

STANISŁAW KUCIEL, ANETA LIBER

Politechnika Krakowska
Instytut Mechaniki Stosowanej
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Ocena skuteczności wzmocnienia polietylenów mączką drzewną^{*)}

ASSESSMENT OF EFFICIENCY OF POLYETHYLENE REINFORCEMENT BY FILLING WITH WOOD FLOUR

Summary — Polyethylene PE-LD or PE-HD and its recyclates were filled with high quality wood flour Lignocel[®] using 10, 20 or 30 wt. % of filler. Elasticity modulus of the composites investigated significantly increased with increasing content of wood flour and its relative increase was much bigger in case of PE-LD than for PE-HD (Fig. 2). However tensile strength nearly did not change with filling of polymer independently on the product treatment (the samples were investigated either dry or after soaking in water for 30 days) (Fig. 3). It was found melt flow rate systematically decrease with increase in wood flour content (Fig. 4) what adversely affects the processing of high-filled polyethylene. Investigations of creep showed that even addition of 10 wt. % of wood flour significantly reduces the deformation being a result of long term load (Fig. 5). Investigation of morphology showed Lignocel[®] played a role of „joint” of crystalline regions because of expanded surface of its fibers. Filling of the ducts in wood fibers with polyethylene prevents water absorption by the composite (Fig. 6 and 7). The results obtained show polyethylene filling with wood flour (maximum up to 30 wt. %) advantageously affects mechanical and functional properties.

Key words: low-density polyethylene, high-density polyethylene, filling, wood flour, mechanical properties, morphology.

Kompozyty polimerowe znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach życia. Ich właściwości mogą być modyfikowane w szerokim zakresie dzięki stosowaniu różnych napełniaczy. Istotną rolę, zwłaszcza ze względu na rosnącą dbałość o ochronę środowiska człowieka, odgrywają między innymi napełniacze naturalne, takie jak: mączka drzewna, łupki orzeszków czy łodygi roślin [1, 2]. Dodawane do materiałów polimerowych powodują znaczny wzrost ich modułu sprężystości, a także wzrost lub utrzymanie się na tym samym poziomie wytrzymałości na rozciąganie [3–9]. Na szczególną uwagę zasługują kompozyty drewno/tworzywo (WPC, z angielskiego *wood-plastic composites*), których przetwórstwo w ostatnich latach wzrasta. Obecnie produkcja wyrobów z tych materiałów na najbardziej rozwiniętym rynku USA szacowana jest na 300 tysięcy ton i w perspektywie dwóch kolejnych lat ma ulec podwojeniu.

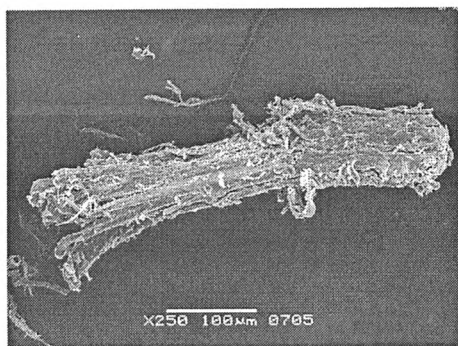
WPC otrzymuje się na osnowie takich termoplastów jak: PE, PP, PVC lub PS, a nawet PA. Kompozyty te mogą

zawierać różną ilość napełniacza (od 10 do 90 % mas.) i dlatego istotny wpływ na właściwości wytworzonych wyrobów ma jakość stosowanego włókna, tj. kształt, wymiar, zawartość wilgoci oraz powtarzalność wszystkich opisujących go parametrów [9–12].

Jednym z największych producentów napełniaczy naturalnych jest niemiecka firma J. Rettenmaier & Sohne GmbH & Co., która opracowała rodzinę drewnianych surowców włóknistych o handlowej nazwie „Lignocel[®]”. Przykładowy obraz pojedynczego włókna „Lignocel[®] CB120”, otrzymany za pomocą mikroskopu skaningowego, przedstawia rys. 1. Ten rodzaj włókna charakteryzuje się dużą porowatością i rozwiniętą powierzchnią, co korzystnie wpływa na adhezję pomiędzy napełniaczem, a matrycą polimerową [13].

