

STANISŁAW KUCIEL^{1*)}, ANETA LIBER-KNEĆ^{1*)}, STANISŁAW ZAJCHOWSKI²⁾

Kompozyty z włóknami naturalnymi na osnowie recyklatu polipropylenu

Streszczenie — Metodą wtryskiwania wytworzono próbki kompozytów na osnowie oryginalnego polipropylenu bądź jego recyklatu, napełniane włóknami juty, sizalu, konopi lub kotoniny lnia-nej. Oceniono wpływ dodatku trzech różnych kompatybilizatorów oraz procesu alkalizacji włókien na charakterystykę uzyskanych materiałów. Zbadano podstawowe właściwości wytrzymałościowe i przetwórcze oraz oznaczano chłonność wody oraz wpływ na nie zmiennych długotrwałych obciążeń. Przedstawiono możliwość zastosowania takich kompozytów.

Słowa kluczowe: kompozyty, włókna naturalne, recyklaty, polipropylen, kompatybilizatory.

COMPOSITES BASED ON POLYPROPYLENE RECYCLATES AND NATURAL FIBERS

Summary — The processing by reactive extrusion method of composites based on virgin polypropylene and its recycles filled with fibers of jute, sisal, hemp or cottonized flax has been presented (Tables 1 and 2). The influence of the addition of three different compatibilizers and fiber alkalization on the properties of the obtained materials was evaluated. The basic mechanical and process properties (Tables 3, 4, Figs. 2–13) as well as water absorption (Fig. 1) were determined and the influence of cyclic loading on them estimated. The potentials and applicability of these composites were also presented.

Keywords: composites, natural fibers, recycles, polypropylene, compatibilizers.

Kompozyty polimerowe na osnowie poliolefin bądź poli(chlorku winylu), napełniane roślinnymi włóknami naturalnymi lub mączką drzew iglastych, znane i wykorzystywane od lat, zwłaszcza w Stanach Zjednoczonych i Japonii, obecnie znalazły się w centrum uwagi. Dzieje się tak wskutek rozwoju technologii przetwórstwa, nowych możliwości kompatybilizacji, a przede wszystkim ze względu na zwiększone zainteresowanie materiałami odnawialnymi i rosnącym udziałem recyklingu energetycznego w gospodarce odpadami komunalnymi. Wytwarzanie kompozytów na osnowie termoplastycznych polimerów z włóknami roślinnymi wiąże się z koniecznością uwzględnienia wielu czynników, m.in. długości, rodzaju i budowy włókna, zawartości ligniny, a przede wszystkim wzajemnej adhezji włókna i polimeru, decydującej o finalnych właściwościach mechanicznych produktu. Zastosowanie odpowiedniego środka proadhezyjnego pozwala na łączenie hydrofilowego włókna drewnianego z hydrofobową matrycą. Skuteczna w tym przypadku jest modyfikacja chemiczna włókien (acetylo-

wanie, alkalizacja, estryfikacja, środki proadhezyjne), jednak nie każda z metod jest opłacalna i ekologicznie uzasadniona. W wyniku takich modyfikacji poprawia się stabilność wymiarów, ogranicza chłonność wody, zwiększa adhezja oraz odporność na czynniki środowiskowe [1].

Większość publikowanych badań dotyczy kompozytów na osnowie oryginalnych polimerów. Ze względu na lepsze wykorzystanie odpadowych materiałów polimerowych i równoległy rozwój możliwości ich recyklingu materiałowego podejmuje się badania nad kompozytami z osnową z recyklatów poliolefin, głównie z polipropylenu. Ocenie poddano już możliwości zastosowania recyklatu polipropylenu do produkcji kompozytów z 30-proc. udziałem włókien kenafu lub z łuskami ryżu. Kompozyty z kenafem okazały się lepsze, osiągając wytrzymałość na rozciąganie na poziomie 50 MPa, oraz temperaturę degradacji ok. 343 °C [2].

W kompozytach z mączką drzewną na osnowie recyklatu polipropylenu badano wpływ różnych kompatybilizatorów na właściwości mechaniczne materiału i jego chłonność wody. Dodatek kompatybilizatora powodował ograniczenie chłonności wody o 30–50 % oraz wzrost o 4–26 % wytrzymałości na rozciąganie [3]. Zależność podstawowych właściwości mechanicznych kompozytów polipropylenu z mączką drzewną od dodatku PP szczepionego bezwodnikiem kwasu maleinowego (MAH-PP) oraz krotności wyłaczania przedstawiono w [4].

¹⁾ Politechnika Krakowska, Katedra Mechaniki Doświadczalnej i Biomechaniki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków.

²⁾ Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Polimerów, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

