

EWA KOWALSKA, ZBIGNIEW WIELGOSZ, MAGDALENA ŻUBROWSKA,
STANISŁAW PASYNKIEWICZ, MAŁGORZATA CHOROŚ

Instytut Chemii Przemysłowej
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Zastosowanie odpadowego fosfogipsu w kompozytach termoplastycznych i chemoutwardzalnych

APPLICATION OF WASTE PHOSPHOGYPSUM IN THERMOPLASTIC AND CHEMOSETTING COMPOSITES

Summary — Application of thermally treated phosphogypsum as a filler for thermoplastic polymers such as low density polyethylene, polypropylene, polyamide 6 and PVC as well as for chemically cured composites based on epoxy or polyester resins has been investigated. Phosphogypsum used was a by-product from phosphorous fertilizers' industry (Table 1), and was treated by method elaborated in Poland. Amounts of phosphogypsum were in the range of 10—50 wt. % in PE-LD, PP or PA 6, 97.5—205 phr in PVC (Table 2) and 30—50 wt. % in chemically cured composites (Table 3 and 4). Phosphogypsum as filler causes similar changes of mechanical properties as another mineral fillers. Filled thermoplastic composites were tested with the aim to substitute talc or chalk with treated phosphogypsum (Table 8, Figs. 3—6). Effect of silanes as compatibilizers for thermoplastic composites was investigated, too. Composites polypropylene/phosphogypsum were used for preparation of automotive fittings instead of polypropylene/talc ones (Fig. 10). PVC compositions with treated phosphogypsum were used for preparation of flooring (Fig. 11). Chemically cured composites with treated phosphogypsum were used for preparation of self-leveling flooring.

Key words: composites, treated phosphogypsum, mineral fillers, thermoplastic polymers, chemically cured resins, functional properties, silane compatibilizers.

Fosfogips, którego podstawowy składnik stanowi siarczan wapnia (por. tabela 1), jest odpadem z produkcji kwasu fosforowego, stosowanego głównie do masowej produkcji nawozów fosforowych. W toku wytwarzania 1 tony kwasu fosforowego z rudy apatytowej $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})]$ powstaje ok. 5 ton odpadowego fosfogipsu. Rocznie w USA ilość tego odpadu wynosi 50 mln ton, w Maroku — 14 mln ton, w Holandii — ponad 4 mln ton, a w Polsce przekracza 1,5 mln ton [1]. Metodę uzdatniania fosfogipsu opracowano w Polsce [2—4].

Siarczan wapnia w postaci gipsu lub specjalnie obrabianego fosfogipsu może być stosowany jako napełniacz i modyfikator termoplastycznych kompozytów polimerowych. W zależności od ilości, a także obecności innych wprowadzonych dodatków, siarczan wapnia powoduje, podobnie jak napełniacze mineralne (np. talk), wzrost wytrzymałości, twardości, odporności na ścieranie, poprawia także odporność chemiczną, zmniejsza palność oraz redukuje skurcz prasowniczy uzyskiwanych kompozytów polimerowych; ponadto kompozyty z siarcza-

nem wapnia mają zdolność wytlumienia drgań [5—17]. Siarczan wapnia, także w mieszaninie z innymi napełniaczami mineralnymi, może być stosowany na chemoutwardzalne masy posadzkowe i powłokowe stanowiące kompozyty z żywic syntetycznych (głównie poliestrowych i epoksydowych) w układach z odpowiednimi utwardzaczami oraz przyspieszaczami utwardzania, a także odpowietrzaczami [4, 5, 18—23]. Posadzki takie charakteryzują się dużą odpornością mechaniczną, mogą być stosowane w postaci grubych lub cienkich powłok na powierzchniach bardzo mocno obciążonych mechanicznie. Są odporne chemicznie i mogą być stosowane np. w zakładach przemysłowych różnych branż.

W Instytucie Chemii Przemysłowej od 1995 r. zajmujemy się zastosowaniem uzdatnionego termicznie fosfogipsu [5, 24—30]. Celem niniejszej pracy było określenie wpływu wprowadzenia fosfogipsu (bez dodatków wiążących albo z kompatybilizatorem) do kompozytów z tworzyw termoplastycznych lub z chemoutwardzalnych żywic syntetycznych na właściwości mechaniczne

bądź inne właściwości odpowiednie do konkretnego zastosowania tych kompozytów, na ich strukturę i przetwarzalność oraz na możliwość wykorzystania do produkcji wyrobów przemysłowych i użytkowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Fosfogips

Do badań w charakterze podstawowego napełniacza użyto odpadowego fosfogipsu z Zakładów Chemicznych Police SA; jego skład zawiera tabela 1.

Tabela 1. Skład odpadowego i uzdatnionego fosfogipsu
Tabela 1. Compositions of waste and treated phoshogypsum

Składnik, % mas.	Fosfogips	
	nieuzdatniony	uzdatniony
CaSO ₄	74,8	90,0
Fosfor (liczony jako P ₂ O ₅)	1,6	1,05
Potas (liczony jako K ₂ O)	0,1	0,07
Sód (liczony jako Na ₂ O)	0,1	1,3
SiO ₂	1,1	0,95
Fe ₂ O ₃	0,2	0,25
F ₂	0,2	0,2
Magnez (liczony jako MgO)	0,06	0,04
Al ₂ O ₃	0,3	0,2
Substancje organiczne	0,04	—
Woda	ok. 22	ok. 5,7

Polimery termoplastyczne

— polietylen małej gęstości (PE-LD) — „Malen E” MGNX 23-D-002, PKN Orlen, Płock;

— polipropylen (PP) — „Malen P” F-401, PKN Orlen, Płock;

— poliamid 6 (PA 6) — „Tarnamid T-27”, Zakłady Azotowe w Tarnowie Mościcach SA;

— poli(chlorek winylu) — „PVC S-67”, Anwil SA, Włocławek.

