

JOANNA RYSZKOWSKA^{*)}, KAMILA SAŁASIŃSKA

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

Kompozyty z folii oksybiodegradowalnej z recyklingu napełniane drewnem

Streszczenie — Wytworzono kompozyty polimerowo-drzewne (WPC) na podstawie oksybiodegradowalnego polietylenu (PE-HD) pochodzącego z recyklingu i zawierającego 1 % dodatku pro-degradanta (d2w) oraz mączki drzewnej o stałych parametrach w ilości 32 % mas. Następnie poddano je analizie obejmującej badania wykonywane zazwyczaj w przypadku tworzyw polimerowych oraz badania zgodne z zaleceniami Unii Europejskiej a dotyczące kompozytów polimerowo-drzewnych. Określano, m.in. gęstość, zawartość wilgoci, ciepło spalania, zapalność, odporność na przyspieszone starzenie i właściwości mechaniczne. Analiza miała na celu ustalenie, czy materiały WPC wykonane z tworzyw oksybiodegradowalnych i drewna mają właściwości pozwalające na ich dalszą aplikację oraz czy stanowią materiał konkurencyjny dla tradycyjnych tworzyw polimerowych.

Słowa kluczowe: polimery oksybiodegradowalne, recykling, kompozyty polimerowo-drzewne, właściwości.

COMPOSITES OF RECYCLED OXO-BIODEGRADABLE FOILS FILLED WITH WOOD FLOUR

Summary — Wood-polymer composites (WPC) have been derived on the basis of oxo-biodegradable polyethylene (PE-HD) from recycling containing 1 % d2w and wood flour with stable parameters up to the amount of 32 wt. %. The properties of the obtained composites were characterized according to EU standard procedures regarding polymer-wood composites. The density, moisture content, combustion heat, flammability (Table 2, Figs. 3, 5–7), resistance to accelerated ageing (Table 1, Fig. 4) and mechanical properties were determined. The analysis were performed for the purpose of determining whether the obtained WPC materials obtained from oxo-biodegradable polymers and wood possess the properties making them suitable for further applications as alternatives for traditional virgin polymers.

Keywords: oxo-biodegradable polymers, recycling, wood-polymer composites, properties.

RECYKLING TWORZYW POLIMEROWYCH — ZAGADNIENIA OGÓLNE

Tworzywa polimerowe odgrywają istotną rolę w zrównoważonym rozwoju gospodarki światowej. Dominujące na rynku polimerowe materiały opakowaniowe przyczyniają się do oszczędności zasobów naturalnych, m.in. dzięki ochronie żywności podczas transportu od producentów, przez handlowców do odbiorców. Szacuje się, że w krajach rozwijających się 50 % żywności marnuje się w trakcie transportu do odbiorcy [1]. Opakowania z tworzyw polimerowych pozwalają na ograniczenie strat poniesionych przez supermarkety, o ok. 26 % tylko w odniesieniu do owoców i warzyw.

W asortymencie wytwarzanych na świecie tworzyw materiały opakowaniowe stanowiły w 2008 roku ok. 38 % produkcji [1], w Polsce także jest to dominujący segment rynku [2]. Dzięki dużej dynamice rozwoju rynku opakowań ich zużycie w Polsce, wynoszące w 2000 r. ok. 70 euro na jednego mieszkańca (per capita), wzrosło i w 2008 r. osiągnęło wartość ok. 110 euro [2]. Na potrzeby rynku opakowań z tworzyw polimerowych w Polsce pracuje ok. 1150 firm.

Wśród tworzyw wykorzystywanych do wytwarzania materiałów opakowaniowych dominują poliolefiny, ze względu na stosunkowo łatwe przetworstwo, niską cenę, funkcjonalność, obojętność biologiczną i estetykę. W krajach Unii Europejskiej, łącznie z Norwegią i Szwajcarią, w 2008 r. produkcja poliolefin wynosiła ok. 23 mln ton [1], w Polsce natomiast do października 2009 r. wyprodukowano i przetworzono ich ok. 244 tys. ton [3]. Większość ze stosowanych materiałów to materiały o bardzo krót-

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

kim czasie życia. Codziennie, tylko mieszkańcy Warszawy zużywają ok. 1,8 mln sztuk toreb foliowych [4]. Zatem większość takich materiałów powinna zostać poddana recyklingowi. W Polsce w 2008 r. ok. 15 % odpadów pokonsumenckich poddano recyklingowi a tylko z 0,5 % odzyskano energię [5, 6]. Nadal większość odpadów jest składowana na wysypiskach śmieci, często też znajduje się w lasach i na łąkach.

Jednym ze sposobów rozwiązania problemu recyklingu opakowań jest stosowanie do ich wytwarzania materiałów ulegających degradacji już w warunkach składowania. Są to przede wszystkim biodegradowalne materiały polimerowe takie jak: polilaktyd (PLA), polihydroksy maślan (PHB), polikaprolakton (PCL), poli(kwas mlekowy) (PLLA), poliglikolid [poli(kwas glikolowy), PGA] lub polihydroksyalkanolany (PHA) oraz materiały polimerowe z dodatkami przyspieszającymi proces degradacji. Obecnie te biodegradowalne materiały polimerowe są znacznie droższe niż polimery z dodatkami przyspieszającymi degradację, ponadto większa jest energochłonność procesu ich produkcji [7]. Przykładowo, zapotrzebowanie na energię do produkcji kilograma PHB jest ok. cztery razy większe niż do produkcji kilograma PE z surowców petrochemicznych. Z tego względu od kilku lat w Polsce, do wytwarzania materiałów opakowaniowych stosuje się coraz więcej termoplastów z dodatkami przyspieszającymi ich degradację w postaci soli lub kompleksów metali przejściowych. Dodatki takie nazywane pro-degradantami wprowadza na rynek kanadyjska firma EPI Environmental Plastics Inc., jako *totally degradable plastics additives* (TDPA) oraz brytyjska Symphony Environmental Ltd. jako d2w. W grupie ok. 70 przedstawicieli brytyjskiej firmy jest także Polska firma — Ecoplastic Polska.

