

Aleksandra Bogdan-Włodek*, Jakub Wieczorek

Politechnika Śląska, Katedra Technologii Stopów Metali i Kompozytów, ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice, Poland

* Corresponding author. E-mail: aleksandra.bogdan@polsl.pl

Otrzymano (Received) 24.02.2010

WPLYW OBRÓBKI CHEMICZNEJ WŁÓKIEN JUTY NA ICH ZWILŻALNOŚĆ

Obecnie jednym z istotnych zastosowań włókien roślinnych jest wykorzystanie ich jako materiału wzmocnienia w kompozytach polimerowych. Zastąpienie dotychczas stosowanych włókien mineralnych włóknami roślinnymi pozwala obniżyć koszty produkcji oraz masę gotowego wyrobu. Problemem stosowania włókien naturalnych jako wzmocnienia w kompozytach jest przede wszystkim słabe oddziaływanie adhezyjne pomiędzy włóknem a osnową, mała stabilność wymiarowa, słaba odporność termiczna, higroskopijność oraz palność. Poprawę tych własności można uzyskać na drodze obróbki powierzchni włókien metodami fizycznymi bądź chemicznymi. Praca dotyczy analizy zmian zachodzących w tkaninie juty pod wpływem obróbki chemicznej. Wpływ modyfikacji został określony na podstawie zmian wysokości kropli żywicy umieszczonej na tkaninie w czasie trwania procesu rozplywania. Badania zmiany powierzchni kropli żywicy przeprowadzono na profilografometrze optycznym MICRO PROF FRT. W badaniach zastosowano obróbkę chemiczną włókien wodnym i roztworami NaOH i KOH o stężeniach 1, 3, 5 i 15% oraz środkami powierzchniowo czynnymi, tj.: metanolem, octanem winylu, diizocyjanianem toluenu. Włókna przetrzymywano w roztworach NaOH i KOH od 0,5 do 6 h. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że zastosowana obróbka poprawia zwilżalność włókien juty oraz zmienia ich strukturę. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla tkanin po obróbce 1, 3, 5% KOH i NaOH przy długich czasach trawienia, 15% KOH i NaOH przy trawieniu 0,5 h oraz dla octanu winylu.

Słowa kluczowe: włókna naturalne, obróbka alkaliczna, zależność struktura - właściwości, zwilżalność włókien naturalnych, kompozyty zbrojone włóknami naturalnymi

INFLUENCE OF CHEMICAL TREATMENTS FOR WETTABILITY OF JUTE FIBRES

In recent years an essential application of vegetable natural fibers is using them as a reinforcement in polymer composite materials. Replacement of mineral fibers (glass, carbon) by natural fibers in certain uses gives reduction in production cost and in product weight. Natural fibers can be replaced glass fibers because of their advantages such as: low density, low price, good mechanical properties, accessibility and degradation. Main problem of natural fibers concerning composite materials technology is low adhesion between fiber and liquid polymer, low dimensional stability, low thermal resistance, high hygroscopicity and high flammability. Improvement of these properties may be received by treatment of fiber surface using physical or chemical methods. This paper applies to analysis of changes proceeded in jute fiber as effect of chemical treatment. Influence of chemical treatment was determined on the basis of changes of wettability of jute yarn. Profilograph MICRO PROF FRT was used to investigate the changes of jute fibers structure and resin drop surface. In this research jute fibers were treated with alkaline solution NaOH and KOH, concentration 1, 3, 5 and 15% and vinyl acetate, methanol, toluene diisocyanate. Concentration of each alkaline was examined for 0.5, 1, 2, 4, and 6 hours. This study proves that the process of chemical treatment improves wettability of jute fibers. Chemical treatment has an effect on changes of jute fibers structure too. The best results showed in these terms the fabrics treated with 1-5% - long-time, 15% - short-time NaOH and KOH water solutions and for vinyl acetate. Applied measurement methods of the study may be generally useful in evaluation of an effect of chemical treatment of natural fibers on their wettability with liquid matrix.

