

JACEK W. KACZMAR^{*)}, JOANNA PACH, RYSZARD KOZŁOWSKI¹⁾

Politechnika Wrocławska
Wydział Mechaniczny
Instytut Technologii Maszyn i Automatykacji
Laboratorium Tworzyw Sztucznych L2
ul. I. Łukasiewicza 3/5 bud. B6, 51-371 Wrocław

Wykorzystanie włókien naturalnych jako napełniaczy kompozytów polimerowych

Streszczenie — Na podstawie literatury scharakteryzowano włókna naturalne (lniane, konopne, drzewne) stosowane jako napełniacze kompozytów polimerowych. Omówiono też kryteria doboru termoplastycznych matryc polimerowych do takich kompozytów, modyfikację (hydrofobizację) włókien mającą na celu polepszenie ich adhezji do matrycy polimerowej, a także dziedziny możliwych zastosowań omawianych kompozytów.

Słowa kluczowe: kompozyty polimerowe, napełniacze, włókna naturalne, hydrofobizacja włókien.

APPLICATION OF NATURAL FIBERS AS THE FILLERS FOR POLYMER COMPOSITES

Summary — The natural fibers (flaxen, hemp, wood ones), applied as the fillers of polymer composites were characterized on the basis of literature. The criteria of choice of thermoplastic polymeric matrices for such composites were discussed as well as the fibers' modification (making them hydrophobic) with the aim to improve their adhesion to the polymer matrix. The fields of possible applications of the composites discussed were also described.

Key words: polymer composites, fillers, natural fibers, making the fibers hydrophobic.

Kompozyty polimerowe wzmocniane włóknami są obecnie powszechnie stosowanymi w wielu dziedzinach przemysłu materiałami konstrukcyjnymi, a zainteresowanie nimi jest spowodowane ich względnie dobrymi właściwościami użytkowymi.

Wzmocnienie polimerów włóknami powoduje poprawę właściwości mechanicznych oraz zwiększenie odporności cieplnej, a dodatek zaledwie 10 % obj. włókien syntetycznych zmniejsza pęcznienie, rozszerzalność cieplną, skurcz oraz skłonność do pęknięcia [1, 2].

Duża odporność tworzyw polimerowych na czynniki środowiskowe, w tym odporność na foto- i biodegradację, korzystna w aspekcie użytkowym, stwarza jednak problemy związane z utylizacją odpadów [3]. W Polsce odpady tworzywowe stanowią ok. 30 % obj. wszystkich odpadów, a ich ilość wzrasta rocznie o ok. 3 %.

Nic więc dziwnego, że szereg prowadzonych obecnie prac badawczych dotyczy procesów recyklingu odpadów z tworzyw polimerowych — dużo trudniejszego niż recykling np. stopów metali ze względu na różnorodność składu chemicznego oraz postaci użytkowej [3]. Autorzy zajmujący się problematyką recyklingu wskazują na celowość stosowania materiałów polimerowych z napełniaczami pochodzenia naturalnego, albowiem

kompozyty łączące odporną na rozpad biologiczny matrycę polimerową z biodegradowanymi składnikami pochodzenia naturalnego są szansą na zmniejszenie problemu utylizacji odpadów z tego rodzaju układów [3, 4]. Na przykład, wyniki badań folii polietylenowej modyfikowanej skrobią [5] dowodzą, że po rozkładzie naturalnego składnika matryca polimerowa ulega rozproszeniu i dalsza jej degradacja może przebiegać w glebie nie wywołując już poważniejszych zagrożeń.

Zainteresowanie kompozytami składającymi się z termoplastycznej matrycy wzmocnionej składnikami naturalnymi, w tym też włóknami naturalnymi (WN), wynika z obowiązujących w Unii Europejskiej regulacji prawnych sprzyjających stosowaniu łatwych w recyklingu materiałów biodegradowalnych [6].

Światową tendencją w tej dziedzinie jest otrzymywanie kompozytów z polimerów syntetycznych napełnianych odnawialnymi biologicznie polimerami naturalnymi, np. celulozą lub skrobią. W wyniku tego uzyskuje się materiały o dobrych właściwościach mechanicznych, a równocześnie częściowo biodegradowalne [7].