*) Autor do korespondencji; e-mail: stask@mech.pk.edu.pl, aliber@pk.edu.pl

Kompozyty na osnowie recyklatu polipropylenu z włóknami naturalnymi, np. kenafem, abaką lub palmą olejową, o udziale 50 % mas. włókien modyfikowanych MAH-PP charakteryzują się właściwościami fizykomechanicznymi podobnymi do cech kompozytów na osnowie oryginalnego PP. Kompozyt napełniony włóknami kenafu na osnowie recyklatu PP wykazywał wytrzymałość na rozciąganie mniejszą o ok. 2 MPa oraz moduł sprężystości mniejszy o ok. 180 MPa niż kompozyt z oryginalnego PP, chłonność wody zaś była w obu przypadkach na tym samym poziomie [5]. Błędzki [6] oceniał wpływ sposobu łączenia składników i długości włókien na właściwości kompozytów na osnowie polipropylenu z włóknami manili. Za najlepszą metodę łączenia składników uznał mieszanie z wtryskiwaniem stwierdzając, iż właściwości mechaniczne przy rozciąganiu i przy zginaniu nieznacznie się pogarszają wraz ze wzrostem długości włókien, poprawiają się natomiast w istotnym stopniu w wyniku zastosowania kompatybilizatora. W obszernej monografii [7] przedstawiono wpływ rodzaju włókien, sposobu ich przygotowania oraz kompatybilizacji mieszanin na szereg właściwości wytrzymałościowych, cieplnych i przetwórczych otrzymanych kompozytów, wskazując przy tym wiele interesujących zastosowań. Omówiono, m.in. zależność adhezji do osnowy włókien lignocelulozowych, od ich alkalizacji, potwierdzając korzystny efekt modyfikacji, mianowicie: rozwinięcie powierzchni właściwej włókien, zwiększenie ich zwilżalności oraz lokalny wzrost zawartości celulozy w warstwie granicznej włókien znacznie zwiększającej wytrzymałość kompozytów. Silanowe modyfikatory powodują częściowe usuwanie ligniny z powierzchni włókien dzięki czemu poprawia się ich adhezja do polimerowej osnowy, ale nie zmienia zwilżalność. Efektywność tych modyfikatorów wzmacnia uprzednia alkalizacja włókien. Liczne prace opisują mechanizm działania i korzystny wpływ dodatku MAH-PP, np. [7, 8]. Związek ten wykazuje właściwości pośrednie pomiędzy cechami naturalnych włókien i polipropylenowej osnowy, umożliwiające wytworzenie wiązań pomiędzy składnikami kompozytu, zwiększających ich wytrzymałość oraz sztywność.

Naszym zamierzeniem była ocena możliwości wytworzenia kompozytów na osnowie recyklatów polipropylenu z udziałem włókien naturalnych. Na pierwszym etapie prac w celu uniezależnienia wyników badań od występujących fluktuacji właściwości wytrzymałościowych recyklatów określano wpływ rodzaju włókna i rodzaju kompatybilizatora na właściwości fizykomechaniczne i chłonność wody kompozytów na osnowie oryginalnego polipropylenu. Na drugim etapie zastosowano wybrany, najlepszy z testowanych kompatybilizator oraz najlepsze z badanych włókno konopi, do wytworzenia kompozytów na osnowie recyklatu polipropylenu. Dodatkowo, w charakterze włókna o potencjalnie korzystnych właściwościach użyto kotoninę lnianą [9]. Oceniono również wpływ udziału masowego obu włókien a także ich alkalizacji na podstawowe właściwości mechaniczne

materiału. W odniesieniu do kompozytów wytworzonych zarówno na pierwszym, jak i na drugim etapie badań określono zależność wytrzymałości zmęczeniowej oraz dyssypacji energii mechanicznej od długotrwałych zmiennych obciążeń w przypadku różnych kompozycji włókien z oryginalnym i recyklowanym polipropylem.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Oryginalny polipropyleń Moplen HP648T produkcji Basell Orlen Polyolefins Płock [homopolimer nukleonowy o gęstości $0,9 \text{ g/cm}^3$, $MFR_{(230^\circ\text{C}, 2,16 \text{ kg})} = 53 \text{ g/10 min}$];
- recyklat polipropylenu HP648T pochodzący z odpadów wyrobów cienkościennych (grubość ścianki od 1 do 2 mm) z firmy Plastyka-P w Bydgoszczy;
- włókna szału, konopi, juty, kotoniny lnianej o średnicy 15–40 μm i długości kilkunastu centymetrów pochodzące z Zakładu Doświadczalnego LENKON Instytutu Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich w Poznaniu;
- do modyfikacji włókien wykorzystano: kompatybilizator Fusabond® E EC-603D produkcji DuPont (kopolimer etylenowy, gęstość $0,940 \text{ g/cm}^3$, temperatura topnienia 108°C); kompatybilizator Fusabond® P353 produkcji DuPont (chemicznie modyfikowany polipropyleń, gęstość $0,904 \text{ g/cm}^3$, temperatura topnienia 135°C , również modyfikator plastyczności); CAPOW KR 238S-H produkcji KEN-REACT® (występuje w postaci cieczy lub proszku, czynnik tytanopochodny ułatwiający rozprószanie mączki drzewnej w poliolefinach [11, 12]); 22-proc. roztwór NaOH.

Wytworzenie próbek

W przypadku kompozytów na osnowie oryginalnego PP wzmocnieniem stosowanym w ilości 40 % mas. były włókna szału, konopi bądź juty, zaś w przypadku osnowy z recyklatu PP – włókna konopi lub kotoniny lnianej w ilości 25 % mas. bądź 40 % mas.

W wytypowanych kompozycjach wykorzystywane włókna naturalne poddano uprzednio alkalizacji polegającej na ich preparacji w 22-proc. roztworze NaOH przez 2 h w temp. 20°C . Włókna po wyjęciu z roztworu przemywano bieżącą wodą w ciągu 1 h, po czym suszono.

Granulat do wytworzenia próbek uzyskiwano na walcarce, w wyniku wymieszania polipropylenu z włóknem naturalnym w temperaturze walcowania 160°C . Obroty walców wynosiły 20 obr./min lub 30 obr./min. Szczelinę międzywalcową o szerokości 1 mm po 10 min walcowania zwiększano do 5 mm. Czas walcowania wynosił 15–20 min.

