniaczy węglowych: włókna węglowe i nanorurki węglowe, sadza, grafit, grafen, czysty węgiel kamienny i jego odmiany. Przedstawiono ich wpływ na właściwości różnych osnów polimerowych w zależności od zawartości napełniacza oraz możliwości aplikacyjne powstałych kompozytów.

**Słowa kluczowe:** węgiel, kompozyty, napełniacze, sadza, grafit, nanorurki węglowe, właściwości kompozytów polimerowych

### CONSTRUCTIONAL POLYMER COMPOSITES WITH CARBON FILLERS

**Abstract:** The paper presents the polymer composites with carbon fillers characterization. These materials are more and more often used as construction materials, because of their interesting properties, they can be competitive, in some cases even with carbon steels. This paper focuses on the characterization of: carbon fibers, carbon nanotubes, carbon black, graphite, graphene, fine coal and its varieties as carbon fillers phase. Their influence on the properties of various polymer matrices, depends on the filler content and application possibilities of the obtained composites were presented.

**Keywords:** coal, polymer composites, fillers, carbon black, graphite, carbon nanotubes, properties of polymer composites

### 1. WPROWADZENIE

Tworzywa polimerowe znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu takich jak: przemysł samochodowy i lotniczy, farmaceutyczny, opakowaniowy, włókienniczy, budowniczy i chemiczny, a także w rolnictwie, technice radiowej i telewizyjnej oraz w przemyśle kablowym. Wiąże się to z ich specyficznymi właściwościami przetwórczymi i użytkowymi, a do najczęściej stosowanych tworzyw zalicza się polietylen, polipropylen, poli(chlorek winylu). Ciągły rozwój przemysłu oraz wzrost zainteresowania materiałami polimerowymi w kierunku nowych zastosowań, wymusza badania nad doskonaleniem własności tworzyw poprzez ich modyfikację. Ogromne znaczenie w modyfikacji tworzyw polimerowych mają napełniacze aktywne, które

wpływają na poprawę własności mechanicznych, trybologicznych, reologicznych, cieplnych, dielektrycznych oraz chemicznych i przetwórczych [1-5]. Napełniacze wpływają także na zmniejszenie skurczu oraz lepkość polimeru, ograniczenie rozszerzenia strugi i poprawiają proces odprowadzenia ciepła w trakcie ochładzania. Coraz większe znaczenie wśród materiałów konstrukcyjnych odgrywają kompozyty powstałe na bazie materiałów polimerowych z dodatkiem napełniaczy w postaci proszków, włókien oraz nanododatków. Napełniacz możemy określić jako cząstki stałe, których udział w matrycy polimerowej stanowi więcej niż 10% części wagowych. W przypadku tworzyw przetwarzanych metodami wtryskiwania lub wytłaczania, zawartość napełniacza może dochodzić do 60%, a w przypadku żywic nawet 90%, stwierdzono, że przy takim stopniu

napełnienia tworzywo wielkocząsteczkowe jest bardziej spoiwem napełniacza [6-10]. Najczęściej stosowane napełniacze proszkowe to: sproszkowana mika, piasek kwarcowy, kreda, mączka kwarcowa, kaolin, grafit, mączka dolomitowa. Powszechnie stosowane nanododatki w kompozytach polimerowych to nanocząstki srebra i nanocząstki sadzy oraz odmiany alotropowe węgla – nanorurki węglowe i grafen. Do najczęściej stosowanych włókien zaliczamy włókna węglowe, szklane i ceramiczne – np. bazaltowe. W ostatnich latach z powodzeniem stosuje się również napełniacze węglowe, do których należą, różne odmiany sadzy i grafitu oraz węgiel kamienny, szungit, antracyt, które stanowią alternatywę dla drogich napełniaczy z nanorurek węglowych [9-13].

Zastosowanie napełniaczy nie zapewnia, że uzyskamy poprawę wszystkich własności, nie istnieje napełniacz o wszechstronnym działaniu, poprawa kilku własności powoduje jednocześnie pogorszenie innych. Napełniacz, które ma spełniać określone zadania, powinien wykazywać: małą chłonność i zawartość wody, niski ciężar właściwy, obojętność chemiczną względem polimeru i utwardzacza w przypadku tworzyw utwardzalnych, dobrą zwilżalność i odporność termiczną. Nie bez znaczenia pozostaje także ładna barwa i brak zapachu. Najczęściej występujące niepożądane skutki uboczne stosowania napełniaczy to: sedymentacja (może powodować niejednorodność tworzywa), aglomeracja – obniża własności mechaniczne, pogorszenie własności przetwórczych, wzrost gęstości, wzrost absorpcji wilgoci, który wpływa na pogorszenie własności dielektrycznych. Efekty oddziaływań napełniaczy z osnową polimerową powinny być określone indywidualnie w przypadku każdego rodzaju kompozytu i badane metodami doświadczalnymi. Napełniacze proszkowe wpływają również na rodzaj i wielkość powstałych krystalitów, mogą być sztucznymi zarodkami krystalizacji przy małym udziale objętościowym napełniacza. Duży udział napełniacza wpływa na zmniejszenie, maksymalnego stopnia krystalizacji polimeru. Stosowanie napełniaczy proszkowych umożliwia kształtowanie własności ma-

teriałów zgodnie z potrzebami aplikacyjnymi oraz obniżenie kosztów tworzywa [8,14]. Charakterystyka samych napełniaczy węglowych zależy w istotny sposób od warunków ich wytwarzania, wymiarów, kształtów i powierzchni właściwej [6, 8,11, 15-19].

