

Izabela SZEWCZYK, Diana PETLICKA, Stanisław KUCIEL
Politechnika Krakowska, Wydział Mechaniczny, Instytut Inżynierii Materiałowej, ul. Warszawska 24,
31-155 Kraków
e-mail: stask@mech.pk.edu.pl

Kompozyty na osnowie polietylenu niskiej gęstości z mikrocząstkami pochodzenia naturalnego

Streszczenie: W pracy dokonano oceny możliwości wzmacniania polietylenu odpadowego niskiej gęstości różnymi rodzajami mikrocząstek pochodzenia naturalnego. W części doświadczalnej przedstawiono wyniki badań podstawowych właściwości fizyko-mechanicznych kompozytów recyklatu polietylenu niskiej gęstości wyprodukowanego przez ZPTS Kłaj, wzmacnianych mączką drzewną pochodzącą z drzew iglastych, tufem czerwonym, skorupkami jajek oraz piórami ptaków hodowlanych. Dodatek każdego z wypełniaczy zwiększa gęstość wytworzonych próbek, jak również polepsza wytrzymałość na zginanie, oraz wzrost modułu sprężystości przy rozciąganiu materiałów. Rezultaty te, uzyskano bez kompaurowania i wytwarzania granulatu. W zakończeniu wskazano potencjalne możliwości zastosowania nowych kompozytów.

Słowa kluczowe: recykling, LDPE, cząstki naturalne, właściwości wytrzymałościowe

COMPOSITES BASED ON LOW DENSITY POLYETHYLENE WITH NATURAL MICROPARTICLES

Summary: The paper presents the assessment of the potential reinforcing of low density polyethylene with different type of natural microparticles. The experimental part presents the results of the basic physical and mechanical properties of low density polyethylene recycled composite materials produced by ZPTS Kłaj, reinforced with coniferous wood meal, red tuff, eggshell and poultry bird feathers. The addition of each of the fillers increases the density of the produced samples as well as improves the flexural strength and the increase of the tensile modulus of the materials. The results were obtained without compounding and manufacturing granules. In conclusion, the potential use of new composites is indicated.

Keywords: recycling, LDPE, natural microparticles, strength properties

1. WSTĘP

W świecie przemysłu i nauki łączenie polimerów z materiałami pochodzenia naturalnego znane jest już od około 100 lat. Pierwsze informacje na temat wykorzystania tej techniki, wykazują zastosowanie jej do budowy części w samolotach to znaczy: siedzeń i zbiorników na paliwo. Kompozyty te największe zainteresowanie wzbudzają wśród ludzi z branż zajmujących się motoryzacją, budownictwem, lotnictwem. Wpływ na to mają pożądane właściwości materiałów tego typu, zarówno mechanicznych jak i fizycznych. Obniżenie ceny wytwarzanych kompozytów jest waż-

nym problemem przy produkcji elementów, dlatego stosuje się zamiast czystych polimerów stosuje się również ich recyklaty, do których jest łatwy dostęp i są dużo tańsze [1].

Przy produkcji elementów z zastosowaniem recyklatów polimerowych mogą pojawić się problemy dotyczące powtarzalności właściwości kompozytów. Spowodowane jest to niejednorodnością włókien lub cząstek naturalnych. Wpływa na to sposób obróbki, miejsce występowania, gatunek, sposób pozyskania [2].

Wykorzystanie cząstek naturalnych przy produkcji kompozytów z odpadowego polietylenu, jest jednym ze sposobów na ponowny recykling materiału polimerowego, ponieważ napełniacze

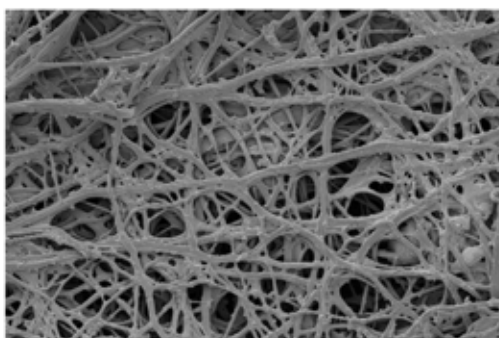
naturalne ulegają biodegradacji. Dzięki temu zjawisku możliwe jest odzyskanie jeszcze większej ilości wykorzystanego tworzywa, niezanieczyszczonego przez inne składniki syntetyczne.

