

Przemysław Postawa^{1*}, Tomasz Stachowiak², Arkadiusz Szarek³

^{1,2} Politechnika Częstochowska, Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją, al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa, Poland

³ Politechnika Częstochowska, Instytut Obróbki Plastycznej, Inżynierii Jakości i Bioinżynierii, al. Armii Krajowej 21, 42-200 Częstochowa, Poland

* Corresponding author. E-mail: postawa@ipp.pcz.czyst.pl

Otrzymano (Received) 14.01.2010

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW DREWNO-POLIMER METODĄ DMTA

W artykule przedstawiono wyniki badań kompozytów polimerowo-drzewnych, gdzie jako napełniacz wykorzystano trociny drzew liściastych i iglastych. Osnowę kompozytu stanowił termoplastyczny polipropylen. Do badań przygotowano trzy kompozyty różniące się objętościową zawartością napełniacza (25, 50 oraz 70%) i różnej frakcji zastosowanych trocin. Próbki przygotowano z wykorzystaniem technologii wtryskiwania. Do badań wykorzystano jedną z metod analizy termicznej DMTA. Przeprowadzone badania dynamiczne właściwości mechanicznych pozwoliły na określenie wpływu zawartości napełniacza oraz rozmiaru trocin na właściwości otrzymanych kompozytów. Uzyskane wyniki pozwolą w przyszłości na określenie zakresu stosowania tych materiałów, ponieważ stanowią ciekawą i tanią alternatywę dla materiałów stosowanych na elementy wielkogabarytowe z tworzyw polimerowych.

Słowa kluczowe: kompozyty polimerowe, kompozyty drewno-PP, badania dynamiczne DMTA

DYNAMICAL MECHANICAL RESEARCH OF PROPERTIES OF WOOD-POLYMER COMPOSITES USE DMTA METHOD

The research results of wood-polymer composites based on polypropylene (PP) and sawdust mixture of the wood were presented in the article. Three composites with different volumetric content of wood were prepared (25, 50 and 70% - content of filler). Then research samples were made by injection molding technology using injection molding machine KraussMaffei KM-65 - 130 C4. Testing of dynamical mechanic properties use one of the thermal analyzing method DMTA were carried out during research. The process of the preparation of samples and their producing were described, the results of examinations were also presented as a graphs and tables. Obtained results let determine the area of the possible application of received composites, and will be useful for the future.

Costs of raw polymer material are still increasing because global consumption of polymers and goods produced from polymers is increasing too. Therefore we can observe big interest in new low-cost composites. Polymers filled with the sawdust of the wood are called Wood-Polymer Composite WPC. It is very interesting material because it doesn't have the disadvantages that have its components. Composites are characterized by low receptivity of moisture, good mechanical properties and low processing shrinkage.

Keywords: wood-polymer composites, DMTA

WSTĘP

Rosnące ceny surowców, z których wytwarzane są tworzywa sztuczne (ropa naftowa i gaz), oraz ogromny popyt na te materiały powoduje rosnące zainteresowanie nowymi materiałami kompozytowymi opartymi na polimerach jako osnowie. Drewno jest szeroko stosowanym materiałem konstrukcyjnym, jednak ze względu na swoją cenę oraz dużą chłonność wody, skłonność do deformacji i pęcznienia się, a także pracochłonną obróbkę nie może być stosowane we wszystkich aplikacjach. Nawet głębokie impregnowanie substancjami olejopochodnymi nie zawsze daje zamierzone efekty i dostateczną odporność na wodę. Za wszystko odpowiedzial-

na jest struktura drewna, której porowate i gąbczaste komórki chłoną znaczne ilości wody [1-8]. Stąd właśnie poszukiwania materiału o właściwościach zbliżonych do drewna, jednocześnie ekologicznego i odpornego na wodę.