WŁÓKNA NATURALNE JAKO NAPEŁNIACZE KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

Zaletami włókien naturalnych stosowanych w kompozytach polimerowych są m.in. mała gęstość, biodegr-

^{*)} Autor do korespondencji — e-mail: jacek.kaczmar@pwr.wroc.pl

¹⁾ Instytut Włókien Naturalnych, ul. Wojska Polskiego 71 B, 60-630 Poznań.

dawalność, zdolność do tłumienia fal akustycznych oraz łatwość z jaką poddają się recyklingowi. Wprowadzenie do matrycy polimerowej takich włókien powoduje wyraźne zmniejszenie jej rozszerzalności termicznej [8]. Istotnym ograniczeniem technologicznym w przetwórstwie kompozytów wzmacnianych za pomocą WN jest dopuszczalny przedział temperaturowy, który nie powinien przekraczać temp. 230 °C ze względu na możliwość degradacji włókien [7].

Tabele 1 i 2 przedstawiają porównanie właściwości fizycznych i mechanicznych wybranych WN oraz włókien szklanych (najczęściej stosowanych włókien syntetycznych).

T a b e l a 1. Porównanie ogólnej charakterystyki włókien naturalnych i włókien szklanych [9, 10]

T a b l e 1. Comparison of general characteristics of natural and glass fibers [9, 10]

Właściwości	Włókna naturalne	Włókna szklane
Gęstość	mała	wyraźnie większa
Odnawialność	tak	nie
Podatność na recykling	tak	nie
Zużycie narzędzi w czasie przetwórstwa	małe	duże
Ryzyko zdrowotne podczas wdychania	małe	duże
Biodegradowalność	tak	nie
Koszt wytwarzania	niewielki	niewielki

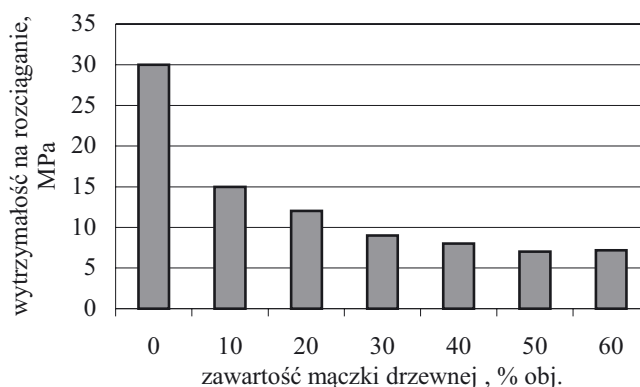
T a b e l a 2. Porównanie właściwości użytkowych różnych rodzajów włókien naturalnych i szklanych [10–12]

T a b l e 2. Comparison of the functional properties of various types of natural fibers and glass ones [10–12]

Rodzaj włókna	Moduł Younga E, GPa	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Wydłużenie %	Gęstość g/cm ³	Wytrzymałość właściwa km
Szklane	72	2000–3400	1,8–3,2	2,56	78–132
Lniane	45–100	600–1100	1,5–2,4	1,4–1,5	42–76
Rami	128	500–1000	1,2–4,0	1,4–1,5	36–69
Konopne	35	389	1,1–1,6	1,4–1,5	28
Jutowe	43	320–550	1,7	1,3–1,45	24–39

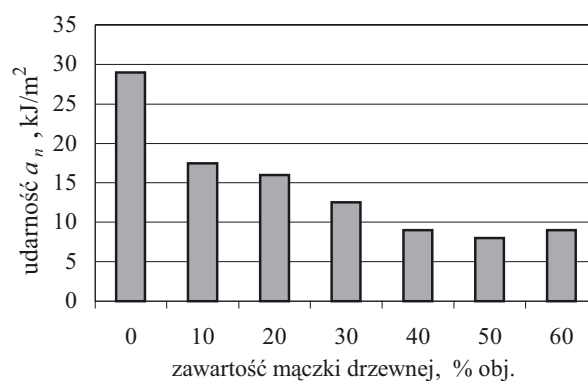
Jednym z pierwszych napełniaczy naturalnych zastosowanych w przetwórstwie tworzyw polimerowych była mączka drzewna. Z badań wynika jednak, że wzrost zawartości mączki drzewnej w kompozytach polimerowych powoduje pogorszenie ich właściwości mechanicznych (rys. 1 i 2) [13–16].

Innymi materiałami naturalnymi używanymi jako napełniacze, pomimo komplikacji technicznych związanych z przetwórstwem struktur włóknistych, mogą być włókna konopne, lniane lub drzewne.