Żywice chemoutwardzalne

— żywica poliestrowa „Polimal 105” produkcji Zakładów Chemicznych Organika-Sarzyna (utwardzacz

— naftenian kobaltu, przyspieszacz — nadtlenuk cykloheksanonu);

— żywica epoksydowa z odpowietrzaczem „Epidian 601” produkcji Zakładów Chemicznych Organika-Sarzyna (utwardzana trietylenotetraaminą) i „Epikote 232” produkcji Shell (utwardzana „Ancamine 2280”).

Dodatki sprzęgające

— 2-merkaptotoetylotrimetoksylan,

— N-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylan,

— 3-metakryloksypropylotrimetoksylan,

— 3-chloropropylotrimetoksylan.

Producentem wymienionych dodatków sprzęgających jest firma Witco.

Napełniacze porównawcze i pigmenty

— fiński talk M-30;

— niesprecyzowany talk dla przemysłu motoryzacyjnego;

— niesprecyzowany napełniacz mineralny „Minlon 73M” firmy DuPont;

— kreda aktywowana produkcji Zakładów Przetwórczych Surowców Chemicznych i Mineralnych Piotrowice;

— mączka kwarcowa — „Silbond 600 EST” produkcji Zelking/Melk, Austria;

— pigmenty (ceglany — czerwien żelazowa α -Fe₂O₃; zielony — zieleń chromowa Cr₂O₃) produkcji Zakładów Chemicznych Permedia SA, Lublin.

Otrzymywanie kompozytów

Fosfogipsem modyfikowano przedstawione uprzednio polimery termoplastyczne — PE-LD, PP, PA 6 i PVC. Fosfogips (bez dodatków wiążących lub w przypadku PP i PA 6 z zastosowaniem silanów jako kompatybilizujących dodatków sprzęgających stosowano w ilości od 20 do 50 % mas. Proces napełniania termoplastycznego polimeru prowadzono przy użyciu dwuślimakowej wytłaczarki „Berstorff ZE” 25x33 D ze ślimakami współbieżnymi. Wytłoczony produkt granulowano i uzyskane granulaty wtryskiwano na kształtki badawcze we wtryskarce „Arburg 420”. Kompozyty PVC (tabela 2) przygotowywano w postaci „dry blend” w mieszalniku

Tabela 2. Skład termoplastycznych kompozytów na podstawie PVC
Tabela 2. Compositions of PVC based thermoplastic composites

Składniki	Numer próbki i skład, % mas.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
„PVC S-67”	100	100	100	100	100	100	100	100
Ftalan dioktylowy — plastyfikator	38	38	38	38	38	45	50	50
Kreda	191,5	—	97,75	—	—	—	—	—
Fosfogips	—	191,5	95,75	205,5	167	191,6	191,6	191,6
„Ergoterm SMZ-K” — stabilizator magnezowo-cynkowy (kompozycja stearynianu magnezu z benzoesanem cynku)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	3	3	—
„Berostab E-292” — stabilizator (dwuzasadowy ftalan ołowiowy)	—	—	—	—	—	—	—	2,5
„Ergoplast ES” — epoksydowany olej sojowy	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	5	5	5

fluidalnym, a następnie walcowano. W celach porównawczych wykonano też kompozyty PE-LD, PP i PA6 z talkiem oraz PVC z kredą.

T a b e l a 3. Skład chemoutwardzalnej kompozycji na podstawie nienasyconej żywicy poliestrowej „Polimal 105”

T a b l e 3. Composition of chemically cured system based on unsaturated polyester resin Polimal 105

Składniki	Numer próbki i skład, % mas.		
	1	2	3
„Polimal 105”	48	53	56
Naftenian kobaltu	0,2	0,3	0,4
Nadtlenek cykloheksanonu	0,6	0,7	0,8
Ftalan dibutylowy	1,2	1,0	1,8
Fosfogips odpadowy uzdatniany	39,2	29,3	27,1
N-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylan	0,8	0,7	—
Winylotrioksylan	—	—	0,9
Kreda	—	15	—
Talk	10	—	—
Mączka kwarcowa	—	—	13

T a b e l a 4. Skład chemoutwardzalnej kompozycji na podstawie żywicy epoksydowej „Epidian 5” i „Epikote 232”

T a b l e 4. Composition of chemically cured system based on epoxy resins Epidian 5 and Epikote 232

Składniki	Numer próbki i skład, % mas.					
	4	5	6	7	8	9
„Epidian 5”	44	35	37	—	—	—
Trietylenotetraamina	4,4	3,5	3,7	—	—	—
„Epikote 232”	—	—	—	35,7	45,5	50,7
„Ancamine 2280” — utwardzacz	—	—	—	0,03	0,04	0,04
„BYK A-530” — odpowietrzacz	0,4	1,0	0,8	1,12	0,45	0,52
Pigment	1,3	0,9	0,8	0,85	1,06	1,3
Fosfogips odpadowy uzdatniany	28,2	34,1	38	12,0	51,6	45,5
N-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylan	—	—	1,2	1,0	—	1,02
3-Chloropropylotrimetoksylan	0,8	0,9	—	—	0,9	—
Kreda	10	—	—	—	—	—
Talk	—	—	8	—	—	—
Wodorotlenek glinu	10,4	14,6	8,1	35,7	0,45	0,52
Mączka kwarcowa	0,5	10	2,4	13,6	—	0,4

Kompozyty z żywic chemoutwardzalnych (tabela 3 i 4) otrzymywano mieszając składniki (porcjami do ok. 5 kg) przy użyciu trójwalcarki. Jednolitą masę wylewano na przygotowane podłoże (wylewki podłogowe), rozprowadzano i odpowietrzano.

Metodyka badań

Fosfogips

Za pomocą spektrofotometru AA ANALYST/300 firmy Perkin-Elmer określano zawartości podstawowych składników i metali ciężkich w fosfogipsie.

