

ANDRZEJ K. BŁĘDZKI^{*)1)}, ADAM JASZKIEWICZ^{**)2)}

Biokompozyty na podstawie polilaktydu wzmocniane włóknami pochodzenia naturalnego

Streszczenie — Zbadano wpływ rodzaju wzmocnienia włóknistego — regenerowanej celulozy (wiskozy) i włókien bananowca (abaka) — na właściwości mechaniczne biokompozytów opartych na polilaktydzie (PLA) jako matrycy polimerowej. Biokompozyty z 15 % mas. bądź 30 % mas. udziałem włókien wytworzono metodą dwuetapowego wytłaczania, polegającą na powlekaniu włókna ciągłego warstwą PLA i następnej homogenizacji układu. Ocena właściwości mechanicznych obejmowała wyniki quasi-statycznej próby rozciągania i zginania oraz badania udarności z karbem biokompozytów. Jako układy porównawcze posłużyły kompozyty polipropylenu zawierające 30 % mas. wspomnianych dwóch rodzajów włókien. Mechanizm adhezji na granicy włókno/PLA oraz orientację włókna wyodrębnionego z kompozytów zinterpretowano na podstawie obserwacji metodami skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroskopii optycznej. Wyniki wskazują, że dodatek do PLA obydwu typów włóknistego wzmocnienia powoduje wzrost sztywności i wytrzymałości badanych próbek, przy czym zwłaszcza korzystny jest 30-proc. udział włókien. Na uwagę zasługuje w szczególności znaczna (3,6-krotna) poprawa udarności z karbem układu PLA/wiskoza (70:30). Uzyskane rezultaty wskazują na potencjalną możliwość wytwarzania przyjaznych dla środowiska tworzyw konstrukcyjnych na podstawie opartych na surowcach pochodzenia naturalnego zarówno matrycy polimerowej, jak i wzmocnienia włóknistego.

Słowa kluczowe: polilaktyd, włókna naturalne, biokompozyty, wiskoza, włókna bananowca, właściwości mechaniczne.

BIOCOMPOSITES BASED ON POLYLACTIDE REINFORCED WITH THE FIBERS OF NATURAL ORIGIN

Summary — The effect of the type of fiber reinforcement — regenerated cellulose (viscose) or banana reinforcing fibers (abaca, Fig. 2) — on mechanical properties of biocomposites, based on polylactide (PLA) as polymer matrix, has been studied. Biocomposites containing 15 or 30 wt. % of fibers were prepared by two-stage extrusion consisting in coating of continuous filament with PLA layer and further homogenization of the system (Fig. 1). Mechanical properties' evaluation encompassed the results of quasi-static tensile and bending tests as well as notched impact strength investigation (Table 2). Polypropylene composites containing 30 wt. % of the fibers mentioned were used as control systems. Adhesion mechanism at the border of fiber and PLA and the orientation of the fiber isolated from the composite were interpreted on the basis of scanning electron microscopy (SEM, Fig. 3 and 5) and optical microscopy (Fig. 6 and 7) results. The results show that the addition of any of both types of fiber reinforcements increase composite's stiffness and strength. 30 % part of fiber is especially advantageous. Significant improvement in notched impact strength (3.6-fold) of PLA/viscose (70:30) system is especially noteworthy. The results obtained show the possibility of preparation of environmentally friendly engineering plastics consisted of polymer matrix and fiber reinforcement, both based on natural resources.

Key words: polylactide, natural fibers, biocomposites, regenerated cellulose, banana fibers, mechanical properties.

Polimery na podstawie surowców odnawialnych stanowią nową, intensywnie obecnie badaną grupę materiałów pochodzenia naturalnego (por. np. [1]). Pierwsze

próby syntezy związków wielkocząsteczkowych na drodze fermentacji cukrów przeprowadzono już na przełomie XIX i XX wieku [1—7]. Ówczesny stan techniki uniemożliwiał jednak osiągnięcie odpowiednio dużego ciężaru cząsteczkowego produktu pozwalającego na uzyskanie właściwej struktury polimerowej. Intensywny rozwój dziedziny biopolimerów nastąpił dopiero pod koniec XX wieku i obecnie jest to jedna z nielicznych grup materiałów, której rozwój charakteryzuje się krzywą nie-

¹⁾ Autor do korespondencji e-mail: kutech@uni-kassel.de

^{*)} University of Kassel, Institut für Werkstofftechnik, Kunststoff- und Recyclingtechnik, Mönchebergstr. 3, 34109 Kassel, Germany.

^{**)} Politechnika Szczecińska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Instytut Inżynierii Materiałowej, Zakład Tworzyw Sztucznych, Al. Piastów 19, 70-310 Szczecin.

mal wykładniczą. Według różnych szacunków [8] roczny wskaźnik wzrostu produkcji najbardziej rozpowszechnionych biopolimerów wynosi 30 % w odniesieniu do polilaktydu (PLA), 24 % — do poli(hydroksy maślanu) (PHB) i ok. 18 % w przypadku pochodnych skrobi. Wykaz producentów tego typu produktów zawiera tabela 1.

