

# Włókna celulozowe jako alternatywa dla włókien szklanych w kompozytach polimerowych<sup>\*)</sup>

Andrzej K. Błędzki<sup>1),2),\*\*)</sup>, Magdalena Urbaniak<sup>3)</sup>, Adam Jaszkiwicz<sup>2)</sup>, Maik Feldmann<sup>2)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.372](http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.372)

**Streszczenie:** Wymogi zrównoważonego rozwoju gospodarki wymuszają zastępowanie, stosowanych dotychczas materiałów do produkcji wyrobów technicznych, kompozytami polimerowymi. Wzmocnienie ich, powszechnie używanymi dotychczas włóknami szklanymi, utrudnia jednak spełnienie coraz bardziej rygorystycznych wymagań ochrony środowiska. W artykule zaprezentowano rys historyczny oraz uwarunkowania wprowadzania nowych, bardziej ekoprzyjaznych materiałów polimerowych – biokompozytów wzmocnianych włóknami naturalnymi, np. włóknami regenerowanej celulozy. Omówiono możliwości dalszego rozwoju, zwłaszcza biokompozytów PLA i PA wzmocnionych włóknami celulozowymi, w kierunku szerszych zastosowań technicznych.

**Słowa kluczowe:** włókna celulozowe, włókna szklane, kompozyty polimerowe.

## Cellulose fibres as an alternative for glass fibres in polymer composites

**Abstract:** Nowadays polymer composites are becoming important and prevalent materials for production of engineering products due to the requirements of sustainable economic progress. However, composite reinforcement with glass fibres makes difficult to meet the increasingly stringent environmental requirements. This paper, above all, is intended to provide a brief outline of the composite history and to present the possibilities for the development of more user-friendly and eco-friendly polymer materials, i.e. bio-composites reinforced with natural fibres (e.g. man-made cellulose). Possibilities for further development of polymer composites, in particular of PLA and PA bio-composites reinforced with cellulose fibres, towards a wider range of technical applications are also presented.

**Keywords:** cellulose fibre, glass fibre, polymer composites.

### BIOKOMPOZYTY WCZORAJ I DZIŚ

#### Rys historyczny

Wykorzystywanie włókien naturalnych, których głównym składnikiem jest celuloza, w charakterze wzmocnienia materiałów kompozytowych, ma swój początek już w starożytności, kiedy to np. przy wyrobie

cegł z gliny stosowano odpady zbożowe (słomy, łuski ziaren). Obecnie powraca się do takich materiałów naturalnych, zrównoważony rozwój światowej gospodarki wymaga bowiem ograniczenia w produkcji włókien syntetycznych zużycia surowców petrochemicznych i węgla, jak również stwarzania warunków sprzyjających odnawialności bądź biodegradacji materiałów kompozytowych.

Rozwój niewystępujących w przyrodzie kompozytów materiałowych, został zapoczątkowany ponad dwa wieki temu. Wytwarzano wówczas wyroby artystyczne, najpierw z galalitu (sztucznego rogu), a potem – z ebonitu (wulkanizowany kauczuk) [1]. Rys. 1 przedstawia historyczny rozwój różnych materiałów termoplastycznych, zapoczątkowany na początku XIX w. [1, 2]. Przemysłową produkcję powszechnie dzisiaj używanych tworzyw – polistyrenu, poli(chloroku winylu) i polietylenu rozpoczęto w latach trzydziestych ubiegłego wieku, teflonu – w 1946 r., a żywic epoksydowych – w 1950 r. Natomiast pierwszym syntetycznym włóknem tekstylnym był sztuczny jedwab: kolodionowy – opracowany w 1884 r. przez H. Chardonnetta i, doskonały jakościowo, wiskozowy – otrzymany w 1893 r. przez C.H.F. Crossa i E.J. Bevana na drodze estryfikacji celulozy [3, 4]. Cho-

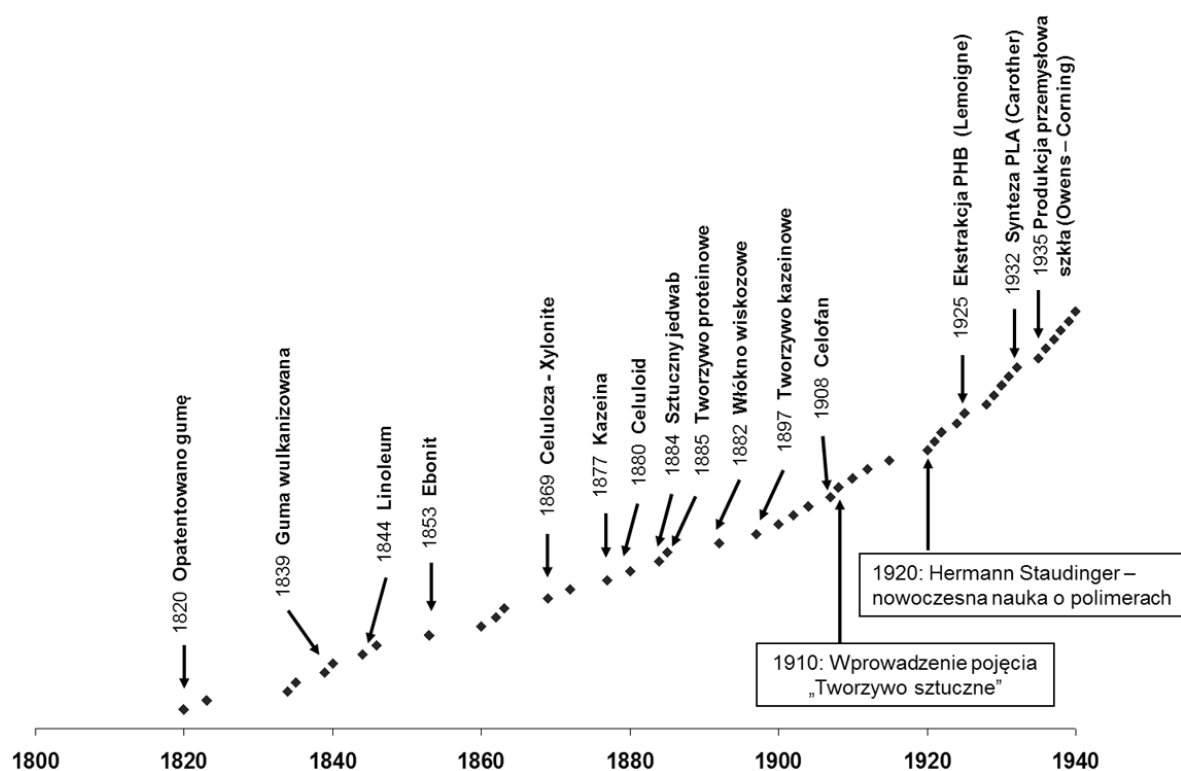
<sup>1)</sup> Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Piastów 19, 70-310 Szczecin, Polska.

<sup>2)</sup> Universität Kassel, Institut für Werkstofftechnik, Mönchebergstr. 3, 34125 Kassel, Germany.

<sup>3)</sup> Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Katedra Mechaniki i Podstaw Konstrukcji Maszyn, al. Piastów 19, 70-310 Szczecin, Polska.

<sup>\*)</sup> Artykuł zawiera wybrane fragmenty referatu plenarnego „Włókna celulozowe zastępują włókna szklane w kompozytach polimerowych” wygłoszonego podczas konferencji „Materiały Polimerowe – Pomerania-Plast 2013”, Międzyzdroje 4–7 czerwca 2013 r.

<sup>\*\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: [andrzej.bledzki@gmx.de](mailto:andrzej.bledzki@gmx.de)



Rys. 1. Historyczny rozwój materiałów polimerowych, do 1940 r. [2]

Fig. 1. Historical development of plastics until 1940 [2]

ciężko modyfikowane włókna celulozowe były używane już w XIX w., a włókna pochodzące ze szkła znano nawet w starożytności, to produkcję odpowiednio przygotowanego, technicznego włókna szklanego rozpoczęto w 1912 r., a na szeroką, przemysłową skalę — dopiero w 1935 r. w USA (Owens Forming Corporation) [5]. Podobnie, włókna węglowe używane już w 1910 r. przez T.A. Edisona jako żarnik żarówki, szersze zastosowanie znalazły dopiero pół wieku później [6].