Rys. 1. Zależność wytrzymałości na rozciąganie kompozytu z osnową polipropylenową od zawartości mączki drzewnej, wg [13]

Fig. 1. Dependence of tensile strength of polypropylene based composite from the wood flour content [13]



Rys. 2. Zależność udarności kompozytu z osnową polipropylenową od zawartości mączki drzewnej, na przykładzie Malenu P, S-901, wg [13]

Fig. 2. Dependence of impact strength of polypropylene based composite from the wood flour content; „Malen P”, S-901 as an example [13]

Właściwości fizyczne i chemiczne WN zależą od ich rodzaju, budowy i składu chemicznego oraz struktury. Skład chemiczny włókien lignocelulozowych przedstawia tabela 3 [17].

T a b e l a 3. Udziały poszczególnych składników w różnych włóknach lignocelulozowych [17]

T a b l e 3. Contents of particular components in various lignocelulose fibers [17]

Składniki włókien %	Włókno lniane	Włókno konopne	Włókno drzewne
	udział, % mas.		
Celuloza	73,0–79,0	69,0–72,0	44,0–48,0
Hemiceluloza	8,0–11,0	8,5–10,0	12,1–15,0
Lignina	1,5–3,0	1,5–3,0	19,0–24,0
Inne (minerały, proteiny, pektyny itd.)	5,0–7,0	12,0–15,0	10,0–13,0
Wilgoć	8,0–9,1	8,0–9,1	5,6–6,6

Badania przeprowadzone w odniesieniu do trzech typów włókien lignocelulozowych wykazały, że od ich składu chemicznego w istotnym stopniu zależy wynik modyfikacji tego napełniacza zmierzającej do poprawy adhezji włókien do matrycy polimerowej [17]. Zagadnienie to zostanie bardziej szczegółowo omówione w dalszym tekście.

Włókna naturalne są ukształtowane z mikrowłókien, wyznaczających kierunek ich największej wytrzymałości. Mikrowłókna z kolei składają się głównie z celulozy i są powiązane ligniną i hemicelulozą. Komórki lignocelulozowe mają kształt prostych rurek długości 0,7–5 mm i średnicy 30–90 μm [9]. Morfologię (SEM) włókien lignocelulozowych na przykładzie włókien konopnych przedstawiono na rys. 3.

Włókniste materiały lignocelulozowe odgrywają w kompozytach rolę wzmocnienia, co w znacznej mierze polepsza ich właściwości mechaniczne.

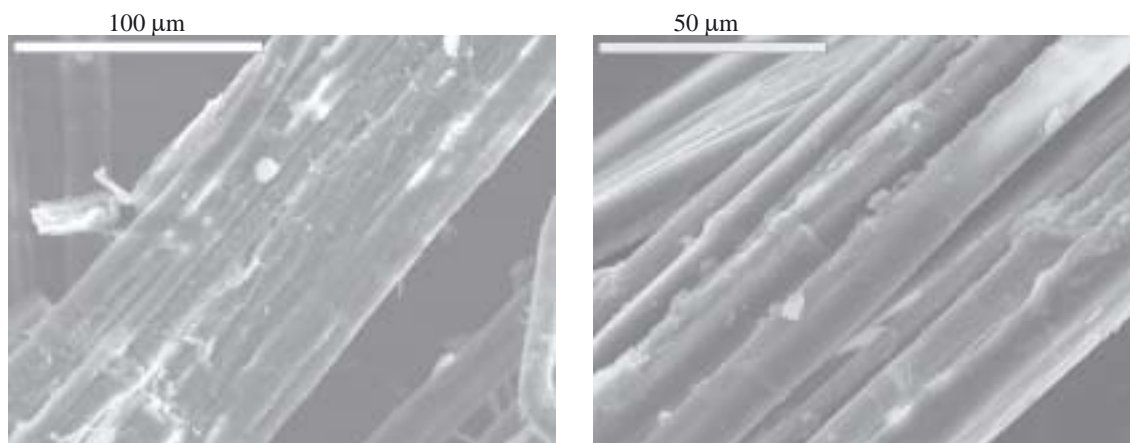
Rysunki 4 i 5 przedstawiają porównanie takich właściwości (wytrzymałości na rozciąganie — rys. 4 i wy-

trzymałości na zginanie — rys. 5) materiałów kompozytowych z matrycą polipropylenową (PP), formowanych w postaci mat, w których włókna ułożono w trzech warstwach.