## 2. NAPEŁNIACZE WĘGLOWE STOSOWANE W KOMPOZYTACH POLIMEROWYCH

Napełniacze węglowe w postaci proszku to ważny składnik kompozytów polimerowych, które wykorzystuje się w przemyśle motoryzacyjnym, wydobywczym i chemicznym. Napełniacze węglowe wpływają na wzrost odporności polimerów na działanie ciepła, a także na czynniki środowiskowe i promieniowanie UV. W zależności od rodzaju napełniacza węglowego, można uzyskać pożądaną rezystywność skrośną i powierzchniową oraz własności magnetostrykcyjne polimerów, głównie w przypadku kompozytów z matrycą poliolefinową. Materiały tego typu mogą być stosowane jako osłony przed oddziaływaniem pól elektrycznych i magnetycznych, czujniki pomiarów różnych wielkości fizycznych, termistory, pokrycia ochronne przed gromadzeniem się ładunków elektrostatycznych oraz elementy grzewcze emitujące promieniowania podczerwone. Oprócz poprawy własności elektrycznych, oczekuje się od napełniaczy węglowych wpływu na poprawę własności mechanicznych, w szczególności odporności na zużycie ścierne i twardości. Interakcja polimerów z napełniaczami poza zjawiskami występującymi na powierzchni, wpływa również na gęstość cząsteczek osnowy w obszarze cząstek napełniacza. Objętościowa zawartość napełniacza odgrywa ważną rolę, zbyt wysoka jego zawartość nie zawsze podnosi odporność na zużycie ścierne. Gdy chcemy zmodyfikować cechy dielektryczne to stosuje się zwykle grafit lub sadzę, które zwiększają przewodność elektryczną [8, 11, 12].

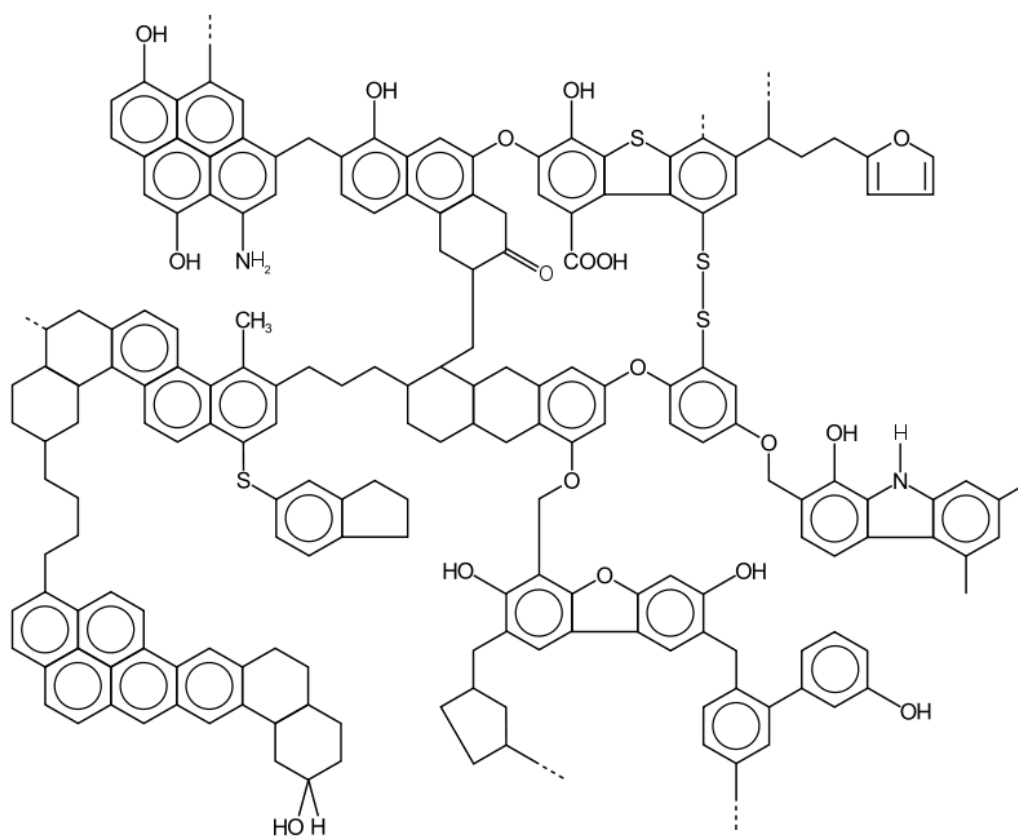
W ostatnich latach węgiel kopalny z powodzeniem stosuje się jako napełniacz tworzyw

polimerowych, węgiel znany jest głównie jako surowiec energetyczny, jest naturalną skałą pochodzenia organicznego o skomplikowanej budowie chemicznej (rys.1). Węgiel kopalny składa się ze związków organicznych i mineralnych składników nieorganicznych i wody. Zawiera węgiel, tlen, wodór, azot, siarkę oraz arsen, uran. Elementarnym składnikiem jest macerał, którego rodzaj ma istotny wpływ na właściwości węgla. Zaletą węgla jest jego odporność termiczna, stopień metamorfizmu węgla (zawartość procentowa C) wpływa na temperaturę rozkładu substancji organicznej [20, 21].

Najczęściej stosowane napełniacze węglowe w kompozytach polimerowych występują w postaci: włókien węglowych, grafitu, nanorurek węglowych, sadzy (bezpостaciowy węgiel), sproszkowanego węgla kopalnego (węgiel kamienny w czystej postaci, szungit, antracyt) [8,11-14].

### 3. WŁÓKNA WĘGLOWE W MATRYCACH POLIMEROWYCH

Produkcja na dużą skalę włókien węglowych i grafitowych, a także nanorurek, spowodowała wzrost zainteresowania tymi materiałami jako wypełniaczami w kompozytach polimerowych. Włókna węglowe (zawierają 80-98% C) stosowane są od dawna, między innymi do produkcji lamp elektrycznych, włókna grafitowe (zawierają ok. 99% C) pojawiły się jako ciekawy materiał inżynierski w latach 50-tych. W porównaniu z włóknami grafitowymi włókna węglowe charakteryzują się mniej uporządkowaną strukturą, gorszymi właściwościami mechanicznymi, są jednak dużo tańsze od włókien grafitowych. Włókna węglowe (CF-carbon fiber) otrzymuje się w wyniku pirolizy poliakrylonitrylu (PAN), ok. 90% produkcji światowej, na właściwości włókien wpływają głównie parametry ich wytwarzania.



