

Kompozyty WPC, napełnione mączką z łupin orzechów o osnowie polietylenowej

Tomasz Kędra^a, Jarosław Konieczny^b, Błażej Chmielnicki^c

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
Kierunek Inżynieria Materiałowa

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: jaroslaw.konieczny@polsl.pl

^c Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach
email: b.chmielnicki@impib.pl

Streszczenie: W pracy dokonano analizy wpływu udziału mączki z łupin orzechów na własności mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie) kompozytu WPC o osnowie polietylenowej. W pierwszej części pracy zostały omówione podstawowe pojęcia i definicje, dokonano opisu kompozytów WPC oraz polimerów najczęściej stosowanych w WPC. Następnie opisano własności mączki z łupin orzechów, dzięki którym istnieje możliwość wykorzystania jej do produkcji kompozytów polimerowo-drzewnych. Końcowy etap pracy to opis i wyniki wykonanych badań własności mechanicznych kompozytów WPC napełnionych mączką z łupin orzechów włoskich i laskowych. Na podstawie wyników określono wpływ rodzaju mączki oraz jej udziału na własności kompozytu.

Abstract: The paper presents an analysis of the impact of concentration of nut shell meal on mechanical properties (tensile strength, elongation) with polyethylene matrix WPC composite. In the first part of the paper basic concepts and definitions are discussed, as description of the WPC composites and polymers most commonly used in WPC. Then properties of nutshell meal are described, so that it is possible to use it for producing polymer-wood composites. The final stage of the work is the description and results of tests of mechanical properties of WPC composite flour shell filled with walnuts and hazelnuts. Based on results the effect of type of flour and its contribution to properties of the composite are specified.

Słowa kluczowe: kompozyt, WPC, mączka z łupin orzechów, kompozyt polimerowo-drzewny

1. WSTĘP

Zaawansowane badania oraz produkcja na masową skalę kompozytów polimerowo-drzewnych WPC (Wood Polymer Composites) rozpoczęły się dopiero kilkanaście lat temu. Niestabilność i rosnąca cena paliw kopalnianych (ropa naftowa, węgiel kamienny, gaz ziemny) oraz wprowadzone restrykcje dotyczące recyklingu i ochrony środowiska przyczyniają się do wzrostu kosztu wytwarzania produktów polimerowych. Jednym ze sposobów na ich obniżenie jest wykorzystanie materiałów odpadowych oraz materiałów pochodzenia naturalnego do wytwarzania kompozytów. Pozwoli to na znaczne obniżenie zużycia polimerów będących pochodnymi ropy naftowej oraz na częściowe uniezależnienie się od dostaw tego surowca z poza strefy krajów Unii Europejskiej [1-3, 13, 14].