Tabela 1. Producenci biopolimerów
Table 1. Producers of biopolymers

Producent	Kraj	Materiał	Wydajność w 2006 r., ton/rok
NatureWorks LLC	USA	PLA	140 000
Hycail	Finlandia	PLA	kilkaset ton
Galactic	Belgia/ Australia	PLA	18 000
Biomer	Niemcy	PLA/PHB	kilkaset ton
Uwe Inwenta Fischer	Niemcy	PLA	10 000
Biocycle	Brazylia	PHB	2 000
Tianan Enmat	Chiny	PHB	1 000
Metabolix	USA	PHB	(50 000) ^{*)}
Novamont	Włochy	skrobia	40 000 (60 000) ^{*)}
DuPont/Lyle	USA	1,3-propanodiol	45 000
Biotec	Niemcy	skrobia	2 000

^{*)} Prognoza na rok 2008.

Jednym z najważniejszych, dostępnych na rynku biopolimerów jest PLA stosowany obecnie przede wszystkim do produkcji opakowań. Polimer ten to termoplastyczny poliester alifatyczny, o znacznej sztywności i wytrzymałości, dzięki czemu nadaje się również na materiał konstrukcyjny. Sam polilaktyd, bez dodatków, jest jednak mało odporny na obciążenia udarowe i odznacza się stosunkowo niską temperaturą długotrwałego użytkowania, niższą od temperatury zeszczenia PLA ($T_g = 50\text{—}60\text{ }^\circ\text{C}$). Właściwości PLA optymalizuje się na drodze wprowadzania odpowiednich dodatków. Wybrane zagadnienia techniczne dotyczące biokompozytów na podstawie PLA zostały omówione w publikacjach [9—14]. Dotychczasowe badania odnoszą się jednak na ogół jedynie do technologicznych linii przetwarzania metodami nietypowymi dla wielkoseryjnej produkcji termoplastów, np. na drodze prasowania. Stosowane w tych badaniach wzmocnienia kompozytów z PLA nie są powszechnie dostępne w handlu ani też odpowiednio zdefiniowane, co dodatkowo utrudnia weryfikację uzyskiwanych wyników. Opisywane w literaturze rozbieżności w ocenie właściwości mechanicznych niehandlowych włókien oraz napelnaczy organicznych (o niezdefiniowanych właściwościach, gatunkach, długościach, średnicach itp.) świadczą o tym, że pomimo prowadzenia przez różnych autorów badań zgodnie z obowiązującymi normami większości wyników nie da się porównać.

Celem pracy opisaną w niniejszym artykule była próba ustalenia podstawowych charakterystyk materia-

łowych biokompozytów na podstawie PLA otrzymywanych z zastosowaniem handlowych, ściśle zdefiniowanych włókien celulozowych oraz określonego typu biopolimeru produkowanego w skali przemysłowej. Uzyskane kompozyty przetwarzano metodą wytłaczania i wtryskiwania, wykorzystując urządzenia zbliżone skalą do skali przemysłowej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W charakterze matrycy polimerowej kompozytu stosowano polilaktyd o nazwie handlowej NatureWorks PLA 4042D, $M_w = 166\ 000$, $MFR = 5,7\ \text{g}/10\ \text{min}$ ($190\text{ }^\circ\text{C}/2,16\ \text{kg}$), NatureWorks LLC (USA).

Jako wzmocnienia używano włókna bananowca abaka z gatunku *Musa textilis*, prod. Manila Cordage (Filipiny) albo włókna wiskozy o nazwie handlowej Cordenka® 700 Super3, prod. Cordenka (Niemcy). Gęstość włókna abaka — 240 m/kg, średnica — $150\pm 50\ \mu\text{m}$, wytrzymałość na rozciąganie $>100\ \text{kg}$ (dane producenta). Jakość włókna wg FIDA (Fiber Industry Development Authority) określono symbolem S3.

Włókna wiskozy charakteryzuje wartość siły zrywającej włókna 128,6 N, liczba monofilamentów równa 1350 oraz dtex=2440. Powyższe włókna ciągle wykorzystywano bez dodatkowych środków proadhezyjnych, nie preparując ich i nie modyfikując chemicznie.

