

STANISŁAW ZAJCHOWSKI¹⁾, JOANNA RYSZKOWSKA^{*)},²⁾

Kompozyty polimerowo-drzewne — charakterystyka ogólna oraz ich otrzymywanie z materiałów odpadowych

Streszczenie — Przedstawiono dane dotyczące cen, wielkości produkcji i struktury rynku wyrobów z kompozytów polimerowo-drzewnych (WPC) w różnych regionach świata oraz perspektywy zastosowań tych wyrobów. Scharakteryzowano typowe rodzaje osnowy [polietylen, polipropylen, poli(chlorurek winylu)], napelniaczy drzewnych (przede wszystkim mączki drzewnej) a także środków pomocniczych. Omówiono proekologiczne uwarunkowania stosowania WPC i metody ich przetwórstwa (głównie wytłaczanie). Celem badań własnych było opracowanie WPC z surowców odpadowych — zarówno polimerowych (osnowa poliolefinowa: PE-HD, PE-LD, mieszanina PE + PP), jak i drzewnych (mączka, wióry, pelety) o możliwie najniższej założonej cenie. Określono wytrzymałość na rozciąganie, zachowawczy moduł sprężystości, udarność oraz gęstość wytwarzanych WPC w zależności od rodzaju osnowy i napelniacza a także udziału tego ostatniego. Stwierdzono, że WPC z zawartością do 40 % mas. napelniacza odznaczają się korzystnymi cechami użytkowymi.

Słowa kluczowe: kompozyty polimerowo-drzewne, surowce odpadowe, poliolefiny, mączka drzewna, właściwości.

WOOD-POLYMER COMPOSITES — GENERAL CHARACTERISTICS AND THEIR PREPARATION FROM WASTE MATERIALS

Summary — The data concerning the prices, productions and structure of the market of the products made of wood-polymer composites (WPC) in various regions of the world (Fig. 1) as well as the prospects of such products applications were presented. Typical types of matrices [polyethylene, polypropylene, poly(vinyl chloride), Table 1], wood fillers (mainly wood flour, Table 2) and processing aids (Table 4) were characterized. Ecological conditioning of WPC applications and methods of their processing (mainly extrusion) were discussed. The aim of our work was to develop WPC from waste materials, both polymeric (polyolefin matrix: PE-HD, PE-LD, PE/PP blend) and wood ones (flour, chips, pellets) as cheap as possible. The following properties of WPC composites were determined, dependently on the matrix and filler types and a filler content: tensile strength (Fig. 4), storage modulus (Fig. 5), impact strength (Fig. 6) and density (Fig. 7 and 8). It was found that WPC containing 40 wt. % of a filler showed good functional features.

Key words: wood-polymer composites, wastes, polyolefins, wood flour, properties.

ASPEKTY EKONOMICZNE

Kompozyty polimerowo-drzewne (*Wood Polymer Composites* — WPC) — wytwarzane z termoplastów i rozdrobnionego drewna — obejmują materiały zróżnicowane pod względem budowy (zatem i właściwości), jak i możliwości zastosowania. Można je podzielić na trzy grupy. Pierwszą z nich, nazywaną niskonapełnionymi kompozytami, cechuje stosunkowo niewielki udział (10—40 % mas.) cząstek drewna, drugą stanowią tzw. wysokonapełnione kompozyty zawierające 40—80 % mas. cząstek drewna, trzecią zaś grupą jest tzw. „upłynnione drewno”, gdzie udział cząstek drewna sięga aż 90 % mas. [1].

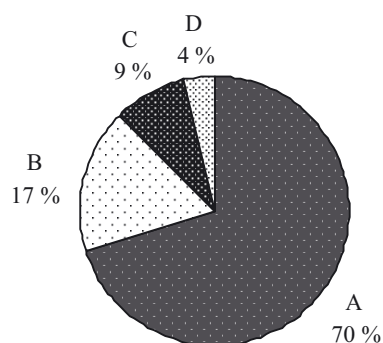
W ostatnich latach odnotowuje się coraz większe zainteresowanie kompozytami polimerowo-drzewnymi, o czym świadczy m.in. liczba producentów granulatów i wyrobów końcowych z WPC [2]. Corocznie organizuje się też wiele konferencji naukowych i marketingowych

poświęconych tej tematyce — np. w 2008 r., m.in. w Kasel i Baltimore [3, 4]. Tylko w 2008 roku na świecie ochroną wartości intelektualnej dotyczącej WPC objęto 12 patentów, 5 znaków handlowych (firmowych) i 7 projektów [5]. Dane, np. z rynku niemieckiego, świadczą o 6-proc. wzroście udziału w 2007 r. pokryć podłogowych z WPC [6], a dane z Ameryki Północnej informują o sprzedaży wyrobów z WPC w 2006 r. o wartości ponad 1 mld dolarów [7]. Aktualną strukturę rynku wyrobów z WPC w Ameryce Płn. przedstawia rys. 1 [6]. Jak widać, dominujący asortyment to poszycia podłogowe, ścienne i dachowe; podobnie kształtowała się sprzedaż WPC w Europie [8].

¹⁾ Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Polimerów, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

²⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa.

^{*)} Autor do korespondencji: jrysz@meil.pw.edu.pl

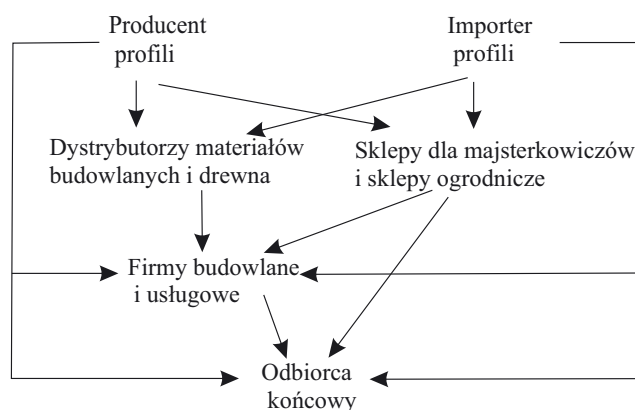


Rys. 1. Struktura rynku wyrobów z WPC w Ameryce Północnej w roku 2006: A — poszycia podłogowe, ściennie i dachowe, B — ogrodzenia, C — okna i drzwi, D — inne (wyposażenie dodatkowe pomostów, architektury krajobrazu, materiałów podłogowych i paneli)