Metodą mikroskopową oceniano strukturę ziaren fosfogipsu; badania wykonano w aparacie „Hitachi S 3500N” na Wydziale Mechanicznym Politechniki Warszawskiej.

Metodą spektroskopii w podczerwieni IR (spektrometr FT-IR System 2000 firmy Perkin-Elmer) oceniano wpływ środka sprzegającego.

W Zakładzie Ochrony Radiologicznej i Radiobiologii Wojskowego Instytutu Higieny i Epidemiologii w Warszawie mierzono stężenia naturalnych pierwiastków promieniotwórczych (K-40, Ra-226, Th-228) w uzdatnionym fosfogipsie.

Materiały termoplastyczne

Do badań wytrzymałościowych właściwości mechanicznych zarówno polimerów termoplastycznych, jak i otrzymanych z nich kompozytów (zgodnie z normami — tabela 5), stosowano maszynę wytrzymałościową „Instron 4505”.

Udarność polimerów termoplastycznych oraz ich kompozytów oceniano (zgodnie z normą — tabela 5) za pomocą młota firmy Zwick.

Do pomiarów wskaźnika szybkości płynięcia tworzywa (MFR, zgodnie z normą — por. tabela 5) posłużył plastometr obciążnikowy IIRT produkcji rosyjskiej.

Termostabilność oceniano metodą DSC w aparacie „Perkin-Elmer TGA-7”.

T a b e l a 5. Metody badań polimerów termoplastycznych i kompozytów z tych tworzyw

T a b l e 5. Methods of testing of thermoplastic polymers and composites based on them

Właściwość	Jednostka	Symbol	Norma lub warunki
Moduł przy zginaniu	MPa	E_g	PN-EN ISO 178
Napężenie zginające	MPa	σ_{gf}	PN-EN ISO 178
Moduł przy rozciąganiu	MPa	E_r	PN-EN ISO 178
Napężenie zrywające	MPa	σ_r	PN-EN ISO 527
Wydłużenie przy zerwaniu	%	ϵ_r	PN-EN ISO 527
Granica plastyczności	MPa	σ_s	PN-EN ISO 527
Wydłużenie na granicy plastyczności	%	ϵ_s	PN-EN ISO 527
Udarność Charpy normalna	kJ/m ²	a_N	PN-91/C-89029
Udarność Charpy z karbem	kJ/m ²	a_k	PN-91/C-89029
Udarność Izoda	kJ/m ²	U	PN-EN ISO 180
Twardość Shore’a	MPa	HK	PN-EN ISO 868
Wgniot mierzony metodą krótkotrwałą	mm		czas = 10 min, $\phi_{stempla} = 11,3$ mm, obciążenie = 980 N
Ścieralność wg Tabera	g/1000 obr.		PN-92/C-89426
Masowy wskaźnik szybkości płynięcia	g/10 min	MFR	PN-93/C-89069
Wytrzymałość na ściskanie	MPa	R	PN-EN ISO 604:2004 (U)

Tabela 6. Wyniki analizy radiologicznej zawartości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych w uzdatnionym fosfogipsie
Table 6. Results of radiometric determination of natural radioactive elements' contents in treated phosphogypsum

Rodzaj pierwiastka promieniotwórczego z przedziału energetycznego	Zliczenia tła	Zliczenia wzorców			Zliczenia próbki	Stężenia pierwiastków Bq/kg
		K-40	Ra-226	Th-228		
K-40	18 423	228 987	229 130	86 487	26 482	24,5±22,92
Ra-226	5911	—	112 720	80 847	12 487	18,76±3,44
Th-228	2191	—	6741	37 177	4745	32,11±3,80

Metodą SEM scharakteryzowano strukturę kompozytów PP/fosfogips; do badań posłużył skaningowy mikroskop elektronowy BS 3001 firmy Tesla.

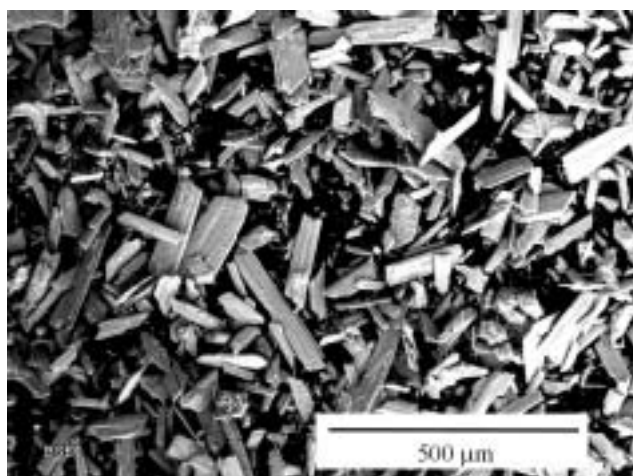
Materiały chemoutwardzalne

Oznaczano następujące właściwości: gęstość po wymieszaniu składników, rozlewność po 10 min i 24 h, sedymentację, czas życia (żywołność), nasiąkliwość wodą po 28 dobach oraz odporność na ścieranie. Zbadano także niektóre właściwości mechaniczne, mianowicie naprężenie zginające, naprężenie zrywające, twardość oraz wytrzymałość na ściskanie (por. tabela 5).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Fosfogips

Stwierdzono, że surowy fosfogips to w ok. 95 % dwuwodny siarczan wapnia ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) z dodatkiem innych soli, głównie fosforanów, i z niewielką ilością niezwiązanej chemicznie wody. Po wyprażeniu w temp. $>160^\circ\text{C}$ surowy fosfogips przyjmuje w blisko 95 % postać gipsu palonego ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), który nadaje się doskonale jako napełniacz mineralny do tworzyw sztucznych [3]. Rysunek 1 przedstawia uzyskaną metodą SEM strukturę ziaren uzdatnionego fosfogipsu.