Ponad trzydzieści lat temu po raz pierwszy doniesiono, że po wprowadzeniu do handlowych poliolefin — będących materiałami nieulegającymi biodegradacji — związków metali przejściowych, m.in. żelaza może dochodzić do dwuetapowej ich degradacji [8]. Dodawane w niewielkiej ilości pro-degradanty, zwykle 1–5 % mas., mają za zadanie sprzyjać starzeniu się polimeru pod wpływem takich czynników jak: UV, tlen, bakterie itp. [9]. Dodatki te katalizują procesy utleniania prowadzące do zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego takiego oksybiodegradowalnego polimeru, ponadto na powierzchni polimerów tworzą się grupy hydrofilowe, inicjujące procesy biologiczne przebiegające z udziałem bytujących tam bakterii i grzybów. Wykazano [10], że procesy degradacyjne polietylenu, którego utlenianie zainicjowano za pomocą promieniowania UV, rozpoczynają się gdy M_w jest równy 40 000. Końcowy produkt degradacji stanowi biomasa mikroorganizmów, a jej przyrostowi towarzyszy wydzielenie dwutlenku węgla i wody.

Czas rozkładu polimerów z dodatkiem pro-degradantów wynosi od 60 dób do 5 lat i ważne, że można nim sterować [10]. Czas ten zależy bowiem od wielu czynników, m.in. od ilości i stopnia rozdrobnienia materiału

opakowaniowego oraz warunków środowiskowych, w których materiał ulega degradacji, tj. dostępu tlenu i promieniowania UV, podwyższonej temperatury bądź ciśnienia [10].

Dodatki pro-degradacyjne, stanowiące zazwyczaj odpowiednio skomponowane, zależnie od pożądanych cech finalnych wyrobu, układy soli kobaltu, żelaza, niklu lub manganu wprowadza się w procesach wytwórczych do handlowych odmian polietylenu, polipropylenu, polistyrenu lub poli(tereftalanu etylenu) w celu aktywizacji procesów utleniania pod wpływem działania promieniowania UV [10–12].

Z tak zmodyfikowanych polimerów można otrzymać opakowania o właściwościach zarówno fizycznych, jak i chemicznych (np. wytrzymałości mechanicznej, przezroczystości, nieprzepuszczalności cieczy) nieodbiegających od cech tradycyjnych polimerów [13]. Ponadto oksybiodegradowalne tworzywa można barwić i przetwarzać z wykorzystaniem metod stosowanych powszechnie w przetwórstwie polimerów, a ich cena jest wyższa jedynie o 10–12 %, w porównaniu do ceny tworzyw tradycyjnych [13]. Materiały z udziałem pro-degradantów są używane w rolnictwie [14], jako materiały opakowaniowe [15–17] i w wielu innych aplikacjach.

W 2008 roku zużycie pro-degradantów wynosiło ok. 700 ton, co pozwoliło na wytworzenie ok. 70 mln ton oksybiodegradowalnych tworzyw [18]. W Polsce polimery z dodatkiem d2w są dostępne od prawie trzech lat, pojawił się zatem problem ich recyklingu. Kontrowersje dotyczące zagospodarowania polimerów z dodatkiem pro-degradantu opisano w wielu publikacjach, m.in. w pracy prof. Muchy [19]. Tworzywa z dodatkiem pro-degradantu można poddać procesom recyklingu materiałowego lub energetycznego a także spalania bez odzysku energii [20, 21], jednak wątpliwości budzi możliwość wytwarzania wyrobów z recyklatów zawierających polimery z dodatkiem pro-degradantu. W ramach badań prowadzonych przez firmę Well [22], stwierdzono, że dodatek do folii 20 % recyklatu z udziałem pro-degradantu powoduje pogorszenie jej właściwości o ok. 21 % w porównaniu z właściwościami folii wytworzonej z materiału pierwotnego, zaś otrzymana z samego recyklatu ma właściwości gorsze o ok. 9 % [22]. Dodatkową zaletą tworzyw oksybiodegradowalnych jest zdolność do rozkładu w masie odpadów, nawet na składowisku pod warstwą gruntu, pod warunkiem jednak, że rozpoczął się proces utleniania tego materiału [23].

W ramach przedstawionej pracy, jako sposób zagospodarowania odpadów z folii oksybiodegradowalnych zaproponowano wytworzenie kompozytów polimerowo-drzewnych (WPC) z polimeru oksybiodegradowalnego z udziałem 32 % mas. napełniacza drewnopochodnego. Zbadano i oceniono trwałość uzyskanych materiałów, zgodnie z wytycznymi przygotowanymi przez ekspertów zajmujących się kompozytami WPC [24].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Odpad poprodukcyjny oksybiodegradowalnego PE-HD z udziałem 1 % mas. d2w (przeznaczonego do aplikacji wymagających znacznej trwałości termicznej, np. na folię termokurczliwą, folię bąbelkową, folię opakowaniową do czasopism lub mrożonek).

— Włókna drewna — Lignocel C 120 o wymiarach cząstek 70–150 μm , niemieckiej firmy J. Rettenmaier & Söhne GmbH.

Wytwarzanie próbek do badań

Próbki z regranulatu polimeru oksybiodegradowalnego (OXY) i z kompozytu polimerowo-drzewnego (OXY32) otrzymywano metodą wtryskiwania z zastosowaniem wtryskarki DrBoy 22A. Wyjściowy regranulat i włókna drzewne oraz uzyskane granulaty suszono przed każdym etapem przetwórczym w suszarce DAC 6 w temp. 80 °C przez 1 h.