Fig. 1. Structure of the market of WPC products in North America in 2006: A — flooring, wall covering, roofing, B — fencing, C — windows and doors, D — others (platforms accessories, landscape architecture devices, flooring and panels strips)

Europejski rynek profili z kompozytów polimerowo-drzewnych obejmuje szeroką gamę produktów w postaci profili zamkniętych i profili litych oraz elementów umożliwiających wykończenie konstrukcji [9]. Produkcja profili podłogowych w Europie w 2007 r. osiągnęła 750 tys. m², co stanowi ok. 1,5-proc. udział w ich rynku światowym. Europejscy wytwórcy desek z WPC to m.in. 6 firm z Niemiec, 5 z Belgii, 4 z Francji oraz 4 z Anglii, Irlandii i Holandii. Na rynek europejski trafiają także produkty z Ameryki Płn. (Timbertech, Trex, Fiberon, Louisiana Pacific, Correct Deck, Lattitudes) oraz Azji, zwłaszcza z Chin i Malezji. W znaczną część produktów zaopatrują się bezpośrednio firmy wyspecjalizowane w układaniu podłóg i pokryć (rys. 2) [2, 8]. Przewiduje się, że roczny przyrost produkcji WPC na świecie do roku 2010 będzie wynosił, w różnych krajach, 10–20 % [10].

Ceny rynkowe i detaliczne profili z WPC w Europie wahają się od 30 €/m² do 100 €/m². Znacznie tańsze są produkty pochodzące z Chin, np. ceny profili podłogowych wg bieżącej oferty to ok. 25 €/m². Przewiduje się, że w Chinach w latach 2007–2010 nastąpi wzrost ich produkcji o 100 % (do ok. 200 tys. ton). Kompozyty polimerowo-drzewne produkowane w Azji zawierają ok. 40 % surowców wtórnych pochodzących z odpadowego drewna i odpadów tworzyw polimerowych [5]. Obecnie, podaż omawianych kompozytów na rynku azjaty-



Rys. 2. Drogi dystrybucji profili z WPC w Europie
Fig. 2. Paths of WPC profiles distribution in Europe

kim o ok. 60 % przekracza popyt, ale wg prognozy do roku 2011 rynek na te wyroby zostanie zrównoważony, jednak pod warunkiem odpowiedniej dbałości o jakość i niezawodność produktów z WPC budujących zaufanie konsumentów do tej grupy materiałów. Niezbędne jest także tworzenie dalszych obszarów popytu wynikających z nowych zastosowań WPC i zminimalizowanie kosztów produkcji, a także troska o stały rozwój i funkcjonowanie rynku.

W wielu krajowych ośrodkach naukowych prowadzi się badania mające na celu opracowanie nowych technologii produkcji WPC i wytwarzanie z nich gotowych wyrobów, nadal jednak wdrożenie wyników prac w polskich przedsiębiorstwach napotyka na trudności [11–15]. Co prawda liczne zakłady są zainteresowane WPC, ale ich wytwarzanie rozpoczęło jedynie niewiele z nich. Roczna produkcja kompozytów polimerowo-drzewnych w Polsce wynosi zaledwie kilkadziesiąt ton. Największym polskim producentem wyrobów z WPC jest firma Minbud zlokalizowana w Mińsku Mazowieckim i wytwarzająca panele podłogowe, systemy poręczy oraz balustrad, skrzynki i donice oraz boazerię zewnętrzna [16]. WPC (granulaty PVC/drewno) produkuje także firma Agaplast w Olsztynku.

MATERIAŁY WYJŚCIOWE

Polimery stosowane jako osnowa WPC

Właściwości polimerów najczęściej wykorzystywanych w charakterze osnowy WPC przedstawia tabela 1

Tabela 1. Rodzaje i charakterystyka polimerów stosowanych jako osnowa WPC

T a b e l e 1. Types and characteristics of polymers used as WPC matrices

Polimer	Gęstość g/cm ³	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Moduł sprężystości MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Chłonność wody po 24 h, %
PE-LD	0,91–0,93	8–23	200–500	300–1000	<0,01 ¹⁾
PE-HD	0,94–0,96	18–35	700–1400	100–1000	<0,01 ¹⁾
PP	0,90–0,92	21–37	1100–1300	20–800	0,01–0,03 ¹⁾
PVC	1,4–1,6	50–75	1000–3500	10–50	3–18 ²⁾

¹⁾ Granulaty polimerów. ²⁾ Proszek polimeru.

[17]. Podstawową ich zaletą jest niska cena i chociaż mają one cechy mniej korzystne niż materiały tzw. inżynierskie, to okazały się wystarczająco dobre do wielu zastosowań.

W Ameryce Płn. (lider w produkcji WPC) osnową kompozytów są: polietylen (89 %), polipropylen (7 %) lub poli(chlorek winylu) (4 %) [8]. O roli polietylenów zdecydowała ich mała chłonność wody, dzięki czemu stanowią dobrą barierę dla wilgoci mogącej wnikać do drewna zawartego w kompozytach polimerowo-drzewnych. Mała nasiąkliwość, zwłaszcza w porównaniu z nasiąkliwością drewna i tworzyw czysto drzewnych, jest jedną z ważniejszych cech decydującą o przydatności WPC do wielu zastosowań [18]. W Europie w charakterze osnowy wykorzystuje się przede wszystkim PP (74 %), PVC (14 %), a także (8 %) materiały pochodzące z recyklingu.

Napełniacze drzewne

Drugim składnikiem WPC jest drewno, od tysiącleci stosowane jako tworzywo konstrukcyjne ze względu na dużą wytrzymałość właściwą. Jest to materiał odnawialny, złożony z polimerów naturalnych — ligniny, celulozy oraz różnych hemiceluloz. Wadą drewna jest jego łatwopalność, anizotropia właściwości mechanicznych i hydrofilowość wpływająca na niestabilność wymiarów. Wybrane właściwości drewna zestawiono w tabeli 2 [19].

