



**Wanda Meissner\*, Ryszard Steller, Grażyna Kędziora**

Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland  
e-mail: \*Wanda.Meissner@pwr.wroc.pl

Otrzymano (Received) 21.02.2007

## KOMPOZYTY PRZEKŁADKOWE Z ODPADOWYCH POLIOLEFIN I WŁÓKIEN ROŚLINNYCH

Prezentowano niektóre problemy związane z otrzymywaniem oraz oceną właściwości kompozytów przekładkowych opartych na odpadowym polietylenie małej gęstości i polipropylenie. W kompozytach tych rdzeń stanowi polimer spieniony, natomiast okładziny ten sam polimer napelniany włóknami lnu. W pracy omówiono wyniki badań właściwości fizykochemicznych (np. gęstość, chłonność wody), mechanicznych (np. próby rozciągania, zginania i pełzania), reologicznych (wskaźnik szybkości płynięcia) oraz termicznych (temperatura Vicata, indeks tlenowy) zarówno kompozytów „rdzeniowych” oraz „okładzinowych”, jak i otrzymanych z nich kompozytów przekładkowych. Kompozyty rdzeniowe i okładzinowe otrzymywano metodą walcowania w temperaturze poniżej 175°C, stosując dodatek 8+10% bromowego antypirenu oraz 2+4% azodikarbonamidu jako poroforu (kompozyty rdzeniowe) lub 10+30% krótkich (4 mm) włókien lnu jako wzmocnienia (kompozyty okładzinowe). Próbkę w formie płytek służące do badań oraz przygotowania kompozytów przekładkowych wykonywano metodą prasowania w temperaturach podobnych jak przy walcowaniu, natomiast spienianie prowadzono powyżej 200°C. Stwierdzono spadek płynności i wzrost gęstości kompozytów okładzinowych ze wzrostem zawartości włókien, czemu towarzyszy przejściowe pogorszenie właściwości mechanicznych przy mniejszym dodatku włókien lnu. Płynność kompozytów rdzeniowych maleje ze wzrostem udziału środka spieniającego. Właściwości kompozytów przekładkowych mają charakter anizotropowy i odzwierciedlają tylko częściowo właściwości warstw składowych. W szczególności różna podatność pełzania w kierunku równoległym i prostopadłym do warstw maleje ze wzrostem udziału włókien w okładzinach.

Słowa kluczowe: polietylen, polipropylen, spienianie, właściwości

## SANDWICH COMPOSITES FROM WASTE POLYOLEFINS AND PLANT FIBRES

Some problems connected with preparation and properties of sandwich composites based on waste low density polyethylene and polypropylene with addition of bromine flame retardants in amount of 8+10% are presented. The composites consist of internal layer (core) created from PE-LD or PP and foamed with 2+4% of azodikarbonamide and of two external layers (claddings) created from the same polymers but filled with 10+30% of short (4 mm) flax fibre. Layer compositions were prepared by means of two-roll-mill at temperatures below 175°C to prevent the blowing agent decomposition or fibre degradation. Compositions were pressure moulded at similar temperatures to obtain samples in form of plates of ca. 2 mm thickness, which were used for investigations and for preparation of sandwich composites. Core layer foaming (separately and in composites) was done by compression moulding at temperatures above 200°C. Physicochemical (density, water uptake), mechanical (tensile, flexural and creep tests), rheological (melt flow rate) and thermal (oxygen index, Vicat temperature) properties were measured. It was found that cladding density increases with increasing content of fibre in composition and the polypropylene core has a better foamability in comparison with polyethylene core. These factors affect in the similar way the densities of sandwich composites. Flowability (MFR) measurements performed only for the layer compositions have shown that MFR decreases if the fibre content in composition becomes higher. It was also found that blowing agent lowers MFR, which is probably due to polymer cross-linking caused by radicals from blowing agent decomposition (PE-LD) or very fine dispersion of gas phase (PP). Flexural tests for PE-LD show that at low fibre content in cladding the rigidity of composites decreases, and then it increases with higher fibre content. In tensile tests performed for PP composites surprisingly low tensile strengths for sandwich composites were measured. They are comparable with core strengths, which are ca. 10 times lower than the strengths of claddings. It can be a sign of very specific stress distribution in sandwich composites. Creep tests demonstrate that the composite compliance depends on loading direction with respect to layers that reflects the composite anisotropy. Composites with higher fibre content have a lower compliance for both loading directions.

