

# Sposoby wytwarzania kompozytów jednopolimerowych

Marian Żenkiewicz<sup>1), \*)</sup>, Krzysztof Moraczewski<sup>2)</sup>, Piotr Rytlewski<sup>2)</sup>,  
Magdalena Stepczyńska<sup>2)</sup>, Tomasz Żuk<sup>1)</sup>

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.769

**Streszczenie:** Artykuł stanowi przegląd literatury dotyczącej kompozytów jednopolimerowych (SPC). Kompozyty SPC to interesująca grupa nowych materiałów polimerowych. Mogą być w pełni poddawane recyklingowi materiałowemu, a ich właściwości mechaniczne są porównywalne z właściwościami mechanicznymi polimerowych kompozytów heterogenicznych. Przedstawiono najważniejsze sposoby wytwarzania SPC: prasowanie na gorąco włókien lub taśm polimerowych, infuzja roztworów lub proszków polimerowych, prasowanie na gorąco folii i włókien lub taśm, prasowanie na gorąco włókien lub taśm współwytłaczanych, wtryskiwanie.

**Słowa kluczowe:** kompozyty jednopolimerowe, prasowanie na gorąco, infuzja, współwytłaczanie, wtryskiwanie.

## Single polymer composites manufacturing methods

**Abstract:** This paper constitutes a review of the literature on the single polymer composites (SPC), an interesting and useful group of new polymer materials. They are fully recyclable and have mechanical properties comparable to heterogeneous polymer composites. The most important preparation methods of these composites (hot compaction of polymer foils, fibres and tapes, infusion of polymer solution or powder, film-stacking method, co-extrusion technology, injection moulding) are presented.

**Keywords:** single polymer composites, hot compaction process, infusion, co-extrusion, injection moulding.

Kompozyty stosowano już w początkowym okresie rozwoju naszej cywilizacji, głównie jako materiały budowlane, natomiast wytwarzanie na skalę masową kompozytów polimerowych rozpoczęto dopiero w drugiej połowie XX w. Stymulatorami dynamicznego wzrostu produkcji takich kompozytów był przede wszystkim szybki rozwój technologii wytwarzania i przetwórstwa tworzyw polimerowych oraz ogromny wzrost zapotrzebowania na materiały tego typu w wielu dziedzinach życia.

W literaturze naukowej i technicznej są prezentowane różne definicje kompozytów, a różnice między nimi są niekiedy bardzo subtelne. Z definicji przedstawionej w [1] wynika, że kompozyt (zwany także materiałem kompozytowym) zawiera co najmniej dwa składniki, różne pod względem chemicznym i fizycznym, o wyraźnie wyodrębnionych granicach. Jeden z nich (tzw. osnowa, zwana także fazą ciągłą) nadaje kompozytowi charakter monolitu dzięki jednoczesnemu połączeniu cząstek składni-

ka drugiego (tzw. wzmocnienia, zwanego też zbrojeniem lub fazą rozproszoną), decydującego o wytrzymałości mechanicznej tego kompozytu. Podstawową cechą tak zdefiniowanego kompozytu jest to, że wykazuje właściwości odmienne od właściwości każdego ze składników. Ta niezbyt ścisła definicja pozwala na formalne zaliczenie do kompozytów mieszaniny niektórych polimerów [np. poli(chloroku winylu) modyfikowanego kopolimerem etylenu i octanu winylu], co jest niewłaściwe.

Ogólniejsza definicja materiału kompozytowego, sformułowana przez prof. L. Dobrzańskiego brzmi: „Materiał kompozytowy jest kombinacją dwóch lub więcej materiałów (elementy wzmacniające, wypełniacze i lepiszcze stanowiące osnowę kompozytu) różniących się rodzajem lub składem chemicznym w skali makroskopowej. Składniki materiału kompozytowego zachowują swoją tożsamość, ponieważ całkowicie nie rozpuszczają się w sobie, jak również nie łączą się w inne elementy, natomiast oddziałują wspólnie. Zwykle składniki te mogą być identyfikowane fizycznie i wykazują powierzchnie rozdziału między sobą” [2].

Według Karger-Kocsisa i Fakirova [3] stosowanie w terminologii kompozytów tradycyjnego terminu „faza” rodzi pewne niejasności. Precyzyjnie zdefiniowany w termodynamice i powszechnie stosowany w fizyce polimerów, termin ten służy do określania różnych postaci strukturalnych danego polimeru, np. poli(fluorek

<sup>1)</sup> Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

<sup>2)</sup> Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, Instytut Techniki, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

winylidenu) (PVDF) może zawierać sześć różnych faz, z których pięć tworzą różne formy krystaliczne tego polimeru, a szóstą stanowi faza amorficzna [3]. Aby uniknąć nieścisłości w tym zakresie, w dalszej części artykułu konsekwentnie jest używany termin „składnik” — zgodny z definicjami przyjętymi w [1] i [2].

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie syntetycznego przeglądu aktualnego stanu wiedzy światowej z zakresu sposobów wytwarzania interesującej grupy kompozytów, zwanych kompozytami jednopolimerowymi. Kompozyty te w ostatnim dwudziestopięcioleciu są przedmiotem wielu prac naukowych oraz — w ograniczonym zakresie — prac wdrożeniowych.