Długość pojedynczego włókna zależy od typu i przeznaczenia może wynosić od 40 do 2100 μm. Drewno późne, z którego głównie powstaje „Lignocel[®]”, przesycone jest substancjami zwanymi twardzielowymi (np. żywice, garbniki) zwiększającymi jego trwałość i ma 1,5-krotnie większą gęstość niż drewno wczesne, co zapewnia dobre właściwości mechaniczne [14].

^{*)} Artykuł przedstawia treść wystąpienia na konferencji „Materiały polimerowe. Pomerania-Plast 2004”, Międzyzdroje, 2–4 czerwca 2004 r.



Rys. 1. Kształt pojedynczych włókien mączki drzewnej [10]
Fig. 1. Shape of single fibers of wood flour [10]

Dominującym procesem przetwórstwa tworzyw napełnianych włóknami naturalnymi (w tym mączką drzewną) jest wytłaczanie. Jest to stosunkowo proste w przypadku wyrobów zawierających do ok. 40 % napełniacza, ale stosowanie większej ilości napełniacza (nawet do 90 %) wymaga zastosowania specjalistycznych linii do wytłaczania (np. wytłaczarka dwuślimakowa o ślimakach stożkowych, współbieżnych, bez kalibracji i z chłodzeniem powietrzem), co wiąże się ze wzrostem kosztów produkcji [3, 9, 15–17].

Innym sposobem przetwórstwa WPC, a w szczególności wyrobów wielkogabarytowych, jest wytłaczanie z prasowaniem (umożliwia wytwarzanie wyrobów o masie nawet 20–50 kg) [8]. Możliwe jest również wtryskiwanie kompozytów o zawartości mączki drzewnej do 50–60 % (zwykle po wcześniejszej granulacji) i produkcja np. pojemników, donic, palet, a także profili drzwi i elementów wykończeniowych do przemysłu samochodowego.

Celem tej pracy była ocena skuteczności wzmocnienia polietylenów przez napełnienie mączką drzewną. Badano kompozyty o stopniu napełnienia do 30 %, a więc takie, które można przetwarzać w klasycznych liniach przetwórczych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Kompozyty do badań wykonano na podstawie polietylenów małej i dużej gęstości (PE-LD i PE-HD):

— PE-LD o nazwie handlowej „Malen EFABS 23-D022” (produkcja Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o., MFR = 1,6–2,5 g/10 min, $d = 0,925 \text{ g/cm}^3$),

— recyklat PE-LD i PE-LLD pochodzący z aglomeratów folii (dostarczony przez firmę Becker Sp. z o.o.),

— PE-HD o nazwie handlowej „Tipelin BS 501-17” (produkcja TVK, Węgry, MFR = 0,2 g/10 min, $d = 0,950 \text{ g/cm}^3$),

— recyklat PE-HD wyprodukowany z odpadów po kanistrach rozdmuchiowanych (dostarczony przez ZPTS Kłaj).

Jako napełniacza użyto mączki drzewnej „Lignocel CB 120” wytwarzanej z niesuszonego, miękkiego drewna sosnowego o strukturze włóknistej (długość włókien 70–150 mm). Mączkę charakteryzują następujące parametry: pozostałość po prażeniu 0,5 %, pH = 5,5, ciężar nasypowy 100–145 g/l oraz wilgotność $\leq 6 \%$.

Metodą wtryskiwania wytworzono próbki do badań z kompozytów polietylenów napełnianych mączką drzewną w ilości 10, 20 i 30 % mas.

Charakterystyka metod badawczych

Badania wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu sprężystości przy rozciąganiu przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej firmy Instron wg PN-EN ISO 527-1.

Badania wytrzymałości na zginanie prowadzono wg PN-EN ISO 178 oznaczając moduł sprężystości na stanowisku zaopatrzonym w rejestrator typu BPG 50/2.

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) został oznaczony aparatem Melt Flow Jr. produkcji włoskiej firmy CEAST wg PN-EN ISO 1133 przy obciążeniu 21,6 N i temperaturze równej 190 °C.

