

ANDRZEJ K. BŁĘDZKI, JOCHEN GASSAN, MARTA ŁUCKA^{*)}

Institut für Werkstofftechnik, Universität Kassel,
D-34109 Kassel, Niemcy

Renesans tworzyw sztucznych wzmocnionych włóknami naturalnymi

NATURAL FIBER-REINFORCED POLYMERS COME BACK

Summary — Plant fibers are now increasingly often used to reinforce polymers. The accessibility, renewability, low price and low density of the fibers make them a competitive counterpart of glass fibers in reinforcing of polymers. Composites reinforced with natural fibers are less burdensome to the environment than those reinforced with glass fibers. The chemical structure and physical structure of natural fibers and the techniques to make polymer composites with natural fibers are described. Modification (especially chemical) is described, intended to improve natural fiber-reinforced composites, primarily to reduce water regain, to improve adhesion to polymer matrix (with adhesion promoters like silanes or grafted polypropylene-maleic anhydride copolymers) and to improve impact strength.

Key words: plant natural fibers, chemical structure, modification, reinforcing of polymers, polymer composites, processing of composites, application of composites.

Wzrost zużycia tworzyw sztucznych na świecie i dotychczasowa gospodarka nastawiona przede wszystkim na konsumpcję zmusiły do przychylniejszego niż dotychczas spojrzenia na odnawialne surowce naturalne jako wzmocnienia polimerów. Odkrywając ponownie doświadczenia poprzednich pokoleń, które wykorzystywały np. słomę zmieszana z gliną jako materiał budowlany, postanowiono w różnych dziedzinach techniki użyć włókien naturalnych do wytwarzania kompozytów polimerowych. Już na początku XX wieku papier i bawełna były wykorzystywane do produkcji rur z żywic melaminowo- lub fenolowo-formaldehadowych. Inny przykład zastosowania surowca naturalnego to wykorzystanie mączki drzewnej jako napełniacza termoplastów (PP, PE). Odpady tekstylne użyte do produkcji tłoczyw znalazły zastosowanie w przemyśle samochodowym ("Trabant").

Możliwości wykorzystania naturalnych włókien roślinnych do celów technicznych są jednak znacznie większe. W dobie obecnego przyrostu naturalnego i rozwoju techniki niebagatelną rolę odgrywają względy ekologiczne. Włókna naturalne mogą w znacznym stopniu przyczynić się do zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska: są one odtwarzalne, a podczas ich "produkcji" następuje zużywanie dwutlenku węgla w ilości porównywalnej z powstającą podczas ich spalania. Znaczenie może mieć

również fakt, że recykling polimerów wzmocnionych włóknami naturalnymi jest prostszy, a ilość odpadów mniejsza. Wreszcie, wzrost zużycia włókien naturalnych do celów przemysłowych stanowi gospodarczo-ekonomiczną szansę dla rolnictwa.

CHARAKTERYSTYKA ROŚLINNYCH WŁÓKIEŃ NATURALNYCH (RWN)

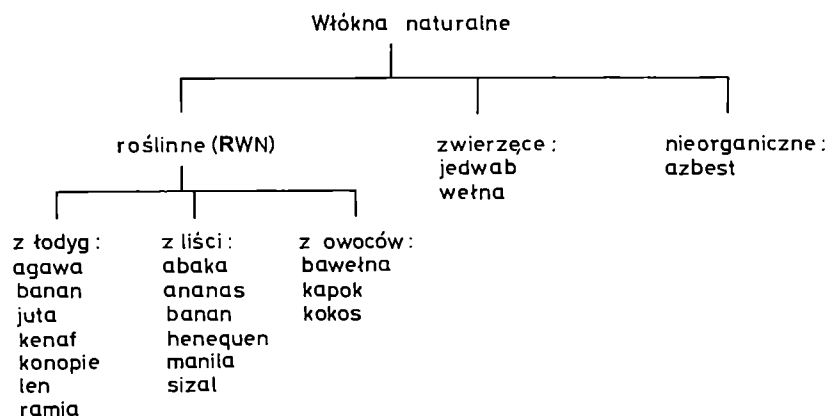
Rozróżnia się włókna naturalne, które dzieli się na włókna pochodzenia organicznego (roślinne lub zwierzęce) i nieorganiczne (rys. 1), oraz włókna chemiczne (wytwarzane przez człowieka na drodze chemicznej).

Na świecie istnieje ok. 2000 gatunków roślin włóknodajnych, które mogą dostarczać surowiec włókienniczy; do znanych od wielu wieków włókien stosowanych jako materiał włókienniczy zaliczane są jednak przede wszystkim bawełna, len, konopie, juta, ramia i sizal.

RWN cechuje małe ciepło właściwe [0,29—0,32 cal/(g · deg)] i dlatego są one często używane jako materiał izolacyjny. W ostatnich latach włókna te zaczynają być także stosowane jako wzmocnienia polimerów [2].

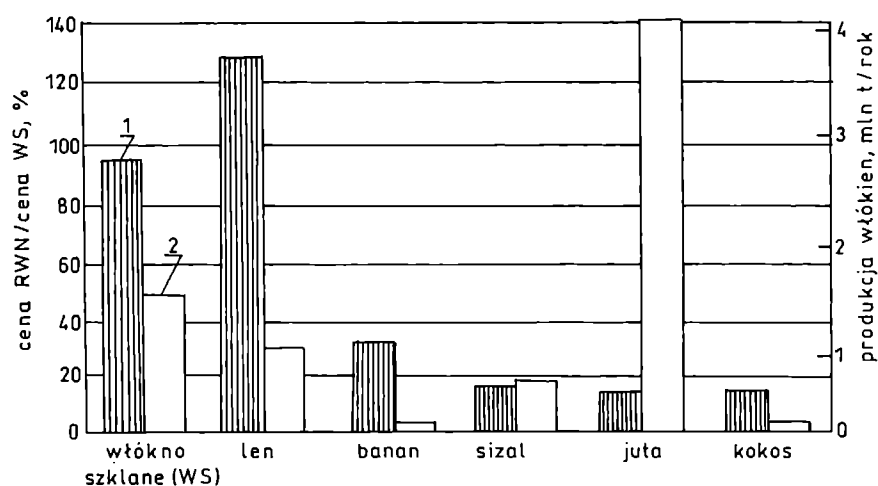
Ogromne znaczenie w przemyśle ma juta, która jest rośliną jednoroczną, uprawianą w strefie podzwrotnikowej o wilgotnym klimacie (Indie, Chiny, Bangladesz, Pakistan, Brazylia). Jutę przetwarza się przede wszystkim na tkaniny workowe. Włókna jutowe znalazły też zastosowanie jako materiały dekoracyjne i meblowe, do

^{*)} Instytut Inżynierii Materiałowej i Instytut Polimerów, Politechnika Szczecińska.



Rys. 1. Ogólny podział włókien naturalnych [1]

Fig. 1. General classification of natural fibers [1]



Rys. 2. Ceny (1) i produkcja (2) różnych włókien naturalnych [3]

Fig. 2. Prices (1) and availability (2) of natural fibers [3]

produkcji tapet oraz różnorodnych obić i zasłon; są one stosowane również w przemyśle samochodowym i budownictwie. Juta jest jednym z najtańszych włókien w masowym zużyciu; koszt jej produkcji stanowi ułamek kosztów produkcji włókien szklanych (WS). Pod względem skali produkcji juta stanowi obecnie jeden z ważniejszych typów włókien na świecie (rys. 2).