Próbki kompozytu wytwarzano dwuetapowo: na pierwszym etapie przy użyciu wylączarki jednoślirkowej T-45-25-22T-VS, o stosunku ślirka $L/D = 29$, z głowicą do granulacji umożliwiającą wytłaczanie jednocześnie sześciu profili o średnicy 5 mm, wytłoczono regranulat z zawartością 25 % mas. mączki drzewnej. Proces wytłaczania prowadzono w następującej temperaturze stref grzejnych 150/160/170/175/175 °C (poczynając od leja zasypowego). Wytłoczone pręty po ochłodzeniu rozdrabniano za pomocą młynka do tworzyw.

Na drugim etapie do otrzymanego wstępnie granulatu z mieszanki dodawano mączkę drzewną w takiej ilości, żeby łączna jej zawartość w kompozycie wynosiła 32 % mas., następnie regranulat mieszanki kompozytovej (bądź polimeru oksybiodegradowalnego) umieszczano w zasobniku wtryskarki. Temperatura cylindra, poczynając od zasobnika tworzywa wynosiła: 155, 160, 170, 178 i 180 °C, ciśnienie wtrysku $800 \cdot 10^5$ Pa, przy ciśnieniu docisku $800 \cdot 10^5$ Pa. Czas wtryskiwania wynosił ok. 2 s, czas docisku 12 s, czas chłodzenia 8 s, czas całego cyklu wynosił ok. 25 s.

Do wytwarzania próbek wiósełkowych typu 1A o długości 150 mm, grubości 4 mm i szerokości 10 mm, zgodnie z normą EN ISO 527-2, zastosowano formę dwugniazdową, chłodzoną wodą o temp. 40 °C.

Metodyka badań

Otrzymane materiały poddano badaniom właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu, twardości metodą Brinella, zawartości wilgoci, skłonności do pęcznienia i absorpcji po moczeniu w wodzie, odporności na działanie wilgoci w próbie gotowania, a także ciepła spalania i zapalności metodą wskaźnika tlenowego.

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

— Zawartość wilgoci wg ISO 16979:2003 oceniano na podstawie różnicy masy próbki suszonej w temp. 103 °C w ciągu kilku kolejnych dni, aż do ustalenia się stałej masy. Badano po 3 wybrane losowo z każdej partii materiału lite wiósełka o masie kilku gram każde. Próbki ważono co 24 h, po wyjęciu z suszarki i schłodzeniu ich w eksykatorze do temperatury pokojowej.

— Ciepło spalania wytworzonych kompozytów oznaczano wg PN-EN ISO 1716:2002 metodą tyglową w Szkole Głównej Służby Pożarniczej. W odniesieniu do każdego rodzaju materiału wykonano po dwie próby. W tyglach kwarcowych umieszczano po 1 g materiału rozdrobionego do postaci granulatu o wymiarach ziaren 1–5 mm. Przy użyciu bomby kalorymetrycznej próbki spalały całkowicie w atmosferze tlenu, pod ciśnieniem, a następnie mierzono przyrost temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym.

— Zapalność metodą wskaźnika tlenowego wg PN-EN ISO 4589-2:2006 oceniano w Szkole Głównej Służby Pożarniczej. Z każdego rodzaju badanego materiału wybrano po 15 litych wiósełek, z których wycięto kształtki o wymiarach ok. 150 × 10 × 4 mm (typ I). Stosując sposób postępowania A, czyli zapalenie wierzchołkowe, przy użyciu aparatu do pomiaru palności firmy FIRE zmierzono czas palenia i zasięg spalania, który posłużył jako kryterium oceny wskaźnika tlenowego.

— Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu wg PN-EN ISO 527-1:1998 i PN-EN ISO 527-2:1998 badano za pomocą maszyny wytrzymałościowej MTS Q/Test 10. Z każdego rodzaju kompozytu analizowano 5 próbek w postaci wiósełek o wymiarach ok. 80 × 10 × 4 mm (typ 1A), długość odcinka pomiarowego wynosiła 50 mm. Próbki rozciągano z prędkością 10 mm/min. Pomiar rejestrowano automatycznie stosując program TestXpertII, umożliwiając wygenerowanie krzywej naprężenie/wydłużenie oraz ustalenie wartości odkształceń i naprężeń. Wyznaczono wytrzymałość na rozciąganie (R_m), odkształcenie do zerwania i moduł sprężystości wzdłużnej (E) kompozytów.

— Udarność metodą Charpy'ego z wykorzystaniem młota Resil 5,5 firmy Ceast, wg PN-EN ISO 179-2:2001, wyznaczano w odniesieniu do próbek z karbem o wymiarach 70 × 4 × 10 mm (wyciętych z próbek uzyskanych metodą wtryskiwania).

— Twardość materiałów kompozytowych zbadano metodą Brinella wg PN-EN 1534:2002, przy użyciu twardościomierza Vickers-Brinell firmy VEB Werkzeugmaschinen-Kombinat „Karl-Marx Stadt”. Ze względu na kształt i wymiary próbek (wiósełka o wymiarach 80 × 10 × 4 mm), wgniecenia wykonywano w odległości co najmniej 10 mm od poprzednich wgnieceń i od krawędzi próbki. Wykonano 10–20 wgnieceń w przypadku materiału każdego rodzaju. Ze względu na specyfikę pracy ww. urządzenia, nominalne obciążenie 2884 N osiągnęto po upływie 3 s.

