

RYSZARD STELLER, WANDA MEISSNER

Politechnika Wrocławska

Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych

ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Mechaniczne i reologiczne właściwości kompozycji polietylenu z włóknami roślinnymi

MECHANICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE COMPOSITIONS WITH VEGETABLE FIBERS

Summary — Two varieties of low-density polyethylene (PE-LD) with differing molecular weights were filled with short cotton and flax fibers (10–30%). The systems without or with (2%) compatibilizer (mixture of glycerol monoethers with C₁₂–C₁₄ alcohols) were homogenized using a laboratory two-roll-mill. The effects of PE-LD variety, fiber length (*ca.* 1–2 mm) and content, and manner of adding the compatibilizer on mechanical and rheological properties were investigated. It was found that the compatibilizer addition improves the blend homogeneity, but at the same time deteriorates mechanical properties and lowers the viscosity. Increase in fiber length improves mechanical properties as observed for compositions of PE-LD variety with higher molecular weight. Higher fiber content increases viscosity of the composition and intensifies its non-Newtonian behavior resulting in lowering of the *n* exponent value in power law equation (1). The blend composition does not have any significant effect on flow activation energy (150°C–180°C, cutting speed 100s⁻¹).

Key words: low-density polyethylene, cotton and flax fibers, blending, mechanical and rheological properties.

Znane od bardzo dawna rośliny włóknotwórcze, takie jak bawełna, juta, konopie, len i sizal, są obecnie coraz częściej stosowane do wzmacniania tworzyw sztucznych. Przyczynia się do tego ich naturalna odtwarzalność, biodegradowalność, dostępność, niska cena, mały ciężar właściwy oraz korzystne właściwości mechaniczne. Dzięki temu mogą one stanowić ekologiczną alternatywę organicznych i nieorganicznych włókien sztucznych, np. włókien polimerowych, węglowych i szklanych, powszechnie używanych do otrzymywania tworzyw wzmocnionych. Za szerszym zastosowaniem włókien roślinnych przemawia dodatkowo fakt, że ich produkcja, nienaruszająca równowagi ekologicznej, stanowi też ekonomiczną szansę dla rolnictwa. Ponadto, przetwórstwo polimerów wzmacnianych włóknami roślinnymi oraz utylizacja (recykling) odpadów są najczęściej prostsze i mniej kosztowne niż w przypadku włókien sztucznych [1–3].

Pomimo wymienionych zalet, zastosowanie włókien roślinnych napotyka na pewne ograniczenia, z których główne to dość niska odporność termiczna i duża chłon-

ność wilgoci wynikająca z polarnej budowy. Stwarza to często trudności z zapewnieniem dobrej adhezji na granicy z niepolarnym lub słabo polarnym polimerem. Powstają też problemy związane z niejednorodnością właściwości i przygotowania włókien. W temperaturze przekraczającej ok. 230°C następuje widoczne pogorszenie właściwości wytrzymałościowych większości włókien roślinnych, co ogranicza zarówno asortyment polimerów, które można nimi wzmacniać, jak i warunki przetwarzania oraz stosowania kompozycji [1, 4].

W celu zmniejszenia hydrofilowości i poprawy adhezji do polimerów, włókna naturalne poddaje się różnym rodzajom modyfikacji, np. alkalizowaniu [5], acetylowaniu [6], kopolimeryzacji szczepionej [7] i silanizacji [8]. Do preparacji włókien używa się także izocyjanianów [9], środków utleniających [5] oraz żywic fenolowo- lub melaminowo-formaldehydowych [9]. W często spotykanych kompozycjach polipropylenu wzmacnianego włóknami roślinnymi efektywny promotor adhezji stanowi PP szczepiony bezwodnikiem maleinowym [10, 11].

Włókna naturalne stosuje się do wzmocnienia zarówno duroplastów (głównie żywic epoksydowych, fenolowych i poliestrowych), jak i termoplastów; spośród tych ostatnich podstawową rolę odgrywają polipropylen i polietylen. Wykorzystuje się przy tym włókna różnej długości, w zależności od charakteru wyrobu, jego przeznaczenia i metody otrzymywania. Gdy uwzględnimy wspomnianą już specyfikę włókien naturalnych, to problematyka związana ze wzmocnianiem nimi polimerów jest, praktycznie biorąc, podobna jak w przypadku innych włókien, np. szklanych, powszechnie stosowanych jako materiały wzmacniające [12].

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości zastosowania krótkich włókien bawełny i lnu jako wzmocnienia polietylenu małej gęstości. W badaniach uwzględniliśmy wpływ charakterystyki PE-LD, udziału i długości włókien, dodatku kompatybilizatora oraz warunków przygotowania na właściwości mechaniczne i reologiczne kompozycji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Dwa rodzaje PE-LD typu „Malen E”, mianowicie FABS, 23-D022 oraz GGNX, 18-D003 produkcji PKN Orlen SA w Płocku. Podstawowe właściwości obu stosowanych polietylenów zawiera tabela 1 [13].