Dla rolnictwa w krajach europejskich największe znaczenie mają len i konopie. Dlatego len i juta były dotychczas najczęściej stosowane jako materiał wzmacniający tworzywa sztuczne. Nadal jednak brak jest korelacji pomiędzy ceną a jakością lnu używanego w przemyśle tworzyw sztucznych. Przez pewien czas uprawa konopi była w wielu krajach zakazana ze względu na "efekty uboczne" (narkotyki). W Niemczech w 1996 r. po raz pierwszy po 25 latach rozpoczęto uprawę specjalnej odmiany konopi, która nie zawiera składników narkotycznych. Uprawa konopi zaczyna się ponownie rozpowszechniać również m.in. we Francji i Holandii. Wiele firm trudniących się uprawą oraz przetwarzaniem konopi planuje zwiększenie obszaru uprawy i jednocześnie produkcji włókien, np. firma Ucke-

mark GmbH (Niemcy) zamierza zwiększyć obszar uprawy konopi z 700 ha do 3000 ha [4].

BUDOWA ROŚLINNYCH WŁÓKNI NATURALNYCH

Skład chemiczny RWN

Właściwości włókien naturalnych w znacznym stopniu zależą od ich składu i budowy chemicznej. Pod względem tej ostatniej, wszystkie włókna roślinne są do siebie podobne. Najistotniejszym ich składnikiem jest celuloza, stanowiąca 65–80% mas., a poza nią występują: hemiceluloza, lignina, pektyny, woski i woda [5, 6].

Roślinne włókna naturalne są w zasadzie trójwymiarowymi kompozytami polimerowymi zbudowanymi z celulozy, hemicelulozy i ligniny, można je więc nazwać włóknami ligninocelulozowymi. RWN, w których celuloza stanowi ponad 65% składu, są często nazywane włóknami celulozowymi. Na stosunek procentowy poszczególnych składników włókna znaczny

T a b e l a 1. Skład chemiczny różnych włókien naturalnych [5, 6]
T a b e l e 1. Chemical compositions of different plant fibers [5, 6]

Rodzaj składnika	Skład (% mas.) w zależności od rodzaju włókna				
	bawełna	len	juta	ramia	sizal
Celuloza	82,7—94	64,1—71	61—72,4	68,6—83	65,8—70
Hemiceluloza	2,0—5,7	16—18,5	12,0—13,3	13,1—14,5	12,0
Pektyny	2,0—5,7	1,8—3,0	0,2	1,9—2,1	0,8
Lignina	—	2,0—5,0	11,8—14,2	0,6—0,7	9,9
Rozpuszczalniki	1,0	3,9	1,1	5,5	1,2
Tłuszcze/wosk	0,6	1,5	0,1—0,6	0,3	0,3

wpływ wywiera środowisko, w którym jest ono uprawiane [5]. Skład różnych włókien naturalnych przedstawia tabela 1.

Struktura fizyczna RWN

Włókno roślinne cechuje budowa komórkowa. Każda komórka zawiera krystaliczne, a więc uporządkowane obszary celulozy (mikrofibryle), które są połączone wzajemnie poprzez fragmenty ligniny i hemicelulozy. Komórka ma jedną cieką ścianę zewnętrzną i trzy grube ścianki poboczne, zwane wewnętrznymi (rys. 3a).

Mikrofibryle celulozowe są ułożone wzdłuż osi włókna, tworząc koncentryczne warstwy, przy czym każda ma swoją orientację scharakteryzowaną kątem nachylenia θ [2, 7] (rys. 3b).

Wykazano, że włókna o dużej zawartości celulozy, małym kącie nachylenia fibryl do osi włókna i małej wartości stosunku długości komórki do średnicy jej przekroju wykazują znaczną wytrzymałość. Korelację pomiędzy modułem Younga włókna i kątem nachylenia fibryl celulozowych przedstawia rys. 4. Punkty na rysunku obrazują dane otrzymane doświadczalnie, natomiast linie są danymi wyznaczonymi z zastosowaniem metod numerycznych w odniesieniu do dwóch skrajnych wartości modułów Younga celulozy podawanych w literaturze: 74 kN/mm² i 168 kN/mm². Jak więc wynika z rysunku, wraz ze wzrostem kąta nachylenia fibryl celulozowych maleje wytrzymałość mechaniczna włókien.

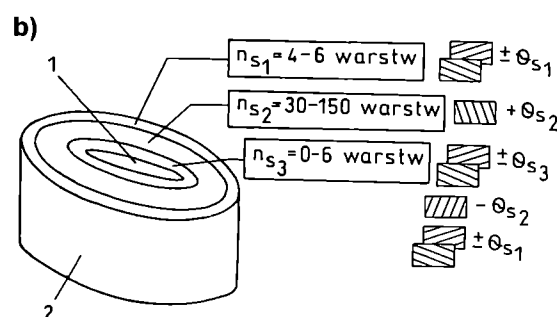
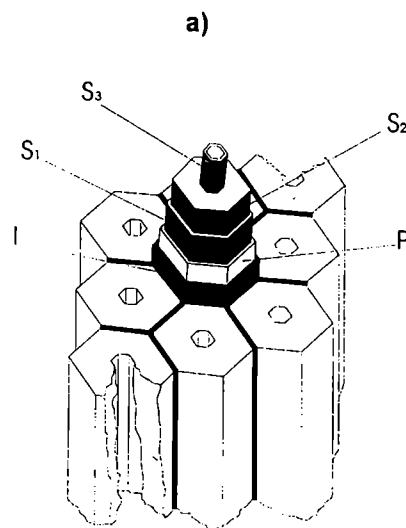
Zależność pomiędzy zawartością celulozy (X_c), kątem nachylenia fibryl (θ), wymiarami komórki (A) oraz parametrami wytrzymałościowymi: modułem Younga (E), wydłużeniem (ϵ) i naprężeniem zrywającym (σ) ma następującą postać:

$$E, \epsilon, \sigma \sim X_c^{a_1} \theta^{a_2} A^{a_3} \quad (1)$$

gdzie: a_1, a_2, a_3 — stałe charakteryzujące dane włókno.

Wartość a_2 w zależności (1) wynosi 2, z czego wynika istotny wpływ kąta nachylenia fibryl na właściwości wytrzymałościowe włókien [6, 8].

Większość włókien naturalnych ma w przekroju budowę porowatą, która zwiększa chłonność wody, a



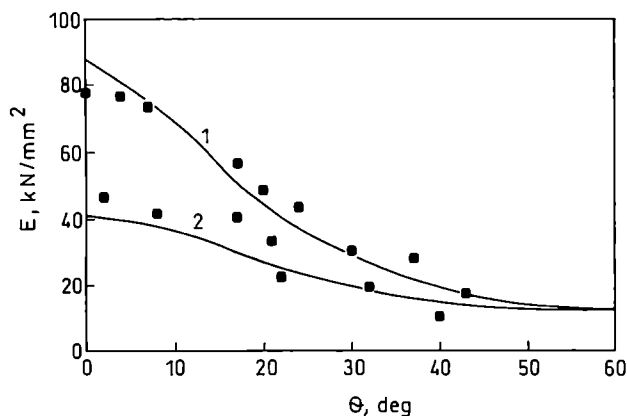
Rys. 3. Schemat budowy komórkowych warstw włókna roślinnego [7] (a) oraz orientacja fibryl celulozowych w komórce włókna naturalnego [8] (b); a) P — ścianka zewnętrzna, I — międzykomórkowe lepiszcze (np. lignina), S₁ — ścianka poboczna zewnętrzna, S₂ — ścianka poboczna środkowa, S₃ — ścianka poboczna wewnętrzna, b) 1 — amorficzny rdzeń, 2 — ściana pierwotna, n_{s_x} — liczba warstw S_x , θ — kąt nachylenia fibryl

Fig. 3. Schematic representation of plant fiber cells [7] (a) including orientation of cellulose fibrils [8] (b): a) P — external wall, I — intercellular adhesive (e.g., lignin), S₁ — external side wall, S₂ — middle side wall, S₃ — internal side wall; (b) 1 — amorphous lumen, 2 — primary wall, n_{s_x} — number of layers S_x , θ — fibril inclination angle

przez to wpływa na zmianę właściwości mechanicznych. Warstwowa, cylindryczna budowa RWN powoduje, że są one odporne na obciążenie poprzeczne oraz pochłaniają znaczne ilości energii w przypadku złamań.

