

Błażej CHMIELNICKI<sup>1)</sup>, Jarosław KONIECZNY<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Farb i Tworzyw w Gliwicach; b.chmielnicki@impib.pl

<sup>2)</sup> Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny; jaroslaw.konieczny@polsl.pl

## Właściwości kompozytów WPC o osnowie polietylenowej napełnionych mączką z łupin orzechów

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono krótką charakterystykę kompozytów WPC<sub>S</sub> (ang. wood-plastic composites). Materiały te ze względu na swoje unikalne właściwości, będące połączeniem cech drewna oraz tworzyw polimerowych, stanowią alternatywę dla obu z nich. W niniejszej publikacji skupiono się na przedstawieniu właściwości kompozytów WPC<sub>S</sub> napełnionych mączką z łupin orzechów. Napełniacz ten cechuje się lepszymi właściwościami termicznymi niż mączka drzewna, a przez brak w jego strukturze celulozy i ligniny wchłania mniej wody.

### PROPERTIES OF WPC COMPOSITES WITH POLYETHYLENE MATRIX FILLED WITH NUTSHELL FLOUR

**Summary.** The article presents a brief description of WPC<sub>S</sub> (wood-plastic composites). These materials due to their unique properties, which combine characteristics of wood and plastic polymers as an alternative to both of them. This publication focuses on the properties of WPC<sub>S</sub> composites filled with flour derived from nutshells. The filler is characterized by better thermal properties than wood flour, and thanks to the lack of cellulose and lignin in the structure of this filler, it absorbs less water.

### 1. WSTĘP

Wciąż rosnące koszty wytwarzania produktów polimerowych powodują nieustanne poszukiwania sposobów obniżenia kosztów produkcji. Stąd tak szerokie zainteresowanie napełniaczami pochodzenia naturalnego, które stanowią alternatywę dla tradycyjnych, powszechnie stosowanych napełniaczy tworzyw sztucznych. Są tanie, odnawialne, mają dobre właściwości mechaniczne, mały skurcz przetwórczy, a w przypadku kompozytów wysoko napełnionych (powyżej 50%) przypominają drewno, co wpływa na ich walory estetyczne.

Przykładem takich materiałów są kompozyty WPC (wood-polymer composites). Nośnikiem napełniacza jest polimer, a napełniaczem różne frakcje drewna, które stanowić mogą nawet 70% wypełnienia kompozytu. Najczęściej do wytwarzania elementów z materiału WPC

stosuje się technologię wytłaczania lub wtryskiwania [1-6]. 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 [7-10]. Do produkcji kompozytów drewno-polimer wykorzystuje się polimery termoplastyczne na bazie poliolefin (polipropylen PP, polietylen PE) oraz polichlorek winylu PVC [3, 8, 11, 12]. Jako napełniacz można wykorzystywać odpady z zakładów obróbki drewna. Mogą to być wióry, trociny, pył drzewny i inna frakcja [3, 13-15]. Alternatywą dla stosowania jako napełniacza mączki drzewnej, czy włókien pochodzenia roślinnego, mogą być napełniacze na bazie łupin orzechów. Niewątpliwą ich

zaletą jest fakt, że łupina orzecha zbudowana jest ze sklerychemy. Jest to martwa tkanka wzmacniająca rośliny składająca się głównie z komórek prozynchematycznych o nieregularnej, mocno wydłużonej budowie. Tkanka sklerychematyczna cechuje się bardzo dużą twardością i sztywnością oraz małą chłonnością wody. Cechy te stwarzają możliwość produkcji kompozytów WPC<sub>5</sub> pozbawionych podstawowej wady tego rodzaju materiałów, jaką jest zmiana właściwości i obniżenie trwałości pod wpływem wilgoci.

Celem badań było wytworzenie kompozytów WPC<sub>5</sub> napęcznionych mączką z łupin orzechów włoskich i laskowych oraz zbadanie ich właściwości. Szczególną uwagę zwrócono na stabilność właściwości ww. materiałów po ich moczeniu w wodzie, a także odporność na degradację w warunkach środowiska naturalnego.

## 2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań były kompozyty WPC o osnowie z polietylenu Hostalen GC 7260, z dodatkiem 5%, 10%, 20% lub 30% mączki uzyskanej z łupin orzechów włoskich i laskowych. Jako materiał odniesienia przyjęto niemodyfikowany polietylen bazowy. Mączkę z łupin orzechów włoskich zastosowano w dwóch wariantach: o maksymalnym uziarnieniu 500  $\mu\text{m}$  oraz 315  $\mu\text{m}$ . Mączka z łupin orzecha laskowego charakteryzowała się uziarnieniem 315  $\mu\text{m}$ . Powyższe mączki przygotowano w oparciu o dostępne dane literaturowe [16-30], wg. których kompozyty WPC napelnione tego rodzaju dodatkami organicznymi charakteryzują się najlepszymi właściwościami. Oznaczenia poszczególnych badanych materiałów umieszczono w tabeli 1.