Keywords: natural fibres, alkali treatment, structure - properties relationship, wettability of natural fibres, natural fiber composites

WPROWADZENIE

Ekologiczną alternatywę dla materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej wzmocnianej włóknami ceramicznymi (szklane, węglowe, bazaltowe) mogą stanowić materiały kompozytowe wzmocniane włóknami naturalnymi (juta, szał, len) [1]. Warunkiem wytworzenia kompozytu na bazie włókien naturalnych jest uzyskanie spójnego połączenia fazowego pomiędzy komponentami. Roślinne włókna naturalne (juta, len), stosowane

jako materiał zbrojenia w kompozytach polimerowych, charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi w odniesieniu do gęstości, posiadają dobre charakterystyki tłumienia drgań, pochłaniania energii mechanicznej oraz są odporne na ścieranie [2-4]. Ponadto są materiałami przyjaznymi dla środowiska zarówno w procesie wytwarzania, przetwórstwa, a przede wszystkim zagospodarowania odpadów. Włókna juty ze względu

na swoje właściwości zwane są złotymi włóknami. Charakteryzują się one: bardzo małą gęstością, dzięki czemu mają wysoką sztywność i wytrzymałość właściwą (od 345 do 1035 MPa), małym wydłużeniem przy zerwaniu (od 1,5 do 1,8%), dużym modułem sprężystości (27 GPa) [4-7]. Dodatkową zaletą stosowania włókien juty jest prosta technologia i niskie koszty ich produkcji.

Jednym z głównych ograniczeń stosowania włókien naturalnych jako zbrojenia w kompozytach jest słabe oddziaływanie adhezyjne pomiędzy włóknem a osnową. Poprawę zwilżalności można uzyskać poprzez zastosowanie obróbki powierzchni włókien metodami fizycznymi bądź chemicznymi. Metody fizyczne, do których należą m.in.: orientacja przędzy przez rozciąganie, kalandrowanie, wyładowania koronowe, powodują przede wszystkim zmniejszenie energii powierzchniowej włókna bez zmiany ich struktury chemicznej [7, 8]. Metody chemiczne polegają najczęściej na wytworzeniu na powierzchni włókna nowych związków chemicznych działających jako promotory adhezji pomiędzy włóknem a osnową. Procesy obróbki chemicznej mogą prowadzić także do przemian strukturalnych rdzennej celulozy oraz zmniejszenia średniego kąta skręcenia mikrofibryli na skutek naprężeń wywołanych reakcjami chemicznymi wewnątrz struktury [8, 9]. Do metod chemicznych zaliczane są m.in.: kopolimeryzacja szczepiona (metakrylan metylu, octan winylu, styren, akrylonitryl) oraz nakładanie apertur chemicznych (merceryzacja, silany, diizocyjanian toluenu TDI).

Określenie zwilżalności włókien naturalnych jest bardzo trudne, gdyż mają one złożoną, wielofazową i porowatą strukturę. Włókna juty składają się z celulozy (45÷63%), hemicelulozy (18÷21%) oraz ligniny (21÷26%) [10]. Celuloza jest liniowym polimerem kondensacyjnym składającym się z cząsteczek β -D glukozy połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Całkowity brak rozgałęzień umożliwia przyleganie do siebie łańcuchów celulozy, czemu sprzyja powstawanie wiązań wodorowych pomiędzy grupami OH należącymi do różnych łańcuchów (rys. 1) [11]. Występująca w włóknach naturalnych rdzenna celuloza typu I stanowi fazę o dużym stopniu uporządkowania w trzech przestrzennych kierunkach, ma postać mikrofibryli pełniących rolę zbrojenia. Hemiceluloza oraz lignina charakteryzują się znacznym stopniem rozgałęzienia łańcuchów, są fazami amorficznymi i pełni rolę osnowy. Udział poszczególnych składników decyduje o właściwościach włókien, a tym samym gotowego kompozytu. Udowodniono, że im większa zawar-