Wpływ środowiska

Włókna naturalne ulegają degradacji pod wpływem UV, kwasów i zasad. Celuloza nie poddana obróbce chemicznej jest niszczone przez enzymy w ciągu 6 miesięcy (najdłużej w ciągu roku), jednak po takiej obróbce jej właściwości nie ulegają zmianie nawet po upływie 2



Rys. 4. Wpływ kąta nachylenia fibryl celulozowych (θ) na moduł Younga włókien naturalnych (E) [8]; 1 — $E_{\text{celulozy}} = 168 \text{ kN/mm}^2$, 2 — $E_{\text{celulozy}} = 74 \text{ kN/mm}^2$; dalsze objaśnienia w tekście

Fig. 4. Young's modulus (E) in relation to cellulose fiber inclination angle (θ): 1 — $E(\text{cellulose}) = 168 \text{ kN/mm}^2$, 2 — $E(\text{cellulose}) = 74 \text{ kN/mm}^2$ (further explanations in main text) [8]

lat. W razie dłuższego działania wody (wilgoci) stwierdzono jej niekorzystny wpływ na zmiany właściwości RWN, a także możliwość silnego rozwoju bakterii lub grzybów. Najbardziej odporne na działanie wody okazały się ramia, kapok i juta. Przechowywanie suchych RWN przez 2,5 roku nie wpływa w istotny sposób na zmianę ich właściwości mechanicznych, jednak w niskiej temperaturze (-70°C) następuje pogorszenie wytrzymałości (wysuszenie włókien przed zamrożeniem ogranicza to zjawisko). Długotrwałe działanie podwyższonej temperatury (100°C lub 130°C) wpływa degradingo na RWN; po 80 dobach w tych warunkach len zachowuje, odpowiednio, 41% i 12%, a ramia tylko 26% i 6% wytrzymałości początkowej. Temperatura rozkładu RWN wynosi $220\text{--}240^\circ\text{C}$ [3].

EKOBIŁANS WŁÓKIEN NATURALNYCH

W projektowaniu nowych technologii istotne są nie tylko cechy użytkowe wytwarzanych przedmiotów (jakość, cena), lecz również ich oddziaływanie na środowisko naturalne zarówno podczas produkcji lub użytkowania, jak i w trakcie okresu poużytkowego.

Obiektywną ocenę procesów produkcyjnych i wytwarzanych produktów można uzyskać w wyniku ekobilansu zwanego również analizą cyklu życia lub analizą obiegu materiałowego. Bez względu na nazwę, ekobilans stał się już podstawowym sposobem oceny ekologicznej zarówno z punktu widzenia ustawodawców, jak i producentów oraz konsumentów [9].

Bilans ekologiczny obejmuje cztery etapy: bilans rzeczowy, opis działania, ocenę (interpretację), korzyści [10].

Na pierwszym etapie określa się ilość materiałów niezbędnych do otrzymania danego produktu (włókna naturalne, substancje pomocnicze i energia elektryczna) oraz wytworów końcowych (produkt główny, produkty uboczne, emisja gazów, wydzielanie ciepła).

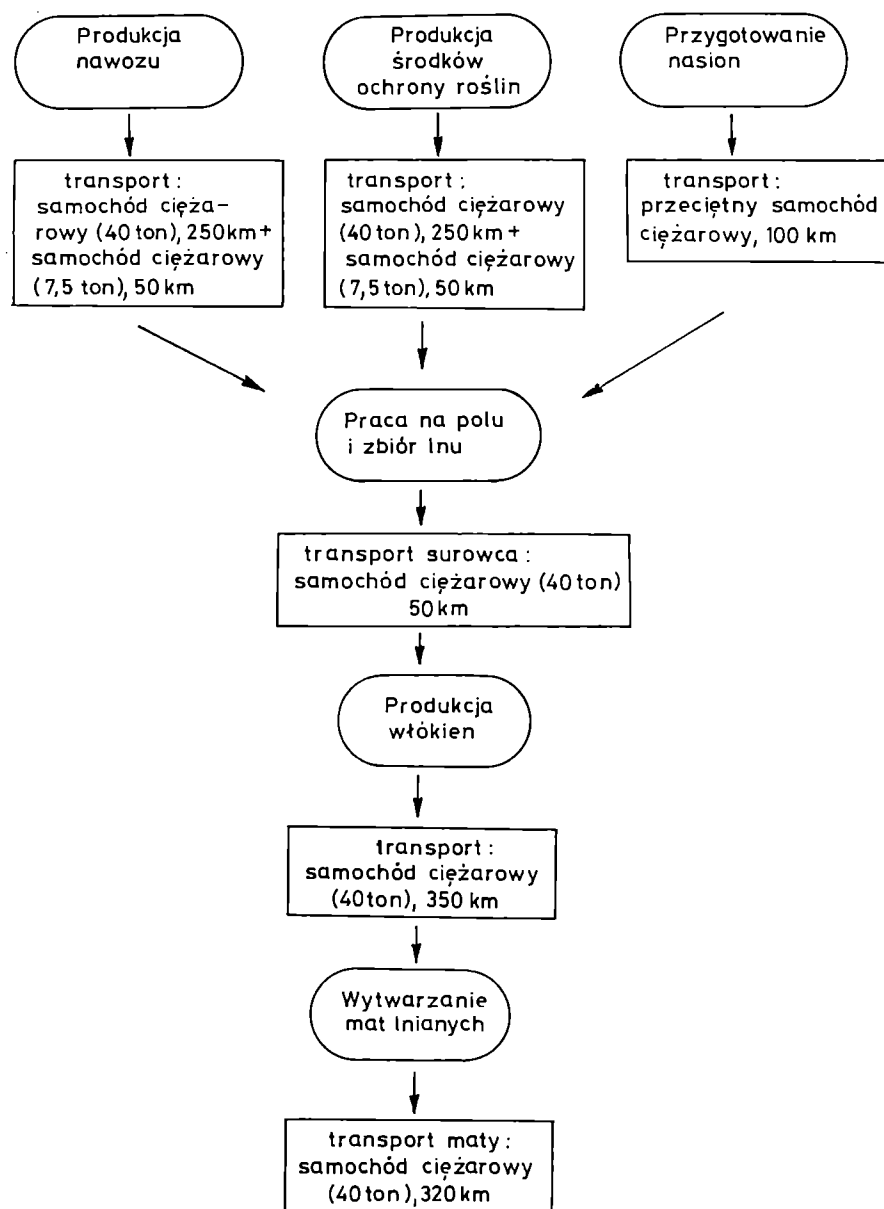
Aspekty ochrony środowiska są uwzględniane w drugim punkcie bilansu. Analizuje się tu negatywne oddziaływanie procesu produkcyjnego i wytworu końcowego na wodę, glebę, powietrze, rośliny, zwierzęta oraz ludzi.

Trzeci i czwarty etap to porównanie oraz podsumowanie poprzednich rozważań wraz ze wskazaniem celu nadrzędnego i zaleceń dotyczących danego procesu. Kończącym etapem bilansu jest ocena projektu ze wskazaniem jego wad i zalet [10].