T a b e l a 2. Użytkowe właściwości drewna
T a b l e 2. Wood functional properties

Drewno krajowe	Gęstość pozorna ¹⁾ g/cm ³	Wytrzymałość na ściskanie () ¹⁾ MPa	Wytrzymałość na ściskanie (⊥) ¹⁾ MPa	Twardość ^{1,2)} MPa	Chłonność wody %
Liściaste	0,70—0,85	16—88	23—34	20—89	8—20
Iglaste	0,47—0,60	4,3—6,3	8—13,5	2—40	8—20

¹⁾ Wilgotność drewna 15 %. ²⁾ Metoda wciskania kulki.

Położenie geograficzne (klimat) Polski sprzyja uprawie lasów i rozwojowi przemysłu drzewnego, który jest ważną i dobrze rozwijającą się gałęzią gospodarki. Produkcja wyrobów z drewna oraz tworzyw drzewnych przekroczyła w 2007 r. 70 tys. ton [20].

W przemyśle tym wykorzystuje się również procesy związane z przygotowaniem surowców odpadowych do produkcji materiałów drewnopochodnych. Napełniaczem polimerów termoplastycznych może być drewno w postaci włókien lub tzw. mączki drzewnej. Pomimo opanowania mechanicznych i chemicznych metod separacji włókien drzewnych a także dużej wytrzymałości i korzystnego współczynnika kształtu tego materiału zachęcających do jego wykorzystania, to wyższa

cena włókien w porównaniu z ceną mączki drzewnej oraz trudności ich przetwarzania z termoplastami ograniczają stosowanie.

Mączkę drzewną otrzymuje się głównie z odpadów powstających w procesach obróbki drewna. Odpady poddaje się rozdrabnianiu oraz klasyfikacji według wymiarów i składu. Skład mączki drzewnej często zależy od gatunków używanego drewna, jej czystość zaś — od regionu, z którego pochodzi drewno oraz procesu, w trakcie którego powstają odpady.

Dotychczas nie wprowadzono standaryzacji w produkcji mączki drzewnej, a to stanowi ograniczenie jej użycia do wytwarzania opartych na termoplastach kompozytów drzewnych przeznaczonych do zastosowań technicznych. Surowce drzewne do wyrobu tworzyw drzewnych poddano już wprawdzie charakterystyce [21, 22], natomiast działania mające na celu uzyskanie mączki o możliwie powtarzalnych właściwościach podjęto dopiero niedawno. Prowadzi się również klasyfikację odpadów drewna pod względem koloru, dostępności, pochodzenia oraz wymiarów i kształtu ziaren mączki [23, 24].

T a b e l a 3. Porównanie właściwości kompozytów z napełniaczami nieorganicznymi i kompozytu z organicznym włóknem drzewnym

T a b l e 3. Properties of the composites with inorganic fillers or organic wood fiber

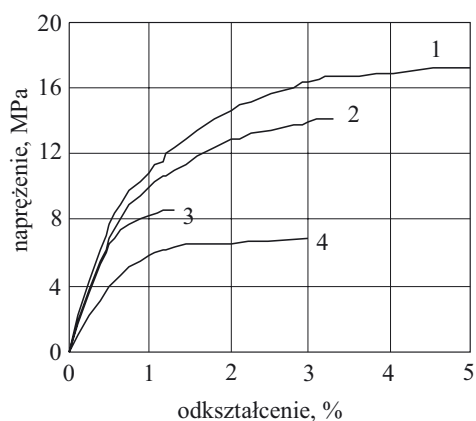
Kompozyt (symbole por. tekst)	Gęstość g/cm ³	Moduł sprężystości, MPa	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Wydłużenie przy zerwaniu, %
PP-GF30 ¹⁾	1,12—1,14	5200—6000	40—45	40—45
PP-T40 ¹⁾	1,21—1,24	3500—4500	30	3—15
PP-SW40 ²⁾	1,02—1,12	4000—4400	26—35	1,5—2,0

¹⁾ Dane na podstawie [26]. ²⁾ Dane na podstawie [9].

Właściwości WPC wiążą się oczywiście z cechami składników, z których są otrzymywane. Jedną z zalet kompozytów polimerowo-drzewnych w porównaniu z kompozytami zawierającymi napełniacze nieorganiczne jest ich nieduża gęstość, która w przypadku sprasowanego w toku przetwórstwa drewna jest zbliżona do 1,44—1,5 g/cm³, podczas gdy odpowiednia wartość w odniesieniu do często stosowanych napełniaczy nieorganicznych zawierała się w przedziale 2,5—2,8 g/cm³ [25]. Porównanie cech wytrzymałościowych kompozytów polipropylenowych z włóknem szklanym (PP-GF30) lub talkiem (PP-T40) (napełniacze nieorganiczne) oraz z włóknem z drewna miękkiego (PP-SW40) (napełniacz organiczny) zestawiono w tabeli 3.

Środki pomocnicze

Powodzenie wprowadzenia materiałów polimerowo-drzewnych na rynek zależy od typu procesu prze-



Rys. 3. Zależności naprężenie—odkształcenie kompozytów PE-HD/napełniacz drzewny (40 % mas.): 1 — ściskanie, 2 — zginanie, 3 — rozciąganie, 4 — skręcanie
Fig. 3. Stress-strain curves for PE-HD/wood filler (40 wt. %) composite: 1 — compression, 2 — flexure, 3 — tension, 4 — torsion

Tabela 4. Skład WPC z osnową polietylenową
Table 4. Compositions of WPC with polyethylene matrix

Składnik i funkcja	Materiał	Ilość materiału, % mas.
Osnowa	polietylen	ilość uzupełniająca do 100 % sumę pozostałych dodatków
Napełniacz	drewno	30—60
Środek sprzęgający	maleinian poliolefinowy, silany	2—5
Smar (środek poślizgowy)	stearyniany/estry/inne	3—8
Antyoksydant	fosforany	0—1
Ochrona UV	benzofenole/benzotriazole/inne	0—1
Biocyd	boran cynku	0—2
Reduktor gęstości	mikrosfery, chemiczne lub fizyczne porofory	0—5
Napełniacz mineralny	talk	0—10
Środek barwiący (ochrona przed UV, względy estetyczne)	pigmenty	w zależności od wymagań
Antypireny	różne	w zależności od wymagań

twórczego a także od rodzaju zarówno użytych podstawowych składników WPC, jak i środków pomocniczych pozwalających na uzyskanie produktu o powtarzalnych i stabilnych w warunkach użytkowania właściwościach [9]. Ułatwieniem w doborze takich środków do konkretnych zastosowań może być znajomość parametrów wytrzymałościowych WPC. Przykład zależności naprężenie—odkształcenie kompozytu z osnową z PE-HD i udziałem 40 % mas. włókna drzewnego przedstawia rys. 3.