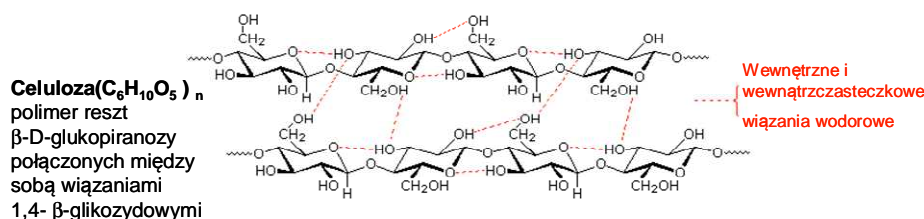
tość celulozy i im mniejszy kąt skręcenia mikrofibryli, tym lepsze właściwości włókna [11].

Celem niniejszej pracy jest określenie wpływu obróbki chemicznej włókien naturalnych na mechanizm rozplływania żywicy poliestrowej w pojedynczej warstwie tkaniny. Do oceny procesu użyto metody profilografometrycznej. Wykorzystano w tym badaniu bezkontaktowy profilometr optyczny MOCRO PROF firmy FRT. Na podstawie badań określono wpływ rodzaju i parametrów zastosowanej obróbki chemicznej włókien na proces infiltracji. W artykule przedstawiono także wpływ obróbki chemicznej na dynamikę procesu rozplływania kropli żywicy poliestrowej na powierzchni włókien.

BADANIA EKSPERYMENTALNE

Do realizacji eksperymentu użyto tkaniny firmy Lentex Pabianice z przędzy juty o gramaturze 350 g/m² i średniej masie jednostkowej 288/tex.

Na podstawie danych literaturowych [3-6] do obróbki chemicznej tkaniny wytypowano następujące związki chemiczne: wodorotlenek sodu i potasu, octan winylu, metanol oraz diizocyjanian toluenu. Do obróbki chemicznej tkaniny użyto wodnych roztworów wodorotlenku sodu oraz wodorotlenku potasu o różnych stężeniach: 1, 3, 5, i 15%. Tkaninę juty przetrzymywano w roztworach przez 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h i 6 h. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej. Tkaniny po wytrawieniu w zasadach były płukane w wodzie destylowanej, następnie neutralizowane w zakwaszonym 1% roztworze HCl, aby usunąć pozostałości wodorotlenków. Po neutralizacji wykonywano ponowne płukanie w wodzie destylowanej oraz suszenie włókien w temperaturze 100°C przez 24 h. Obróbka chemiczna tkaniny związkami metanolu, octanu winylu oraz diizocyjanianem toluenu obejmowała przetrzymywanie tkaniny przez 30 min w danym związku chemicznym, a następnie suszenie tkaniny przez 24 h w temperaturze 30°C, natomiast po obróbce diizocyjanianem toluenu (czas obróbki 30 min) tkaninę suszono w 25°C. Tak prowadzony proces obróbki miał na celu określenie rodzaju oraz optymalnych parametrów, zapewniających uzyskanie najlepszych warunków rozplływania żywicy poliestrowej na powierzchni tkaniny. Do realizacji badań użyto żywicy poliestrowej ESTROMAL 14-LM 03. Oceny wpływu procesów trawienia dokonano na podstawie badań powierzchni kropli żywicy umieszczonej na tkaninie juty. Badania zmiany powierzchni kropli żywicy przeprowadzono na profilografometrze