Tabela 1. Właściwości stosowanych polietylenów [11]
Table 1. Properties of polyethylenes used [11]

Właściwość	GGNX, 18-D003	FABS, 23-D022
Gęstość w temp. 23°C, g/cm ³	0,921	0,925
MFI (190°C, 21,2 N), g/10 min	0,3	1,6–2,5
Naprężenie zrywające, MPa	19	14
Liczbowo średni c. cz. \bar{M}_n	12 760	10 580
Wagowo średni c. cz. \bar{M}_w	296 220	66 000

— Włókna bawełny i lnu otrzymane z Zakładów Stradom SA w Częstochowie. Przybliżoną charakterystykę takich włókien zestawiono w tabeli 2 [wg 4].

— Kompatybilizator, który stanowiła mieszanina monoeterów gliceryny i alkoholi tłuszczowych C₁₂–C₁₄ o nazwie handlowej „Polstat” produkcji POCh SA w Gli-

wicach. Zastosowanie „Polstatu” do kompatybilizacji mieszanin PE-LD z włóknami bawełny i lnu wynikało z bardzo dobrych wyników uzyskanych poprzednio przy użyciu tego środka w przypadku mieszanin poliolefin ze skrobią [14], wykazującą pewne podobieństwo chemiczne do opartych na celulozie włókien roślinnych.

Przygotowanie kompozycji i próbek do badań

Kompozycje zawierające 0, 10, 20 lub 30% mas. włókien bawełny albo lnu oraz jeden z dwu typów PE-LD z dodatkiem (2%) lub bez dodatku kompatybilizatora otrzymywano metodą homogenizacji na walcach w ciągu ok. 5 min. Temperatura walcowania wynosiła odpowiednio 170°C w odniesieniu do polietylenu GGNX o mniejszej płynności i 150°C w przypadku polietylenu FABS o większej płynności. Kompozycje przygotowywano stosując włókna, w których przybliżona długość średnia wynosiła ok. 1 lub 2 mm. Otrzymywano je w wyniku wstępnego pocięcia włókien wyjściowych, które „rozcierano” następnie na zimno na walcach do pożądanej długości. Kompatybilizator dodawano bądź do masy kompozycji w trakcie homogenizacji, bądź też nanoszono na powierzchnię włókien w podwyższonej temperaturze przed mieszaniem. Z otrzymanych „skór” prasowano próbki do badań w postaci płytek, które następnie cięto do wymaganych wymiarów. Warunki prasowania były podobne jak w przypadku walcowania.

Pomiary właściwości

W ramach pracy wykonywano pomiary właściwości mechanicznych (wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu) oraz reologicznych (masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR i krzywe lepkości) kompozycji. Właściwości mechaniczne oznaczano w typowej maszynie wytrzymałościowej w temperaturze pokojowej (szybkość rozciągania 50 mm/min), stosując próbki o wymiarach 1×10×100 mm uzyskane z pocięcia prasowanych płytek. Właściwości reologiczne określano za pomocą wiskozymetru kapilarnego oraz plastometru; próbki stanowiły skrawki „skór” po procesie homogenizacji na dwuwalcarce. Wyniki pomiarów stanowią średnią arytmetyczną z ok. 10 pomiarów wykonywanych w takich samych warunkach. Ponadto, wizualnie oce-

Tabela 2. Skład i właściwości włókien bawełny oraz lnu [4]
Table 2. Composition and properties of cotton and flax fibers (wt. %)

Składniki	Bawełna	Len	Właściwość	Bawełna	Len
Celuloza	83–94	64–71	Gęstość, g/cm ³	1,2	1,3
Hemiceluloza	2–5,7	16–18,5	Średnica, μm	11–22	5–14
Pektyny	2–5,7	1,8–3,0	Moduł, g/tex	500	1840
Lignina	—	2,0–5,0	Siła niszcząca, g/tex	1,3	0,8
Rozpuszczalniki	1	3,9	Wydł. przy zerwaniu, %	7	3
Tłuszcze/wosk	0,6	1,5	Wilgotność, %	7	7

niano przebieg (np. szybkość) homogenizacji, a także jednorodność otrzymanywanych próbek.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Właściwości mechaniczne