KOMPOZYTY DREWNO-POLIMER WPC

Jednym z takich materiałów są kompozyty WPC (wood-polymer composites). Nośnikiem napełniacza jest tu polimer, a napełniaczem mogą być różne frakcje

drewna. Drewno jako materiał odpadowy jest stosunkowo tanie i stanowić może nawet 70% wypełnienia kompozytu. Ze względu na rosnące zainteresowanie producentów tym materiałem wciąż trwają prace nad doskonaleniem technologii ich przetwórstwa.

Najczęściej do wytwarzania elementów z materiału WPC stosuje się technologię wyłaczania lub wtryskiwania. Poprzez wyłaczanie otrzymujemy profile o stałym przekroju i nieskończenie długie. Głównym odbiorcą jest przemysł meblarski i wykończeniowy, dla którego wytwarzane są różnego rodzaju listwy, profile, łączniki itp. Natomiast technologię wtryskiwania stosuje się do wytwarzania różnego rodzaju elementów, od bardzo małych dla przemysłu meblarskiego (uchwyty, rączki, wieszaki) na dużych pojemnikach skończywszy.

Do produkcji kompozytów drewno-polimer wykorzystuje się polimery termoplastyczne na bazie poliolefin (polipropylen PP, polietylen PE) oraz polichlorek winylu PVC [9-16]. Inne tworzywa ze względu na temperaturę topnienia przewyższającą 200°C nie mogą być wykorzystywane do przygotowania kompozytów WPC.

Jako napełniacz można wykorzystywać odpady z zakładów obróbki drewna. Mogą to być wióry, trociny, pył drzewny i inna frakcja. Rozmiary cząstek frakcji uzależnione są od gabarytów produkowanych części i elementów oraz wykorzystywanej technologii i parametrów konstrukcyjnych maszyn.

Dla elementów o cienkich ściankach zaleca się stosowanie drobnych frakcji trocin lub pył drzewny. Natomiast do wielkogabarytowych elementów z powodzeniem można stosować nawet bardzo duże części drewna. Należy jednak pamiętać, że za każdym razem konieczne jest dokładne testowanie tak wytworzonych elementów pod względem mechanicznym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Cel i zakres badań

Bardzo ważnym czynnikiem z punktu widzenia eksploatacji materiałów kompozytowych opartych na polimerze i drewnie jest dokładne poznanie właściwości mechanicznych przygotowanych materiałów. Istotny wpływ ma tutaj rodzaj napełniacza, jego struktura (kształt poszczególnych cząstek), wielkość frakcji, procentowa zawartość napełniacza oraz warunki procesu przetwórstwa.

Celem badań jest przygotowanie kompozytów o różnym stopniu napełnienia trocinami drewna oraz różną frakcją tych trocin, a następnie ocena właściwości dynamicznych tak przygotowanych materiałów w oparciu o dynamiczne badania właściwości mechanicznych z wykorzystaniem metody DMTA (Dynamic Mechanical Analysis). Do badań wykorzystano urządzenie DMA 242C firmy Netzsch (Niemcy), a próbki przygotowano z wykorzystaniem wtryskarki do tworzyw termoplastycznych firmy Krauss-Maffei KM-65 130C4.

Wykorzystane materiały

Ze względu na termiczny rozkład drewna w układzie uplastyczniającym wtryskarki temperatura przetwórstwa nie powinna przekraczać 190÷200°C. Dlatego też jako osnowa kompozytów WPC mogą być stosowane materiały o temperaturze topnienia poniżej 200°C.

Do przetwarzania kompozytów WPC metodą wtryskiwania należy stosować tworzywa o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR > 15$ g/10 min, gdyż zawartość napełniacza powoduje jego znaczne zmniejszenie i może spowodować problemy z wypełnianiem gniazda formującego [17, 18]. Dlatego do badań wybrano polipropylen o masowym wskaźniku płynięcia $MFR = 25$ g/10 min firmy Slovnaft.