Próby pełzania przeprowadzono na stanowisku własnej konstrukcji stosując jednoczesne stałe obciążenie 5 próbek wioselkowych o przekroju poprzecznym 10×4 mm. Średni czas pomiaru wynosił 23 dni. Przełożenie układu obciążającego wynosiło 5:1, a dokładność realizowanego obciążenia działającego na próbkę wynosiła 0,5 N. Przyrosty wydłużenia mierzone na mechanicznych (zegarowych) ekstensometrach z dokładnością 0,01 mm.

Zdjęcia mikrostruktury przełomów i zglądów próbek suchych oraz próbek moczonych w ciągu trzech miesięcy w wodzie wykonano za pomocą mikroskopu elektronowego JSN 5510 LV (low vacuum) firmy JOEL.

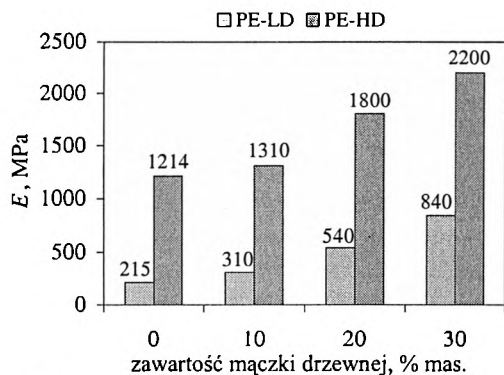
Gęstość kompozytów oznaczono metodą wyporu używając wagi hydrostatycznej.

WYNIKI BADAŃ

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na znaczny wzrost modułów sprężystości, tak przy zginaniu, jak i rozciąganiu, wraz ze zwiększaniem zawartości mączki drzewnej.

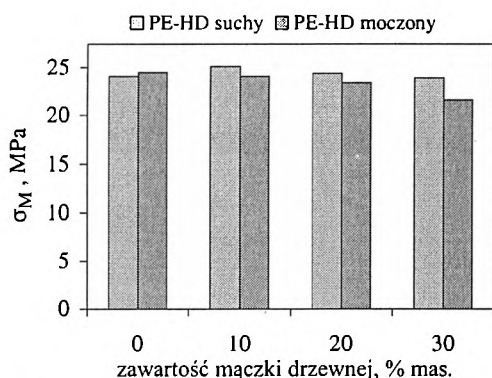
Moduł sprężystości (E) PE-LD wzrasta o 50 % po dodaniu 10 % mas. mączki, natomiast taki sam wzrost w przypadku PE-HD uzyskuje się dopiero z zawartością napełniacza wynoszącą 20 % mas. Dodatek 30 % mas. mączki powoduje w kompozytach z PE-LD prawie trzykrotny, a z PE-HD dwukrotny wzrost E (rys. 2).

Napełnianie mączką drzewną (w badanym zakresie do 30 % mas.) praktycznie nie wpływa na wytrzymałość na rozciąganie (σ_M) nawet po starzeniu próbek polegającym na moczeniu ich przez 30 dni w wodzie. Przykładowe wyniki uzyskane w przypadku kompozytów recyklatów PE-HD przedstawiono na rys. 3.



Rys. 2. Porównanie modułów sprężystości przy rozciąganiu (E) kompozytów recyklatów PE-LD i PE-HD z różną zawartością mączki drzewnej

Fig. 2. Comparison of tensile modulus (E) of the composites of PE-LD and PE-HD recyclates with different content of wood flour



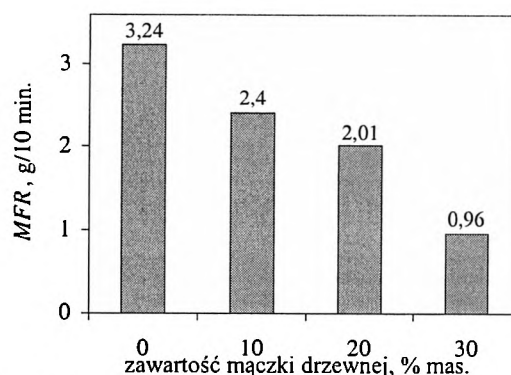
Rys. 3. Wpływ zawartości mączki drzewnej na wytrzymałość na rozciąganie (σ_M) kompozytów recyklatów PE-HD suchych i po starzeniu w wodzie (w ciągu 30 dni)