Stosowanie rozmaitych dodatków umożliwia spełnienie zróżnicowanych oczekiwań klienta — wynikających z wymagań stawianych produktom dopuszczanym na rynek — oraz oczekiwań producenta WPC związanych z minimalizacją kosztów jednostkowych zapewniających odpowiednią dochodowość produkcji. Dobór środków pomocniczych stanowi zatem jedno z ważniejszych zadań — po określeniu podstawowego składu kompozytu i metody jego przetwarzania. Przykład składu kompozytów WPC z osnową polietylenową przedstawia tabela 4 [9].

Użycie w charakterze osnowy polietylenów lub polipropylenów wrażliwych na promieniowanie UV wymusza stosowanie stabilizatorów UV [27], PVC zaś charakteryzuje się gorszą stabilnością termiczną i dlatego pomimo dobrych właściwości m.in. wytrzymałościowych i starzeniowych jest wciąż rzadko wykorzystywany jako osnowa. Drewno natomiast chłonie znaczną ilość wilgoci, co stanowi przeszkodę w wielu aplikacjach — w kompozytach polimerowo-drzewnych wzrost zawartości wilgoci może być bowiem przyczyną pęknięcia interfezy pomiędzy drewnem i osnową. Z tego względu wielu producentów kompozytów ogranicza ilość wprowadzanego drewna do 50—65 % mas., co jeszcze zapewnia wystarczającą enkapsulację ziaren drewna w osnowie polimerowej, powodując przy tym istotny spadek chłonności wody przez WPC. Wadą drewna jest także zmiana barwy zachodząca pod wpływem oddziaływania promieniowania UV. Zjawisko to wiąże się przede wszystkim z degradacją ligniny [28]. Wprowadzenie drewna

do kompozytu z osnową polimerową umożliwia ograniczenie efektu zmiany barwy w wyniku zastosowania odpowiednich dodatków. Drewno jest podatne również na oddziaływanie mikroorganizmów, jednak wrażliwość tę można minimalizować dodatkiem do WPC np. biocydów [29].

W grupie dodatków modyfikujących właściwości WPC znajdują się środki sprzęgające, np. silany lub maleiniany poprawiające adhezję pomiędzy napełniaczem i osnową. Wprowadzone tego typu substancje powodują utworzenie w materiale tzw. interfezy, określającej właściwości mechaniczne i fizyczne kompozytu. Powstanie interfezy świadczy o dobrej adhezji pomiędzy fazami polimeru i drewna, adhezja zaś wiąże się ze zwilżalnością i rozproszeniem napełniacza. Właściwie dobrane środki sprzęgające korzystnie zmieniają tę zwilżalność.

Kompatybilizatory natomiast zwiększają adhezję międzyfazową oraz stopień zhomogenizowania składników, co wpływa na polepszenie szeregu właściwości wytrzymałościowych kompozytów. W zależności od rodzaju i ilości zastosowanego kompatybilizatora na ogół

uzyskuje się wzrost wytrzymałości na zginanie lub rozciąganie o ok. 30–50 % [30–36].

PROEKOLOGICZNE UWARUNKOWANIA STOSOWANIA WPC

Przeanalizowano cykl życia (LCA — *Life Cycle Assessment*) polipropylenowych kompozytów drzewnych i porównano go z LCA kompozytów PP z włóknem szklanym [9] stosowanych jako elementy paneli drzwi samochodowych. LCA obejmuje technikę zarządzania środowiskowego pozwalającą na identyfikację, kwantyfikację i ocenę potencjalnego wpływu omawianych materiałów na środowisko [37, 38]. W LCA analizuje się cały cykl życia wyrobu (tj. „od kołyski do grobu”) — począwszy od pozyskiwania surowców, poprzez produkcję i użytkowanie aż do końcowego składowania lub gospodarczego wykorzystania [38]. Wyniki takiej analizy służą do wyszukiwania odpowiedniego rozwiązania efektywnie eliminującego negatywny wpływ konkretnego etapu cyklu życia na środowisko.

Zalety kompozytów z włóknami naturalnymi umożliwiają zastosowanie ich m.in. w przemyśle samochodowym i tym samym ograniczenie niekorzystnego wpływu tego przemysłu na środowisko [9]. Zalety te wynikają zwłaszcza z dostępności włókien naturalnych, ich niskiego kosztu, małej gęstości, łatwych procesów recyklingu oraz mniejszej ilości produktów odpadowych pozostających po spalaniu.

W omawianej analizie LCA założono, że podstawowy skład obydwu kompozytów to 60 % mas. PP i 40 % mas. włókna szklanego lub naturalnego przygotowanego w procesie mielenia. Wyroby z tych kompozytów wytworzono metodą wtryskiwania, przewidując, że będą one użytkowane na trasie 200 tys. km, a następnie 10 % materiału ulegnie spopieleniu, a pozostałość znajdzie miejsce na wysypisku śmieci. Przyjęto też, że różnice we właściwościach obydwu rodzajów kompozytów nie mają wpływu na sposób ich użytkowania. Na podstawie analizy LCA stwierdzono, że zastąpienie używanego jako wykładzina drzwi samochodowych kompozytu z włóknem szklanym kompozytem polimerowo-drzewnym, pozwoli na zmniejszenie zagrożenia środowiska w wyniku ograniczenia zarówno ilości zużywanych paliw kopalnych, jak ekotoksyczności wyrobu [9].