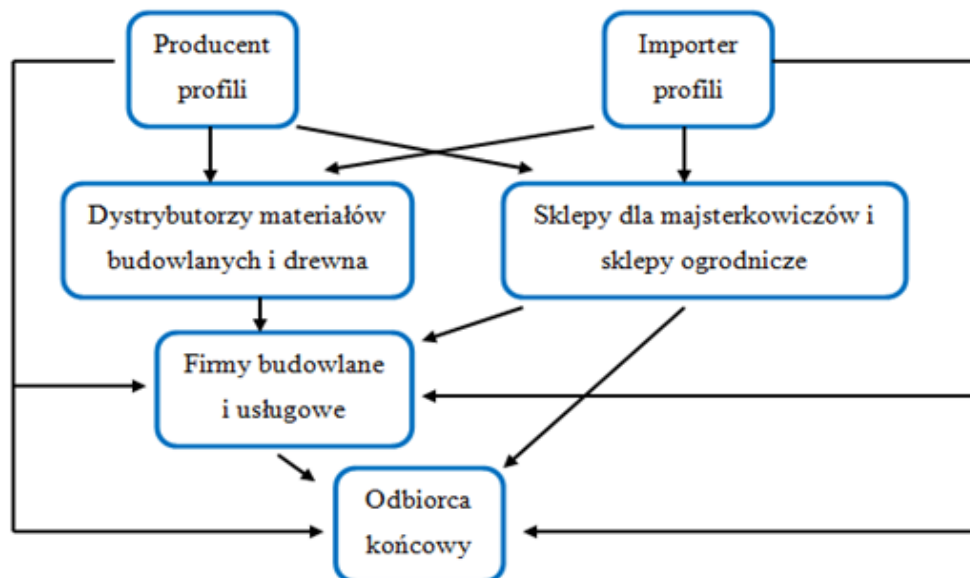
PODSTAWOWE INFORMACJE NA TEMAT KOMPOZYTÓW WPC

Kompozyty WPC czyli kompozyty polimerowo-drzewne to materiały kompozytowe o osnowie polimerowej i organicznym wypełniaczu, w postaci wiór, mączki, drzazg, drobin. Do najbardziej popularnych wypełniaczy pochodzenia roślinnego zalicza się: len, konopie, szał, jute. W Europie głównie wykorzystuje się mączkę drzewną będącą najczęściej odpadem powstałym w przemyśle. W pracy podjęto temat możliwości wykorzystania mączki z łupin orzechów jako wypełniaczy kompozytów. Materiał ten jest odpadem powstałym podczas produkcji w przemyśle spożywczym. Charakteryzuje się niską ceną oraz dużą dostępnością. Jako osnowę najczęściej wykorzystuje się poliolefiny, poli(chlorek winylu), polipropylen, pochodzące głównie z recyklingu. Kompozyty WPC są przetwarzalne termoplastycznie w procesach wtryskiwania i przetłaczania. W przemyśle stosowane na skalę masową zaledwie od kilkunastu lat. Ich produkcja rozpoczęła się w głównie w Stanach Zjednoczonych, gdzie w 2009 roku wyprodukowano ok 2/3 masowego udziału rynku, liczącego około 1,5 miliona ton.

Tabela 1 Producenci kompozytów WPC w Europie (dane 2006r.) w zestawieniu z rodzajem wykorzystywanej osnowy i procentowym udziałem drewna w kompozycie [10]

Firma	Nazwa handlowa	Osnowa polimerowa	Udział osnowy polimerowej %	Udział drewna %
Beologic	Beoline, Beofibre	PVC, PP, PE	max.50	max.85
CopyWood	CopyWood	PP, PE, PVC, PET	30	70
Fagerdala	Fawo@wood	PP	20	80
Fasalax	Lex	PP/skrobia	max.15	max.75
FKUR	Fibrolon 46N	PP	60	40
Haussermann	Wetterholz	PP, PE	30	70
Kosche	Kovalex	PP, PE	max.40	max.80
Megawood	MegaWood	PP	max.20	max.90
Moller	Lignodur	PVC	70	30
Polykemi	Scenwood	PP	max.65	max.55
Pro Poly Tec	TPF	PP, PVC	20	80
JRS	Lignocel	PP	30	70
TechWood	TechWood	PP	30	70
Technamation	Fobroform	PP, HDPE, PVC, ABS	max.60	max.70
Tecrano	Arbofill	PP	30	70
Werzalit	S2-30	PP	max.70	max.60

W Chińskiej Republice Ludowej produkowano ok. 200 tysięcy ton produktu i tam również przewiduje się największy rozwój tej technologii. Specjaliści prognozują, iż w 2020 roku chińska produkcja kompozytów WPC będzie przewyższać o 10 % produkcję w USA. Na rynku europejskim głównym wytwórcą są Niemcy w ilości 70 tys ton w roku 2009, co stanowi ponad połowę produkcji europejskiej [2, 4, 5]. W poniżej tabeli ujęto głównych producentów WPC w Europie wraz z rodzajem i ilością osnowy oraz napelnicza w kompozycie [10], a także drogi dystrybucji (rys. 3) kompozytów w Europie [12].