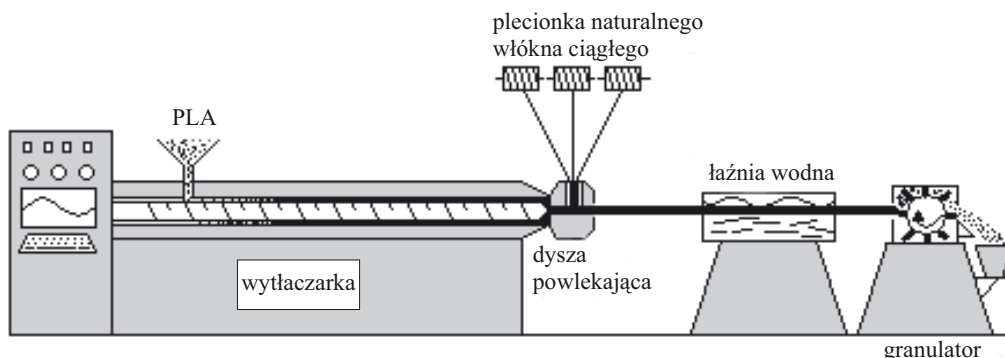
W badanych biokompozytach stosunek masowy matryca/wzmocnienie wynosił 85/15 bądź 70/30.

Otrzymywanie kompozytów

Biokompozyty otrzymywano metodą dwustopniowego wytłaczania. Pierwszy etap obejmujący powlekanie ciągłego włókna warstwą polimeru (rys. 1) prowadzono w wytłaczarce dwuślimakowej (średnica ślimaka $D=25\ \text{mm}$, $L/D=32/1$) wyposażonej w specjalną głowicę kątową. Temperatura masy wynosiła $200\text{ }^\circ\text{C}$, obroty ślimaka 100 rpm. Wytłoczoną chłodzono w kąpeli wodnej i cięto w granulatorze na odcinki stałej długości 15 mm. Drugi etap procesu polegał na homogenizacji tak otrzymanego i wstępnie wysuszonego granulatu ($80\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h) w celu zapewnienia bardziej homogenicznej struktury. Proces ten prowadzono w wytłaczarce jednoślimakowej ($D=30\ \text{mm}$, $L/D=25/1$, temperatura masy $170\text{ }^\circ\text{C}$, obroty ślimaka 20 rpm).

Wyjściowy granulaty PLA i włókna oraz uzyskane granulaty PLA/włókno suszono w temp. $80\text{ }^\circ\text{C}$ w ciągu 24 h przed każdym etapem przetwórczym w suszarkach konwekcyjnych z wymuszonym obiegiem powietrza; zawartość wilgoci po wysuszeniu wynosiła w przypadku PLA $\leq 0,02\ \%$, w przypadku kompozytów $\leq 0,2\ \%$.

W celach porównawczych badano także kompozyty polipropylenu (PP) (prod. Sabic Germany, typ PP 575P) wzmocnianego takimi samymi włóknami (abaka i Cor-



Rys. 1. Schemat wytłaczania z powlekaniami otoczką polimeru za pomocą wytlaczarki dwusłimakowej
 Fig. 1. Scheme of extrusion with polymer coating in twin-screw extruder

denka[®]) i otrzymywane w analogiczny sposób. Różnicę, w przypadku PP, stanowiło jedynie użycie bezwodnika kwasu maleinowego (5 % mas. w odniesieniu do masy włókien) jako środka wspomagającego adhezję polarnych włókien do niepolarnego polimeru.

Przygotowanie próbek do badań mechanicznych

— Próbki w postaci wiosełek do badania rozciągania (1A wg. DIN EN ISO 527-2) wytworzono metodą wtryskiwania w formie dwugniazdowej. Temperatura masy wynosiła 180 °C, ciśnienie wtrysku 500 barów, prędkość wtrysku 200 mm/s (w gnieździe formy). Aby ograniczyć pobór wilgoci z otoczenia i utrzymać minimalną jej zawartość w granulatach, zasyp maszyny dodatkowo ogrzewano (temp. 80 °C) i zasilano stałym strumieniem azotu (stopień czystości gazu $\geq 99,999$ % obj., prod. Air Liquide Deutschland, Düsseldorf/Niemcy). Przepływ gazu ustalano na 4–5 l/min.

— Próbki wymagające zmiany kształtu (próba zginania wg DIN EN ISO 178 i udarności wg DIN EN ISO 179-2) wycinano piłą tarczową (ino-tech, typ K 680) z wytworzonych w procesie wtryskiwania kształtek (wiosełka do rozciągania) zgodnie z DIN EN ISO 2818. Do tego celu posłużono się urządzeniem wyposażonym w specjalną tarczę firmy GUHDO do cięcia polimerów termoplastycznych; prędkość obrotowa tarczy 31 m/s, posuw 40 mm/s.

Metodyka badań

— Badania wytrzymałości mechanicznej metodą *quasi*-statycznego rozciągania (DIN EN ISO 527) i zginania (DIN EN ISO 178) przeprowadzono za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej produkcji Zwick.