PRZETWÓRSTWO WPC

Wyroby z kompozytów polimerowo-drzewnych produkuje się z zastosowaniem różnych metod przetwórstwa. Przeznaczenie gotowego wyrobu jest podstawą wyboru metody przetwarzania WPC, która jednocześnie musi zapewnić uzyskanie odpowiednich właściwości wytrzymałościowych i walorów estetycznych wytworu oraz stabilną niewygórowaną cenę jednostkową [39]. W ostatnich latach najczęściej używaną techniką prze-

twórstwa WPC jest wytłaczanie (70 %); przewiduje się jednak wykorzystywanie do tego celu również wtryskiwania i prasowania. Procesy przetwórstwa kompozytów WPC a także nowe kierunki zastosowań wyrobów wynikające z przetwarzania ich różnymi metodami będą przedstawione w kolejnym artykule.

Prowadzone w Polsce prace badawcze dotyczące kompozytów polimerowo-drzewnych koncentrowały się na opracowaniu materiałów o możliwie korzystnych właściwościach mechanicznych — module sprężystości oraz udarność. Zmierzano także do ograniczenia chłonności wody i palności jak również odporności na działanie grzybów, stosując przy tym różne techniki przetwórcze.

Wprawdzie zainteresowanie wytwarzaniem elementów z kompozytów WPC zgłosiło dotychczas kilkadziesiąt przedsiębiorstw krajowych, jednak nie doszło do uruchomienia technologii ich wytwarzania. Skłoniło to autorów niniejszego artykułu do nieco odmiennego podejścia do produkcji WPC w Polsce. Wybrano mianowicie kilka typów przedsiębiorstw z różnych branż i zaproponowano im uczestnictwo w przygotowaniu omawianej technologii. W projekcie brała udział m.in. firma zajmująca się selektywną zbiórką odpadów w Warszawie, wytwórca materiałów higienicznych dysponujący dużą ilością polimerowych odpadów poprodukcyjnych, producent mebli posiadający odpady opakowań polimerowych i odpady drzewne, jak również producent drobnego sprzętu dla budownictwa wytwarzający dużą ilość odpadów drzewnych i współpracujący z firmą mającą znaczne ilości odpadów polimerowych. Część z wyłonionych firm jest zainteresowana uruchomieniem produkcji wyrobów z WPC, ale nie dysponują odpowiednimi urządzeniami przetwórczymi, część zaś chce wykorzystać do tego celu urządzenia będące w ich dyspozycji.

Produkowane dotychczas i dostępne w Polsce granulaty WPC są za drogie dla większości rodzimych odbiorców, dlatego właśnie prace badawcze koncentrują się na wytwarzaniu kompozytów WPC z surowców odpadowych. Rodzaj wykorzystywanych materiałów, urządzenia stosowane w przetwórstwie i wymagania dotyczące charakterystyki otrzymanych kompozytów, określają jednak odbiorcy granulatu. Przedmiotem niniejszej pracy było otrzymywanie możliwie małym kosztem kompozytów polimerowo-drzewnych o założonych właściwościach z wykorzystaniem do tego celu odpadów przekazanych przez zakłady przemysłowe zainteresowane wdrożeniem technologii wytwarzania WPC.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W charakterze osnowy kompozytów polimerowo-drzewnych zastosowano następujące odpady poliolefinowe:

— PE-HD o $MFR_{190/2,16} = 1,05$ g/10 min, w postaci folii pochodzącej z selektywnej zbiórki odpadów w Warszawie [materiał (1)];

— odpady mieszanych polietylenów o $MFR_{190/2,16} = 0,95$ g/10 min, w postaci folii pochodzącej ze zbiórki w przemyśle meblarskim [materiał (2)];

— regranulat PE-LD o $MFR_{190/2,16} = 1,23$ g/10 min, stanowiący odpady poprodukcyjne opakowań stosowanych w budownictwie [materiał (3)];

— aglomerat mieszaniny PE i PP o $MFR_{190/2,16} = 6$ g/10 min, będący odpadem z produkcji artykułów higienicznych [materiał (4)].

Jako napelniacze wykorzystano:

— mączkę drzewną pochodzącą z drzew iglastych, Lignocel typ C 120, o wymiarach cząstek 70–150 μm , firmy J. Rettenmaier & Söhne GmbH CoKG Niemcy [dodawana do materiału (1) i (4)];

— wióry drewniane o wymiarach od kilku do kilkunastu milimetrów będące odpadami z przemysłu meblarskiego, sprasowane do postaci pelet [dodawane do materiału (2)];

— drewno bukowe o wymiarach od kilkudziesięciu mikrometrów do kilku milimetrów, stanowiące odpady z zakładów wytwarzających narzędzia budowlane [dodawane do materiału (3)].

Przygotowanie kompozytów

Materiały w postaci folii [(1) i (2)] rozdrabniano, wszystkie napelniacze wstępnie suszono przez 4 h w suszarce próżniowej w temp. 105 ± 5 °C. Za pomocą walcarki uplastyczniano oba rozdrobnione składniki kompozytów w temp. 140 ± 5 °C. Uzyskany materiał poddawano granulacji. W ten sposób wytworzono 4 serie kompozytów z różną osnową i zawartością napelniacza 10–60 % mas. określane w dalszym tekście jako:

I — PE-HD + mączka drzewna,

II — odpady mieszanych polietylenów + wióry drzewne,

III — regranulat PE-LD + drewno bukowe,

IV — aglomerat mieszaniny PE i PP + mączka drzewna.

Wytwarzanie próbek do badań

Próbki do badań wytwarzano bądź z granulatów gotowych kompozytów (przygotowanych przy użyciu walcarki), bądź też z rozdrobnionych surowców (z różnej osnowy poliolefinowej i rozmaitego napelniacza drzewnego użytego w ilości 40 % mas.) zasypywanych wprost do leja zasypowego wylączarki a następnie wtryskarki (tzw. metoda jednoetapowa).