Do zasadniczych badań wpływu długości włókien na charakterystykę mechaniczną i reologiczną kompozycji polietylen/włókno posłużył układ PE-LD GGNX/bawełna. Wynikało to m.in. z faktu, że włókna bawełny można było w sposób kontrolowany znacznie łatwiej rozdrabniać do pożądanego wymiaru i, co ważniejsze, naturalny rozrzut uzyskiwanych długości był znacznie mniejszy niż w przypadku lnu. Z drugiej strony, zastosowanie polietylenu GGNX [o większej wytrzymałości i mniejszej płynności (wartości *MFR*) niż z FABS] pozwalało na uzyskanie większego zróżnicowania i lepszej powtarzalności wyników w porównywaniu układów różniących się długością włókien. Należy jednak podkreślić, że kompozycje zawierające GGNX, ze względu na jego małą płynność, charakteryzowały się wyraźnie gorszą przetwarzalnością, zwłaszcza w razie dużej zawartości dłuższych włókien. Wyraźną poprawę tej cechy, przejawiającą się skróceniem czasu homogenizacji oraz wzrostem jednorodności kompozycji, zapewniał 2-proc. dodatek kompatybilizatora niezależnie od sposobu jego wprowadzania (bezpośrednio do masy podczas mieszania lub, wcześniej, na włókno przed mieszaniem).

T a b e l a 3. Właściwości mechaniczne układów PE-LD GGNX/bawełna

T a b l e 3. Mechanical properties of GGNX polyethylene-cotton systems

Skład kompozycji	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa		Wydłużenie przy zerwaniu, %	
	średnia długość włókna		średnia długość włókna	
	1 mm	2 mm	1 mm	2 mm
Bez kompatybilizatora				
10% włókna	10,4	10,5	72,8	31,1
20% włókna	11,7	13,3	9,6	11,7
30% włókna	12,1	20,8	2,8	3,9
2% kompatybilizatora w masie				
10% włókna	8,5	8,6	89,2	32,0
20% włókna	11,1	13,1	6,2	16,2
30% włókna	11,8	18,5	2,5	11,4
2% kompatybilizatora na włóknie				
10% włókna	8,9	9,0	100,2	63,1
20% włókna	11,1	13,4	18,7	10,0
30% włókna	11,2	17,3	11,5	4,1
PE bez kompatybilizatora	13,4		323,6	
PE + 2% kompatybilizatora	14,1		350,8	

W tabeli 3 zestawiono właściwości różniących się składem kompozycji polietylen GGNX/bawełna (długość włókien ok. 1 i 2 mm). Z danych tych wynika, że dodatek kompatybilizatora bardzo nieznacznie zmienia właściwości czystego PE-LD; pewien wzrost wydłużenia może świadczyć o jego działaniu plastyfikującym. Wprowadzenie włókna w ilości 10% powoduje istotny spadek wytrzymałości kompozycji. Wraz z dalszym wzrostem zawartości włókien wytrzymałość ponownie wzrasta — szybciej w przypadku dłuższych włókien (2 mm). Po przekroczeniu 20-proc. udziału włókien długości 2 mm wytrzymałość układu staje się większa niż czystego PE-LD. Początkowy spadek wytrzymałości można prawdopodobnie tłumaczyć zaburzeniem ciągłości struktury polietylenu przez włókna, które dopiero w warunkach większej zawartości są w stanie przenosić większe naprężenia, tzn. wzmacniać układ.

Ze wzrostem udziału włókien obserwuje się w całym zbadanym zakresie duży spadek wydłużenia, który świadczy o usztywnieniu kompozycji. W obszarze niewielkiej zawartości włókien (10%) wzrost ich długości wyraźnie zmniejsza wydłużenie, podczas gdy w przypadku większego udziału włókna sytuacja nie jest już tak jednoznaczna. Najbardziej prawdopodobną przyczynę spadku wydłużenia stanowi wprowadzenie do układu składnika bardziej sztywnego od PE-LD, czyli włókna. Trudno jest natomiast jednoznacznie zinterpretować zmienny wpływ długości włókna na wydłużenie w odniesieniu do kompozycji o różnych składach, tym bardziej że, jak wykazała analiza rozrzutu danych pomiarowych, niewielkie wydłużenia w obszarach większego udziału włókna są zwykle obciążone błędami porównywalnymi z ich wartościami.

Kompatybilizator (a także sposób jego wprowadzania) wywiera stosunkowo nieznaczny wpływ na charakterystykę kompozycji. Ogólnie biorąc, zaznacza się jego niewielkie działanie uplastyczniające, następuje bowiem na ogół pewien spadek wytrzymałości i wzrost wydłużenia kompozycji o danym składzie. Warto jednak podkreślić, że kompatybilizator w istotny sposób poprawia przetwarzalność kompozycji (szybkość homogenizacji i jednorodność), zwłaszcza w przypadku większej zawartości i większej długości włókien.