Kompozyty polimerowe wytwarzane do celów konstrukcyjnych są wzmacniane różnymi włóknami, dotychczas najczęściej szklanymi lub węglowymi. Poniekąd „zapomniano”, że pierwsze kompozyty polimerowe były wzmacniane włóknami naturalnymi lub, uzyskanymi z nich, włóknami celulozowymi (tzw. regenerowana celuloza lub różne modyfikacje włókien celulozowych). Już w latach trzydziestych ubiegłego wieku wykonywano karoserie samochodowe z żywicy fenolowo-formaldehydowych wzmacnianych włóknami celulozowymi (modele DKW). Także Henry Ford wprowadzał kompozyty na bazie oleju sojowego wzmacnianego włóknami celulozowymi do swoich pojazdów, na przełomie lat trzydziestych i czterdziestych, głównie z powodu znacznego wzrostu cen stali (materiału strategicznego w tamtym czasie). Jednak tylko powszechnie znany Trabant produkcji NRD jest, jak dotąd, jedynym wielkoseryjnym samochodem (wyprodukowano ponad 3 mln tych pojazdów w latach 1957–1991), w którym cała karoseria była wykonana z żywicy fenolowo-formaldehydowej wzmacnianej włóknami bawełnianymi.

### Warunki wprowadzania nowych materiałów do produkcji wyrobów technicznych

We współczesnym przemyśle motoryzacyjnym, od połowy lat 90. coraz więcej części i elementów samochodów wytwarza się z kompozytów, w których zamiast włókien szklanych użyto włókien naturalnych. Stosuje się nowoczesne technologie ich przetwarzania [7], przywiązując jednocześnie wagę do wyboru odpowiednich źródeł pochodzenia tych włókien, tak aby móc uzyskać powtarzalność jakości technicznej wyrobów biokompozytowych. Aktualne zużycie włókien naturalnych w przemyśle motoryzacyjnym ocenia się na ponad 30 tys. t/r. [7], nie wliczając w to cienkich (12  $\mu\text{m}$  średnicy) włókien regenerowanej celulozy, używanych jako wzmocnienie specjalnego kordu do produkcji opon do jazdy z prędkością przekraczającą 200 km/h oraz opon typu runflat, o wzmocnionych ściankach bocznych. Właściwości takich włókien a także, dla porównania, włókien abaki i szklanych podano w tabeli 1 [8].

Aby nowy materiał został wprowadzony do przemysłu samochodowego musi jednak spełniać wiele kryteriów, do których zalicza się m.in. małą masę (gęstość) i zdolność do pochłaniania energii przy uderzeniach (określaną w tzw. crash testach). Zaletą włókien naturalnych jest mniejsza niż włókien szklanych gęstość (odpowiednio, ok. 1,5  $\text{g/cm}^3$  i ok. 2,5  $\text{g/cm}^3$ ). Korzystne także jest to, że podczas pęknięcia materiału zawierającego włókno naturalne nie powstają ostre krawędzie lub odłamki, większa też jest pochłaniana ilość energii. Wyroby

wykonane z kompozytów można poddawać energetycznej utylizacji. Włókna z regenerowanej celulozy są natomiast technicznie bardziej „dojrzałym” materiałem, dostępnym, podobnie jak włókna szklane, w formie rowingu, złożonego z wielu włókien o kilkunastomikrometrowej średnicy. Dzięki temu mogą być wykorzystywane do wytwarzania, z zastosowaniem różnych technologii, wyrobów tekstylnych i rozmaitych materiałów kompozytowych o znacznie lepszych właściwościach niż możliwe do uzyskania przy bezpośrednim użyciu włókien roślinnych (w tym drzewnych).

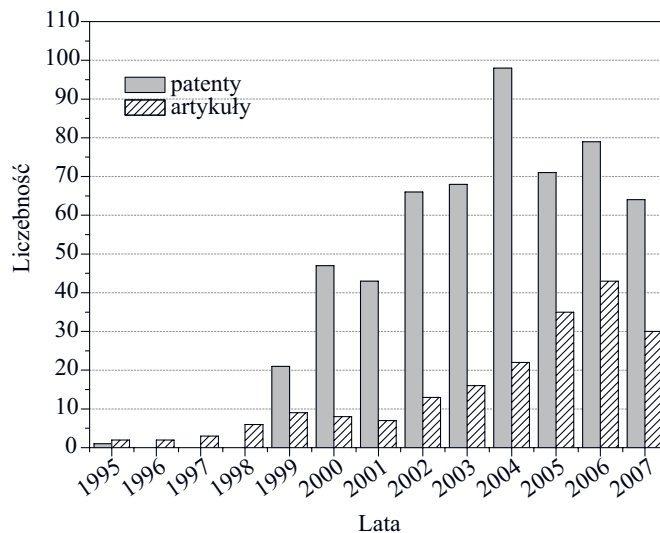
T a b e l a 1. Właściwości włókien wzmacniających [8]

T a b l e 1. Properties of reinforcing fibres [8]

Właściwości	Włókna regenerowanej celulozy (CORDENKA® 700 Super 3)	Włókna abaki	Włókna szklane (Lanxess CS 7928, PA Sizing)
Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	1,5	1,5	2,6
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	833	980–1100	2600
Moduł E, GPa	20	6,2–31,0	73
Wydłużenie przy zerwaniu, %	13	1–7	3,5–4,0

Z roku na rok rośnie obszar zastosowań w przemyśle motoryzacyjnym kompozytów z włóknem naturalnym, opartych przede wszystkim na polipropyle, rzadziej poliamidzie [9], i włóknach lnu, konopi, kenafu lub sizału, chociaż wykorzystuje się też inne materiały termoplastyczne i żywice termoutwardzalne z innymi rodzajami włókien wzmacniających. Zawsze jednak rozważana jest możliwość użycia do produkcji części i elementów samochodowych kompozytów z włóknem naturalnym zamiast kompozytów z włóknem szklanym lub węglowym, o lepszych właściwościach wytrzymałościowych, ale nie będących materiałami przyjaznymi dla środowiska [10]. Kompozyty z włóknami naturalnymi mają korzystne ceny i mogą być poddane recyklingowi zalecanemu przez Unię Europejską. Wytyczne UE określają, że w przemyśle motoryzacyjnym udział części i elementów samochodowych wykonanych z materiałów nadających się do utylizacji powinien sięgać aż 85 % [11, 12]. Alternatywne wprowadzanie kompozytów z włóknami naturalnymi jest podyktowane także względami marketingowymi, określonymi rosnącą świadomością ekologiczną społeczeństwa. Nie bez znaczenia również są pozytywne wyniki oceny („crash testów”) kompozytów z włóknami naturalnymi, ich niewielka masa, a tym samym dobra wytrzymałość właściwa.

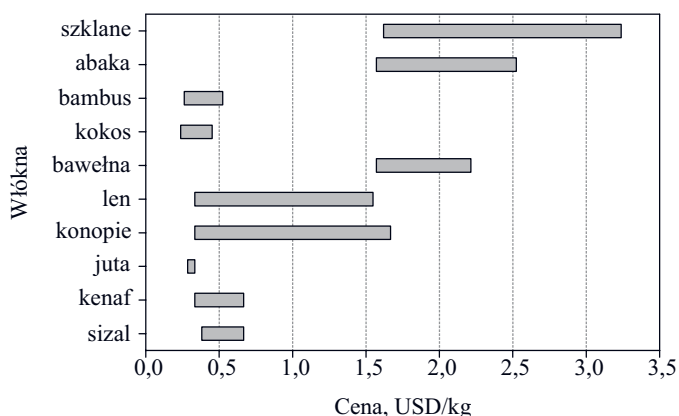
Pomimo praktycznych zastosowań w przemyśle samochodowym (zwłaszcza w Niemczech, USA i Francji) [7], kompozyty polimerowe wzmacniane włóknami naturalnymi długo nie wzbudzały szerszego zaintereso-



Rys. 2. Liczba publikacji i patentów (w latach 1995–2007) nt. biodegradowalnych kompozytów wzmocnionych włóknami lignocelulozowymi (wg danych z bazy ISI pod hasłami: „biodegradable, polymer, fiber”) [13]