### CHARAKTERYSTYKA KOMPOZYTÓW JEDNOPOLIMEROWYCH

Osnowę w kompozytach polimerowych zawsze stanowi materiał polimerowy, składnikiem wzmacniającym może być natomiast materiał nieorganiczny lub organiczny (głównie polimerowy). Podejmowane są liczne próby zastąpienia nieorganicznych składników wzmacniających (w tym np. włókien szklanych), włóknami, mikrowłóknami oraz nanowłóknami wytworzonymi z polimerów syntetycznych lub naturalnych. Do najważniejszych zalet takich materiałów, zwanych kompozytami polimerowo-polimerowymi, zalicza się mniejszy — w porównaniu z kompozytami polimerowymi wzmacnianymi włóknem szklanym — ciężar właściwy i łatwiejsze zagospodarowywanie odpadów kompozytów, a także możliwość ich spalania.

Wśród kompozytów polimerowo-polimerowych specyficzną grupę stanowią kompozyty jednopolimerowe (*single polymer composites*, SPC), zwane także homokompozytami, kompozytami samowzmocnionymi lub kompozytami homogenicznymi [4, 5]. Składnikiem wzmacniającym może być włókno, mikrowłókno lub nanowłókno z polimeru należącego do tej samej grupy, co osnowa SPC. Badania dotyczące kompozytów jednopolimerowych zapoczątkowano czterdzieści lat temu, a publikację [6] uznano za pierwszą poświęconą temu tematowi.

Zaletą SPC jest jednorodność pod względem właściwości chemicznych, osnowy i wzmocnienia, które różnią się głównie właściwościami mechanicznymi i cieplnymi. Dzięki temu nie ma potrzeby rozdzielenia ich podczas recyklingu, co znacznie ułatwia ten proces i zmniejsza związane z nim obciążenie środowiska naturalnego.

SPC nie mieszczą się jednak w ramach przedstawionych wyżej definicji kompozytów, gdyż ich osnowa i wzmocnienie są nierozróżnialne pod względem chemicznym. Składniki te różnią się natomiast cechami fizycznymi, głównie temperaturą topnienia i strukturą materiałową, na co wpływają różne postacie ich fazy krystalicznej. Wspólną cechą SPC i kompozytów tradycyjnych jest to, że wzmocnienie i osnowa mają różne właściwości mechaniczne. Na tej podstawie SPC można zaklasyfikować do grupy materiałów kompozytowych,

a definicję kompozytu rozszerzyć tak, aby obejmowała także SPC [7].

Najnowszą odmianą SPC są mikro- i nanofibrylarne kompozyty jednopolimerowe. Stanowią one pewną alternatywę dla mikro- i nanokompozytów tradycyjnych, które zawierają na ogół niewielkie (do 5 % mas.) ilości składników wzmacniających i, w przeciwieństwie do mikro- i nanokompozytów jednopolimerowych, są obciążone wadami, takimi jak: duże trudności technologiczne w uzyskaniu jednorodnej struktury materiałowej, niewystarczająca adhezja między osnową i wzmocnieniem, zbyt mała wytrzymałość mechaniczna oraz brak możliwości całkowitego recyklingu. Szeroki przegląd najnowszych wyników badań wspomnianych SPC przedstawiono w [7].

Poza kilkoma interesującymi pracami [8–10], dotyczącymi wybranych zagadnień z zakresu jednopolimerowych kompozytów polipropylenowych, w literaturze krajowej nie ma, jak dotychczas, publikacji przeglądowych na temat SPC, a nieliczne wzmianki w monografiach [11, 12] są niewystarczające do lepszego poznania natury tych materiałów. Wśród dużej liczby światowych publikacji z tej tematyki ważną pozycję zajmuje fundamentalne dzieło [13], którego obszernie streszczenie przedstawiono w [14]. Istotne znaczenie mają także prace przeglądowe [4, 5, 7] prezentujące ocenę aktualnego stanu wiedzy o SPC.

### GLÓWNE SPOSOBY WYTWARZANIA SPC

Kompleksową charakterystykę metod wytwarzania SPC przedstawiono w [5], gdzie wyróżniono metody jednostopniowe (*in situ*) oraz wielostopniowe (*ex situ*). Metody *in situ* polegają na kreowaniu odpowiedniej struktury krystalicznej, w tym struktury typu *shish-kebab* [15, 16], w wytwarzanym materiale lub przedmiocie. Stanowi ona składnik wzmacniający, powstający na ogół podczas specjalnego wytlaczania, np. przy użyciu szczelinowych głowic wytłaczarskich, w których występują odpowiednie rozkłady prędkości ścinania i ciśnienia [17, 18]. W dalszym tekście scharakteryzowano metody *ex situ*, gdyż to one dominują w procesach przemysłowego wytwarzania SPC.