Próbki do badań w kształcie wiosełek wytwarzano metodą wtryskiwania w Zakładzie Technologii Polimerów UTP, przy użyciu wtryskarki Wh-80 Ap z termosta-

towaną, dwugniazdową formą o temp. 18 °C, temperatura stref grzejnych wtryskarki, poczynając od zasypu, wynosiła 155, 180, 180 °C, temperatura formy 18 °C. Czas wtrysku 5,5 s, docisk 3,5 s, chłodzenie 45 s, obroty ślimaka 110 obr./min, ciśnienie wtrysku $1150 \cdot 10^5$ Pa.

Metody badań

– Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu oceniano wg PN-EN ISO 527-1 na próbkach wiósełkowych, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy Instron 4465 z wideoekstensometrem firmy MTS oraz komorą cieplną INSTRON 793, w zakresie temp. od -24 do +60 °C. Oznaczono wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości i odkształcenie przy zerwaniu, a także moduł sprężystości przy zginaniu wg PN-EN ISO 178:2003.

– Udarność metodą Charpy'ego na próbkach bez karbu badano za pomocą młota firmy Zwick HIT5.5P wg PN-EN ISO 179.

– Gęstość wytworzonych kompozytów określano metodą hydrostatyczną wg PN-92/C-89035 (ISO 1183) stosując wagę z zestawem do oznaczania gęstości WAS 220X.

– Pomiary chłonności wody kompozytów wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 62:2000, oznaczając przyrost masy próbek zanurzonych w wodzie destylowanej w temp. 23 °C przez okres, kolejno, 1, 7, 3 i 60 dób.

– Temperaturę mięknięcia Vicata oznaczano wg PN-EN ISO 306:2002 (U) wykorzystując aparat firmy CEAST.

– Wskaźnik płynięcia badano zgodnie z normą PN-EN ISO 1133:2002 (U) przy użyciu urządzenia Melt Flow firmy CEAST.

– Próby zmęczeniowe realizowano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron typ 8511.20 z oprogramowaniem TestWorks 4 i sterownikiem firmy MTS, na poziomie częstotliwości 5 Hz, wykonując 5000 cykli na każdym poziomie obciążenia przy rosnącej amplitudzie. Minimalna siła wymuszająca wynosiła 0,36 kN i po każdym 5000 cykli „obciążenia–odciążenia” próbki wzrastała o 0,06 kN. Pętle histerezy mechanicznej zapisywano do pliku w układzie siła – wydłużenie próbki i ze względu na dużą ilość danych (400 punktów dla jednej pętli) rejestrowano przebieg co 100 pętli. Na podstawie zarejestrowanych pętli obliczano energię mechaniczną rozprzozoną w każdym cyklu, na drodze całkowania numerycznego pola powierzchni pętli histerezy, a także

T a b e l a 1. Skład kompozytów na osnowie oryginalnego PP

T a b l e 1. Composition of composites based on virgin polypropylene

Oznaczenie próbki	PP, %	P353, %	EEC-603D, %	CAPOW KR 238S-H, %	Sizal, %	Juta, %	Konopie, %
PP(5p)4s	55	5	—	—	40	—	—
PP(5p)4j	55	5	—	—	—	40	—
PP(5p)4k	55	5	—	—	—	—	40
PP(5m)4s	55	—	5	—	40	—	—
PP(5m)4j	55	—	5	—	—	40	—
PP(5m)4k	55	—	5	—	—	—	40
PP4k	60	—	—	—	—	—	40
PP4j	60	—	—	—	—	40	—
PP4s	60	—	—	—	40	—	—
PP(2k)4k	58	—	—	2	—	—	40
PP(2k)4j	58	—	—	2	—	40	—
PP(2k)4s	58	—	—	2	40	—	—

T a b e l a 2. Skład i wybrane właściwości fizyczne kompozytów na osnowie recyklatu PP

T a b l e 2. Composition and selected physical properties of composites based on PP recyclates

Oznaczenie próbki	Recyklat PP, %	P353 %	Konopie, %		Len, %		Gęstość g/cm ³	Temperatura mięknięcia Vicata, °C	MFR g/10 min
			niealkalizowane	alkalizowane	niealkalizowane	alkalizowane			
rPP25K	72	3	25	—	—	—	1,010	156,1	10,1
rPP25Kn	72	3	—	25	—	—	1,009	156,2	6,2
rPP40K	57	3	40	—	—	—	1,077	159,3	2,6
rPP25L	72	3	—	—	25	—	1,010	155,3	12,9
rPP25Ln	72	3	—	—	—	25	1,013	154,6	6,6
rPP40L	57	3	—	—	40	—	1,078	159,4	6,9

wydłużenie – z obliczonego przemieszczenia końca pętli. W trakcie badań rejestrowano również temperaturę na powierzchni próbek [13, 14].

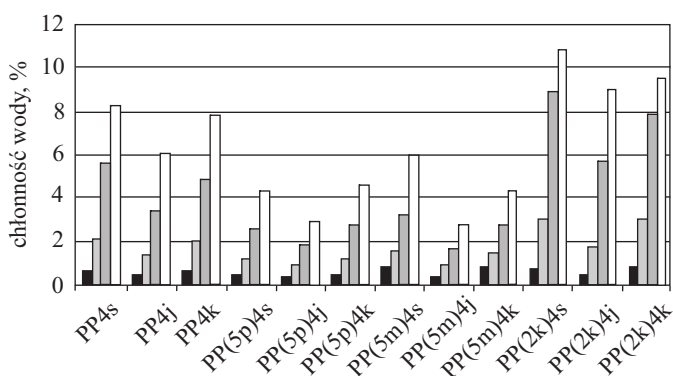
– Zdjęcia mikrostruktury wykonano na przełomach próbek po rozciąganiu, przy użyciu mikroskopu skaningowego JOEL JSN5510LV z zapisem cyfrowym.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Składy, oznaczenia próbek oraz podstawowe właściwości fizyczne wytworzonych kompozytów przedstawiają tabele 1 i 2.