Rys. 1. Fotografia mikroskopowa ziaren uzdatnionego termicznie fosfogipsu

Fig. 1. Microscopic image of the grains of thermally treated phosphogypsum

Napełniacz w kompozytach polimerowych musi spełniać szereg warunków w zależności od wyrobów użytkowych, w których znajduje zastosowanie. Na podstawie badań radiologicznych ustalono więc, że uzdatniony fosfogips spełnia wymogi w zakresie dopuszczalnych stężeń pierwiastków promieniotwórczych (tabela 6), zatem może być on stosowany jako napełniacz do tworzyw. Także według norm Polskiego Zakładu Higieny (PZH) uzdatniony fosfogips nadaje się jako napełniacz do tworzyw, ponieważ zawartość metali ciężkich (tabela 7) i promieniotwórczych nie przekracza wartości dopuszczalnych. Świadczą o tym dwa atesty PZH [31, 32] pozwalające na zastosowanie uzdatnionego fosfogipsu jako napełniacza w wylewkach podłogowych.

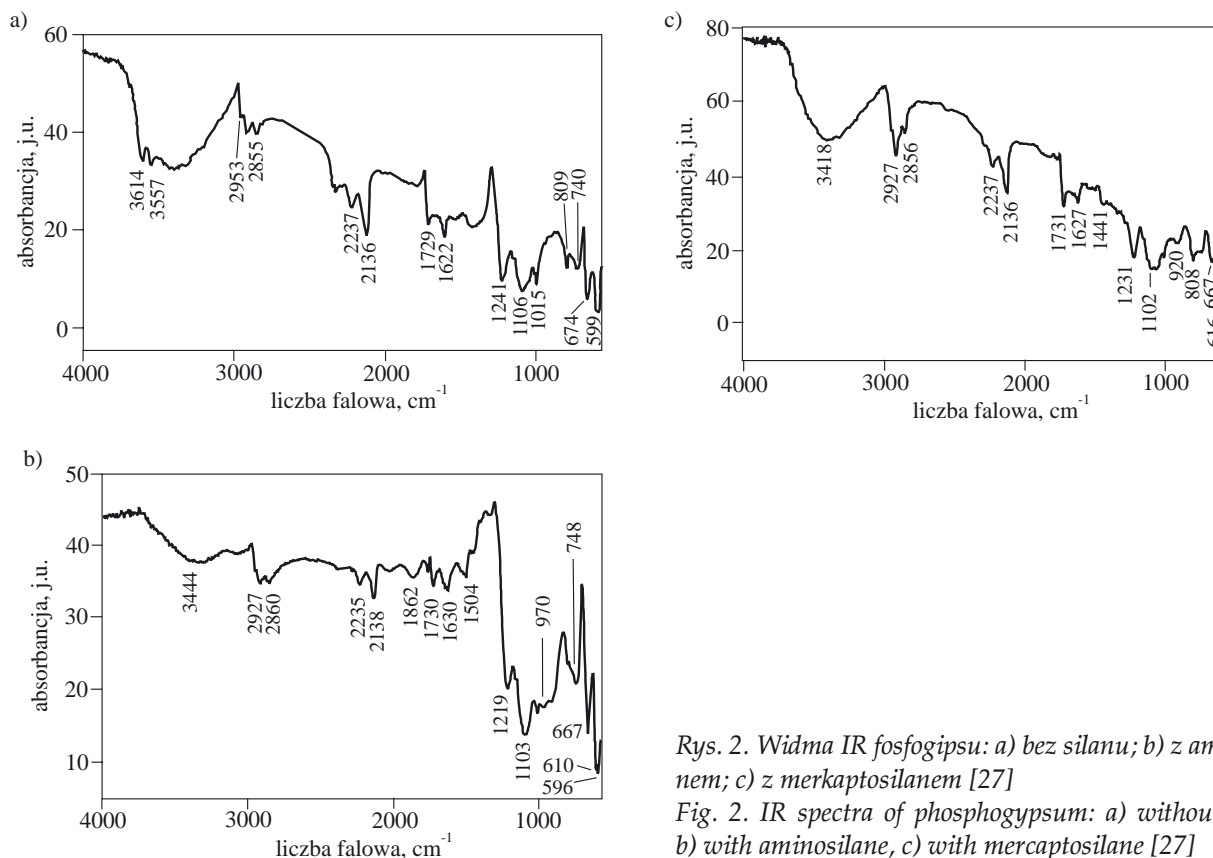
Tabela 7. Zawartość metali ciężkich w uzdatnionym fosfogipsie

Rodzaj metalu	Zawartość metalu, % (m/m)
Pb	0,005
Ba (w tym Ba rozpuszczalny)	0,037 (<0,01)
Sb	0,007
Cr	<0,002
Cd	0,0004
As	<0,0001
Hg	<0,0001
Zn	—
S	—

Widmo w podczerwieni (rys. 2a) wskazuje, że na powierzchni ziaren fosfogipsu istnieje pewna ilość wolnych grup hydroksylowych; świadczy o tym występowanie pików ok. 3614 i 3557 cm^{-1} , które przypisano wodzie krystalicznej w CaSO_4 [33]. Pozwala to na zastosowanie środków sprzęgających, zwiększających wzajemne oddziaływanie pomiędzy polimerami a fosfogipsem. W charakterze takich środków zastosowaliśmy *N*-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrietoksylan oraz 2-merkaptotrietylotrimetoksylan. Zanik w widmie IR (rys. 2b i 2c) wspomnianych pików przy 3614 i 3557 cm^{-1} świadczy o reakcji silanów z grupami OH.