PE-LD GGNX, ze względu na wspomnianą już małą płynność, a stąd niezbyt korzystne właściwości przetwórcze układów z włóknami naturalnymi, stosowaliśmy jedynie w ograniczonym zakresie. Główne nasze badania kompozycji polietylen/włókna naturalne dotyczą znacznie lepszego pod względem przetwórczym PE-LD FABS. Kierując się także względami przetwórczymi, w badaniach tych zrezygnowaliśmy ze stosowania włókien dłuższych, stosując jedynie włókna (bawełny, lnu) średniej długości ok. 1 mm; regulacja długości włókien lnu okazała się zresztą znacznie trudniejsza niż bawełny.

Tabela 4 zawiera wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia przy zerwaniu oraz wartości *MFR* układów zawierających PE-LD FABS oraz włók-

Tabela 4. Właściwości kompozycji PE-LD FABS z włóknami bawełny lub lnu długości ok. 1 mm

T a b l e 4. Properties of FABS PE-LD compositions with cotton or flax fibers approx. 1 mm long

Skład kompozycji	Wytrzymałość, MPa		Wydłużenie, %		MFR/g/10 min	
	bawełna	len	bawełna	len	bawełna	len
Bez kompatybilizatora						
10% włókna	8,9	9,7	62,0	54,9	1,35	1,62
20% włókna	8,4	9,4	25,9	17,9	0,50	0,62
30% włókna	8,2	9,3	3,8	7,9	0,20	0,24
2% kompatybilizatora w masie						
10% włókna	8,4	9,1	66,3	64,9	1,40	1,62
20% włókna	7,4	9,0	35,4	23,4	0,60	0,70
30% włókna	7,2	8,6	13,0	8,1	0,20	0,21
2% kompatybilizatora na włóknie						
10% włókna	8,4	8,9	67,5	70,0	1,60	1,64
20% włókna	7,6	8,9	42,0	24,5	0,80	0,72
30% włókna	6,6	8,9	18,7	10,2	0,27	0,26
PE bez kompatybilizatora	11,7		198,7		2,40	
PE + 2% kompatybilizatora	10,6		173,3		2,76	

na bawełny lub lnu, otrzymywanych z udziałem lub bez kompatybilizatora. Zatem, ze wzrostem zawartości włókien bawełny następuje zmniejszenie wytrzymałości i wydłużenia, niezależnie od sposobu preparacji. Kompozycje zawierające kompatybilizator charakteryzują się na ogół mniejszą wytrzymałością oraz większym wydłużeniem. Zachowanie takie wynika z plastyfikującego działania kompatybilizatora, o czym świadczą także omówione w dalszym tekście wyniki pomiarów MFR i badania lepkościowe kompozycji. Jest to efekt analogiczny do omówionego wcześniej w odniesieniu do układów na podstawie PE-LD GGNX. Warto wspomnieć, że i w tym przypadku kompozycje zawierające kompatybilizator ulegają szybszej i łatwiejszej homogenizacji niż kompozycje bez kompatybilizatora, a ich oceniany wizualnie stopień jednorodności jest wyraźnie wyższy. Dotyczy to zwłaszcza kompozycji, w których kompatybilizator nanoszono na włókna.

Interesujące spostrzeżenia wynikają z porównania właściwości kompozycji z włóknami bawełny długości 1 mm na podstawie PE-LD GGNX oraz PE-LD FABS (tabela 3 i 4). Te pierwsze, gdy zawartość włókien przekracza 10%, charakteryzują się wyraźnie większą wytrzymałością niż drugie. Jak już wspomnieliśmy, ich wytrzymałość po osiągnięciu minimum wzrasta wraz ze wzrostem zawartości włókien, w przeciwieństwie do wytrzymałości kompozycji z PE-LD FABS, w przypadku których w całym badanym zakresie składów wytrzymałość maleje ze wzrostem zawartości włókien. Przyczyn tak

różnego zachowania nie możemy obecnie wyjaśnić, wydaje się jednak, że obserwowane różnice można przypisać odmiennej charakterystyce cząsteczkowej tych obydwu rodzajów polietylenu (tabela 1). Jak wiadomo, polietyleny o większym ciężarze cząsteczkowym charakteryzują się z reguły większymi wartościami wytrzymałości i wydłużenia przy zerwaniu, na co wskazują również uzyskane w naszej pracy dane z tabel 3 i 4. Ponadto wydaje się, że polietylen GGNX zapewnia w porównaniu z FABS nieco lepszą adhezję na granicy faz, co prowadzi do pełniejszego wykorzystania wytrzymałości samych włókien, związanego z usztywnieniem układu. Świadczy o tym bardzo szybki spadek wydłużenia przy zerwaniu ze wzrostem zawartości włókna w układach na podstawie PE-LD GGNX. Gdy zawartość ta przekracza 10%, ich wydłużenie jest nieraz kilkakrotnie mniejsze niż kompozycji z PE-LD FABS pomimo iż czysty polietylen GGNX ma wydłużenie niemal dwukrotnie większe niż polietylen FABS.