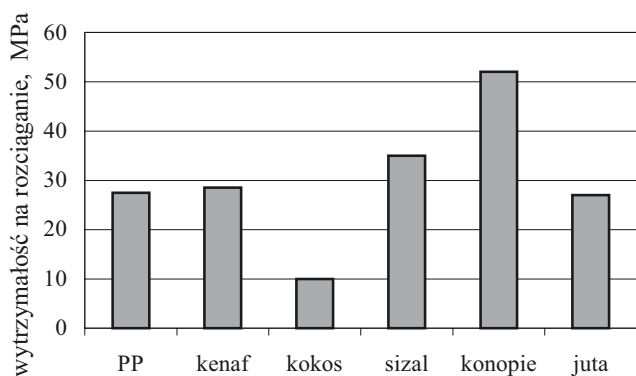
Wyniki badań przedstawione w publikacji [10] dowodzą, że największą wytrzymałość na rozciąganie wykazują maty polipropylenowe wzmocniane włóknami konopnymi (52 MPa). Najmniejsza wytrzymałość mat wzmocnianych włóknami kokosowymi jest spowodowana niewielką zawartością w nich celulozy (rys. 4). Również najlepszą wytrzymałością na zginanie charakteryzują się kompozyty z włóknami konopnymi (54 MPa — rys. 5); wynik ten jest porównywalny z wytrzymałością na zginanie kompozytu PP/włókna szklane (60 MPa) [10, 18].

Aby poprawić właściwości mechaniczne kompozytów polimerowych wzmocnianych za pomocą WN oprócz doboru ich rodzaju należy brać również pod uwagę następujące czynniki:

— zawartość (% obj.) i długość włókien;

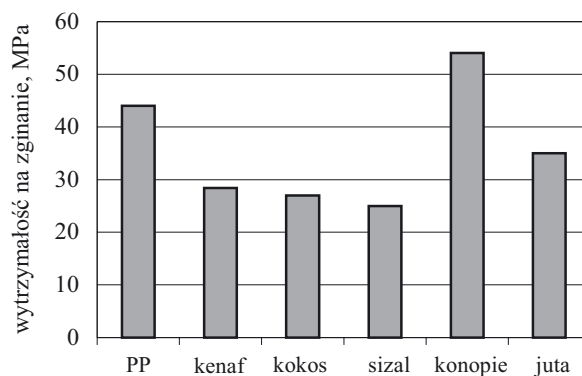


Rys. 3. Morfologia (SEM) włókien konopnych surowych, wg [9]
Fig. 3. Morphology (SEM image) of raw hemp fibers [9]



Rys. 4. Zależność wytrzymałości na rozciąganie polipropylenu i kompozytów polipropylen/włókna naturalne od rodzaju włókien, wg [10]

Fig. 4. Dependence of tensile strength of polypropylene and composites of polypropylene/natural fiber on the type of a fiber [10]



Rys. 5. Zależność wytrzymałości na zginanie polipropylenu i kompozytów polipropylen/włókna naturalne od rodzaju włókna, wg [10]

Fig. 5. Dependence of flexural strength of polypropylene and composites of polypropylene/natural fiber on the type of a fiber [10]

- rodzaj substancji pomocniczych [dodatków wiążących (zwiększających adhezję), modyfikatorów udarności, środków spieniających, dodatków poślizgowych];
- parametry mieszania: temperatura, zawartość wilgoci w mieszaninie;
- parametry procesu przetwórstwa [9].

MATRYCE POLIMEROWE KOMPOZYTÓW WZMACNIANYCH WŁÓKNAMI NATURALNYMI

Do wytwarzania kompozytów wzmacnianych z zastosowaniem WN korzystne są polimery termoplastyczne dające się przetwarzać w temp. ≤ 230 °C; albowiem jak już wspomniano, w wyższej temperaturze włókna naturalne ulegają degradacji. Najczęściej używane są więc polipropylen (PP), polietylen dużej gęstości (PE-HD) i poli(chlorek winylu) (PVC). Polimery te, oprócz wymaganego przedziału temperatury przetwórstwa, charakteryzują się korzystnymi właściwościami i niewielkimi kosztami wytwarzania [9]. Dodatkowym wymaganym stawianym polimerom stosowanym w charakterze matrycy w takich kompozytach jest możliwość mała lepkość w stanie ciekłym, co zapewnia dobre płynięcie. W przypadku użycia poliolefin, zaleca się również stosowanie polimeru o dużej wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia, który może wynosić nawet 70 g/10 min, dzięki czemu uzyskuje się dobre zwilżanie WN polimerem [19, 20].