Keywords: polyethylene, polypropylene, foaming, properties

## WPROWADZENIE

Z uwagi na stale rosnącą produkcję i zużycie polimerów, które przekracza obecnie 200 mln ton, wzrasta

również ilość odpadów polimerowych. Przeważającą część odpadów stanowią poliolefiny (głównie różne

polietyleny i polipropylen), które są masowo stosowane do otrzymywania opakowań, tj. wyrobów o krótkim czasie życia. Mieszane odpady poliolefin jako frakcja odpadów komunalnych były i są nadal najczęściej składowane na wysypiskach (rzadziej spalane), co wobec ich słabej degradowalności powoduje, że stanowią one coraz większe obciążenie dla środowiska. Stąd od pewnego czasu istotnego znaczenia nabiera traktowanie odpadów polimerowych, w tym odpadów poliolefin, jako surowców wtórnych i ponowne ich zagospodarowanie na drodze recyklingu materiałowego lub surowcowego. Najbardziej popularną formę recyklingu materiałowego poliolefin stanowi otrzymywanie regranulatów o ściśle zdefiniowanych właściwościach i użycie ich do ponownego przetwórstwa, np. jako materiał na wyroby o mniejszych wymaganiach jakościowych, dodatek do polimeru pierwotnego lub surowiec na warstwy wewnętrzne w wyrobach warstwowych. Otrzymywanie takich regranulatów jest jednak najczęściej opłacalne w przypadku odpadów jednorodnych. W przypadku odpadów mieszanych, nawet przy sortowaniu podwyższającym koszty, należy liczyć się z obecnością niewielkich zanieczyszczeń innymi polimerami, które pogarszają jakość tworzywa wtórnego [1]. Jedną z możliwości efektywnego wykorzystania mieszanych odpadów poliolefin stanowi otrzymywanie materiałów opartych na poliolefinach wzmacnianych włóknami - zwłaszcza roślinnymi - oraz poliolefinach spienionych. Wiele zagadnień związanych z otrzymywaniem i przetwarzaniem tego rodzaju kompozytu omawia praca [2].

Celem niniejszej pracy jest omówienie niektórych problemów dotyczących otrzymywania i właściwości kompozytów przekładkowych z odpadów polietylenu i polipropylenu. W kompozytach tych warstwę wewnętrzną (rdzeń) stanowi spieniony polimer odpadowy, natomiast warstwy zewnętrzne (okładziny) wykonane są z tego samego polimeru, lecz wzmocnionego krótkimi włóknami roślinnymi (lnu).

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Jako polimery odpadowe zastosowano polipropylen (pojemniki po artykułach spożywczych) oraz polietylen małej gęstości (folie opakowaniowe). Wstępnie rozdrobione odpady umyto i wysuszono, po czym poddano homogenizacji na dwuwalcu oraz granulacji na młynku udarowym. Otrzymany przemiał stosowano do przygotowania odpowiednich kompozycji z włóknem lnu oraz środkami uniepalniającymi i spieniającymi.

Jako wzmocnienie zastosowano krótkie włókna lnu o długości 4 mm produkowane przez firmę EKOTEX. Włókna użyto w ilości 10÷20% wag. dla PP oraz 20÷30% wag. dla PE-LD.

Jako antypireny użyto: do kompozytu polipropylenu - heksabromocyklodekan w mieszaninie 2:1 z tritlenkiem antymonu (otrzymanego z firmy Dwory S.A.), do kompozytu polietylenu - antypiren fosforowo-bromowy w mieszaninie z tritlenkiem antymonu (Reoflam FG-372 produkcji firmy GREAT LAKES). Antypireny stosowano w ilości 8÷10% wag.

