

KAMILA SAŁASIŃSKA<sup>\*)</sup>, ANNA OSICA, JOANNA RYSZKOWSKA

Politechnika Warszawska

Wydział Inżynierii Materiałowej

ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

## Zastosowanie liści drzew jako wzmocnienia w kompozytach na osnowie recyklatu PE-HD

**Streszczenie** — Wytworzono kompozyty na osnowie polietylenu dużej gęstości pozyskanego z selektywnej zbiórki odpadów opakowaniowych, napełnionej różną zawartością zmielonej do postaci mączki mieszanki liści drzew lipy, orzecha, klonu i wiśni. Otrzymane kompozyty NFC poddano analizie, określono ich cechy fizyczne, mechaniczne, palne oraz odporność na działanie czynników środowiskowych. Badane materiały kompozytowe charakteryzują się małą gęstością, niewielką zawartością wody oraz małą zdolnością do absorbowania wilgoci. Wprowadzenie do osnowy PE-HD mączki liści poprawia jej twardość i sztywność, a ilość napełniacza do 40 % obj. powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie kompozytów. Właściwości cieplne pozwalają na ich bezpieczne użytkowanie w temperaturze otoczenia zarówno wewnątrz, jak i na zewnątrz budynku.

**Słowa kluczowe:** kompozyty polimer-włókno naturalne, odpady opakowaniowe, mączka liści.

### THE USE OF TREE LEAVES AS REINFORCEMENT IN COMPOSITES WITH RECYCLED PE-HD MATRIX

**Summary** — The composites based on high density polyethylene gained from selective collection of packaging waste, filled with various amounts of milled leaf flour of different trees (lime-tree, nut-tree, maple and sour cherry), were produced. The obtained natural fibre composites (NFC) were analyzed for their physical, mechanical and flammability properties as well as the resistance to environmental factors. They are characterized by a low density (Fig. 3), relatively small water content (Fig. 4) and low moisture absorptivity (Fig. 10). The introduction of leaf flour into the PE-HD matrix increases the hardness (Fig. 6) and stiffness (Fig. 7) as well as it improves the tensile strength up to 40 vol. % filler content (Fig. 8). The thermal properties of the composites allow for their safe use in ambient temperatures both inside and outside buildings (Fig. 11).

**Keywords:** polymer-natural fibre composite, packaging waste, leaf flour.

### KOMPOZYTY POLIMER-NAPEŁNIACZ NATURALNY

Połączenie tworzyw polimerowych z materiałami naturalnymi po raz pierwszy wykorzystano ponad 100 lat temu do budowy zbiorników na paliwo i siedzeń ówczesnych samolotów. Obecnie fizyczna modyfikacja polimerów włóknami naturalnymi budzi rosnące zainteresowanie producentów w branżach, takich jak: budowlana, samochodowa, lotnicza, elektromaszynowa oraz użytkowa. Dzięki korzystnym cechom fizycznym i mechanicznym, tj.: małej gęstości, znacznej sztywności a także zadowalającej wytrzymałości, materiały naturalne mogą być dodawane do kompozytów nie tylko jako napełniacz wpływający korzystnie na cenę, ale przede wszystkim mogą pełnić rolę wzmocnienia. Zestawienie pożądaných właściwości z dostępnością i przystępną ceną sprawia, iż

kompozyty polimer-włókno naturalne (NFC) mogą z powodzeniem konkurować z tradycyjnymi materiałami oraz innymi kompozytami. Interesujące właściwości, w połączeniu z aspektami zdrowotnymi i środowiskowymi związanymi z zastosowaniem NFC, stanowią mocne argumenty przemawiające za tym by wprowadzać je w miejsce powszechnie używanych dotychczas włókien syntetycznych. Szacuje się, iż w niedalekiej przyszłości materiały napełniane włóknami naturalnymi zastąpią od 20 do 30 % obecnych na rynku kompozytów polimer-włókno szklane [1–7].

Włókna wykorzystywane jako napełniacz kompozytów NFC (*Natural Fiber Composites*) mogą być uzyskiwane z łądy, liści, owoców lub wszystkich trzech elementów, a także z części zdrewniałych, nasion i łupin owoców. Wśród roślin, z których są otrzymywane wymienić należy: bawełnę, jutę, agawę sisalową, ketmię konopio-watą (kenaf), bambus, bananowiec, ryż, cukrowiec lekar-

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: ksalasinska@meil.pw.edu.pl

ski (trzcina cukrowa), palmę kokosową, ananas i szczybel biały (ramia) [8, 9]. Europejscy naukowcy w charakterze napełniaczy termoplastów wykorzystują również drobno zmielony owies lub słomę [10, 11]. Dzięki temu, że stosowane surowce roślinne występują powszechnie w danym regionie świata, nie podlegają one wahaniom cen, będących następstwem zmian politycznych, bądź gospodarczych, jak ma to miejsce w przypadku drewna.

Biorąc pod uwagę dwa podstawowe kryteria doboru napełniacza — dostępność oraz cenę — zasadne wydaje się wykorzystanie biomasy, bezużytecznej w postaci opadłych liści. Zgodnie z wiedzą autorów, użycie jako napełniacza NFC drobno zmielonych liści drzew, takich

Wśród potencjalnych odbiorców otrzymanych kompozytów należy wymienić przemysł budowlany i branżę meblarską.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

— Biała folia opakowaniowa, przezroczysta, wykonana z polietylenu dużej gęstości firmy MARINK, stanowiąca substytut odpadowych materiałów opakowaniowych.

— Opadłe liście lipy (*Tilia species*), orzecha (*Juglans species*), klonu (*Acer species*) i wiśni (*Cerasus Miller species*),

**T a b e l a 1.** Charakterystyka stosowanych napełniaczy

**T a b l e 1.** Characteristics of the fillers

Rodzaj/oznaczenie	Gęstość nasypowa, g/cm <sup>3</sup>	Frakcja, %				
		>430 μm	>300 μm	>200 μm	>160 μm	<160 μm
Liście lipy/LL	0,3934	24	14	21	18	23
Liście orzecha/LO	0,5004	15	10	21	15	40
Liście klonu/LK	0,3281	23	12	18	13	34
Liście wiśni/LW	0,4523	7	8	12	22	52

jak: lipa, orzech, wiśnia lub klon, nie zostało dotychczas zaprezentowane w literaturze. Nieliczne zagraniczne publikacje podają przykłady kompozytów napełnianych włóknami pozyskanymi z liści ananasa i brzoskwini [8, 12] lub mączką liści jednego z gatunków trawy [13].