Fig. 2. Number of publications and patents (from 1995–2007) on biodegradable lignocellulosic fibre based composites (found in the ISI database by entering the words „biodegradable, polymer, fiber”) [13]

wania ani w innych dziedzinach gospodarki, ani nawet w uczelnianych ośrodkach naukowo-badawczych. Dopiero imperatywy opracowanego pod koniec ubiegłego wieku programu zrównoważonego rozwoju i ochrony środowiska wpłynęły na szybkie zwiększenie użycia biokompozytów na całym świecie, a także na gwałtowny przyrost liczby patentów i publikacji naukowych obejmujących tematykę kompozytów polimerowych, ich degradowalności (rys. 2) [13] i możliwości recyklingu. Chociaż obecny światowy kryzys gospodarczy zmniejszył w niektórych krajach (z wyłączeniem Niemiec) intensywność



Rys. 3. Cena jednostkowa włókien naturalnych i włókien szklanych [10]

Fig. 3. Cost per weight comparison between glass and natural fibres [10]

**T a b e l a 2. Certyfikaty biozawartości produktów z surowców naturalnych [15–17]**

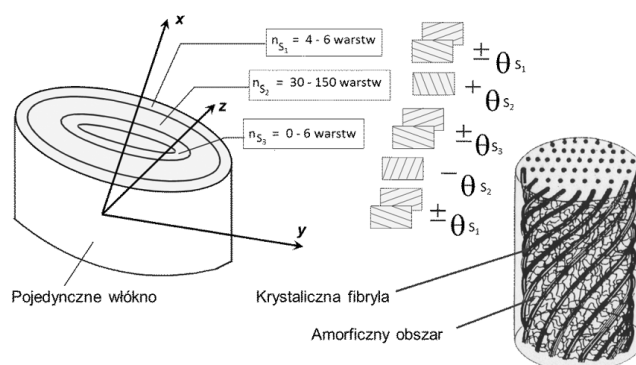
**T a b l e 2. Certificates of bio-based products [15–17]**

Certyfikat	Biozawartość, %	Oznaczenie biozawartości
Belgia		
Vinçotte – Certest Products „OK biobased” certification (od września 2009 r.)	20–40	liczba gwiazdek (od 1 do 4) (po lewej stronie nalepki)
	40–60	
	60–80	
	>80	
Niemcy		
DIN CERTCO certification (od kwietnia 2010 r.)	20–50	zakres (%) (na półkolu nalepki)
	50–85	
	>85	
USA		
US Dpt. of Agriculture „USDA Certified Biobased Products” (od lutego 2011 r.)	min 25	wartość (%) (w prawym dolnym rogu nalepki)

badań i ograniczył nieco poszerzenie zastosowań takich materiałów, to nie ograniczył jednak kierunków i perspektyw ich rozwoju. Stosunkowo niskie ceny włókien naturalnych w porównaniu z cenami włókien szklanych (rys. 3) [10, 14] (a jeszcze wyraźniej w porównaniu do cen włókien węglowych), stanowią – w sytuacji kryzysowej – dodatkową zachętę do ich wykorzystywania w charakterze wzmocnienia w kompozytach polimerowych, uwzględniającego jednak silną zależność właściwości naturalnych włókien od geograficznego umiejscowienia plantacji. Ważną korzyścią wynikającą ze stosowania kompozytów polimerowych wzmocnionych włóknami naturalnymi, jest możliwość uzyskania przez wyroby wytworzone z takich materiałów certyfikatów, tzw. biozawartości, wydawanych przez uprawnione instytucje w Belgii, Niemczech i USA (tabela 2) [15–17]. Wyroby z certyfikatami przyznawanymi, tzw. zielonym produktem, wykonanym z materiałów o dużej zawartości surowców naturalnych, są konkurencyjne na światowych rynkach, zwłaszcza europejskim i amerykańskim, na których oczekiwanie na ekoprzyjazne produkty jest największe.

#### WŁÓKNA NATURALNE I BIOPOLIMERY

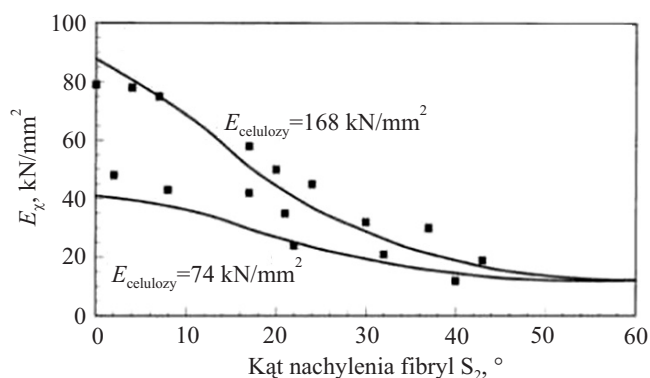
Włókna naturalne klasyfikuje się najogólniej pod względem budowy i właściwości na włókna roślinne, zwierzęce i mineralne [18]. Biorąc za podstawę kryte-



**Rys. 4. Schematyczna budowa pojedynczego włókna naturalnego [19]**

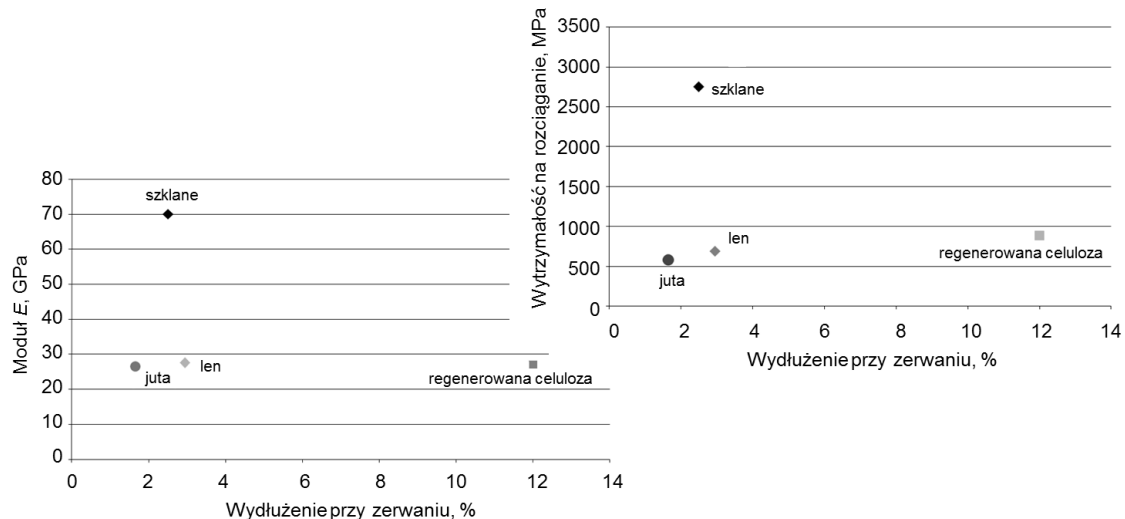
**Fig. 4. Schematic structure of a single natural fibre [19]**

rium dostępności, odnawialności i biodegradowalności – głównych wyznaczników zrównoważonego rozwoju – tylko włókna roślinne i, pozyskiwane z drewna, włókna czystej (regenerowanej) celulozy oraz mączka drzewna, mogą znaleźć szerokie zastosowanie w nowoczesnej inżynierii materiałowej, zwłaszcza w dziedzinie kompozytów biopolimerowych. Rys. 4 [19] przedstawia schematyczną komórkową budowę włókien roślinnych, złożonych z wiązki równoległych celulozowych mikrofibryl, zespolonych ligniną i hemicelulozą [20]. Skład chemiczny najczęściej wykorzystywanych włókien podano w tabeli 3 [21]. Monowłókno ma strukturę wielowarstwową, zbudowaną z mikrofibryl ułożonych spiralnie w stosunku do osi włókna, pod różnymi kątami [19] mającymi istotny wpływ na właściwości mechaniczne włókna (rys. 5) [14, 18]. Dzięki dobrym właściwościom mechanicznym takie włókna naturalne, jak: len, konopie, juta i szał [14, 18, 22–27] mogą konkurować z włóknem szklanym (tabela 4, rys. 6), zwłaszcza pod względem wytrzymałości właściwej i modułu sprężystości wzdłużnej (rys. 7) [10, 14]. Niektóre włókna naturalne wykazują nawet większe wydłużenie przy zerwaniu niż włókna szklane i węglowe (tabela 4).