Rys. 1. Struktura cząsteczkowa celulozy

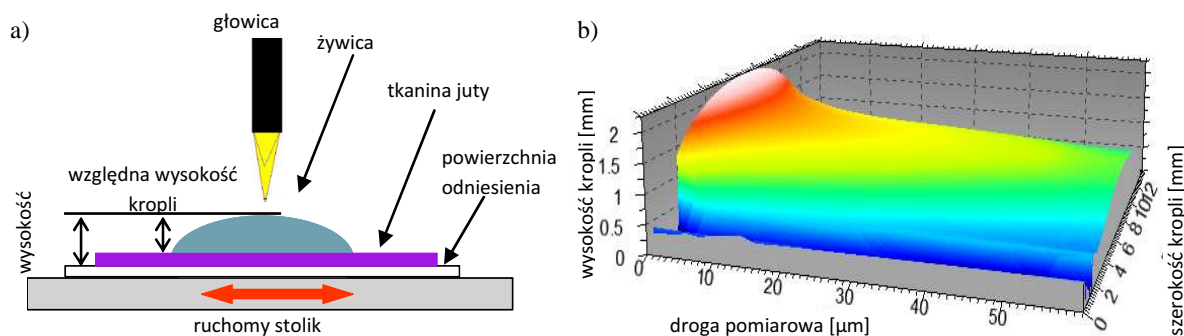
Fig. 1. Molecular structure of cellulose

optycznym MICRO PROF firmy FRT. Badania przeprowadzono na próbce tkaniny o wymiarach 50×50 , na której umieszczano $0,2 \text{ cm}^3$ żywicy poliestrowej (rys. 2). Mierzono kolejne profile kropli żywicy na obszarze pomiarowym $0,5 \times 2 \text{ cm}$, co $1 \mu\text{m}$, uzyskując w rezultacie obraz złożony z 500 profili. Znając czas pojedynczego przejścia pomiarowego głowicy wynoszący $1,3 \text{ s}$, można wyznaczyć czas rozplływania kropli żywicy, posługując się przelicznikiem: $1 \mu\text{m}$ drogi pomiarowej (rys. rys. 2b i 3) $\times 1,3 \text{ s} = \text{czas rozplływania}$. Pozwoliło to na określenie zmiany wysokości kropli żywicy w czasie procesu rozplływania trwającego 10 minut. Określono także dynamikę procesu rozplływania kropli w zależności od zastosowanej obróbki chemicznej tkaniny.

ANALIZA WYNIKÓW

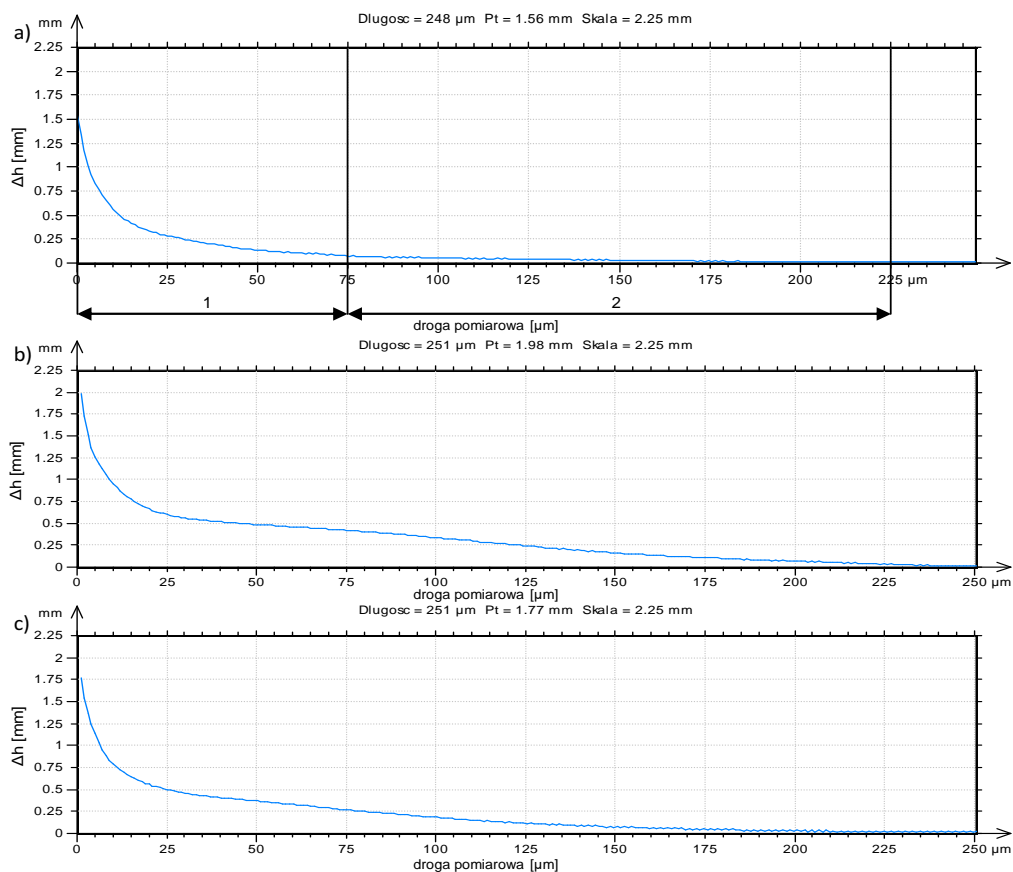
Oceny wpływu obróbki na zwilżalność włókien juty dokonano na podstawie pomiaru zmian wysokości kropli żywicy w czasie jej rozplływania (i nasycania) po powierzchni tkaniny na ustalonej długości pomiarowej $50 \mu\text{m}$. Przyjęto, że im większa różnica wysokości pomiędzy stanem początkowym (wysokością kropli) a końcowym, tym lepszy proces rozplływania żywicy na powierzchni tkaniny juty.