Liście zrzucone każdego roku przez drzewa występujące na terenach zielonych stanowią istotny problem w aglomeracjach miejskich i są źródłem dodatkowych kosztów ponoszonych przez samorządy w związku z ich zbiórką, wywozem i utylizacją. Na przykład, co roku z terenu Krakowa wywozi się 900 ton liści [14], ze Szczecina zaś, gdzie powierzchnia terenów zielonych wynosi ok. 1 500 ha, aż 10 272 ton [15]. Kwota naliczana z tytułu ww. usług jest trudna do oszacowania, w przypadku dużych aglomeracji miejskich osiąga poziom kilkuset tysięcy złotych rocznie [14]. Preferowanym sposobem utylizowania tego typu odpadów jest ich kompostowanie lub, niestety, w razie braku kompostowni w pobliżu miasta, wywożenie na składowiska.

Niniejsza praca ma na celu ocenę możliwości fizycznej modyfikacji polimerów w wyniku napełnienia mączką z liści drzew, pozwalającą na uzyskanie materiału o korzystnych cechach użytkowych. Osnowę kompozytów stanowił polietylen pozyskiwany na drodze selektywnej zbiórki odpadów opakowaniowych, napełnieniem zaś były liście zmielone do postaci mączki. Dodatkowym zagadnieniem był dobór składu mieszanek, mający na celu wytworzenie kompozytu o założonych właściwościach fizyko-mechanicznych oraz palnych, do aplikacji budowlanych wewnątrz oraz na zewnątrz budynków.

zebrane w okresie jesiennym z terenu parków, ogrodów oraz prywatnych działek. Przygotowanie napełniacza obejmowało proces suszenia za pomocą suszarek laboratoryjnych w temp.  $50 \pm 3$  °C w ciągu 2–4 dni oraz proces mielenia przy użyciu młynka KSW3306 firmy CLATRONIC. Charakterystykę napełniaczy przedstawia tabela 1.

### Przygotowanie próbek do badań

Sporządzono kompozyty polietylenu dużej gęstości zawierające 20 %, 40 % lub 60 % obj. mieszanek z przeważającą ilością liści lipy bądź orzecha oraz kompozyty z udziałem 40 % obj. mieszanek z przewagą liści klonu lub wiśni. Określenie stosunku objętościowego komponentów, przeliczonego następnie na udział masowy, było warunkowane ograniczeniami związanymi z objętością komory mieszalnika. Udział masowy składników kompozytów obliczono na podstawie gęstości nasypowych napełniaczy i gęstości polietylenu. Składy otrzymanych kompozytów zestawiono w tabeli 2.

Proces przygotowania próbki przebiegał dwuetapowo, z uwzględnieniem mieszania i formowania materiałów. Składniki kompozytów wprowadzano do mieszarki Farrel Bridge firmy David Bridge and Co. Uzyskane mieszanki walcowano na walcu typu LWII firmy Veb Erste Maschinenfabrik, w temp. 120 °C, w celu ich ujednorodnienia. Otrzymany produkt (rys. 1) rozdrabniano za pomocą młyna przemysłowego, a powstałe granulaty użyto następnie w procesie wtryskiwania. Do wytworzenia próbek wiósełkowych typu 1A o długości 150 mm, gru-



Rys. 1. Zdjęcia mieszanek po procesie walcowania: a) LL 21, b) LW 23 i c) LK 18  
 Fig. 1. Pictures of the blends after the rolling process: a) LL 21, b) LW 23 and c) LK 18



Rys. 2. Próbkę wykonana z kompozytu LL 21  
 Fig. 2. A sample made of composite LL 21

bości 4 mm i szerokości 10 mm (rys. 2), zgodnie z normą EN ISO 527-2, zastosowano formę dwugniazdową zamontowaną we wtryskarce BOY 22A firmy DR BOY. Wartości temperatury stref cylindra (od dyszy) mieściły się w przedziale 185–155 °C, ciśnienie wtryskiwania wynosiło 800–1050 ( $10^5$  Pa), ciśnienie docisku 600–800 ( $10^5$  Pa), temperatura cieczy chłodzącej 30–60 °C.

T a b e l a 2. Składy wytworzonych kompozytów  
 T a b l e 2. Compositions of the prepared composites

Oznaczenie próbki	Rodzaj napełniacza	Zawartość napełniacza	
		% obj.	% mas.
PE	—	—	—
LL 9	liście lipy	20	9
LL 21	liście lipy	40	21
LL 37	liście lipy	60	37
LO 11	liście orzecha	20	11
LO 25	liście orzecha	40	25
LO 43	liście orzecha	60	43
LK 18	liście klonu	40	18
LW 23	liście wiśni	40	23

## Metodyka badań

Wytworzone materiały poddano badaniom pozwalającym na określenie ich cech fizycznych, mechanicznych, palnych oraz odporności na działanie czynników środowiskowych. Aktualnie nie istnieje metodyka dotycząca kompozytów wykonanych z termoplastów i biomasy,

dlatego dobierając rodzaje badań skorzystano z opracowanego europejskiego aktu prawnego „Wood — polymer composites (WPC) — Test methods for characterisation of WPC materials and products” opisującego analizę materiałów WPC, których właściwości i sposób otrzymywania jest zbliżony do właściwości i techniki przygotowania kompozytów NFC.

— Gęstość kompozytów zgodnie z normą PN-EN ISO 1183-1 ustalano wykorzystując wagę RADWAG 180/W, wyposażoną w zestaw do oznaczania gęstości ciał stałych.

— Zawartość wilgoci wg ISO 16979:2003 określano na podstawie różnicy masy próbki poddanej procesowi suszenia przez kilka kolejnych dni w temp. 103 °C, aż do ustalenia się stałej masy.

— Udarność wyznaczano metodą Charpy’ego za pomocą młota udarowego RESIL 5,5 zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1. Badania przeprowadzono na próbkach z karbem, o wymiarach 80 × 10 × 4 mm, zastosowano uderzenie krawędziowe przy rozstawie podpór wynoszącym 62 mm.

— Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu badano przy użyciu urządzenia Zwick Z005. Pomiary wykonywano wykorzystując ekstensometr; założona długość odcinka pomiarowego wynosiła 50 mm, prędkość rozciągania 10 mm/min. Pomiary siły oraz odpowiadające im wartości zwiększającego się odcinka pomiarowego rejestrowano automatycznie w programie TestXpertII, umożliwiającym wygenerowanie krzywej naprężenie/wydłużenie i ustalenie wartości odkształceń oraz naprężeń. Sposób postępowania, dobór warunków i parametrów badania przyjęto na podstawie norm PN-EN ISO 527-1:1998 i PN-EN ISO 527-2:1998.

— Właściwości wytrzymałościowe w trakcie zginania określano stosując urządzenie TA-Instruments-DMA Q800. Do badań prowadzonych w temp. -60–120 °C użyto próbek o wymiarach ok. 60 × 12 × 3 mm, mocowanych uchwytem mocującym typu *dual cantilever*, częstotliwość zginania wynosiła 1 Hz. Wyniki miały postać wygenerowanych w programie TA Universal Analysis 2000 wykresów logarytmicznych.