**Rys. 5. Zależność modułu Younga od kąta nachylenia fibryl celulozy w komórce włókna naturalnego [19]**

**Fig. 5. Dependence of elastic modulus on spiral angle of cellulose fibrils for a natural fibre cell [19]**



Rys. 6. Wartości modułu Younga i wytrzymałości na rozciąganie włókien naturalnych i szklanych [22–27]

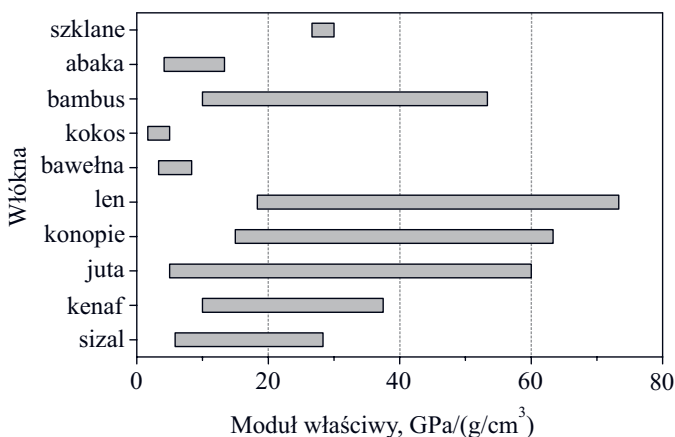
Fig. 6. Young modulus and tensile strength values of natural and glass fibres [22–27]

T a b e l a 3. Skład chemiczny włókien roślinnych [21]

T a b l e 3. Chemical composition of plant fibres [21]

	Juta	Abaka	Sizal
	zawartość, %		
Celuloza	39,4–78,0	56,0–80,0	47,0–80,0
Hemiceluloza	12,0–37,0	12,0–13,4	10,0–23,8
Lignina	8,0–26,0	6,0–14,0	6,0–14,0
Pektyna	0,2–3,3	0,2–1,0	0,8–10,0
Tłuszcze i woski	0,5–3,5	0,5	0,3–2,0
Substancje wodorozpuszczalne	1,1–1,8	1,1–1,8	1,2–1,6

Naturalne włókna wzmacniające – abaki i regenerowanej celulozy (tabela 1 i 5) – stosowane w materiałach kompozytowych dla przemysłu motoryzacyjnego, nie



Rys. 7. Zakresy wartości modułu właściwego włókien naturalnych i włókien szklanych [10]

Fig. 7. Ranges of specific modulus values for natural fibres and glass fibres [10]

dorównują co prawda włóknom szklanym pod względem wytrzymałości na rozciąganie, ale nie ustępują im, a wręcz przewyższają (zwłaszcza włókna celulozowe) w kategorii wydłużenia przy zerwaniu (rys. 6). Włókna abaki i, o zbliżonych właściwościach, włókna lnu i juty mają podobny jak włókno szklane potencjał absorpcji energii, a w odniesieniu do masy właściwej (włókno szklane – 2,6 g/cm<sup>3</sup>, włókna abaki, lnu, juty – 1,5 g/cm<sup>3</sup>) – nawet większy. Istotną cechą włókien naturalnych jest ponadto ich niewielka przewodność cieplna (0,29–0,32 W/m · K), gwarantująca że kompozyty z ich udziałem mogą stanowić dobrą barierę termiczną [18].

T a b e l a 4. Fizyczne i mechaniczne właściwości włókien naturalnych i włókien szklanych [14, 18]

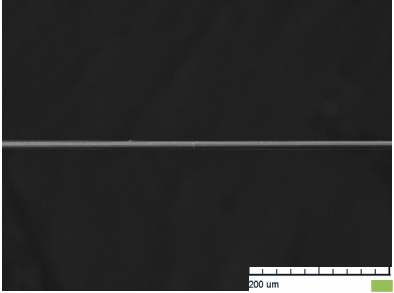
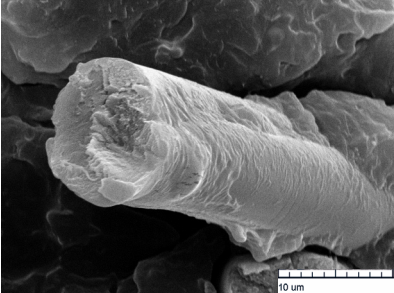
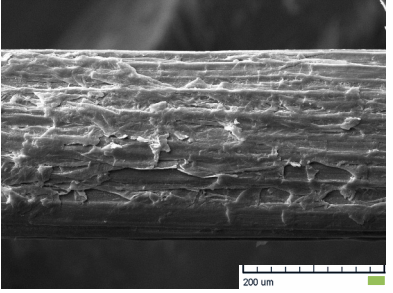
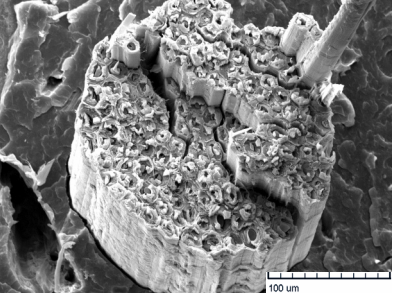
T a b l e 4. Physical and mechanical properties of natural fibres compared to glass fibre [14, 18]

Właściwości	Włókno szklane	Juta	Abaka	Sizal
Długość, mm	–	1,5–120	–	15–30
Średnica włókna elementarnego, μm	10–20	15–35	10–30	8–20
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	2400	400–800	980	600–700
Moduł Younga, GPa	73	10–30	–	38
Moduł właściwy, GPa/g/cm <sup>3</sup>	29	7–21	–	29
Wydłużenie przy zerwaniu, %	3	1,8	–	2–3
Chłonność wilgoci, %	–	12	5–10	11

Nie ulega wątpliwości, że zastąpienie w pewnych zastosowaniach włókien szklanych włóknami naturalnymi może przynieść szeroko rozumianą oszczędność energii. Już na etapie produkcji włókien szklanych nakłady ener-

T a b e l a 5. Charakterystyka włókien regenerowanej celulozy i abaki [28]

T a b l e 5. Characteristics of man-made cellulose and abaca fibres [28]

Włókna regenerowanej celulozy	Włókna abaki
<p>Duża odporność termiczna</p> <p>Dobra powtarzalna jakość</p> <p>Potwierdzona stabilność właściwości długoterminowych</p> <p>Gęstość: ok. 1,5 kg/m<sup>3</sup>, średnica włókien: ok. 12 μm, producent: Cordenka</p> <p>Zastosowanie jako kord do opon</p>	<p>Duża dostępność (ilości techniczne)</p> <p>Potwierdzona stabilność właściwości długoterminowych</p> <p>Gęstość: ok. 1,5 kg/m<sup>3</sup>, średnica włókien: 150–260 μm, producent: Rieter Automotive (Manila Cordage)</p> <p>Zastosowania techniczne (elementy pojazdów Mercedesa klasy A)</p>
 	 

getyczne są nieporównywalnie większe niż wydatkowane w procesie wytwarzania włókien naturalnych. Produkty kompozytowe z udziałem omawianych włókien, po spełnieniu podobnych funkcji użytkowych są poddawane utylizacji. Utylizacja energetyczna, czyli spalanie materiałów, w przypadku kompozytów wzmocnianych włóknami szklanymi jest problemem, który nie znalazł jeszcze zadowalającego rozwiązania w skali technicznej. Utylizacja wyrobów zawierających włókna szklane wymaga niewątpliwie znacznych nakładów energii, podczas gdy utylizacja kompozytów z udziałem włókien naturalnych umożliwia nawet jej odzyskiwanie, dzięki temu, że włókna te mają wartość opałową.

„Biopotencjał” jaki zyskuje kompozyt polimerowy wzmocniony włóknami naturalnymi może być powiększony w wyniku odpowiedniej modyfikacji osnowy polimerowej kompozytu za pomocą właściwie dobranego biokomponentu, a zmodyfikowany w taki sposób polimer zyskuje umowne miano biopolimeru. Przykładem może być przebadana termomechanicznie żywica epoksydowa, zmodyfikowana epoksydowanym olejem lnianym i wzmocniona włóknami juty lub regenerowanej celulozy [29, 30]. Biopolimerami są też, znane od dawna (ok. 50 lat), poliamidy otrzymywane drogą ekstrakcji z oleju rycynowego, natomiast biokompozyty poliamidowe wzmocnione włóknami celulozowymi w przemyśle motoryzacyjnym zastępują kompozyty z włóknami

szklanymi, dotychczas używane do produkcji części i elementów narażonych na uderzenia. W ostatnich latach intensywne prace badawczo-rozwojowe objęły też możliwość wykorzystania kompozytów całkowicie biodegradowalnych, takich jak polilaktydy (PLA) z włóknami naturalnymi [31], na bazie których może być stworzona nowa generacja biokompozytów do zastosowań technicznych.