Rys. 1 Drogi dystrybucji kompozytów polimerowo-drzewnych w Europie [12]

Dobre warunki do rozwoju tej technologii można zaobserwować w Polsce. Spowodowane jest to dużą produkcją w przemyśle meblarskim i drzewnym. Rynki te stanowią naturalnych dostawców półfabrykatów (mączki drzewnej, wiór) jak i odbiorców wytworzonych materiałów. Istotnym współczynnikiem są również dyrektywy Unii Europejskiej, zmuszające do zwiększenia inwestycji w branży recyklingu i przetwórstwa odpadów. Podczas produkcji kompozytów WPC istnieje możliwość wykorzystania polimerów powstałych z przetwarzania śmieci. Dążenie do uniezależnienia się od dostaw ropy naftowej od Rosji i innych krajów spoza strefy euro stanowi trzeci czynnik wpływający na konieczność inwestowania w rynek kompozytów polimerowo-drzewnych. Ich ideą jest zmniejszenie kosztów produkcji poprzez zastąpienie materiałem organicznym, polimerów wytwarzanych głównie z ropy naftowej i gazu ziemnego [2, 5].

Zgodnie z danymi przedstawionymi w pracy [2], ze względu na udział procentowy napelnicza, kompozyty WPC można podzielić na:

- niskonapełnione WPC – do 40 % masy stanowi napelnicza. Własności bardzo podobne do polimeru stanowiącego osnowę; kompozyty te wykazują dobre własności wytrzymałościowe; charakteryzują się niewielką chłonnością wilgoci ze środowiska; stosowane są głównie w celu obniżenia kosztów produkcji elementów polimerowych;
- wysokonapełnione WPC – od 40% do 80 % masy stanowi napelnicza; cechuje je znacznie obniżona wytrzymałość na rozciąganie oraz duża chłonność wilgoci a ich

podstawową zaletą są walory estetyczne (przypominają drewno); wykorzystywane głównie do produkcji paneli tarasowych;

- „upłynnione drewno” – od 80% do 90% (95%) masy stanowi napełniacz; ze względu na trudności

w wytwarzaniu, nie znalazły szerokiego zastosowania w przemyśle.

Na własności kompozytów WPC wpływają :

- rodzaj napełniacza (gatunek drzewa),
- stopień rozdrobnienia napełniacza- wielkość cząsteczek,
- udział masowy napełniacza,
- stosowane dodatki,
- sposób wytwarzania oraz przetwarzania produktu,
- temperatury procesu,
- geometria cząstek napełniacza [7].

Materiały kompozytowe WPC wytwarzane są głównie dwiema metodami. Pierwszą z nich jest wytłaczanie polegające na uplastycznianiu tworzywa w układzie uplastyczniającym i przepychaniu go przez kanały o odpowiednim profilu. Tą metodą wytwarzane są najczęściej profile, listwy, panele podłogowe, elementy konstrukcyjne. Produkcja ta stanowi 70% masowego rynku WPC. Poniższe zdjęcia przedstawiają profile elementów wykonywanych metodą wytłaczania [2, 3].



Rys. 2. Elementy wytwarzane metodą wytłaczania w firmie POLdeck [13]

Drugą metodą wytwarzania jest wtryskiwanie. Polega ono na wprowadzaniu pod ciśnieniem uplastycznionego granulatu do formy i jego schłodzeniu. Za pomocą tego proces produkuje się głównie elementy wewnętrzne karoserii samochodowej, drobne elementy wykorzystywane w przemyśle meblarskim, detale przemysłowe, łączniki listew. Stosunek ceny do masy tych elementów jest znacznie wyższy. Spowodowane jest to wyższymi kosztami produkcji oraz większymi wymogami jakości, zwłaszcza walorów estetycznych elementów [2, 5].

Wadą kompozytów polimerowo-drzewnych jest spadek odporności na działanie warunków atmosferycznych i środowiska wraz ze wzrostem procentowego udziału mączki drzewnej stosowanej jako napełniacz. W pracy [6] przedstawiono metody modyfikacji kompozytów WPC wpływające na obniżenie chłonności wilgoci i poprawienie własności mechanicznych. Pierwszą omówioną metodą jest funkcjonalizowanie poliolefiny stanowiącej osnowę polimeru. Zastosowano dodatki w postaci polipropylenu szczipionego bezwodnikiem maleinowym, kwasu stearynowego oraz palmitynianu celulozy. Dodatkowo modyfikacji poddano również napełniacz. Na mączce drzewnej przeprowadzono proces benzylowania. Działania te