— Odporność na wgniecenie metodą Brinella wg PN-EN 1534:2002 oznaczano za pomocą twardościomier-

rza Vickers-Brinell firmy VEB Werkzeugmaschinen-Kombinat „Fritz-Marx Stadt”. Ze względu na kształt próbek, wgniecenia wykonywano w odległości co najmniej 10 mm od krawędzi próbki i od kolejnych wgnieceń. Obciążenie o wartości nominalnej 2 884 N osiągnano po upływie zaledwie 3 s, w przypadku każdego rodzaju materiału wykonano 10–20 pomiarów.

– Spęcznienie na długości, szerokości i grubości oraz absorpcję wody wg PN-EN 317:1999 oceniano na podstawie różnicy wymiarów oraz masy próbek kompozytów przechowywanych w cieczy o temperaturze pokojowej w ciągu określonego czasu. Zmiany rejestrowano po upływie 1, 2, 4, 7, 17 i 28 dni.

– Analizę termogravimetryczną wykonano za pomocą urządzenia TGA Q500 firmy TA Instruments. Zastosowano szybkość przepływu azotu  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  w komorze i  $70 \text{ cm}^3/\text{min}$  w piecu, próbki ogrzewano do temp.  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  z szybkością  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Podczas badania w atmosferze tlenowej warunki pracy urządzenia były identyczne. Analizę wyników przeprowadzono wykorzystując program Universal Analysis w wersji 4.1D.

– Zapalność metodą wskaźnika tlenowego zgodnie z PN-EN ISO 4589-2:2006 przeprowadzono w Szkole Głównej Służby Pożarniczej. Z każdego rodzaju wytworzonych kompozytów wybrano po 15 wiósełek, z których wycięto kształtki o wymiarach ok.  $150 \times 10 \times 4 \text{ mm}$  (typ I). Oznaczenia dokonano przy użyciu aparatu do pomiaru palności firmy FIRE, stosując sposób postępowania A (zapalenie wierzchołkowe). Obserwację zasięgu spalania przyjęto jako kryterium oceny wskaźnika tlenowego.

– Ciepło spalania wytworzonych kompozytów oznaczano metodą tyglową wg PN-EN ISO 1716:2002 w Szkole Głównej Służby Pożarniczej. Badanie wykonane przy użyciu bomby kalorymetrycznej polegało na całkowitym spalaniu próbki w atmosferze tlenu pod ciśnieniem i pomiarze przyrostu temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym.

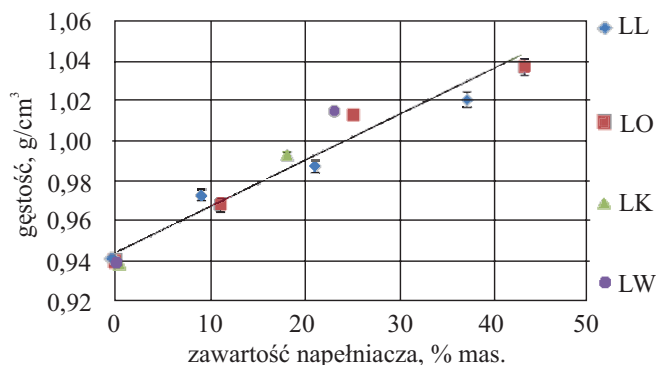
– Obserwacje mikroskopowe (SEM) prowadzono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego TM 3000. Wykonano obrazy mikrostruktury przekrojów kompozytów napylnych złotem z palladem stosując dwustukrotne powiększenie i napięcie przyspieszające równe 15 kV.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Ze względu na brak danych literaturowych dotyczących kompozytów wykonanych z PE-HD i mączki liści wspomnianych gatunków drzew, uzyskane w wyniku przeprowadzonych badań dane porównano z wartościami charakterystycznymi dla kompozytów PE-mączka drzewna.

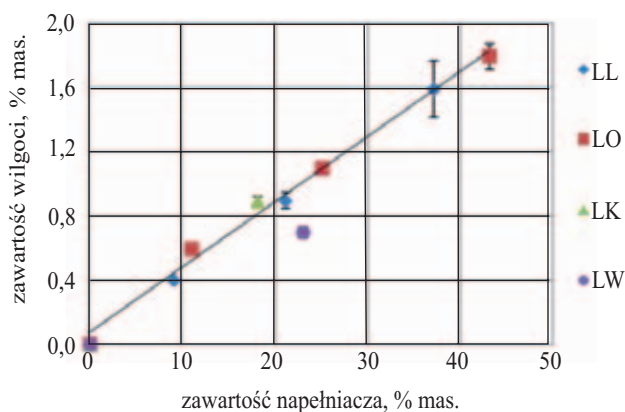
### Właściwości fizyczne

Gęstość wytworzonych kompozytów wynosiła  $0,97\text{--}1,04 \text{ g/cm}^3$  (rys. 3), była zatem większa od gęstości



Rys. 3. Zależność gęstości wytworzonych kompozytów od rodzaju i zawartości napełniacza

Fig. 3. Dependence of the density of the prepared composites on the amount and kind of filler



Rys. 4. Zależność zawartości wilgoci w wytworzonych kompozytach od rodzaju i udziału napełniacza

Fig. 4. Dependence of the moisture content of the prepared composites on the amount and kind of filler

osnowy (PE-HD) jedynie o 3–10 %, co pozwala je zakwalifikować do materiałów lekkich. Na tej podstawie można przypuszczać, iż gęstość kompozytów polietylen-liście, pozyskanych z różnych gatunków drzew występujących powszechnie na terenie Europy, będzie zbliżona do uzyskanych wartości. Wytworzone NFC są podobne pod względem gęstości do kompozytów na osnowie z recyklatu polietylenu dużej gęstości napełnianych mączką drzewną [16, 17].

Otrzymane kompozyty zawierają wodę, pomimo suszenia surowca roślinnego przed wprowadzeniem go do polimerowej osnowy (rys. 4). Zawartość wilgoci w badanych kompozytach, podobnie jak w przypadku gęstości, rośnie liniowo wraz ze wzrostem udziału napełniacza, osiągając maksymalne wartości  $\leq 1,8 \%$ .