#### MOŻLIWOŚCI DALSZEGO ROZWOJU BIOKOMPOZYTÓW DO ZASTOSOWAŃ W TECHNICIE

Zrównoważony rozwój gospodarki jest uwarunkowany postępowaniem w dziedzinie inżynierii materiałowej, koniecznością staje się też jak najszerze wykorzystywanie nowych odnawialnych i biodegradowalnych surowców, umożliwiające otrzymanie produktów, w jak największym stopniu odnawialnych, biodegradowalnych i przewidzianych do recyklingu.

Maleje obszar wykorzystania kompozytów polimerowych wzmocnianych włóknami naturalnymi, na podstawie polipropylenu (PP), polietylenu (PE) lub poli(chloru winylu) (PVC), natomiast perspektywy stosowania poliamidów (PA) i polilaktydów (PLA) wzmocnianych włóknami naturalnymi — zwłaszcza regenerowanej celulozy — stale rosną. Publikacje naukowe z zakresu biokompozytów PLA i PA [8, 32, 33] jak dotąd ograniczały

się na ogół do selektywnej charakterystyki jednego, wybranego biokompozytu i, bardzo ogólnie opisywały realne parametry przetwórstwa, a także właściwości mechaniczne kompozytów, przetwarzanych na maszynach produkcyjnych w warunkach laboratoryjnych. Niewiele jest doniesień literaturowych dotyczących stabilności termicznej włókien naturalnych, w tym też rozpatrywanej w zależności od ich składu chemicznego. Wiadomo, że dotychczas stosowane termoplasty wzmocnione włóknami naturalnymi, mogą być przetwarzane tylko w temp. poniżej 200 °C, od tej temperatury bowiem następuje dość szybka destrukcja włókien, pogorszenie ich właściwości mechanicznych oraz emisja gazów o przykrym zapachu.

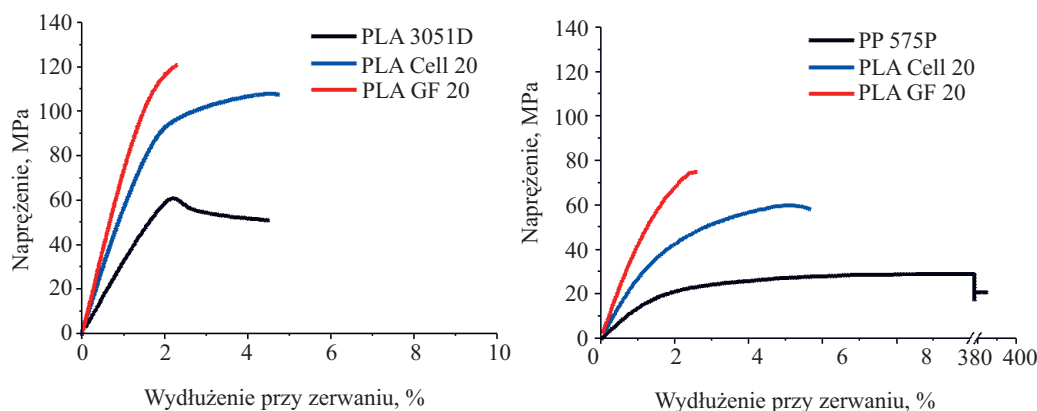
Stosując jednak odpowiednio zmodyfikowane głowice wytłaczarki można skrócić czas przesycania rowingu z włókien celulozowych, tak aby nie następowała ich destrukcja, co umożliwi przetwarzanie różnych poliamidów w temperaturze z zakresu do 240 °C.

### Biokompozyty PLA

Spośród biodegradowalnych polimerów najbardziej znany i szeroko badany jest obecnie PLA, pomimo niewysokiej temperatury zeszklenia i niedużej udarności. Często stosowany jest biopolimer ogólnego przeznaczenia – PLA 3051D, produkowany przez amerykańską firmę Nature Works LLC. Jego podstawowe właściwości użytkowe zestawiono w tabeli 6.

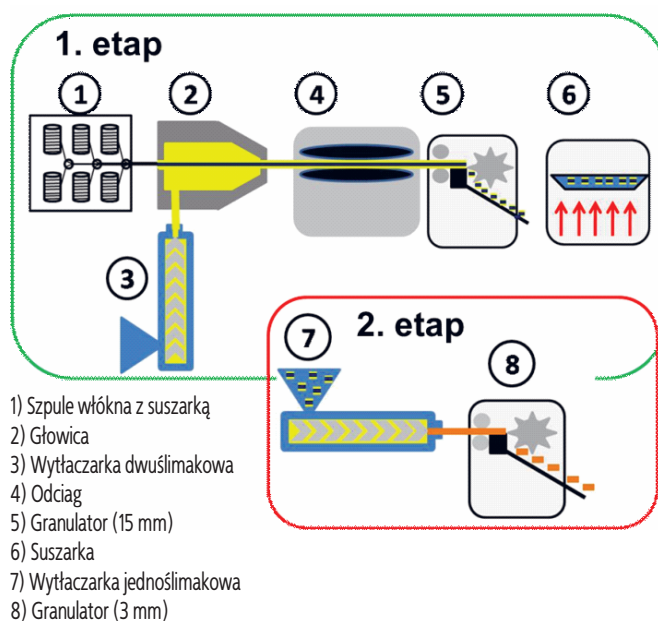
**Tabela 6.** Podstawowe właściwości użytkowe PLA 3051D [34]  
**Table 6.** Basic application properties of PLA 3051D [34]

Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR), g/10 min	13
Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	1,25
Udział D-laktydu, %	3,7–4,6
Udział resztkowego monomeru, %	0,30 (maks.)
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	48
Moduł na zginanie, MPa	3800



**Rys. 9.** Charakterystyki wytrzymałościowe kompozytów PLA i PP, wzmocnionych włóknami regenerowanej celulozy (Cell) lub szklanymi (GF) [28]

**Fig. 9.** Tension characteristics of PLA and PP composites reinforced with man-made cellulose fibres (Cell) or glass fibres (GF) [28]



**Rys. 8.** Dwuetapowy proces formowania wtryskowego granulatu kompozytu wzmocnionego włóknem naturalnym [8]

**Fig. 8.** Manufacturing of composite granulate reinforced with natural fibres in two-stage injection moulding process [8]

Rys. 8 przedstawia schemat wytwarzania granulatu biokompozytów na bazie ww. PLA, w dwuetapowym procesie formowania wtryskowego [8]. Na I etapie z szeregu pasm rowingu, doprowadzanych do specjalnej głowicy wytłaczarki, formowano rodzaj kabla, który cięto następnie na granulaty. Na drugim etapie następowała homogenizacja włókien w polimerowej matrycy PLA. Kontynuując badania opracowano unikatową głowicę wytłaczarki [35], umożliwiającą całkowite przesycenie rowingu matrycą polimerową, co pozwoliło z kolei na wytworzenie na jednym etapie jednorodnego granulatu o lepszych właściwościach wytrzymałościowych. Każdy etap wytwarzania biokompozytu zakończano osuszeniem w temp. 110 °C przez 16 h, aby wilgotność materiału wynosiła mniej niż 0,1 %.

Wzmocnienie biopolimeru PLA włóknami regenerowanej celulozy wyraźnie poprawia właściwości termomechaniczne i zwiększa odporność na kruche pękanie biokompozytu. Wpływ różnych włókien na właściwości biokompozytów PLA i, dla porównania, biokompozytów PP przedstawiono na rys. 9 Wyraźnie lepsze wydłużenie przy zerwaniu wykazują kompozyty z udziałem włókien celulozowych niż włókien szklanych [36–38].

