

Magdalena Ziąbka*, Barbara Szaraniec

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Biomateriałów
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

* Corresponding author. E-mail: ziabkam@gmail.com

Otrzymano (Received) 05.02.2010

KOMPOZYTY POLIMEROWE Z DODATKIEM WŁÓKIEN NATURALNYCH

W pracy otrzymano i scharakteryzowano polimerowe kompozyty włókniste. Jako zbrojenie zastosowano krótkie włókna cięte - jutę oraz konopie. Metodą wytłaczania i wtrysku przygotowano kompozyty polimerowe o osnowie z polietylenu - LDPE modyfikowanego 5% dodatkiem naturalnych włókien roślinnych. Wytworzone materiały zostały poddane badaniom mechanicznym, obejmującym statyczną próbę rozciągania oraz twardość według Brinella. Stan powierzchni materiałów scharakteryzowano na podstawie kąta zwilżania oraz chropowatości wyznaczonej metodą profilometryczną. W celu określenia sposobu i jednorodności rozmieszczenia włókien w osnowie polimerowej przeprowadzono analizę mikrostrukturalną SEM. Otrzymane wyniki pozwoliły stwierdzić, iż korzystniejsza jest modyfikacja polietylenu włóknem konopnym. W przeciwieństwie do włókien juty dodatek konopi nie wpływa na pogorszenie właściwości mechanicznych polimeru, podnosi natomiast jego moduł sprężystości i zmienia charakter powierzchni z hydrofobowego na hydrofilowy. Poprawa zwilżalności polietylenu może mieć ogromne znaczenie z punktu widzenia recyklingu tworzyw sztucznych i ochrony środowiska naturalnego.

Słowa kluczowe: materiały kompozytowe, włókna naturalne, polietylen, konopie, juta

POLYMERIC COMPOSITES WITH NATURAL FIBER ADDITIVES

Among environmental friendly materials recently developed polymers modified by using natural fibers are considered as the most popular. The great interest of renewable fibers application comes from their good mechanical properties, low density and reduced costs of manufacturing. It has been well known that plant fibers are microbiological degradable materials. Their introduction into stable polymers is quite new and may significantly accelerate degradation of the fibrous composite. Presented work reports the results obtained from studies carried out on low density polyethylene (LDPE) composites reinforced with natural plant fibres. The composites were manufactured by use of injection molding followed by extrusion. During injection both jute and hemp fibers were introduced into polymer matrix in amount of 5% mass fraction. The studies focused on characterization of mechanical properties (tensile strength, Young modulus and hardness) as well as surface features (roughness and wettability). Observation of microstructure was done using scanning electron microscopy. In general, the results proved that hemp composites poses better properties in comparison to jute ones. In opposition to jute composites dispersion of hemp fibers was more homogenous. It did not deteriorate the tensile strength which was the same as measured for pure polymer. Simultaneously, the Young modulus increased its value. In jute composite the tensile strength decreased of 30%. Surface character of the composite with hemp changed from hydrophobic to hydrophilic which improved degradation. Such feature is especially required from the point of recycling possibility and environment protection.

Keywords: composite materials, natural fibers, polyethylene, hemp, jute

WPROWADZENIE

Rozwój nowoczesnych materiałów kompozytowych przyjaznych środowisku związany jest zarówno z ciągłym poszukiwaniem i opracowywaniem technologii otrzymywania samych kompozytów, jak również z zastosowaniem naturalnych włókien roślinnych. Zainteresowanie i wybór naturalnych napełniaczy jako dodatków do materiałów kompozytowych związany jest z obecną tendencją wielu gałęzi przemysłu do recyklingu tworzyw, obniżenia kosztów wytwórczych oraz ukłonem w stronę produkcji materiałów przyjaznych i bezpiecznych dla środowiska [1].

Ze względu na dobre właściwości mechaniczne, biodegradowalność, niską gęstość oraz ogólną dostępność, a także wspomnianą już niską cenę włókna roślinne stanowią ekologiczną alternatywę dla włókien szklanych i syntetycznych. W grupie włókien naturalnych pochodzenia roślinnego wyróżnić należy bawełnę, len, konopie, jutę, sizal oraz manilę. Zarówno włókna jutowe, jak i włókna otrzymywane z konopi charakteryzują się dużą wytrzymałością i elastycznością [2, 3]. Stosowane jako wzmocnienia materiałów kompozytowych mają szerokie zastosowanie

w przemyśle samochodowym, tekstylnym i budowlanym [4].