– Odporność materiałów na przyspieszone starzenie określano na podstawie zmiany barwy i udarności metodą Charpy’ego próbek po napromienianiu. Badanie przeprowadzone zgodnie z PN-EN ISO 4892-1, PN-EN ISO 4892-2 oraz PN-EN ISO 20105-A02:1996 wykonano na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego, w Zespole kierowanym przez prof. dr hab. inż. K. Czaję.

W aparacie Xenotest Alpha High Energy, wyposażonym w lampę ksenonową będącą źródłem promieniowania, próbki poddawano napromienianiu dawką 388,8 MJ/m² (w zakresie 300–400 nm). Ekspozycję prowadzono w ciągu 720 h w dwuetapowym cyklu (tabela 1).

T a b e l a 1. Parametry testu starzenia w aparacie Xenotest Alpha HE

T a b l e 1. Ageing test parameters in Xenotest Alpha HE apparatus

Parametr	Faza 1	Faza 2
Filtr	Xenochrome 300	
Natężenie światła, W/m ²	150 ± 3	150 ± 3
Tryb pracy	bez obrotu	bez obrotu
Kontrola temperatury	w komorze	w komorze
Temperatura w komorze, °C	35 ± 3	30 ± 3
Deszcz	nie	tak
Wilgotność względna, %	50 ± 3	deszcz
Czas fazy, min	102	18

Starzenie prowadzono przez 10, 20 i 30 dób co odpowiada ekspozycji na działanie promieniowania dawką 129,6; 259,2 oraz 388,8 MJ/m². Próbki po starzeniu 10-, 20- i 30-dobowym poddano obserwacji i badaniom udarności.

– Obserwacje powierzchni materiałów po degradacji prowadzono stosując skaningowy mikroskop elektronowy TM1000 firmy Hitachi. Obserwowane próbki uprzednio napyłano, przez 2 min przy natężeniu prądu 10 mA, cienką warstwą złota za pomocą napyłarki (Polaron SC7640).

– Absorbpcję po moczeniu w wodzie oraz spęczanie na długości, szerokości i grubości oceniano na podstawie masy oraz wymiarów próbek kompozytów moczonych w wodzie destylowanej o temperaturze pokojowej w zadanym czasie. Zmiany masy oraz wymiarów 3 próbek wybranych losowo z danej partii materiału mierzono po upływie 1, 2, 4, 7, 17 i 28 dób. Badanie wykonano zgodnie z metodyką opisaną w normie PN-EN 317:1999.

– Odporność na wilgoć kompozytów określano na podstawie pomiarów udarności próbek poddanych uprzednio działaniu wrzącej wody w zadanym czasie. Każdorazowo badano 3 próbki w postaci wiosełek o wymiarach 80 × 10 × 4 mm wybrane losowo z każdej partii materiału. Sposób postępowania obejmujący umieszcze-

nie próbek w wodzie o temperaturze pokojowej i ogrzewanie jej aż do stanu wrzenia, a następnie kontynuowanie gotowania przez 5 h oraz schładzanie próbek przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 1087-1:1999. Badaniem objęto ponadto gotowe próbki poddane wcześniejszemu moczeniu.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W toku wcześniejszych badań [25] wykazano, że z odpadów folii oksybiodegradowalnej za pomocą dostępnych i stosowanych powszechnie w przetwórstwie polimerów urządzeń można wytworzyć kompozyty o korzystnych właściwościach. Na podstawie analizy wyników badań kompozytów zawierających 7, 17 lub 32 % mas. napełniacza, do dalszych badań wytypowano mieszanki z największą zawartością napełniacza (32 %), materiał ten bowiem cechowała znaczna sztywność i wysoka temperatura degradacji.

Aby potwierdzić przydatność WPC w kompozytach z osnową z folii oksybiodegradowalnej, do aplikacji technicznych wytworzono kompozyt z udziałem 32 % mas. drewnopochodnego napełniacza z granulatów pierwotnego polimeru z dodatkiem pro-degradanta eliminującego wpływ oddziaływania środowiska naturalnego na materiał. Polimery oksybiodegradowalne z dodatkiem d2w ulegają procesom dwuetapowej degradacji, rozpoczynającej się już po wyprodukowaniu wyrobów degradacją utleniającą prowadzącą do powstania na powierzchni wyrobu grup hydroksylowych i karboksylowych [26–29]. Mechanizm tego procesu opisano w wielu pracach, a wyniki badań wykonanych zgodnie z zaleceniami ASTM D5338 zawiera m.in. raport firmy Renatura [30].

Wybrane właściwości fizyczne

W europejskim standardzie dotyczącym badań kompozytów WPC [24] zaproponowano ocenę gęstości, zawartości wilgoci oraz odporności na działanie ognia (tabela 2).

T a b e l a 2. Wybrane właściwości fizyczne wytworzonych materiałów

T a b l e 2. Results of density, moisture content and flame resistance measurements

Oznaczenie próbki	Gęstość g/cm ³	Zawartość wody, %	Wskaźnik tlenowy, %	Ciepło spalania MJ/kg
OXY	0,938 ± 0,002	0,023 ± 0,002	22,4 ± 0,3	46,0 ± 0,5
OXY po moczeniu	0,934 ± 0,001	0,077 ± 0,004	—	—
OXY32	1,043 ± 0,005	3,427 ± 0,006	20,0 ± 0,4	39,1 ± 0,7
OXY32 po moczeniu	1,034 ± 0,003	3,116 ± 0,007	—	—

Gęstość próbek oksybiodegradowalnego PE-HD wytworzonych z recyklatów wynosi ok. $0,94 \text{ g/cm}^3$, zaś gęstość próbek kompozytów PE-HD z dodatkiem mączki drzewnej jest równa ok. $1,0494 \text{ g/cm}^3$. Przy założeniu, że gęstość ścianek drewna, niezależnie od jego rodzaju, wynosi $1,5 \text{ g/cm}^3$ obliczono (zgodnie z regułą mieszanin) gęstość teoretyczną badanego kompozytu [31]. Obliczona gęstość kompozytu ($1,1178 \text{ g/cm}^3$) jest większa od gęstości wyznaczonej doświadczalnie o ok. 7 %, co oznacza, że duża liczba komórek drewna nie uległa zniszczeniu w trakcie procesów przetwarzania. Podobne zmiany gęstości obserwowano w przypadku kompozytów WPC wytwarzanych z odpadów polietylenu o podobnym składzie [32].