Fig. 3. Effect of wood flour content on tensile strength (σ_M) of the composites of PE-HD recyclates, dry and after ageing in water for 30 days

Oznaczona maksymalna chłonność wody tych kompozytów wynosząca ok. 2 % jest niewielka w porównaniu z chłonnością wody samego drewna (do 50–60 %), a także niektórych tworzyw jak np. poliamidów (osiągając 10 %), co istotnie wpływa na właściwości mechaniczne produktów [18].

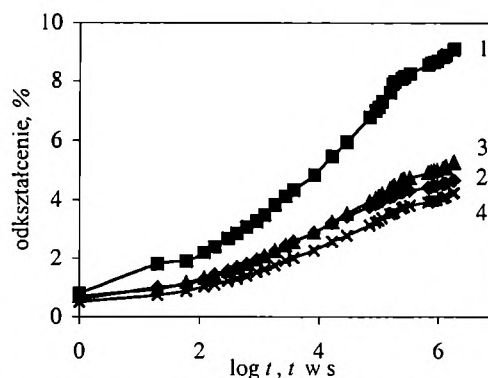
Stosunkowo wysoki wskaźnik szybkości płynięcia polimerów wyjściowych wyraźnie zmniejsza się ze wzrostem dodatku mączki drzewnej, co pogarsza warunki przetwórstwa oraz ogranicza możliwości zastosowań tych kompozytów. Uzyskane wyniki przedstawiono na przykładzie kompozytów PE-LD na rys. 4.

Badania pełzania prowadzone z użyciem kolejno (krzywe 1–4 na rys. 5) 4 poziomów naprężeń: 16, 12,5, 10 oraz 7,5 MPa wykazały, iż już dodatek mączki drzewnej w ilości 10 % mas. znacznie obniża odkształcenia przy długotrwałych obciążeniach. Pierwsze dwa poziomy naprężenia prowadziły do pełzania nieustalonego i w konsekwencji do zerwania próbek. Wynika z tego, iż naprężenia powyżej 12,5 MPa (tj. ok. 60 % ich wytrzy-



Rys. 4. Porównanie wskaźnika szybkości płynięcia (MFR/190 °C/21,6) kompozytów PE-LD z różną zawartością mączki drzewnej (w % mas.): 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30

Fig. 4. Comparison of melt flow rate (MFR/190 °C/21.6) of PE-LD composites with different contents of wood flour (in wt. %): 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30



Rys. 5. Krzywe pełzania ilustrujące zależność odkształcenia od logarytmu czasu (t) kompozytów recyklatów PE-HD z mączką drzewną odpowiadające naprężeniu 10 MPa

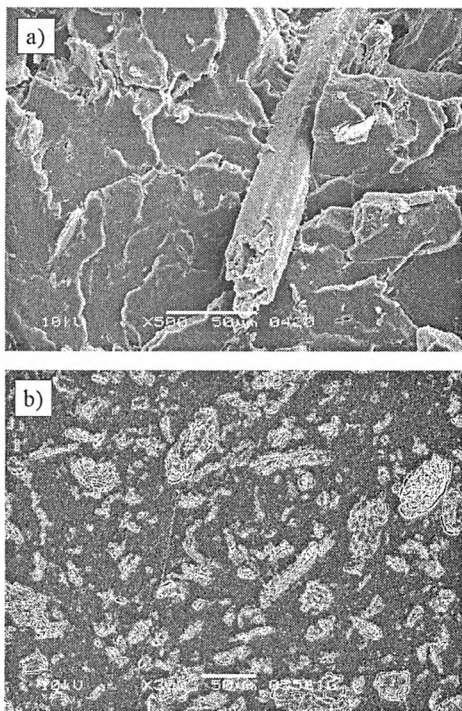
Fig. 5. Creep curves, illustrating the dependence of deformation on logarithm of time (t), for PE-HD recyclates filled with wood flour relating to stress = 10 MPa

małości na rozciąganie σ_M) mogą być przenoszone przez elementy wykonane z tych kompozytów tylko krótkotrwale. Naprężenia poniżej 10 MPa powodują, że pełzanie w rejestrowanym przedziale czasu nabiera charakteru ustalonego nie powodując utraty wytrzymałości. Podobne efekty zaobserwowano w trakcie prowadzonych badań przy długotrwałych obciążeniach zmiennych w czasie [19].