Jako retardant zastosowano środek oparty na azodii-karbonamidzie o nazwie handlowej Genitron AC-4 produkcji firmy LANXESS. Stosowano go w ilości 2÷4% wag.

### Przygotowanie i formowanie kompozycji

Dla każdego polimeru przygotowano dwa rodzaje kompozycji: kompozycje na warstwy zewnętrzne (okładziny) zawierające antypiren i włókno oraz kompozycje na warstwę wewnętrzną (rdzeń) zawierającą antypiren i porofor.

Kompozycje przygotowywano stosując metodę walcowania. Na ogrzane walce (160°C dla PE-LD i 175°C dla PP) wprowadzano polimer, a następnie antypiren i po jego rozprowadzeniu wprowadzano porofor bądź włókno. Całkowity czas walcowania wynosił ok. 10 min. Otrzymane kompozycje zdejmowano w postaci skór. Skór użyto do wstępnego formowania okładzin oraz rdzenia, stosując metodę prasowania w temperaturze ok. 175°C i czasie ok. 2 min, co zapobiegało rozkładowi poroforu. Z zaformowanych płytek o grubości ok. 2 mm układano pakiety (przekładki), które poddawano ponownemu prasowaniu połączonemu, ze spienianiem warstwy rdzenia w temperaturze  $210 \pm 20^\circ\text{C}$  i czasie ok. 10 min. W zależności od potrzeb spienianiu poddawano także same kompozycje rdzeniowe.

### Metody badań

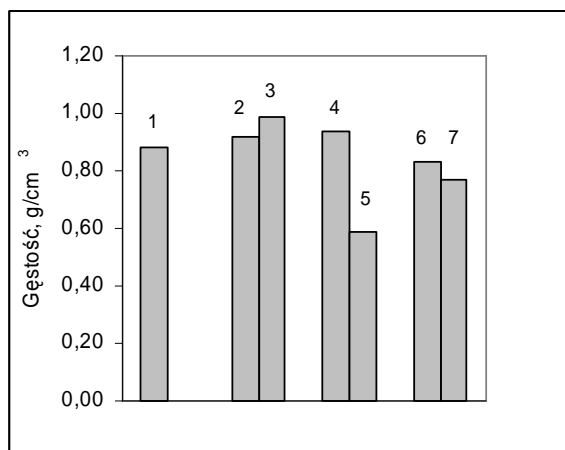
Zarówno kompozycje na okładziny i na rdzeń (w formie niespionionej i spionionej), jak i wykonane z nich kompozyty przekładkowe zostały poddane wszechstronnym badaniom właściwości, z których jako najbardziej istotne należy wymienić: fizykochemiczne (gęstość, stopień spienienia, chłonność wody), mechaniczne (próby rozciągania i zginania, podatność na pęcznienie), reologiczne (masowy wskaźnik szybkości płynięcia) oraz termiczne i ogniowe (temperatura Vicata, wskaźnik tlenowy). Badania wykonywano, stosując typową aparaturę i standardowe warunki pomiaru. Poniżej przedstawiono bliższą charakterystykę poszczególnych badań.

### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Z uwagi na specyfikę i wynikające stąd różnice właściwości kompozycje oparte na PE-LD i PP zostaną omówione oddzielnie.