Podstawową trudnością podczas wytwarzania SPC metodami *ex situ* jest właściwe zespolenie wzmocnienia z osnową, a jednocześnie zachowanie wytrzymałości mechanicznej wzmocnienia. Podstawowym składnikiem wzmacniającym w SPC są włókna (w tym mikro- i nanowłókna), taśmy, dzianiny lub tkaniny, wykonane z materiału identycznego pod względem chemicznym jak materiał osnowy. Dotychczas najszerzej stosowane są włókna z polipropylenu (PP), które po odpowiednim (kilkunastokrotnym) rozciągnięciu na zimno uzyskują dużą wytrzymałość mechaniczną (ich naprężenie przy rozciąganiu osiąga wartość do 1 GPa, a moduł Younga — do 20 GPa). Ze względu na istniejącą obszerną literaturę [19–23] opisującą właściwości, technologie wytwarza-

nia oraz obszary zastosowań składników wzmacniających SPC, zagadnienia te nie są omawiane w tym artykule.

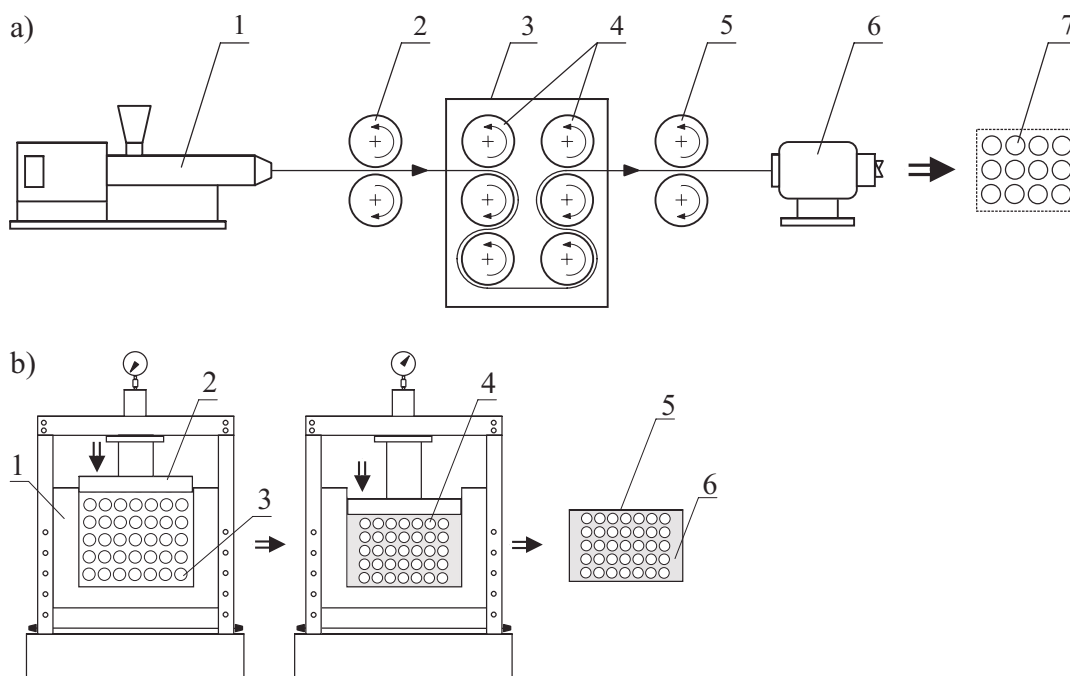
### Prasowanie na gorąco włókien lub taśm polimerowych

Prasowanie na gorąco włókien lub taśm polimerowych (*hot compaction process*), jako metodę wytwarzania SPC, opracował zespół prof. Warda z Uniwersytetu w Leeds [24] przed ok. dwudziestu laty, a wszechstronną jej analizę przedstawia publikacja [25]. Proces ten przebiega w ściśle określonych warunkach temperatury, ciśnienia i czasu, przy czym zakres zmienności tych parametrów jest niewielki. Obecnie prasowanie na gorąco jest już stosowane w skali przemysłowej do wytwarzania SPC, głównie z termoplastów semikrystalicznych.

Istotą procesu prasowania na gorąco jest odpowiednie podgrzanie wiązki ułożonych równolegle włókien lub taśm polimerowych o wysokim stopniu zorientowania, a następnie sprasowanie ich i ochłodzenie. Zakres dopuszczalnej temperatury i czasu podgrzewania należy dobrać tak, aby uplastyczniła się tylko warstwa wierzchnia podgrzewanych włókien lub taśm. Uplastyczniony w taki sposób polimer pod wpływem ciśnienia prasowania wypełnia wolne przestrzenie między ułożonymi włóknami lub taśmami, a następnie — podczas ochładza-

nia — częściowo krystalizuje i tworzy materiał osnowy SPC (rys. 1). W tak wytworzonym SPC osnowa i wzmocnienie są silnie ze sobą związane, gdyż na poziomie cząsteczkowym zostaje zachowana ciągłość materiału, co umożliwia uzyskanie dużej wytrzymałości mechanicznej materiału.