Kłopotliwy recykling kompozytów polimerowych wzmocnionych włóknem szklanym (WS) stanowił jedną z przyczyn poszukiwania dogodniejszego materiału wzmacniającego tworzywa sztuczne. Proponowanym surowcem były właśnie włókna naturalne, które wykazują także dobre właściwości wytrzymałościowe. Porównania opłacalności stosowania WS i RWN (len) jako wzmocnienia termoplastów (TWN — termoplasty wzmocnione włóknem naturalnym) dokonano w Centrum Badawczym Koncernu DaimlerChrysler na podstawie bilansu ekologicznego. Bilans obejmował etap otrzymywania włókien naturalnych, czyli koszty uprawy i zbiorów lnu, wytwarzania włókien i mat oraz koszty produkcji termoplastu (PP) i mat szklanych. Przedmiotem oceny była również możliwość recyklingu (demontaż, wytworzenie recyklatu). Do bilansowania włókien naturalnych przyjęto przeciętną, europejską jakość gleby i warunków klimatycznych. Kompozyty wykonywano techniką prasowania; w zasadzie, w obu wariantach przebieg samego procesu prasowania oraz koszty produkcyjne były podobne, natomiast duże różnice pojawiły się w odniesieniu do bilansowania kosztów wytwarzania półproduktu (maty). Schemat fragmentu ekobilansu dotyczącego procesu wytwarzania maty z włókien naturalnych przedstawia rys. 5.

Koszty wytwarzania maty lnianej obejmują koszty produkcji nawozu, środków ochrony roślin, przygotowania nasion, pracy na polu, zbiorów, produkcji włókien i, ostatecznie, otrzymywania mat. Ogólne koszty związane z transportem są mniejsze niż 1% ogólnych kosztów produkcyjnych. Biorąc pod uwagę zużycie energii wykazano, że do wytworzenia RWN potrzeba o 1/6 mniej energii niż do produkcji WS. Obróbka włókien naturalnych powoduje też mniejszą emisję gazów: (CO_2 , SO_2 , NO_x).

Ostatecznie stwierdzono, że stosowanie RWN do wzmocniania tworzyw sztucznych mniej obciąża środowisko naturalne niż używanie do tego celu WS, dzięki czemu ekobilans procesu wytwarzania RWN jest korzystniejszy [10].



Rys. 5. Schemat ekobilansu procesu wytwarzania mat z włókien naturalnych [10]

Fig. 5. The eco-balance flowsheet of production of natural fibers nonwoven [10]

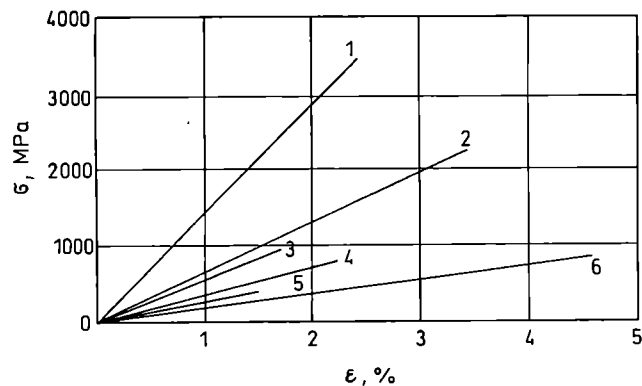
PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI WŁÓKNIEN SZKLANYCH I NATURALNYCH

Włókna szklane przeznaczone do wzmocnienia polimerów otrzymuje się przede wszystkim ze szkła typu E. Jest to szkło odporne na działanie wody i wilgoci. Odporność termiczna WS jest dobra (temp.

300—600°C). Włókna szklane mają także dobre właściwości dielektryczne.

Rys. 6. Zależność naprężenia (σ) od wydłużenia (ϵ) w odniesieniu do włókien naturalnych, szklanych i aramidowych [6]; rodzaj włókna: 1 — aramidowe, 2 — szklane, 3 — ramia, 4 — len, 5 — juta, 6 — sisal

Fig. 6. Stress (σ)—strain (ϵ) curves for natural, glass and aramid fibers [6]: fiber type: 1 — aramid, 2 — glass, 3 — ramia, 4 — flax, 5 — jute, 6 — sisal



Włókna naturalne w porównaniu z WS wykazują stosunkowo dobre właściwości mechaniczne; charakteryzują się one m.in. większym wydłużeniem przy zerwaniu, co wpływa korzystnie na właściwości wzmacnianych nimi kompozytów (rys. 6). Pod względem wytrzymałości i wartości modułu i z uwzględnieniem ciężaru właściwego (tzw. wytrzymałości właściwej i modułu właściwego) z WS mogą konkurować zwłaszcza włókna z lnu i juty [11]. Tabela 2 zawiera porównanie

T a b e l a 2. Wybrane właściwości mechaniczne i gęstości różnych włókien naturalnych w porównaniu z właściwościami włókien szklanych i aramidowych

T a b l e 2. Some mechanical properties of natural fibers in comparison with glass and aramid fibers

Rodzaj włókna	Gęstość g/cm ³	Wydłużenie %	Naprężenie zrywające MPa	Moduł Younga GPa
Bawełna	1,5—1,6	7,0—8,0	287—597	5,5—12,6
Juta	1,3	1,5—1,8	393—773	26,5
Len	1,5	2,7—3,2	345—1035	27,6
Konopie	—	1,6	690	—
Ramia	—	3,6—3,8	400—938	61,4—128
Sizal	1,5	2,0—2,5	511—635	9,4—22,0
Kokos	1,2	30,0	175	4,0—6,0
Szklane	2,5	2,5	2000—3500	70,0
Aramidowe	1,4	3,3—3,7	3000—3150	63,0—67,0

WS włókien aramidowych do różnych rodzajów RWN pod względem gęstości i właściwości mechanicznych.

Duży rozrzut właściwości wytrzymałościowych cytowanych w literaturze światowej wynika przede wszystkim z braku standaryzacji metod pomiarowych. Poza tym właściwości wytwarzanych RWN zależą również

od warunków uprawy (region, temperatura, wilgotność) oraz technologii uzyskiwania włókien z masy roślinnej.

KOMPOZYTY POLIMEROWE WZMOCNIONE ROŚLINNYMI WŁÓKNAMI NATURALNYMI

Techniki wytwarzania kompozytów

Zanim w Europie ponownie odkryto zalety RWN do wzmacniania polimerów, były już one używane jako materiały konstrukcyjne w niektórych krajach azjatyckich. W Indiach włókna naturalne stosowano m.in. do wytwarzania elementów pokryć dachów, wyposażenia mieszkań (ramy okien, luster) oraz na obudowy np. skuterów, skrzynek stabilizatorów lub projektorów filmowych. Po ich 3,5-letniej eksploatacji (w klimacie Indii) nie stwierdzono istotnych zmian wytrzymałościowych. RWN są też z powodzeniem stosowane jako napelniacze termo- i duroplastów w kompozytach używanych w przemyśle samochodowym, meblarskim i budownictwie, co przedstawia tabela 3.

W Europie zainteresowanie w ostatnich latach jest skoncentrowane na wytwarzaniu elementów z tworzyw sztucznych dla przemysłu samochodowego.

Kompozyty z udziałem RWN można wytwarzać niemal wszystkimi znanymi technikami przetwórczymi; produkuje się je przede wszystkim metodami wyłaczania, prasowania, wtryskiwania i techniką RIM (wtryskiwania reaktywnego).