Z tabeli 4 wynika również, że zachowanie kompozycji zawierających włókna lniane jest jakościowo bardzo zbliżone do zachowania kompozycji z bawełną, tzn. ze wzrostem zawartości włókien obserwuje się z reguły zmniejszenie wytrzymałości i wydłużenia. Kompatybilizator, podobnie jak w układach z bawełną, powoduje pewien spadek wytrzymałości i wydłużenia, coraz wyraźniejszy w miarę wzrostu zawartości włókien w kompozycie. Z tabeli 4 wynika ponadto, że kompozycje z lnem charakteryzują się na ogół nieco większą wytrzymałością, w połączeniu z mniejszym wydłużeniem. Różnice te można wytłumaczyć właściwościami samych włókien, jak wynika bowiem z literatury, wytrzymałość lnu mieści się w przedziale 345—1035 MPa, a bawełny 287—597 MPa; wydłużenie lnu wynosi 2,7—3,2%, zaś bawełny 7,0—8,0% [15]. Różnice te powinny więc znaleźć odbicie we właściwościach badanych układów.

Charakterystyka reologiczna

Reologiczną charakterystykę kompozycji polietylen/włókna, która stanowi także odzwierciedlenie niektórych ich cech przetwórczych, przeprowadziliśmy kompleksowo jedynie w odniesieniu do układów na podstawie PE-LD FABS. Główną tego przyczyną była podkreślana już kilkakrotnie bardzo mała płynność układów z PE-LD GGNX, co uniemożliwiało w praktyce zrealizowanie pomiarów reologicznych w temperaturze niższej od 220—230°C; ten właśnie przedział temperatury stanowi, jak wiadomo, górną granicę odporności cieplnej włókien roślinnych. Określone doświadczalnie wartości MFR układów zawierających PE-LD FABS oraz bawełnę lub len zawiera tabela 4. W obu przypadkach obserwuje się wyraźny spadek MFR wraz ze zwiększaniem zawartości włókien w kompozycjach. Jednocześnie wyraźny jest też wpływ sposobu preparacji: dodatek kompatybilizatora powoduje wzrost MFR, przy czym w przypadku kompozycji o jednakowej zawartości włókna MFR na

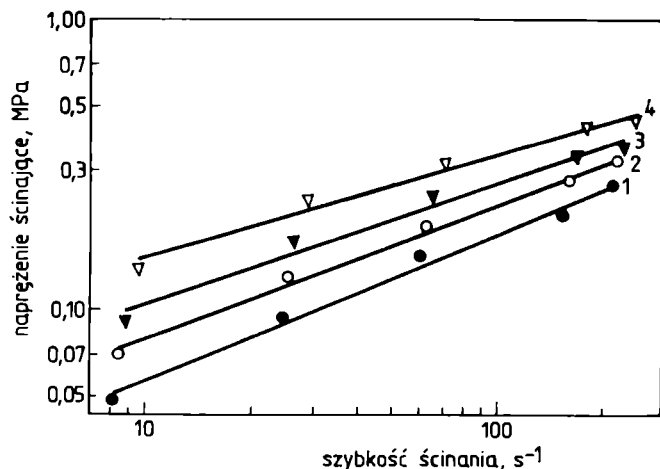
ogół zmienia się w kolejności PE + kompozybilizator na włóknie > PE + włókno + kompozybilizator dodany w masie > PE + włókno bez kompozybilizatora. Takie zachowanie stanowi potwierdzenie plastyfikującego działania kompozybilizatora. Widoczny wpływ sposobu wprowadzenia kompozybilizatora do układu wynika prawdopodobnie z bardzo subtelnych różnic oddziaływań na granicy faz polietylen/włókno, wywołanych zmianami stężenia kompozybilizatora w warstwie granicznej.

W celu dokładniejszej charakterystyki reologicznej układów dokonaliśmy za pomocą wiskozymetru kapi-

larnego pomiarów krzywych płynięcia wszystkich kompozycji w temp. 150°C, 165°C oraz 180°C; umożliwiło to określenie energii aktywacji płynięcia. Rysunki 1—4 przedstawiają przykłady krzywych płynięcia różnych kompozycji w temp. 150°C. Niemal prostoliniowy przebieg krzywych wskazuje, że mogą one być opisane z dobrą dokładnością równaniem potęgowym o postaci:

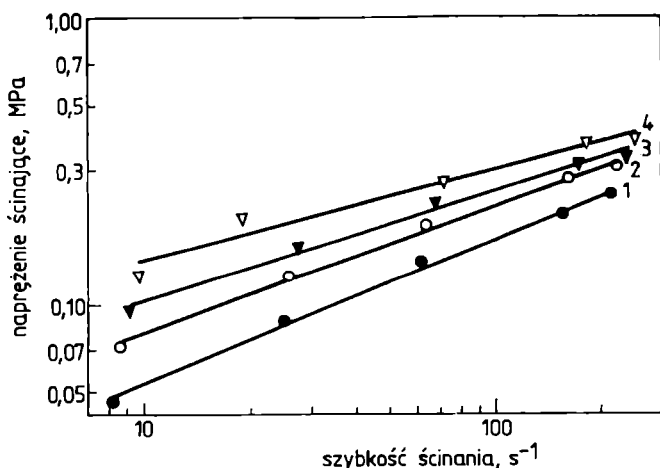
$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

gdzie: τ — naprężenie ścinające, $\dot{\gamma}$ — szybkość ścinania, k — współczynnik konsystencji, n — wykładnik potęgowy.



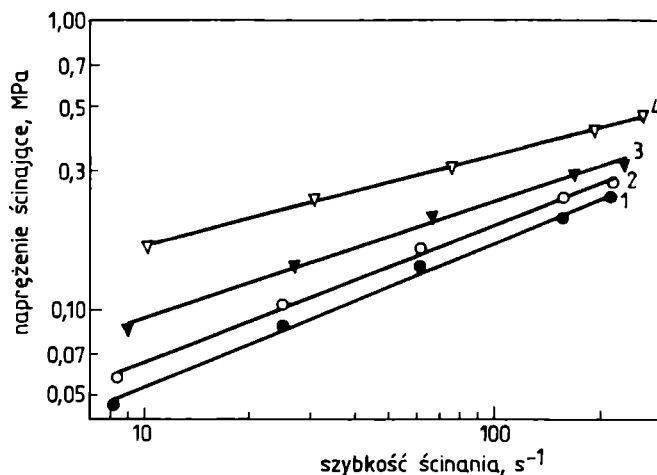
Rys. 1. Krzywe płynięcia w temp. 150°C kompozycji PE-LD FABS/len bez kompozybilizatora; zawartość włókna: 1 — 0%, 2 — 10%, 3 — 20%, 4 — 30%

Fig. 1. Flow curves of FABS PE-LD/flax without compatibilizer composition at 150°C; fiber content: 1 — 0%, 2 — 10%, 3 — 20%, 4 — 30%



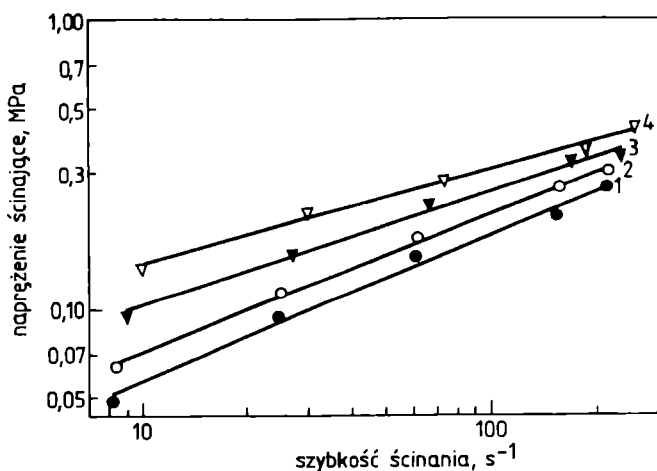
Rys. 2. Krzywe płynięcia w temp. 150°C kompozycji PE-LD FABS/len z dodatkiem 2% kompozybilizatora wprowadzanego w masie; oznaczenie krzywych jak na rys. 1

Fig. 2. Flow curves of FABS PE-LD/flax with bulk blended 2% compatibilizer composition; curve designations — see Fig. 1.



Rys. 3. Krzywe płynięcia w temp. 150°C kompozycji PE-LD FABS/bawełna bez kompozybilizatora; oznaczenie krzywych jak na rys. 1

Fig. 3. Flow curves of FABS PE-LD/cotton without compatibilizer composition at 150°C; curve designations — see Fig. 1.



Rys. 4. Krzywe płynięcia w temp. 150°C kompozycji PE-LD FABS/bawełna z dodatkiem 2% kompozybilizatora wprowadzanego w masie; oznaczenie krzywych jak na rys. 1

Fig. 4. Flow curves of FABS PE-LD/cotton with bulk blended 2% compatibilizer composition; curve designations — see Fig. 1.

