

MECHANIKA

CZASOPISMO TECHNICZNE
TECHNICAL TRANSACTIONS
MECHANICS

WYDAWNICTWO
POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1-M/2009
ZESZYT 3
ROK 106
ISSUE 3
YEAR 106

JÓZEF GARBARCZYK, DOMINIK PAUKSZTA, SŁAWOMIR BORYSIAK*

KOMPOZYTY POLIMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH Z MATERIAŁAMI LIGNOCELULOZOWYMI

THE COMPOSITES OF THERMOPLASTIC POLYMERS WITH LIGNOCELLULOSIC MATERIALS

Streszczenie

W artykule przedstawiono przegląd badań kompozytów polimerów termoplastycznych z naturalnymi wypełniaczami lignocelulozowymi, które znajdują coraz szersze zastosowanie z powodu ich korzystnych właściwości oraz możliwości otrzymania ogólnie dostępnymi technikami przetwórczymi. Celem pracy było zbadanie właściwości mechanicznych, akustycznych, palności oraz odporności uzyskanych kompozytów na rozkład powodowany przez grzyby degradujące tkankę drzewną.

Słowa kluczowe: kompozyty polimerowe, wypełniacze lignocelulozowe, polipropylen

Abstract

This article is an overview of our study of the lignocellulosic-thermoplastic polymer composites. Various processing methods were used to obtain the composite materials. The goal of this work was to investigate following properties: mechanical, acoustic, flammable and mycological. Moreover, the supermolecular structure and morphology of composites were analysed. The properties of products confirm that composites based on thermoplastic polymers and lignocellulosic materials are useful for different applications, for example auto, furniture and building industry.

Keywords: polymer composites, lignocellulosic fillers, polypropylene

* Prof. dr hab. Józef Garbarczyk, dr inż. Dominik Pauksza, dr inż. Sławomir Borysiak, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska.

1. Wprowadzenie

Kompozyty polimerów termoplastycznych z naturalnymi napelniaaczami lignocelulozowymi znajdują coraz szersze zastosowanie z powodu ich korzystnych własności oraz możliwości otrzymania ogólnie dostępnymi technikami przetwórczymi [1, 2]. Wazn cech takich materiaw jest aspekt ekologiczny z powodu wykorzystania materiaw odnawialnych. Ponadto, te układy kompozytowe mają zdolno do częściowego lub całkowitego biorozkładu po okresie użytkowania [3].

Niniejsza praca stanowi przegląd badań nad kompozytami zawierającymi takie materiały lignocelulozowe jak: różne gatunki drewna i rzepaku, wwkna i paździerz lnu oraz konopi, a także miskant olbrzymi, maw pensylwansk oraz kenaf. Kompozyty izotaktycznego polipropylenu zawierające do 50% napelniaaczy otrzymywano technik wylacznia, prasowania oraz wtryskiwania.

Istotnym aspektem podczas wytwarzania kompozytów jest adhezja pomiędzy polimerową osnow i napelniaaczem, która w przypadku zastosowania poliolefin jest niska. Z tego powodu korzystne jest poddanie materiału lignocelulozowego chemicznej modyfikacji [4, 5]. W niniejszej pracy, dla celów porównawczych, przedstawiono wyniki badań z zastosowaniem zarówno natywnych jak i modyfikowanych napelniaaczy.

Celem pracy było scharakteryzowanie wybranych własności materiaw kompozytowych, takich jak: własności mechaniczne, akustyczne i palnościowe. Ponadto, analizowano odporno mykologiczną oraz struktur nadczasteczkow kompozytów.

2. Charakterystyka przeprowadzonych badań

2.1. Badania mechaniczne

Przeprowadzone badania mechaniczne wykazały, że modyfikacja chemiczna składników lignocelulozowych ma istotne znaczenie na zmiany cech wytrzymałościowych kompozytów. Stwierdzono również, że na wytrzymao materiaw znaczący wpływ ma rodzaj zastosowanego napelniaacza. Uzyskane wyniki potwierdzają moliwo zastosowania tych układów kompozytowych, przede wszystkim w przemysłach budowlanym i motoryzacyjnym.