Mieszanki poddano jednokrotnemu wytlaczaniu homogenizującemu przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej przeciwbieżnej Goettfert. Uzyskano dzięki temu granulaty, z którego, metodą wtryskiwania, przygotowano kształtki badawcze. Proces wtryskiwania prowadzono przy użyciu wtryskarki BATTENFELD Plus

35/75, wyposażonej w system sterowania UNI-LOG B2, o stosunku L/D 17.

**Tabela 1. Oznaczenia badanych materiałów**

Rodzaj mączki	Zawartość mączki, [%]				
	0	5	10	20	30
	Oznaczenie próbki				
Mączka z łupin orzechów włoskich o uziarnieniu 500 $\mu\text{m}$	A1	A2	A3	A4	A5
Mączka z łupin orzechów włoskich o uziarnieniu 315 $\mu\text{m}$	B1	B2	B3	B4	B5
Mączka z łupin orzechów laskowych o uziarnieniu 315 $\mu\text{m}$	C1	C2	C3	C4	C5

Statyczna próbę rozciągania wykonano na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Instron TT-CM 80 wg Polskiej Normy [31], przy prędkości rozciągania: 50 mm/min. Badaniu w temperaturze otoczenia poddano próbki nie starzone, oraz po 10 cyklach zamrażania, moczenia i suszenia. Czas trwania jednego cyklu wynosił 24 h (podzielone na 3 ośmiogodzinne części). Dla każdego wariantu kompozytu zbadano po 5 kształtek.

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR określono wg Polskiej Normy [32], przy użyciu plastometru kapilarnego Zwick-Roell, stosując następujące warunki i parametry badania:

- temp. oznaczenia: 190°C,
- obciążenia badawcze: 2,16 kg,
- czas kondycjonowania próbki w temp. pomiaru, bez przyłożonego obciążenia badawczego: 5 min,
- badanie powtórzono trzykrotnie.

Udarności określono metodą Charpy'ego wg Polskiej Normy [33], w temperaturze pokojowej, stosując następujące warunki i parametry pomiaru:

- energia uderzenia młota: 4 J,
- temperatura badania 22°C,
- karb typu V o głębokości 2 mm,
- badano po 5 próbek.

Chłonności wody kompozytów określono wg Polskiej Normy [34] stosując następujące warunki i parametry pomiaru:

- próbki ważono po 3, 7, 14, 21 i 28 dniach,

- dokładność pomiaru ciężaru próbek:  $\pm 0,001\text{g}$ ,
- ciężar próbek określano przy użyciu wagi analitycznej Mettler Toledo,
- próbki moczone były w wodzie demineralizowanej w temp.  $22^{\circ}\text{C}$ .

Temperaturę rozkładu mączki drzewnej określono metodą termogravimetryczną. Badanie wykonano przy użyciu termowagi Mettler-Toledo z szybkością grzania  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , przy przepływie  $\text{N}_2$   $60\text{ ml}/\text{min}$  i porównawczo  $\text{O}_2$   $60\text{ ml}/\text{min}$ .

### 3. WYNIKI BADAŃ

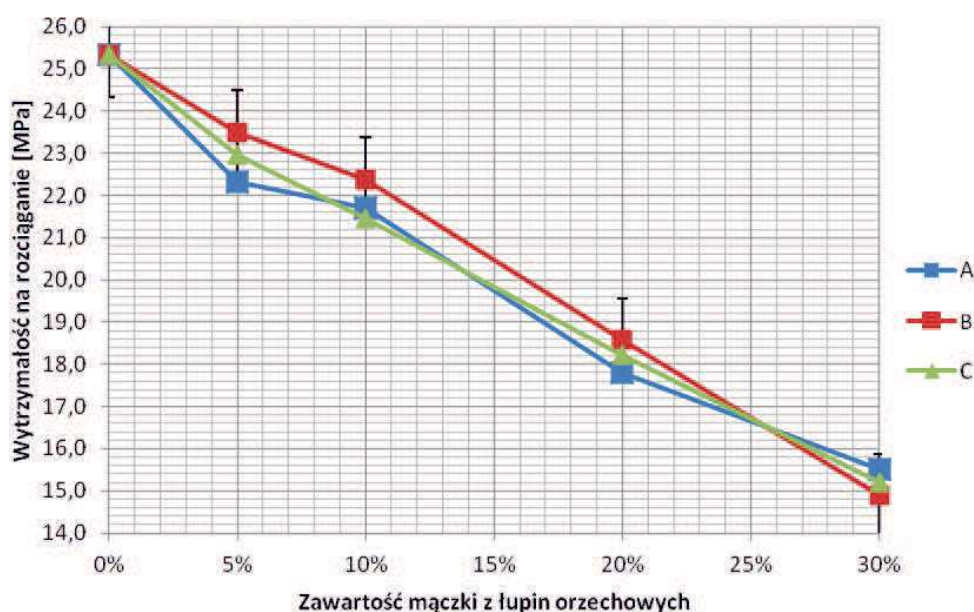
Wykonane badania wytrzymałościowe wykazały spadek wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu w funkcji wzrostu zawartości napełniacza organicznego (Rys. 1 i 2). Nie stwierdzono wyraźnego wpływu na wartość badanego parametru przez zmianę rodzaju napełniacza (mączka z łupin orzechów włoskich lub mączka z łupin orzechów laskowych), ani też wielkość uziarnienia napełniacza. Wszystkie otrzymane mieszanki cechowały się zadowalającymi właściwościami wytrzymałościowymi, które nieznacznie wzrosły po cyklach starzenia co