Oksybiodegradowalny PE-HD zawiera ok. 0,02 % mas. wilgoci, podobnie jak PE-HD bez dodatku pro-degradanta [33], natomiast kompozyty z osnową z tego polimeru wykazywały ok. 3,5 % wilgoci, a więc znacznie mniej niż może zawierać drewno.

W pracy Klysova [34] przedstawiono zależność między absorpcją wody a gęstością kompozytów po 24 h moczenia ich w wodzie. Badane kompozyty zaabsorbowały prawie dwukrotnie mniejszą ilość wody niż kompozyty o podobnej gęstości z polietylenu bez pro-degradanta (por. [34]). Mniejsza absorpcja wody przez kompozyty z oksybiodegradowalnego polietylenu prawdopodobnie wynika z lepszej adhezji pomiędzy włóknem drewna a osnową, dzięki temu, że w jej makrocząsteczkach w wyniku degradacji utleniającej pojawiły się grupy polarne.

W warunkach użytkowania kompozyty mogą być narażone na działanie ognia, dlatego też przeanalizowano zmianę wskaźnika tlenowego i ciepła spalania obu badanych materiałów. Wskaźnik tlenowy kompozytów wynoszący 20 % jest o ok. 2 jednostki mniejszy niż osnowy, a zatem materiały takie mogą być stosowane w analogicznych warunkach jak PE-HD. Ciepło spalania wytworzonych kompozytów równe $39,1 \text{ MJ/kg}$ jest mniejsze o ok. 15 % niż ciepło spalania PE-HD ale większe niż ciepło spalania węgla kamiennego ($16\text{--}29 \text{ MJ/kg}$). Odpady użytkowe wyrobów z kompozytów WPC uzyskanych z polimeru oksybiodegradowalnego i mączki drzewnej są zatem cennym źródłem energii i mogą być poddawane spalaniu z odzyskiem energii.

Właściwości mechaniczne

Przykładowe krzywe uzyskane w trakcie statycznej próby rozciągania otrzymanych materiałów przedstawiono na rys. 1 i 2. Krzywa naprężenie-odkształcenie odpowiadająca PE-HD z dodatkiem pro-degradanta ma przebieg podobny do krzywych odpowiadających poliolefinom bez dodatku. Napełniacz, jakim jest mączka drzewna powoduje zmianę przebiegu tej krzywej. Właściwości kompozytów oznaczone na podstawie krzywych rozciągania zestawiono w tabeli 3.

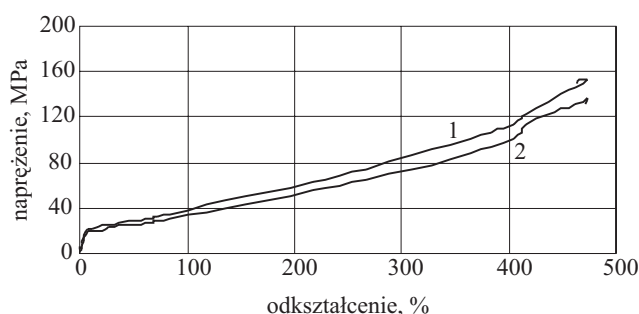
Wprowadzenie do oksybiodegradowalnego PE-HD napełniacza drzewnego powoduje dwukrotny wzrost

modułu sprężystości (E), ośmiokrotne zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie oraz ponad stukrotny spadek wydłużenia do zerwania w stosunku do analogicznych wartości odnoszących się do PE-HD. Wytworzone kompozyty wykazują wytrzymałość na rozciąganie podobną do wytrzymałości kompozytów WPC z poliolefinami pochodzącymi z recyklingu, ale ich moduł sprężystości i wydłużenia do zerwania są mniejsze [35]. Natomiast w porównaniu z kompozytami na osnowie z polimerów biodegradowalnych, materiały wytworzone w ramach pracy charakteryzują się znacznie większym modułem sprężystości i mniejszym wydłużeniem do zerwania [36].

T a b e l a 3. Właściwości wytrzymałościowe i twardość wytworzonych materiałów

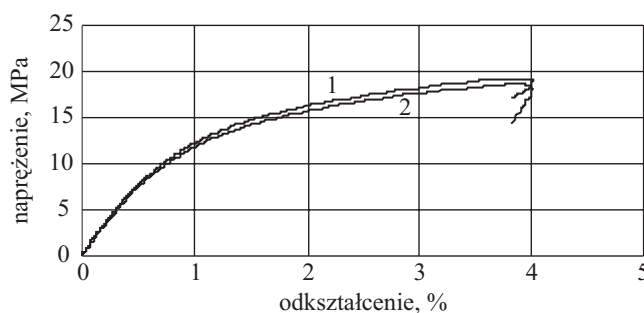
T a b l e 3. Results of strength and hardness tests

Oznaczenie próbki	E , MPa	R_m , MPa	ϵ , %	Twardość HB kG/mm ²
OXY	823 ± 36	152 ± 14	469 ± 46	53 ± 4
OXY po moczeniu	875 ± 29	135 ± 19	473 ± 25	42 ± 4
OXY32	1736 ± 52	$19,2 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,1$	50 ± 7
OXY32 po moczeniu	1768 ± 67	$18,1 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,1$	40 ± 3