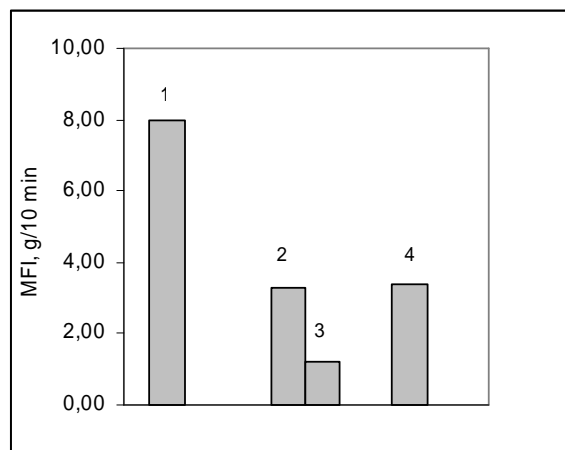
## Kompozycje i kompozyty z PE-LD

Na rysunku 1 zestawiono wyniki pomiarów gęstości dla różnych kompozycji z PE-LD uzyskane za pomocą wagi hydrostatycznej. Z rysunku wynika, że wprowadzenie dodatków (włókno, antypiren) powoduje wzrost gęstości kompozycji w stosunku do odpadowego PE. Uzyskany stopień spienienia kompozycji rdzeniowej wynosi ok. 2, co widoczne jest również w mniejszej gęstości kompozytów przekładkowych.



Rys. 1. Gęstość kompozycji z odpadowego PE-LD: 1 - PE, 2 - okładzina z 20% włókna, 3 - okładzina z 30% włókna, 4 - rdzeń niespieniony, 5 - rdzeń spieniony, 6 - kompozyt z okładziną 2, 7 - kompozyt z okładziną 3

Fig. 1. Density of waste PE-LD compositions: 1 - PE, 2 - cladding with 20% fibre, 3 - cladding with 30% fibre, 4 - non-foamed core, 5 - foamed core, 6 - composite with cladding 2, 7 - composite with cladding 3



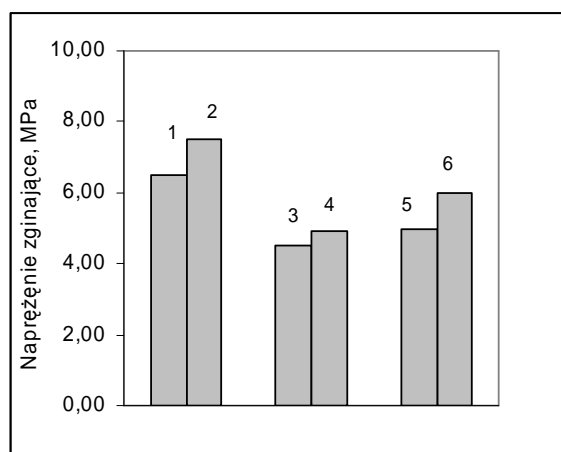
Rys. 2. Wskaźnik płynięcia kompozycji z odpadowego PE-LD: 1 - PE, 2 - okładzina z 20% włókna, 3 - okładzina z 30% włókna, 4 - rdzeń z poroforem

Fig. 2. Melt flow rate of waste PE-LD compositions: 1 - PE, 2 - cladding with 20% fibre, 3 - cladding with 30% fibre, 4 - core with foaming agent

Reologiczna charakterystyka kompozycji z PE-LD obejmowała pomiar wskaźnika płynięcia (MFR), który stanowi miarę ich płynności. Pomiar MFR, których wyniki zestawiono na rysunku 2, wykonano dla odpa-

dowego PE oraz dla kompozycji na okładziny i rdzeń. Widać, że wzrost zawartości włókna obniża płynność kompozycji, co jest zjawiskiem typowym dla układów napełnianych [3, 4]. Interesujący jest natomiast spadek płynności kompozycji z poroforem, gdyż obecność fazy gazowej powinna zwiększać płynność polimeru [5, 6]. Zmniejszenie płynności kompozycji wskazuje na sieciujące działanie poroforu. Jest to wynikiem tworzenia rodników podczas rozpadu poroforu w połączeniu ze skłonnością PE-LD do sieciowania [7].

Dla kompozycji przekładkowych na osnowie PE-LD wykonano także próby zginania i pełzania pod obciążeniem, które w zamierzeniach miały stanowić ocenę ich sztywności oraz podatności na pełzanie. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 3 i 4. Zginanie próbek w kształcie beleczki polegało na ocenie naprężenia zginającego przy 5 i 10% strzałce ugięcia.