Napełniacz w postaci trocin został dostarczony przez jedną z największych firm województwa śląskiego zajmujących się przetwórstwem drewna zarówno drzew liściastych, jak iglastych. Dostarczone trociny charakteryzowały się dużą zawartością wilgoci i w celu ich dobrego przesiania i podzielenia na frakcje, a później przetwórstwa konieczne było ich suszenie w czasie 6 godzin w temperaturze 105°C. Materiał w postaci trocin został podzielony kolejno na frakcje z wykorzystaniem sit o następujących wartościach: 0,75; 1,5; 2 mm. Tak oddzielone frakcje następnie były dodawane do tworzywa w taki sposób, aby zawartość trocin wynosiła odpowiednio: 25, 50 i 70% całkowitej objętości przygotowanego kompozytu. Ze względu na zmniejszenie kosztów wytwarzania, co w warunkach przemysłowych jest bardzo ważne, napełniacza (trocin) nie poddawano żadnej preparacji środkami proadhezyjnymi. Podczas przesiewania oddzielono jedynie pył drzewny.

Przygotowanie próbek badawczych

Zarówno tworzywo, jak i napełniacz odmierzano w naczyniu laboratoryjnym z podziałką i ważono z wykorzystaniem wagi o dokładności 0,002 kg, przy czym do obliczeń założono gęstość drewna suchego na poziomie 480 kg/m³. Po przygotowaniu odpowiednich proporcji mieszano materiały składowe w mieszalniku bębnowym w czasie około 5 minut dla każdej z przygotowywanych receptur. Następnie przystąpiono do wtryskiwania próbek badawczych na wtryskarce. W pierwszej kolejności wtryskiwano czysty PP w celu późniejszego porównania właściwości otrzymanego kompozytu WPC z pierwotnym materiałem osnowy.

Przyjęto następujące warunki wtryskiwania:

- temperatura stref, dyszy: 40, 120, 160, 190, 170°C
- prędkość wtrysku 60 cm³/s
- ciśnienie docisku 0 i 35 MPa (dla czystego PP)
- czas docisku 0 i 20 s (dla czystego PP)
- czas chłodzenia 20 s
- temperatura formy: 20 i 60°C

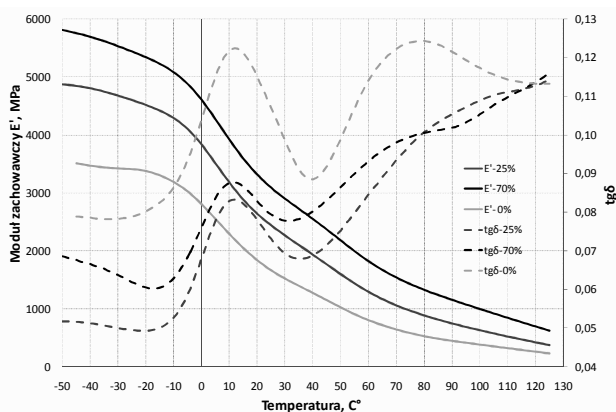
Do oceny właściwości mechanicznych zastosowano standardowe próbki do badań wytrzymałości na rozciąganie, które w części pomiarowej miały przekrój

10×4 mm. Z nich przygotowano próbki do badań z wykorzystaniem metody analizy termicznej DMTA. Termiczną analizę dynamiczną właściwości mechanicznych przeprowadzono z wykorzystaniem urządzenia firmy NETZSCH DMA 232A, uwzględniając następujące parametry: częstotliwość odkształceń: 1 oraz 10 Hz, średnią amplitudę 180 μm , zakres temperatury od -50 do 130°C .

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Przedstawione poniżej wyniki dotyczą wpływu zawartości napełniacza oraz wymiarów jego cząstek. Przy czym na każdym z wykresów przedstawiono termogramy dla kompozytów napełnionych w 25 i 70% trocinami drewna oraz jako odniesienie - czysty PP (stopień napełnienia 0%).

Na rysunku 1 przedstawiono wykres zmian E' oraz $\text{tg}\delta$ w funkcji temperatury dla materiału o zawartości napełniacza: 0, 20, 70%, frakcja 0,75 mm.