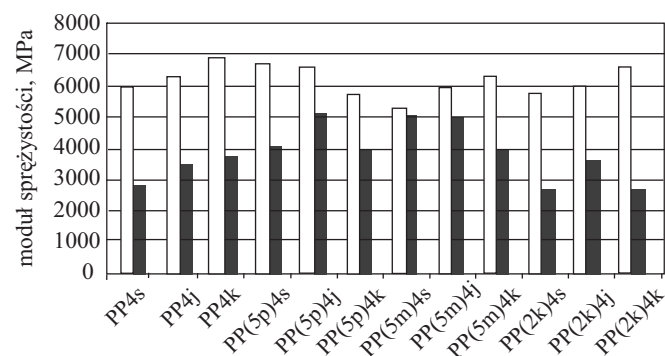
Kompozyty na osnowie oryginalnego PP

Spośród badanych kompozytów, niezależnie od dodatku kompatybilizatora największą chłonnością wody charakteryzuje się polipropylen z dodatkiem włókien szalu [rys. 1, próbka PP(2k)4S]. Dodatek kompatybilizatora CAPOW powoduje wzrost chłonności wody kompo-



Rys. 1. Chłonność wody kompozytów na osnowie oryginalnego PP po upływie różnych czasów moczenia w wodzie: ■ – 24 h, ■ – 7 dób, ■ – 30 dób, □ – 60 dób

Fig. 1. Water absorption vs. soaking period for composites based on virgin PP: ■ – 24 h, ■ – 7 days, ■ – 30 days, □ – 60 days



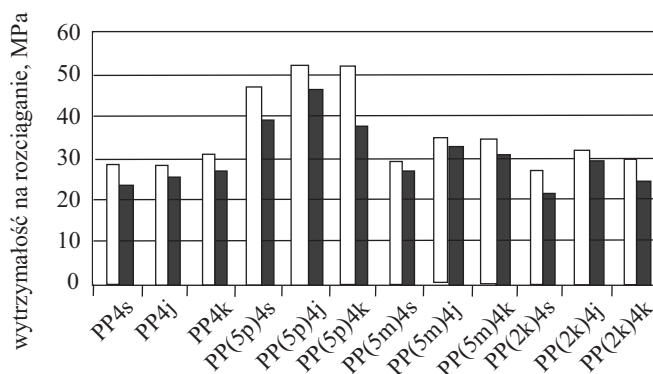
Rys. 2. Moduł sprężystości kompozytów na osnowie oryginalnego PP: □ – próbki suche, ■ – próbki moczone przez 60 dób

Fig. 2. Elasticity modulus vs. soaking period for composites based on virgin PP: □ – dry specimens, ■ – after 60 days

zytów w porównaniu z chłonnością kompozytów wytwarzanych bez jego udziału. Ograniczenie wchłaniania wody przez badane kompozyty obserwujemy w przypadku użycia kompatybilizatorów Fusabond P353 oraz EEC-603D [15].

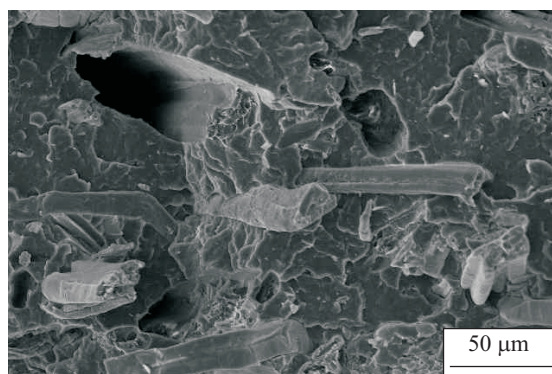
Dodatek kompatybilizatorów nie wpływa w istotnym stopniu na wzrost wartości modułu sprężystości kompozytów wytworzonych na podstawie oryginalnego PP (rys. 2), natomiast w wyniku modyfikacji kompatybilizatorem P353 uzyskano znaczną poprawę wytrzymałości na rozciąganie, o prawie 50 % w przypadku polipropylenu z jutą i ok. 40 % – polipropylenu z sizalem lub konopiami (rys. 3).

Przykładowe zdjęcia SEM przełomów po rozciąganiu kompozytu polipropylenu z 40-proc. dodatkiem włókien juty oraz z udziałem najlepszego kompatybilizatora P353 pokazano na rys. 4 i 5. Obserwujemy zmianę charakteru przełomu po rozciąganiu z wyraźnie kruchego, z pust-



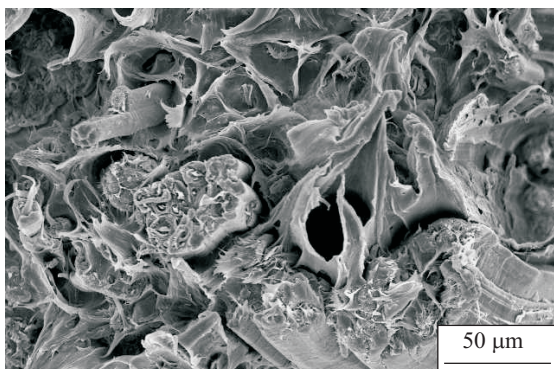
Rys. 3. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów na osnowie oryginalnego PP: □ – próbki suche, ■ – próbki moczone przez 60 dób

Fig. 3. Tensile strength vs. soaking period for composites based on virgin PP: □ – dry specimens, ■ – after 60 days