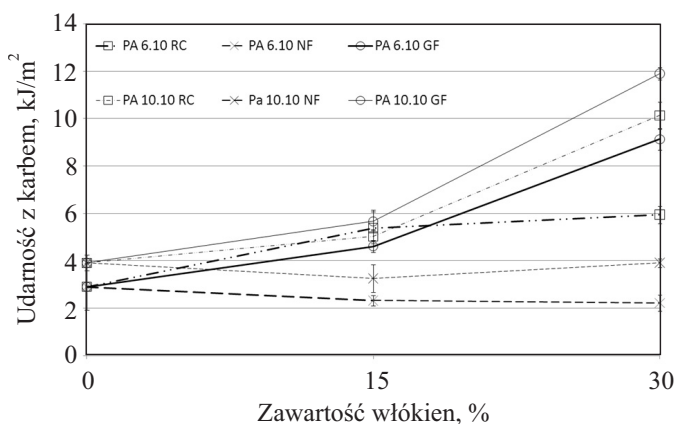
Szersze zastosowanie w technice biokompozytów PLA jest jednak uzależnione od możliwości uzyskania materiałów o lepszych właściwości użytkowych niż wykazują np. biokompozyty PP/włókno naturalne. Korzystne jest, że przetwórstwo biokompozytów PLA może być realizowane za pomocą maszyn typu przemysłowego, analogicznych do maszyn używanych w przetwórstwie biokompozytów PP.

PLA wykazuje podatność na biodegradację. Poddaje się jej produkty po okresie użytkowania, najpierw na drodze hydrolizy, w wyniku której redukuje się ciężar cząsteczkowy materiału, następnie — oddziaływania enzymów i mikroorganizmów [39]. Produkty wykonane z biopolimeru PLA można też degradować, przechowując je przez 11 miesięcy w kompostie [40]. Kinetyka procesu degradacji materiału biopolimerowego zależy od wielu czynników, takich jak: ciężar cząsteczkowy, stopień krystaliczności, charakter i porowatość struktury, a także rozmiar i kształt produktu oraz temperatura i wartość pH otoczenia, a także obecność enzymów [41].

## Biokompozyty PA

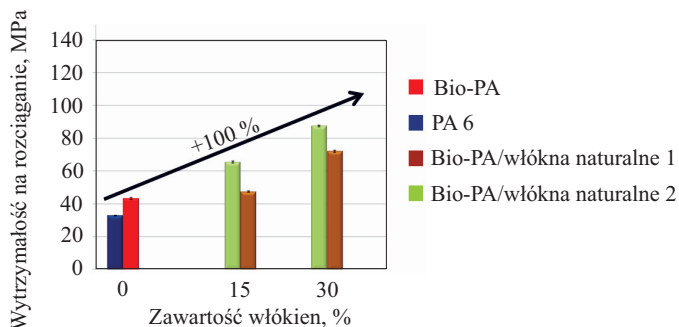
Biokompozyty PA, podobnie jak biokompozyty PLA, wytwarzano w postaci granulatów, w dwuetapowym procesie technologicznym (rys. 8).

Badania porównawcze dwóch różnych poliamidów z 65- lub 100-proc. udziałem surowców naturalnych (dzie-



Rys. 10. Udarność z karcem próbek kompozytów PA 6.10 i PA 10.10 wzmocnionych włóknami regenerowanej celulozy (RC), naturalnymi (NF) i szklanymi (GF) [8]

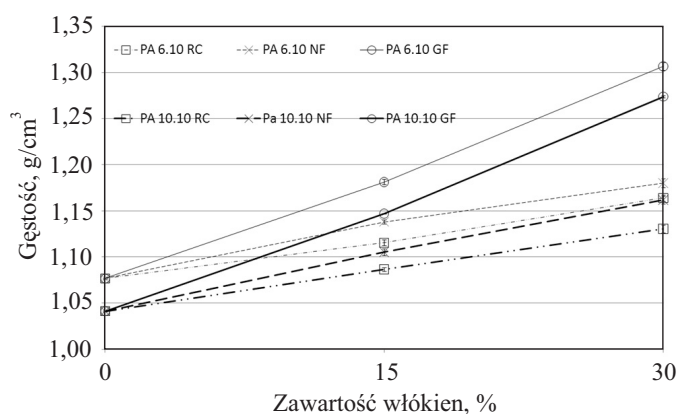
Fig. 10. Notched impact strength of PA 6.10 and PA 10.10 composites reinforced with man-made cellulose fibres (RC), natural fibres (NF) and glass fibres (GF) [8]



Rys. 11. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PA w zależności od udziału włókien naturalnych [28]

Fig. 11. Tensile strength of PA composites vs. natural fibre content [28]

ki użyciu oleju rycynowego) — poliamidu 6.10 (Vestamid Terra HS) i poliamidu 10.10 (Vestamid Terra DS) z firmy Evonik, wzmocnionych włóknami szklanymi (o gęstości ok. 2,6 g/cm<sup>3</sup>) lub naturalnymi włóknami, abaki bądź regenerowanej celulozy (typu 700 Super 3 z firmy Cordemka o gęstości ok. 1,5 g/cm<sup>3</sup>), w ilości 15 i 30 % mas. wskazują, że takie biokompozyty, zwłaszcza wzmocnione włóknami regenerowanej celulozy, wyróżniają się wysoką odpornością na uderzenie (rys. 10) [8]; prowadzone są już próby zastosowania ich jako materiału na części i elementy samochodowe. Efektywność wzmocnienia biopolimeru PA, uzyskaną dzięki udziałowi włókien naturalnych, ilustruje rys. 11, wskazujący na możliwość ponad dwukrotnego zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie kompozytu z zawartością 30 % mas. włókien naturalnych. Dodatek włókien regenerowanej celulozy do polimerowej osnowy, np. PP lub PLA również korzystnie wpływa na udurowienie kompozytów [21]. W przypadku poliamidu PA 10.10 wzmocnionego udziałem 30 % włókien celulozowych, odporność na uderzenie wzrasta blis-



Rys. 12. Gęstość kompozytów PA 6.10 i PA 10.10 wzmocnionych włóknami regenerowanej celulozy (RC), naturalnymi (NF) i szklanymi (GF) [8]

Fig. 12. Density of PA 6.10 and PA 10.10 composites reinforced with man-made cellulose fibres (RC), natural fibres (NF) and glass fibres (GF) [8]



ko 2,5-krotnie, do ponad  $10 \text{ kJ/m}^2$  – wartości osiągniętej z zastosowaniem takiej samej ilości włókien szklanych; w przypadku poliamidu PA 6.10 z udziałem 15 % włókien celulozowych także uzyskano istotne zwiększenie odporności na uderzenie kompozytu (rys. 10).

Właściwości mechaniczne biokompozytów PA z udziałem 15 i 30 % mas. włókien naturalnych, celulozowych lub szklanych (por. rys. 10.) można także odnieść do ich gęstości (rys. 12), mieszczącej się w granicach  $1,0\text{--}1,3 \text{ g/cm}^3$ , i stwierdzić korzyść wynikającą z zastosowania włókien lżejszych niż włókna szklane. Różnica gęstości kompozytów z udziałem różnego rodzaju włókien rośnie wraz ze wzrostem zawartości tych włókien, sięgając 12 % w przypadku poliamidu PA 6.10 z udziałem 30 % włókien celulozowych (rys. 12) [8]. Istotnym czynnikiem decydującym o właściwościach mechanicznych biokompozytu jest udział objętościowy włókien, tym bardziej, że gęstości poszczególnych rodzajów włókien znacznie się od siebie różnią (tabela 7).