Materiały termoplastyczne

Dodatek fosfogipsu do PE-LD powoduje znaczny wzrost modułu przy zginaniu i modułu sprężystości, naprężenia przy zginaniu oraz znaczne zmniejszenie



Rys. 2. Widma IR fosfogipsu: a) bez silanu; b) z aminosilanem; c) z merkaptosilanem [27]

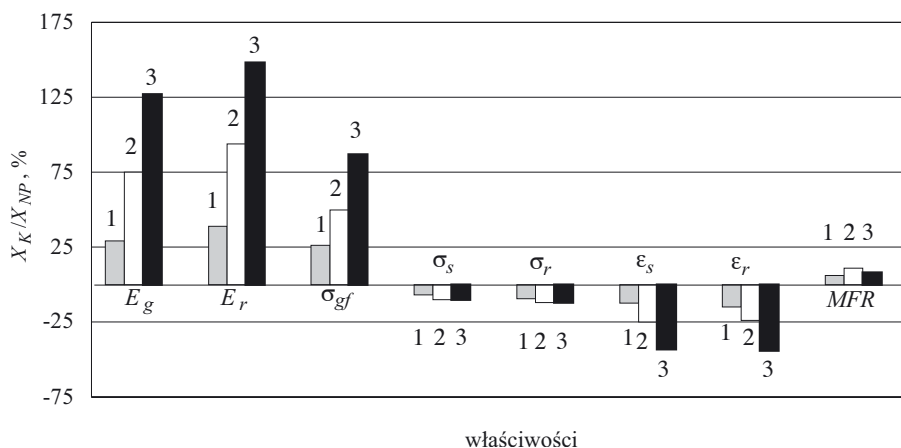
Fig. 2. IR spectra of phosphogypsum: a) without silane, b) with aminosilane, c) with mercaptosilane [27]

wydłużenia przy zerwaniu, a także wydłużenia na granicy plastyczności. Zmiany wartości granicy plastyczności, naprężenia zrywającego i masowego wskaźnika szybkości płynięcia są niewielkie (rys. 3).

Z rysunku 4 wynika, że podstawowe właściwości mechaniczne kompozytów na podstawie PP napełnianych fosfogipsem oraz dwoma rodzajami talku są w zasadzie zbliżone. W przypadku PP napełnionego fosfogipsem, ze względu na planowane próby na skalę pro-

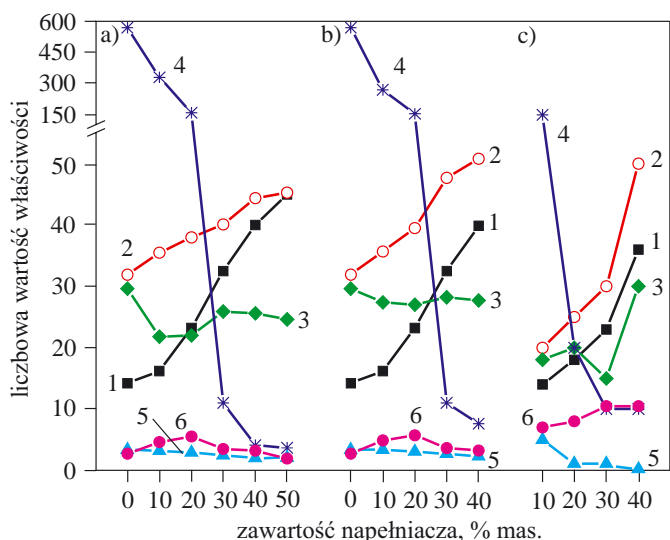
dukcyjną, przeprowadzono dodatkowo badania stabilności termicznej. Zaobserwowano, że ze wzrostem zawartości fosfogipsu stabilność termiczna PP ulega poprawie (rys. 5).

W odniesieniu do kompozytów PA 6 można stwierdzić, że napełnianie fosfogipsem prowadzi pod względem właściwości mechanicznych do wyników w zasadzie nie gorszych niż wprowadzanie napełniacza „Minlon 73M” bądź talku fińskiego (rys. 6).



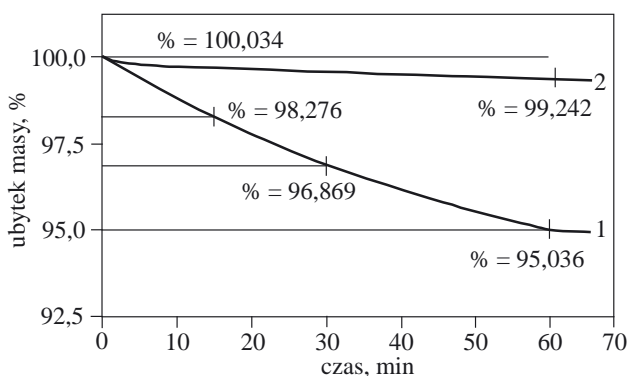
Rys. 3. Wpływ zawartości fosfogipsu na właściwości mechaniczne kompozytów (X_K) na podstawie PE-LD w odniesieniu do właściwości niemodyfikowanego polimeru (X_{NP}) — X_K/X_{NP} ; zawartość fosfogipsu w % mas.: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30; oznaczenia symboli jak w tabeli 5

Fig. 3. Effect of phosphogypsum content on mechanical properties of PE-LD based composites (X_K) in reference to the properties of unmodified polymer (X_{NP}) — X_K/X_{NP} . Phosphogypsum content (wt. %): 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30. Symbols denotations as in Table 5