Rys. 4. Obraz SEM przełomu kruchego po rozciąganiu w temperaturze otoczenia kompozytu PP z 40-proc. udziałem juty, bez kompatybilizatora

Fig. 4. SEM micrograph of fracture at ambient temperature after elongation of PP composite filled with 40 wt. % of jute fibers without compatibilizer, brittle fracture



Rys. 5. Obraz SEM przełomu ciągliwego, po rozciągnięciu w temperaturze otoczenia kompozytu PP z 40-proc. udziałem juty z dodatkiem kompatybilizatora P353

Fig. 5. SEM micrograph of fracture at ambient temperature after elongation of PP composite filled with 40 wt. % of jute fibers and Fusabond P353 compatibilizer, ductile fracture

mi miejscami po wyciągniętych włóknach (rys. 4), do bardziej ciągliwego (rys. 5), w którym o zniszczeniu decyduje nie tylko poprzeczne pęknięcie włókien, ale również ich wyciąganie z polimerowej osnowy. W konsekwencji powierzchnia przekroju staje się bardziej rozwinięta z wyraźnymi fragmentami powyciąganej polimerowej osnowy. Mikropęknięcia wzdłuż granic włókien są wówczas rzadsze lub powstają później niż w przypadku kompozytów bez dodatku kompatybilizatora.

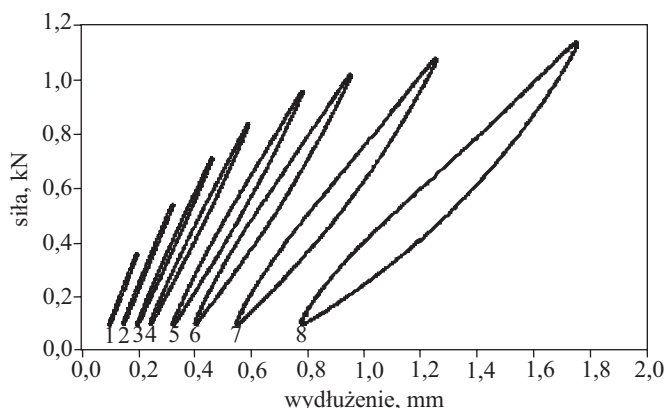
Wyniki badań zmęczeniowych kompozytów na osnowie PP napełnionych 40 % mas. włóknami juty, konopi lub sizalu przedstawia tabela 3. Największa liczba cykli do zniszczenia przy narastającym obciążeniu pod wpływem działania maksymalnej siły wymuszającej równej 1,14 kN wynosiła 67 000 i odnosiła się do kompozytu PP napełnionego włóknami konopi. W warunkach zmiennych obciążeń zmęczeniowych najgorszymi właściwościami charakteryzowały się kompozyty PP z dodatkiem 40 % włókien sizalu.

T a b e l a 3. Wyniki badań zmęczeniowych kompozytów na osnowie oryginalnego PP z dodatkiem 40 % mas. włókna naturalnego

T a b l e 3. Results of fatigue tests of composites based on virgin PP filled with 40 wt. % of natural fibers

	PP + juta	PP + konopie	PP + sizal
Maks. poziom siły wymuszającej, kN	1,02	1,14	0,9
Liczba cykli do zniszczenia	56 000 ± 1 000	67 000 ± 1 000	50 000 ± 1 000

Przykładowe pętle histerezy mechanicznej kompozytów PP z 40 % mas. włókien konopi w zależności od kolejnych poziomów siły wymuszającej ilustruje rys. 6. Obserwujemy postępujący wzrost rozpraszanej energii mechanicznej, widoczne zmniejszenie kąta pochylenia kolej-

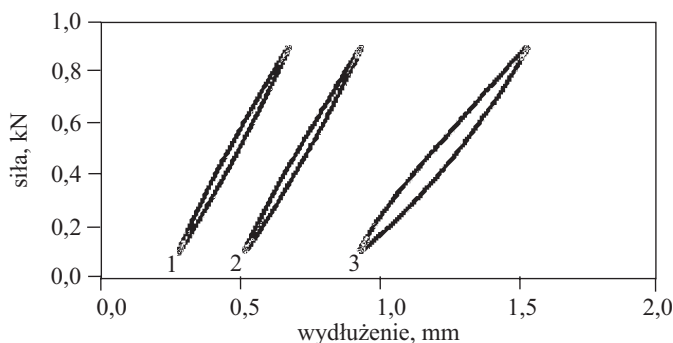


Rys. 6. Przykładowe pętle histerezy mechanicznej kompozytu oryginalnego PP z dodatkiem 40 % mas. włókien konopi, w zależności od rosnących wartości siły wymuszającej: 1 — 0,36 kN, 2 — 0,54 kN, 3 — 0,72 kN, 4 — 0,84 kN, 5 — 0,96 kN, 6 — 1,02 kN, 7 — 1,08 kN, 8 — 1,14 kN

Fig. 6. Hysteresis loops for increasing values of exciting force for composites of virgin PP filled with 40 wt. % of hemp fibers: 1) — 0.36 kN, 2) — 0.54 kN, 3) — 0.72 kN, 4) — 0.84 kN, 5) — 0.96 kN, 6) — 1.02 kN, 7) — 1.08 kN, 8) — 1.14 kN

nych pętli (świadczące o zmniejszaniu się modułu sprężystości w kolejnych pętlach) oraz zwiększanie się wydłużenia, co w ostateczności prowadzi do zmęczeniowego zniszczenia próbki.