Podstawowym zjawiskiem fizycznym leżącym u podstaw prasowania na gorąco jest zależność temperatury topnienia polimeru ( $T_m$ ), od rodzaju jego struktury krystalicznej. Struktura ta jest na ogół zróżnicowana, gdyż faza krystaliczna może występować w odmiennych postaciach polimorficznych, a ponadto zawierać różne defekty. To powoduje, że proces topnienia polimeru semikrystalicznego przebiega w pewnym zakresie temperatury, a nie w punkcie o ściśle określonej wartości  $T_m$ , co jest charakterystyczne dla związków małowielkocząsteczkowych. Z tego względu istotne znaczenie ma właściwy dobór temperatury, do jakiej podgrzewa się włókna lub taśmy, gwarantującej stopień jedynie ich warstwy wierzchniej, bez naruszenia struktury rdzenia. Jednocześnie w ten sposób należy uzyskać niezbędną ilość uplastycznionego polimeru stanowiącego osnowę SPC. Jest to na ogół od 10 do 30 % mas. materiału prasowanego, chociaż — np. w [26] — stwierdzono, że już 10 % mas. tego materiału wystarcza, aby uzyskać właściwą osnowę z zachowaniem dużej wytrzymałości mechanicznej składnika wzmacniającego. Podczas ochładzania osnowa polime-



Rys. 1. Schemat poglądowy procesu: a) wytwarzania włókien lub taśm polimerowych — wytłaczarka — 1, walce ciągnące — 2, urządzenie do rozciągania — 3, walce rozciągające — 4, walce ciągnące — 5, przecinarka — 6, włókno — 7; b) prasowania na gorąco — forma prasownicza — 1, tłok prasujący — 2, włókno przed stopieniem warstwy wierzchniej — 3, włókno po stopieniu warstwy wierzchniej — 4, sprasowany SPC — 5, osnowa SPC — 6

Fig. 1. Illustrative diagram of the process: a) manufacturing of polymer fibres or tapes — extruder — 1, driving rolls — 2, stretching machine — 3, stretching rolls — 4, driving rolls — 5, cutter — 6, fibre — 7; b) hot compaction — press mould — 1, pressing piston — 2, fibre before melting of the surface layer — 3, fibre after melting of the surface layer — 4, pressed SPC — 5, SPC matrix — 6



rowa krystalizuje. Przyjmuje przy tym na ogół inną postać krystaliczną niż włókna lub taśmy wzmacniające, co potwierdza analiza metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Termogramy DSC zawierają wówczas dwa piki krystalizacji — jeden odpowiadający materiałowi wzmocnienia, drugi — materiałowi osnowy [24]. Istotnym ograniczeniem metody prasowania na gorąco jest bardzo mały (na ogół nieprzekraczający 10 °C) zakres temperatury, w jakiej można prowadzić ten proces [25]. Adhezja włókien wzmacniających i osnowy SPC wytwarzanych tą metodą wpływa w istotny sposób na ich wytrzymałość mechaniczną. Podjęto więc próby zwiększenia tej adhezji w wyniku wprowadzenia nadtlenu dikiutylu jako środka sieciującego włókna wzmacniające i osnowę. Tak wytworzone usieciowane SPC wykazywały dużą wytrzymałość przy rozciąganiu i dużą wytrzymałość zmęczeniową [27, 28].

Podstawowymi zaletami metody prasowania na gorąco są: możliwość stosowania jednego rodzaju materiału stanowiącego SPC; duża zawartość składnika wzmacniającego, pozwalającego na uzyskanie znacznej wytrzymałości mechanicznej otrzymanych kompozytów; jednorodny w dużym stopniu rozkład przestrzenny składnika wzmacniającego. Główną wadą tej metody jest natomiast bardzo wąski zakres dopuszczalnej temperatury formowania SPC, wynoszący zwykle kilka stopni [4]. Podczas prasowania na gorąco w zbyt wysokiej temperaturze powstaje nadmiernie dużo materiału osnowy, może także następować utrata wytrzymałości mechanicznej włókien lub taśm wzmacniających, natomiast zbyt niska temperatura procesu uniemożliwia powstanie wystarczającej ilości materiału osnowy i odpowiednio dużej adhezji między osnową a wzmocnieniem [29].

### Infuzja roztworów lub proszków polimerowych

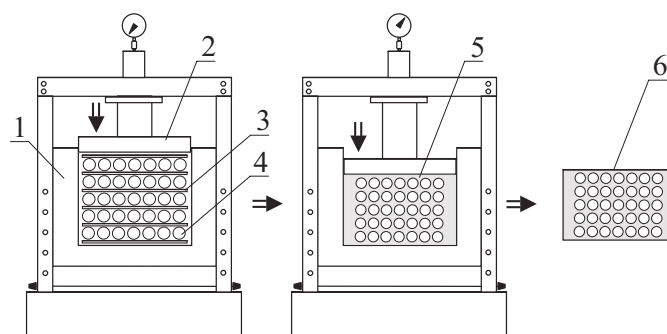
Jest to odmiana tradycyjnej metody wytwarzania kompozytów polimerowych. Polega na nasycaniu wzmocnienia, ułożonego w odpowiedniej formie, uplastycznionym polimerem (także: proszkiem lub roztworem polimerowym) stanowiącym osnowę SPC [30, 31], pod wpływem ciśnienia wytwarzanego przez pompę wprowadzającą materiał nasycający do formy, lub pod ciśnieniem wytwarzanego przez pompę próżniową zasysającą ten materiał. Można też zastosować jednocześnie oba rodzaje wymienionych czynników [12]. Konstruowane są również specjalne urządzenia, w których prowadzony jest proces nasycania [31].