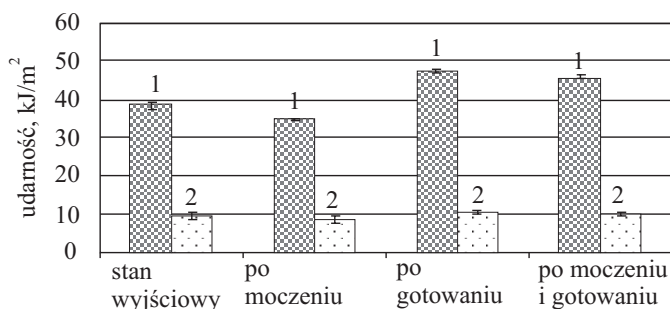
Rys. 1. Krzywa naprężenie-odkształcenie polimeru oksybiodegradowalnego przed (1) i po moczeniu (2)

Fig. 1. Tension and deformation curves of the oxybiodegradable polymer before (1) and after (2) soaking



Rys. 2. Krzywa naprężenie-odkształcenie kompozytu WPC zawierającego 32 % mas. napełniacza drzewopochodnego, przed (1) i po moczeniu (2)

Fig. 2. Tension and deformation curves of the composite containing 32 wt. % wood-derived filler before (1) and after (2) soaking

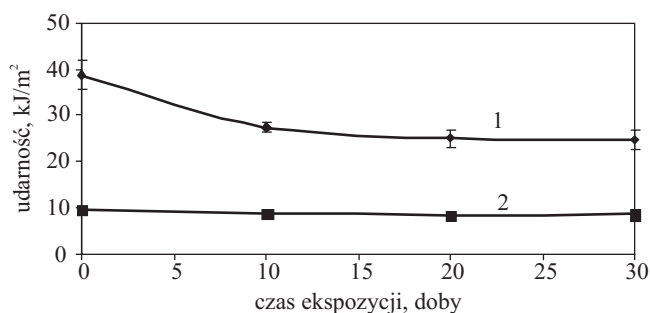


Rys. 3. Udarność próbek polimeru oksybiodegradowalnego (1) bądź kompozytu WPC (2) poddanych działaniu wody
Fig. 3. Influence of various exposure conditions on the impact strength of the oxo-biodegradable polymer (1) and the composite (2)

Rozdrobnione drewno wprowadza się do materiałów polimerowych, m.in. po to by poprawić ich wytrzymałość. Dodatek do PE-HD mączki drzewnej zmniejsza jego twardość oznaczoną metodą Brinella o ok. 6 %. Udarność kompozytu WPC jest mniejsza niż samej osnowy PE-HD o ponad 70 % (rys. 3), a podobne zjawisko obserwowano już w przypadku innych poliolefin napełnianych drewnem [37]. Po wprowadzeniu mączki drzewnej do oksybiodegradowalnego polietylenu rośnie jedynie wartość modułu sprężystości.

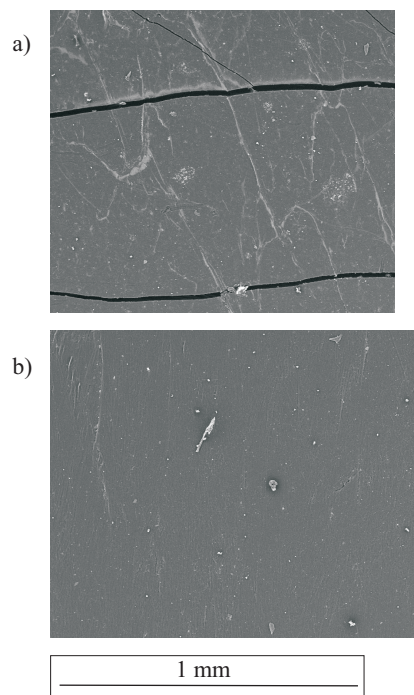
Przyspieszone starzenie

Przeprowadzony 30-dobowy test przyspieszonego starzenia w aparacie Xenotest polegający na poddaniu próbek napromienianiu dawką ok. 390 MJ/m² odpowiada, w przybliżeniu, dwuletniemu starzeniu w warunkach naturalnych. Odporność zarówno polimeru, jak i kompozytu określano po degradacji w aparacie Xenotest na podstawie zmian ich udarności w funkcji czasu starzenia (rys. 4).



Rys. 4. Wpływ przyspieszonego starzenia na udarność polimeru oksybiodegradowalnego (1) i kompozytu WPC (2)
Fig. 4. Influence of accelerated ageing on the impact strength of the oxo-biodegradable polymer (1) and the composite (2)

Udarność oksybiodegradowalnego polimeru spada o ok. 30 % już po 10-dobowej ekspozycji (po dawce 130 MJ/m²), natomiast w przypadku kompozytów, po takim



Rys. 5. Obrazy SEM powierzchni oksybiodegradowalnego polimeru po 30 dobach starzenia w aparacie Xenotest: poddanej bezpośredniemu działaniu promieniowania lampy ksenonowej (a) i nienarażonej na bezpośrednie działanie promieniowania (b)

Fig. 5. SEM images of the surface of the oxo-biodegradable polymer after 30 days of ageing in Xenotest apparatus, exposed to the direct radiation of the xenon lamp (1) and without exposure to direct radiation (2)

samym czasie udarność maleje o ok. 13 %. W trakcie dalszej ekspozycji szybkość degradacji kompozytu jest również znacznie mniejsza niż polimeru.

Po 30-dobowej ekspozycji w aparacie Xenotest obserwowano stan powierzchni próbek (rys. 5). Na powierzchni polimeru oksybiodegradowalnego zauważono spękania i rysy oraz zmianę barwy, ale tylko na obszarze poddanym bezpośredniemu działaniu promieniowania lampy ksenonowej, na powierzchni kompozytu nie obserwowano takich zmian.