Porównanie przedstawionych na rys. 7 pętli histerezy mechanicznej w warunkach siły wymuszającej 0,9 kN, badanych kompozytów oryginalnego PP z 40 % mas. dodatkiem włókien konopi, juty lub sizalu, bez udziału kompatybilizatora wskazuje, iż na tym etapie zmęczenia (50 000 cykli) kompozyty z włóknami konopi lub z włóknami juty zachowują jeszcze zdolność do przenoszenia obciążeń zmęczeniowych. Kompozyt z sizalem traci zdolność do zachowań sprężystych prawdopodobnie wskutek utraty adhezji włókien do osnowy. Zjawisko to

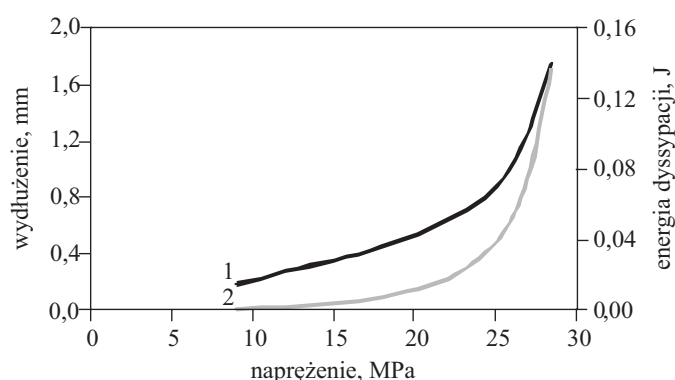


Rys. 7. Pętle histerezy mechanicznej kompozytów oryginalnego PP z dodatkiem 40 % mas. włókien naturalnych: 1 — konopi, 2 — juta, 3 — sizal w warunkach siły wymuszającej 0,9 kN i 50 000 cykli

Fig. 7. Hysteresis loops at an exciting force of 0.9 kN and 50 000 cycles for composites of PP filled with 40 wt. % of various natural fibers: 1) — hemp, 2) — jute, 3) — sisal

proceeds to an increase in the value of dispersed energy and fatigue damage of the composite.

An accelerated procedure for determining the fatigue properties of composites was proposed in [16], where the idea of the Lehra method was used: the limiting value of the fatigue strength was determined on the basis of the measurement and evaluation of the change in temperature and also of the deformation and the moment of bending or the dispersed energy, which was adopted for the determination of the fatigue in composites of polymers. Presented in Fig. 8, the elongation and the dispersion of energy in the conditions of successive, increasing levels of the applied force confirm the possibility of such use of the Lehra method. Initially



Rys. 8. Wydłużenie (1) i energia rozproszona (2) kompozytu oryginalnego PP z dodatkiem 40 % mas. włókien konopi
Fig. 8. Curves of: 1) — elongation and 2) — dissipated energy of composites based on virgin PP and 40 wt. % of hemp fibers

linear character of the increase in the measured physical values, after the loss of the ability of the composite to transfer dynamic loads, it changes abruptly to a non-linear one, which allows for the determination of the approximate limiting fatigue strength of the composite with 40 % mass of hemp fibers on a level of 25 MPa. In the case of composites with natural fibers, an interesting phenomenon requiring further research is the lack of an increase in the self-heating temperature of the samples, observed also in composites based on biopolymers, e.g. PHB [17].

Kompozyty na osnowie recyklatów PP

Table 4 presents the basic mechanical properties of the studied composites based on recycled PP, determined at a selected temperature. Composites with flax fibers generally have a higher tensile strength and modulus of elasticity than composites with hemp fibers. In the case of the use of flax fibers, modification with a NaOH solution led to a deterioration of the properties in relation to the characteristics of both unmodified fibers and hemp fibers, so the alkalization is not

a good way to modify the chemical properties of flax fibers, which is especially noticeable in relation to the impact strength of composites based on polypropylene with 25 % mass of flax fibers (Fig. 9). The values of the Vicat softening temperature (see Table 2) indicate a small, multi-step increase in the softening temperature of the composites. The softening temperature indicator decreases in the case of composites with fibers after alkalization and with a higher content of fibers, but especially in composites with flax fibers, it remains high.

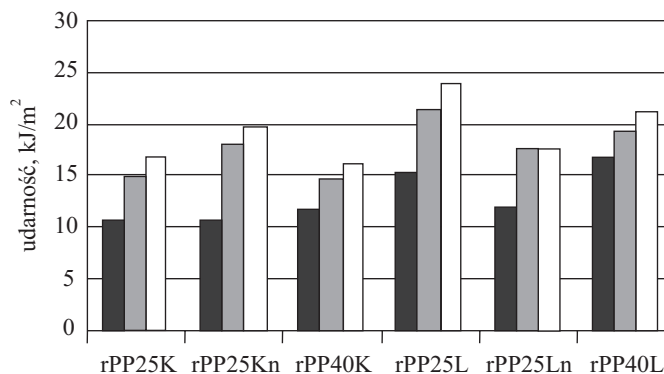
T a b e l a 4. Podstawowe właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie recyklatu PP z włóknami konopi lub kotoniną lnianą oznaczone w różnej temperaturze*)

T a b l e 4. Basic mechanical properties of composites based on PP recyclates filled with hemp and flax fibers at various temperatures

Oznaczenie próbki	Temperatura oznaczenia								
	-24 °C			23 °C			60 °C		
	σ_z MPa	E MPa	ϵ_z %	σ_z MPa	E MPa	ϵ_z %	σ_z MPa	E MPa	ϵ_z %
rPP25K	55.0	4250	3,1	42,8	3370	3,5	34,4	2260	4,9
rPP25Kn	56.1	3650	4,2	45,0	3070	4,3	36,5	1940	5,7
rPP40K	75.7	6830	2,6	54,7	5210	2,6	44,2	3760	3,4
rPP25L	59.9	4710	4,2	45,6	3410	5,2	38,6	2260	6,0
rPP25Ln	45.9	3720	2,9	37,7	2830	3,6	30,4	1730	4,7
rPP40L	76.4	6080	3,8	58,6	5320	3,9	47,3	3410	4,8