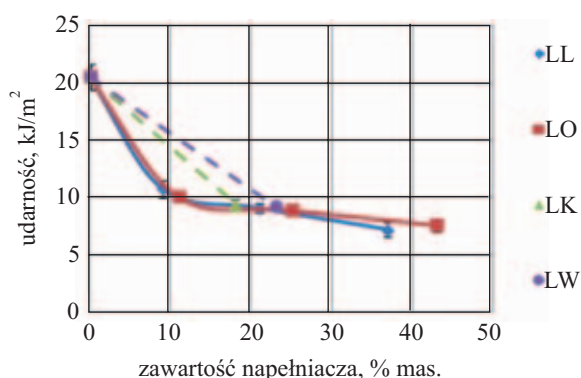
Wprowadzenie do osnowy pewnej ilości wody wraz z napełniaczem naturalnym jest nieuniknione i wynika z budowy włókien celulozowych. W zależności od pochodzenia oraz warunków przechowywania włókna roślinne mogą zawierać 2–12 % wody [18]. Klyosov [18] wykazał, że ilość wilgoci zawartej w kompozytach poli-

mer-drewno w dużym stopniu zależy od gęstości, im bowiem mniejsza gęstość (większa porowatość) materiału, tym większa zawartość wilgoci. Ilość wody w kompozytach jest także ściśle związana ze zdolnością materiału do absorbowania wody, kompozyty wykazujące dużą zawartość wilgoci chłoną większe ilości wody, co negatywnie wpływa na ich właściwości mechaniczne i trwałość [18].

### Właściwości mechaniczne

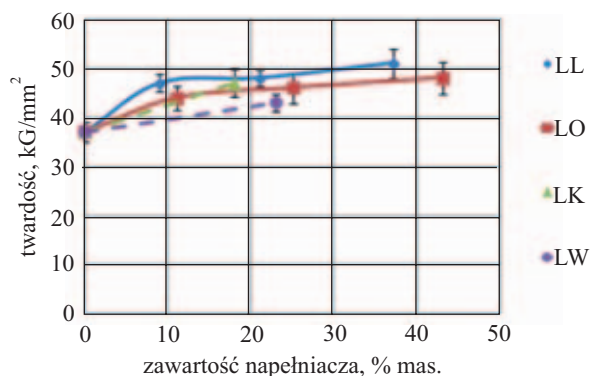
Dodanie do polietylenu mączki liści wpływa niekorzystnie na udurowienie otrzymanych kompozytów, wprowadzenie zaledwie ok. 10 % mas. napełniacza powoduje spadek wartości udurowienia o połowę (rys. 5). Kompozyty z największą zawartością mączki liści wykazują udurowienie mniejsze o ok. 65 % od udurowienia materiału osnowy.

Twardość wytworzonych NFC rośnie wraz ze wzrostem udziału w kompozycie mączki liści (rys. 6). W przypadku tworzywa napełnionego 37 % mas. liści lipy twardość wzrosła o 38 %, natomiast w przypadku kompozytu z 43 % mas. liści orzecha — o 30 %.



Rys. 5. Zależność udurowienia wytworzonych kompozytów od rodzaju i udziału napełniacza

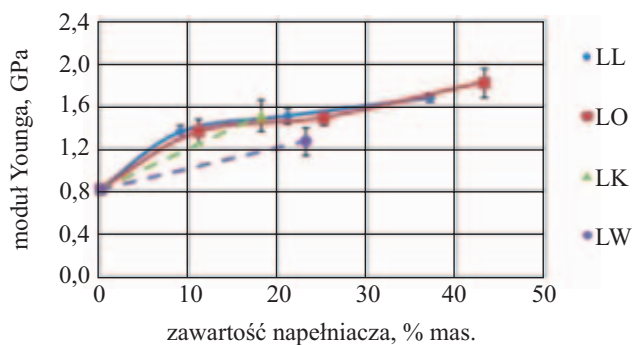
Fig. 5. Dependence of the impact strength of the prepared composites on the amount and kind of filler



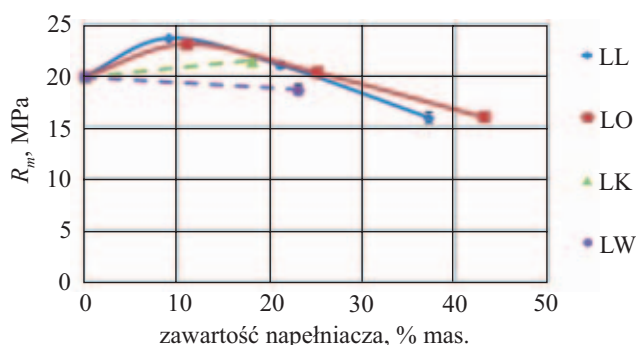
Rys. 6. Zależność twardości wytworzonych kompozytów od rodzaju i zawartości napełniacza

Fig. 6. Dependence of the hardness of the prepared composites on the amount and kind of filler

Napełnienie polietylenowej osnowy mączką z liści znacznie zwiększa sztywność wytworzonych kompozytów (rys. 7), w przypadku kompozytów z największym udziałem napełniacza odnotowano wzrost modułu Younga o 105 % (próbka LL 37) oraz o 122 % (próbka LO 43). Dodanie 40 % obj. mączki liści do osnowy z PE-HD zwiększa sztywność większości badanych mate-

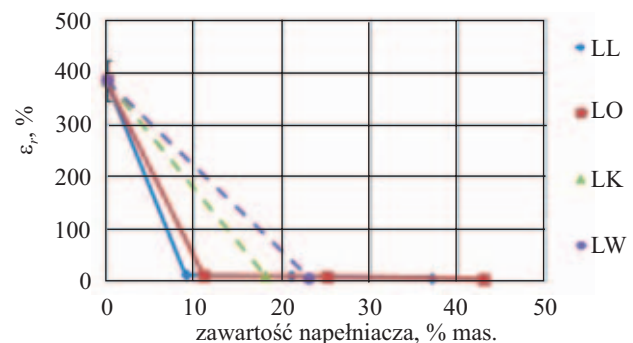


Rys. 7. Zależność sztywności wytworzonych kompozytów (modułu Younga) od rodzaju i zawartości napełniacza  
Fig. 7. Dependence of the stiffness (Young modulus) of the prepared composites on the amount and kind of filler



Rys. 8. Zależność wytrzymałości wytworzonych kompozytów od rodzaju i zawartości napełniacza

Fig. 8. Dependence of the tensile strength of the prepared composites on the amount and kind of filler



Rys. 9. Zależność wydłużenia przy zerwaniu wytworzonych kompozytów od rodzaju i udziału napełniacza

Fig. 9. Dependence of the tensile elongation of the prepared composites on the amount and kind of filler

riałów o ponad 80 %, wyjątkiem jest kompozyt z udziałem liści wiśni (LW 40).

Największe wartości wytrzymałości na rozciąganie ( $R_m$ ) wykazywały próbki kompozytów o najmniejszym udziale napełniacza (rys. 8). Zastosowanie mączki liści w ilości do 40 % obj. powoduje wzrost wytrzymałości w porównaniu z wartościami odnotowanymi w przypadku nienapełnionej osnowy. Wydłużenie do zerwania ( $\epsilon_r$ ) osnowy napełnionej mączką liści ulega wyraźnemu zmniejszeniu z wartości bliskiej 400 %, odpowiadającej próbce polietylenowej, do zaledwie kilku procent w przypadku NFC z największą zawartością napełniacza (rys. 9).