Wybór termoplastycznego materiału matrycy jest uzależniony od zamierzonych właściwości kompozytu. Mianowicie, PVC wykazuje dobre właściwości mechaniczne, ale jest bardzo kruchy, podczas gdy PE-HD odznacza się większą plastycznością, jednak charakteryzuje się gorszymi niż PVC właściwościami mechanicznymi. Termoplastem lepszym wytrzymałościowo i bardziej elastycznym w porównaniu zarówno z PVC, jak i z PE-HD jest PP i zwykle właśnie on stanowi matrycę większości kompozytów drzewno-polimerowych [21].

CHEMICZNA MODYFIKACJA NAPEŁNIACZY WŁÓKNISTYCH

Włókna naturalne, oprócz wymienionych zalet, mają jednak wady, do których zalicza się hydrofobowość, małą odporność termiczną i duży rozrzut właściwości mechanicznych [22], dlatego też dokładne przewidywanie tych właściwości oraz wynikających z nich cech użytkowych kompozytów wytwarzanych z zastosowaniem WN jest trudne. Badania zmierzają więc w kierunku optymalizacji procesu przygotowania włókien, mającej na celu zwiększenie ich wytrzymałości (np. w wyniku zmiękczenia lub gotowania) [23, 24]. Istotnym kierunkiem prac związanych z kompozytami polimerowymi wzmacnianymi z zastosowaniem WN jest również poznanie mechanizmów oddziaływania na granicach międzyfazowych matryca polimerowa/włókna.

Problem, zwłaszcza jeśli matrycą są poliolefiny, stanowi słaba adhezja hydrofilowych włókien naturalnych do hydrofobowej matrycy polimerowej. Porowata budowa większości WN sprzyja chłonności wody, co powoduje zmienność właściwości mechanicznych. Prowadząca do osłabienia adhezji na granicach włókna/matryca polimerowa absorpcja wilgoci przez włókna to poważna komplikacja procesu przetwórczego [6].

Tabela 4. Wpływ obróbki chemicznej na zawartość wilgoci we włóknach naturalnych [15]

T a b l e 4. Effect of chemical treatment in the natural fibers on the moisture content [15]

Czynnik modyfikujący	Włókno lniane		Włókno konopne		Włókno drzewne	
	zawartość wilgoci w stanie równowagi (%) badana w powietrzu o wilgotności względnej					
	60 %	90 %	60 %	90 %	60 %	90 %
brak	9,1	17,1	9,1	17,3	6,6	12,8
bezwodnik octowy	8,3	14,5	8,4	14,7	5,8	9,9
bezwodnik propionowy	8,6	14,7	8,6	14,9	6,1	10,1

Poprawę adhezji pomiędzy hydrofilową powierzchnią włókien lignocelulozowych a hydrofobową — polimerów można uzyskać na drodze obróbki chemicznej włókien, m.in. za pomocą bezwodników kwasów maleinowego, propionowego i octowego lub izocyjanianów. Modyfikacja chemiczna czyni włókna bardziej hydrofobowymi, o czym świadczy spadek zawartości wilgoci w stanie równowagowym następujący pod jej wpływem — tabela 4 [17]. Przedstawione w niej wyniki wskazują, że rodzaj użytego do obróbki bezwodnika ma istotny wpływ na stopień zmniejszenia się zawartości wilgoci we włóknach. Mianowicie, w efekcie zastosowania bezwodnika octowego nastąpiło (w warunkach 90-proc. wilgotności względnej powietrza) zmniejszenie wilgotności równowagowej (EMC — *equilibrium moisture content*) włókien lnu z 17,1 % mas. do 14,5 % mas., włókien konopnych z 17,3 % mas. do 14,7 % mas., włókien drzewnych z 12,8 % mas. do 9,9 % mas. Zatem absorpcja wilgoci we włóknach uległa ograniczeniu o ok. 15 % w przypadku lnu i konopi i o 23 % w odniesieniu do drewna. Pod wpływem obróbki bezwodnikiem propionowym następuje podobne zmniejszenie wilgoci.

Wilgotność równowagowa różnych typów WN poddanych obróbce jest związana z różnym udziałem ligniny i hemicelulozy. Składniki te wykazują większą aktywność w reakcji z bezwodnikiem octowym niż celuloza. W przypadku włókien drzewnych, które po modyfikacji charakteryzowały się największym stopniem estryfikacji, stwierdzono bardziej wyraźne zmniejszenie wartości EMC niż w pozostałych dwóch typach włókien.