Proces wytwarzania SPC metodą infuzji charakteryzuje się małą wydajnością, a zatem jest kosztochłonny. Spowodowane to jest długim czasem nasycania wzmocnienia polimerem osnowy. Dokładne zwilżenie całej powierzchni materiału wzmocnienia stanowi warunek konieczny powstania silnej adhezji między składnikami kompozytu. Jest to możliwe wówczas, gdy wprowadzany polimer charakteryzuje się małą lepkością. Podczas infuzji może dojść do częściowego stopienia składnika

wzmacniającego i w następstwie — zmniejszenia wytrzymałości mechanicznej SPC [31].

### Prasowanie na gorąco folii i składnika wzmacniającego

Prekursorami tej metody (*film-stacking method*) byli autorzy pracy [6]. Polega ona na układaniu składnika wzmacniającego między dwiema foliami wykonanymi z takiego samego polimeru, co składnik wzmacniający, ale o niższej temperaturze topnienia (rys. 2), a następnie prasowaniu na gorąco tak przygotowanego materiału,



Rys. 2. Schemat poglądowy procesu prasowania na gorąco folii i włókien lub taśm polimerowych: forma prasownicza — 1, tłok prasujący — 2, folia polimerowa — 3, wzmacniające włókno polimerowe — 4, osnowa SPC — 5, sprasowany SPC — 6

Fig. 2. Illustrative diagram of the process of hot compaction of polymer foils, fibres or tapes: press mould — 1, pressing piston — 2, polymer foil — 3, reinforcing polymer fibre — 4, SPC matrix — 5, pressed SPC — 6

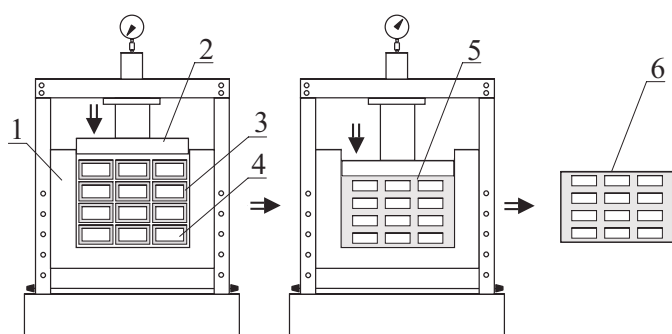
w warunkach umożliwiających stopienie struktury krystalicznej folii bez naruszania struktury krystalicznej składnika wzmacniającego. Zastosowane ciśnienie prasowania musi być odpowiednio wysokie, aby stopiony polimer osnowy zdołał całkowicie wypełnić wolne przestrzenie znajdujące się między włóknami lub taśmami wzmacniającymi. Aby uniknąć uszkodzenia materiału wzmocnienia podczas prasowania, ogrzewanie folii powinno zachodzić bardzo szybko, a następnie — równie szybko — ochłodzenie sprasowanego materiału. Materiał folii po schłodzeniu i rekrytalizacji stanowi osnowę wytworzonego SPC [4].

Zaletami tej metody są: stosunkowo łatwy dobór materiałów osnowy i wzmocnienia, wytwarzanych z tego samego rodzaju polimeru; dość duża tolerancja wartości poszczególnych parametrów procesu przetwórstwa; niskie koszty produkcji. Zastosowany składnik wzmacniający może mieć postać włókien, taśm, przędzy, dzianiny lub tkaniny. Wykorzystanie taśm współwytłaczanych lub odpowiednich nukleantów krystalizacji umożliwia uzyskanie różnych postaci struktury krystalicznej osnowy i wzmocnienia, a tym samym znacznej różnicy wartości

temperatury ich topnienia, co ułatwia prowadzenie procesu wytwarzania SPC [32, 33]. Tą metodą można otrzymać SPC z różnych polimerów [29], szczególnie z polipropylenu, w tym także zawierające osnowę w postaci kopolimeru etylen-propylen [34–36].

### Prasowanie na gorąco włókien lub taśm współwytłaczanych

Metoda ta jest stosowana głównie do wytwarzania SPC z polipropylenu (*all-PP composites*). Polega na prasowaniu na gorąco taśm PP, współwytłaczanych, w których warstwa wierzchnia składa się najczęściej z kopolimeru etylenu i propylenu (rys. 3) [26, 32, 37, 38]. Dość powszechna w literaturze angielskojęzyczna nazwa tej metody



Rys. 3. Schemat poglądowy procesu prasowania na gorąco taśm PP współwytłaczanych: forma prasownicza – 1, tłok prasujący – 2, kopolimerowa warstwa wierzchnia PP – 3, rdzeń taśm PP – 4, kopolimerowa osnowa SPC – 5, sprasowany SPC – 6