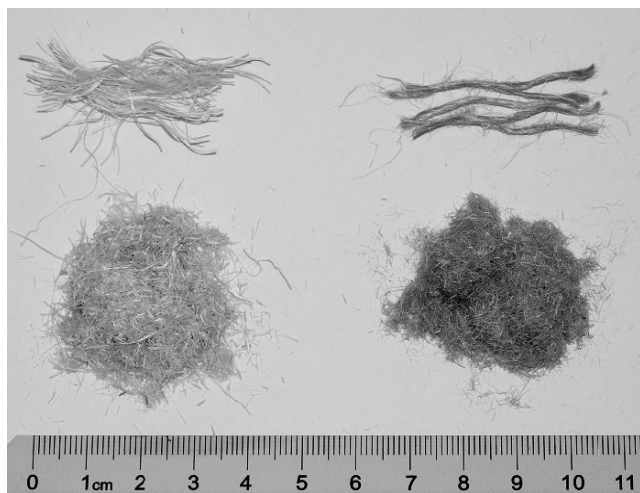
Wprowadzenie rozkładalnych mikrobiologicznie włókien roślinnych do polimerów biostabilnych może wpłynąć na przyspieszenie ich degradacji i tym samym mieć znaczący wpływ na gospodarkę odpadami i ochronę środowiska naturalnego. Powszechnie używanym nieodegradowalnym polimerem jest polietylen. Posiada on wiele ważnych technicznie właściwości (odporność na uderzenia, stabilność wymiarowa, dobre właściwości ślizgowe, tłumienie drgań, biogodność, odporność na zarysowania, dobre właściwości antyadhezyjne), dzięki którym znajduje szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu (np. spożywczym, kosmetycznym, rolniczym, maszynowym).

Charakter hydrofobowy polietylenu oraz odporność na korozję gwarantują długi czas użytkowania elementów z niego wykonanych przy braku konieczności przeprowadzania ich konserwacji, czyniąc go jednak odpornym na biodegradację [5]. Biodegradacja polietylenu wymaga działania wielu czynników, które mogą powodować jego rozkład, m.in. temperatury, promieni UV, wody i tlenu [6].

W niniejszej pracy do modyfikacji polietylenu, mającej na celu przyspieszenie jego biodegradacji, zastosowano włókna naturalne - jutę i konopie. Celem badań było określenie wpływu włókien roślinnych na właściwości mechaniczne, strukturalne oraz użytkowe materiałów kompozytowych na osnowie z polietylenu o niskiej gęstości.

MATERIAŁY I METODY

W pracy zastosowano komercyjnie dostępny polietylen o niskiej gęstości - LDPE (Malen E firmy Basell Polyolefines) oraz naturalne włókna roślinne - konopie i jutę o długościach z zakresu 1÷2 mm uzyskane w procesie mechanicznego rozdrabniania (rys. 1).



Rys. 1. Włókna juty i konopi stosowane jako dodatki modyfikujące w kompozytach

Fig. 1. Composite modifiers - hemp and jute fibres

Materiały kompozytowe zostały wytworzone w procesie obróbki termoplastycznej (wytlaczanie i wtrysk). Włókna suszono przez cztery godziny w temperaturze 60°C, natomiast polimer w temperaturze 80°C przez dwie godzin. Do osnowy polimerowej wprowadzono 5% wag. dodatku - odpowiednio włókien konopi oraz włókien juty i homogenizowano przy użyciu pionowej wtryskarki ślimakowej (Multiplas). Proces ujednorodniania przeprowadzono w pięciu cyklach zasypu mieszanki kompozytowej do podajnika wtryskarki. Temperatura wtrysku wynosiła 165°C, a ciśnienie 80 kg/cm². Otrzymano próbki w postaci wioseł o wymiarach zgodnych z normą PN-EN ISO 527 (rys. 2).