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe wykresy obrazujące dynamikę procesu rozplływania kropli żywicy. Na krzywej (rys. 3a) zaznaczono charakterystyczne obszary procesu rozplływania żywicy. W pierwszym etapie



Rys. 2. Schemat pomiaru zmian powierzchni kropli żywicy w czasie rozplływania, (a), mierzony na profilografometrze MICRO PROF FRT, oraz przykładowy profil kropli (b)

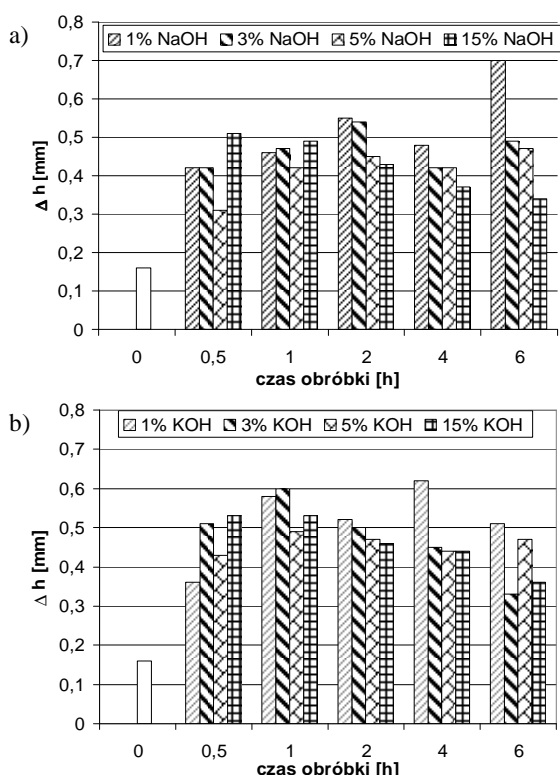
Fig. 2. Scheme of measurement of changed resin drop surface (profilograph MICRO PROF FRT) (a) and example of profile drop resin (b)



Rys. 3. Przebieg procesu rozplływania żywicy na powierzchni wybranych próbek tkanin: a) bez obróbki, b) 3% NaOH/2 h, c) 3% KOH/1 h