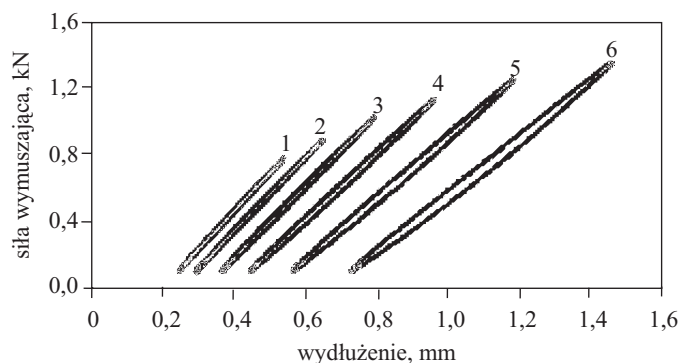
*) σ_z — wytrzymałość na rozciąganie, E — moduł sprężystości, ϵ_z — odkształcenie przy zerwaniu.

In comparison with composites based on virgin PP without the addition of compatibilizer, the impact strength of the composite based on recycled PP with flax or flax fibers and the addition of compatibilizer P353 characterizes



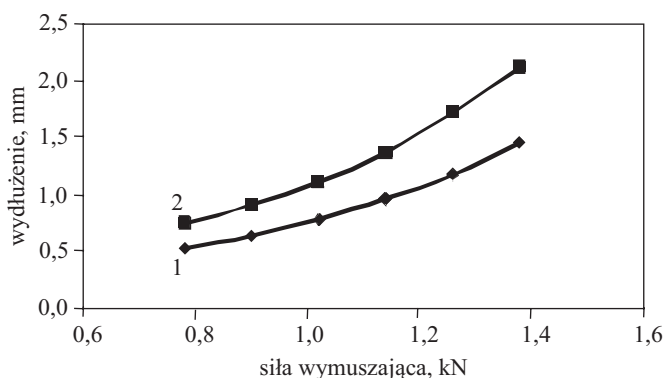
Rys. 9. Udarność bez karbu kompozytów na osnowie recyklatu PP oznaczona w różnej temperaturze: ■ — -24 °C, ■ — 23 °C, □ — 60 °C

Fig. 9. Un-notched impact strength values for composites based on PP recyclates obtained at different temperatures: ■ — -24 °C, ■ — 23 °C, □ — 60 °C



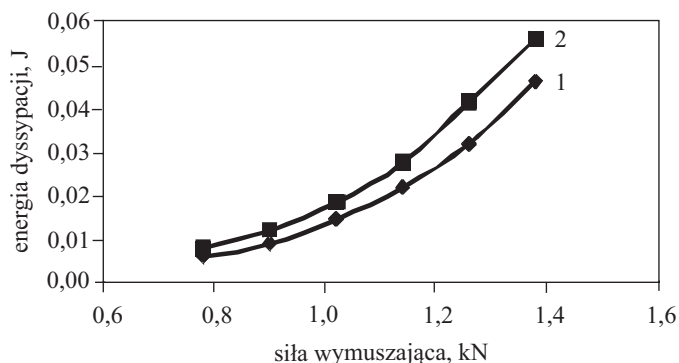
Rys. 10. Przykładowe pętle histerezy mechanicznej kompozytu recyklatu PP z dodatkiem 40 % mas. włókien konopi w zależności od liczby cykli i wartości siły wymuszającej: 1 – 40 000 (0,78 kN), 2 – 50 000, 3 – 60 000, 4 – 70 000, 5 – 80 000, 6 – 90 000 (1,38 kN)

Fig. 10. Examples of hysteresis loops for composites based on PP recyclates filled with 40 % wt. of hemp fibers for increasing values of exciting force and number of cycles: 1 – 40 000 (0,78 kN), 2 – 50 000, 3 – 60 000, 4 – 70 000, 5 – 80 000, 6 – 90 000 (1,38 kN)



Rys. 12. Maksymalne wydłużenie pętli histerezy w zależności od wartości siły wymuszającej, kompozytu recyklatu PP z dodatkiem 40 % mas. włókien konopi (1) lub kotoniny lnianej (2)
Fig. 12. Comparison of maximal elongation hysteresis loops for increasing values of exciting force of composite based on recyclate of PP filled with 40 % wt. of hemp fibers (1) and flax fibers (2)

zują się większą odpornością na obciążenia zmienne w czasie. Próbkę kompozytu z włóknami konopi z dodatkiem P353 nie uległy zniszczeniu nawet po 90 000 cykli obciążenia i pod działaniem siły wymuszającej 1,38 kN. Przykładowe pętle histerezy mechanicznej kompozytu recyklatu PP z włóknami konopi dla wybranych wartości siły wymuszającej ilustruje rys. 10. Kompozyty na osnowie recyklatu polipropylenu z kotoniną lnianą charakteryzują się większą zdolnością do rozpraszania energii mechanicznej (rys. 11) i większą zdolnością do wydłużeń (rys. 12), co potwierdziły także badania przy statycznym rozciąganiu. W obydwu przypadkach nie odnotowano wzrostu temperatury samowzbudnej w warunkach zadawanych, zmiennych w czasie obciążeń. Może to świad-



Rys. 11. Energia dyssypacji dla narastających wartości siły wymuszającej kompozytu recyklatu PP z dodatkiem 40 % włókien konopi (1) lub kotoniny lnianej (2)

Fig. 11. Comparison of dissipated energy for increasing values of exciting force of composites based on PP recyclates filled with 40 % wt. of hemp fibers (1) and flax fibers (2)

czyć, iż dominuje mechanizm zniszczenia zmęczeniowego, polegający na pękaniu i skracaniu długości włókien, nad efektami termodynamicznymi rozgrzewania polipropylenowej matrycy.