zobrazowano na rysunkach 3 i 4. Zjawisko to wytłumaczyć można zajściem procesu krystalizacji osnowy polimerowej, wywołanym działaniem ciepła. Planowana jest kontynuacja badań wytrzymałościowych na próbkach poddanych wielomiesięcznemu moczeniu w wodzie i mrożeniu. Autorzy sądzą, że taka metodyka pozwoli na ujawnienie ewentualnej podatności wytworzonych kompozytów  $\text{WPC}_5$  na działanie warunków atmosferycznych.

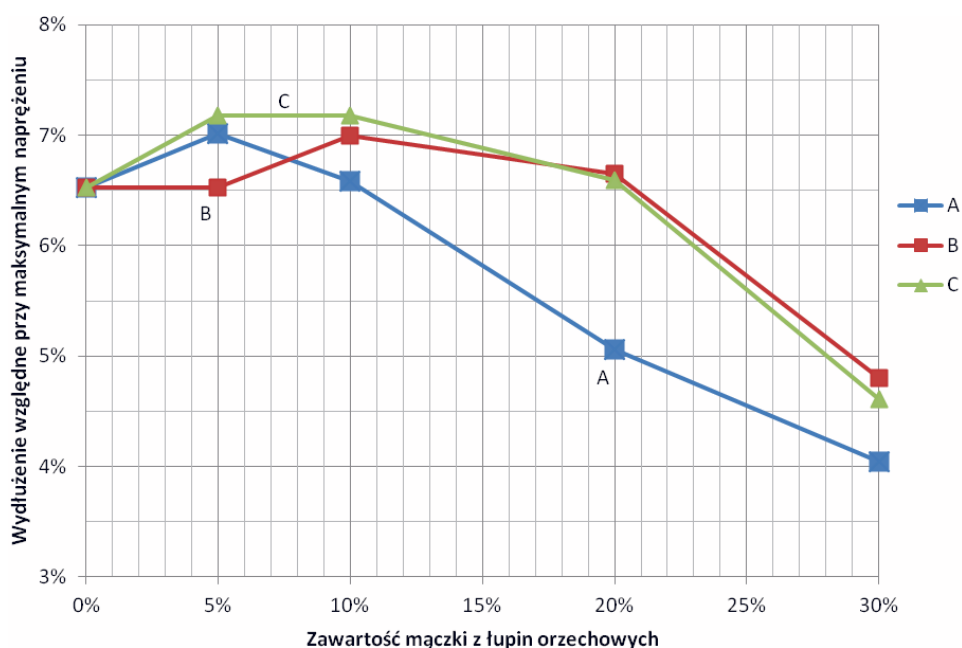
Zgodnie z danymi literaturowymi [35-39], zwiększenie zawartości napełniacza organicznego w postaci mączki z łupin orzechów spowodowało zmniejszenie udarności z karbem badanych próbek (rys. 5). Efektowi temu przeciwdziałać można stosując modyfikację powierzchni napełniacza lub dodatki odpowiednich kompatybilizatorów.

Charakter zmian wartości udarności dla próbek serii B i C był tożsamy z przedstawionym na rysunku 5 dla serii A.

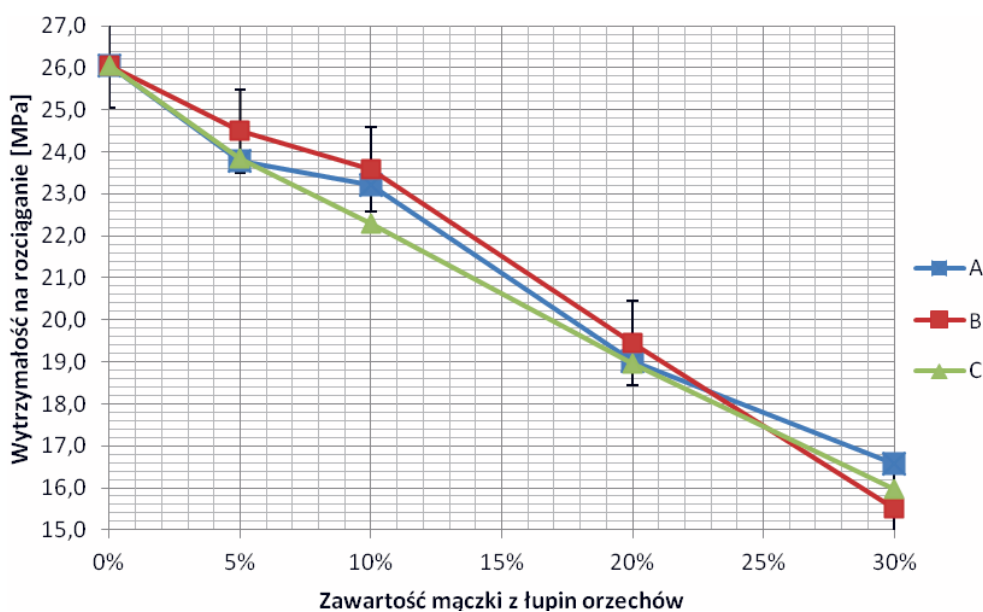
Masowy wskaźnik szybkości płynięcia jest kolejnym parametrem, który ujawnił wyraźny wpływ dodatku mączki organicznej na właściwości otrzymanego kompozytu  $\text{WPC}_5$ . Wraz ze wzrostem zawartości mączki znacząco rosła lepkość kompozycji powodując spadek wartości masowego wskaźnik szybkości płynięcia