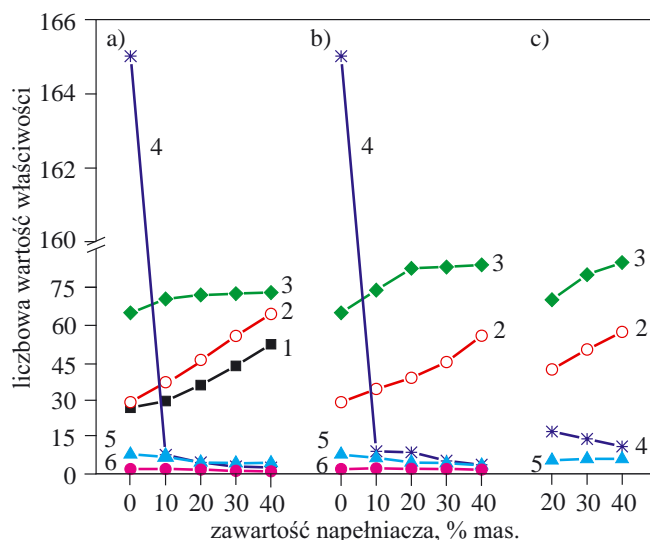


Rys. 4. Wpływ rodzaju i ilości napelniacza na właściwości kompozytów PP z fosfogipsem (a), talkiem fińskim (b) i talkiem dla przemysłu motoryzacyjnego (c); 1 — $E_g \cdot 1/100$, 2 — σ_{gr} , 3 — σ_r , 4 — ϵ_r , 5 — U , 6 — MFR (oznaczenia symboli por. tabela 5). Pionowe odcinki krzywych 4 po punkcie przegięcia wyznaczono na podstawie nieujętych już na rysunku pomiarów, w wyniku których uzyskano następujące wartości ϵ_r (% mas. dotyczą w każdym przypadku danego napelniacza): rys. 4a — 0 % mas. = 570 %, 10 % mas. = 330 %, 20 % mas. = 160 %; rys. 4b — 0 % mas. = 570 %, 10 % mas. = 270 %, 20 % mas. = 155 %; rys. 4c — 0 % mas. = 570 %, 10 % mas. = 150 %

Fig. 4. Effects of type and amounts of a filler on the properties of PP composites with phosphogypsum (a), Finnish talc (b) or talc for automotive industry (c): 1 — $E_g \cdot 1/100$, 2 — σ_{gr} , 3 — σ_r , 4 — ϵ_r , 5 — U , 6 — MFR (symbols denotations — see Table 5). Vertical segments of curves 4 after flex points were determined on the basis of measurements, non presented in the figure, which gave the following ϵ_r values: Fig. 4a — 0 wt. % = 570 %, 10 wt. % = 330 %, 20 wt. % = 160 %; Fig. 4b — 0 wt. % = 570 %, 10 wt. % = 270 %, 20 wt. % = 155 %; Fig. 4c — 0 wt. % = 570 %, 10 wt. % = 150 % (wt. % in each case concerns the given filler)



Rys. 5. Termogramy DSC kompozytów PP zawierających 20 % mas. (1) lub 40 % mas. (2) fosfogipsu
Fig. 5. DSC thermograms of PP composites containing either 20 wt. % (1) or 40 wt. % (2) of phosphogypsum



Rys. 6. Wpływ rodzaju i ilości napelniacza na właściwości kompozytów PA 6 z fosfogipsem (a), talkiem (b) i napelniaczem mineralnym „Minlon 73M” (c); oznaczenia krzywych jak na rys. 4, symbole patrz tabela 5 (wartość ϵ_r w przypadku kompozytu bez napelniacza wynosi 165 %)

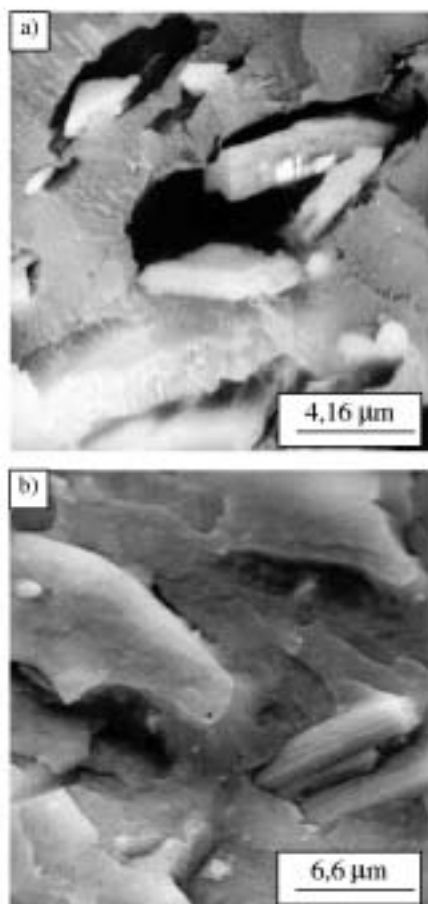
Fig. 6. Effects of type and amounts of a filler on the properties of PA 6 composites with phosphogypsum (a), talc (b) or mineral filler Minlon 73M (c). Curves denotations as in Fig. 4, symbols — see Table 5, ϵ_r value of composite without a filler is equal 165 %

Wspomniane już silany jako dodatki sprzęgające poprawiają związanie fosfogipsu z polimerem termoplastycznym, co zobrazowano na fotografiach SEM (rys. 7). Obserwuje się jednocześnie zmiany właściwości mechanicznych, co wynika z opisywanego wpływu silanów; następuje mianowicie zwiększenie naprężenia zginającego i modułu zginającego, czyli wzrost sztywności kompozytów z PP i PA 6 (rys. 8 i 9); ponadto kompozyty z PA 6 i fosfogipsu modyfikowanego silanami wykazują mniejszą udarność wg Izoda.

T a b e l a 8. Porównanie właściwości mechanicznych kompozytów PVC zawierających jako napelniacz fosfogips i kredę; składy kompozytów — por. tabela 2

T a b l e 8. Comparison of mechanical properties of PVC composites containing either phosphogypsum or chalk as a filler. Compositions of composites — see Table 2

Właściwości	Numer próbki i skład, % mas.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
σ_r , MPa	7,5	8,4	6,65	7,8	8,2	7,2	5,5	6,0
ϵ_r , %	140	28	123	12	83	90	87	60
Twardość Shore'a, D	54	65	59	66	61	53	50	54
Wgniot, mm	0,312	0,160	0,240	0,150	0,225	0,460	0,470	0,415
Ścieralność wg Tabera, g/1000 rpm	0,629	0,488	0,580	0,423	0,507	0,445	0,440	0,440
Stabilność termiczna, min	148	80	132	76	93	101	110	136



Rys. 7. Fotografie SEM kompozytów PP + 30 % mas. fosfogipsu: niezawierającego silanu (a) i z aminosilanem (b)
 Fig. 7. SEM images of PP composites containing 30 wt. % of phosphogypsum, without silane (a) or with aminosilane (b)

Zastosowaliśmy również fosfogips jako napełniacz plastyfikowanego PVC do otrzymywania wykładzin podłogowych. Na podstawie badań właściwości mechanicznych (tabela 8) stwierdzono, że zastąpienie kredy fosfogipsem, praktycznie biorąc, nie wpływa na właściwości kompozytów.