Kompozyty termoutwardzalne otrzymuje się technikami SMC (*Sheet Moulding Compound*) i BMC (*Bulk Moulding Compound*). Kompozyty te znalazły zastoso-

T a b e l a 3. Przykłady niektórych wyrobów z kompozytów z udziałem włókien naturalnych [6]

T a b l e 3. Illustrative articles made of natural fiber-reinforced composites [6]

Kraj i program	Wyrób	Matryca	Włókno	Korzyści
Indie, 1974 r. Bangladesz	rury nawijane, dachy	żywica epoksydowa lub poliestrowa	juta, bawełna, odpady, pestki	wytrzymałość podobna jak w przypadku wzmacniania za pomocą WS, lekkie, nie korodujące
Indie UNIDO, Iran 1975—1979 r. Austria 1982 r. USA 1984 r.	obudowy skuterów, skrzynki pocztowe, rury, kanały o dużych średnicach	żywica epoksydowa lub poliestrowa	kokos, banan, juta	
Kraje trzeciego świata	elementy budowlane	żywica epoksydowa, poliestrowa lub fenolowa, cement	sizal, agawa, kokos, słonecznik, trzcina	zamiennik azbestu
USA 1985 r.	SMC, BMC	żywica poliestrowa	juta, palma, sizal	2,5—3-krotnie niższy koszt
Różne kraje, także Unii Europejskiej	pojemniki na owoce lub jajka, trumny, doniczki	żywica fenolowa lub poliestrowa, kazeina, skrobia, celuloza	odpady, kora, pestki zmielone, len krótki	mogą być biodegradowalne
Brazylia UNICEF Daimler-Benz od 1974 r.	części do ciężarówki firmy Mercedes	kauczuk, poliuretany, termoplasty	kokos, juta, banan, bawełna	praca w lasach, ekologiczny pojazd

wanie w przemyśle samochodowym — wykonuje się z nich prototypowe zderzaki, spojłery, elementy obudowy kabin ciężarówek; są one najczęściej wytwarzane z włókien lnu i żywicy poliestrowej [12].

Poliuretany wzmocnione włóknem lnianym produkuje się techniką SRIM (*Structural Resin-Injection Moulding*). W formie umieszcza się matę z włókien naturalnych, następnie wprowadza uprzednio zmieszane poliolię i izocjaniany, po czym zamyka formę. Każdy cykl trwa ok. 2 min [12, 13]. Zaletą tej metody jest możliwość otrzymania przedmiotów o dużej powierzchni i stosunkowo cienkich ścianach [12]. Technikę tę wykorzystuje m.in. firma Krauss-Mafei (Niemcy); była ona przedstawiona podczas Targów K'98 w Düsseldorfie w październiku 1998 r., przy czym zamiast mat stosowano włókna krótkie, cięte z rowingu, i wprowadzano je do formy wraz z natryskiwanyimi składnikami.

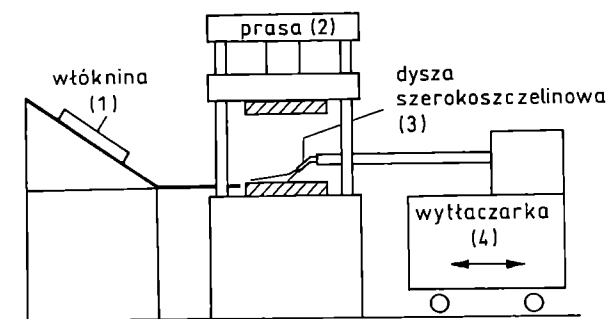
Dobór termoplastów, które mogą stanowić matrycę tworzyw wzmocnianych za pomocą RWN, jest ograniczony, gdyż po przekroczeniu temp. 230°C następuje szybkie pogorszenie właściwości wytrzymałościowych włókien. Dlatego stosuje się termoplasty, których przetwórstwo odbywa się poniżej tej temperatury — głównie polipropylen lub polietylen.

Kompozyty oparte na matrycy termoplastycznej są produkowane m.in. metodą prasowania. Proces ten odbywa się dwuetapowo: na pierwszym etapie przygotowuje się tzw. prepreg w wyniku wprasowania zorientowanej warstwy włókien ciągłych pomiędzy warstwy folii, następnie zaś łączy się poszczególne warstwy półproduktu. Możliwe jest również stosowanie niezorientowanych włókien w postaci mat — analogi TWS (termoplasty wzmocnione włóknem szklanym). Proces ten został opracowany przez firmę BASF i jest określane skrótowo NMT.

W koncernie DaimlerChrysler opracowano metodę przetwórstwa termoplastów wzmocnionych włóknem naturalnym łącząc procesy wytłaczania i prasowania, określaną jako tzw. *expres-proces* (niem. *Extrusions-Preßverfahren*). W termostатовanej prasie układa się włókninę, nanosi za pomocą wytłaczarki warstewkę stopionego termoplastu i ostatecznie sprasowuje oba składniki [12]. Schemat tego procesu przedstawia rys. 7.

Do produkcji prototypu monitorów komputerowych zastosowano maty sporządzone jednocześnie z włókien naturalnych i polipropylenowych, co w dużej mierze usprawniło proces produkcyjny [14].

O doborze metody przetwórczej decyduje dziedzina zastosowania kompozytów, przy czym ważne są zarówno właściwości wytrzymałościowe, jak i walory estetyczne danego przedmiotu. Na przykład "*expres-proces*" wykorzystuje się w celu uzyskania elementów konstrukcyjnych o dużej wytrzymałości w połączeniu z niskimi kosztami materiałowymi, natomiast metodą SRIM wytwarza się przedmioty o dużej powierzchni i cienkich ścianach, charakteryzujące się małą gęstością [12].



Rys. 7. Schemat *expres-procesu* [12]

Fig. 7. The "*express*" process [12]: 1 — nonwoven, 2 — press, 3 — wide-slot nozzle, 4 — extruder

Kompozyty wzmocnione włóknem naturalnym przeżywają obecnie swój renesans. Projekt firmy DaimlerChrysler określany jako "*Zielony Mercedes*" i rozpoczęty w 1993 r. zainicjował zainteresowanie przemysłu samochodowego takimi kompozytami (rys. 8). Prace badawczo-rozwojowe w tej dziedzinie prowadzi się obecnie w różnych koncernach samochodowych oraz u wytwórców elementów wyposażenia samochodów.

Wykonane z udziałem różnych włókien naturalnych elementy wnętrza samochodu mają wiele zalet: tworzą tzw. mikroklimat o właściwej wilgotności, wygłuszają dźwięki, pochłaniają drgania, izolują ciepło.