Rys. 1. Wytrzymałość na rozciąganie próbek kompozytów WPC



Rys. 2. Wydłużenie względne przy naprężeniu maksymalnym próbek kompozytów WPC



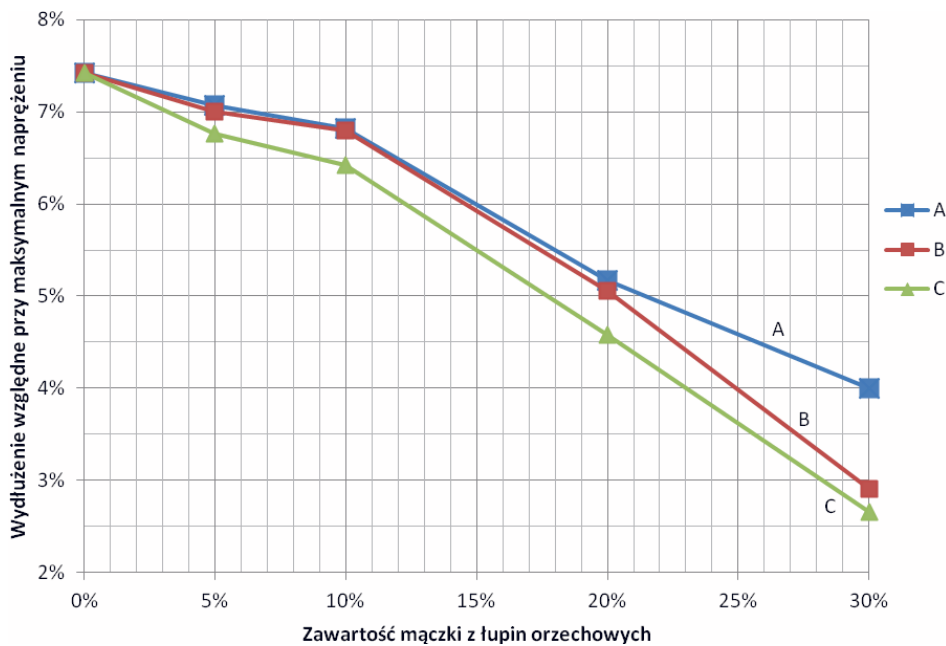
Rys. 3. Wytrzymałość na rozciąganie próbek kompozytów WPC poddanych starzeniu

MFR (Rys. 6.). W świetle przedstawionych wyników, potwierdziło się przypuszczenie autorów o konieczności stosowania polimeru o małej lepkości. Zastosowanie tworzywa o niskim masowym wskaźniku szybkości płynięcia spowodowałoby utrudnienia w czasie procesu wytłaczania-granulowania materiału, co mogłoby narazić napełniacz na długotrwałe dzia-

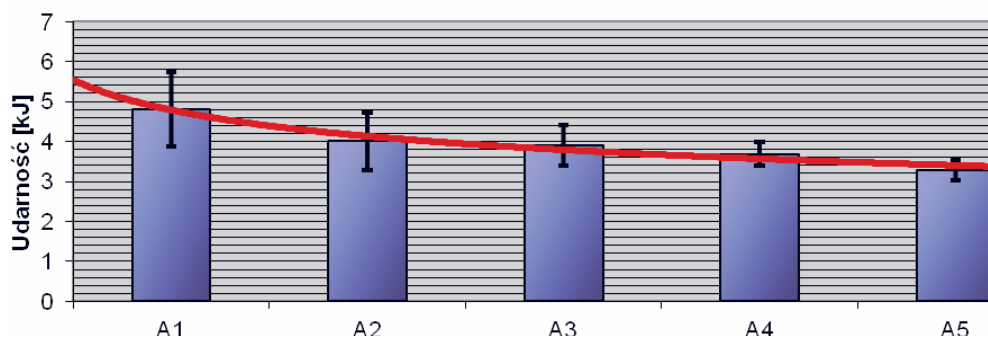
łanie wysokiej temperatury, czego konsekwencją byłoby jego przypalenie i zdegradowanie.