**T a b e l a 3.** Charakterystyka wytworzonych kompozytów NFC, na podstawie danych uzyskanych z analizy DMA

**T a b l e 3.** Characteristics of the prepared NFC composites based on the data from DMA analysis

Oznaczenie próbki	$T_{\beta}$ , °C	$T_w$ , °C	Zachowawczy moduł sprężystości $E'$ , MPa		
			-30 °C	20 °C	60 °C
PE	-49	70	1715	1103	458
LL 9	-55	72	2086	1490	673
LL 21	-55	74	2255	1638	782
LL 37	—	75	2661	1958	999
LO 11	-47	73	1992	1467	687
LO 25	-45	74	2137	1591	781
LO 43	—	76	2661	2012	1035
LK 18	-39	76	2194	1627	764
LW 23	-47	75	2265	1634	783

Na podstawie analizy DMA wyznaczono wartości zachowawczego modułu sprężystości  $E'$  wytworzonych kompozytów (tabela 3). Wyniki potwierdzają, iż wprowadzenie włókien naturalnych do polimeru zwiększa sztywność materiału wraz ze wzrostem udziału napełniacza w kompozycie. Wyznaczono również temperaturę przemiany  $T_{\beta}$  większości kompozytów, odpowiadającą relaksacji makrocząsteczek w wyniku przejścia szklatego. W przypadku próbek z największym udziałem mączki liści, wyznaczenie temperatury tej przemiany jest trudne i obarczone znacznym błędem. Z doniesień literaturowych wiadomo, że wyznaczenie temperatury przemiany  $\beta$  polietylenu dużej gęstości, występującej zazwyczaj w przedziale -60–10 °C, dość często nie jest możliwe [19].

Temperatura przemiany  $\alpha$  materiałów kompozytowych, odpowiadająca topnieniu fazy krystalicznej, jest wyższa niż polietylenu i rośnie wraz ze wzrostem zawartości mączki z liści. Jest to spowodowane ograniczeniem procesu tworzenia krystalitów przez obecne w kompozycie cząstki napełniacza.

Właściwości mechaniczne kompozytów napełnianych surowcem roślinnym są wypadkową wielu czynni-

ków, tj. rodzaju i udziału składników bądź sposobu wytwarzania materiału, porównywanie zatem różnych tworzyw — NFC i WPC — pod względem cech mechanicznych nie zawsze jest możliwe lub jest obarczone błędem. Na podstawie szeregu badań własnych, wykonanych w ramach projektu „Gospodarka i rozwój technicznego wykorzystania odpadów polimerowych w Polsce” Nr PBZ-MNiSW-5/3/2006 oraz danych literaturowych można jednak stwierdzić, iż uzyskane w tej pracy wartości są zbliżone do wartości osiąganych przez tworzywa WPC [17, 20–23].

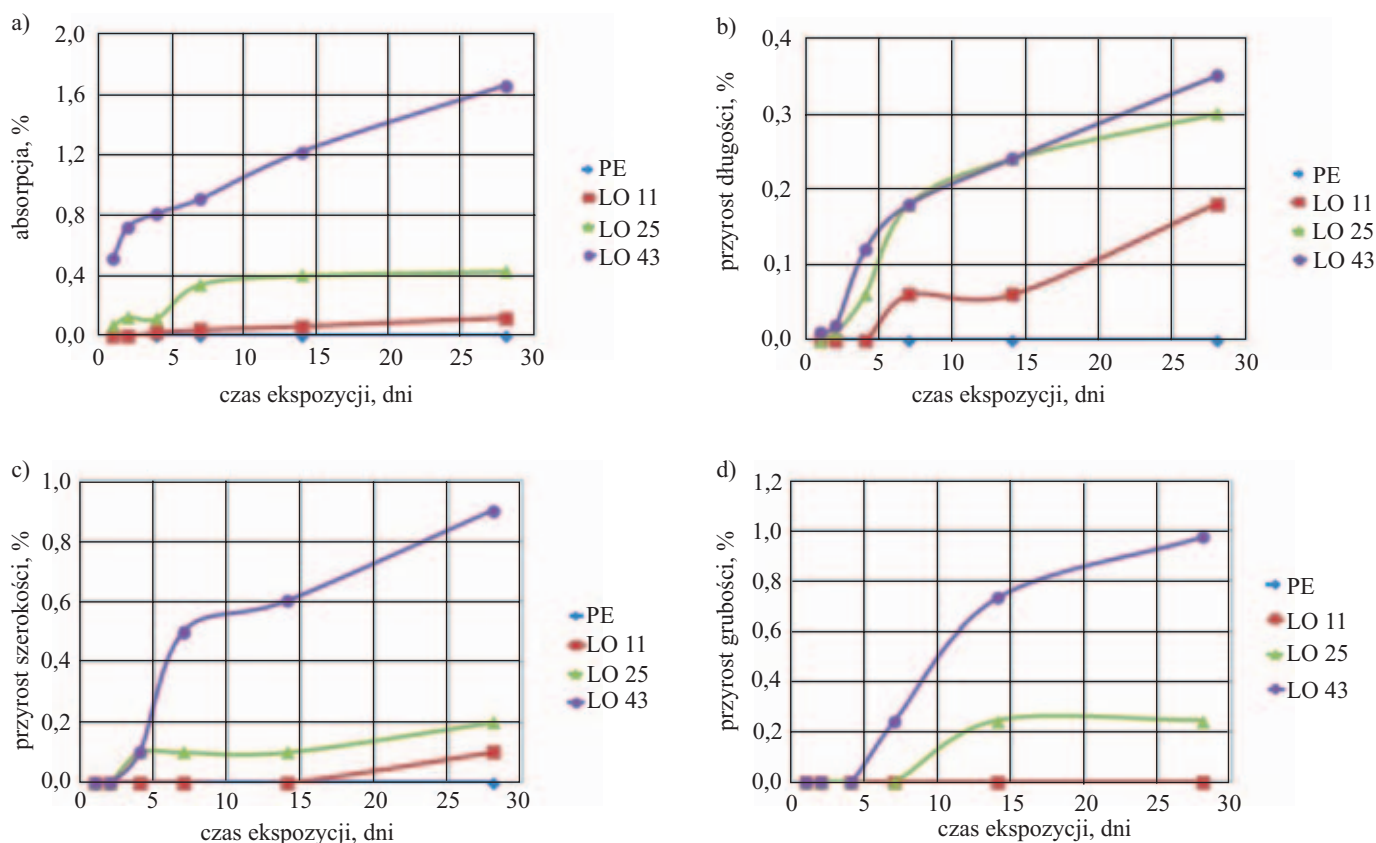
### Oporność na działanie czynników środowiskowych

Niekorzystnym zjawiskiem, do którego może dojść podczas eksploatacji kompozytów NFC, jest absorpcja wody, prowadząca do utraty przez kompozyt walorów użytkowych. Wnikanie w głąb materiału znacznych ilości cieczy powoduje jego pęcznienie, następstwem tego jest pogorszenie estetyki oraz właściwości mechanicznych wyrobów. Obecność znacznej ilości wody stwarza też warunki do rozwoju mikroorganizmów pleśniowych i może prowadzić do zniszczenia materiału.