pozytywnie wpłynęły na własności mechaniczne i przetwórcze kompozytu. Obniżyła się również chłonność wody z środowiska. Drugą metodą zaprezentowaną w pracy [6] jest zastosowanie dodatków w postaci nanonapełniaczy (np. krzemianów warstwowych, montmorylonitu), co skutkuje obniżeniem chłonności wraz ze wzrostem udziału nanonapełniacza. Dzięki wprowadzeniu do kompozytu dodatku 3%mas. organicznie modyfikowanego montmorylonitu oraz kompatybilizatora w postaci polipropylenu maleinowanego (2%mas.) poprawiono również własności mechaniczne (moduł sprężystości, wytrzymałość na rozciąganie i zginanie) [15]. W pracy [1] przedstawiono trzecią metodą poprawienia własności kompozytów WPC. Do wytworzenia próbek zamiast mączki drzewnej wykorzystano mączkę z łupin orzechów. Uzyskany kompozyt cechował się znacznie niższą chłonnością wody [1].

OSNOWA POLIMEROWA W KOMPOZYTACH WPC

Materiały wykorzystywane jako osnowa w kompozytach WPC powinny cechować się określonymi własnościami. Pierwszą z nich jest temperatura uplastycznienia polimerów nie przekraczająca 473 K. Drugą cechą oczekiwaną od polimeru jest niska cena i dostępność na rynku. Najczęściej stosowanymi materiałami na osnowę są: poli(chlorek winylu), polietylen i polipropylen [2, 8, 12]. Poniższa tabela przedstawia rodzaje i charakterystykę najczęściej stosowanych materiałów polimerowych [2].

Tabela 2 Charakterystyka najczęściej stosowanych polimerów [2]

Polimer	Gęstość [g/cm ³]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Moduł sprężystości [MPa]	Wydłużenie względne przy zerwaniu [%]	Chłonność wody po 24 h [%]
PE-LD	0,91 - 0,93	8 - 23	200 - 500	300 - 1000	<0,01 ¹
PE-HD	0,94 - 0,96	18 - 35	700 - 1400	100 - 1000	<0,01 ¹
PP	0,90 - 0,92	21 - 37	1100 - 1300	20 - 80	0,01-0,03 ¹
PVC	1,4 - 1,6	50 - 75	1000 - 3500	10 - 50	3-18 ²

¹ Granulaty polimerów, ² Proszek polimeru.

OPIS WŁASNOŚCI MĄCZKI Z ŁUPIN ORZECHÓW

Mączka z łupin orzechów jest alternatywą dla kompozytów WPC. Tworzy ją sklerychema w postaci włókien (steroidy). Jest ona tkanką wzmacniającą roślinę, cechującą się dużą twardością i sztywnością. Komórki te najczęściej mają nieregularny, mocno wydłużony kształt a ich końcówki mają klinowaty kształt zachodzący na siebie nawzajem. Ponadto są one głównie komórkami martwymi ponieważ ich protoplasty (aktywna metabolicznie część komórki bakterii, grzyba lub rośliny) najczęściej zamierają i zanikają. Gruba ściana komórkowa oraz niewielka ilość jamek (przerwy we wtórnej ścianie komórkowej ułatwiające komunikację z środowiskiem zewnętrznym) powoduje obniżenie chłonności wody ze środowiska [9]. Cechy te umożliwiają zastosowanie mączki z łupin orzechów jako napełniacza.

Główną wadą kompozytów WPC napełnianych mączką drzewną jest obniżona, a czasem nawet brak odporności na wilgoć. Powoduje ona znaczne obniżenie własności mechanicznych, cieplnych oraz trwałości. Ponadto w materiale może dochodzić do rozwoju flory bakteryjnej. Zastosowanie mączki z łupin orzechów obniża chłonność wody przez

kompozyt, poprawiając tym samym jego własności. Kolejną istotną cechą przemawiającą za wykorzystaniem mączki z łupin orzechów obok jej cech materiałowych, jest dostępność półfabrykatów do jej produkcji. Wytwarza się ją w procesie mielenia łupin będących odpadem powstałym w przemyśle spożywczym. Rynek przetwórstwa orzechów w Polsce stale rośnie, a co za tym idzie zwiększa się dostępność odpadów które można wykorzystać [1, 9].