Tabela 5. Stałe równania potęgowego (1) i energia aktywacji płynięcia (szybkość ścinania 100s⁻¹) kompozycji na podstawie PE-LD FABS w przedziale temp. 150–180°C

Table 5. Power law (1) constants and flow activation energy (cutting speed 100s⁻¹) of FABS PE-LD composition in the 150–180°C range

Rodzaj kompozycji	Udział włókna % mas.	150°C		165°C		180°C		Energia aktyw. kJ/mol
		<i>k</i> , Pa·s ⁿ	<i>n</i>	<i>k</i> , Pa·s ⁿ	<i>n</i>	<i>k</i> , Pa·s ⁿ	<i>n</i>	
PE-LD/bawelna bez kompatybilizatora	0	17 656	0,507	8 496	0,544	8 297	0,584	21,34
	10	27 561	0,460	14 952	0,495	15 718	0,503	19,35
	20	39 939	0,417	28 315	0,442	18 715	0,485	23,62
	30	66 819	0,354	54 102	0,358	31 792	0,427	21,31
PE-LD/bawelna + 2% kompatybilizatora (w masie)	0	16 815	0,503	11 598	0,524	8 121	0,571	22,09
	10	28 854	0,443	19 233	0,480	10 167	0,565	25,54
	20	42 609	0,386	28 204	0,426	16 942	0,507	19,43
	30	68 738	0,320	45 807	0,367	21 409	0,485	21,57
PE-LD/len bez kompatybilizatora	0	17 656	0,507	11 445	0,544	8 297	0,584	21,34
	10	23 774	0,479	18 704	0,486	6 267	0,666	25,03
	20	41 200	0,400	31 563	0,419	19 769	0,478	19,90
	30	68 738	0,326	50 177	0,366	41 869	0,377	15,85
PE-LD/len + 2% kompatybilizatora (w masie)	0	16 815	0,503	8 983	0,524	8 121	0,571	22,09
	10	21 697	0,478	15 760	0,516	7 231	0,604	26,39
	20	36 800	0,404	26 522	0,446	12 381	0,539	24,70
	30	82 395	0,309	68 465	0,348	35 289	0,423	16,95

W tabeli 5 zestawiono wartości stałych *k* oraz *n* równania potęgowego (1) odnoszące się do kompozycji o różnej zawartości włókien bawełny i lnu w różnej temperaturze.

Na podstawie danych z tabeli 5 i rysunków 1–4 można stwierdzić, że lepkość wszystkich kompozycji rośnie ze zwiększaniem zawartości włókien, przy czym dodatek kompatybilizatora nie wpływa w istotny sposób na zmiany charakteru krzywych. Jest to zgodne z wynikami oznaczania wskaźnika szybkości płynięcia przedstawionymi w tabeli 4.

Krzywe płynięcia kompozytów z włóknami bawełny i lnu nie wykazują wyraźnych różnic. We wszystkich układach można stwierdzić, że ze wzrostem udziału włókien krzywe płynięcia mają bardziej płaski przebieg, co oznacza zmniejszenie wartości wykładnika *n* w równaniu (1), czyli intensyfikację nienewtonowskiego zachowania układu. Jest to drugi (oprócz zwiększenia lepkości) efekt powodowany przez rosnący udział włókien. Jego przyczyną może być fakt, że włókna wprowadzane do układu zajmują pewną objętość lecz ze względu na sztywność same nie ulegają ścinaniu podczas przepływu. Dlatego też w warunkach określonej średniej szybkości ścinania całego układu polimer/włókno, polimer musi być ścinany tym intensywniej, im większa jest zawartość sztywnego włókna.

Z tabeli 5 wynika ponadto, że obniżenie temperatury powoduje identyczny jakościowo efekt jak zwiększenie

udziału włókna. Jak wspomniano, objawia się on wzrostem współczynnika *k* i zmniejszeniem wykładnika *n* w równaniu (1). Podkreślić należy fakt, że analogiczne zachowanie zaobserwowali także inni autorzy badając mieszaniny polipropylenu z włóknami juty i włóknami szklanymi [16]. Taki sam wpływ, potwierdzający istnienie pewnej ogólnej prawidłowości, zaobserwowaliśmy również w innych badaniach własnych związanych z kompozycjami odpadowego polistyrenu z włóknami lnu oraz konopi [17], obecnie trudno jednak podać przekonujące wyjaśnienie omawianego zjawiska.

Pomiar krzywych płynięcia pozwolił również na obliczenie energii aktywacji płynięcia (*E_a*), która w przypadku cieczy nienewtonowskich jest funkcją szybkości ścinania. Przedstawione w tabeli 5 wartości *E_a* badanych kompozycji zostały obliczone (w warunkach szybkości ścinania 100 s⁻¹) z równania Arrheniusa:

$$\eta = A \exp \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

gdzie: η — lepkość, *A* — stała materiałowa, *R* — stała gazowa, *T* — temperatura bezwzględna.