Rys. 1. Przykładowa struktura chemiczna węgla kamiennego [21]

Fig. 1. The exemplary structure of carbon

Można je wytworzyć także z innych surowców: celulozy, asfaltu, paków mezofazowych (pozostałości po destylacji smół węglowych), a także żywicy fenolowych [8, 22-24]. Włókna grafitowe charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie 2500 MPa, a węglowe 900 MPa. Pod względem wytrzymałości włókna grafitowe mogą konkurować nawet ze stalą, ich moduł Younga wynosi nawet 420 GPa, podczas gdy włókien węglowych 90GPa. Włókna węglowe cechują się odpornością cieplną i chemiczną, ich właściwości nie ulegają zmianie w atmosferze nieutleniającej do temperatury 2000°C. Zaletą włókien węglowych stosowanych w matrycach polimerowych jest: mała gęstość, dobra przewodność cieplna i elektryczna, mały współczynnik tarcia, zdolność tłumienia drgań oraz niska absorpcja promieniowania rentgenowskiego, wysoka wytrzymałość zmęczeniowa i wytrzymałość na pękanie, duża stabilność wymiarowa oraz odporność na nagłe zmiany temperatury. Niewątpliwie wadą włókien węglowych jest ich kruchość i wysoka cena, co uniemożliwia ich powtarzalne stosowanie [8, 22-25]. Włókna węglowe w matrycy polimerowej mogą występować również jako nanonapełniacz w postaci nanorurek węglowych (CNTs), zbudowanych z warstw grafenowych. Stwierdzono, że ich dodatek w kompozytach polimerowych pozwala uzyskać nanokompozyty, które będą przewodnikami elektrycznymi oraz wyeliminować zjawisko gromadzenia się ładunków elektrostatycznych. Nanorurki dodawano do matryc polimerowych z poliestru, poliwęglanu oraz poliamidu. Zaletą nanokompozytów jest to, że wprowadzenie do kompozytu nanododatków w ilości 1-5% wystarcza, aby osiągnąć wysokie właściwości nanokompozytów w porównaniu do tradycyjnych kompozytów polimerowych, w których te same właściwości uzyskujemy dopiero przy 15-30% udziale napełniacza [8, 22-26]. W przypadku nanorurek spełnienie warunków, aby wzmocnienie w kompozycie spełniało swoje zadania jest trudne z powodu oddziaływań Van der Waalsa między poszczególnymi nanocząstkami. Sprzyja to tworzeniu aglomeratów i agregatów, co z kolei ogranicza powierzchnię kon-

taktu między nanorurką a matrycą polimerową. Stosuje się zatem modyfikację powierzchni nanonapełniaczy, na przykład przyłączając - grupy funkcyjne ( $\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ , itp.), zdolne do chemicznego lub fizycznego wiązania z osnową, co pozwala na zwiększenie oddziaływań na granicy faz. Obecność nanorurek węglowych w kompozytach polimerowych istotnie wpływa na tworzenie fazy krystalicznej, nanocząstki w matrycy polimerowej wspomagają zarodkowanie, a także wzrost krystalitów. Takie zjawisko stwierdzono również w przypadku nanokompozytów PBT/CNT, gdzie nanorurki polepszają zdolność krystalizacji polimeru PBT oraz zwiększają dynamiczny moduł sprężystości, nie wpłynęły jednak na zwiększenie temperatury zeszklenia. Dodatek wielościennych nanorurek wpłynął na wzrost naprężeń maksymalnych badanego polimeru [27-31].

Zarówno polimery termoplastyczne jak i duroplasty wykorzystywane są do tworzenia nanokompozytów napełnionych nanorurkami węglowymi. Nanorurki w przypadku duroplastów są zwykle wprowadzane bezpośrednio do żywicy o małej lepkości (z dodatkiem rozpuszczalnika), następnie są mechanicznie mieszane, a potem żywica jest utwardzana [27, 32- 41]. W przypadku termoplastów wprowadzenie CNT do matrycy opiera się na metodzie wprowadzenia stopionych nanorurek i mechanicznym mieszanin. Stosuje się także metodę *in situ*, w której wprowadza się CNT do polimeru w trakcie jego syntezy, wydaje się to być dobrym sposobem na uzyskanie oczekiwanego rozkładu napełniacza, w całej objętości syntetyzowanej matrycy polimerowej [27, 42-47].

Badania kompozytów polimerowych z matrycą z poliamidu z dodatkiem 20% włókien węglowych wskazują na wzrost właściwości wytrzymałościowych tj. wytrzymałość na rozciąganie oraz modułu sprężystości. W przypadku poliamidu 12 (PA12) napełnionego niemodyfikowanymi i modyfikowanymi nanorurkami węglowymi, stwierdzono, że dodatek 0,35% modyfikowanych nanorurek wpłynął korzystnie na właściwości fizyczne oraz poprawę wytrzymałości mechanicznej kom-



pozytów, zwłaszcza sztywności i granicy plastyczności. Biopochodne gatunki poliamidu PA 10.10 wzmocnione krótkimi włóknami węglowymi mogą być stosowane jako nowe, atrakcyjne przyjazne dla środowiska materiały. Tego typu kompozyty mogą stanowić konkurencję dla stopów metali w warunkach pracy o średnich i wysokich obciążeniach oraz w niskich i średnich temperaturach [8, 48, 49]. Hybrydowe kompozyty z matrycą polipropylenową wzmocnione włóknami węglowymi i bazaltowymi, wykazały przy udziale 10% wypełniacza ponad dwu i półkrotne zwiększenie wytrzymałości oraz ponad czterokrotny wzrost modułu sprężystości w szerokim zakresie temperatur. Stosunek wytrzymałości na rozciąganie do gęstości badanych kompozytów wynosi od 62 do 70 i może być porównywalny ze stałą węglową. Wprowadzenie wzmocnienia wpłynęło również korzystnie na odporność na zginanie i wytrzymałości na rozciąganie [42]. Wprowadzenie wzmocnienia w postaci włókien i nanorurek węglowych zarówno do matryc termoplastycznych i chemoutwardzalnych wpływa korzystnie na poprawę własności wytrzymałościowych, odporności na uderzenia oraz przewodność cieplną.