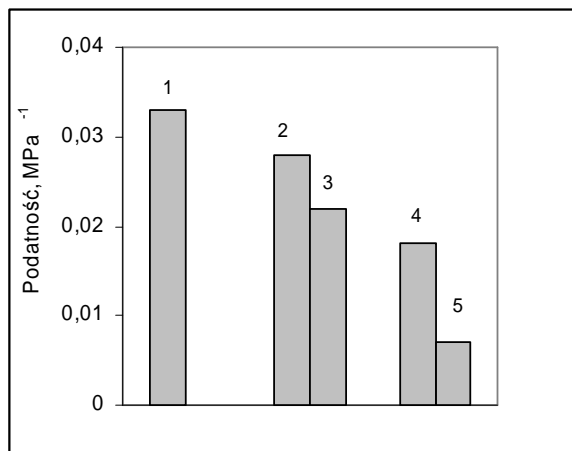


Rys. 3. Zginanie kompozytów przekładkowych z odpadowego PE-LD. Zawartość włókna w okładzinie/ugięcie: 1 - 0/5%, 2 - 0/10%, 3 - 20/5%, 4 - 20/10%, 5 - 30/5%, 6 - 30/10%

Fig. 3. Flexural behaviour of sandwich composites from waste PE-LD: fibre content in cladding/deflection: 1 - 0/5%, 2 - 0/10%, 3 - 20/5%, 4 - 20/10%, 5 - 30/5%, 6 - 30/10%

Z rysunku 3 wynika, że kompozyty zawierające okładziny z włóknami mają wyraźnie mniejszą sztywność niż kompozyt z okładzinami bez włókien. Widać ponadto, że spadek sztywności następuje przy mniejszej zawartości włókien, gdyż wzrost udziału włókien powyżej 20% wag. powoduje ponowny wzrost sztywności. Przyczyną tego zjawiska mogą być zmiany adhezji na granicy warstw wywołane wprowadzeniem włókien. Z rysunku 4 widać, że podatność pełzania kompozytów przekładkowych mierzona w temperaturze pokojowej na konsystometrze Hoenpplera, po 30 min od chwili obciążenia próbek, zależy w pierwszym rzędzie od sposobu ich obciążania (prostokątne lub równoległe do warstw), co jest wyrazem anizotropii badanych kompozytów. Przy obciążeniu prostokątnym do warstw główną rolę odgrywają deformacje rdzenia. Świadczą o tym dość zbliżone wyniki dla samego rdzenia oraz kompozytu przy mniejszej zawartości włókna w okładzinach.

Przy obciążaniu równoległym determinującą rolę odgrywa mniejsza podatność okładzin, która, zgodnie z oczekiwaniami, maleje ze wzrostem udziału włókna.

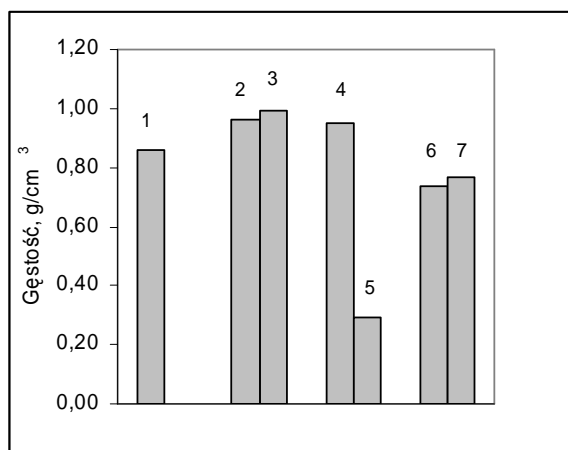


Rys. 4. Pełzanie kompozytów przekładkowych z odpadowego PE-LD: 1 - sponiony rdzeń, kompozyty (udział włókna w okładzinie/obciążenie względem warstw): 2 - 20%/prostopadle, 3 - 20%/równolegle, 4 - 30%/prostopadle, 5 - 30%/równolegle