2.2. Badania akustyczne

Badania współczynnika pochłaniania dwięku wyznaczono metod akustycznej fali stojącej w zakresie czestotliwoci od 1000 do 6500 Hz. Zaleno czestotliwociowa współczynnika pochłaniania dwięku dla czystego polipropylenu może być modyfikowana przez odpowiedni dobór napelniaacza lignocelulozowego. Przykładowo, napelniaacze uzyskane z rośliny konopi powodują znaczny wzrost absorpcji dwięku w zakresie czestotliwoci powyżej 3000 Hz. Współczynniki pochłaniania dwięku kompozytów z tymi napelniaaczami wzrasta do 25% i utrzymuje się na tym poziomie wraz ze wzrostem czestotliwoci. Natomiast dodanie napelniaaczy otrzymanych z lnu, słomy rzepakowej i drewna bukowego do matrycy polipropylenowej przyczynia się do bardziej rezonansowej charakterystyki pochłaniania dwięku z wyraźnym maksimum absorpcji w zakresie czestotliwoci od 3000 do

4000 Hz. Zaobserwowano zwiększenie absorpcji dźwięku powyżej 4000 Hz wraz ze wzrostem zawartości napełniacza lignocelulozowego. Wykonane badania potwierdzają możliwość zastosowania kompozytów zawierających materiały lignocelulozowe w budownictwie oraz przemyśle samochodowym z uwagi na korzystną właściwość pochłaniania dźwięku [6].

2.3. Badania palnościowe

Oprócz właściwości mechanicznych i akustycznych, dla zastosowań praktycznych istotna jest charakterystyka palnościowa materiałów kompozytowych. Badania palnościowe przeprowadzono z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego. Szczególnie ważnym parametrem określającym zachowanie się wyrobów jest szybkość wydzielania ciepła (HRR) w procesie palenia. Okazuje się, że w kompozytach zawierających co najmniej 30% materiałów lignocelulozowych, maksimum wydzielania ciepła spada nawet poniżej 50% w porównaniu do nienapełnionego polimeru. Cecha ta jest niezwykle istotna w trakcie przenoszenia ognia w jednego materiału na kolejny w warunkach pożarowych. Dla kompozytów o wysokiej zawartości napełniaczy naturalnych, charakterystyka spalania jest typowa dla materiałów lignocelulozowych. Jednocześnie, inne parametry palnościowe, takie jak: całkowite uwolnione ciepło (HOC) i szybkość ubytku masy (MLR) ulegają redukcji. Jednocześnie stwierdzono pogorszenie takich parametrów jak czas do zapalenia oraz wydzielanie dymów [7, 8].

2.4. Badania mykologiczne

Przeprowadzono badania odporności uzyskanych kompozytów na rozkład powodowany przez grzyby degradujące tkankę drzewną (*Coniophora puteana* i *Coriolus versicolor*). W celu oceny stopnia biorozkładu po upływie 16 tygodni wyznaczono ubytki masy próbek kompozytów oraz zbadano ich wytrzymałość na rozciąganie. Stwierdzono, że ubytki masy wszystkich badanych kompozytów wynosiły poniżej 1,8%. Ponadto zauważono obniżenie wytrzymałości na rozciąganie o około 20% w przypadku kompozytów z drewnem sosnowym, a niewielkie zmiany (do 5%) w przypadku kompozytów z drewnem dębowym. Badania dowiodły, że możliwa jest biodegradacja drewna w matrycy polipropylenowej, pod warunkiem zapewnienia dostępu strzępek grzybni do materiału lignocelulozowego w kompozycie [9].

2.5. Badania struktury nadcząsteczkowej

Badania strukturalne kompozytów przeprowadzono z wykorzystaniem technik szerokokątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich (WAXS) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Stwierdzono, że poprzez wybór warunków otrzymywania oraz przetwarzania materiałów kompozytowych można wpłynąć na powstanie właściwej formy polimorficznej polipropylenu. Obecność sił ścinających podczas procesów wytłaczania i wtryskiwania determinuje powstanie formy heksagonalnej β -iPP, oprócz formy jednoskośnej α . Jednakże, zawartość obu polimorficznych form jest ściśle związana z temperaturą przetworstwa oraz z szybkością chłodzenia. Otrzymywanie kompozytów metodą prasowania jest odpowiedzialne za krystalizację polipropylenu wyłącznie w formie α [10]. Interesującym jest, że istnieje możliwość otrzymania kompozytów wzmocnionego naturalnymi włóknami ze

zróżnicowaną zawartością fazy β o większej elastyczności poprzez zastosowanie i sterowanie zakresem ścinania stopu polimerowego w ściśle zdefiniowanej temperaturze przez włókna lignocelulozowe [11].