Ze względu na swoje własności polimery wzmocnione włóknami węglowymi stosuje się do wytwarzania masztów jachtów i łodzi, ram rowerowych, w produkcji tkanin termoodpornych i niepalnych oraz grzejnych zasilanych prądem elektrycznym oraz do produkcji nart, kijów golfowych, rakiet tenisowych i kasków ochronnych. A także wykorzystuje się w budownictwie, w konstrukcjach lotniczych i kosmicznych, stosuje się w produkcji nadwozi bolidów formuły 1, w kabinach statków kosmicznych stosowane są powłoki ablacyjne wykonane z żywic epoksydowych wzmocnianych włóknem węglowym [8, 22, 24, 27, 32- 50].

#### 4. KOMPOZYTY POLIMEROWE Z WYPEŁNIACZEM W POSTACI SADZY

Sadza powstaje w wyniku niepełnego spalania (pirolizy) paliw, a także innych materiałów zawierających w swoim składzie chemicznym

znaczne ilości pierwiastka węgla. Głównym jej składnikiem jest amorficzna postać węgla, dlatego sadza jest najtańszym źródłem amorficznego węgla. Sadza zawiera zwykle drobne struktury grafitopodobne, niewielkie ilości fullerenów i struktur fullerenopodobnych oraz resztki spalanych substancji organicznych, tj. tłuszcze, popioły [8,11].

Sadza jako nanowypełniacz kompozytów polimerowych zwiększa twardość i odporność na ścieranie oraz odporność na odkształcenia trwałe elastomerów, jest stosowana przy produkcji opon samochodowych, smarów. A także jako pigment do produkcji farb, do barwienia i fotostabilizacji tworzyw sztucznych oraz tuszów drukarskich. Najczęściej sadza stosowana jest jako wypełniacz mieszanek kauczukowych, zwiększając ich wytrzymałość mechaniczną i zmniejszając ścieralność. Zwiększa również odporność na starzenie naturalne wyrobów z gumy w wyniku absorpcji UV [8, 11,44, 46, 51-59]. Zastosowanie sadzy równomiernie rozproszanej w matrycy polipropylenowej znacznie zwiększa współczynnik sprężystości wzdłużnej oraz powoduje niewielki wzrost wytrzymałości mechanicznej materiału [8,11,60].

Coraz ważniejszym zastosowaniem sadzy jest wypełnienie matrycy polimerowej w celu zwiększenia przewodności elektrycznej, zastosowanie sadzy o różnych strukturach będzie miało różny wpływ na przewodność w kompozycie polimerowym. Polimer wypełniony sadzą o „wysokiej” strukturze (składa się z wielu cząstek sadzy połączonych ze sobą w strukturę agregatów „groniastych”) będzie charakteryzował się mniejszą rezystywnością elektryczną w porównaniu do tego samego polimeru wypełnionego sadzą o „niskiej” strukturze (składa się z niewielkiej liczby cząstek sadzy stapianych razem w agregacie), przy tym samym stężeniu sadzy. Sposób zdyspersowania sadzy w matrycy polimerowej jest istotny, małe zmiany w trakcie przetwórstwa (np. czas mieszania, prędkość) mogą drastycznie wpływać na rezystywność kompozytu [55,56,59].

Polimerowe kompozyty elektroprzewodzące charakteryzują się małym ciężarem właściwym, zdolnością do deformacji oraz łatwością przetwórstwa,

te zalety spowodowały, że znalazły szerokie zastosowanie: jako warstwa ekranująca w kablach oraz urządzeniach wrażliwych na działanie pola elektromagnetycznego, w węzłach i rurach przesyłowych do mediów podatnych na eksplozję w wyniku gromadzenia ładunków elektrostatycznych, w medycynie, elektronice oraz motoryzacji. Stosuje się je także jako materiały o potencjalnie sensorycznym (czujniki, „elektroniczne nosy”). Istotne znaczenie w materiałach elektroprzewodzących ma próg perkolacji, który wpływa na jakość otrzymanego sygnału. W przypadku matryc z polipropylenu ustalono go na poziomie 2% zawartości sadzy i dla polietylenu 4%, dane literaturowe potwierdzają, że kompozyty z matrycą polipropylenową o zawartości sadzy do 9% mogą służyć jako materiały do wytwarzania wielokrotnych czujników chemicznych. Materiały o najlepszej charakterystyce elektrycznej otrzymano z kompozytów PP, PE, w których zawartość sadzy była bliska progowi perkolacji. Zaobserwowano także, że dodatek sadzy wpływa na lepkość polimerów PP, PE, jest to związane z typowym dla kompozytów zwiększeniem lepkości w funkcji zawartości napelniacza. 9% udziału masowego sadzy w matrycy PE powoduje wzrost lepkości kompozytu o 2 rzędy wielkości w porównaniu z czystym PE, może to wpłynąć na problemy w procesie formowania wyrobów o skomplikowanym kształcie. Częstki sadzy wprowadzone do matrycy PP, wpływają na wzrost tarcia wewnętrznego bez ograniczenia ruchu makrocząstek polimeru, dodatek 3% mas. sadzy zwiększa lepkość kompozytu w sposób typowy dla stabilnych układów polimer-napelniacz. Wzrost lepkości kompozytów z udziałem sadzy jest związany z rozwiniętą powierzchnią cząsteczek sadzy ich skłonnością do formowania agregatów. Zjawisko to można ograniczyć wyznaczając krzywe lepkości przy dużych prędkościach kątowych, która generuje większe naprężenia działające na próbkę i zwiększa prawdopodobieństwo uporządkowania makrocząsteczek w polu przepływu [51, 55,56, 60].