Fig. 4. Creep behaviour of sandwich composites from waste PE-LD: 1 - foamed core, composites (fibre content in cladding/loading with respect to layers): 2 - 20%/perpendicular, 3 - 20%/parallel, 4 - 30%/perpendicular, 5 - 30%/parallel

### Kompozycje i kompozyty z PP

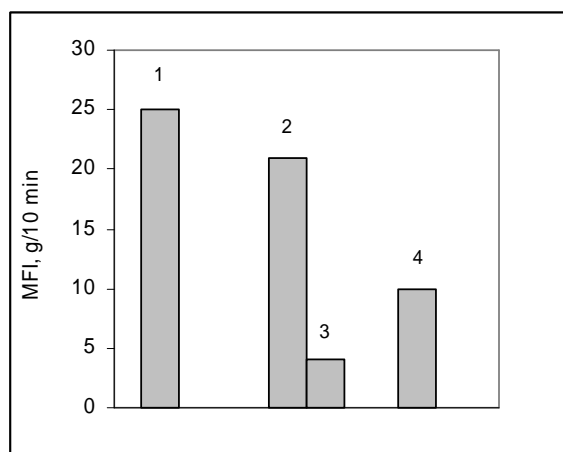
Na rysunku 5 przedstawiono wartości gęstości kompozycji z odpadowego PP, które stanowią materiał na okładziny i rdzeń kompozytów przekładkowych, a także otrzymanych kompozytów. Jak widać, uzyskane zależności są jakościowo bardzo podobne do tych z rysunku 1 dla kompozycji opartych na PE-LD. Pod względem ilościowym trzeba podkreślić znacznie lepszą spienialność matrycy PP, co umożliwia uzyskanie stopnia spienienia powyżej 3.



Rys. 5. Wartości gęstości kompozycji z odpadowego PP: 1 - PE, 2 - okładzina z 10% włókna, 3 - okładzina z 20% włókna, 4 - rdzeń niesponiony, 5 - rdzeń sponiony, 6 - kompozyt z okładziną 2, 7 - kompozyt z okładziną 3

Fig. 5. Value of density of waste PP compositions: 1 - PE, 2 - cladding with 10% fibre, 3 - cladding with 20% fibre, 4 - non-foamed core, 5 - foamed core, 6 - composite with cladding 2, 7 - composite with cladding 3

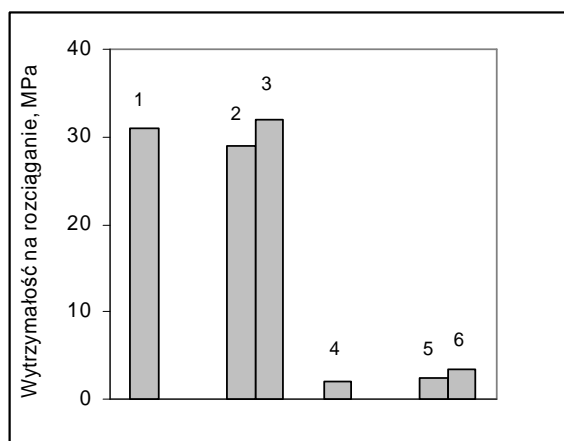
Rysunek 6 przedstawia wyniki pomiarów MFR, które podobnie jak dla PE-LD wykonano jedynie dla kompozycji na okładziny i na rdzeń. I w tym przypadku zachowanie układów jest jakościowo podobne do układów z PE-LD, tzn. wzrost zawartości włókien i wprowadzenie poroforu zmniejszają płynność. Zastanawiać może jedynie spadek płynności PP z poroforem, gdyż PP w przeciwieństwie do PE ma tendencję do degradacji pod wpływem rodników powstających przy rozpadzie poroforu, co powinno zwiększać jego płynność. Możliwym wytłumaczeniem może być bardzo subtelne rozproszenie pęcherzyków gazu w stopie, co często prowadzi do obniżenia jego płynności [8].