Kształtki do oznaczania zachowawczego modułu sprężystości oraz gęstości otrzymywano metodą wytłaczania za pomocą dwuślimakowej miniwylączarki MiniLab Rheomex CTW5 557-2200 firmy Haake GmbH, wyposażonej w stożkowe ślimaki długości 109,5 mm

i średnicy od 14 mm u nasady do 5 mm na końcu, z przeciwnym ustawieniem ślimaków. Układ grzewczy wylączarki zapewniał stabilną temperaturę w układzie zarówno uplastyczniającym, jak i formującym. Surowce dozowano przy użyciu półautomatycznego cylindra pneumatycznego pracującego pod ciśnieniem do 4 bar (0,4 MPa). Układ chłodzono wodą i powietrzem, a próbki kształtowano w układzie zamkniętym wylączarki. Proces wytłaczania realizowano w ciągu 3 min w temp. 145 ± 10 °C, z prędkością obrotową zmienną w przedziale od 25 obr./min do 250 obr./min i momentem skręcającym 1–4 N/m. Otrzymywano próbki w kształcie beleczek o wymiarach $70 \times 10 \times 10$ mm.

Próbki do badań wytrzymałości na rozciąganie oraz udarności wytwarzano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki Wh 80 Ap produkcji Metalchem Poznań. Wartości temperatury stref grzejnych cylindra, poczynając od zasobnika tworzywa, wynosiły odpowiednio 150, 180 i 185 ± 5 °C, prędkość obrotowa ślimaka 100 min^{-1} , czas wtrysku 3 s, czas docisku 7 s i czas chłodzenia 30 s. Temperatura dwugniazdowej formy była równa 20 °C. Wytworzono wiósełka typu 1B o wymiarach $150 \times 4 \times 10$ mm zgodnie z normą EN ISO 527-2.

Metody badań

— Wytrzymałość na rozciąganie oznaczano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej INSTRON typu 1115 zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1.

— Wartość zachowawczego modułu sprężystości (E') w temperaturze pokojowej określano na podstawie dynamicznej analizy mechanicznej (DMA), prowadzonej za pomocą urządzenia DMA Q800 podczas dwupunktowego zginania w przedziale temperatury od -100 °C do 120 °C; szybkość ogrzewania wynosiła 3°/min, amplituda 15 mm.

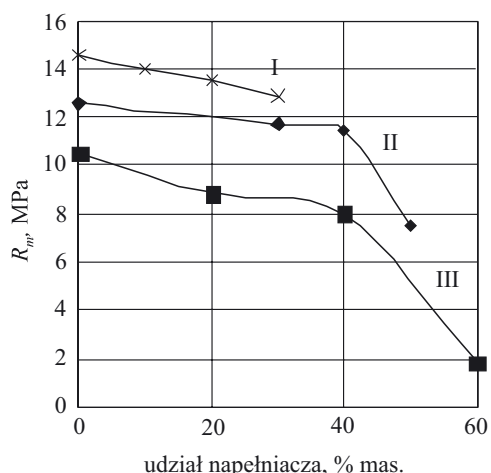
— Udarność Charpy'ego próbek z karbem o wymiarach $70 \times 4 \times 10$ mm, wyciętych z wtryskiwanych kształtek wyznaczano stosując młot Resil 5,5 firmy Ceast wg PN-EN ISO 179-2:2001.

— Gęstość określano przy użyciu wagi Radwag 180/W wyposażonej w zestaw do oznaczania gęstości ciał stałych, wg PN-92/C-89035.

— Obraz SEM przełomu kompozytu PE-LD z udziałem 40 % mas. drewna bukowego (kompozyt III) uzyskano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S-2600 stosując powiększenie 100× oraz napięcie przyspieszające 10 kV. Próbki napyłano złotem.

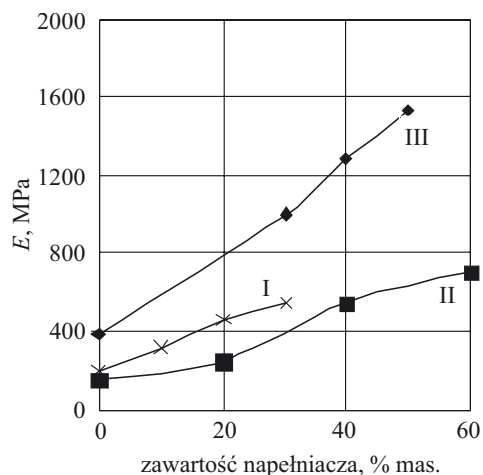
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Porównując właściwości mechaniczne kompozytów z osnową polietylenową (I, II i III, rys. 4 i 5), stwierdzono, że kompozyt uzyskany z odpadowego PE-HD [materiał (1)] i z mączki drzewnej, czyli kompozyt I, charakteryzuje się najlepszą wytrzymałością na rozciąganie



Rys. 4. Wytrzymałość na rozciąganie (R_m) kompozytów I, II i III w funkcji udziału napełniacza

Fig. 4. Tensile strength (R_m) of I, II and III composites versus filler content



Rys. 5. Zachowawczy moduł sprężystości (E') kompozytów I, II i III w temperaturze pokojowej w funkcji udziału napełniacza

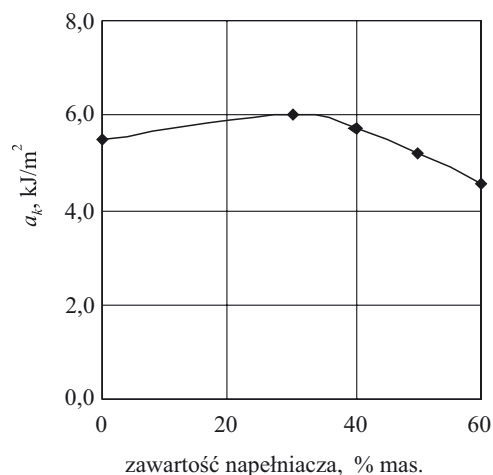
Fig. 5. Storage modulus (E') of I, II and III composites versus filler content, at room temperature

(R_m , rys. 4) i pośrednią wartością modułu sprężystości (E' , rys. 5).

Kompozyt wytworzony z mieszaniny odpadów folii PE [materiał (2)] i wiórów drzewnych (kompozyt II) wykazuje właściwości mechaniczne kwalifikujące go do zastosowań w przemyśle meblarskim.