W kompozytach polipropylenowych i polietylenowych wypełnionych sadzą, stwierdzono także wzrost modułu Younga, sadza jako cząstki wzmacniające blokuje proces orientacji polimeru, uniemożliwiając rozwijanie się łańcuchów wielkocząsteczkowych. Dodatek sadzy w matrycy PE, PP, stanowi nieciągłość

podczas przenoszenia przez kompozyt obciążeń mechanicznych, następuje w nich koncentracja naprężeń i początek zjawiska pęknięcia, powodując zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu. W przypadku kompozytów o osnowie z polistyrenu (polimer o strukturze amorficznej) napelniacz w postaci sadzy korzystnie wpływa na proces przewodzenia prądu elektrycznego, nie wpływa jednak na obciążenia mechaniczne w trakcie rozciągania. Wraz ze wzrostem zawartości sadzy zwiększa się temperatura mięknięcia wg. Vicata, co zaobserwowano w przypadku kompozytów z osnową z polipropylenu [8,51,53-55,57,59,61].

## 5. GRAFIT I GRAFEN JAKO NAPEŁNIACZE W KOMPOZYTACH POLIMEROWYCH

Grafit jest szeroko rozpowszechnionym minerałem, jest alotropową odmianą węgla, charakteryzuje się ciemnoszarą barwą i metalicznym połyskiem. W przemyśle czysty grafit otrzymuje się przez kontrolowaną pirolizę antracytu w atmosferze azotu. Grafit dobrze przewodzi prąd elektryczny i ciepło, wykazuje wysoką odporność mechaniczną na ściskanie oraz niewielką na ścinanie i rozciąganie, jest twardy, łupliwy i podatny na ścieranie, posiada bardzo dobre własności smarujące. Jest mało reaktywny, bardzo miękki, nierozpuszczalny [8,62].

Ze względu na swoje własności grafit znalazł zastosowanie jako wypełniacz matryc polimerowych, stosowany jest najczęściej w postaci eksfoliowanych nanopłatków grafitowych (xGnP). Dodatek xGnP do matrycy polimerowej PP wpłynął na wzrost sztywności kompozytu i zmniejszenie współczynnika rozszerzalności cieplnej (CTE) w dwóch wymiarach (w kierunku poprzecznym jak i wzdłużnym), a nie tylko w jednym (równoległym do ich osi) jak w przypadku włókien węglowych. Dodanie 3% xGnP znacząco zmniejsza CTE, przy dodatku 25% xCnP zbadana przewodność cieplna była sześciokrotnie wyższa niż czystego PP. Ze względu na duży współczynnik kształtu, grafit nawet przy niskich obciążeniach, zwiększa barierę tlenową polipropylenu PP (tak skutecznie jak powszechnie stosowane nanoglinki) i znacznie poprawia przewodność cieplną matrycy polimerowej PP już przy dodatku 3% mas. xGnP. Grafit poprawia rów-

niezlepkość PP. Wprowadzenie grafitu do matrycy polimerowej polilaktydu (PLA) wpłynęło na zmniejszenie rezystancji objętościowej i powierzchniowej wraz ze wzrostem zawartości grafitu w matrycy. Próg perkolacji dla tych materiałów występuje przy stosunkowo dużej frakcji grafitowej (około 30-40% wagowych). Wskazuje to, że grafit musi być modyfikowany (eksfoliowany) w celu zmniejszenia zawartości wypełniacza, przy którym pojawia się próg perkolacji. Badania mieszanin poliwęglanu (PC) i polietylenu napełnionych grafitem wykazały niewielką zmianę stabilności termicznej i poprawę własności cieplnych oraz znaczne zmiany sztywności, wytrzymałości i plastyczności kompozytów. Grafit w matrycy z poliwęglanu zwiększa odporność na ścieranie i poprawia własności ślizgowe. Mikrocząstki grafitowe wprowadzone do matrycy poli (kaprolaktonu) powodują zasadniczy wzrost wytrzymałości na rozciąganie, duży wzrost modułu Younga i zmniejszenie odkształcenia przy zerwaniu, własności te zmieniają się liniowo wraz ze wzrostem zawartości grafitu w kompozycie. Zwiększenie zawartości grafitu zmniejsza udarność kompozytów, jednak nawet przy udziale 50% wag. grafitu kompozyt, wykazuje względnie dużą udarność w porównaniu z udarnością większości tworzyw sztucznych. Znaczne obniżenie szybkości przepływu masy stopu wraz z rosnącą zawartością grafitu w kompozytach ogranicza możliwości przetwarzania tych materiałów. Dlatego frakcja grafitowa w tych kompozytach nie powinna przekraczać 20% wag. W kompozycjach modyfikowanych dyspersją teflonu (PTFE) na osnowie żywicy fenolowo formaldehydowej dodatek grafitu wpływa korzystnie na własności trybologiczne. Wprowadzenie do kompozytu grafitu poprawia własności trybologiczne, powoduje zmniejszenie współczynnika tarcia i zużycie elementów ciernych oraz współpracujących. Politetrafluoroetylen z 25% domieszką grafitu wykazuje lepsze własności antystatyczne, można go zatem stosować do produkcji profili ślizgowych stosowanych w miejscach, gdzie nie mogą generować się ładunki elektryczne. Dzięki dodatku grafitu, ten rodzaj teflonu może zastąpić polietylen w miejscach, gdzie wymagana jest wysoka temperatura pracy [8, 53, 63-68].

W ostatnich latach ciekawym wypełniaczem kompozytów polimerowych jest grafen, który ze względu

na swoją unikatową strukturę oraz korzystne własności jest coraz częściej stosowany. Grafen jest najlżejszym i jednocześnie najbardziej wytrzymałym materiałem, cieszy się szczególnym zainteresowaniem w lotnictwie, jego własności stwarzają możliwość zmniejszenia masy konstrukcji i zużycia paliwa. Dodatek wypełniacza w postaci grafenu w kompozytach polimerowych wpływa na poprawę własności elektrycznych, przewodności cieplnej oraz własności mechanicznych (wzmocnienie połączenia pomiędzy włóknem a osnową). Grafen pozyskujemy kilkoma metodami: mechanicznego odseparowanie warstwy grafenu z grafitu (eksfoliacja mikromechaniczna), osadzania chemicznego z fazy gazowej CVD (Chemical Vapour Deposition) przez rozkład z prostych węglowodorów nienasyconych na katalizatorach metalicznych, a także przez wzrost epitaksjalny na powierzchni węgla krzemu, metodą chemiczną - uzyskiwaniu grafenu z grafitu na drodze jego utlenienia i redukcji. Najczęściej stosuje się grafen w postaci zredukowanego tlenku grafenu. Na podstawie badań opisanych w artykułach stwierdzono, że dodatek grafenu do kompozytów węglowo epoksydowych, zwiększa wytrzymałość na ściskanie o 40% w porównaniu z materiałem nie zawierającym grafenu. Udział grafenu 3-5% mas. wpływa na wzrost sprężystości materiału o 7-15%. Dodatek ponad 1% mas. grafenu wpływa na spadek wytrzymałości na zginanie i rozciąganie, co wiąże się ze wzrostem lepkości żywicy, kompozyty z dodatkiem 0,25% mas. grafenu wykazały o 25% większą wytrzymałość na rozciąganie w stosunku do tych bez grafenu [43, 69-71].