Charakter zmian wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia dla próbek serii B i C był tożsamy z pokazanym na rysunku 6 dla serii A.

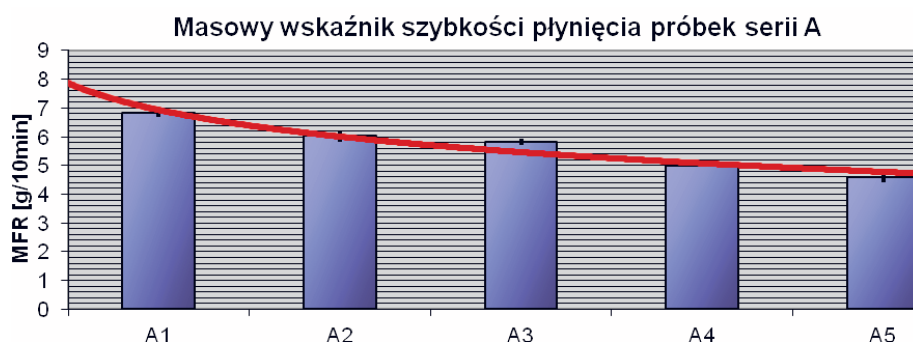
Badania chłonności wody prowadzone poprzez zanurzenie próbek w wodzie o temp.



Rys. 4. Wydłużenie względne przy naprężeniu maksymalnym próbek kompozytów WPC poddanych starzeniu



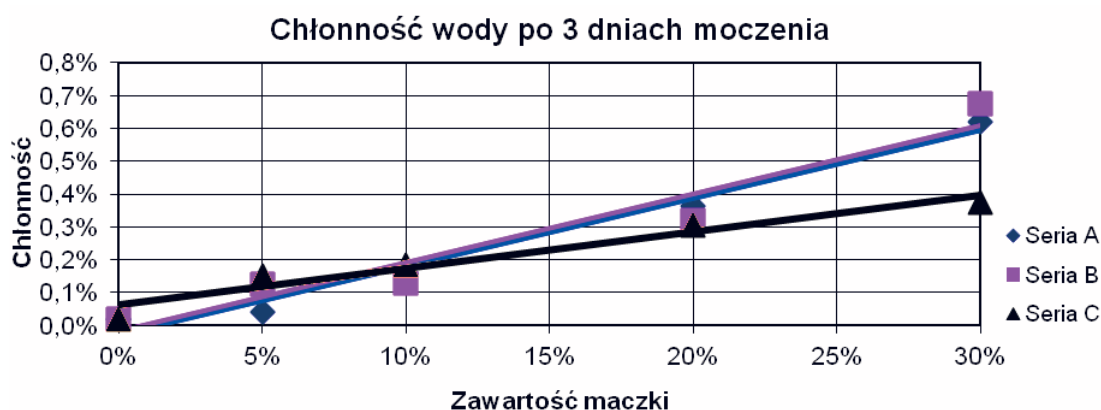
Rys. 5. Udarność próbek kompozytów WPC serii A



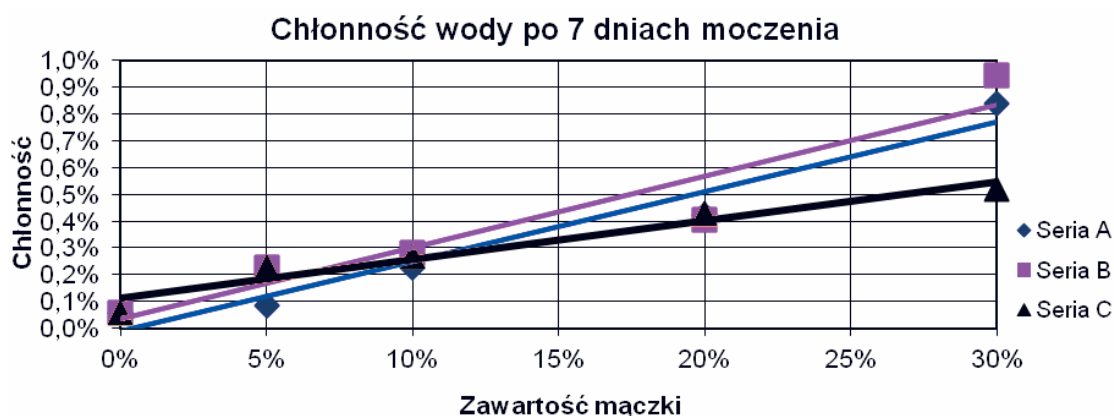
Rys. 6. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia kompozytów WPC serii A

ok. 20°C, wykazały stosunkowo niski stopień absorpcji cieczy badawczej przez otrzymane kompozyty WPC [8,16,28]. Jest to najprawdo-