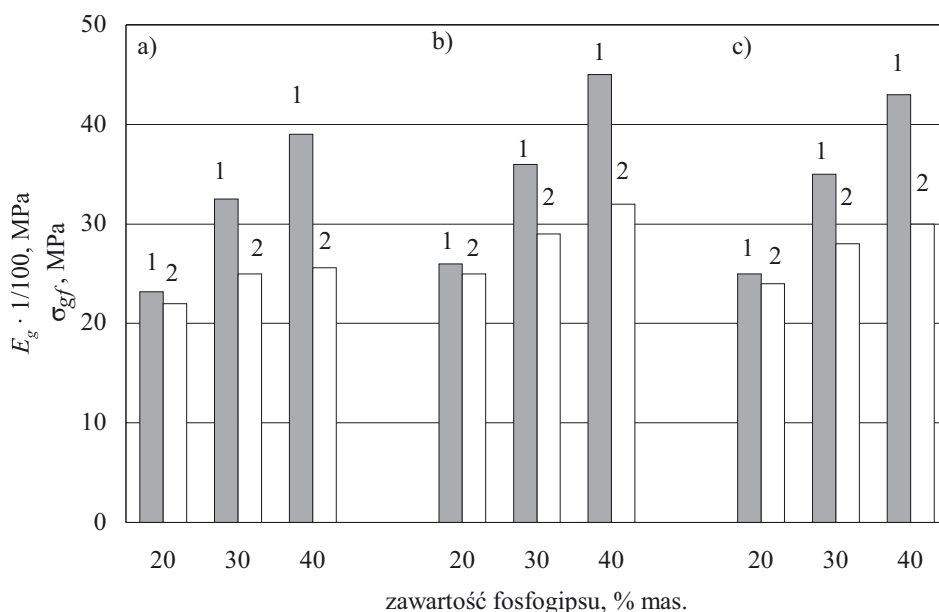
Przeprowadzono przemysłowe próby otrzymywania kompozytu PP z 20—45 % mas. fosfogipsu w PKN Orlen w Płocku, z którego to kompozytu następnie wytworzono części samochodowe metodą wtryskiwania w Zakładach Magneti Marelli w Sosnowcu (rys. 10).

Przemysłowe próby wykorzystania fosfogipsu jako napełniacza w wykładzinie podłogowej stanowiącej kompozyt PVC + fosfogips (próbki 3 i 8 z tabeli 8) zrealizowano z pozytywnym rezultatem w ZTSzt. GAMRAT w Jaśle (rys. 11).

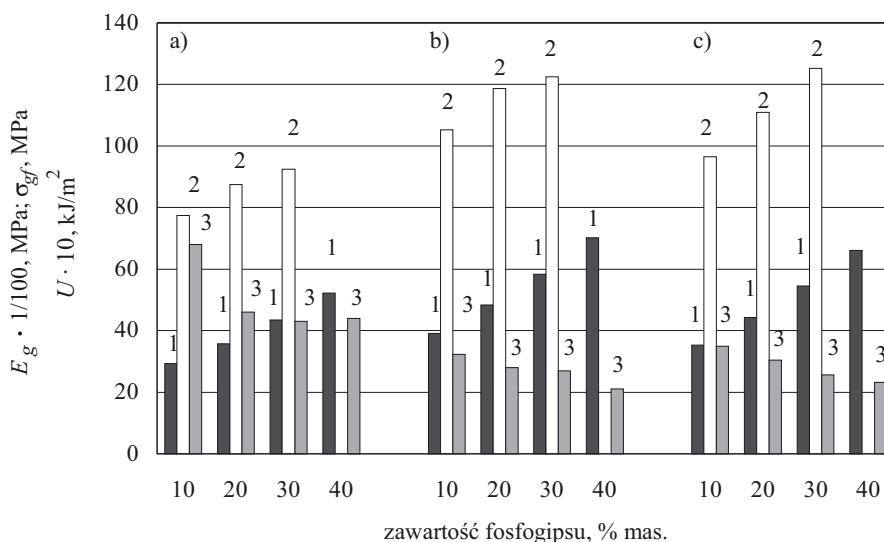
Kompozyty chemoutwardzalne

Wybrane kompozyty chemoutwardzalne otrzymywane zgodnie z naszym patentem [23] (kompozyt 3 z tabeli 3 i kompozyt 8 z tabeli 4) charakteryzują się następującymi właściwościami:

Rozlewność	6—20 cm
Sedymentacja	brak
Napężenie zginające	≥50 MPa
Wytrzymałość na ściskanie	≥60 MPa
Napężenie zrywające	≥20 MPa
Twardość	≥200 N/mm ²
Nasiąkliwość wodą po 24 dobach	≤0,5 %
Odporność na ścieranie (tarcza Boehmego)	≤0,1 cm