Odporność na wilgoć

Odporność na działanie wilgoci oceniano mocząc próbki w wodzie o temperaturze pokojowej i w wodzie gorącej.

Gęstość zarówno polimeru, jak i kompozytu po moczeniu w wodzie nieznacznie maleje.

Po 28 dobach moczenia, w stanie równowagi osiągniętym w temperaturze pokojowej, zawartość wody w polimerze oksybiodegradowalnym jest czterokrotnie większa niż przed moczeniem. Prawdopodobnie następuje zmiana hydrofilowości polimeru spowodowana przebiegającym — szybciej w warunkach ekspozycji na działanie wody — procesem degradacji. Jakubowicz

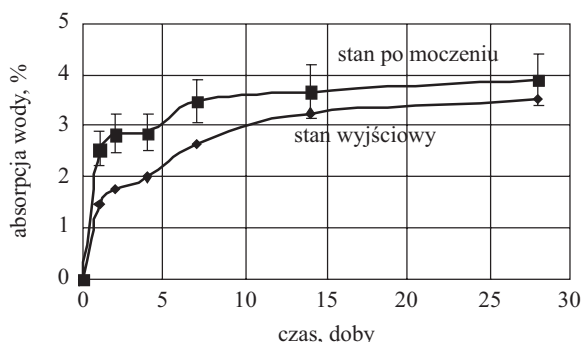
i współpr. [38] także obserwowali zmianę szybkości degradacji w trakcie moczenia polimerów w wodzie.

W kompozytach poddanych działaniu wody o temperaturze pokojowej udział wody zmienia się bardzo nieznacznie, różnica wynosi tylko ok. 9 % (por. tabela 2). Prawdopodobnie jest to spowodowane wymywaniem łatwo chłonących wodę składników kompozytu.

Po moczeniu materiału polimerowego w wodzie, w niewielkim stopniu wzrasta moduł sprężystości i wydłużenie do zerwania, a maleje wytrzymałość na rozciąganie (por. tabela 3, rys. 1 i 2). Twardość obu materiałów zmniejsza się o ok. 20 % a udarność o ok. 10 %. W wyniku działania gorącej wody udarność polimeru rośnie o ok. 24 %, kompozytu zaś o ok. 9 %.

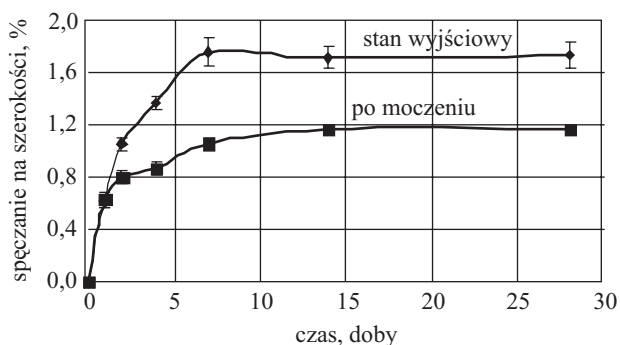
Po 28 dobach moczenia wytworzonego kompozytu określono spęczanie na długości, szerokości i grubości oraz absorpcję wody (rys. 6 i 7). W przypadku polimeru oksybiodegradowalnego obserwowano nieznaczne zmiany absorpcji wody i wymiarów próbek w granicach błędów metod pomiaru (wyniki dotychczas nie publikowane).

Wymiary próbek kompozytowych i wartości absorpcji wody po ich ekspozycji w wodzie zwiększają się, a po ok. 14 dobach obserwuje się zmniejszenie tempa wzrostu



Rys. 6. Wpływ moczenia na absorpcję wody przez próbki kompozytu WPC

Fig. 6. Influence of soaking on water absorption by composite samples



Rys. 7. Wpływ moczenia na spęczanie na szerokości próbek kompozytu WPC

Fig. 7. Influence of soaking on water absorption in width expansion in the composite samples

długości, grubości i szerokości próbek oraz szybkości absorpcji wody. W przypadku kompozytów z polimerów bez udziału pro-degradanta nie obserwowano takiego zjawiska [34].

PODSUMOWANIE

Na podstawie odpadowego oksybiodegradowalnego polietylenu PE-HD wytworzono kompozyty napełnione w 32 % mas. mączką drzewną.

Stwierdzono, że oksybiodegradowalny polietylen zaczyna degradować pod wpływem warunków środowiska już po wymieszaniu go z pro-degradantem. Efektem degradacji jest zmiana polarności powierzchni materiału i stopniowe zmniejszanie się ciężaru cząsteczkowego polimeru, a w następstwie pogorszenie właściwości wytrzymałościowych, takich jak twardość, udarność i wytrzymałość na rozciąganie [38].

W teście przyspieszonego starzenia wykazano, że obecność drewna spowalnia proces degradacji polietylenowej osnowy.

Zmiany wymiarów i ilości wody pochłoniętej w trakcie moczenia w wodzie zachodzą w znacznie mniejszym stopniu w przypadku kompozytów z odpadów polimerów oksybiodegradowalnych niż kompozytów na osnowie z polimerów bez pro-degradanta.

Badane kompozyty z osnową z oksybiodegradowalnego polietylenu zawierające mączkę drzewną mają korzystniejsze właściwości wytrzymałościowe niż kompozyty z porównywalnym udziałem napełniacza drewnopochodnego ale z osnową z polimerów degradowalnych, takich jak mieszanina biodegradowalnego syntetycznego poliestru ze skrobią [37], a gorsze niż kompozyty z PLA [39].