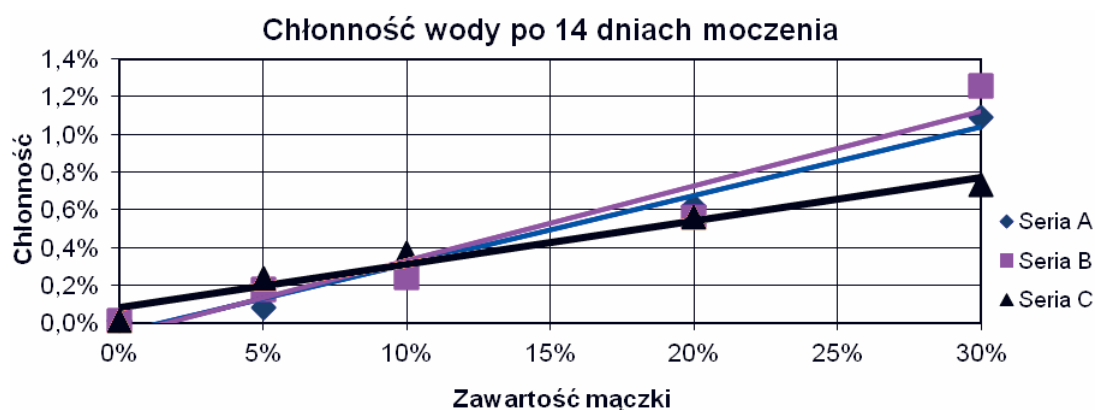
podobniej wynik ograniczenia zawartości w napełniaczu silnie higroskopijnej ligniny i celulozy (obecnych w klasycznych mączkach



Rys. 7. Chłonność wody próbek kompozytów WPC po 3 dniach moczenia



Rys. 8. Chłonność wody próbek kompozytów WPC po 7 dniach moczenia

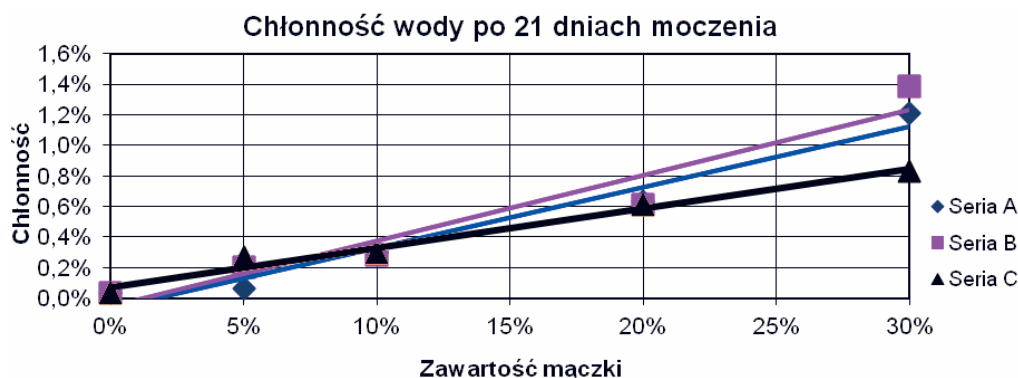


Rys. 9. Chłonność wody próbek kompozytów WPC po 14 dniach moczenia

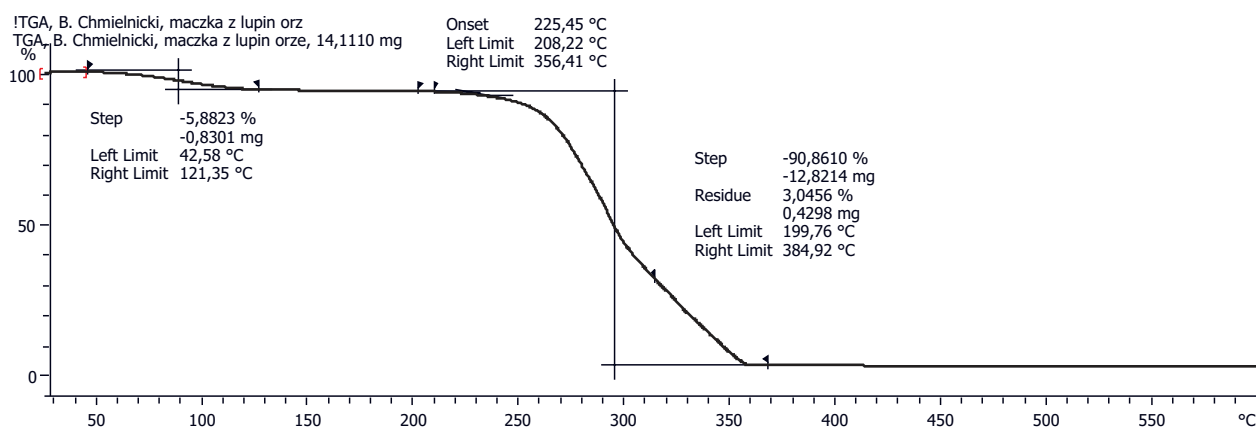
drzewnych). Związki te nie występują w sklerocematematycznej tkance, z której zbudowane są łupiny orzechów. Dodatkowo dostrzegalna jest różnica w absorpcji wody pomiędzy próbkami napelnionymi mączką z łupin orzechów lasko-

wych i włoskich na korzyść tych pierwszych (Rys. 7-10).