2. WZMOCNIENIA I NAPEŁNIACZE

Zastosowanie odpowiedniego rodzaju wzmocnień czy napełniaczy przyczynia się do zmiany właściwości podstawowych materiału osnowy. Do substancji zmieniających właściwości możemy zaliczyć: napełniacze, zmiękczacze, stabilizatory, środki antystatyczne, środki barwiące czy antypiryny [3]. Napełniacze wykorzystywane przy produkcji kompozytów mogą być pochodzenia naturalnego lub syntetycznego a ich wybór zależy przede wszystkim od potrzeb użytkowych gotowego wyrobu. Napełniacze do polimerów poddawane są modyfikacji powierzchniowej w celu poprawy ich zwilżalności i wytworzenia dobrej adhezji pomiędzy składnikami kompozytu.

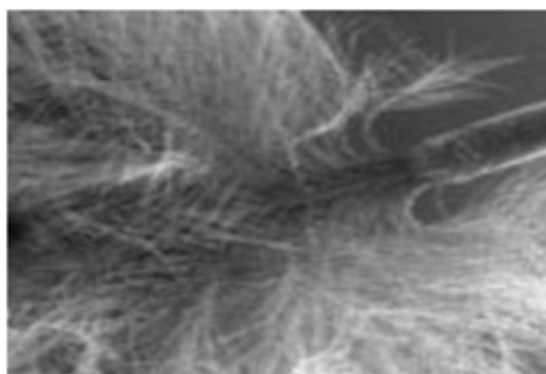
Jednym z zastosowanych w badaniach napełniaczy są mikrocząstki pochodzenia naturalnego – skorupki kurzych jaj (Rys.1). Są one biomateriałem który w 95% składa się z węglanu wapna a w pozostałej części z organicznych cząstek. Uogólniając struktura skorupki jaj, która znacząco różni się między gatunkami, pokryta jest mineralnymi kryształkami matrycy białkowej, zazwyczaj zbudowanej ze związków wapnia.

Ze względu na swoją mikrostrukturę cząstki skorupki jaj mogą w istotny sposób wpływać na osnowę materiału. Ważnym jest jednak fakt, że materiały nieorganiczne takie jak proszek ze skorupki jaj zazwyczaj wymagają modyfikacji chemicznej, w celu zwiększenia interakcji pomiędzy wypełniaczem, a polimerem. Aby uzyskać połączenie wymagane jest pamiętanie o zastosowaniu kompatybilizatora, który umożliwi oddziaływanie między polimerem a napełniaczem naturalnym.



Rys. 1. Obrazy skorupki jaja kurzego przedstawiające mikrostrukturę na przekroju; powiększenie x1000 [4]

Fig. 1. Image of egg shell showing microstructure on cross section; magnification x 1000 [4]



Rys. 2. Obrazy włókna pióra kurzego [5]

Fig. 2. Image of chicken feather [5]

Włókna z ptasich piór (Rys. 2) są kolejnym ciekawym wypełniaczem który został wykorzystany w poniższych badaniach. Jednym ze składników strukturalnych piór jest keratyna, jest ona białkiem które znajduje się w strukturach zewnętrznych.

Pióra ptasie są odpadem i stanowią problem w zanieczyszczaniu środowiska, ze względu na problem ich niszczenia. Do tej pory wykorzystujemy tylko 2 sposoby utylizacji piór, jest to spalanie i zakopywanie pod ziemią. Obydwie metody mają negatywny wpływ na środowisko naturalne, dlatego poszukuję się lepszych sposobów na ich zagospodarowanie albo wtórne użycie. Badacze z USA udowodnili że kompozyty napełniane włóknem z ptasich piór mogą być stosowane w budownictwie wypierając powszechnie stosowane płyty pilśniowe i płyty wiórowe [5].

Zastosowanym napełniaczem jest tuf wulkaniczny. Tuf jest materiałem ceramicznym charakteryzującym się dużą odpornością na ścieranie, wysoką temperaturą topienia jak również dużą twardością.