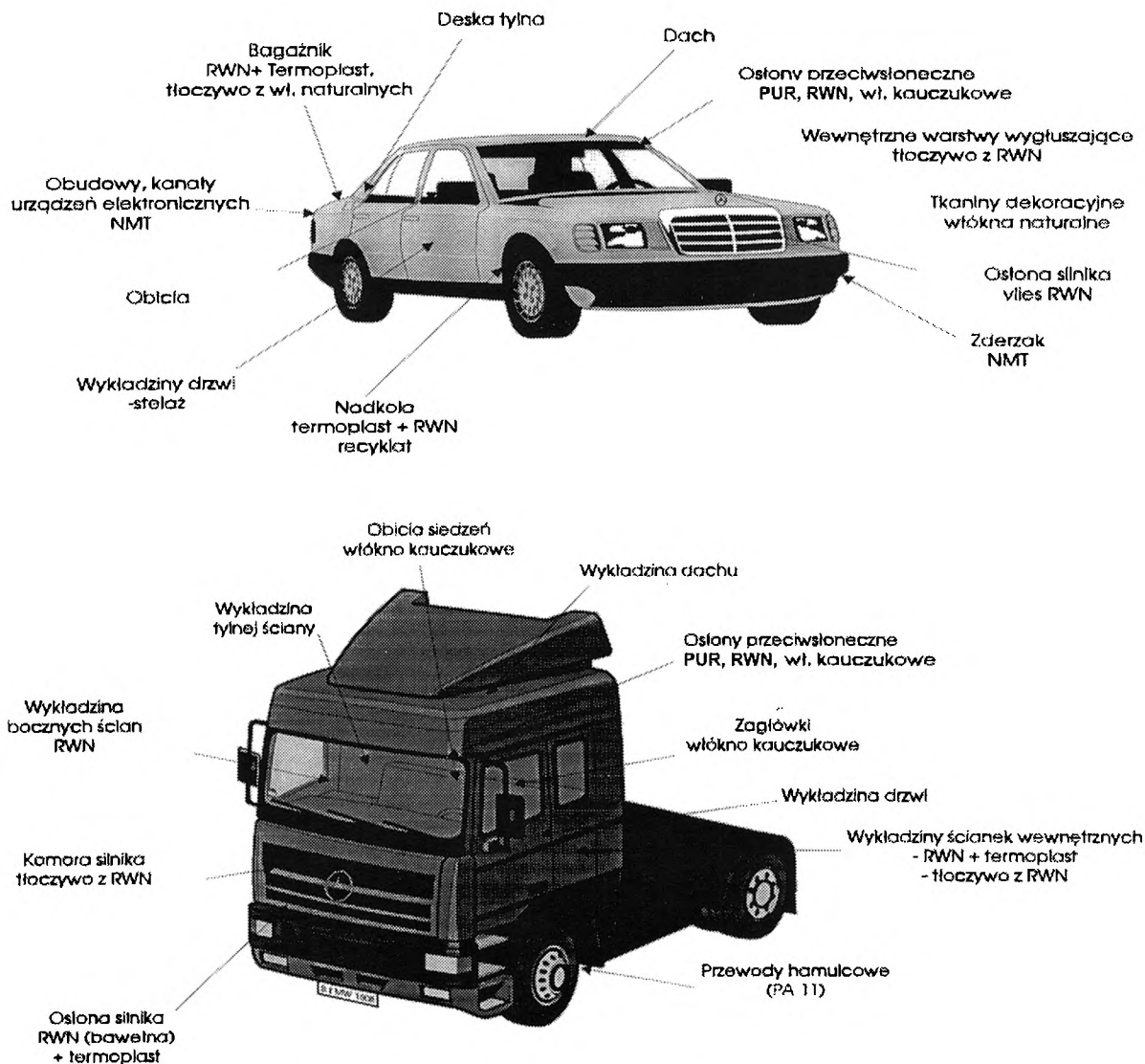
Zainteresowanie przemysłu samochodowego kompozytami wzmocnionymi włóknem naturalnym potęguje również fakt, iż podczas pęknięć nie tworzą one ostrych krawędzi i drzazg, a podczas zniszczenia pochłaniają duże ilości energii.

Wpływ modyfikacji strukturalnej i powierzchniowej RWN na właściwości mechaniczne kompozytów

Właściwości włókien naturalnych, a tym samym i tworzyw wzmocnionych RWN, są uzależnione od wielu warunków zewnętrznych. Główny problem stanowi absorbowanie wilgoci przez włókna naturalne (do 10%), co przyczynia się do zmniejszenia adhezji pomiędzy włóknem a matrycą polimerową. Niedostateczne zespolenie obu składników zakłóca ich mechaniczną współpracę, czego skutkiem jest mała wytrzymałość mechaniczna otrzymanych kompozytów. W celu polepszenia adhezji można stosować modyfikację strukturalną lub powierzchniową RWN.

Roślinne włókna naturalne można poddać modyfikacji fizycznej w wyniku rozciągania, kalandrowania, obróbki termicznej, wyładowań koronowych, obróbki plazmą [2, 15].

Modyfikacja chemiczna ma na celu zapewnienie stabilności wymiarów, poprawę adhezji, ograniczenie chłonności wody oraz zwiększenie odporności na czyn-



Rys. 8. Proponowane elementy konstrukcyjne pojazdów z zastosowaniem włókien naturalnych [2]

Fig. 8. Suggested car components based on natural fiber-reinforced polymers [2]

niki biologiczne. Substancje organiczne mogą być wbudowane w makrocząsteczki celulozy, hemicelulozy i ligniny kosztem wiązania grup hydroksylowych. Znanych jest wiele sposobów modyfikacji chemicznej RWN, m.in. maceryzacja, acetylowanie, nanoszenie substancji zwiększających adhezję, kopolimeryzacja szczepiona [15].

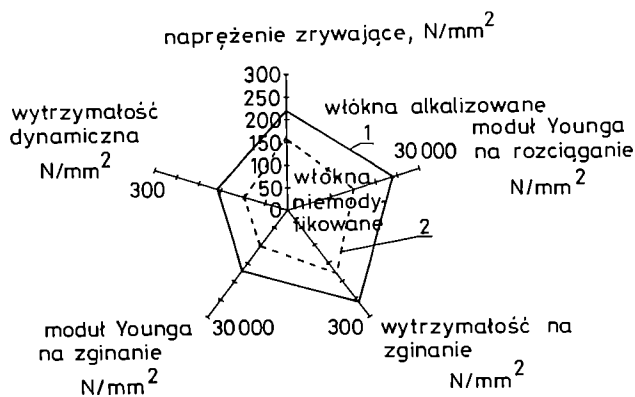
Popularną i od dawna stosowaną metodą modyfikacji chemicznej włókien naturalnych, zwłaszcza bawełny dla celów włókienniczych, jest alkalizacja. Polega ona na poddaniu włókien celulozowych działaniu alkaliów (np. NaOH). W wyniku przenikania ługu sodowego do obszarów krystalicznych celulozy rodzimej (celuloza I) powstaje alkaliceleuloza, a następnie, po wypłukaniu nieprzereagowanego ługu, celuloza regenerowana (celuloza II). Przejście celulozy I w celulozę II jest nieodwracalnym procesem egzotermicznym, prowadzącym do modyfikacji komórek elementarnych. Efekty alkalizacji zależą od stężenia roztworu alkalicznego, jego

temperatury i od czasu obróbki. Optymalne warunki maceryzacji zwiększają stopień związania na granicy faz polimer-włókno i powodują wzrost naprężenia zrywającego włókna celulozy [16]. Wpływ alkalizacji na zmiany właściwości wytrzymałościowych kompozytu juta-żywica epoksydowa przedstawia rys. 9.

Jak wynika z rys. 9, ten sposób modyfikacji włókien zwiększa naprężenie zrywające kompozytu, jego wytrzymałość na zginanie oraz wytrzymałość dynamiczną; ogólnie biorąc, właściwości mechaniczne polepszają się o 50–60%.

Kompatybilność polarnych włókien celulozowych z polimerami można zwiększyć dzięki wprowadzeniu trzeciej substancji o właściwościach pośrednich, tworzącej wiązania pomiędzy włóknom a matrycą polimerową.