Badania termogravimetryczne wykazały większą odporność mączki z łupin orzechów na degradację w podwyższonej temperaturze



Rys. 10. Chłonność wody próbek kompozytów WPC po 21 dniach moczenia



Rys. 11. Krzywa TGA rozkładu mączki z łupin orzechów laskowych

w stosunku do klasycznych mączek drzewnych [1,3,16]. Rysunek 11 przedstawia krzywa TGA uzyskany podczas termicznego rozkładu mączki z łupin orzechów laskowych. Początek zasadniczej dekompozycji struktury napełniacza następuje w temp. powyżej 220°C. Zmiany masy, które zaobserwować można w niższych temperaturach, związane są z odparowaniem wilgoci, a także niewielkiej ilości substancji lotnych pochodzenia roślinnego zawartych w mączce.

#### 4. WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzić można, że mączka pozyskiwana z łupin orzechów stanowić może dobry napełniacz kompozytów WPC. Materiały powstałe na jej bazie charakteryzują się podobnymi właściwościami

jak kompozyty napełnione tradycyjną mączką drzewną, jednak ich chłonność wody jest na nieco niższym poziomie. Warty podkreślenia jest fakt otrzymania materiału o zadawalających właściwościach mechanicznych i użytkowych bez stosowania jakichkolwiek dodatków modyfikujących kompozyt. Autorzy przypuszczają, że stosunkowo łatwo – poprzez zastosowanie odpowiednich kompatybilizatorów, a także chemicznej modyfikacji powierzchni mączki, uzyskać można poprawę właściwości omawianych materiałów, co uczyniłoby kompozyty WPC<sub>5</sub> napełnione mączką z łupin orzechów bardziej konkurencyjnymi w potencjalnych aplikacjach.

Nie bez znaczenia pozostają także walory estetyczne otrzymanych tworzyw, które predestynują je do stosowania w szerokim zakresie aplikacji.

## Literatura

- [1] Zajchowski S., Ryszkowska J.; Kompozyty polimerowo-drzewne – charakterystyka ogólna oraz ich otrzymywanie z materiałów odpadowych; *Polimery* nr 10 T 54; 2009 r.
- [2] Clemons C., Ibach R.; Effects of processing method and moisture history on laboratory fungal resistance of wood-HDPE composites; *Forest Products Society* nr 4 Vol. 54, 2004 r.
- [3] Gardner D., Murdock D.; *Extrusion of Wood Plastic Composites*; University of Maine, Orono ME, 2010 r.
- [4] Winandy J., Stark N., Clemons C.; Considerations in recycling of Wood-Plastics Composites; *Materiały Konferencyjne 5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium in Kassel*, 2004 r.
- [5] Burgstaller C.; Processing of Thermal Sensitive Materials Case Study for Wood Plastic Composites; *Monatshefte fur Chemie* nr 138; 2007 r.
- [6] Wolcott M., Englund K.; A Technology Review of Wood-Plastic Composites; *Materiały konferencyjne 33<sup>rd</sup> International Particleboard Composite Materials Symposium*, Washington DC, 1999 r.
- [7] Postawa P., Stachowiak T., Szarek A.; Badania właściwości kompozytów drewno-polimer metodą DMTA; *Kompozyty* nr 3 R. 10; 2010 r.
- [8] Zajchowski S., Tomaszewska J.; Kompozyty polimerowo-drzewne; *Teka Kom. Bud. Eksp. Masz. Elektrotech. Bud-OL PAN*, 2008 r.
- [9] Zajchowski S., Tomaszewska J., Kuciel S.; Badania właściwości przetwórczych kompozytów PVC/mączka drzewna; *Mechanik* nr 3, 2009 r.
- [10] Merkel K., Lenża J., Rydarowski H.; Charakterystyka termoplastycznych tworzyw wzmocnionych włóknami celulozowymi z makulatury; *Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne 2011*, Olsztyn 2011
- [11] English B.; Wood fiber-reinforced plastics in construction; *Materiały konferencyjne Building Technology, and Environmental* Madison WI; 1996 r.
- [12] Hill C.; *Wood modification: Chemical, Thermal and Other Processes*; Wydawnictwo John Wiley & Sons; 2007 r.
- [13] Ibach R., Clemons C., Schumann R.; Wood-Plastic Composites with Reduced Moisture: Effects of Chemical Modification on Durability in the Laboratory and Field, *Materiały konferencyjne 9th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites*, Madison WI 2007
- [14] El-Haggar, Salah M., Mokhtar A., *Advances in Composite Materials – Analysis of Natural and Man-Made Materials*; Wydawnictwo In-Tech; 2011 r.
- [15] Stark N.; Wood fiber derived from scrap pallets used in polypropylene composites; *Forest Products Journal* nr 6 Vol. 49, 1999 r.
- [16] Zajchowski S., Ryszkowska J.; Kompozyty polimerowo-drzewne – charakterystyka ogólna oraz ich otrzymywanie z materiałów odpadowych; *Polimery* nr 10 T 54; 2009 r.
- [17] Buehlmann U., Saloni D., Lemaster R.L.; *Wood Fiber-Plastic Composites: Machining and Surface Quality*; *Materiały konferencyjne 15th International Wood Machining Seminar* Anaheim CA, 2001
- [18] Postawa P., Stachowiak T., Szarek A.; Badania właściwości kompozytów drewno-polimer metodą DMTA; *Kompozyty* nr 3 R. 10; 2010 r.
- [19] English B., Falk R.; Factors that affect the application of Woodfiber-Plastic Composites, *Forest Products Society* nr 7, 1996 r.
- [20] Falk R., Vos D., Cramer S.; The comparative performance of woodfiber-plastic and wood-based panels; *Materiały konferencyjne 5<sup>th</sup> International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*, Madison WI; 1999 r.
- [21] Stark N.; Considerations in the Weathering of Wood-Plastic Composites, *Materiały konferencyjne 3rd Wood Fibre Polymer Composites International Symposium*, March 2007, Bordeaux
- [22] Chmielnicki B., Jurczyk S.; Kompozyty WPC jako alternatywa dla wytworów z drewna; *Przetwórstwo Tworzyw* nr 5 T 155; 2013 r.
- [23] Burgstaller C.; Processing of Thermal Sensitive Materials Case Study for Wood Plastic Composites; *Monatshefte fur Chemie* nr 138; 2007 r.
- [24] El-Haggar, Salah M., Mokhtar A., *Advances in Composite Materials – Analysis of Natural and Man-Made Materials*; Wydawnictwo In-Tech; 2011 r.
- [25] Sałacińska K., Ryszkowska J.; Właściwości kompozytów wykonanych z drewna i folii oksydegradowalnej pochodzącej z recyklingu; *Mechanik* nr 3; 2009 r.