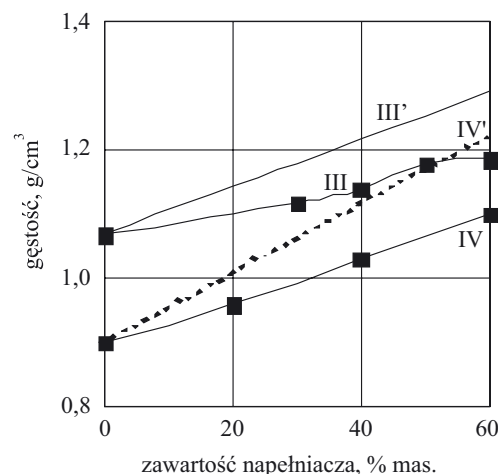
W przypadku kompozytów III, w których osnowę stanowiły odpady PE-LD [materiał (3)] a napełniacz — odpadowe drewno bukowe, optymalne cechy użytkowe uzyskano stosując dodatek napełniacza w ilości 40 % mas. (por. rys. 4 i 5).

Kompozyty IV otrzymane z aglomeratu mieszaniny PE/PP [materiał (4)] i mączki drzewnej Lignocel C 120 cechuje stosunkowo duża udarność (a_k), nawet w przypadku znacznej zawartości napełniacza (rys. 6), zbliżona wartością do a_k materiału osnowy.



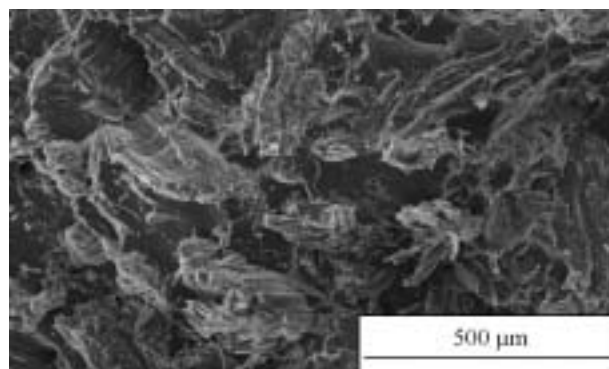
Rys. 6. Udarność kompozytu IV w funkcji udziału napełniacza

Fig. 6. Impact strength of IV composite versus filler content



Rys. 7. Gęstość kompozytów III i IV; III' i IV' — gęstość teoretyczna

Fig. 7. Density of III and IV composites; III' and IV' — theoretical values of density



Rys. 8. Obraz SEM kruchego przełomu kompozytu III (zawartość napełniacza 40 % mas.)

Fig. 8. SEM image of brittle fracture of III composite (filler content equal to 40 wt. %)

Zmierzone wartości gęstości kompozytów III i IV (rys. 7) są wyraźnie mniejsze od wartości teoretycznych

obliczonych z reguły mieszanin (przy założeniu, że gęstość drewna wynosi $1,44 \text{ g/cm}^3$), przy czym różnica ta zwiększa się wraz z rosnącym udziałem napełniacza, co wskazuje na powstawanie w kompozycie znacznej objętości swobodnej. Potwierdzają to wyniki obserwacji mikroskopowych (rys. 8).

Ze względu na zmniejszenie gęstości osiągnięte bez stosowania dodatków w postaci poroformów, cechę tę można traktować jako dodatkową zaletę, przydatną w wielu zastosowaniach.

Badania kompozytów wykonanych metodą jednoetapową, z różną osnową polimerową, zawierających ok. 40 % mas. napełniaczy wykazały również ich mniejszą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu z wartością R_m materiału osnowy oraz ponad trzykrotnie większy moduł sprężystości. Materiały te cechują bardzo dobre właściwości użytkowe pomimo znacznego udziału objętości swobodnych.

PODSUMOWANIE

Metodą wytłaczania lub wtryskiwania wytworzono serię kompozytów polimerowo-drzewnych na podstawie polimerowych surowców odpadowych oraz odpadów drzewnych. Stwierdzono, że kompozyty zawierające do 40 % mas. napełniacza charakteryzują się cechami umożliwiającymi wykonywanie z nich wyrobów o walorach użytkowych oczekiwanych przez dostawców surowców odpadowych. Korzystny czynnik stanowią też niskie koszty ich wytwarzania.

Przedstawione w niniejszym artykule badania są fragmentem naszych kompleksowych prac dotyczących kompozytów polimerowo-drzewnych a ich dalsze wyniki przygotowujemy do druku [40]. Ten kolejny etap będzie obejmował wdrożenie do produkcji procesu wytwarzania kompozytów WPC w zakładach przyszłych odbiorców technologii.

Praca była finansowana ze środków na realizację projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MNiSW-5/3/2006. Autorzy dziękują dr. inż. Jackowi Gajewskiemu z firmy JRS, J. Rettenmaier & Söhne GmbH za pomoc w przygotowaniu artykułu.