Cel i zakres pracy

Celem pracy jest analiza wpływu udziału mączki z łupin orzechów na własności mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie, twardość) i fizyczne kompozytu. Przedstawiono wyniki badań własności mechanicznych i fizycznych kompozytów WPC napełnionych mączką z łupin orzechów włoskich i laskowych. Na podstawie wyników określono wpływ rodzaju mączki oraz jej udziału na własności kompozytu.

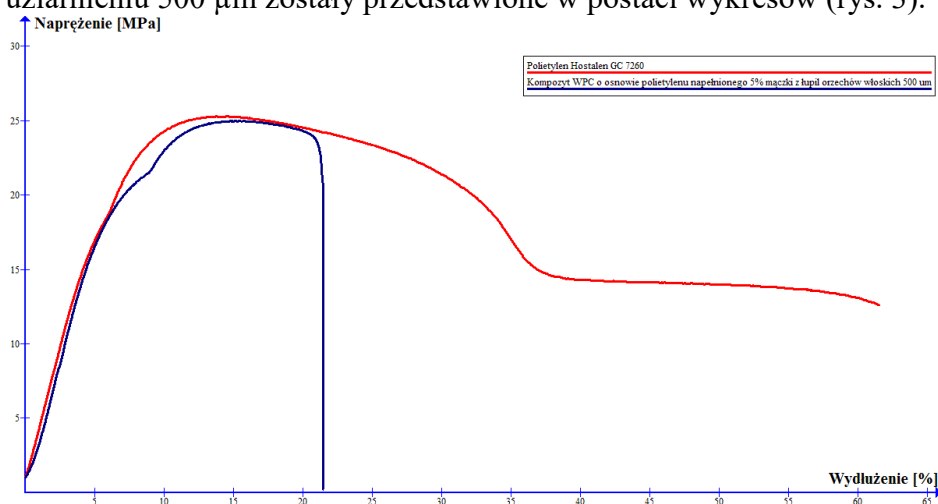
Opis próbek

Przedmiotem badań był kompozyt polimerowo-drzewny o osnowie polietylenu Hostalen GC 7260 z dodatkiem 5%, 10%, 20% i 30% mączki z łupin orzechów włoskich i laskowych. Próbki zostały wykonane metodą wtryskiwania formowego. Wymiary próbki dobrano zgodnie z normą [17]. Zastosowano trzy rodzaje napełniacza:

- mączka z łupin orzechów włoskich o uziarnieniu 500 μ m,
- mączka z łupin orzechów włoskich o uziarnieniu 315 μ m,
- mączka z łupin orzechów laskowych o uziarnieniu 315 μ m.