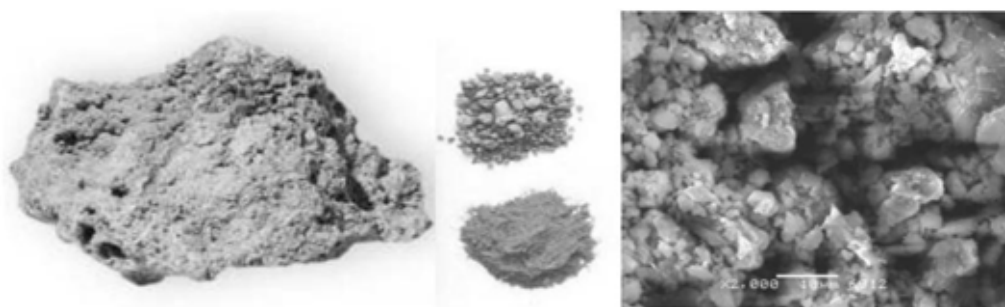
Tuf wulkaniczny (Rys. 3) jest porowatą skałą osadową należąca do skał okruchowych. W jego

składzie dominuje materiał piroklastyczny, bardzo często z domieszkami innych materiałów okruchowych. Jedną z charakterystycznych cech jest niewielki ciężar właściwy oraz duża porowatość materiału, która widoczna jest na zdjęciu mikrostruktury. Dodatek tego napełniacza wpływa korzystnie na właściwości kompozytów polimerowych [7]. Kompozyty termoplastyczne z użyciem tufu jako napełniacza stosuje się w produkcji artykułów elektronicznych, czy na elementy o zwiększonej twardości i odporności na pęcznienie.

Ostatnim wykorzystanym napełniaczem jest mączka drzewna (Rys. 4). W ostatnich latach zainteresowanie kompozytami z wykorzystaniem materiałów drzewo pochodnych jest coraz większe. Spowodowane jest to przede wszystkim dostępnością tych surowców jak również stosunkowo niską ceną [8].

Skład mączki drzewnej zależy przede wszystkim od gatunku drzew z których została ona wyprodukowana. Gęstość nasypowa mączki typowej wynosi od 130 do 140 g/l, wymiary cząstek: średnica i długość ok. 200 μm [10].

Wykorzystanie w kompozycie napełniacza w postaci mączki drzewnej powoduje wzrost



Rys. 3. Zdjęcie pojedynczej bryłki oraz mikrostruktury proszku tufu [6]

Fig. 3. Image of a single nugget and microstructure of tuff powder [6]



Rys. 4. Mączka drzewna [9]

Fig. 4. Wood meal [9]

modułu sprężystości oraz wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Kompozyty te zyskują ostatnio na popularności ze względu na niską cenę i biodegradację. Produkcja tego typu kompozytów rozwinięta jest przede wszystkim w Stanach Zjednoczonych. Kompozyty mogą zawierać różne wartości procentowe tego napelniacza.

3. MATERIAŁY I METODYKA

Osnowę kompozytów stanowił recyklat polietylenu niskiej gęstości wyprodukowany przez ZPTS Kłaj o gęstości 0,92-0,93 g/cm³, do którego następnie dodawano 4 rodzaje napelniaczy i włókien. Zastosowano:

- mączkę drzewną wyprodukowaną przez Tartaczniactwo – Michał Jania, są to odpady drzew iglastych, frakcja była mielona i rozdrobniona na sicie 50 µm,
- skorupki jaj pozyskane z gospodarstwa wiejskiego klasy 2, zostały one rozdrobnione i zmielone na sicie 0.1 mm przy prędkości 20 obr./min. na młynku laboratoryjnym - frakcja od 15 µm do 40 µm,
- tuf czerwony produkcji Instytutu Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny PK, porowate grudki o średnicy od 15µm do 40 µm,
- pióra ptaków hodowlanych, pozyskane od Ferma Kur „Bulowice” Anna Skowronek, wykorzystane zostały w postaci włókien o przekroju - 20-30 µm i długości ok. 50 µm.