Udarność z karbem wg Charpy'ego w temp. 23 °C określano przy użyciu młota firmy Zwick, zgodnie z DIN EN ISO 179-2/1eA; karby typu A wg. DIN EN ISO 179-1 o jednakowej głębokości nacięcia $2 \pm 0,2$ mm, kącie rozwarcia $45 \pm 1^\circ$ i promieniu podstawy karbu $0,25 \pm 0,05$ mm wykonywano na maszynie Notchvis produkcji Ceast.

— Strukturę próbek oceniano wykorzystując skaninową mikroskopię elektronową (SEM) oraz mikroskopię optyczną. Przelomy SEM uzyskiwano bezpośrednio z wtrysniętych kształtek, leżakowanych przed preparacją przez ok. 10 min w ciekłym azocie, a następnie udarowo przełamanych. Przygotowanie próbek do mikroskopii optycznej obejmowało osadzenie przelomów w formie, po czym zalanie ich żywicą epoksydową. Sieciowane na zimno pakiety polerowano papierem ściernym o gradacji 200–4000 aż do uzyskania możliwie idealnie gładkiej i wolnej od zarysowań powierzchni do obserwacji.

— Długość włókien określano w następujący sposób: próbki granulatu otrzymanego w procesie wytłaczania (homogenizacji) oraz wtryskiwania rozpuszczano w temperaturze pokojowej w dichlorometanie i wyekstrahowane włókna obserwowano pod mikroskopem optycznym.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Rozciąganie i zginanie

Wszystkie wyniki badań dotyczące właściwości mechanicznych omawianych materiałów przy rozciąganiu i zginaniu zawiera tabela 2; rozrzut wyników wyznaczony z odchylenia standardowego nie przekracza ± 10 %, a najczęściej mieści się w przedziale ± 5 %. Wraz ze zwiększeniem dodatku włóknistego napełniacza z (regenerowanej celulozy bądź abaka) 15 % mas. do 30 % wyraźnie wzrasta wytrzymałość kompozytów — zarówno przy rozciąganiu (σ_M) jak i przy zginaniu (σ_{fM}).

Polepszenie właściwości wytrzymałościowych w wyniku zastosowania włókien celulozy jest znacznie wyraźniejsze niż w przypadku włókien abaka. Zjawisko to można wyjaśnić dużo mniejszą oraz bardziej zdefiniowaną i powtarzalną średnicą włókna regenerowanej celulozy (12 μm w porównaniu ze średnicą włókna bananowca wynoszącą 150 ± 50 μm). Włókno wiskozowe wytwarza się w procesie chemicznym, w którym takie substancje jak woski, pektyna, lignina i oleje usuwa się z celulozowej masy roślinnej. Tak uzyskiwane włókna wiskozy odznaczają się zatem ściśle określoną strukturą

T a b e l a 2. Właściwości mechaniczne i gęstość badanych kompozytów na podstawie PLA i porównawczych na podstawie polipropylenu (PP)

T a b l e 2. Mechanical properties and densities of investigated composites based on PLA or PP (as comparison)

Właściwość	PLA 4042D	PLA/celuloza				PLA/abaka				PP 575	PP/celuloza				PP/abaka	
	100/0	85/15				70/30				100/0	70/30					
Moduł sprężystości przy rozciąganiu (E_t), MPa	3373	4763	141 % ^{*)}	5332	158 % ^{*)}	5846	173 % ^{*)}	8032	238 % ^{*)}	1497	4005	267 % ^{*)}	4931	329 % ^{*)}		
Wytrzymałość na rozciąganie (σ_M), MPa	62	81	131 %	65	105 %	92	148 %	74	119 %	29	72	248 %	44	152 %		
Wydłużenie względne przy granicy plastyczności (ϵ_y), %	2,32	—	0 %	—	0 %	—	0 %	—	0 %	8,26	2,49	30 %	1,36	16 %		
Moduł zginania (E_f), MPa	3690	5266	143 %	5336	145 %	6203	168 %	7891	214 %	1317	3661	278 %	4192	318 %		
Wytrzymałość na zginanie (δ_{fM}), MPa	109	143	131 %	110	101 %	163	150 %	124	114 %	41,7	104	249 %	72	173 %		
Odkształcenie zginające przy wytrzymałości na zginanie (δ_{fM}), %	4,09	4,63	113 %	2,7	66 %	4,42	108 %	2,04	50 %	6,1	5,45	89 %	2,76	45 %		
Udarność z karbem (a_{cN}), kJ/m ²	2,2	6,09	277 %	3,64	165 %	7,9	359 %	5,27	240 %	3,45	11,08	321 %	5,31	154 %		
Gęstość (d), g/cm ³	1,25	1,28	102 %	1,27	102 %	1,3	104 %	1,3	104 %	0,909	1,02	112 %	1,09	120 %		

^{*)} Wartości względne (%) w odniesieniu do wartości odpowiadającej czystemu PLA