Występujące w równaniu (2) wartości η obliczaliśmy z równania (3) na podstawie znanych (w odniesieniu do danej temperatury, składu i szybkości ścinania) wartości *k* oraz *n* (tabela 5):

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3)$$

Z tabeli 5 wynika, że nie obserwuje się korelacji pomiędzy zawartością włókna a energią aktywacji, wartości E_a zmieniają się bowiem z zawartością włókna w sposób dość przypadkowy w odniesieniu do wszystkich zbadanych kompozycji. Z wyjątkiem dwóch układów zawierających 30% włókien lnu, wartości E_a są do siebie zbliżone, a średnie dotyczące poszczególnych rodzajów kompozycji nieznacznie odbiegają od wartości E_a samego PE. Należy zaznaczyć, że wspomniane wyjątki stanowią układy, w których w temp. 180°C zaobserwowaliśmy pewną nieregularność zmian stałych k oraz n z zawartością włókien (tabela 5). Jest to prawdopodobnie wynikiem przypadkowej fluktuacji właściwości w niewielkich próbkach pobranych do pomiarów reologicznych.

WNIOSKI

— Długość włókien wywiera znaczny wpływ na właściwości mechaniczne kompozycji. Wyraźny wzrost wytrzymałości następuje przy użyciu włókien dłuższych, niezależnie od sposobu wprowadzania kompatybilizatora. Kompozycje z włóknami krótszymi są jednak lepsze pod względem właściwości przetwórczych (łatwiejsza i lepsza homogenizacja) oraz charakteryzują się większym wydłużeniem przy zerwaniu.

— Zwiększanie zawartości włókien bawełny i lnu powoduje spadek wytrzymałości, wydłużenia i wskaźnika płynięcia kompozycji na podstawie PE-LD FABS. Niezależnie od sposobu preparacji, kompozycje zawierające kompatybilizator mają mniejsze wartości wytrzymałości oraz większe wydłużenie średnie. Jednocześnie kompozycje z kompatybilizatorem ulegają szybszej i łatwiejszej homogenizacji, a ich oceniany wizualnie stopień jednorodności jest wyższy. Układy z włóknami lnu charakteryzują się nieco większą wytrzymałością i wyraźnie mniejszym wydłużeniem, niż układy z włóknami bawełny.

— Typ użytego polietylenu w istotny sposób wpływa na właściwości kompozycji. Zawierające więcej niż 10% włókien kompozycje na podstawie PE-LD GGNX o dużym ciężarze cząsteczkowym wykazują wzrost wytrzymałości ze zwiększaniem zawartości włókien, w przeciwieństwie do kompozycji na podstawie PE-LD FABS o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, wykazujących wówczas spadek wytrzymałości.

— Lepkość wszystkich kompozycji, niezależnie od szybkości ścinania, rośnie ze wzrostem zawartości włókien. Jednocześnie następuje intensyfikacja nienewtonowskiego zachowania układów, czyli wykazują one silniejszą zależność od szybkości ścinania. Skład kompozycji nie wywiera istotnego wpływu na energię aktywacji płynięcia; jej wartość średnia jest zbliżona do wartości E_a samego polietylenu.

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej W-3 PWr, zlec. 341886.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa: „Recykling materiałów polimerowych” (red. Błędzki A. K.), WNT, Warszawa 1997.
2. Pełka J., Kowalska E.: *Polimery* 2001, 46, 201.
3. Kowalska E., Pełka J.: *Polimery* 2001, 46, 268.
4. Błędzki A. K., Gassan J., Łucka M.: *Polimery* 2000, 45, 98.
5. Joseph K., Thomas S., Pavithan C.: *Polymer* 1996, 37, 5131.
6. Mwaikambo L. Y., Ansell M. P.: *Angew. Makromol. Chem.* 1999, 272, 108.
7. Ghosh P., Dev P., Samanta A. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 68, 1139.
8. Błędzki A. K., Gassan J.: *Angew. Makromol. Chem.* 1996, 236, 129.
9. Mitra B. C., Basak R. K., Sarkar M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 67, 1093.
10. Rama A. K., Mitra B. C., Banerjee A. N.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 71, 531.
11. Karmaker A. C., Youngquist J. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 62, 1147.
12. Królikowski W.: „Tworzywa wzmocnione i włókna wzmocniające”, WNT, Warszawa 1988.
13. Dane katalogowe i informacja bezpośrednia producenta.
14. Żuchowska D., Steller R., Meissner W.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 60, 471.
15. Sterzyński T., Triki B., Żelazny A.: *Polimery* 1995, 40, 468.
16. Basu D., Banerjee A. N., Misra A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, 46, 1999.
17. Steller R., Żuchowska D., Meissner W.: *Kompozyty* 2001, 1, 242.

Otrzymano 20 III 2001 r.