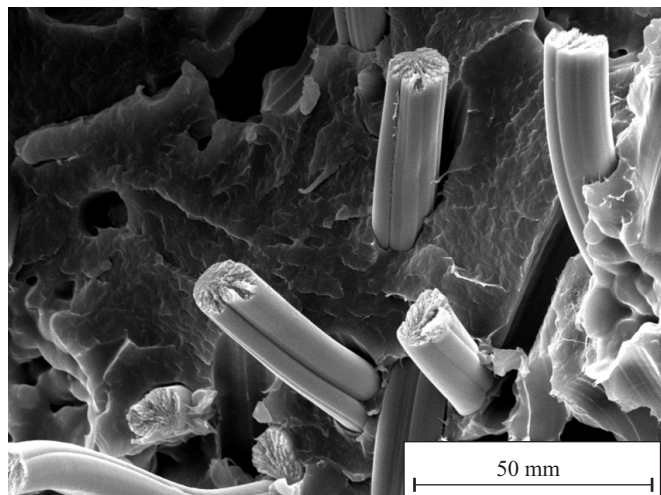
**T a b e l a 7.** Udziały masowe i objętościowe włókien szklanych i naturalnych w kompozytach z PA 6.10 [8]

**T a b l e 7.** Glass and natural fibres weight and volume contents in PA 6.10 composite [8]

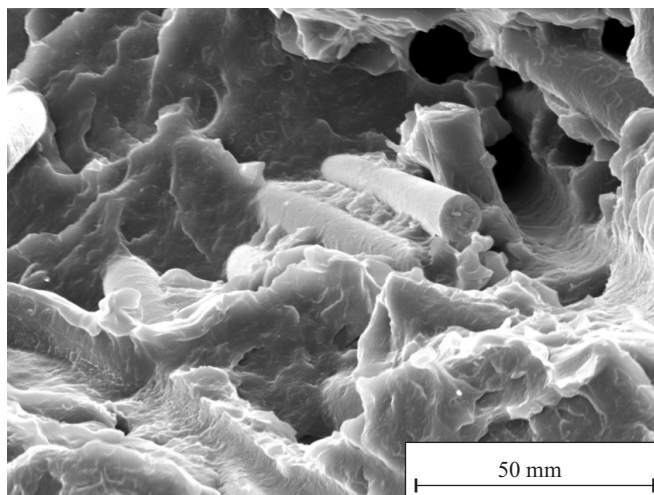
Udział masowy włókien, %	Udział objętościowy, %	
	włókien szklanych	włókien naturalnych
15	7,06	11,62
30	15,58	24,20

Na podstawie rys. 13, obrazującego wpływ zawartości włókien na znormalizowaną gęstość, a więc i ciężar kompozytów PP, PA i PLA, można stwierdzić, że biokompozyty z włóknem naturalnym są o 20–30 % lżejsze niż ich odpowiedniki, wzmocnione włóknem szklanym [28].

a)

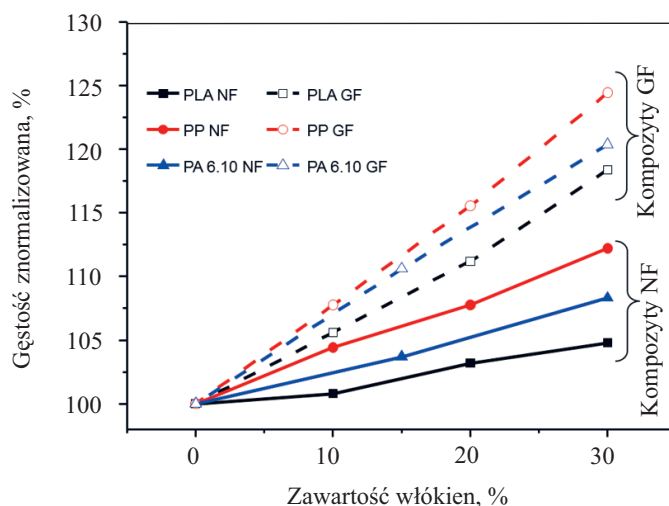


b)



**Rys. 14.** Widoki przełamów biokompozytu PA 6.10 z udziałem 30 % mas. włókien: a) regenerowanej celulozy, b) szklanych [8]

**Fig. 14.** Views of fracture for PA 6.10 composite reinforced with 30 wt %: a) man-made cellulose fibres, b) glass fibres [8]



**Rys. 13.** Wpływ zawartości włókien na znormalizowaną gęstość kompozytów PLA, PP i PA wzmocnionych włóknami naturalnymi (NF) i szklanymi (GF) [28]

**Fig. 13.** Influence of fibre content on normalized density for PLA, PP and PA composites reinforced with natural fibres (NF) and glass fibres (GF) [28]

W konkretnych zastosowaniach biokompozytów, zwłaszcza w przemyśle samochodowym, oprócz lekkości liczy się ich odporność na uderzenie i zdolność do pochłaniania energii. Użycie w charakterze wzmocnienia włókien z regenerowanej celulozy o średnicy kilkunastu mikrometrów, umożliwi istotne zwiększenie odporności na uderzenie kompozytów na podstawie PP, PLA, PA.

Tak dużą absorpcję energii podczas pękania kompozytów z udziałem włókien celulozowych można wyjaśnić tym, że w przeciwieństwie do kruchego pękania włókien szklanych, włókna regenerowanej celulozy przed zerwaniem ulegają w znacznym stopniu wyciąganiu z matrycy polimerowej (rys. 14). Procesowi temu towa-

rzyszy występowanie znacznych sił tarcia na granicy włókno celulozowe—matryca polimerowa, będące następstwem bardzo dużej sumarycznej powierzchni tarcia, wynikającej z niedużej średnicy włókien. Wykazano, że optymalizując siły adhezyjne na granicy włókno organiczne (także syntetyczne)/matryca polimerowa (niezbyt silne związanie włókna z matrycą polimerową), można uzyskać podobne efekty. Zastosowanie natomiast naturalnych włókien roślinnych, na ogół nie pozwala na uzyskanie podobnych efektów absorpcji energii przez kompozyt. Wykorzystywane włókna naturalne nigdy nie ulegają rozwłóknieniu do pojedynczych włókien. Zazwyczaj jest to wiązka włókien, często o średnicy kilkudziesięciu lub nawet kilkuset mikrometrów. Mechanika pęknięcia takiego typu kompozytów jest odmienna, co skutkuje znacznie mniejszą ich udarnością niż w przypadku kompozytów z udziałem włókien z regenerowanej celulozy.

#### PODSUMOWANIE

Nadal wyraźnie rośnie zainteresowanie możliwością wykorzystania włókien naturalnych w charakterze wzmocnienia w kompozytach polimerowych. Biokompozyty z udziałem włókien naturalnych mogą być przetwarzane odpowiednio dostosowanymi metodami klasycznymi. Szeroka gama możliwości różnych modyfikacji właściwości termomechanicznych takich kompozytów, czyni je atrakcyjnymi materiałami dla producentów w wielu gałęziach przemysłu. Dodatkowymi atutami są korzystne koszty wytwarzania, proekologiczne źródło surowców, a także — w odróżnieniu do kompozytów z udziałem włókien szklanych lub węglowych — możliwość utylizacji energetycznej. Tym samym, biokompozyty są predestynowane do szerszego ich stosowania, zwłaszcza w krajach Unii Europejskiej, gdzie nacisk na ochronę środowiska, określony przepisami prawa, jak również oczekiwania społeczeństwa wciąż rosną.

Problemy związane z wytwarzaniem i wykorzystaniem biokompozytów nadal są rozwiązywane. Umiejętne wykorzystanie surowców ze źródeł naturalnych pozwoli na uzyskanie kompozytów o powtarzalnych właściwościach, do zastosowań technicznych (np. kompozyty z udziałem włókien abaki użyte w przemyśle samochodowym). Optymalizacja procesów przetwórczych i dodatek właściwych komponentów umożliwi też wykorzystanie wyrobów biokompozytowych w różnych gałęziach gospodarki. Nowe perspektywy zastosowań kompozytów z udziałem włókien naturalnych pojawiają się dzięki stale zwiększanej trwałości, stabilności wymiarowej, odporności na wilgoć i ognioodporności wytwarzanych materiałów.

#### LITERATURA

[1] „Dynamic Plastics — Vom Bakelite zum High Plast” w „Katalog zur Ausstellung im Landesmuseum Volk und Wirtschaft” (red. Erdmann G.), Dr. Neufang KG, Gelsenkir-

chen, Düsseldorf 2.11—8.12.1989, Herausgegeben vom Kunststoff-Museums-Verein e.V.