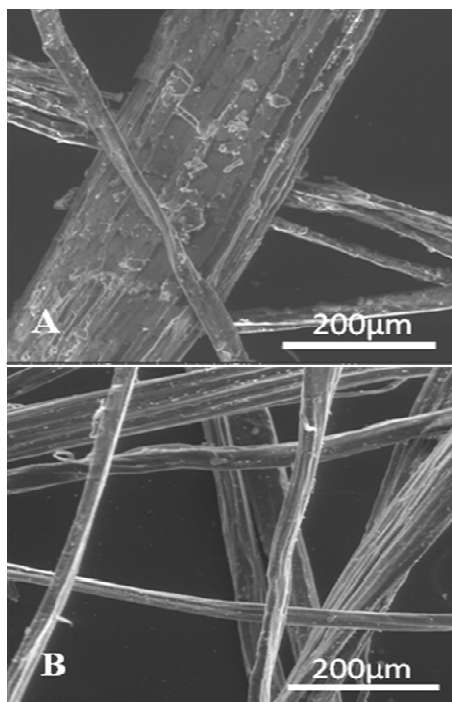
Rys. 2. Wygląd badanych materiałów: LDPE, LDPE / juta i LDPE / konopie

Fig. 2. Materials for investigates: LDPE, LDPE / jute and LDPE / hemp

Przygotowane materiały kompozytowe zostały poddane badaniom mechanicznym. W próbie jednoosiowego rozciągania określono moduł Younga oraz wytrzymałość kompozytów (Zwick 1435). Prędkość pomiarowa wynosiła 50 mm/min, a długość odcinka pomiarowego 30 mm. Wykorzystując metodę Brinella, przeprowadzono badania twardości materiałów (KB Pruftechnik). Do pomiarów zastosowano kulkę z węglików spiekanych (94%WC + 6%Co). Uzyskane wyniki stanowiły średnią arytmetyczną z 10 pomiarów. Wykorzystując metodę kontaktową, przeprowadzono pomiary chropowatości (T-500 HommelWelker). Na podstawie parametrów R_a (średnia arytmetyczna odchylenia profilu), R_t (max wysokość pomiędzy najwyższym szczytem a najniższą doliną) oraz R_z (poziom bezwzględnych wartości pięciu najwyższych szczytów i pięciu najniższych dolin) oszacowano poziom chropowatości powierzchni badanych materiałów. Badania kąta zwilżania materiałów polimerowych LDPE i LDPE z dodatkiem włókien konopi i juty badano metodą kropli za pomocą automatycznego systemu Drop Shape Analysis DSA 10 Kruss. W wyniku obserwacji mikrostruktury (Nova Nano SEM 200, FEJ Europe Company) określono rozmieszczenie i adhezję włókien na granicy włókno-osnowa polimerowa.

WYNIKI I Dyskusja

Na podstawie obserwacji przeprowadzonych przy wykorzystaniu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oceniono mikrostrukturę i ułożenie włókien w osnowie polimerowej. Stwierdzono, że włókna juty tworzą grube, zdrewniałe i niejednorodne wiązki o poszarpanej powierzchni (rys. 3A). Włókna konopi natomiast charakteryzują się większą gładkością powierzchni, są cienkie i bardziej jednorodne (rys. 3B).

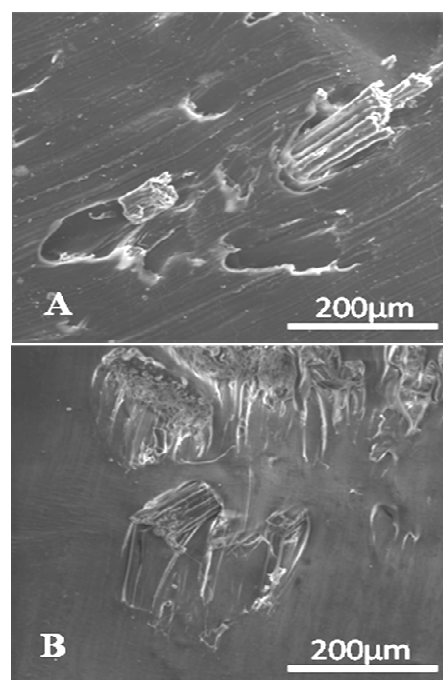


Rys. 3. Włókna naturalne: A) juta, B) konopie; SEM
Fig. 3. Natural fibers: A) jute, B) hemp; SEM