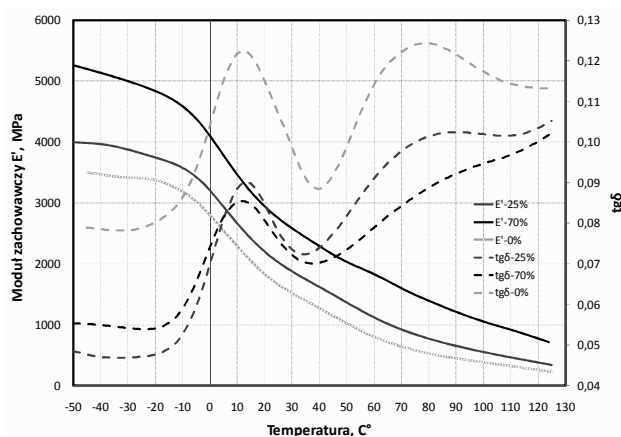
Rys. 1. Przebieg zmian modułu zachowawczego E' oraz kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ w funkcji zmian temperatury dla temperatury formy 60°C dla różnych zawartości napełniacza: 0, 20, 70%, frakcja 0,75

Fig. 1. Dependent of storage modulus E' and the value of loss tangent $\text{tg}\delta$ as a function of changes in temperature for mould cavity temperature of 60°C for different filler contents: 0, 20, 70%, fraction 0.75

Wzmocnienie napełniaczem spowodowało znaczący wzrost modułu zachowawczego w porównaniu do pierwotnego, czystego PP. Dla materiału napełnionego w 25% napełniaczem drzewnym wzrost wyniósł od 3500 MPa dla czystego PP do 5000 MPa, a dla materiału napełnionego w 70% w stosunku objętościowym wzrost ten osiągnął wartość prawie 6000 MPa. W temperaturze 120°C , czyli w końcu zakresu eksploatacji, różnica między tymi materiałami nie jest już tak znacząca, lecz i tak materiał nienapełniony wykazuje niższe wartości modułu zachowawczego E' . Analizując przebieg zmian kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$, zauważalne jest, że wszystkie badane materiały wykazują przemianę przejścia szklistego w tej samej temperaturze (około 10°C), różnice wiążą się jedynie z intensywnością jego przebiegu. Materiał nienapełniony wykazuje większą wartość $\text{tg}\delta$ w całym zakresie pomiaru.

Od temperatury -20 do 10°C zauważalny jest gwałtowny wzrost związany z przemianą relaksacyjną. W całym przebiegu widoczne jest jeszcze jedno ekstremum $\text{tg}\delta$ przypadające na zakres temperatury pomiędzy 40 – 80°C . Nie widać dla tej przemiany reakcji w przebiegu modułu zachowawczego E' , co spowodowane może być błędem samego pomiaru lub przygotowania próbki.

Na rysunku 2 przedstawiono przebieg DMTA dla frakcji 1,5 mm. Materiał napełniony w 70% drewnem wykazuje największą wartość modułu zachowawczego E' . W odniesieniu do pierwotnego tworzywa osnowy (PP) wynosi ona blisko 2000 MPa, natomiast kompozytu o stopniu napełnienia 25% 1200 MPa, co wskazuje na większą sztywność tego materiału. Analizując przebieg zmian kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$, zauważalne jest, że materiał nienapełniony wykazuje znacznie korzystniejsze właściwości tłumiące w całym zakresie temperatury. Wśród pozostałych dwóch badanych materiałów w zakresie eksploatacji korzystniejszy parametry tłumiące wykazuje WPC napełniony w 25% drewnem. Na wykresie tym widać, iż w zakresie eksploatacji zmiana zawartości napełniacza nie zmienia znacząco własności tłumiących.