Rys. 2. Etapy procesu otrzymywania włókna abaka

Fig. 2. Steps of abaca fiber production

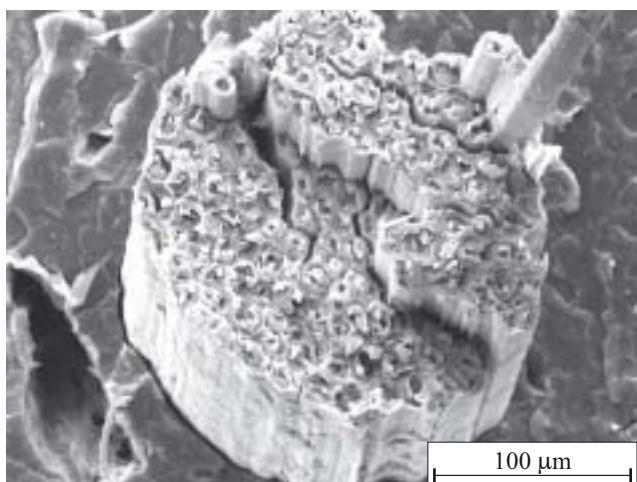
o wysokim stopniu krystaliczności (tzw. „celuloza II”). Materiał o takich parametrach charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi.

Tropikalne (z Filipin) naturalne włókna bananowca poddaje się najpierw obróbce ręcznej (*fibres stripping*), a następnie mechanicznemu zwijaniu do postaci włókna ciągłego (*roving manufacture*) (rys. 2). W procesie nie następuje ingerencja w strukturę włókna, więc wszystkie substancje im towarzyszące — na ogół niekorzystnie wpływające na parametry mechaniczne — są obecne we wzmocnieniu kompozytu, co powoduje pogorszenie charakterystyki wytrzymałościowej.

Wiązka użytego włókna abaka składa się z wielu monofilamentów, których liczba jest uzależniona od średnicy wiązki (rys. 3). Takie ułożenie przestrzenne monofila-

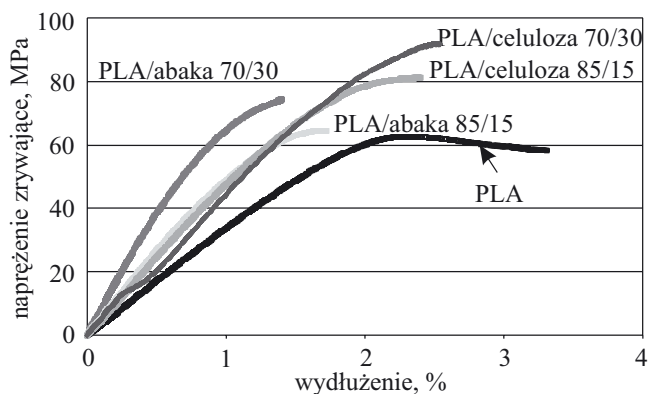
mentów (w pakiety) zapobiega łamaniu elementów nośnych rośliny (łodyg, liści itd.), a więc powoduje zwiększenie sztywności. Kompozyty PLA lub PP wzmocnione włóknem abaka rzeczywiście charakteryzują się znacznie większą sztywnością niż wzmacniane wiskozą, co potwierdzają dane zawarte w tabeli 2.

Oceniane tu właściwości kompozytów PLA są wyraźnie lepsze od właściwości porównawczych kompozytów na podstawie PP. Rysunek 4 przedstawia wykres naprężenie rozciągające–wydłużenie kompozytów PLA różniących się rodzajem i zawartością włóknistego napełniacza a także wyjściowego PLA. Jak widać, obecność włókien w kompozytach ogranicza wydłużenie przy zerwaniu, przy czym materiały PLA/abaka charakteryzują się znacznie większą sztywnością (mniej-



Rys. 3. Zdjęcie SEM wiązki włókien abaka z widocznymi monofilamentami (kompozyt PP/abaka = 70/30, bez środka proadhezyjnego)

Fig. 3. SEM image of abaca fibers' bundle with visible filaments (70/30 PP/abaca composite, without coupling agent)



Rys. 4. Wykresy naprężenie zrywające-wydłużenie PLA i kompozytów PLA/wzmocnienie

Fig. 4. Stress-strain curves for pure PLA and its composites PLA/reinforcement

szym wydłużeniem oraz większą wartością E_t — por. tabela 2).

Udarność

Uzyskane dane doświadczalne dotyczące udarności z karbem omawianych materiałów są również zebrane w tabeli 2.