PODSUMOWANIE

Spośród analizowanych typów włókien (sizalu, konopi i juty) najkorzystniejszy wpływ na wytrzymałość na rozciąganie kompozytów na osnowie oryginalnego PP wywierały włókna konopi, a moduł sprężystości najefektywniej polepszały włókna juty. Największą poprawę właściwości wytrzymałościowych obserwowano w odniesieniu do kompozytów z napełniaczami naturalnymi, do których, na etapie wytwarzania, dodano kompatybilizator P353. Były bowiem bardziej wytrzymałe od pozostałych, wykazywały się odpornością na wysoką temperaturę, oraz mniejszą chłonnością wody. Interesującą alternatywą dla włókien konopi jest kotonina lniana – ich mieszanina z włóknami lnu. Kompozyty z jej udziałem charakteryzują się największą wytrzymałością, dużym modułem sprężystości oraz, co szczególnie cenne, znacznymi odkształceniami przy zerwaniu, najlepszą udarnością oraz dużą zdolnością do rozpraszania energii mechanicznej.

Kompozyty na osnowie recyklatu polipropylenu, z udziałem odpowiednio modyfikowanego włókna, są materiałami konstrukcyjnymi w pełni porównywalnymi z materiałami z polimeru oryginalnego. Właściwości wytrzymałościowe najlepszego z kompozytów na osnowie recyklowanego polipropylenu – PP z dodatkiem 40 % mas. niemodyfikowanej kotoniny lnianej czynią zeń materiał równie dobry jak kompozyty polipropylenu z włóknem szklanym, a przy tym kompozyt taki charakteryzuje się mniejszą gęstością i większą przydatnością do recyklingu zarówno materiałowego, jak i energetycznego. Potencjalny obszar zastosowań takich kompozytów to różnego rodzaju elementy wzmacniające, kons-

trukcyjne i budowlane kształtowane metodą wytłaczania lub wtryskiwania.

Uzyskane wyniki posłużą do wytworzenia kompozycji rdzenia — profili wytwarzanych metodą współwytłaczania — w ZPTS w Kłaju. W ten sposób można otrzymywać profile o dobrych właściwościach wytrzymałościowych, spełniające określone wymagania użytkowe i estetyczne (np. ławki, bariery, słupki itp.), oszczędzając przy tym do 60 % masy tworzyw oryginalnych. Podjęte zostaną także próby wytwarzania europalet z dodatkiem włókien kotoniny lnianej, metodą wytłaczania z prasowaniem, w zakładach Beckera w Myślenicach.

Praca wykonana w ramach PBZ-MNiSW-5/3/2006.

LITERATURA

1. Kuciel S., Liber-Kneć A.: *Chemik* 2007, **4**, 27.
2. Srebrenkoska V., Gaceva G., Avella M., Ericco M. E., Gentile G.: *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2009, **48**, 1113.
3. Xu Q., Cui Y., Wang X., Xia Z., Han C., Wang J.: *J. Vinyl Addit. Technol.* 2009, **16**, nr 1, 50.
4. Najafi S. K., Mostafazadeh-Marznaki M., Chaharmahali M., Tajvidi M.: *J. Compos. Mater.* 2009, **43**, nr 22, 2543.
5. Karina M., Onggo H., Syampurwadi A.: *J. Biol. Sci.* 2007, **7**, nr 2, 393.
6. Błędzki A. K.: *Polimery* 2008, **53**, 120.
7. Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T.: „Natural fibers, biopolymers, and their biocomposites”, CRC Press UK 2005.
8. Błędzki A. K., Specht K.: „Influence of Fiber Treatment on the Thermal Long-Time Behavior of Wood and Hemp Fiber-Polypropylene Composites”, 7th International Conference on Wood Fiber-Plastic Composites (and other natural fibers), 19–20 maja 2003, Madison, USA, mat. str. 63.
9. Kuciel S., Orzeł K., Tomaszewska J., Zajchowski S.: *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2008, **4**, 43.
10. Katalog: Fusabond E EC-603D tech profile.
11. Katalog: Product data sheet ds — CAPOW KR 238S-H.
12. Katalog: Additives II — Titanate and Zirconate Coupling Agent Additives — Making NANOTEchnology Work.
13. Liber-Kneć A., Kuciel S., Dziadur W.: *Polimery* 2006, **41**, 571.
14. Praca zbiorowa: „Struktura i właściwości kompozytów na osnowie termoplastów” (red. Wojnar L.), Fotobit, Kraków 2005.
15. Kuciel S., Liber-Kneć A., Zajchowski S.: „Wpływ rodzaju kompatybilizera na właściwości kompozytów PP z włóknami roślinnymi”, 8. Środkowoeuropejska Konferencja: Recykling i Odzysk Materiałów Polimerowych. Nauka-Przemysł, Ustroń—Jaszowiec, 4–6 listopada 2009.
16. Mazurkiewicz S., Żmudka S.: *Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej „Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją”*, 2010, nr 12, str. 241–246.
17. Liber-Kneć A., Żmudka S., Kuciel S.: w pracy zbiorowej „Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne” (red. Wróbel G.), Cieszyn 2010, str. 198–205.