ZASTOSOWANIE KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH WZMACNIANYCH WŁÓKNAMI NATURALNYMI

Zastosowanie WN jako wzmocnienia termoplastów przynosi korzyści zarówno ekonomiczne, jak i ekologiczne. Tego rodzaju kompozyty polimerowe to perspektywiczne materiały, które mogą być wykorzystywane w przemyśle artykułów gospodarstwa domowego, motoryzacyjnym, w budownictwie i w przemyśle meblowym. Znane jest zastosowanie kompozytów wzmocnianych za pomocą WN w takich elementach samochodów jak wewnętrzne panele drzwiowe, poszycie dachu, elementy deski rozdzielczej i inne elementy wyposażenia wnętrza [4]. Ten nowy materiał stał się alternatywą dla drewna, zwłaszcza w przemyśle budowlanym, gdzie stosuje się go do wyrobu ozdobnych elementów wewnątrz mieszkań, balustrad, ogrodzeń oraz profili okiennych.

Zalety kompozytów polimerowych wzmocnianych włóknami naturalnymi sprawiły, że stały się one już ważnym materiałem wyjściowym w dwóch gałęziach przemysłu: w przemyśle drzewnym i tworzyw polimerowych.

LITERATURA

1. Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT 1998, str. 12.
2. Richter E.: „Additives for Wood Plastic Composites”, Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, 27–28 kwietnia 2004, Kongres Palais Kassel—Stadthalle.
3. Kijeński J., Polaczek J.: *Polimery* 2004, **49**, 669.
4. Praca zbiorowa: „Recykling materiałów polimerowych” (red. Błędzki A. K.), WNT, Warszawa 1997.
5. Boryniec S., Ślusarczyk Cz., Żakowska Z., Stobińska H.: *Polimery* 2004, **49**, 424.
6. Czigany T.: *J. Compos. Mater.* 2004, **38**, 769.
7. Garbarczyk J., Borysiak S.: *Polimery* 2004, **49**, 541.
8. Materiał reklamowy firmy Rettenmaier Polska Sp. z o.o., 2005 r.
9. Marutzky R.: „Technological development of a natural material: from wood to plastic composites” w [2].
10. Wambua P., Ivens J., Verpoest I.: *Composites Sci. Technol.* 2003, **63**, 1259.
11. Oksman K.: *J. Reinf. Plast. Composites* 2001, **20**, nr 7.
12. Beukers A.: w pracy zbiorowej „Lightness, the inevitable renaissance of minimum energy structures” (red. Van Hinte), Rotterdam: 010 publishers 1999, str. 72.
13. Zajchowski S., Gozdecki C., Kociszewski M.: *Kompozyty* 2005, **5**, nr 3, 45.
14. Gozdecki C., Kościszewski M., Zajchowski S.: *Inż. Aparat. Chem.* 2005, nr 3, 29.
15. Letman M., Błędzki A., Shapovalov V., Tavroginskaya M.: „Physico-mechanical and technological characteristics of polypropylene and wood-based composites”, 5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel 2004.
16. Kikuchi T.: „Opportunities for interior furniture in wood plastics composites — a Japanese perspective”, *Wood Plastic Composites*, Wiena 2003.
17. Tserka V., Zafeiropoulos N. E., Simonb F., Panayiotou C.: *Composites: Part A* 2005, **36**, 1110.
18. Robbins D.: *Textile Institute and Industry* 1971, **9**, nr 5, 121.
19. Głowacka L., Zajchowski S.: *Inż. Aparat. Chem.* 2005, nr **3s**, 26.
20. Balasuriya P. W., Mai L. Ye: *Composites: Part A* 2001, **32**, 619.
21. Slaughter A. E.: praca magisterska „Design and fatigue of a structural wood-plastic composite”, Washington State University 2004.
22. Cantero G., Arbelaiz A., Llano-Ponte R., Mondragon I.: *Composites Sci. Technol.* 2003, **63**, 1247.
23. Błędzki A. K., Gassan J.: *Prog. Polym. Sci.* 1999, **24**, 221.
24. Garkhail S. K., Heijenrath R. W. H., Peijs T.: *Appl. Comp. Mater.* 2000, **7**, 351.

Otrzymano 3 XI 2005 r.