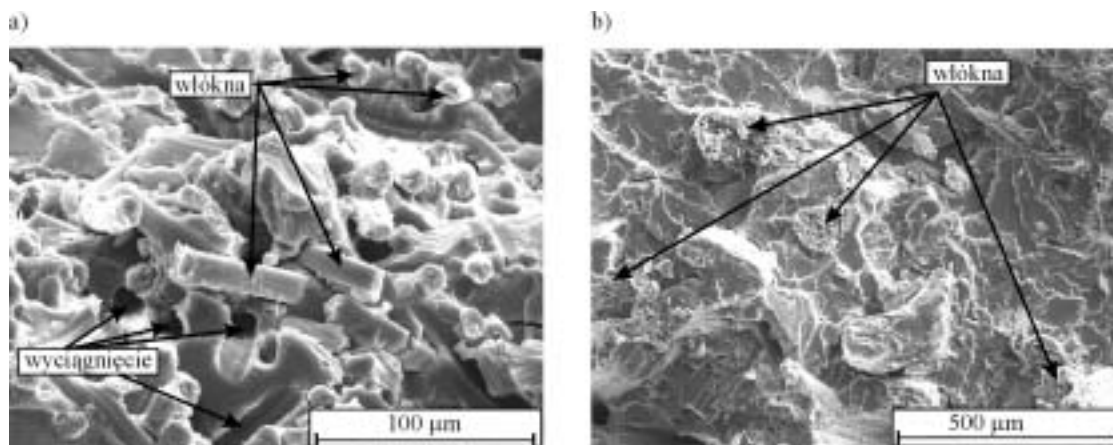
Wzmocnienie matrycy polimerowej dodatkiem wiskozy powoduje znacznie większy wzrost udarności niż dodatek włókien abaka. Wynika to prawdopodobnie z korzystniejszej struktury geometrycznej włókna regenerowanej celulozy. Dodatkowo, powierzchnia wiskozy jest gładka od powierzchni abaki, co sprzyja znacznie częstszemu wyciąganiu włókien (*pull out*) w chwili pęknięcia (słabsza adhezja). Zjawisko takie prowadzi do wydłużenia drogi przejścia powstającego pęknięcia, a więc do zwiększenia minimalnej ilości energii potrzebnej do przelamania próbki o danym przekroju, czyli do wzrostu udarności. Pęknięcie próbki przebiega z pęknięciem włókna czemu towarzyszy dwu- lub jednostronne jego wyciągnięcie.

Istotną rolę odgrywa tu też energia tarcia związana z wyciąganiem włókien. Duża liczba włókien na przekroju próbki zwiększa całkowitą ilość tej energii, co bezpośrednio wpływa na wzrost wartości udarności.

Porównując uzyskane wyniki z danymi dotyczącymi kompozytów PP można stwierdzić, że użycie wzmacniających włókien naturalnych w kompozytach z PLA skutecznie poprawia udarność. Bezwzględne wartości a_{cN} są jednak korzystniejsze w przypadku ciągliwego PP niż stosunkowo kruchego PLA. Ponadto, niewątpliwie korzystny wpływ na udarność wywiera zastosowanie środków proadhezyjnych w kompozytach na podstawie PP.

Charakterystyka struktury

Zdjęcia SEM kompozytów PLA/celuloza i PLA/abaka przedstawiono na rys. 5. Włókna wiskozy cechuje



Rys. 5. Zdjęcia SEM kompozytów (70/30) PLA/celuloza (a) i PLA/abaka (b)

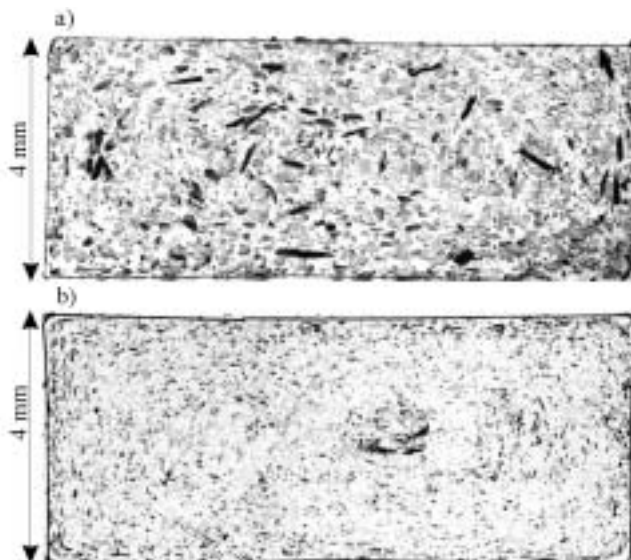
Fig. 5. SEM images of 70/30 PLA/cellulose (a) and PLA/abaca (b) composites

nieco słabsza niż włókien abaka adhezja do polimerowej matrycy (widoczne wyciągnięcia). Naturalne, niemodyfikowane włókna abaka charakteryzują się większą chropowatością. Nieregularności te wspomagają proces adhezji w wyniku mechanicznego zakotwiczenia cząstek polimeru na powierzchni włókna, co powoduje lepsze ich pokrycie matrycą polimerową oraz sprzyja mniejszej liczbie wyciągnięć podczas udarowego przelamywania.