Właściwości mechaniczne kompozytów zależą od zdolności wkomponowywania się napełniacza w mikrostrukturę bazowego polimeru. Badania morfologiczne wykazały, że we wszystkich badanych kompozytach użyty napełniacz, dzięki swoim właściwościom strukturalnym (głównie stopień rozwinięcia powierzchni oraz budowa wewnętrzna), spełnia rolę dodatkowego „złączacza” obszarów krystalicznych (rys. 6).

Ze względu na naturalną zdolność drewna do chłonięcia wody, niezbędnym było przeprowadzenie badań starzenia kompozytów pod wpływem wody (korozja

H₂O). W żadnym z badanych przypadków nie stwierdzono morfologicznych zmian mączki drzewnej (rys. 7a) ani istotnie zwiększonej absorpcji H₂O w porównaniu z polimerem bez napełniacza. Wynika to prawdopodobnie z częściowego wypełniania przez polietylen (rys. 7b) istniejących we włóknach mączki „kanalików”.



Rys. 6. Obrazy mikrostruktury PE-LD napełnionych 20 % mas. mączki drzewnej: a) pojedyncze włókno (powiększenie 500×), b) rozkład włókien w matrycy (powiększenie 300×) [6, 16]

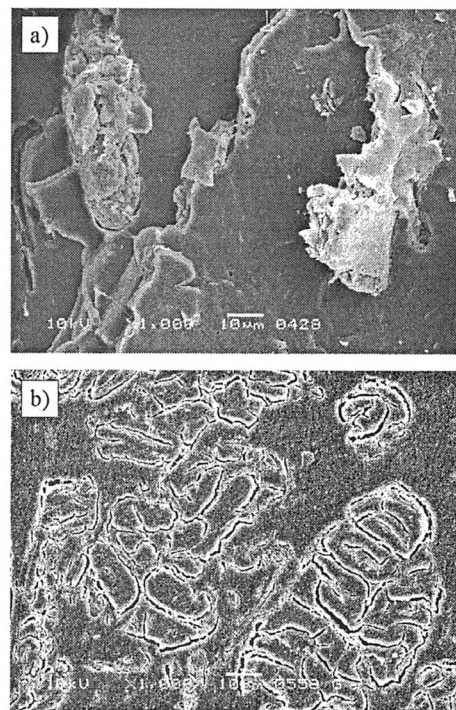
Fig. 6. SEM images of PE-LD composites filled with 20 wt. % of wood flour: a) single fiber (multiplication 500 times), b) fibers' distribution in a matrix (300 times) [6, 16]

T a b e l a 1. Gęstość (d_M) kompozytów o różnym stopniu napełnienia i odpowiadające im udziały objętościowe (V_M) mączki drzewnej

T a b l e 1. Density (d_M) of composites of different degree of filling and volume fraction (V_M) of wood flour

	Materiał								
	PE-HD			recyklat PE-HD			recyklat PE-LD		
Zawartość mączki, % mas.	10	20	30	10	20	30	10	20	30
d_M , g/cm ³	0,98	0,99	1,02	0,98	0,99	10,2	0,96	10,2	1,023
V_M , % obj.	7,4	15,0	22,9	7,5	15,1	23,2	7,3	14,4	24,0

Oceny skuteczności wzmocnień dokonano także na podstawie udziału objętościowego mączki drzewnej w poszczególnych kompozytach PE-HD i PE-LD oraz ich recyklatów. W tabeli 1 zestawiono gęstości kompozy-



Rys. 7. Obrazy mikrostruktury kompozytów PE-LD napełnionych 20 % mas. mączki drzewnej przed i po starzeniu w wodzie: a) przełom N₂ (powiększenie 1000×), b) zgląd (powiększenie 1000×) [6, 16]

Fig. 7. SEM images of PE-LD composites filled with 20 wt. % of wood flour before and after water ageing: a) fracture N₂ multiplication 1000 times, b) polished section, multiplication 1000 times [6, 16]

tów PE-HD oraz recyklatów PE-LD i PE-HD o różnym stopniu napełnienia wraz z odpowiadającymi im udziałami objętościowymi mączki drzewnej.