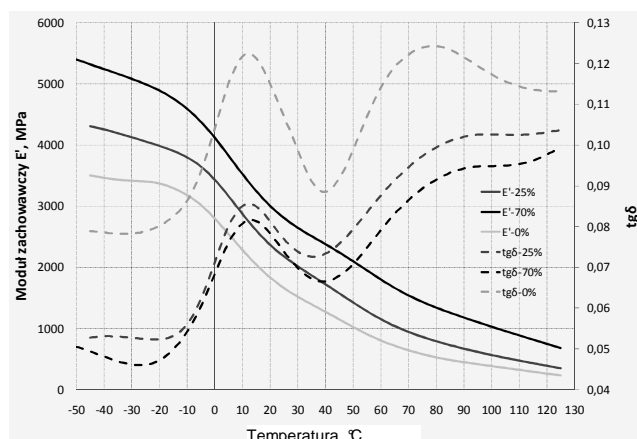
Rys. 2. Przebieg zmian modułu zachowawczego E' oraz kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ w funkcji zmian temperatury dla temperatury formy 60°C dla różnych zawartości napełniacza: 0, 20, 70%, frakcja 1,5 mm

Fig. 2. Dependent of storage modulus E' and the value of loss tangent $\text{tg}\delta$ as a function of changes in temperature for mould cavity temperature of 60°C for different filler contents: 0, 20, 70%, fraction 1.5 mm

W przebiegu $\text{tg}\delta$ dla tworzywa napełnionego 25% drewnem widoczne jest ekstremum przypadające na zakres temperatury 40 – 80°C , co wskazuje, że nie jest to tylko błąd, a być może inna przemiana zachodząca w tej temperaturze w materiale osnowy (PP).

Kolejną analizowaną frakcją jest frakcja o wymiarze cząstek równej 2 mm. Na wykresie widać (rys. 3), iż materiał napełniony w 70% drewnem dla tej wielkości frakcji napełniacza uzyskał wartości modułu zachowawczego na poziomie 5500 MPa, ale dotyczy to tylko pierwszego zakresu odkształceń sprężystych. W miarę zbliżania się do temperatury 0°C wykres przebiega dokładnie jak dla frakcji 1,5 mm. Dla kompozytu z 25%

zawartością napełniacza wartość E' na początku pomiaru wyniosła 4500 MPa.



Rys. 3. Przebieg zmian modułu zachowawczego E' oraz kąta stratności mechanicznej $tg\delta$ w funkcji zmian temperatury dla temperatury formy 60°C dla różnych zawartości napełniacza: 0, 20, 70%, frakcja 2 mm

Fig. 3. Dependent of storage modulus E' and the value of loss tangent $tg\delta$ as a function of changes in temperature for mould cavity temperature of 60°C for different filler contents: 0, 20, 70%, fraction 2 mm

PODSUMOWANIE

Analizując powyższe wyniki badań w postaci wykresów, można stwierdzić, że dodanie do polipropylenu napełniacza w postaci niespreparowanych trocin drewna podwyższa moduł dynamiczny badanych kompozytów w porównaniu do pierwotnego tworzywa osnowy. Dodanie 70% napełniacza drzewnego w stosunku objętościowym zwiększa wskazania E' średnio o ponad 1500 MPa, jest to znaczący wzrost tego parametru. Analizując cały przebieg zmiany modułu zachowawczego E' widoczne jest, że dla kompozytu napełnionego w WPC 70% wielkość frakcji nie ma istotnego wpływu na tę wartość. Maksymalną wartość modułu zachowawczego E' uzyskał materiał napełniony drewnem o frakcję 0,75 mm, wyniosła ona 6000 MPa. Inaczej przedstawia się sytuacja, gdy analizujemy ten parametr dla WPC napełnionego w 25%. Dla tego materiału wielkość frakcji wpływa na wyniki badań. Najkorzystniejsze właściwości mechaniczne osiągnął materiał, który był wtrysnięty do formy o temperaturze 60°C , napełniacz miał frakcje 0,75 mm - w całym zakresie pomiaru osiągnął on wyższe wartości modułu zachowawczego E' o 500 MPa w porównaniu z WPC 25% posiadającymi inne frakcje napełniacza.