Popularnymi i od dawna stosowanymi środkami proadhezyjnymi są silany o wzorze ogólnym $(R^1O)_3 - Si - R^2 - X$,



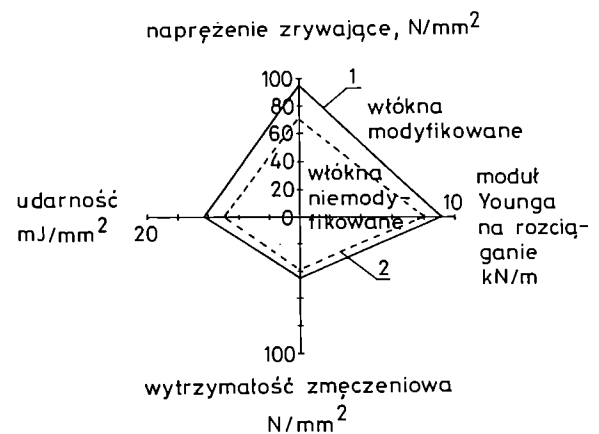
Rys. 9. Wpływ alkaliczacji włókien naturalnych na właściwości mechaniczne kompozytu typu juta-żywica epoksydowa zawierającego 40% obj. włókna [16]: 1 — włókna po alkaliczacji, 2 — włókna niemodyfikowane

Fig. 9. Influence of alkali treatment of natural fibers on the mechanical properties of jute-epoxy resin composites (fiber content, 40 vol.%) [16]: 1 — alkali treated fibers, 2 — unmodified fibers

gdzie R^1O oznacza grupę alkoksylową, natomiast X — funkcyjną grupę organiczną. Grupy R^1O są zdolne do hydrolizy w środowisku wodnym. Następnie między powstałymi z nich grupami hydroksylowymi silanu a grupami hydroksylowymi celulozy tworzą się mostki wodorowe, obecne zaś w cząsteczce silanu grupy końcowe reagują z matrycą polimerową; wg takiego mechanizmu następuje chemiczne związanie celulozy z matrycą polimerową [2].

Silanizowanie włókien naturalnych minimalizuje niekorzystny wpływ wilgoci na właściwości kompozytów, a jednocześnie zwiększenie adhezji pomiędzy włóknami a matrycą polimerową powoduje polepszenie właściwości wytrzymałościowych. Skuteczność modyfikacji zależy m.in. od rodzaju użytego silanu, jego stężenia w roztworze, temperatury i czasu silanizowania włókien, stopnia nawilgocenia i udziału objętościowego włókien w kompozycie [2, 16]. Wpływ silanizowania na właściwości mechaniczne kompozytu wzmocnionego RWN ilustruje rys. 10 na przykładzie układu juta-żywica epoksydowa. Widoczne jest tu wyraźne polepszenie zarówno właściwości statycznych kompozytu (naprężenia zrywającego o 35%), jak i dynamicznych (wytrzymałości zmęczeniowej o 12,5%, udarności o 30%). W przypadku mniejszego stopnia napełnienia kompozytu (15% obj.), stosując ten sam typ silanu uzyskuje się wzrost naprężenia zrywającego o ok. 40% i wytrzymałości zmęczeniowej o 20% w porównaniu z kompozytem niemodyfikowanym.

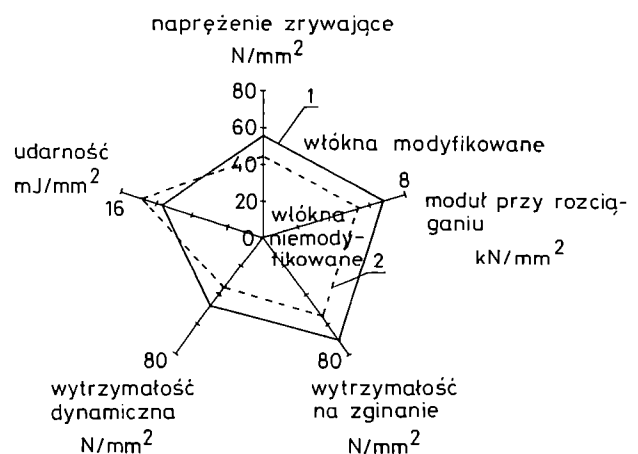
Innego typu środkiem proadhezyjnym jest kopolimer szczepiony polipropylenu z bezwodnikiem maleinowym (MAH—PP). Stosuje się go w szczególności do modyfikacji włókien naturalnych wzmacniających poliolefiny. W wyniku oddziaływania ugrupowań bezwodnika z grupami hydroksylowymi celulozy powstają



Rys. 10. Wpływ silanizowania (silanem A-187) włókien naturalnych na właściwości mechaniczne kompozytu juta-żywica epoksydowa zawierającego 40% obj. włókna [14]: 1 — włókna silanizowane, 2 — włókna niemodyfikowane

Fig. 10. Influence of silane treatment (A-187) of natural fibers on the mechanical properties of jute — epoxy resin composites (fiber content: 40 vol.%) [14]: 1 — silane treated fibers, 2 — unmodified fibers

wiązania estrowe i wodorowe, co zwiększa adhezję między włóknami a polipropylem [17]. Wpływ dodatku kopolimeru MAH—PP na właściwości mechaniczne kompozytu przedstawia rys. 11. Zatem modyfikacja włókna naturalnego kopolimerem MAH—PP stanowiącym środek proadhezyjny zwiększa adhezję pomiędzy włóknem a poliolefiną, powodując wyraźne zwiększenie wytrzymałości na zginanie, naprężenia zrywającego oraz modułu przy rozciąganiu; negatywną konsekwencją tego typu modyfikacji jest jednak dość istotny spadek udarności [17, 18].



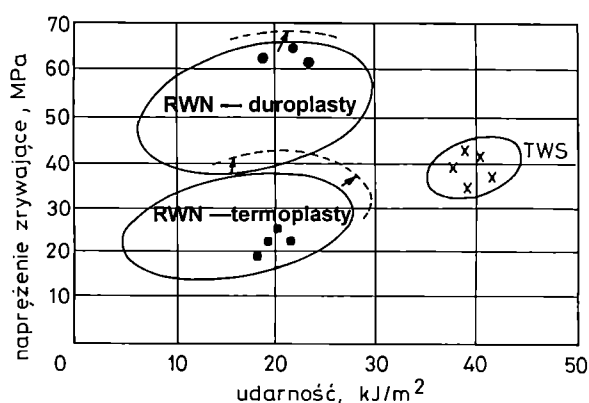
Rys. 11. Wpływ środka proadhezyjnego (kopolimeru MAH—PP) na właściwości mechaniczne kompozytu juta—PP zawierającego 37% obj. włókna [17, 18]: 1 — włókna modyfikowane, 2 — włókna niemodyfikowane

Fig. 11. Influence of MAH—PP copolymer treatment of natural fibers on the mechanical properties of jute — polypropylene composites (fiber content: 37 vol.%) [17, 18]: 1 — MAH—PP treated fibers, 2 — unmodified fibers

PODSUMOWANIE

Wzmacnianie polimerów włóknami naturalnymi budzi coraz większe zainteresowanie. Zaletą takich kompozytów (TWN) jest niewątpliwie dobra wytrzymałość mechaniczna (porównywalna z wytrzymałością tworzyw wzmocnionych włóknem szklanym — TWS) i jednocześnie mniejsza niż w przypadku kompozytów z udziałem włókien chemicznych uciążliwość dla środowiska naturalnego zarówno w fazie produkcji, jak i przetwórstwa oraz zagospodarowania odpadów. Mniejsza (o 40—50%) gęstość TWN stosowanych do wytwarzania elementów pojazdów umożliwia ograniczenie zużycia paliwa. TWN można przetwarzać wszystkimi znanymi metodami przetwórstwa tworzyw sztucznych. Roślinne włókna naturalne mogą stanowić wzmocnienie nie tylko termoplastów i duroplastów, ale również polimerów naturalnych: skrobi i ligniny oraz polimerów biodegradowalnych. W przypadku spalania, włókna naturalne wydzielają taką samą ilość CO_2 , jaka została zużyta w procesie ich wytwarzania.