- [2] Jaszkievicz A.: „Werkstoffliche Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen für Technische Anwendungen TTN-Jahrestagung, Workshop 2: Biomaterialien”, Universität Kassel, Kassel 7 września 2009.
- [3] Mishra S.P.: „A Text Book of Fibre Science and Technology”, New Age International Publishers, 2000.
- [4] Austin W.C.: „Synthetic fibers and textiles”, Bulletin 800, Topeka 1942.
- [5] <http://www.owenscorning.com/>
- [6] Lampy żarowe, <http://www.lighting.pl/>
- [7] Bledzki A.K., Faruk O., Jaszkievicz A.: *Composites* **2010**, 10 (3), 282.
- [8] Feldmann M.W.: „Biobasierte Polyamide mit Cellulosefasern Verfahren — Struktur — Eigenschaften”, Dissertation, UniKassel 2012.
- [9] Feldmann M., Borchard S., Jaszkievicz A., Bledzki A.K., Heim H.P.: „Bio-based PA-Composites with Natural Fiber — Engineering Materials of the Future with Lightweight Potential”, 19th Processing and Fabrication of Advanced Materials, 14—17 stycznia 2011, Auckland/NZL, Vol. 2, str. 979—988.
- [10] Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.P., Sain M.: *Macromol. Mater. Eng.*, Article first published online: 19 JUN 2013, <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201300008>
- [11] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/53/WE z dn. 18.09.2000 r. w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji, Dziennik Urzędowy UE, nr L 269 z dn. 21.10.2000 r.
- [12] Bledzki A.K., Gorący K., Urbaniak M.: *Polimery* **2012**, 57, 620.
- [13] Satyanarayana K.G., Arizaga G.G.C., Wypych F.: *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 982, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002>
- [14] Dittenber D.B., GangaRao H.V.S.: *Composites, Part A* **2012**, 43, 1419, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.019>
- [15] „OK biobased” certification, <http://www.okcompost.be/>
- [16] „DIN CERTCO” certification, <http://www.dincertco.de/>
- [17] „USDA-Certified Biobased Products”, [http://www.biopreferred.gov/Biobased\\_Products.aspx/](http://www.biopreferred.gov/Biobased_Products.aspx/)
- [18] Kozłowski R., Władyka-Przybylak A., Kicińska-Jakubowska A.: 7th Global WPC and Natural Fibre Composites Congress and Exhibition, A14, Kassel, Germany 18—19 czerwca 2008.
- [19] Gassan J., Chate A., Bledzki A.K.: *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 3715, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1017969615925>
- [20] Lewin M., Goldstein I.S.: „Wood structure and composition”, Marcel Dekker 1991.
- [21] Ganster J., Fink H.P., Pinnow M.: *Composites: Part A* **2006**, 37, 1796, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.09.005>
- [22] Saechtling H.: „International Plastics Handbook”, Hanser, Munich 1995.
- [23] Elsner P., Hirth Th.: „Polymer Engineering: Technologien und Praxis”, Springer 2008.

- [24] Bisanda E.T.N., Ansell M.P.: *J. Mater. Sci.* **1992**, 27 (6), 1690, <http://dx.doi.org/10.1007/BF00542934>
- [25] Shan A.N., Lakkard S.C.: *Fibre Sci. Technol.* **1981**, 15 (1), 41, [http://dx.doi.org/10.1016/0015-0568\(81\)90030-0](http://dx.doi.org/10.1016/0015-0568(81)90030-0)
- [26] Sridhar M.K., Basavarajappa G.: *Text. Res. J.* **1982**, 7 (9), 87.
- [27] Roe P.J., Ansell M.P.: *Mater. J. Sci.* **1985**, 20 (11), 4015, <http://dx.doi.org/10.1007/BF00552393>
- [28] Bledzki A.K., Jaszkiwicz A., Feldmann M.: „Naturfaser-verstärkte Biocomposite: PLA, PHBV und PA 6.10 im Vergleich — Eine Basis für breite technische Anwendungen“, Fachkongress Biobasierte Kunststoffe, Berlin 15–16 czerwca 2010.
- [29] Bledzki A.K., Urbaniak M., Böttcher A., Berger Ch., Pilawka R.: *Key Eng. Mater.* **2013**, 559, 1.
- [30] Berger C., Bledzki A.K., Heim H.P., Böttcher A.: „Epoxy-Composites made from Renewable Resources“, 26.05.2011, Sampe 2011 Long Beach, CA, USA.
- [31] Jaszkiwicz A.: „Gegenüberstellung von biobasierten Polylactid- und Polypropylen-Compositen — Funktionsadditive, Cellulose- und Glasfasern“, Prozessführung, Dissertation, UniKassel 2011.
- [32] Jacobson R., Coulfield D. et al.: „Low Temperature Processing of Ultra-Pure Cellulose Fibres into Nylon 6 and Other Thermoplastics“, The Sixth International Conference on Woodfibre-Plastic Composites, 15–16 maja 2001, Madison, Wisconsin/USA.
- [33] Bledzki A.K., Jaszkiwicz A., Urbaniak M., Stankowska-Walczak D.: *Fibr. Text. East. Eur.* **2012**, 96, 15.
- [34] Nature Works LLC, [www.natureworksllc.com](http://www.natureworksllc.com)
- [35] *Pat. DE 10 2011 010 330 A1* (2011), *US 0 199 998A* (2012).
- [36] Jaszkiwicz A., Bledzki A.K., Franciszczak P.: *Polimery* **2013**, 58, 435.
- [37] Jaszkiwicz A., Bledzki A.K., Meljon A.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 130, 3175, <http://dx.doi.org/10.1002/app.39562>
- [38] Jaszkiwicz A., Bledzki A.K., Duda A., Galeski A., Franciszczak P.: *Macromol. Mater. Eng.*, Article first published online: 14 AUG 2013, <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201300115>
- [39] Pantani R., Sorrentino A.: *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, 98, 1089, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.005>
- [40] Chuensangjun C., Pechyen C., Sirisansaneeyakul S.: *Energy Procedia* **2013**, 34, 73, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.735>
- [41] Mikołajczyk T., Król P., Boguń M., Krucińska I., Szparaga G., Rabiej S.: *Fibr. Text. East. Eur.* **2013**, 21, 3 (99), 36.

Zakład Przetwórstwa Polimerów Instytutu Technologii Mechanicznych Politechniki Częstochowskiej  
oraz Towarzystwo Przetwórców Tworzyw Polimerowych SIMP

zapraszają do udziału w

II Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej

## POLIMERY – NAUKA – PRZEMYSŁ 2014

Częstochowa, Stok k. Bełchatowa, 22–24 września 2014 r.

**Przewodnicząca Komitetu Naukowego:** prof. dr hab. inż. Elżbieta Bociąga

**Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego:** dr hab. inż. Dariusz Kwiatkowski, prof. PCz

Tematyka Konferencji obejmuje:

- Tworzywa polimerowe, napełniacze, środki pomocnicze, zastosowanie,
- Przetwórstwo tworzyw polimerowych,
- Maszyny, narzędzia, oprzyrządowanie technologiczne do przetwórstwa,
- Problematyka zapewnienia jakości w przetwórstwie,
- Metody badań i oceny cech jakościowych i użytkowych wytworów z tworzyw.

Zapraszamy do udziału w konferencji pracowników naukowych uczelni i placówek badawczych oraz przedstawicieli przemysłu.

**Zgłoszenia** uczestnictwa w konferencji oraz teksty wystąpień prosimy przysyłać na adres [ipp@ipp.pcz.pl](mailto:ipp@ipp.pcz.pl) lub poprzez stronę internetową do **1 czerwca 2014 r.**

Nadesłane prace, po zrecenzowaniu, zostaną wydrukowane w czasopiśmie „Przetwórstwo Tworzyw”. Wytyczne przygotowania publikacji są dostępne na stronie internetowej konferencji.

Prace wybrane przez Komitet Naukowy zostaną opublikowane w czasopiśmie „Polimery”.

**Opłata konferencyjna** do 30 czerwca 2014 r.: 1150 zł netto — uczelnie i jednostki badawcze; 1400 zł netto — firmy. Opłata po terminie — odpowiednio, 1250 zł i 1500 zł.

W przypadku zgłoszenia z firm większej liczby uczestników — każda kolejna osoba 15 % rabatu.

Opłata konferencyjna obejmuje: nocleg w pokoju 2-osobowym, materiały konferencyjne, wyżywienie oraz udział w imprezach towarzyszących, parking. Dopłata do pokoju jednoosobowego — 200 zł/os. (dotyczy całego pobytu).

Prosimy o wniesienie opłaty konferencyjnej na konto: Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Mechaników Polskich SIMP PKO BP SA Oddział nr 2 w Częstochowie, Nr rachunku 63 1020 1664 0000 3202 0136 1492

**Koszt promocji firmy** w formie wkładki reklamowej formatu A4 w materiałach konferencyjnych 850 zł netto (w kolorze) lub stoiska promocyjnego na sali konferencyjnej 1800 zł netto.

**Informacje:** Sekretariat: mgr Olga Motyka, tel.: 34 325 05 09

<http://ipp.pcz.pl/psi>