Kompozyty z oksybiodegradowalnego PE-HD napełniane mączką drzewną stosowane w rolnictwie będąc można użytkować ponad dwa lata w warunkach zewnętrznych, a odpady poużytkowe tych materiałów będzie można poddać kompostowaniu lub spalaniu z odzyskaniem energii.

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

LITERATURA

1. „The compelling facts about plastics 2009 Raport Plastics Europe Market Research Group (PEMRG)”; www.plastics.europe.org/content/Default.asp?PageID:989
2. Wasiak W.: „Polska Izba Opakowań — Rynek i przemysł opakowań w Polsce — wybrane problemy”, www.opakowania.com.pl
3. *Polimery* 2010, 55, 153.
4. Nowak Ł.: „Opakowania foliowe i plastikowe — (nie)złe opakowania”, Materiały Podkarpackiego Centrum Opakowań, www.lumex.pl
5. „Fakty o tworzywach sztucznych 2007 — Analiza produkcji, zapotrzebowania i odzyskiwania tworzyw sztucznych

- w roku 2007 w Europie”, www.plasticseurope.pl/UserFiles/File/20081205/Fakty_o_tworzywach_2007.pdf
6. „Fakty o tworzywach sztucznych w 2009, Analiza produkcji, zapotrzebowania i odzyskiwania tworzyw sztucznych w Europie w 2008”, www.plasticseurope.com.pl/Wiadomo%C5%9Bci/Europejskiezapotrzebowanie_na_tworzywa_sztuczne_w_2008_roku_wg_segment%C3%B3w-u%C5%9Cytownik%C3%B3w-i-rodzaj%C3%B3w-polymer%C3%B3w-28391.html
 7. Gibas E., Rymarz G.: *PlastNews* 2009, 5.
 8. Eggins H. O. W., Mills J., Holt A., Scott G.: w pracy zbiorowej „Microbial aspects of pollution” (red. Sykes G., Skinner F. A.), Academic Press, London 1971, str. 267–277.
 9. Bonhomme S., Cuer A., Delort A. M., Lemaire J., Sancelme M., Scott G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **81**, 441.
 10. Arnad R., Dabin P., Lemaire J., Al-Malaika S., Chohan S., Coker M. i in.: *Polym. Degrad. Stab.* 1994, **46**, 211.
 11. Wiles D. M., Scott G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 1581.
 12. Sipinen A. J., Rutherford D. R.: *J. Environ. Polym. Degrad.* 1993, **1**, 193.
 13. Ojeda T. F. M., Dalmolin E., Maria M. C., Forte M. M. C., Jacques R. J. S., Bento F. M., Camargo F. A. O.: *Polym. Degrad. Stab.* 2009, **94**, 965.
 14. Stevens E. S.: *Biocycle* 2003, **3**, 24.
 15. Billingham N. C., Wiles D. M., Cermak B. E., Gho J. G., Hare C. W. J., Tung J. F.: „Controlled lifetime environmentally degradable plastics based on conventional polymers” w „Proceedings Addcon world 2000”, RAPRA Publishing, Basel 2000, str. 6.
 16. Botelho G., Queiro's A., Machado A., Frangiosa P., Ferreira J.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **86**, 493.
 17. Koutny M., Lemaire J., Delort A.-M.: *Chemosphere* 2006, **64**, 1243.
 18. Ecoplastic Polska Media Release: „Oksy-biodegradacja: sprawdzona technologia”.
 19. Mucha M.: „Ekspertyza w sprawie zastosowania polimerów do produkcji opakowań”, www.plastech.pl
 20. *PlastNews* 2009, nr 5, 52.
 21. Gierucki Ł.: „Opakowania foliowe — czy na pewno koniec? D2W — ekologiczne opakowania przyszłości”, Materiały Podkarpackiego Centrum Opakowań, www.lumex.pl
 22. Wyniki badań firmy Well plastic udostępnione przez *PlasticsEurope*.
 23. Voght N. B., Kleppe E. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2009, **94**, 659.
 24. European Standard, Wood-polymer composites (WPC) — Test methods for characterisation of WPC materials and products, prEN 15534-1:2009, 2009.
 25. Sałasińska K., Ryszkowska J.: *Czasopismo Techniczne* z. 3. (106), *Mechanika* z. 1-M, Politechnika Krakowska 2009, str. 301–305.
 26. Wiles D. M., Scott G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 1581.
 27. Sipinen A. J., Rutherford D. R.: *J. Environ. Polym. Degrad.* 1993, **1**, nr 3, 193.
 28. Taylor L. J., Tobias J. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1977, **21**, 1273.
 29. Taylor L. J., Tobias J. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1981, **26**, 2917.
 30. Report from CIPET (India) test on Renatura™ oxo-degraded PE film using ASTM D5338 demonstrates 38.5 % bio-mineralization of PE in 180 days.
 31. Ashby M. F., Jones D. R. H.: „Materiały inżynierskie”, tom 2, WNT Warszawa 1986.
 32. Sałasińska K., Ryszkowska J.: *Kompozyty* 2009, **3**, nr 9, 250.
 33. Saechtling H.: „Tworzywa sztuczne”, WNT 2000.
 34. Klysov A. A.: „Wood — plastic composites”, Wiley, New Jersey 2007, str. 210.
 35. Oksman Niska K., Sain M.: „Wood-polymer composites”, Woodhead Publishing Limited Cambridge England 2008.
 36. Morreale M., Scaffaro R., Maio A., La Mantia F. P.: *Composites: Part A* 2008, **39**, 1537.
 37. Sałasińska K., Ryszkowska J.: „Kompozyty z poliolefin”, nieopublikowane wyniki badań w ramach projektu PBZ-MNiSW-5/3/2006.
 38. Jakubowicz I., Yarahmadi N., Petersen H.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 1556.
 39. Błędzki A. K., Jaskiewicz A.: *Polimery* 2008, **53**, 564.