Fig. 3. Illustrative diagram of the process of hot compaction of co-extruded PP tapes: press mould – 1, pressing piston – 2, copolymer PP surface layer – 3, PP tape core – 4, SPC copolymer matrix – 5, pressed SPC – 6

(*co-extrusion technology*) [4, 5, 7, 13] nie jest precyzyjna, ponieważ współwytłaczanie tych włókien lub taśm następuje jedynie podczas przygotowania materiału przeznaczonego do wytworzenia SPC. Natomiast sam proces otrzymywania SPC z tak przygotowanych włókien lub taśm jest najczęściej prasowaniem na gorąco. W przypadku wytwarzania SPC z udziałem taśmy mniejsza ilość tworzywa jest potrzebna do utworzenia osnowy SPC, co pozwala na zwiększenie udziału objętościowego wzmocnienia, a tym samym zwiększenie wytrzymałości mechanicznej tego kompozytu.

Ponieważ wartość  $T_m$  pierwotnego PP jest zawsze wyższa niż wartość temperatury topnienia kopolimeru etylenowo-propylenowego (co wynika z bardziej regularnej budowy PP pierwotnego), warstwa wierzchnia taśm współwytłaczanych ulega stopieniu w temperaturze niższej niż ich rdzeń. Dzięki temu można uzyskać taśmy PP, w których różnica  $T_m$  rdzenia i warstwy wierzchniej sięga 30 °C [37], co w sposób istotny ułatwia wytwa-

rzanie z nich SPC i jest podstawową zaletą tego procesu. Dodatkowo udział składnika wzmacniającego w taśmach przekracza 90 % mas., co implikuje dużą wartość wytrzymałości przy rozciąganiu ( $\sigma_M$ ) kompozytów. Taśmy po wytlóczeniu są rozciągane na zimno w celu zorientowania ich struktury molekularnej i zwiększenia wartości  $\sigma_M$ . Na następnym etapie tak przygotowane taśmy są poddawane prasowaniu na gorąco.

Właściwości mechaniczne SPC wytwarzanych z taśm PP współwytłaczanych i rozciąganych, a także z tkanin wytworzonych z tych taśm, były przedmiotem wielu badań [39–43]. Zależą one w dużym stopniu od rodzaju włókien wzmacniających i od warunków wytwarzania SPC, głównie od temperatury, ciśnienia i czasu prasowania. Zastosowanie taśm o dużym stopniu rozciągnięcia ( $\lambda = 17$ , gdzie:  $\lambda = L_2/L_1$ ,  $L_1$  – długość taśmy przed rozciągnięciem,  $L_2$  – długość taśmy po rozciągnięciu) i wartościach  $\sigma_M$  i  $E$  równych, odpowiednio, 450 MPa i 15 GPa, umożliwiło uzyskanie SPC o dużej (ponad 90 % mas.) zawartości składnika wzmacniającego. Właściwy dobór temperatury, ciśnienia i czasu prasowania pozwala w szerokim zakresie kształtować wytrzymałość przy zerwaniu i udarność, a także pełzanie takich SPC [5, 44].

### Wtryskiwanie

Wtryskiwanie – jedna z najważniejszych metod przetwórstwa polimerów – dotychczas nie była tak szeroko badana i stosowana, jak opisane wyżej techniki wytwarzania SPC. Powodem są przede wszystkim ograniczenia technologiczne wynikające z łatwości uszkodzenia włókien wzmacniających podczas transportu w cylindrze wtryskarki, na skutek intensywnego mieszania i ścinania. Stosunkowo niedawno pojawiły się publikacje przedstawiające wyniki badań otrzymywania SPC metodą wtryskiwania [45–49].

Zastosowanie termoplastycznego kopolimeru etylenowo-propylenowego jako materiału osnowy oraz bardzo wytrzymałych włókien PP ( $\sigma_M = 581$  MPa,  $E = 6,4$  GPa,  $T_m = 173$  °C) w charakterze wzmocnienia, znacznie ułatwia proces wytwarzania SPC, głównie ze względu na szeroki, wynoszący 90 °C, zakres dopuszczalnych zmian temperatury tego procesu [47]. Metodą prasowania na gorąco folii z kauczuku etylenowo-propylenowego i włókien PP otrzymano kompozyt w postaci folii o grubości 1,6 mm, zawierającej ok. 70 % mas. składnika wzmacniającego, charakteryzującej się wartościami  $\sigma_M$  i  $E$  wynoszącymi, odpowiednio, 250 MPa i 2,3 GPa. Folie tę, rozdrobnioną następnie do postaci płatków o wymiarach nieprzekraczających 5 mm, wtryskiwano w różnej temperaturze (120, 140 lub 160 °C). Wraz ze zwiększaniem temperatury wtryskiwania zaobserwowano wzrost  $\sigma_M$  i  $E$  wytworzonego kompozytu, których wartości maksymalne wynosiły, odpowiednio, 35,6 i 1029 MPa [47].