Cztery różne napelniacze naturalne w formie mikrocząsteczek z odpadów nieorganicznych lub organicznych wprowadzono do matrycy LDPE w ilości 20% wag, następnie poddano je metodzie wtryskiwania bez komandowania i otrzymano cztery rodzaje kompozytów:

- LDPE odpadowy, z 20% mączki drzewnej (**LDPEwd**),
- LDPE odpadowy, z 20% zmielonymi skorupkami jajek (**LDPEeg**),
- LDPE odpadowy, z 20% tufu drzewnego (**LDPEtf**),
- LDPE odpadowy, z 20% włókien piór (**LDPEfh**),

Zostały również wyprodukowane próbki z czystego LDPE odpadowego. Próbki wióseł-

kowe i beleczki zostały wykonane w Instytucie Inżynierii Materiałowej PK przy zastosowaniu wtryskarki KRAUSS MAFFEI KM 30-125C.

Wytworzone kompozycje poddano badaniom fizyko-mechanicznym. Na materiałach przeprowadzono statyczną próbę rozciągania (ISO 527), statyczną próbę zginania (ISO 178) z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej MTS Criterion 43 (30 kN) z ekstensometrem MTS. Próbki zostały również poddane badaniom gęstości przy użyciu elektronicznej wagi analitycznej RADWAG WAS 220/X oraz wykonano obrazy mikroskopowe na przełamach próbek po rozciąganiu napyłanych złotem przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego JOEL JSN5510LV

4. WYNIKI BADAŃ

W tabeli 1 przedstawiono wpływ dodatków naturalnych na gęstość wytworzonych kompozycji. Dodatek napelniaczy powoduje wzrost gęstości we wszystkich wytworzonych kompozytach na osnowie recyklatu polietylenu niskiej gęstości. Wzrost o ok. 15% w stosunku do czystego LDPE zanotowano w próbkach z dodatkiem piór kurzych (LDPEfh). Zaobserwowano również że wzrost gęstości kompozytów jest proporcjonalny do gęstości zastosowanych napelniaczy

Tab. 1. Rodzaje wytworzonych kompozytów i ich gęstości

Tab. 1. Types of the composites and density

Materiał	Gęstość ρ [g/cm ³]
LDPE	0,9±0,01
LDPEfh	1,22±0,01
LDPEeg	1,04±0,01
LDPEtf	0,97±0,01
LDPEwd	0,96±0,01