Fig. 3. Change of resin propagation process for selected samples: a) untreated, b) 3% NaOH/2 h, c) 3% KOH/1 h

procesu żywica wnika w głąb tkaniny, wypełniając pustki i dziury w strukturze. Następnie zachodzi właściwy proces rozplływania kropli na powierzchni tkaniny (rys. 3a, zakres 1). W końcowym stadium procesu kropla całkowicie wnika w strukturę tkaniny i rozplływa się w poziomie, czemu towarzyszy ugięcie mokrej tkaniny (rys. 3a, zakres 2). Porównując wyniki badań otrzymane dla juty niepoddanej obróbce oraz obrobionej, można stwierdzić, że charakteryzują się one odmiennym procesem rozplływania. Wiąże się to ze zmianą warunków zwilżenia juty przez żywicę. Dla tkanin obrobionych proces rozplływania żywicy trwa znacznie dłużej niż w przypadku juty niepoddanej obróbce, jednak skutek tego procesu jest bardziej zadowalający (charakteryzuje się większą różnicą zmian wysokości) (rys. 4).



Rys. 4. Względna wysokości kropli żywicy na powierzchni tkaniny dla różnych stężeń i czasów trawienia w roztworach: a) NaOH, b) KOH
Fig. 4. Changes of the altitude of resin drop for various treatment concentration and duration of: a) NaOH, b) KOH

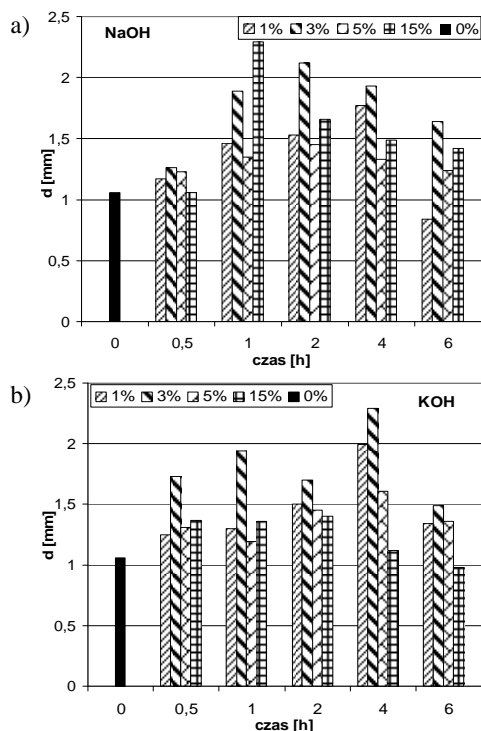
Na rysunku 4 przedstawiono względną zmianę wysokości kropli żywicy w 6,5 sekundzie procesu rozplływania (profil 5). Jest to wysokość kropli mierzona od powierzchni włókien do szczytu kropli (rys. 2a). Do analizy porównawczej procesu rozplływania wybrano profil 5 (6,5 s) ze względu na fakt, iż jest to koniec etapu wyraźnych zmian wysokości kropli. Po tym czasie w zależności od rodzaju obróbki nadal obserwowano zmiany wysokości kropli, ale ich dynamika wyraźnie zmniejszyła się. Na proces rozplływania mogą w tym etapie wpłynąć takie czynniki, jak: grubość tkaniny, stopień spęcznienia, odległość pomiędzy przędzą, a nie zastosowany rodzaj obróbki chemicznej tkaniny.