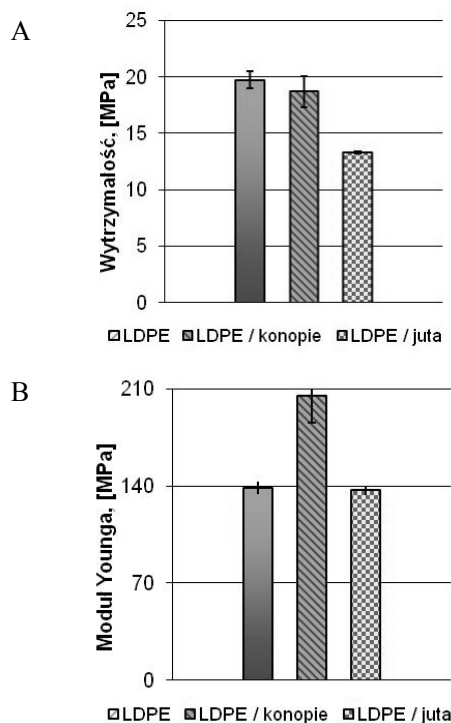
Na rysunku 4 przedstawiono obrazy mikrostruktury kompozytów polietylenowych z włóknem konopi oraz juty. Dla kompozytu modyfikowanego jutą zaobserwowano, że ułożenie włókien jest bardziej przypadkowe, a powstałe skupiska występują częściej niż w przypadku włókien konopnych.

Przeprowadzone testy mechaniczne wykazały, że polietylen modyfikowany włóknem konopi charakteryzuje się zbliżoną wartością wytrzymałości na rozciąganie (19 MPa) w stosunku do czystego polimeru. W przypadku polietylenu z dodatkiem włókien juty obserwuje się 30% spadek wytrzymałości (rys. 5A). Takie zachowanie może być spowodowane gorszą dyspersją włókna, jego znaczną sztywnością i sposobem ułożenia w osnowie polimerowej. Bardziej jednorodne rozmieszczenie pozwala na obniżenie lub też całkowite wyeliminowanie pustych przestrzeni i wytworzenie mocniejszego połączenia na granicy włókno-osnowa polimerowa. Niskie właściwości mechaniczne związane są również z polarno-hydrofilowym charakterem juty oraz hydrofobową naturą polietylenu. Można zaobserwować ponadto (rys. 5B), że materiały kompozytowe

wzmacniane włóknem konopi charakteryzują się wyższym modułem Younga w porównaniu do czystego polimeru, podczas gdy dodatek włókien juty nie wpływa na moduł kompozytu.



Rys. 4. Kompozyty: A) LDPE / juta, B) LDPE / konopie; SEM
Fig. 4. Composites: A) LDPE / jute, B) LDPE / hemp; SEM



Rys. 5. Wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł Younga dla badanych materiałów

Fig. 5. Tensile strength and Young's modulus of investigated materials

W przypadku kompozytu modyfikowanego jutą nie obserwuje się także znaczących zmian twardości, nato-

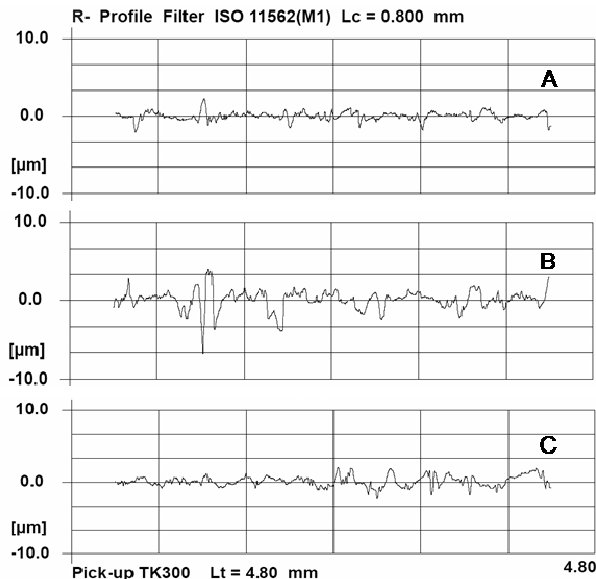
miast w przypadku włókien konopnych można zauważyć niewielki spadek tego parametru (tab. 1). Spadek twardości wynika z charakteru konopi, która wpływa bezpośrednio na właściwości całego kompozytu, podnosząc jego elastyczność.

TABELA 1. Twardość Brinella oraz średnica wgłębienia dla badanych materiałów

TABLE 1. Brinell hardness and indentation diameter of investigated materials

Materiał	Twardość Brinella HB	Średnica wgłębienia mm
LDPE	16,23±2,08	0,204±0,02
LDPE / konopie	13,94±2,44	0,233±0,03
LDPE / juta	15,46±1,78	0,216±0,03

Z przeprowadzonych testów profilometrycznych wynika, że wraz z wprowadzeniem włókien do osnowy polimerowej wzrasta chropowatość materiałów (rys. 6). Dla obu rodzajów kompozytów wzrost chropowatości (R_a) jest porównywalny, około dwukrotnie wyższy niż dla czystego polietylenu (tab. 2). Na podstawie analizy maksymalnej wysokości pomiędzy najwyższym szczytem a najniższą doliną (R_t) oraz poziomem bezwzględnych wartości pięciu najwyższych szczytów i pięciu najniższych dolin (R_z) można stwierdzić, że powierzchnie materiałów kompozytowych cechuje większa niejednorodność, a rozmieszczenie włókien na odcinku pomiarowym jest przypadkowe.