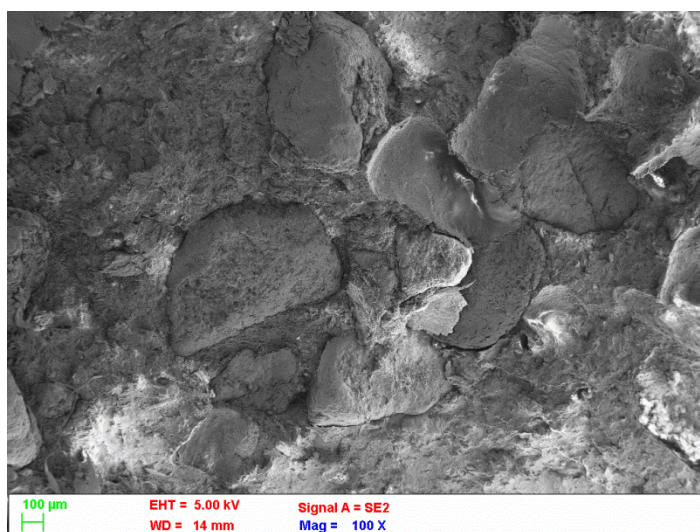
Statyczna próba rozciągania

Badania zostały wykonane na maszynie Zwick z 100. Jest to uniwersalna maszyna wytrzymałościowa wraz z zestawem oprzyrządowania do próby ściskania i trójpunktowego zginania w temperaturze pokojowej oraz automatycznym ekstensometrem do pomiaru wydłużenia próbek. Wyniki statycznej próby rozciągania czystego polietylenu Hostalen GC 7260 oraz kompozytu WPC o osnowie polietylenu napełnionego 5% mączki z łupin orzechów włoskich o uziarnieniu 500 μ m zostały przedstawione w postaci wykresów (rys. 3).

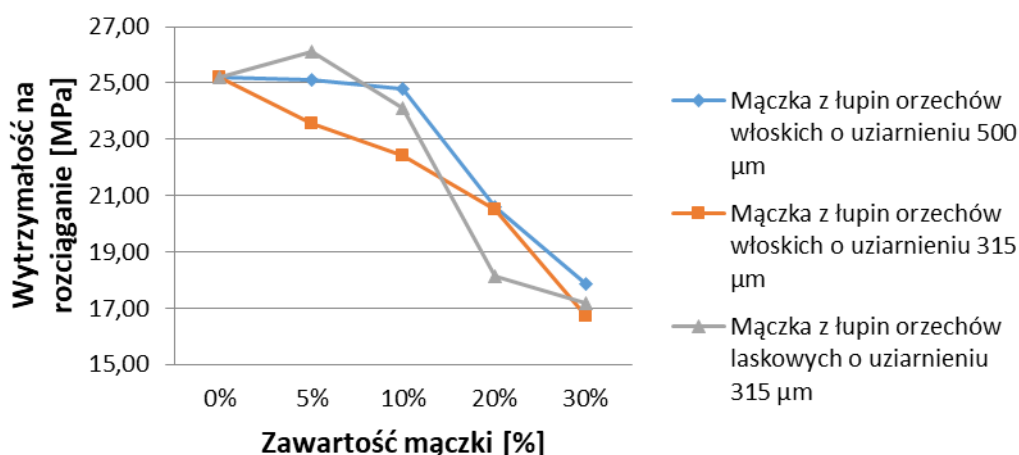


Rys. 3. Wyniki statycznej próby rozciągania czystego polietylenu Hostalen GC 7260 i kompozytu WPC o osnowie polietylenu napełnionego 5% mączki z łupin orzechów włoskich o wielkości ziarna 500 μ m.

Badania wykazały zależność pomiędzy procentową zawartością mączki z łupin orzechów a własnościami wytrzymałościowymi oraz wydłużeniem próbek. Wraz ze wzrostem ilości napełniacza w kompozycie WPC zmniejszeniu ulega wydłużenie względne oraz maksymalna siła rozciągająca przenoszona przez próbkę. Wielkość ziarna oraz rodzaj napełniacza (mączka z łupin orzechów włoskich, mączka z łupin orzechów laskowych) nie miały wyraźnego wpływu na badane parametry. Największe obniżenie własności kompozytu zaobserwowano wraz z przekroczeniem 10% zawartości napełniacza. Największą wytrzymałość na rozciąganie wykazała próbka napełniona 5% mączki z łupin orzechów laskowych o uziarnieniu 315 μm . Na granicach zerwania próbki (rys.4) zaobserwowano aglomeraty napełniacza powstałe na skutek niedostatecznego wymieszania granulatu w procesie wytłaczania.



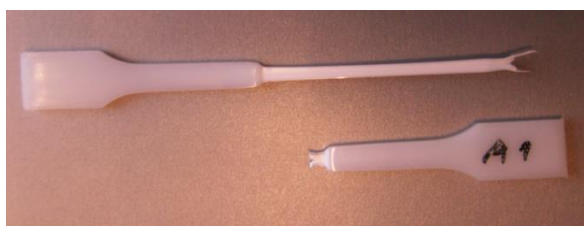
Rys. 4. Zdjęcie przełomu kompozytu WPC o osnowie polietylenu napełnionego 10% mączki z łupin orzechów włoskich o uziarnieniu 500 μm (SEM, Zeiss Supra 55), powiększenie.