Ponadto, badania kalorymetryczne wykazały, że zastosowana modyfikacja chemiczna materiałów lignocelulozowych ma istotny wpływ na zachodzące parametry kinetyczne przemian fazowych w matrycy polipropylenowej [12]. Kompozyty zawierające napelniacze modyfikowane cechują się spowolnieniem procesów nukleacji i krystalizacji, co może mieć znaczenie w ekonomii procesów przetwórczych.

2.6. Badania morfologii

Ważnym aspektem w kontekście zrozumienia relacji: modyfikacja chemiczna napelnia-cza-właściwości mechaniczne, konieczne jest poznanie zjawisk na granicy faz. Badania międzyfazowe przeprowadzono z zastosowaniem mikroskopii interferencyjno-polaryzacyjnej z wykorzystaniem przystawki grzewczej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej.

Analizowano procesy nukleacji i krystalizacji izotaktycznego polipropylenu w obecności różnych napelnia-czy lignocelulozowych, ze szczególnym uwzględnieniem zjawiska transkrystalizacji. Okazało się, że największą efektywnością kształtowania takich struktur cechowały się kompozyty z napelnia-czem niemodyfikowanym. Zastosowanie badań SEM potwierdziło znaczący wpływ modyfikacji chemicznej napelnia-czy na polepszenie adhezji, co objawiało się ścisłym przyleganiem składników lignocelulozowym do matrycy polipropylenowej.

3. Podsumowanie

Wyniki badań różnych właściwości kompozytów izotaktycznego polipropylenu z materiałami lignocelulozowymi potwierdzają możliwość szerokiego wykorzystania w przemyśle. Dzięki zastosowaniu różnych technik przetwórczych, materiałów lignocelulozowych w różnej postaci (włókna, trociny, paździerze i proszki) oraz różnorodnym modyfikacjom chemicznym powstaje szansa na sterowanie właściwościami materiałów kompozytowych pod kątem konkretnego zastosowania praktycznego.

Materiały kompozytowe cechują się wysokimi wartościami wytrzymałości mechanicznej oraz wysoką dzwinkochłonnością w wybranym zakresie częstotliwości. Podkreślić należy, że materiały te, pomimo braku antypirenow, charakteryzują się korzystnymi właściwościami palnościowymi. Atutem jest możliwość wykorzystania jako napelnia-czy odpadów materiałów lignocelulozowych, które wykazują zdolności biodegradacyjne.

Znaczące jest znalezienie ścisłej korelacji pomiędzy parametrami przetwórczymi a otrzymaną strukturą kompozytu, która determinuje właściwości użytkowe wyrobów.

Niniejsza praca była finansowana w części z grantu 32/171/09 DS.

Literatura

- [1] Bledzki A.K., Letman M., Viksnec A., Rence L., *Composites Part A*, vol. 36, 789, (2005).
- [2] Stark M.M., Rowlands R.E., *Wood Fiber Sci.*, vol. 35, 167, (2003).
- [3] Paukšta D., Szostak M., Górniaczyk M., Borysiak S., *Recykling i odzysk materiałów polimerowych*, praca zbiorowa pod redakcją A.K. Błędzkiego i Z. Tartakowskiego, Wyd. Politechniki Szczecińskiej, 237-239, (2008).
- [4] Hill C.A.S., *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*, C.V. Stevens, Eds., Wiley, Chapter 3 and 4, 45-98, (2006).
- [5] Rowell R.M., *Encyclopedia of Forest Sciences*; J. Burley, J. Evans, J. Youngquist, Eds., Elsevier Academic Press: The Boulevard, Lanford Lane Kidlington, Oxford, 1269-1274, (2004).
- [6] Markiewicz E., Borysiak S., Paukšta D., *Polimery*, vol. 54, 6, 430-435, (2009).
- [7] Helwig M., Paukšta D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 354, 373-380, (2000).
- [8] Borysiak S., Paukšta D., Helwig M., *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, 3339 – 3343, (2006).
- [9] Cofta G., Borysiak S., Doczekalska B., Garbarczyk J., *Polimery*, vol. 51, 276-279, (2006).
- [10] Borysiak S., Garbarczyk J., Paukšta D., *Płyta kompozytowa i sposób wytwarzania płyty kompozytowej*, zgłoszenie patentowe nr P 380224, (2006).
- [11] Borysiak S., Garbarczyk J., Paukšta D., *Sposób otrzymywania wyrobów formowanych z kompozytu izotaktycznego polipropylenu z włóknami*, patent RP, nr P. 348342, (2007).
- [12] Borysiak S., *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 88, no 2, 455-462, (2007).