Na podstawie analizy różnicy względnej wysokości kropli można stwierdzić, że obróbka powoduje wzrost podatności na infiltrację tkaniny juty przez żywicę poliesterową. Zastosowane obróbki skutkują wzrostem różnicy wysokości pomiędzy pierwszym a piątym profilem. Zaobserwowano, że zarówno roztwór NaOH, jak i KOH w porównaniu do tkaniny nieobrobionej zwiększa różnicę wysokości kropli (średnio o 200%). W procesach trawienia dla każdego ze stężeń można określić czas, dla którego tkanina charakteryzuje się najlepszą zwilżalnością przez żywicę poliesterową. Dla 1% roztworu NaOH najlepsze rezultaty osiągnięto po 6 h trawienia ($\Delta h = 0,62$) dla 3 i 5% roztworu NaOH po 2 h trawienia, natomiast dla 15% NaOH po 0,5 h trawienia. Zaobserwowano, że im większe stężenie, tym krótszy czas potrzebny do osiągnięcia najlepszej zwilżalności tkaniny przez żywicę poliesterową. W porównaniu do wodnego roztworu NaOH roztwór KOH silniej oddziałuje na powierzchnię tkaniny. Po obróbce roztworem KOH uzyskano optymalne parametry po krótszych czasach trawienia (1% KOH/4 h) niż w przypadku NaOH (1% NaOH/6 h). Analizując wpływ środków powierzchniowo czynnych na zmianę różnicy względnej wysokości kropli, można stwierdzić, że powodują one poprawę warunków rozplływania żywicy. Porównując obróbki środkami powierzchniowo czynnymi oraz wodnymi roztworami KOH i NaOH, można stwierdzić, że obróbka roztworami zasad wyraźniej wpływa na polepszenie procesów rozplływania żywicy poliesterowej na tkaninie niż obróbka środkami powierzchniowo czynnymi. Najlepsze rezultaty pod tym względem osiągnięto dla octanu winylu. Jednak osiągnięty wynik był gorszy niż dla obróbki chemicznej w roztworach NaOH i KOH. Krople na powierzchni tkaniny po obróbce w roztworach KOH i NaOH charakteryzują się większą różnicą wysokości kropli (średni wzrost o 1,6 mm) niż krople na powierzchni tkaniny obrobionej octanem winylu.

W trakcie realizacji badań stwierdzono, że obróbka (KOH, NaOH) przyczynia się do zmiany średniej średnicy przędzy, co powoduje zmianę jej powierzchni właściwej. Na rysunku 5 przedstawiono wyniki badań związane z oceną wpływu zastosowanej obróbki na zmianę średnicy przędzy.

Na podstawie analizy danych pomiarowych (rys. 5) można stwierdzić, że obróbka tkaniny juty roztworami NaOH i KOH w zależności od ich stężenia i czasu trawienia powoduje stopniowy wzrost, a następnie zmniejszenie średniej średnicy przędzy. Ponadto można stwierdzić, że im większe stężenie roztworu trawiącego, tym krótszy czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnej wartości średnicy przędzy (rys. 5).

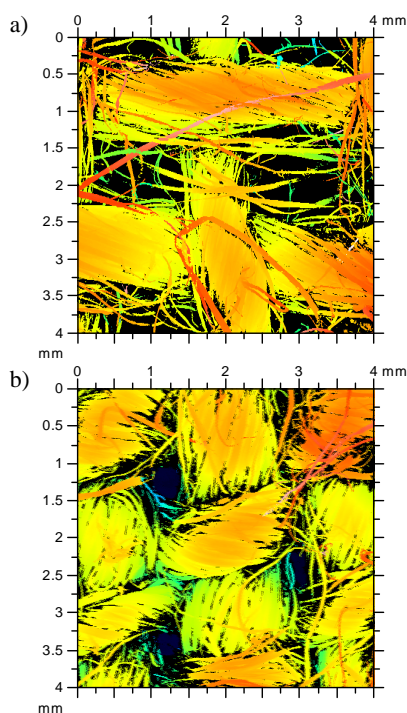
Na podstawie wyników badań profilografometrycznych zaobserwowano, że istnieje korelacja pomiędzy strukturą przędzy a zmianą wysokości kropli żywicy. Najlepszą zwilżalnością charakteryzują się tkaniny, które po obróbce mają największą bądź najmniejszą średnicę.



Rys. 5. Zmiana średniej średnicy przędzy juty dla różnych stężeń oraz czasów trawienia tkanin roztworami: a) NaOH, b) KOH

Fig. 5. Changes of jute yarn average diameter for various treatment concentration and duration of: a) NaOH, b) KOH

Efekt ten jest spowodowany pęcznieniem przędzy (rys. 6) w wyniku zachodzącej podczas obróbki przemiany rdzennej celulozy w celulozę typu II, która jest bardziej reaktywna chemicznie w stosunku do żywicy poliestrowej.