Wiskoza jest natomiast włóknem technicznym o bardzo regularnej i gładkiej powierzchni. Zatem, w połączeniach z polimerami mechanizm zakotwiczenia nie występuje lub jest w znacznym stopniu ograniczony, co skutkuje częstym wyciąganiem włókien celulozowych z matrycy polimerowej w trakcie pęknięcia materiału.

Na zdjęciach z mikroskopii optycznej (rys. 6) na przekroju poprzecznym próbki jest widoczny bardzo równomierny rozkład obu rodzajów wzmocnienia. Takie regularne ułożenie można uzyskać stosując dodatkowo w procesie przetwórstwa etap homogenizacji. Włókna są tu zorientowane symetrycznie względem kierunku płynięcia stopu polimeru w trakcie formowania. Jest to typowe w przypadku kompozytów wzmocnionych włóknem krótkim i wytworzonych metodą wtryskiwania.

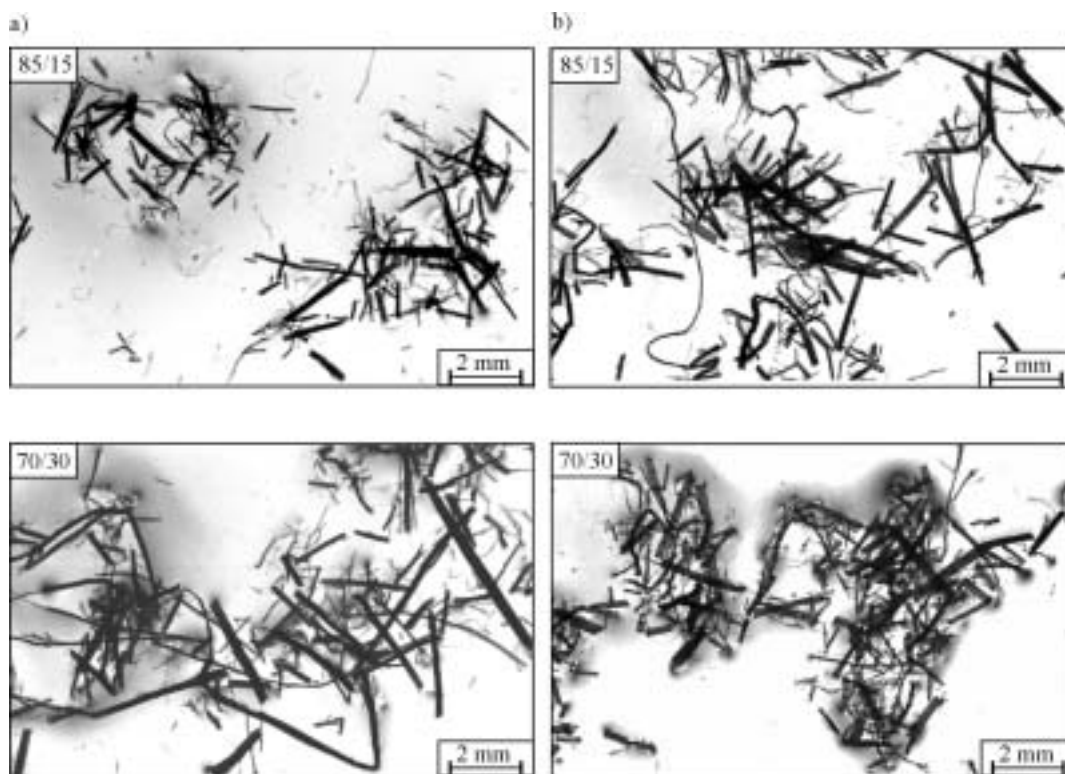
Rysunek 7 przedstawia zdjęcia wyizolowanych (wyekstrahowanych) włókien abaka po procesie homogenizacji w wyciśnarce jednoślismakowej (a) oraz po następnym procesie wtryskiwania (b). Długość włókna ulega



Rys. 6. Zdjęcia (mikroskopia optyczna) kompozycji (70/30) PLA/celuloza (a) i PLA/abaka (b) po homogenizacji (powiększenie 17 \times)

Fig. 6. Optical images of 70/30 PLA/cellulose (a) and PLA/abaca (b) compositions after homogenization (magnification 17 times)

drastycznej redukcji — od 15 mm (długość cięcia ustaliona na granulatorze) do 1,5—2 mm po homogenizacji. W procesie wtryskiwania nie następuje już dalsze skra-



Rys. 7. Zdjęcia (mikroskopia optyczna) włókien abaka wyekstrahowanych z kompozytów PLA o różnej zawartości wzmocnienia: a) po procesie wytłaczania (homogenizacji) b) po następnym wtryskiwaniu

Fig. 7. Optical images of abaca fibers, extracted from PLA composites containing different amounts of reinforcement: a) after extrusion process (homogenization) and b) after subsequent injection molding

canie włókien. Obliczona krytyczna długość włókna w połączeniach PLA/abaka wynosi 1,843 mm [15] jest zatem, praktycznie biorąc, równa długości włókna po homogenizacji i wtryskiwaniu. Zgodnie z teorią pęknięcia, w takim przypadku matryca polimerowa przenosi jeszcze naprężenie na włókno do chwili jego pęknięcia, a więc mechanizm wyciągania nie powinien mieć miejsca.