## 6. KOMPOZYTY POLIMEROWE ZE SPROSZKOWANYM WĘGLEM KAMIENNYM

Interesującym wypełniaczem węglowym jest szungit, surowiec kopalny o zawartości ok. 30% węgla i 70% związków krzemianowych, jest to pośrednia postać węgla między antracytem a grafitem. Jest produktem metamorfizmu pochodnych ropy naftowej, które występują najczęściej w postaci żył głębinowych wśród proterozoicznych silnie zmetamorfizowanych, zawiera również nanorurki węglowe i fulereny. Szungit jest stosowany głównie jako wypełniacz gumy, zastępuje

sadzę jako składnik farb i lakierów ze zwiększoną przewodnością prądu elektrycznego również jako osłony tworzyw przed promieniowaniem elektromagnetycznym. Jak napelniaz polipropylenu wykazuje dobrą adhezję z makrocząsteczkami i zwiększa jego przewodność elektryczną, dodatek szungitu ok. 4% mas. powoduje poprawę wytrzymałości na rozciąganie i naprężenia przy zerwaniu, wraz ze wzrostem napelniacza wytrzymałość spada (dla 5% mas. szungitu wytrzymałość kompozytu jest o 25% mniejsza niż dla czystego PP). Szungit korzystnie wpływa na wzrost wartości współczynnika sprężystości, a także sztywność materiału, powoduje spadek udarności oraz zmniejszenie wydłużenia względnego przy maksymalnym naprężeniu i naprężeniu przy zerwaniu, obniża wartość wskaźnika płynięcia oraz wpływa na zwiększenie temperatury krystalizacji i topnienia. Dodatek ok. 20% mas. szungitu poprawia stabilność termiczną w kompozycie, zwiększanie zawartości szungitu powoduje zmniejszenie ubytku masy w temperaturze 700°C. Stwierdzono istotny spadek rezystywności skrośnej i powierzchniowej, co pogarsza własności elektroizolacyjne kompozytów, ale jednocześnie zaobserwowano znaczną poprawę własności antyelektrostatycznych – zmniejszona rezystywność powierzchniowa ułatwia odprowadzenie ładunków elektrycznych na warstwie wierzchniej kompozytu. Kompozyty z szungitem mają charakter hydrofobowy [11, 17, 22, 23, 60, 72, 73].

Prowadzono także badania nad czystym węglem kamiennym o różnym stopniu uwęglenia, dodatek tego napelniacza do poliamidu wpłynął na wzrost lepkości. Polietylen z napelniaczem węglowym nie wykazuje istotnych zmian na wytrzymałość na rozciąganie, zmniejsza jednak odkształcalność i udarność oraz powoduje wzrost twardości i zmniejsza oporność elektryczną kompozytów. Dodatkowo wprowadzenie napelniacza węglowego ok. 7% mas. do tworzyw termoplastycznych hamuje rozszerzenie strugi. Zaobserwowano również wzrost odporności na ścieranie odlewanych kompozytów gradientowych polimerowych na osnowie z żywicy epoksydowej z dodatkiem sproszkowanego węgla ortokoksowego i pyłu antracytowego. Przy zawartościach mniejszych niż 26% mas. próbki z węglem ortokoksowym wykazują lepszą odporność na ścieranie, przy wyższych wartościach napelniacza

powyżej 26% mas. kompozyty z antracytem charakteryzują się lepszą odpornością na ścieranie, stwierdzono także wzrost twardości kompozytów. Wprowadzenie antracytu do kompozytu epoksydowo-węglowego wpłynęło na poprawę własności termomechanicznych. Pyły węglowe dodane do duroplastów poprawiają ich ciepłoodporność (napelniaz w postaci proszku węgla brunatnego) [6, 8, 12, 74-77].

## LITERATURA

1. Klepka T., „Praca zbiorowa pod red. Klepki T.”, *Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo*, część 1, Politechnika Lubelska, Lublin, 2014, 26-28
2. Olejnik M., *Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu-otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie*, Techniczne Wyroby Włókiennicze, Łódź, 2008, 67-74
3. Janik J., *Właściwości i struktura kompozytów polipropylen/krzemian warstwowy*, Kompozyty (Composite), 2004, 4/10, 2005-2011
4. Sionkowski G., Kaczmarek H., *Polimery z nanocząstkami srebra-wybrane układy-otrzymywanie, właściwości, zastosowanie*, Polimery, 2010, 55, 7-8, 545-551
5. Boczkowska A., Grześniński G., *Kompozyty i techniki ich wytwarzania*, OWPW, Warszawa, 2016, 50-56
6. Stabik J., Rojek M., Suchoń Ł., Chomiak M., *Badania właściwości reologicznych poliamidu napelnionego węglem kamiennym*, Przetwórstwo Tworzyw, 2011, 6, 521-524
7. Żuchowska D., *Polimery konstrukcyjne*, WNT, Warszawa, 2000.
8. Szczepanik M., Stabik J., *Przegląd polimerowych materiałów kompozytowych z napelniaczem węglowym*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2008
9. Boczkowska A., Kapuściński J., Lindermann Z., *Kompozyty*, OWPW, Warszawa, 2003
10. Stabik J., Chomiak M., Suchoń Ł., Dybowska A., Mrowiec K., *Chosen manufactured methods of polymeric graded materials with electrical and magnetic properties gradation*, Archives of Materials Science and Engineering, 2012, 54, 2, 218-226
11. Żenkiewicz M. i inni, *Wybrane właściwości kompozytów polipropylenu z szungitem*, Polimery, 2010, 55, 2, 119-126
12. Chomiak M., Stabik J., *Wpływ cząstek węgla kamiennego na twardość i ścieralność polimerowych materiałów gradientowych*, Przetwórstwo Tworzyw, 2013, 6, 582-591
13. Majchrzak Z., Lipczyński J., *Otrzymywanie i charakterystyka kompozytów polipropylenowych*, Polimery, 2007, 52, 3, 190-194