Wprowadzenie mączki z liści drzew do polietylenowej osnowy powoduje wzrost chłonności wody i zmianę wymiarów próbek (rys. 10). Zdolność do absorpcji wilgoci wytworzonych kompozytów rośnie ze wzrostem zawartości napełniacza. Drugim istotnym czynnikiem wpływającym na chłonność wody jest czas przebywania materiału w cieczy, im dłużej bowiem próbki kompozytów były w niej zanurzone, tym absorpcja była większa. Po upływie 28 dni oznaczono chłonność kompozytu LL 37 na poziomie 1,1 % i kompozytu LO 43 na poziomie 1,7 %. Jednocześnie, wraz ze zwiększaniem się masy rosły też wymiary próbek, mianowicie średnia długość próbek kompozytów z największą zawartością liści orzecha wzrosła o 0,35 %, szerokość o 0,9 %, a grubość o 0,98 %. Spośród kompozytów z udziałem 40 % obj. napełniacza, największą zdolność do pochłaniania wody wykazują materiały napełniane liśćmi orzecha i wiśni. Najbardziej odporny na działanie wilgoci okazał się natomiast kompozyt z udziałem liści klonu (LK 18). Po 28 dniach ekspozycji zaobserwowano w tym przypadku wzrost masy zaledwie o 0,16 %, czemu towarzyszył niewielki wzrost długości badanej próbki.

Uogólniając, próbki kompozytów polietylenowych z większym udziałem roślinnego napełniacza zawierają więcej wody i wykazują większą zdolność do jej pochłaniania, wyjątek stanowi tu jedynie materiał LK 18.

Kompozyty napełniane biomasą są uznawane za materiały o stosunkowo małej chłonności, zdecydowanie mniejszej niż charakterystyczna dla samego napełniacza (wg Klyosova [18] włókna celulozowe chłoną ponad 200 % mas. wody). Wnikanie wody w głąb kompozytu jest możliwe dzięki mikropęknięciom osnowy stanowiącym o porowatości materiału, obecnym w napełniaczu porom, a także pustym przestrzeniom na granicy sty-



Rys. 10. Zależność absorpcji (a) i wymiarów próbek: długości (b), szerokości (c) i grubości (d) kompozytów z udziałem liści orzecha od czasu ich przechowywania w wodzie

Fig. 10. Dependence of the absorption (a) and sample sizes: length (b), width (c) and thickness (d) of the composites with nut-tree leaves on the water immersion time

ku cząstek składników. W [18] stwierdzono, iż po 24 h moczenia kompozyty polimer-drewno absorbują zazwyczaj 0,7–2 % wody, po 7 dniach 1–5 %, a po kilkunastu miesiącach nawet 18–22 %. Absorpcja wody po 24 h ekspozycji wytworzonych w niniejszej pracy kompozytów jest zdecydowanie mniejsza niż kompozytów z recyklatu PE-HD z udziałem 30, 40 lub 50 % mączki drzewnej [17]. Próbkę tę pochłonęły, odpowiednio, 0,98 %, 2,15 % i 4,1 %, a ich grubość zwiększyła się o 0,42 %, 1,52 % oraz 1,85 %. Przedstawione wyniki badań kompozytów z udziałem liści pozwalają przypuszczać, iż mogą one być wykorzystywane w aplikacjach zewnętrznych, bez konieczności stosowania, podnoszących cenę wyrobu, dodatków, bądź zabiegów ograniczających wnikanie wody.

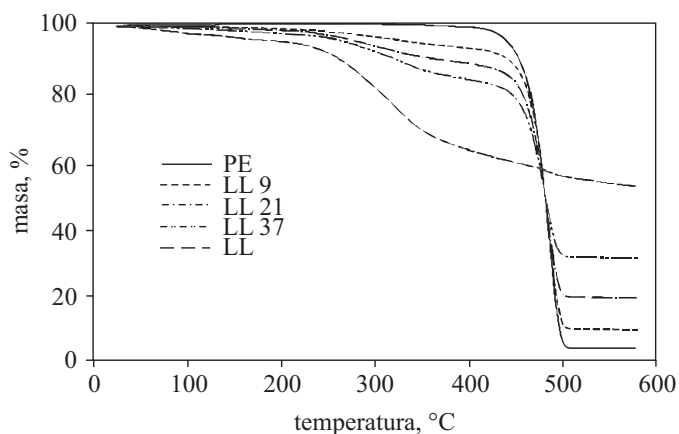
### Właściwości cieplne

W wyniku analizy termogravimetrycznej wytworzonych materiałów określono temperaturę początku ich degradacji. Rysunek 11 przedstawia krzywe ubytku masy kompozytów z PE-HD napełnionych liśćmi lipy a także termogramy próbki PE-HD oraz napełniacza.

Napełnienie mączką z liści polietylenowej osnowy przyczyniło się do obniżenia temperatury początku degradacji w przypadku wszystkich badanych NFC. Wartości te są zdecydowanie wyższe od planowanej temperatu-