Rys. 6. Obrazy tkaniny juty wykonane na profilografie MICRO PROF FRT: a) nieobrobiona; b) tkanina trawiona w 15% roztworze KOH przez 0,5 h

Fig. 6. Picture of jute fabric achieved during profilograph MICRO PROF FRT measurements: a) jute fabric untreated, b) jute fabric treated in 15% solution KOH for 0.5 h

Ponadto obróbka powoduje oczyszczenie i rozwinięcie powierzchni przędzy poprzez usunięcie części składników strukturalnych, tj. ligniny, co skutkuje zmniejszeniem średnicy przędzy i poprawą jej zwilżalności.

PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych wyników badań zmian wysokości kropli żywicy w czasie procesu rozplływania ustalono optymalny rodzaj obróbki oraz jej parametry. Najlepsze rezultaty rozplływania osiągnięto dla tkanin po obróbce 1, 3, 5% KOH i NaOH po 4 do 6 godzinach trawienia oraz po obróbce 15% KOH i NaOH przy czasie trawienia 0,5 h. Zadowalające wyniki rozplływania uzyskano również dla tkanin po obróbce w octanie winylu (0,5 godziny).

Zastosowana metoda pomiaru zmian wysokości kropli za pomocą bezkontaktowego profilografometru optycznego może być wykorzystana do oceny wpływu obróbki chemicznej włókien na mechanizm rozplływania polimerowej osnowy. Mechanizm rozplwy, jak pokazały badania, złożony jest z szeregu oddziaływań, wśród których najważniejszymi wydają się być: wypełnianie przestrzeni pomiędzy pasmami przędzy, rozplywanie w poziomie na powierzchni tkaniny oraz infiltracja elementarnych włókien przędzy.

Podziękowania

Praca zrealizowana w ramach projektu badawczego: NN508 440936.

LITERATURA

- [1] Bogdan A., Myalski J., Wieczorek J., Koziół M., Wpływ obróbki chemicznej wodnym roztworem $Mg(OH)_2$ na strukturę oraz właściwości wytrzymałościowe włókien juty przeznaczonych do wytwarzania kompozytów polimerowych, *Kompozyty (Composites)* 2009, 9, 4, 358-362.
- [2] Van de Weyenberg I., Chi Truong T., Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment, *Composites: Part A* 2006, 37, 1368-1376.
- [3] Qin Ch., Soykeabkaew N., The effect of fibre volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites, *Carbohydrate Polymers* 2008, 71, 458-467.
- [4] Sticchi A., Lauke B., A novel fiber treatment applied to woven jute fabric/ vinyl ester laminates, *Composites: Part A* 2007, 38, 1337-1343.
- [5] Gassan J., Bledzki A., Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres, *Composites Science and Technology* 1999, 59, 1303-1309.
- [6] Bledzki A., Gassan J., Composites reinforced with cellulose fibres, *Prog. Polymers. Sci.* 1999, 221-274.
- [7] Zhang M., Rong M., Lu X., Fully biodegradable natural fiber composites from renewable resources: All-plant fiber composites, *Composites Science and Technology* 2005, 65, 2514-2525.

- [8] Khan F., Ahmad S.R., Chemical modification and spectroscopic analysis of jute fibre, *Polymer Degradation and Stability* 1996, 52, 335-340.
- [9] Gassan J., Natural fiber-reinforced plastics - Correlation between structure and properties of the fibers and the resultat composites, Dissertation at the Institute of Materials Engineering, University of Kassel, Kassel 1997.
- [10] Pietak A., Korte S., Tan E., Downart A., Staiger M., Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres, *Applied Surface Science* 2007, 253, 3627-3635.
- [11] Sinha E., Rout S.K., Influence of fibre-surface treatment on structural, thermal and mechanical properties of jute fibre and its composite, *Bull. Mater. Sci.* 2009, 32, 1, 65-76.