Po przeprowadzeniu badań DMTA można wywnioskować, że kompozyty drewno-polimer (WPC) to doskonała alternatywa dla czystych tworzyw polimerowych (nienapełnionych) oraz samego drewna. Napełniacz drewniany posiada wiele zalet, przede wszystkim jest to materiał odnawialny, można go pozyskać z odpadu technologicznego, dodanie go do tworzywa w stosunku 70% znacznie podwyższa właściwości me-

chaniczne, ale głównie sprawia, że nowy materiał jest o wiele tańszy. Połączenie trocin drewna z polimerem ogranicza chłonność wody bez potrzeby lakierowania jak w przypadku drewna. Ponadto ogromną zaletą WPC jest niska cena w stosunku do czystych tworzyw. Można przypuszczać, że w niedługim czasie materiałem tym zainteresują się nowe branże i znajdzie on nowe zastosowania.

Podziękowania

Specjalne podziękowania dla firmy Plastigo - generalnego przedstawiciela na Europę marki SHINI - producenta osprzętu dla wydziałów wtryskowni z siedzibą w Częstochowie, ul. Bór 77/81, POLSKA - za udostępnienie do prowadzenia badań laboratoryjnej suszarki pułkowej Shini CD-09 www.plastigo.pl

LITERATURA

- [1] Hristov V.N., Lach R., Grellmann W., Polym., Test 2004, 23, 581-589.
- [2] Keener T.J., Stuart R.K., Brown T.K., Compos. Part A: Appl. 2004, S 35, 357-362.
- [3] Li T.Q., Ng C.N., Li R.K.Y., J. Appl. Polym. Sci. 2001, 81, 1420-1428.
- [4] Kazayawoko M., Balatinez J.J., Matuana L.M., J. Mater. Sci. 1999, 34, 6189-6199.
- [5] Ichazo M.N., Albano C., Gonzalez J., Perera R., Candal M.V., Compos. Struct. 2001, 54, 207-214.
- [6] Oksman K., Clemons G., J. Appl. Polym. Sci. 1998, 67, 1503-1513.
- [7] Friedrich K., Zhang Z., Schlarb, Compos. Sci. Technol. 2005, 65, 2329-2343.
- [8] Bledzki A.K., Gassan J., Composites reinforced with cellulose based fibers, Prog. Polym. Sci. 1999, 24, 221-74.
- [9] Zhang Y.L., Zhang S.Y., Chui Y.H., J. Appl. Polym. Sci. 2006, 102(3), 2668-76.
- [10] Bledzki A.K., Sperber V.E., Specht K., Letman M.A., Effect of defined waxes and coupling agents on moisture behavior of injection molded woodfiberreinforced PP composites, Proceedings of 8th international conference on woodfiber-plastic composites, Madison, WI, May 2005.
- [11] Stark N.M., J. Appl. Polym. Sci. 2006, 100(4), 3131-40.
- [12] Pilarski J.M., Matuana L.M., J. Appl. Polym. Sci. 2006, 100(1), 35-9.
- [13] Wang W., Sain M., Cooper P.A., Polym. Degrad. Stabil. 2005, 90(3), 540-5.
- [14] Stark N.M., Matuana L.M., J. Appl. Polym. Sci. 2004, 94(6), 2263-73.
- [15] Stark N.M., Matuana L.M., Clemons C.M., J. Appl. Polym. Sci. 2004, 93(3), 1021-30.
- [16] Bledzki A.K., Letman M., Viksne A., Rence L., Composites A 2005, 36, 789-97.
- [17] Marcovich N.E., Reboledo M.M., Aranguren M.I., Polymer 1999, 40(26), 7313-20.
- [18] Steckel V., Clemons C.M., Thoemen H.J., Appl. Polym. Sci. 2006, 103(2), 752-63.
- [19] Yeh S.K., Al-Mulla A., Gupta R.K., J. Polym. Eng. 2006, 26(8-9), 783-804.