Pomimo zalet jakimi charakteryzują się kompozyty wzmocnione włóknami naturalnymi istnieją pewne ograniczenia ich stosowania. Właściwości mechaniczne włókna naturalnego są uzależnione od jego struktury, na którą z kolei wywierają wpływ takie czynniki, jak klimat, sposób i intensywność uprawy, skażenie gleby oraz metoda przetwarzania. Dotychczas nie zostały określone cechy, jakimi powinny charakteryzować się włókna stosowane do wzmacniania polimerów (odpowiednia norma jest dopiero przygotowywana). Konieczne jest tu określenie kryteriów jakości włókien naturalnych, m.in. ich średnicy, długości, struktury wiązki filamentów, wytrzymałości, struktury powierzchni i sztywności.



Rys. 12. Porównanie udarności i naprężenia zrywającego tworzyw wzmacnianych roślinnymi włóknami naturalnymi i włóknami szklanymi (TWS) [19]; objaśnienia w tekście
Fig. 12. Comparison of impact and tensile strengths of natural fiber- and glass fiber-reinforced plastics [19] (explanations in main text)

Włókna naturalne cechuje również znaczna nasiąkliwość wodą, co wpływa na zmianę ich właściwości wytrzymałościowych i brak stabilności wymiarów. Ograniczenie negatywnego wpływu wilgoci można uzyskać w wyniku modyfikacji powierzchniowej lub strukturalnej włókien.

TWN wykazują mniejszą udarność niż TWS. Obszary zaznaczone na rys. 12 elipsami obrazują uzyskane doświadczalnie wartości naprężenia zrywającego i udarności w odniesieniu do poszczególnych typów kompozytów polimerowych. W miarę rozwoju sposobów modyfikowania włókien naturalnych pojawiają się szanse na polepszenie tych właściwości TWN [19]; potencjalne możliwości zrealizowania tego celu zaznaczono na rysunku liniami przerywanymi. Ta problematyka stanowi jeden z głównych kierunków badawczych naszego instytutu.

LITERATURA

1. Lee S. M., Rowel R. M.: "International Encyclopedia of Composites", VCH Pbl., Nowy Jork 1991.
2. Błędzki A. K., Gassan J.: "Natural Fiber Reinforced Plastics: Handbook of Engineering Polymeric Materials" (red. Cheremisinoff N. P.), Marcel Dekker, Inc. 1997, str. 787—809.
3. Baumgartl H., Schlarb A.: Sympozjum "Nachwachsende Rohstoffe-Perspektiven für Chemie", 5—6 maja 1993, Frankfurt.
4. Materiały konferencyjne "Technische Hanffasern aus Deutschland", 3 grudnia 1998, Hürth.
5. Błędzki A. K., Gassan J.: *Spektrum der Wissenschaft* II 1996, 96.
6. Gassan J.: Praca doktorska "Naturfaserverstärkte Kunststoffe, Korrelation zwischen Struktur und Eigenschaften der Fasern und deren Composites", Uniwersytet w Kassel, Institut für Werkstofftechnik 1997.
7. Ye Ch., Sundström O.: *TAPI Journal* 1997, 80, 181.
8. Gassan J., Chate A., Błędzki A. K.: *Wood Fiber Sci.* (w druku)
9. Błędzki A. K., Nowaczek W.: *Opakowania* 1994, nr 10, 289.
10. Kaniut C., Centiner H., Siehler U., Diener J. (Daimler-Benz AG/Stuttgart): "Ökologische Bilanzierung im Automobilbau am Beispiel von Verbundbauteilen, Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbund", DGM Informationsgesellschaft mbH, 1997.
11. Wuttke B., Hinrichsen G.: *Kunststoffe* 1994, 84, 1579.
12. Schlößer Th., Fölster Th.: *Kunststoffe* 1995, 85, 319.
13. Kleinholz R.: International Wood and Natural Fibre Composites Symposium, 29—30 czerwca 1998, Kassel.
14. Stryjewski D. D., Klöcker St., Müller D. H.: "Umweltverträgliche Produkte aus Nachwachsenden Rohstoffen", VDI Verlag, Düsseldorf 1998.

15. Błędzki A. K., Reihmane S., Gassan J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **59**, 1329.
16. Gassan J., Błędzki A. K.: *Polymer Composites* 1997, **18**, 1001.
17. Błędzki A. K., Gassan J., Mildner I.: *Umwelttechnik Forum* 1997, nr 12, 6.
18. Gassan J., Błędzki A. K.: European Conference on Composites Materials, 8 czerwca 1998, Neapol.
19. Schuh Th. (Daimler-Benz AG/Stuttgart): "Naturfasern in Automobilanwendungen, Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde", DGM Informationsgesellschaft mbH, 1997.

Otrzymano 22 I 1999 r.

KALENDARZ IMPREZ

8—10 marca 2000 r. Brickendonbury, Hertford, Wlk. Bryt. 3-dniowe warsztaty: "Design of elastomeric components: Finite Element Analysis (FEA) and experimental foundations".

Organizatorzy: Rubber Consultants + MSC. Software Ltd.

Informacje: Hamid Ahmadi, tel.: + 44(0) 1992 554 657, fax: + 44(0) 1992 504 248, e-mail: rubbercon@tarrcom.co.uk.

10—15 września 2000 r. Łódź, Polska. Jubileuszowy Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.

Organizatorzy: Uniwersytet Łódzki, Katedra Chemii Organicznej, SITPChem O/w Łodzi, CBMiM PAN, Politechnika Łódzka, AM i WAT, PTChem O/w Łodzi.

Informacje i zgłoszenia: Uniwersytet Łódzki, Katedra Chemii Organicznej, ul. Narutowicza 68, PL-90-136 Łódź. Tel.: (0-42) 678 47 31, fax: (0-42) 678 65 83; e-mail: kchemorg @kryisia.uni.lodz.pl.

12—13 września 2000 r. Baden-Baden, Niemcy, 3rd International AVK-TV Conference for Reinforced Plastics and Molding Compounds.

Organizator: Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunst-

stoffe. Technische Vereinigung e.V.

Informacje: AVK-TV Office, Am Hauptbahnhof 10, D-60329 Frankfurt/M. Tel.: + 49 69/25 09 20, fax: + 49 69/25 09 19; internet: www.kunststoffweb-de/ark-tv.

5—8 października 2000 r. Kuala Lumpur, Malezja. International Plastics and Rubber Trade Fair for Malaysia – M-PLAS 2000

Organizator: Messe Dueseldorf Asia

Tematyka: maszyny i urządzenia, wyposażenie, surowce, dodatki, półprodukty, części maszyn.

Informacje: Shirley Wong, Messe Dueseldorf Asia Pte Ltd. 5 Temasek Boulevard 05-05, Suntec Tower Five, Singapore 03 8985. Tel.: (65) 332 9629, fax: 332 9655/337-4633, e-mail: mplas@mda.com.sg; internet: http://www.messe-duesseldorf.de/MDA.

Grudzień 2000 r. Duesseldorf, Niemcy. 15th International Trade Fair PLASTICS + RUBBER — K 2001.

Organizator: Messe Dueseldorf GmbH.

Informacje: Messr Dueseldorf GmbH, Postfach 101006, D-40001 Dusseldorf, Stockumer Kirchstrasse 61, D-40474 Dusseldorf, Germany. Tel.: +40 (0) 211/4560-01, InfoTel: +49 (0)211/4560-900, fax: +49 (0) 211/4560-668, InfoFax: + 49 (0) 211/4560-86100; internet: www.messe-duesseldorf.de; e-mail: info@messe-duesseldorf.de