Znając udziały objętościowe mączki w kompozytach obliczono wartości teoretyczne modułów sprężystości badanych kompozytów zakładając dwa skrajne przypadki [20]:

— gdy wszystkie włókna mączki ułożone są równoległe do kierunku działania obciążenia

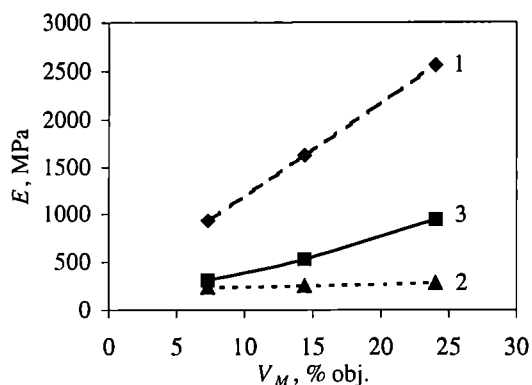
$$E_{kom} = V_M \cdot E_M + (1 - V_M) \cdot E_o \quad (1)$$

— gdy włókna mączki są ułożone prostopadle

$$E_{kom} = \frac{1}{\frac{V_M}{E_M} + \frac{1 - V_M}{E_o}} \quad (2)$$

gdzie: E_{kom} — moduł kompozytu, V_M — udział objętościowy mączki drzewnej, E_M — moduł sprężystości mączki drzewnej, E_o — moduł matrycy polimerowej.

Na rysunku 8 przedstawiono krzywe modułu sprężystości kompozytów obliczone na podstawie równań (1) i (2) z krzywą uzyskaną doświadczalnie. Położenie tej ostatniej świadczy o przypadkowym ułożeniu włókien w kompozycie rzeczywistym.



Rys. 8. Porównanie krzywych teoretycznych i krzywej doświadczalnej modułu E kompozytu recyklatu PE-LD jako funkcji udziału objętościowego mączki drzewnej (V_M): 1 — krzywa teoretyczna wg równ. (1), 2 — krzywa teoretyczna wg równ. (2), 3 — krzywa doświadczalna

Fig. 8. Comparison of theoretical and experimental curves of E modulus of composite of filled PE-LD recycilate versus volume fraction of wood flour (V_M): 1 — theoretical curve according to equation (1), 2 — theoretical curve according to equation (2), 3 — experimental curve

Wykonane obliczenia dają nadzieję, że możliwe będzie przewidywanie i kształtowanie właściwości mechanicznych kompozytów WPC z wykorzystaniem zmodyfikowanych praw mieszania.

WNIOSKI

Wykonane badania właściwości mechanicznych i przetwórczych wskazują, iż stosowanie mączki drzewnej do sporządzania kompozytów PE-LD i PE-HD oraz ich recyklatów wpływa korzystnie na ich właściwości mechaniczne i użytkowe.

Głównymi zaletami wyrobów napełnianych mączką drzewną są: zwiększona sztywność (w porównaniu z wyrobami z samych tworzyw sztucznych), niewielkie pęcznienie związane z niską chłonnością wody (w porównaniu z wyrobami z samego drewna), brak naturalnych defektów powierzchni. Niewielki wpływ starzenia w wodzie na właściwości mechaniczne pozwala na użytkowanie zewnętrzne jak i wewnętrzne wyrobów z takich kompozytów oraz wydłuża czas użytkowania. Zaletą tych materiałów jest też możliwość recyklingu materiałowego lub odzysku energii przez spalanie [21].