Rys. 5. Zestawienie maksymalnych wytrzymałości na rozciąganie kompozytu WPC

Podczas statycznej próby rozciągania czystego polietylenu zaobserwowano przewężenia próbki. W próbkach o 5% zawartości napełniacza zaobserwowano niewielkie przewężenia w

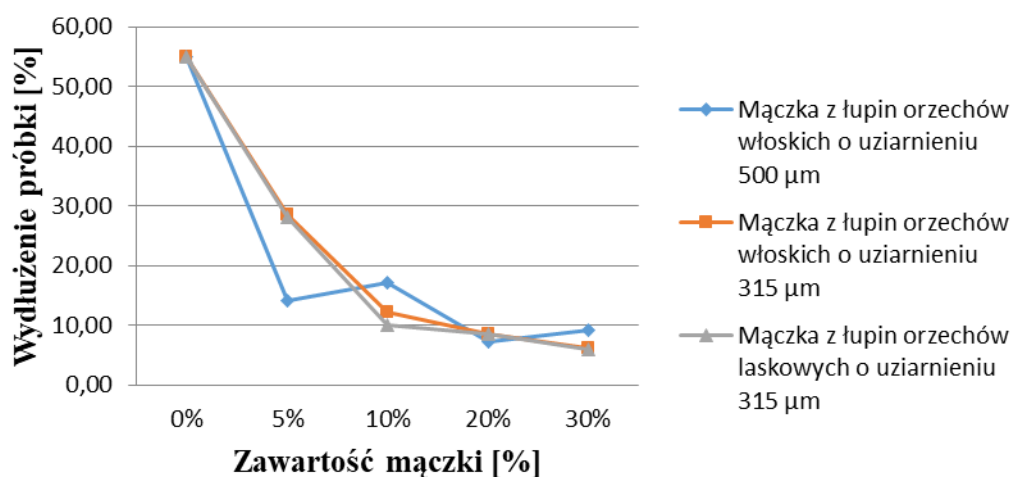
miejscu rozerwania (rys. 7). W pozostałych próbkach nie zaobserwowano zwężenia materiału. Wraz ze wzrostem zawartości mączki z łupin orzechów włoskich i laskowych w kompozycie WPC zmniejszało się wydłużenie próbki. Rodzaj napełniacza nieznacznie wpływa na wydłużenie. Kompozyt napełniony mączką o uziarnieniu 500 μm wykazywał gorsze własności plastyczne w stosunku do próbek napełnionych mączką o uziarnieniu 315 μm . Na rys. 9 przedstawiono maksymalne wydłużenie kompozytu WPC podczas statycznej próby rozciągania.



Rys. 6. Próbkę po statycznej próbie rozciągania czystego polietylenu Hostalen GC 7260



Rys.7 Próbkę po statycznej próbie rozciągania WPC- 10% mączki z łupin orzechów włoskich 500 μm



Rys. 8. Zestawienie maksymalnego wydłużenia próbek podczas statycznego rozciągania kompozytu WPC

PODSUMOWANIE

Wykonane badania wykazały możliwość stosowania mączki z łupin orzechów włoskich i laskowych jako napełniacza w kompozytach WPC. Jest ona alternatywą dla produkcji kompozytów polimerowo-drzewnych, gdyż charakteryzuje się znacznie niższą chłonnością wilgoci z środowiska [1]. Kompozyt WPC napełniony mączką z łupin orzechów cechuje się podobnymi własnościami wytrzymałościowymi jak tradycyjne kompozyty WPC. Wyniki statycznej próby rozciągania wykazały pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie oraz obniżenie wydłużenia wraz ze wzrostem zawartości napełniacza. Uzyskane wyniki są zbliżone do wyników przedstawionych w pracy [1]. Na przełomach próbek zaobserwowano aglomeraty napełniacza. Zjawisko to ma negatywny wpływ na wytrzymałość kompozytu. Dzięki zastosowaniu dodatków w postaci nanokrzemionki bądź wprowadzeniu modyfikacji osnowy i

napełniacza istnieje możliwość znacznego poprawienia własności uzyskanego materiału. Nie wykazano istotnego wpływu wielkości ziarna mączki na własności kompozytu WPC. W celu przeprowadzenia pełnej analizy własności kompozytów WPC napełnionych mączką z łupin orzechów należy zbadać wpływ kształtu cząstki napełniacza na własności mechaniczne kompozytu.