Rys. 6. Wskaźnik płynięcia kompozycji z odpadowego PP: 1 - PP, 2 - okładzina z 10% włókna, 3 - okładzina z 20% włókna, 4 - rdzeń z poroforem

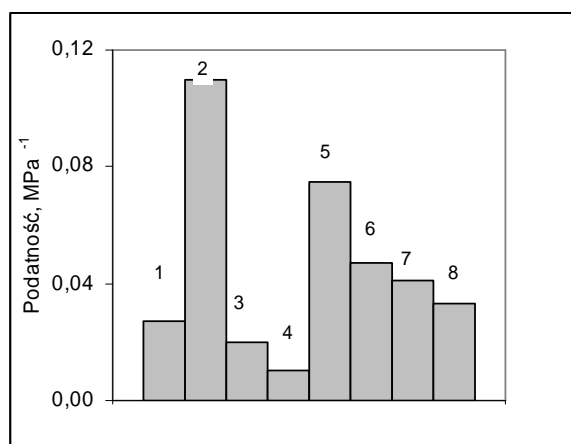
Fig. 6. Melt flow rate of waste PP compositions: 1 - PP, 2 - cladding with 10% fibre, 3 - cladding with 20% fibre, 4 - core with foaming agent

Interesujące obserwacje przyniosły pomiary wytrzymałości na rozciąganie, których wyniki zestawiono na rysunku 7. W przypadku „okładzinowych” kompozycji z włóknami przy niewielkiej zawartości włókien można stwierdzić pewien spadek wytrzymałości, która zwiększa się przy dalszym wzroście udziału włókien. Zachowanie takie było także obserwowane w innych układach z włóknami [9]. Zaobserwowano je również dla kompozycji PE-LD. Dla kompozycji z PE-LD i PP następuje zmniejszenie wytrzymałości po spienieniu, co jest efektem typowym. Zaskakujące jest natomiast bardzo silne (bo ok. 10-krotne) zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie kompozycji przekładkowych z PP. Jak wynika z rysunku 7, wytrzymałość tych kompozycji jest niewiele wyższa od wytrzymałości spienionego rdzenia, który stanowi ok. 50% grubości kompozytu przekładkowego. Tak dużego spadku wytrzymałości nie obserwuje się w kompozycjach PE-LD. Stwierdzono je jednak w kompozytach opartych na mieszaninach PP/PE (1:1), które nie są tu omawiane. Wynika ono prawdopodobnie ze specyficznego rozkładu naprężeń związanych z anizotropią kompozytów, co wymaga dodatkowych badań.



Rys. 7. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji z odpadowego PP: 1 - PP, 2 - okładzina z 10% włókna, 3 - okładzina z 20% włókna, 4 - rdzeń spieniony, 5 - kompozyt z okładziną 2, 6 - kompozyt z okładziną 3

Fig. 7. Tensile strength of waste PE-LD compositions: 1 - PP, 2 - cladding with 10% fibre, 3 - cladding with 20% fibre, 4 - foamed core, 5 - composite with cladding 2, 6 - composite with cladding 3



Rys. 8. Pełzanie kompozytów przekładkowych z odpadowego PP: 1 - PP niespiany, 2 - PP spiany, 3 - okładzina z 10% włókna, 4 - okładzina z 20% włókna, kompozyty (udział włókna w okładzinie/obciążenie względem warstw): 5 - 10%/prostopadle, 6 - 10%/równoległe, 7 - 20%/prostopadle, 8 - 20%/równoległe

Fig. 8. Creep behaviour of sandwich composites from waste PE: 1 - non-foamed PP, 2 - foamed PP, 3 - cladding with 10% fibre, 4 - cladding with 20% fibre, composites (fibre content in cladding/ loading with respect to layers): 5 - 10%/perpendicular, 6 - 20%/parallel, 7 - 20%/perpendicular, 8 - 20%/parallel