Autorzy pracy [48] przygotowali materiał wtryskiwanego SPC według opisu przedstawionego w [47], zmieniali przy tym zawartość włókien wzmacniających

(50, 60, 70 lub 80 % mas.). Stwierdzili, że największą wytrzymałość ( $\sigma_M = 38$  MPa) wykazują SPC o zawartości 70 % mas. włókna wzmacniającego, przy czym wartość ta jest większa o 52 % od wytrzymałości materiału osnowy. Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) autorzy zaobserwowali, że wraz ze wzrostem zawartości fazy wzmacniającej zwiększa się nierównomierność rozkładu włókien w osnowie SPC, co pogarsza adhezję między składnikami kompozytu [48].

Inny sposób wytwarzania SPC z wykorzystaniem wtryskiwania przedstawiono w [49]. Tkaninę polipropylenową stanowiącą wzmocnienie układano w formie, a następnie wtryskiwano do niej PP. Ponieważ próbki wytwarzano w różnych warunkach, a ich wytrzymałość mechaniczną badano przy zginaniu, uzyskane wyniki nie mogą być bezpośrednio porównywane z przedstawionymi w [47, 48]. Największy wzrost wytrzymałości przy zginaniu i współczynnika sprężystości przy zginaniu wynosił, odpowiednio, 54 i 30 % w stosunku do wartości tych parametrów charakterystycznych dla materiału osnowy. Z badań SEM wynika, że wraz ze wzrostem temperatury wtryskiwania większa ilość PP wnika w przestrzeń między włóknami polipropylenowej tkaniny, dzięki czemu poprawia się adhezja między składnikami i zwiększa wytrzymałość SPC. Górna granica tej temperatury jest ograniczona wartością temperatury topnienia włókien wzmacniających [49].

Nieliczne opublikowane wyniki badań wskazują na możliwości rozwoju technologii wytwarzania SPC za pomocą wtryskiwania. Wytrzymałość mechaniczna SPC wtryskiwanych jest jednak znacznie mniejsza niż SPC wytwarzanych innymi metodami. Szerokie możliwości otrzymywania tym sposobem przedmiotów o skomplikowanych kształtach uzasadniają prowadzenie dalszych badań procesu.

#### PODSUMOWANIE

Niewątpliwe zalety kompozytów SPC, a zwłaszcza ich wytrzymałość mechaniczna, mały ciężar właściwy oraz łatwy recykling, przyczyniają się do rosnącej liczby badań podstawowych i aplikacyjnych obejmujących tę grupę kompozytów.

Metody wielostopniowe wytwarzania SPC wydają się bardziej przydatne niż metody jednostopniowe, dalszy rozwój technologii wtryskiwania SPC może jednak wnieść istotne zmiany w tym zakresie. Obecnie preferowanymi sposobami otrzymywania SPC są: prasowanie na gorąco włókien lub taśm polimerowych, prasowanie na gorąco folii polimerowej i składnika wzmacniającego, a ostatnio także prasowanie na gorąco włókien lub taśm współwytłaczanych.

#### LITERATURA

- [1] „Leksykon naukowo-techniczny”, WNT, Warszawa 2001, str. 407.
- [2] Dobrzański L.A.: „Niemetalowe materiały inżynierskie”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008, str. 270.
- [3] Karger-Kocsis J., Fakirov S.: “Polymorphism- and Stereoregularity- Based Single Polymer Composites” w “Synthetic Polymer-Polymer Composites” (red. Bhattacharyya D., Fakirov S.), Carl Hanser Verlag, Munich 2012, str. 673.
- [4] Matabola K.P., De Vries A.R., Moolman F.S., Luyt A.S.: *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 6213. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-009-3792-1>
- [5] Kmetty Á., Bárány T., Karger-Kocsis J.: *Progr. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1288. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.002>
- [6] Capiati N.J., Porter R.S.: *J. Mater. Sci.* **1975**, *10*, 1671. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00554928>
- [7] Fakirov S.: *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 9. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201200226>
- [8] Sterzyński T.: *Polimery* **2007**, *52*, 443.
- [9] Błędzki A.K., Ries A., Paßmann D.: “Functionally graded self-reinforced PP-sheets” w „Materiały polimerowe” (red. Spychaj T., Spychaj S.), Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, Szczecin 2010, str. 31.
- [10] Błędzki A.K., Ries A., Paßmann D.: *Polimery* **2011**, *56*, 369.
- [11] Bartczak Z.: „Stan obecny, przyszłość, zagadnienia pokrewne: Polimerowe materiały orientowane i materiały superwytrzymałe” w „Stan i perspektywy rozwoju materiałów polimerowych” (red. Gałęski A.), Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Łódź 2008, str. 282.
- [12] Królikowski W.: „Polimerowe kompozyty konstrukcyjne”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012, str. 300.
- [13] “Synthetic Polymer-Polymer Composites” (red. Bhattacharyya D., Fakirov S.), Carl Hanser Verlag, Munich 2012.
- [14] Żenkiewicz M.: *Przem. Chem.* **2013**, *92*, 1421.
- [15] Rabek J.F.: „Współczesna wiedza o polimerach. Zagadnienia wybrane”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008, str. 111.
- [16] Ogbonna C.I., Kalay G., Allan P.S., Bevis M.J.: *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58*, 2131. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1995.070581126>
- [17] Huang H.X.: *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, *17*, 591. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1006538107592>
- [18] Farah M., Bretas R.E.S.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 3528. <http://dx.doi.org/10.1002/app.13576>
- [19] Takayanaki M., Imada K., Kajiyama T.: *J. Polym. Sci., Part C* **1966**, *15*, 263.
- [20] Ziabicki A.: „Fizyka procesów formowania włókien z polimerów naturalnych i syntetycznych”, WNT, Warszawa 1970.
- [21] Smith P., Lemstra P.J.: *Polymer* **1980**, *21*, 1341. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(80\)90205-0](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(80)90205-0)
- [22] Lemstra P.J., Kirschbaum R.: *Polymer* **1985**, *26*, 1372. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90315-5](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(85)90315-5)
- [23] Ellison C.J., Phatak A., Giles D.W., Macosko W., Bates F.S.: *Polymer* **2007**, *48*, 3306. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.04.005>
- [24] Hine J.P., Ward I.M., Olley R.H., Bassett D.C.: *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 316. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00357801>