Założenie to częściowo potwierdzają analiza SEM i wyniki badania udarności, jednak wartości obliczeniowe określa się zakładając idealną adhezję na granicy włókno/matryca. Warunek ten nie jest zachowany w połączeniach PLA/abaka, a w rzeczywistości nie jest w pełni spełniony nawet w odniesieniu do znacznie lepszej adhezji pomiędzy PP a włóknom naturalnym z zastosowaniem środków proadhezyjnych! W tym bowiem przypadku powstająca słaba mechanicznie interfeza pomiędzy polimerem a włóknom naturalnym stanowi wynik niekompatybilności obu tych składników: niepolarnej i hydrofobowej matrycy oraz silnie polarnego hydrofilowego włókna naturalnego.

PODSUMOWANIE

Zastosowane w kompozytach z PLA oba rodzaje włóknistego wzmocnienia (wiskoza lub abaka) zwiększają sztywność i wytrzymałość materiału, przy czym kompozyty z 30-proc. udziałem włókien wykazują korzystniejsze właściwości. Układy z dodatkiem 15 % mas. wiskozy odznaczają się lepszą charakterystyką wytrzymałościową, niż układy z takim samym udziałem włókna abaka. Dotyczy to przede wszystkim udarności z karbem i, jak wyjaśniono, jest spowodowane mniejszą chropowatością włókien celulozowych. W wyniku wyciągania włókien celulozy w kompozycie PLA/wiskoza droga pęknięcia podczas próby Charpy'ego ulega wydłużeniu, co powoduje wzrost udarności.

Metodą mikroskopii optycznej stwierdzono regularny i symetryczny rozkład włókien w badanych kompozytach. W procesie homogenizacji układów (wytlaczania) następowało znaczne skrócenie włókna z 15 do 1,5—2 mm, czyli do tzw. długości krytycznej.

Wyniki przedstawionych w niniejszej publikacji badań wykazały więc, że włókna naturalne z powodze-

niem mogą być stosowane jako wzmocnienie w kompozytach na podstawie PLA — polimeru uzyskiwanego z surowca odnawialnego. Umożliwia to uzyskiwanie tworzyw konstrukcyjnych w pełni przyjaznych dla środowiska.

Badania finansowane z funduszy MNiSW, w ramach projektu PBZ-MNiSW-01/II/2007.

LITERATURA

1. Tudorachi N., Lipsa R.: *Polimery* 2006, **51**, 425.
2. Bergmann A.: „Alterungsmechanismen des biosynthetischen Polymers Poly-(R)-3-Hydroxybutyrat (PHB)”, opublikowana praca doktorska, Universität Regensburg 2005.
3. Koch P.-A.: „Faserstoff-Tabellen”, Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt/Main, Niemcy 2004.
4. Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T.: „Natural fibres, biopolymers and biocomposites”, Taylor&Francis Group, Boca Raton, USA, 2005.
5. Bastioli C.: „Handbook of Biodegradable Polymers”, Rapra Technology, Shawbury, Anglia, 2005.
6. Baillie C.: „Green composites”, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, Anglia 2004.
7. Doi Y.: „Microbial Polyesters”, Wiley-VCH, Nagatsuta, Japonia, 1990.
8. Informacja prasowa Plastics online: „Amerykański rynek tworzyw degradowalnych”, www.eplastics.pl, 20 września 2006.
9. Pluta M., Galeski A., Alexandre M., Paul M. A., Dubois P.: *J Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 1497.
10. Huda M. S., Drzal L. T., Mohanty A. K., Misra M.: *Comp. Sci. Tech.* 2006, **66**, 1813.
11. Huda M. S., Drzal L. T., Misra M., Mohanty A. K.: *J Appl. Polym. Sci.* 2006, **102**, 4856.
12. Mathew P., Oksman K., Sain M.: *J Appl. Polym. Sci.* 2005, **97**, 2014.
13. Mathew P., Oksman K., Sain M.: *J Appl. Polym. Sci.* 2006, **101**, 300.
14. Shibata M., Ozawa K., Teramoto N., Yosomiya R., Takeishi H.: *Macromol. Mater. Eng.* 2003, **288**, 35.
15. Bledzki A.K., Jaszkiwicz A.: *Macromol. Mater. Eng.*, artykuł przyjęty do druku.

Otrzymano 20 VII 2007 r.