14. Gnatowski A., *Wpływ rodzaju napelniacza na właściwości wybranych mieszanin polimerowych*, Kompozyty, 2005, 2, 63-67
15. Stabik J., *Wybrane zagadnienia z reologii uplastycznionych polimerów napelnionych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2004
16. Kurzydłowski K. J., Boczkowska A., Schmidt J., i inni, *Monitorowanie uszkodzeń w kompozytach metodami nieniszczącymi*, Polimery, 2005, 50, 4, 255-261
17. Yui H., Wu G., Sano H., i inni, *Morphology and electrical conductivity of injection-molded polypropylene/carbon black composites with addition of high-density polyethylene*, Polymer, 47, 3599-3608
18. Jurkowska B., *Sporządzanie kompozycji polimerowych. Elementy teorii i praktyki*, WNT, Warszawa, 1995
19. Sterzyński T., Śledź I., *Jednopolimerowe kompozyty polipropylenowe-wytwarzanie, struktura, właściwości*, Polimery, 2007, 52, 6, 443-452
20. Van Krevelen D. W., *Coal-topology, physics, chemistry constitution*, 3<sup>rd</sup> ed., Elsevier, Amsterdam, London, NY, Tokyo, 1993
21. Wasilewski P., *Budowa i własności węgla kamiennego*, Dział Wydawniczy Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1973
22. Mayer P., Kaczmar J. W., *Właściwości i zastosowania włókien węglowych i szklanych*, Tworzywa sztuczne i Chemia, 2008, 6, 52-56
23. Fejdyś M., Landwajt M., *Włókna techniczne wzmacniające materiały kompozytowe*, Techniczne Wyroby Włókiennicze, 2010, 12-22
24. Barton J. i inni, *Kompozyty, biokompozyty i nanokompozyty polimerowe. Otrzymywanie skład, właściwości i kierunek zastosowań*, Chemik, 2014, 68, 4, 280-287
25. Olejnik M., *Nanokompozyty polimerowe – rola nanonododatków*, Techniczne Wyroby Włókiennicze, 2008, 25-31
26. Chłopek J., *Kompozyty w medycynie*, Kompozyty (Composites), 2001, 1,1, 50-54
27. Kwiatkowska M. i inni, *Otrzymywanie i charakterystyka nanokompozytów polimerowych PBT/nanorurki węglowe*, Kompozyty (Composite), 2005, 5, 2, 99-104
28. Valentini L., Biagotti J., Kenny J.M., Santuci K., *Morphological characterization of single-walled carbon nanotubes-PP composites*, Composites Science and Technology, 2003, 63, 1149-1153
29. Sandler J. K. W. i inni, *A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibers*, Polymer, 2004, 45, 2001-2004
30. Lozano K., Barrera E. V., *Nanofiber-reinforced thermoplastic composites I. Thermoanalytical and mechanical analyses*, Journal of Applied Polymer Science, 2000, 79, 1, 125-130
31. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C., *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*, Progress in Polymer Science, 2010, 35, 357-401
32. Królikowski W., Rosłaniec Z., *Nanokompozyty polimerowe*, Kompozyty (Composites), 2004, 4, 9, 3-16
33. Kacperski M., *Nanokompozyty polimerowe*, Kompozyty (Composites), 2003, 3, 7, 225-232
34. Ochelski S., Gotowicki P., *Porównanie zdolności pochłaniania energii kompozytów winyloestrowych z epoksydowymi*, Biuletyn WAT, LVII, 2, 2008, 7-14
35. Nazarpour-Farrad H., i inni, *Reinforcement of epoxy resin/carbon fiber composites by carboxylated carbon nanotubes: a dynamic mechanical study*, Polimery, 2018, 63, 4, 253-263
36. Shashok Z. S., i inni, *Properties of elastomeric compositions with sonicated superfine carbon additives*, Polimery, 2017, 62, 10, 728-733
37. Oliwa R., i inni, *Mechanical strength of epoxy/organoclay/carbon fiber hybrid composites*, Polimery, 2017, 62, 9, 658-665
38. Soliman E., Kandil U., Taha M. R., *Improved strength and toughness of carbon woven fabric composites with functionalized MWCNTs*, Materials, 2014, 7, 4640-4657
39. Abast F. O., Aabass R. U., *Thermo-mechanical behavior of epoxy composite reinforced by carbon and Kevlar fiber*, MATEC web of Conferences, 2018, 225, 1-8
40. Lopez-Barroso J., i inni, *Multidimensional nanocomposites of epoxy reinforced with 1D and 2D carbon nanostructures for improve rfracture resistance*, Polymers, 2018, 10, 1-19
41. Manek E., i inni, *Thermal sensitivity of carbon nanotube and graphene oxide containing responsive hydrogels*, eXPRESS Polymer Letters, 2016, 10, 8, 710-720
42. Kuciel S., Kufel A., *Novel hybrid composites based on polypropylene with basalt/carbon fiber*, Polimery, 2018, 63, 5, 387-390
43. Paszkiewicz S., i inni, *Improvement of barrier properties of glycol modified poly(ethylene terephthalate) based nanocomposites containing graphene derivatives forms*, Polimery, 2017, 62, 11-12, 868-874
44. Ma P-Ch., i inni, *Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black*, Applied Materials and Interfaces, 2009, 1, 5, 1090-1096
45. Valentino O., i inni, *Influence of the polymer structure and nanotube concentration on the conductivity and rheological properties of polyethylene/CNT composites*, Physica E, 2008, 40, 2440-2445
46. Zhang W., Dehghani-Sani A.A., Blackburn R.S., *Carbon based conductive polymer composites*, Journal of Materials Science, 2007, 42, 3408-3418
47. Goulis P., i inni, *Effect of lignin and CNTs on the properties of melt-spun polymeric fibres*, MATEC Web of Conference, 2018, 188, 1-8
48. Kuciel S., Kuźnia P., Jakubowska P., *Properties of composites based on polyamide 10.10 reinforced with carbon fibres*, Polimery, 2016, 61, 2, 106-112