Rysunek 8 prezentuje wyniki pomiarów podatności pełzania wykonywanych w sposób analogiczny jak w przypadku kompozycji z PE-LD (rys. 3). Stosunkowo duża podatność dla spienionej warstwy rdzenia wynika z dość dużego stopnia spienienia tej warstwy. Znajduje to swe odzwierciedlenie w relatywnie dużej podatności kompozytów przekładkowych, które poddawane były obciążeniu prostopadle do warstw. Podobnie jak dla układów z PE-LD podatność przy obciążeniu równoległym i przy rosnącej ilości włókien jest mniejsza.

Niezależnie od badań, których wyniki omówiono powyżej bardziej szczegółowo, charakterystyka kompozytów obejmowała też inne pomiary, np.: chłonność

wody, odporność termiczną i palność. Stwierdzono, że chłonność wody w obu układach jest dość zbliżona i przekracza 2÷3%, tj. ok. 10-krotnie wyższa niż dla nienapełnianych polimerów odpadowych. Szczególnie dużą chłonność wody (ponad 20%) wykazuje porowaty rdzeń, co świadczy o znacznym udziale porów otwartych w jego strukturze. Wzrostowi chłonności wody sprzyja wprowadzenie dodatków, zwłaszcza hydrofilowych włókien lnu. Z drugiej strony obecność włókien zwiększa nie tylko wytrzymałość mechaniczną przy pewnym obniżeniu płynności, lecz także poprawia odporność termiczną. Świadczą o tym rosnące wartości temperatury Vicata dla obu układów. Podkreślić też należy, że badane kompozyty przekładkowe mają jako całość z reguły mniejszą palność niż poszczególne warstwy, co jest korzystne pod względem aplikacyjnym. Przy użytych rodzajach i ilościach retardantów indeks tlenowy kompozycji przekładkowych wynosi 22-23. Jego dalsza poprawa jest możliwa przy większej koncentracji środków uniepalniających, co z uwagi na ich wpływ na właściwości wymaga dalszych badań.

## UWAGI KOŃCOWE

Przedstawione badania związane z otrzymywaniem i charakterystyką kompozytów przekładkowych opartych na odpadowym polietylenie małej gęstości oraz polipropylenie dowodzą, że kompozyty takie mają szereg interesujących cech, które wskazują na potencjalne możliwości aplikacyjne tych materiałów. Stąd też ich otrzymywanie może stanowić nową metodę recyklingu materiałowego poliolefin.

*Praca realizowana w ramach Projektu Badawczego 3 T08E 092 26.*

## LITERATURA

- [1] Recycling von Kunststoffen, G. Menges, W. Michaeli, Hanser, München 1992.
- [2] Wood and natural fibre composites, eds. A.K. Błędzki, V.E. Sperber, PPH Zapol, Szczecin-Kassel 2005.
- [3] Steller R., Rheological behavior of polymer melts with natural fibers, J. Appl. Polym. Sci. 2005, 97, 1401-1409.
- [4] Shenoy A.V., Rheology of filled polymer systems, Kluwer, Dordrecht 1999.
- [5] Steller R., Reologiczne właściwości stopionych polimerów podczas spieniania, Mat. Konf. Nowe kierunki zastosowań i modyfikacji tworzyw sztucznych, Rydzyna 1995, 179-184.
- [6] Han C.D., Multiphase flow in polymer processing, Academic Press, New York 1981.
- [7] Rado R., Reakcje polimerów inicjowane przez nadtlenki, WNT, Warszawa 1974.
- [8] Carreau P.J., De Kee D.C.R., Chabra R.P., Rheology of polymeric systems, Hanser, Munich 1997.
- [9] Steller R., Meissner W., Mechaniczne i reologiczne właściwości kompozycji polietylenu z włóknami roślinnymi, Polimery 2002, 47, 332-338.