- [26] Sears K., Jacobson R., Caulfield D., Underwood J.; Reinforcement of Engineering Thermoplastics with High Purity Wood Cellulose Fibers; Materiały konferencyjne 6<sup>th</sup> International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Madison WI, 2001 r.
- [27] Nygard P., Tanem B., Karlsen T., Brachet P., Leinsvang B.; Extrusion-based wood fibre-PP composites: Wood powder and pelletized wood fibres – a comparative study; Composites Science and technology nr 68, 2008 r.
- [28] Zajchowski S., Patuszyński K.; Wpływ zawartości wody na własności kompozytów polipropylenowych napełnionych mączką drzewną (WPC); Kompozyty nr 3 R. 5, 2005 r.
- [29] Zajchowski S., Gozdecki C., Kociszewski M.; Badania właściwości fizycznych i mechanicznych kompozytów polimerowo-drzewnych (WPC); Kompozyty nr 3 R. 5, 2005 r.
- [30] Silva A., Gartner B., Morrell J.; Towards the Development of Accelerated Methods for Assessing the Durability of Wood Plastic Composites; Journal of Testing and Evaluation nr 3, 2007 r.
- [31] PN-EN ISO 527-1:1998 Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu – Zasady ogólne
- [32] PN-EN ISO 1133-1:2011 Tworzywa sztuczne – Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych – Część 1: Metoda standardowa
- [33] PN-EN ISO 179-1:2010 Tworzywa sztuczne – Oznaczanie udarności metodą Charpy’ego – Część 1: Nieinstrumentalne badanie udarności
- [34] PN-EN ISO 62:2008 Tworzywa sztuczne – Oznaczanie absorpcji wody
- [35] Zajchowski S., Tomaszewska J., Kuciel S.; Badania właściwości przetwórczych kompozytów PVC/mączka drzewna; Mechanik nr 3, 2009 r.
- [36] Szostak A., Ratajczak E.; Zasoby odpadów drzewnych w Polsce; Materiały konferencyjne Pellets-Expo 2003
- [37] Kuciel S., Liber-Kneć A.; Biocomposites based on PHB filled with wood or kenaf fibers; Polimery nr 3 Vol. 56, 2011 r.
- [38] Merkel K., Lenża J., Rydarowski H.; Charakterystyka termoplastycznych tworzyw wzmocnionych włóknami celulozowymi z makulatury; Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne 2011, Olsztyn 2011
- [39] Schirp A., Ibach R., Pendleton D., Wolcott M.; Biological Degradation of Wood-Plastic Composites (WPC) and Strategies for Improving the Resistance of WPC against Biological Decay; Materiały konferencyjne Development of Wood Preservative Systems. San Diego, CA American Chemical Society 2008 r.