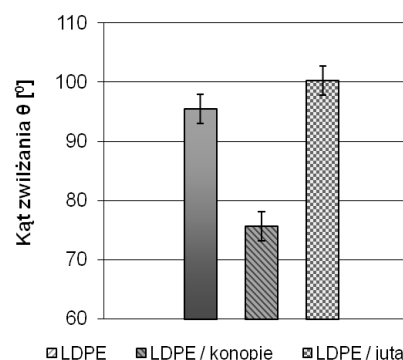
Rys. 6. Przykładowe profilogramy: A) LDPE, B) LDPE / konopie, C) LDPE / juta

Fig. 6. Exemplary profilograms: A) LDPE, B) LDPE / hemp, C) LDPE / jute

Tabela 2. Parametry chropowatości dla badanych materiałów
Table 2. Roughness parameters of investigated materials

Parametry	LDPE	LDPE / konopie	LDPE / juta
R_t	3,68±0,55	8,10±2,05	7,99±3,39
R_z	2,41±0,43	4,25±0,92	4,00±0,88
R_a	0,35±0,06	0,60±0,09	0,65±0,10

Badania kąta zwilżania materiałów polimerowych wykazały, iż próbka odniesienia (LDPE), dla której kąt zwilżania wynosił $\theta = 95,5^\circ \pm 2,44$ jest hydrofobowa, a jej zwilżalność jest porównywalna do polietylenu modyfikowanego jutą $\theta = 100,3^\circ \pm 2,99$. Włókna konopne natomiast poprawiły zwilżalność polimeru, nadając powierzchni materiału charakter hydrofilowy (rys. 7). Z punktu widzenia biodegradacji niski kąt zwilżania jest korzystny i może znacząco wpłynąć na czas rozkładu kompozytu.



Rys. 7. Kąt zwilżania polietylenu oraz polietylenu z dodatkiem konopi i juty

Fig. 7. Wetting angle of polyethylene and polyethylene with hemp and jute additives

WNIOSKI

Przedstawione wstępnie wyniki badań nad opracowaniem technologii wytwarzania i homogenizacji kompozytów z polietylenu modyfikowanego wypełniaczami w postaci włókien naturalnych wykazały, że kompozyty z dodatkiem konopi charakteryzują się bardziej jednorodnym rozmieszczeniem włókien w matrycy polimerowej. Wprowadzenie konopi pozwala także obniżyć lub też całkowicie wyeliminować puste przestrzenie i wytworzyć mocniejsze połączenia na granicy włókno-osnowa polimerowa, dzięki czemu nie zmienia się wytrzymałość, wzrasta natomiast moduł sprężystości materiału. Dodatkowo takie kompozyty charakteryzują się bardziej hydrofilową powierzchnią, która może wpływać na ich szybszą degradację, a tym samym ułatwiać recykling wyrobów na bazie polietylenu.

Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu „Nowe przyjazne dla środowiska kompozyty polimerowe z wykorzystaniem surowców odnawialnych”, nr projektu POIG.01.03.01-00-092/08.

LITERATURA

- [1] Md. Rezaur Rahman i in., Improvement of physico-mechanical properties of jute fiber reinforced polypropylene composites by post-treatment, *Composites: Part A* 2008, 39, 1739-1747.

- [2] Oksman K. i in., The influence of fibre microstructure on fibre breakage and mechanical properties of natural fibre reinforced polypropylene, *Composites Science and Technology* 2009, 69, 1847-1853.
- [3] Sgriccia N., Hawley M.C., Misra M., Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites, *Composites: Part A* 2008, 39,1632-1637.
- [4] Singh B., Gupta M., Natural fiber composites for building applications, *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*, CRC Press 2005, 261-72.
- [5] Nowak B., Pająk J., Łabużek S., *Ekologia* 2005, 1.
- [6] Gilan (Orr), Hadar Y., Sivan A., Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2004, 65, 97-104.