49. Pelech I., i inni, *Thermal and mechanical properties of polyamide 12/modified carbon nanotubes composites prepared via the in situ ring-opening polymerization*, *Polimery*, 2017, 62,2, 101-108
50. Zapór L., *Zagrożenia nanomateriałami w przemyśle tworzyw sztucznych. Zalecenia do oceny i ograniczania ryzyka zawodowego*, CIOPPIB, Warszawa, 2013
51. Frąckowiak S., Kozłowski M., *Polimerowe kompozyty elektroprzewodzące jako materiał o potencjale sensorycznym*, *Polimery*, 2010, 55, 5, 390-398
52. Sichel E. K., *Carbon black-polymer composites*, M. Dekker, New York, 1989
53. Koszkuł J., *Wybrane właściwości fizyczne i struktura kompozytów polipropylenu z sadzą*, II Konferencja NT, *Polimery i kompozyty konstrukcyjne*, Ustroń, 1996, 27-32
54. Beaucage G., i inni, *Morphology of polyethylene-carbon black composites*, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1999, 37, 1105-1119
55. Mather P. J., Thomas K. M., *Carbon black/high density polyethylene conducting composite materials, Part I*, *Journal of Materials Science*, 1997, 32, 401-407
56. Brostow W., i inni, *Effects of carbon black on tribology of blends of poly(vinylidene fluoride) with irradiated and non-irradiated ultrahigh molecular weight polyethylene*, *Polymer*, 2005, 46, 5058-5064
57. Flandin L., Hiltner A., Baer E., *Interrelationships between electrical and mechanical properties of a carbon black-filled ethylene-octene elastomer*, *Polymer*, 2001, 42, 827-838
58. Stoyanov H., i inni, *Dielectric properties and electric breakdown strength of a supercolative composite of carbon black in thermoplastic copolymer*, *Applied Physics Letters*, 2009, 94, 232905-1-232905-3
59. Mather P. J., Thomas K. M., *Carbon black/high density polyethylene conducting composite materials, Part II*, *Journal of Materials Science*, 1997, 32, 1711-1715
60. Ajayan P. M., Schradler L. S., Braun P. V., *Nanocomposites science and technology*, Wiley-VCH, Verlag, Weinheim, 2003
61. Królikowski W., *Polimerowe materiały specjalne*, Wyd. Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin, 1998
62. Dobrzański L.A., *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*. WNT, Gliwice-Warszawa, 2002
63. Kalatizidou K., Fukushima H., Drzal L. T., *Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets*, *Carbon*, 2007, 45, 1446-1452
64. Żenkiewicz M., i inni, *Selected electrical and thermal properties of polylactide/graphite composites*, *Polimery*, 2011, 56, 6, 489-493
65. Jeziórska R., Klepka T., Pauksza D., *Polycarbonate/maleic anhydride grafted polyethylene/graphite composites*, *Polimery*, 2007, 52, 4, 294-298
66. Żenkiewicz M., Richert J., *Processing and mechanical properties of poly(-caprolactone)/graphite composites*, *Polimery*, 2013, 58, 3, 224-227
67. Siepracka B., Szumniak J., Stawarz S., *Modyfikacje dyspersja teflonową kompozytów z różną osnową*, *Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej. Konferencje*, Wrocław, 2003, 25, 689-693
68. Kędziński M., i inni, *Graphite oxide as an intumescent flame retardant for polystyrene*, *Polimery*, 2012, 57, 5, 347-353
69. Sałacińska A., *Analiza wpływu grafenu na właściwości kompozytów węglowo-epoksydowych*, *Prace Instytutu Lotnictwa*, Warszawa, 2016, 3, 244, 135-144
70. Gao Y., *Graphene and polymer composites for supercapacitor applications: a review*, *Geo Nannoscale Research Letters*, 2017, 12:387, 1-17
71. Cai D., Song M., *Recent advance in functionalized graphene/polymer nanocomposites*, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20, 7906-7915
72. Bieliński D. M., Dobrowolski O. Ślusarski L., *Dyspersja napełniacza matrycy w kauczuku. Cz. II. Metody ocena stopnia dyspersji*, *Polimery*, 2007, 52,9, 640-647
73. Steller R., Iwko J., *Modelowanie procesu uplastyczniania tworzyw polimerowych podczas wtryskiwania. Cz. I. Założenie modelu i transport paliwa stałego*, *Polimery*, 2008, 53, 11-12, 834-840
74. Kurzeja L., Hennek K., Rojek M., Stabik J., *Badanie ciepłoodporności kompozycji epoksydowo-węglowych*, *Materiały konferencyjne NT, Polimery i kompozyty konstrukcyjne*, Kozubnik, 1995, 213-217
75. Kumanek B., *Kompozyty polimerowe z napełniaczami antracytowymi o różnym stopniu uporządkowania struktury*, *Streszczenie rozprawy doktorskiej*, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN
76. Wei Z., i inni, *Comprehensive technical support for high-quality anthracite production: A case study in the Xinqiao Coal Mine, Yongxia Mining Area, China*, *Minerals*, 2015, 5,4, 919-935
77. Pusz S. i inni, *The influence of structural order of anthracite fillers on the curing behavior, morphology, and dynamic mechanical thermal properties of epoxy composites*, *Polymer Composites*, 2015, 336-347

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 03-10-2018

Data akceptacji publikacji do druku: 15-11-2018