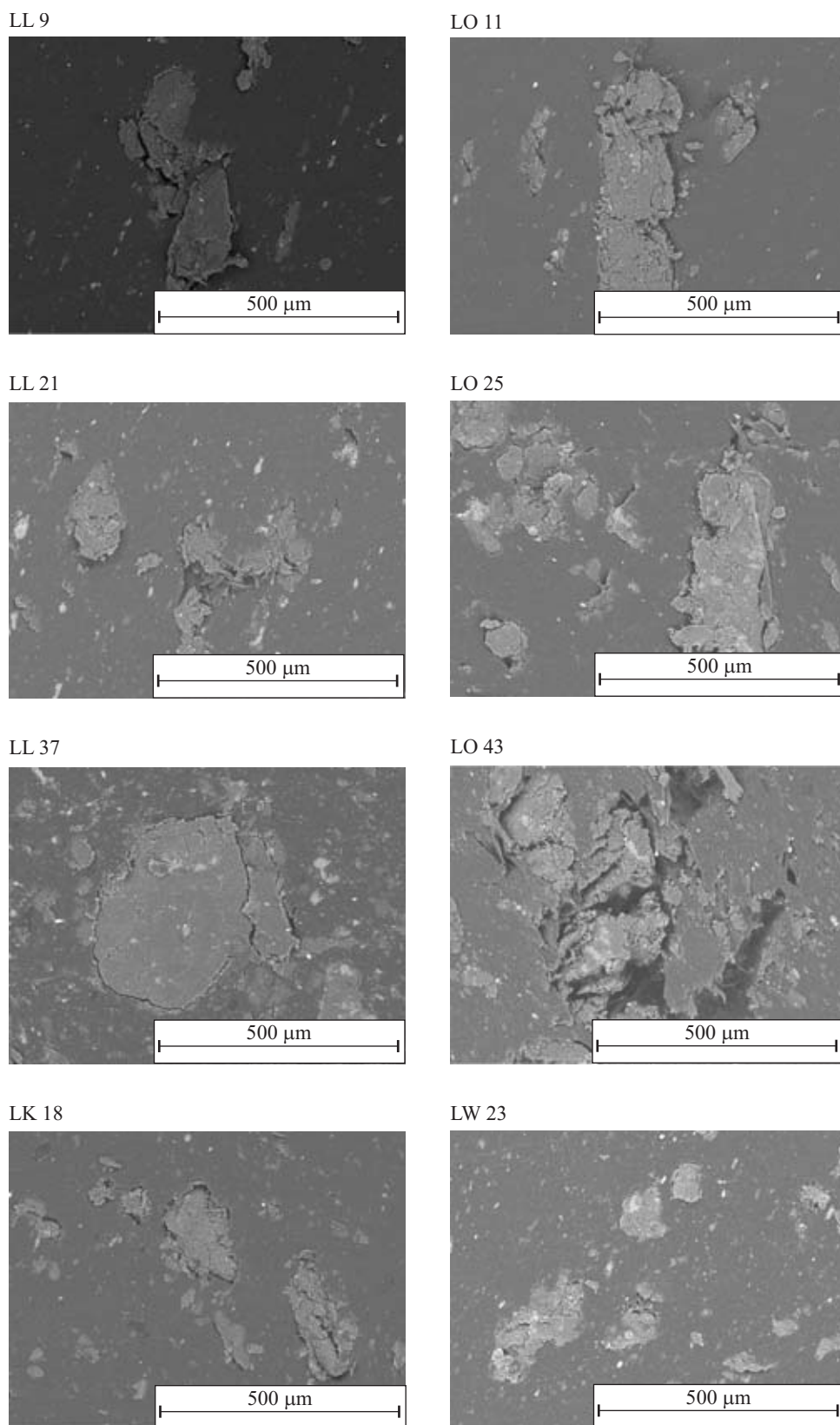
ry ich użytkowania, niezależnie od warunków badania, przekraczają temp. 200 °C.

Na krzywych pochodnych ubytku masy (DTD) tworzyw kompozytowych obserwowano po cztery piki odpowiadające degradacji makrocząstek różnych składników budowy liści oraz osnowy. Na krzywych DTD liści



Rys. 11. Krzywe ubytku masy (TGA) kompozytów napełnionych liśćmi lipy

Fig. 11. Weight loss curves (TGA) of the composites filled with lime-tree leaves



Rys. 12. Obrazy mikrostruktury próbek wytworzonych kompozytów NFC  
Fig. 12. Pictures of the microstructure of the prepared NFC composites

odnotowano maksima przemian: ligniny, celulozy i  $\alpha$ -celulozy [10]. W przypadku kompozytów czwarty pik odpowiada rozkładowi zarówno polietylenu, jak i składnika budowy liści.

Wskaźnik tlenowy ( $OI$ ) pozwala ocenić podatność materiału na zapalenie, właściwość ważną z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej. Zastosowanie napętniacza w postaci mączki liści przyczynia się do



zmniejszenia wskaźnika *OI* do wartości granicznej, charakterystycznej dla materiałów łatwopalnych (tabela 4). Wartości *OI* są do siebie zbliżone i w niewielkim stopniu zależą od rodzaju oraz zawartości napełniacza w kompozycie.

**T a b e l a 4.** Wartości ciepła spalania i wskaźnika tlenowego wytworzonych kompozytów NFC

**T a b l e 4.** Heat of combustion and limiting oxygen index values for the prepared NFC composites

Oznaczenie próbki	Ciepło spalania MJ/kg	Wskaźnik tlenowy % obj.	Klasyfikacja materiału wg <i>OI</i>
PE	48,0	21,45	samogasnący ( $21\% < OI < 28\%$ )
LL 9	48,3	20,17	palny ( $OI < 21\%$ )
LL 21	44,5	20,31	palny ( $OI < 21\%$ )
LO 11	45,8	20,19	palny ( $OI < 21\%$ )
LO 25	42,0	20,54	palny ( $OI < 21\%$ )
LK 18	43,3	20,48	palny ( $OI < 21\%$ )
LW 23	42,1	20,25	palny ( $OI < 21\%$ )

Ciepło spalania badanych NFC jest mniejsze niż próbki polimerowej (tabela 4). Podczas pożaru w procesie ich spalania będą się wydzielaly niewielkie ilości ciepła, co jest korzystne z punktu widzenia ochrony przeciwpożarowej. Wartość ciepła spalania stanowi również istotny parametr ze względu na proces utylizacji produktu w wyniku spalania z odzyskiem energii. Wydajność cieplna wytworzonych materiałów kompozytowych jest zdecydowanie wyższa od wydajności cieplnej samych liści [15] i równa wydajności cieplnej paliw konwencjonalnych [24].

### Obserwacje mikroskopowe

Na zdjęciach SEM wytworzonych kompozytów NFC (rys. 12) można zaobserwować występowanie zarówno cząstek o bardzo małym rozmiarze, aglomeratów, jak i dużych, niezmielonych fragmentów włókien pochodzących prawdopodobnie z układu naczyniowego i ogonka liściowego. Obecność aglomeratów oraz dużych cząstek wpływa niekorzystnie na jakość połączenia napełniacza i polimerowej osnowy, niedostateczna zwilżalność włókna przyczynia się do tworzenia wolnych przestrzeni na granicy styku komponentów, co jest widoczne zwłaszcza w kompozytach z największym udziałem mączki liści. Widoczna, znaczna ilość pustych przestrzeni w otrzymanych kompozytach nie tylko pogarsza ich właściwości mechaniczne, ale również skraca czas użytkowania, na skutek rosnącej zdolności materiału do pochłaniania wody. Występowaniu ugrupowań cząstek mączki z liści nie zapobiegł dodatkowy zabieg w postaci walcowania, celem którego było ujednorodnienie mieszanki. Obecność niewielkich ilości cząstek o dużym rozmiarze, obserwowana nawet w przypadku zastosowania

odpowiedniego procesu mielenia, jest nieunikniona i wynika z włóknistej, warunkującej wzdużny kierunek rozpadu włókien budowy roślin [25].

### PODSUMOWANIE

Kompozyty wytworzone z polietylenowej osnowy (PE-HD) napełnionej różną ilością mączki liści drzew charakteryzują się małą gęstością, zawartością stosunkowo niedużej ilości wody oraz małą zdolnością do jej absorbowania.