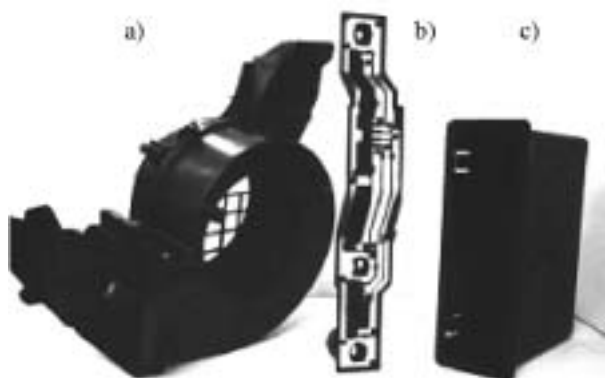


Rys. 8. Wpływ obecności i rodzaju silanu na właściwości kompozytów PP napełnionych fosfogipsem: bez silanu (a), zawierającego aminosilan (b) lub zawierającego merkaptosilan (c); 1 — E_g , 2 — σ_{gf} (symbole por. tabela 5)
 Fig. 8. Effects of presence and type of silane on the properties of PP composites filled with phosphogypsum: without silane (a), containing aminosilane (b) or mercaptosilane (c). 1 — E_g , 2 — σ_{gf} (for symbols see Table 5)



Rys. 9. Wpływ obecności i rodzaju silanu na właściwości kompozytów PA 6 napełnionych fosfogipsem: 1 — $E_g \cdot 1/100$, 2 — σ_{gf} , 3 — $U \cdot 10$ (symbole por. tabela 5)

Fig. 9. Effects of presence and type of silane on the properties of PA 6 composites filled with phosphogypsum: 1 — $E_g \cdot 1/100$, 2 — σ_{gf} , 3 — $U \cdot 10$ (for symbols see Table 5)



Rys. 10. Części samochodowe z kompozytów PP zawierających 20—45 % mas. fosfogipsu: a) obudowa wentylatora, b) pokrywa zespolonej lampy tylnej, c) obudowa schowka radia

Fig. 10. Automotive parts made of PP composites containing 20—45 wt. % of phosphogypsum: a) fan casing, b) cover of back light, c) radio locker casing

Właściwości te są konkurencyjne w stosunku do właściwości produktów (krajowych i zagranicznych) dostępnych na rynku polskim.

Omawiane kompozyty uzyskały atest PZH [31, 32] oraz aprobatę techniczną Instytutu Techniki Budowlanej [34].

PODSUMOWANIE

Proponowane zastosowania uzdatnionego fosfogipsu są korzystne ze względu na:

- ochronę środowiska (wykorzystanie poprodukcyjnych odpadów z przemysłu chemicznego);
- wyeliminowanie opłat za składowanie odpadów przez zakłady produkujące kwas fosforowy;



Rys. 11. Wykładzina podłogowa z kompozytu PVC + fosfogips
Fig. 11. Flooring made of PVC composite with phosphogypsum

— atrakcyjną niską cenę uzdatnionego fosfogipsu (uruchomienie jego ciągłej produkcji spowoduje, że cena ta będzie wynosić ok. 0,40 zł/kg, podczas gdy cena talku przekracza 2 zł/kg);

— lepsze właściwości użytkowe (twardość, odporność na wgniot, odporność na ścieranie) niż w przypadku stosowania kredy, co równoważy nieco wyższy koszt fosfogipsu niż kredy.

Uruchomienie produkcji kompozytów chemoutwardzalnych przyniesie również efekty społeczne (dodatkowe miejsca pracy), a także znacznie ograniczy import wylewek podłogowych i pozwoli na zastąpienie ich krajowymi, a to z kolei spowoduje obniżenie ceny wylewek o 0,50 zł/kg.

LITERATURA

1. Milewski J.: *Przem. Chem.* 1973, **52**, 789.
2. *Pat. pol.* 321 132 (1993).
3. *Pat. pol.* 172 616 (1993).

4. *Pat. pol.* 172 625 (1993).
5. Kowalska E.: „Badania modyfikacji tworzyw termoplastycznych odpadami poprodukcyjnymi i użytkowymi”, *Prace Naukowe, Chemia*, z. 72, WPW, Warszawa 2003, str. 14—16, 39—42, 84—103.
6. *Pat. pol.* 321 132 (1993).
7. *Pat. ZSRR* 1 535 869 (1990).
8. Maleres L., Janson A., Melnbarde S.: *Plast. Massy* 1989, 9, 59.
9. Fernando P. L.: *Polym. Eng. Sci.* 1989, 28, 806.
10. *Pat. RFN* 3 733 060 (1989).
11. *Pat. czeskosłowacki* 266 193 (1990).
12. *Pat. DDR* 291 087 (1991).
13. *Pat. europ.* 438 339 (1991).
14. *Pat. USA* 5 276 082 (1994).
15. *Pat. RFN* 3 909 806 (1990).
16. *Pat. USA* 3 873 492 (1975).
17. *Pat. jap.* 07 179 753 (1993).
18. *Pat. rumuński* 111 450 (1996).
19. *Pat. jap.* 11 050 034 (1997).
20. *Pat. pol.* 170 519 (1993).
21. *Pat. jap.* 04 363 317 (1992).
22. *Pat. chiński* 1 139 143 (1997).
23. *Pat. pol.* 350 701 (2001).
24. Kowalska E., Wielgosz Z., Kawińska B: *ICRI Annual Report* 1997, 25.
25. Kowalska E., Kawińska B.: *J. Reinf. Plast. Composites* 2002, 21, 1043.
26. Kowalska E., Wielgosz Z.: *J. Reinf. Plast. Composites* 2002, 21, 1013.
27. Kowalska E.: *Przem. Chem.* 2002, 81, 171.
28. Kowalska E., Wielgosz Z., Pełka J.: *Polym. Polym. Composites* 2002, 10, 83.
29. *Pat. pol.* 323 888 (1997).
30. *Pat. pol.* 321 612 (1997), patent dodatkowy do *pat. pol.* 177 682.
31. *Atest PZH* B-55/94.
32. *Atest PZH* HK/B/2193/01/2002.
33. Praca zbiorowa: „Encyklopedia Techniczna”, tom: „Chemia”, WNT, Warszawa 1972, str. 250.
34. *Aprobata Techniczna* ITB AT-15-5845/2003.

Otrzymano 5 I 2004 r.