- [25] Ward I.M., Hine J.P.: *Polymer* **2004**, 45, 1413.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.050>
- [26] Alcock B., Cabrera N.O., Barkoula N.-M., Spoelstra A.B., Loos J., Peijs T.: *Composites, Part A* **2006**, 37, 716.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.07.002>
- [27] Ratner S., Weinberg A., Marom G.: *Polym. Compos.* **2003**, 24, 422. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.10040>
- [28] Ratner S., Pegoretti A., Migliaresi C., Weinberg A., Marom G.: *Compos. Sci. Technol.* **2005**, 65, 87.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.06.005>
- [29] Duhovic M., Fakirov S., Holschuh R., Mitschwang P., Bhattacharyya D.: "Micro- and Nanofibrillar Single Polymer Composites" w "Synthetic Polymer-Polymer Composites" (red. Bhattacharyya D., Fakirov S.), Carl Hanser Verlag, Munich 2012, str. 643.
- [30] Lacroix F.V., Werner M., Schultke K.: *Composites, Part A* **1998**, 29, 371.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00101-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00101-2)
- [31] Lacroix F.V., Lu H., Schultke K.: *Composites, Part A* **1999**, 30, 369. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00085-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00085-2)
- [32] Cabrera N.O., Alcock B., Loos J., Peijs T.: *Proc. Inst. Mech. Eng., Part L: J. Mater. Des. Appl.* **2004**, 218, 145.
- [33] Abraham T.M., Siengchin S., Karger-Kocsis J.: *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 3697. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-2593-2>
- [34] Bárány T., Izer A., Karger-Kocsis J.: *Polym. Test.* **2009**, 28, 176. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.11.011>
- [35] Houshyar S., Shanks R.A., Hodzic A.: *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, 290, 45.  
<http://dx.doi.org/10.1002/mame.200400158>
- [36] Houshyar S., Shanks R.A.: *Polym. Int.* **2004**, 53, 1752.  
<http://dx.doi.org/10.1002/pi.1569>
- [37] Peijs T.: *Matter. Today* **2003**, 6, 30.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00428-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00428-0)
- [38] Cabrera N.O., Alcock B., Klompen E.T.J., Peijs T.: *Appl. Compos. Mater.* **2006**, 15, 27.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10443-008-9055-5>
- [39] Alcock B., Cabrera N.O., Barkoula N.M., Reynolds C.T., Govaert L.E., Peijs T.: *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 2061.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.11.012>
- [40] Alcock B., Cabrera N.O., Barkoula N.M., Spoelstra A.B., Loos J., Peijs T.: *Composites, Part A* **2007**, 38, 147.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.01.003>
- [41] Cabrera N.O., Reynolds C.T., Alcock B., Peijs T.: *Composites, Part A* **2008**, 39, 1455. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.05.014>
- [42] Alcock B., Cabrera N.O., Barkoula N.M., Wang Z., Peijs T.: *Composites, Part B* **2008**, 39, 537.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2007.03.003>
- [43] Cabrera N.O., Alcock B., Peijs T.: *Composites, Part B* **2008**, 39, 1183. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.03.010>
- [44] Kim K.J., Yu W.R., Harrison P.: *Composites, Part A* **2008**, 39, 1597. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.06.005>
- [45] Bilewicz M.: „Warstwowe kompozyty polimerowe wytwarzane sekwencyjnie przez formowanie wtryskowe z nakładaniem przepływów”, Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Gliwice 2011.
- [46] Lei J., Li Z.-M.: "Single Polymer Composites via Controlled Orientation Injection Molding (SCORIM) or Oscillating Packing Injection Molding (OPIM) Techniques" w "Synthetic Polymer-Polymer Composites" (red. Bhattacharyya D., Fakirov S.), Carl Hanser Verlag, Munich 2012, str. 739.
- [47] Kmetty Á., Bárány T., Karger-Kocsis J.: *Compos. Sci. Technol.* **2012**, 73, 72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.09.017>
- [48] Kmetty Á., Tábi T, Kovács J.G., Bárány T.: *eXPRESS Polym. Lett.* **2013**, 7, 134. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.13>
- [49] Wang J., Mao Q., Chen J.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 130, 2176.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.39411>