LITERATURA

- Vogt D. i in.: „Wood — Plastic — Composites (WPC) Holz — Kunststoff — Verbundwerkstoffe: Märkte in Nordamerika”, Japan und Europa mit Schwerpunkt auf Deutschland, nova-Institut GmbH Hürth, 2006.
- Crez P.: „Wood Plastic Composites”, The international conference and exhibition for the wood-plastic composites industry, 14—16 października 2008, Austria (Organized by Applied Market Information Ltd.).
- „7th International Congress for WPC and Natural Fibres”, 18—19 czerwca 2008, Kassel, Germany.
- „Wood-Plastic and Natural Fiber Composites”, 6—7 października 2008, Baltimore, USA.
- Kikuchi T.: w [2].
- Nash J.: w [2].
- Tichy R. J.: w [2].
- Klyosow A. A.: „Wood — Plastic Composites”, New Jersey, Wiley-Interscience John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- Oksman Niska K., Sain M.: „Wood-polymer composites”, Woodhead Publishing Limited Cambridge England, 2008.
- Zajchowski S., Tomaszewska J.: *TEKA Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa* 2008, **2**, 183.
- Błędzki A. K., Sperber V. E.: w [3].
- Ryszkowska J., Zajchowski S., Mirowski J., Tomaszewska J.: *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2008, **39**, nr 4, 32.
- Kuciel S., Orzeł K., Tomaszewska J., Zajchowski S.: *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2008, **39**, nr 4, 43.
- Kuciel S., Kawka D., Tomaszewska J., Zajchowski S.: *Czasopismo Techniczne Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej* 2006, **103**, nr 6, 297.
- Ryszkowska J., Gajewski J.: „6. Środkowo-Europejska Konferencja Recykling i Odzysk Materiałów Polimerowych Nauka — Przemysł”, 17—19 października 2007, Ustroń Jaszowiec.
- www.minbud.pl/grodzice/_pl/minbud.php?odn=3
- Osswald T. A. Menges G.: „Materials Science of Polymers for Engineers”, Carl Hanser Verlag, New York 1996.
- Koziół P.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2007, **13**, nr 5, 142.
- Żenczykowski W.: „Budownictwo ogólne. Wyd. 8.T.1: Materiały i wyroby budowlane”, Arkady, Warszawa 1976.
- Sokołowska A., Olszyna A., Frąckowiak I.: *Inżynieria Materiałowa* 2008, **9—10**, 469.
- Kokociński W.: „Drewno — pomiary właściwości fizycznych i mechanicznych”, Wydawnictwo — Drukarnia PRODRUK, Poznań 2004.
- Szczuka J., Żurowski J.: „Materiałoznawstwo przemysłu drzewnego”, Wyd. 8., Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1995.
- Gozdecki C., Kociszewski M., Zajchowski S.: *Annals of Warsaw Agricultural University, Forestry and Wood Technology* 2007, **61**, 245.
- Gozdecki C., Kociszewski M., Zajchowski S., Mirowski J.: „Recykling i Odzysk Materiałów Polimerowych”, Nauka — Przemysł 2007, str. 53—56.
- Ryszkowska J., Sałasińska K., Zajchowski S., Tomaszewska J., Mirowski J.: „Struktura i właściwości kompozytów drewno — polimer z odpadów przemysłu meblarskiego. Recykling i Odzysk Materiałów Polimerowych”, Nauka — Przemysł 2008, str. 281—284.
- Saechtling H.: „Tworzywa sztuczne, poradnik”, WNT, Warszawa 2000, str. 376—377.
- Czaja K.: „Poliolefiny”, WNT, Warszawa 2005.

28. Rowell R. M.: w „The Chemistry of Solid Wood” (red. Rowell R. M.), The American Chemical Society Washington DC 1984, str. 176.
29. Brzozowski Z. K., Ferenc J., Wolniarska J.: *Plast. Rev.* 2004, **39**, nr 8, 33.
30. Błędzki A. K., Faruk O., Huque M.: *Polym. — Plast. Technol. Eng.* 1998, **37**, 451.
31. Balasuriya P. W., Ye L., Mai Y. W., Wu J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **83**, 2521.
32. Correa C. A., Razzino C. A., Hage J. E.: *J. Thermoplast. Comp. Mater.* 2007, **20**, 323.
33. Bengtsson M., Oksman K.: *Comp. Sci. Technol.* 2005, **37**, 752.
34. Qui W. L., Zhang F. R., Endo T., Hirotsu T.: *Polym. Comp.* 2005, **26**, 448.
35. Torres F. G., Cubillas M. L.: *Polym. Test.* 2005, **24**, 694.
36. Gajewski J.: Rozprawa doktorska „Struktura i właściwości kompozytów o osnowie z poli(chloru winylu) napelnianych włóknem drzewopochodnym”, Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Warszawa 2008.
37. PN-EN ISO 14040 Zarządzanie środowiskowe — Ocena cyklu życia — Zasady i struktura, PKN, Warszawa 2000.
38. Kowalski Z., Kulczycka J., Góralczyk M.: „Ekologiczna ocena cyklu życia procesów wytwórczych (LCA)”, WNT, Warszawa 2007.
39. Zajchowski S., Gozdecki C., Kociszewski M.: *Kompozyty (Composites)* 2005, **5**, nr 3, 45.
40. Ryszkowska J., Zajchowski S.: publikacja w przygotowaniu.



INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW

ODDZIAŁ ZAMIEJSCOWY FARB I TWORZYW w GLIWICACH

zaprasza na 8. Międzynarodową Konferencję

ADVANCES IN PLASTICS TECHNOLOGY

(POSTĘPY W TECHNOLOGII TWORZYW POLIMEROWYCH)

która odbędzie się w dniach 3—5 listopada 2009 r.

na terenie MIĘDZYNARODOWYCH TARGÓW KATOWICKICH, KATOWICE, ul. BYTKOWSKA 1B

APT'09

Tematyka Konferencji obejmuje:

- Surowce i półprodukty dla tworzyw:
 - Najnowsze osiągnięcia w dziedzinie materiałów polimerowych, w tym: żywice, polimery biodegradowalne, nanopolimery, polimery techniczne
 - Kompozyty i nanokompozyty polimerowe
 - Pigmenty i napelniacze
 - Środki pomocnicze nowej generacji i modyfikatory
- Osiągnięcia w zakresie przetwórstwa tworzyw
- Nowoczesne rozwiązania dotyczące maszyn i oprzyrządowania
- Zagadnienia badawcze oraz kontrolno-pomiarowe

Językiem konferencji będzie **język angielski** z symultanicznym tłumaczeniem na **język polski**.

Oплата konferencyjna wynosi: 880 zł + 22 % VAT, obniżona оплата dla przedstawicieli polskich instytucji prezentujących referaty i postery naukowe (nie współautorów): 680 zł + 22 % VAT. Оплата obejmuje: Materiały Konferencyjne, Biuletyn APT '09, obiady w dniach 3—5 listopada 2009 r., oraz uroczystą kolację 4 listopada 2009 r.

Opłatę należy przesłać do dnia 10 października 2009 r. na konto: Bank PEKAO SA II Oddział w Gliwicach, Nr konta: 64 1240 2991 1111 0010 2073 9460 dla: IMPiB, APT '09 Konferencja; adres banku: ul. Bohaterów Getta Warszawskiego 9, 44-100 Gliwice.

Przewiduje się możliwość umieszczenia w pakiecie konferencyjnym wkładek reklamowych o charakterze informacyjno-promocyjnym, jak również reklamę firmy w formie posteru eksponowanego podczas konferencji.

Informacje: mgr inż. Anna PAJĄK, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw, ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice. Tel.: 032 2319043, fax: 032 2312674, e-mail: a.pajak@impib.pl