Niewątpliwą zaletą WPC o niskim stopniu napełnienia jest to, iż mogą być one przetwarzane na klasycznych liniach do przetwórstwa (bez ponoszenia dodatkowych kosztów wdrożeniowych). Duży wpływ na właściwości niskonapełnionych WPC wywiera rodzaj użytego polimeru, który powinien odznaczać się odpowiednim wskaźnikiem płynięcia, zwłaszcza w przypadku kompozytów przetwarzanych metodą wtryskiwania.

LITERATURA

- Bledzki A. K., Faruk O.: „Microcellular wood fibre filled polypropylene”, Materiały „4th International Wood and Natural Fibre Composites Symposium”, Kassel 2002.
- McHenry E., Stachurski Z. H.: *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.* 2003, 34, 171.
- Proszek M.: „Kształtowanie właściwości mechanicznych poliolefin z mączką drzewną”, Autoreferat, Politechnika Krakowska 2003, str. 1—27.
- Kuciel S., Liber A., Proszek M.: „Ocena wpływu mączki drzewnej na właściwości kompozytów na bazie PE-HD i jego recyklatu”, Materiały X Seminarium „Tworzywa sztuczne w budowie maszyn”, Kraków 2003, str. 221—226.
- Li B., He J.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 83, 241.
- Kuciel S., Proszek M.: „Badania własności polietylenu wypełnionego mączką drzewną oraz ocena możliwości wytwarzania europalet”, Materiały III Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Recykling tworzyw sztucznych”, Jeseník, Czechy 2002, str. 251—257.
- Albano C., Reyes J. i współautorzy: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, 76, 191.
- Gajewski J., Kuciel S., Mazurkiewicz S., Proszek M.: „Możliwości wytwarzania kompozytów polimerowych z mączką drzewną — perspektywy ich rozwoju i zastosowania”, Materiały VIII Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych”, Koszalin—Darlówko 2003, str. 41—42.
- Materiały reklamowe firmy Cincinnati Extrusion.
- Kuciel S., Proszek M., Dziadur W.: „Modified by wood fillers recycled polyethylene for europalets application”, Materiały „14th The International Conference on Composite Materials”, San Diego 2003, ID 1996, str. 257, 6.
- Jeziórska R.: *Polimery* 2003, 47, 130.
- Amash A., Zugenmaier P.: *Polymer* 2000, 41, 1589.
- Dziadur W., Kuciel S., Proszek M.: „Badania mikrostruktury recyklatu PE-LD modyfikowanego mączką drzewną”, Materiały XVI Konferencji Naukowej, Modyfikacja Polimerów, Polanica Zdrój 2003, str. 106—109.
- Materiały reklamowe firmy J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co.
- Kuciel S., Proszek M.: „Badania własności polipropylenu wypełnionego mączką drzewną oraz ocena możliwości jego wytwarzania”, Materiały V Konferencji Naukowo-Technicznej „Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne”, Ustroń 2002, str. 167—172.
- Kuciel S., Proszek M., Pochea K.: „Europalets made from polyolefines waste modified by wood fillers”, Materiały Seminarium „Recycling of Plastics in Europe”, Kassel 2002, ID 15, str. 1—6.
- Kuciel S., Proszek M.: „Ocena możliwości wytwarzania i projektowania wyrobów z poliolefin z mączką drzewną”, Materiały XVI Konferencji Naukowej, „Modyfikacja Polimerów”, Polanica Zdrój 2003, str. 448—451.
- Kuciel S., Liber A.: „Wpływ moczenia w wodzie kompozycji PE-HD i jego recyklatów z mączką drzewną na ich właściwości mechaniczne”, Materiały „2nd Central European Conference Recycling of Polymer Materials: Science — Industry”, Toruń 2003, Sesja posterowa, str. 1—5.
- Liber A., Kuciel S.: „Ocena zmian właściwości dynamicznych PE-HD napełnionego mączką drzewną”, „Nowe Kierunki Modyfikacji i Zastosowań Tworzyw Sztucznych” — praca zbiorowa, wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Rydzyna 2004, str. 61—65.
- Garbarski J.: „Materiały i kompozyty niemetalowe”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001, str. 202.
- Li R.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, 70, 135.