Wprowadzenie mączki liści do polimerowej osnowy zwiększa jej twardość i sztywność, a zawartość napełniacza do 40 % obj. powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Niekorzystnym zjawiskiem, obserwowanym w przypadku wszystkich badanych NFC, jest pogorszenie udarności i wydłużenia do zerwania.

Właściwości cieplne kompozytów pozwalają na ich bezpieczne użytkowanie w temperaturze otoczenia zarówno wewnątrz, jak i na zewnątrz budynku. Akceptowalna zdolność materiałów do pochłaniania wody umożliwia ich zastosowanie do aplikacji zewnętrznych, nienarażonych na działanie dużych sił udarowych. Po zakończonym procesie użytkowania kompozyty takie można poddać recyklingowi materiałowemu lub utylizacji w procesie spalania z odzyskiem energii.

Przeprowadzona analiza pozwala stwierdzić, iż największe możliwości wykorzystania tego rodzaju NFC dotyczą kompozytu z 40 % udziałem mączki liści drzew.

*Praca była finansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu nr: N R15 0023 06/2009, pt. Kompozyty polimerowe z biomasą.*

### LITERATURA

1. Praca zbiorowa: „Kompozyty polimerowe na osnowie recyklatów z włóknami naturalnymi” (red. Kuciel S.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Krakowskiej, Kraków 2010, str. 5–6.
2. Mucha M.: „Polimery a środowisko”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
3. Praca zbiorowa: „Recykling materiałów polimerowych” (red. Błędzki A. K.), Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1997.
4. Pastuszyńska I., Zajchowski S., Patuszyński K.: „Badania reologiczne kompozytów. PP/mączka drzewna”, praca wykonana w ramach projektu badawczego KBN 4T08E/048/22, Bydgoszcz.
5. Zajchowski S., Głowacka L.: „Inżynieria maszyn, recykulacja w budowie maszyn”, 2003, L, vol XXI, Zeszyt 1, str. 164.
6. Boczkowska A., Kapuściński J., Puciłowska K., Wojciechowski S.: „Kompozyty”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
7. Sonntag W., Barthel W.: „Kunststoff fuer karosserieverkleidungen”, 4th International Wood and Natural Fibers Composites Symposium, Kassel, Germany, April 10–11, 2002.

8. De Farias M. A., Farina M. Z., Pezzin A. P. T., Silva D. A. K.: *Mater. Sci. Eng.* 2009, **C 29**, 510.
9. Kumar R., Zhang L.: *Compos. Sci. Technol.* 2009, **69**, 555.
10. Błędzki A. K., Abdullah A. M., Volk J.: *Composites: Part A* 2010, **41**, 480.
11. Sałasińska K., Ryszkowska J.: „Natural fiber composites from polyethylene waste and straw”, 19th European Biomass Conference and Exhibition „From Research to Industry and Markets”, 6–10 June 2011, Berlin.
12. Threepopnatkul P., Kaerkitcha N., Athipongarporn N.: *Composites Part B* 2009, **40**, 628.
13. Ruksakulpiwat Y., Suppakarn N., Sutapun W., Thomthong W.: *Composites: Part A* 2007, **38**, 590.
14. Radkowska R.: [http://krakow.gazeta.pl/krakow/1,44425,10631701,Liscie\\_w\\_Krakowie\\_leza\\_\\_bo\\_jest\\_ladna\\_pogoda.html](http://krakow.gazeta.pl/krakow/1,44425,10631701,Liscie_w_Krakowie_leza__bo_jest_ladna_pogoda.html)
15. Dziewanowska M., Dobek T.: *Inżynieria Rolnicza* 2009, **1** (110), 115.
16. Mikuła J., Żmudka S., Kuciel S., Bogacki R.: „Porównanie możliwości wykorzystania tufu i mączki drzewnej jako napełniacza wzmacniającego recyklaty polietylenowe” w „Recykling i odzysk materiałów polimerowych” (red. Błędzki A., Tartakowski Z.), Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2009, str. 125–128.
17. Adhikary K. B., Pang S., Staiger M. P.: *Composites, Part B* 2008, **39**, 807.
18. Klyosov A. A.: „Wood – Plastic Composites”, John Wiley and Sons, Inc., New Jersey 2007.
19. Men J., Rieger J.: *Macromolecules* 2003, **36**, 4689.
20. Zajchowski S., Ryszkowska J.: *Polimery* 2009, **54**, 674.
21. Chen-Feng Kuan, Hsu-Chiang Kuan, Chen-Chi M. Ma, Chien-Ming Huang: *Composites: Part A* 2006, **37**, 1696.
22. Kuciel S., Liber A.: *Polimery* 2005, **50**, 436.
23. Zajchowski S., Tomaszewska J.: Teka Kom. Bud. Eksp. Masz. Elektrotech. Bud. – OL PAN, 2008, str. 183–188.
24. [www.biomasa.org/index.php?d=artykul&kat=51&art=47](http://www.biomasa.org/index.php?d=artykul&kat=51&art=47)
25. Fałek K.: „Współspalanie paliw alternatywnych w elektrowniach zawodowych”, praca inżynierska, Politechnika Łódzka, Instytut Elektroenergetyki, 2007.

Otrzymano 23 I 2012 r.

### Stowarzyszenie PlasticsEurope

zaprasza do udziału w X Międzynarodowej Konferencji



Warszawa, 6–7 listopada 2012 r.

Główne hasło tegorocznej konferencji to „Odwrót od składowania odpadów tworzyw polimerowych na wysypiskach – wiele sposobów na osiągnięcie celu”.

Konferencja obejmuje sesje wykładowe na temat recyklingu i odzysku energii z odpadów tworzyw polimerowych oraz panele dyskusyjne, a zainteresowane firmy będą miały możliwość prezentacji swojej oferty na stoiskach informacyjnych.

Osiem sesji tematycznych będzie poświęconych zagadnieniom, takim jak: legislacja i ochrona środowiska, aspekty ekonomiczne, technologie sortowania i identyfikacji, a także recykling jakościowy oraz odzysk energii z odpadów. Dodatkowo, ze względu na tegoroczną lokalizację konferencji szczególna uwaga będzie zwrócona na system zagospodarowania odpadów w krajach europejskich, a zwłaszcza w krajach Europy Centralnej i Wschodniej. Konferencja będzie okazją do wymiany doświadczeń, zaprezentowania innowacyjnych technologii oraz konkretnych rozwiązań sprzyjających osiągnięciu modelu gospodarki, który zapewni 100-proc. wykorzystanie odpadów tworzyw.

**Kontakt:** Fundacja PlasticsEurope Polska, Grzegorz P. Rękawek Project Manager, [Grzegorz.rekawek@plasticseurope.org](mailto:Grzegorz.rekawek@plasticseurope.org), tel.: +48 22 630 99 01

Zapraszamy do rejestracji i zapoznania się ze szczegółowym programem konferencji na <http://www.plasticseurope.org/identiplast2012>