LITERATURA

1. B. Chmielnicki, J. Konieczny *Własności kompozytów WPC o osnowie polietylenowej napełnionych mączką z łupin orzechów* Przetwórstwo Tworzyw tom1; 2014 r. (str. 12-20)
2. S. Zajchowski., J. Ryszkowska *Kompozyty polimerowo-drzewne - charakterystyka ogólna oraz ich otrzymywanie z materiałów odpadowych*; Polimery nr 10 T54; 2009 r. (str. 754-762)
3. J. Tomaszewska, S. Zajchowski *Właściwości mechaniczne i struktura mieszanin recyklatów polietylenu i poli(chlorku winylu) napełnionych mączką drzewną*; Polimery nr 2; 2013 r. (str. 106-112)
4. J. Mirkowski, S. Zajchowski, J. Tomaszewska, J. Ryszkowska, W. Urbaniak *Wykorzystanie odpadowego PE do wytwarzania kompozytów polimerowo-drzewnych*; Inżynieria i aparatura chemiczna nr 5; 2010 r.
5. S. Zajchowski *Antycypacja rozwoju kompozytów polimerowo-drzewnych(WPC)*; Akademia Techniczno-Rolnicza im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy; Zeszyty naukowe nr 246 – Chemia i technologia chemiczna nr 11; 2006 r. (str.168-172)
6. R. Jeziórska, M. Zielecka, A. Szadkowska, M. Wenda, L. Tokarz *Kompozyty polimerowo-drzewne polietylenu dużej gęstości z nanokrzemionką zawierającą immobilizowane nanocząstki srebra*; Polimery nr 3 T57; 2012 r. (str. 192-203)
7. C. Gozdecki, S. Zajchowski, M. Kociszewski, A. Wilczycki, J. Mirowski *Effect of wood particle on mechanical properties of industry wood particle-polyethylene composites*; Polimery nr 5 T56; 2011 r. W. Jaskółowski, D. Małozieć *Badanie termokinetycznych własności kompozytów drewnopochodnych z dodatkiem polietylenu i polipropylenu*; Przemysł chemiczny 91/2; 2012 r. (str. 178-182)
8. M. Edmund *Anatomia roślin*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe; Warszawa 1973 r.
9. S. Zajchowski, J. Tomaszewska *kompozyty polimerowo-drzewne TEKA* Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa 2 2008 r. (str. 183-185)
10. S. Zajchowski, C. Gozdecki, M. Kociszewski *Badania właściwości fizycznych i mechanicznych kompozytów polimerowo-drzewnych (WPC)* Kompozyty tom 5; 2005 r. (str. 45-50)
11. S. Zajchowski, J. Ryszkowska *Kompozyty polimerowo-drzewne — charakterystyka ogólna oraz ich otrzymywanie z materiałów odpadowych* Polimery 10; 2009 r. (str. 674-682)
12. Katalog firmowy POLdeck – katalog elementów WPC www.WPCkompozyt.pl
13. Praca zbiorowa *Plastics – The facts 2013 An analysis of European latest plastics production, demand and waste data* PlasticsEurope Association of Plastics Manufacturers 2014
14. S. Zajchowski, J. Tomaszewska, S. Kuiel *Badania własności przetwórczych kompozytów PVC/mączka drzewna*; Mechanika nr 3; 2009 r. (str. 405-408)
15. D. J. Gardner, D. Murdock *Extrusion of Wood Plastic Composites* University of Maine, Orono (str. 2010)
16. PN-EN ISO 527-1:1998 tworzywa sztuczne – oznaczanie własności mechanicznych przy statycznym rozciąganiu – Zasady ogólne