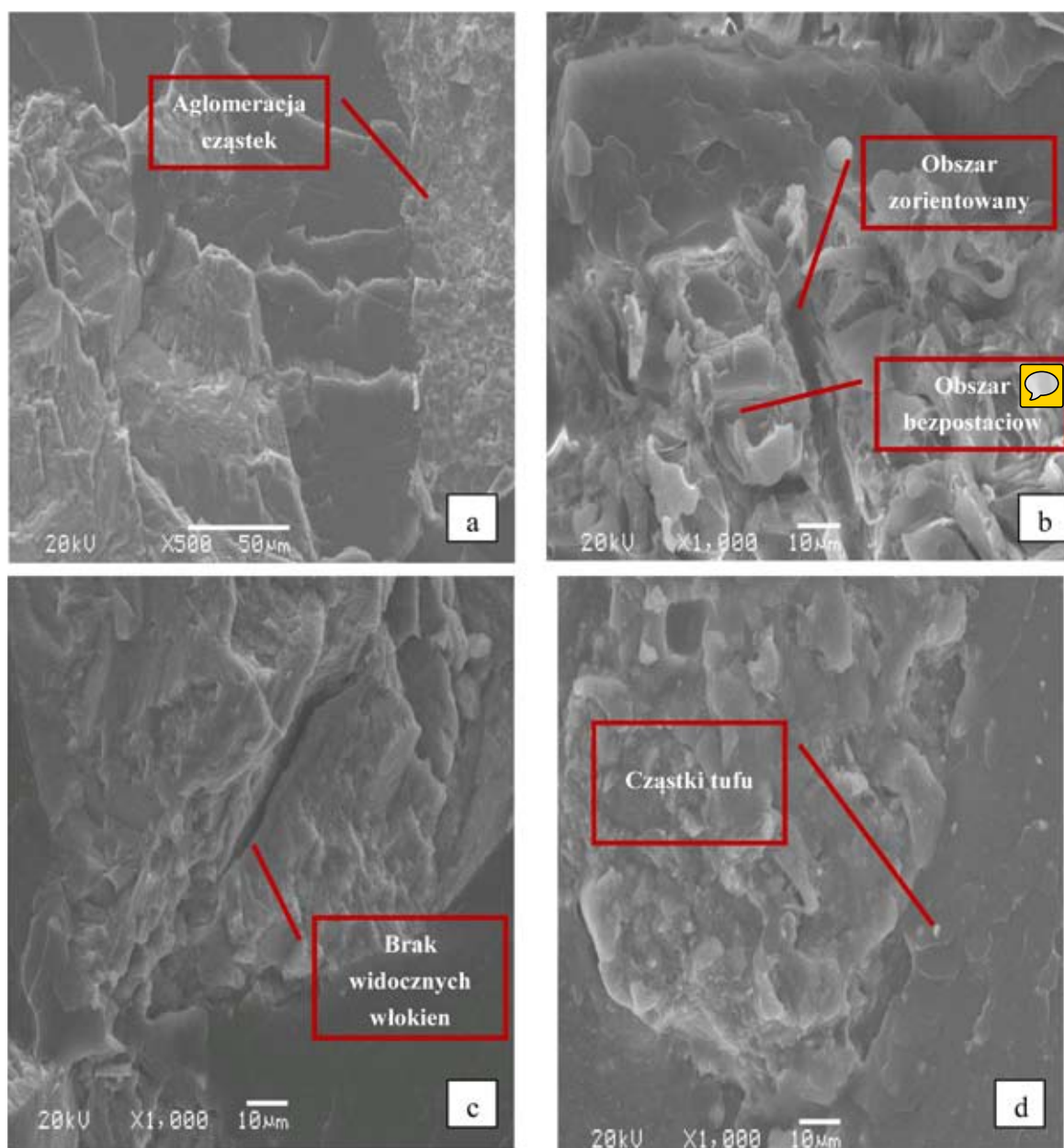
Analiza wykonanych obrazów mikroskopowych SEM pozwoliła na uzyskanie informacji na temat postaci i rozmieszczenia napelniaczy użytych do badań. Mikrostruktury zostały przedstawione na rysunku 5. Analiza

mikrostruktur ukazanych na fotografiach pozwala na ujawnienie cech budowy morfologicznej stosowanych napełniaczy naturalnych.

Rysunek 5a przedstawia mikrostrukturę LDPE z dodatkiem skorupki z kurzych jajek. Uwidocznione na zdjęciach zostały aglomeracje tych cząstek, oraz możemy zauważyć słabą adhezję cząstek z osnową LDPE.

Na mikrofotografiach – rysunek 5b, zaobserwowano charakterystyczne cechy napełniaczy lignocelulozowych, czyli budowę cząstek drewna. Ta struktura posiada lepszą homogenizację i adhezję niż w przypadku kompozytów LDPEeg.

Rysunek 5c przedstawia mikrostrukturę kompozytu z dodatkiem włókien piór (LDPEft). Na mikrofotografiach widoczne



Rys. 5. Obrazy kompozytów a – LDPEeg, b – LDPEwd, c – LDPEft, d – LDPEtf, na przelomach po rozciągnięciu
Fig. 5. Images of composites a – LDPEeg, b – LDPEwd, c – LDPEft, d – LDPEtf, on tensile test fracture surface

jest silne zniszczenie włókien, spowodowane prawdopodobnie złą obróbkę przygotowawczą – czyli zbyt długim czasem alkalizowania.

Tuf wulkaniczny inaczej niż w przypadku pozostałych napełniaczy naturalnych, uległ silnemu rozproszeniu w osnowie polimerowej co jest widoczne na rysunku 5d. Uwidoczniona została rozwinięta powierzchnie cząstek o przekroju kilkunastu mikrometrów.

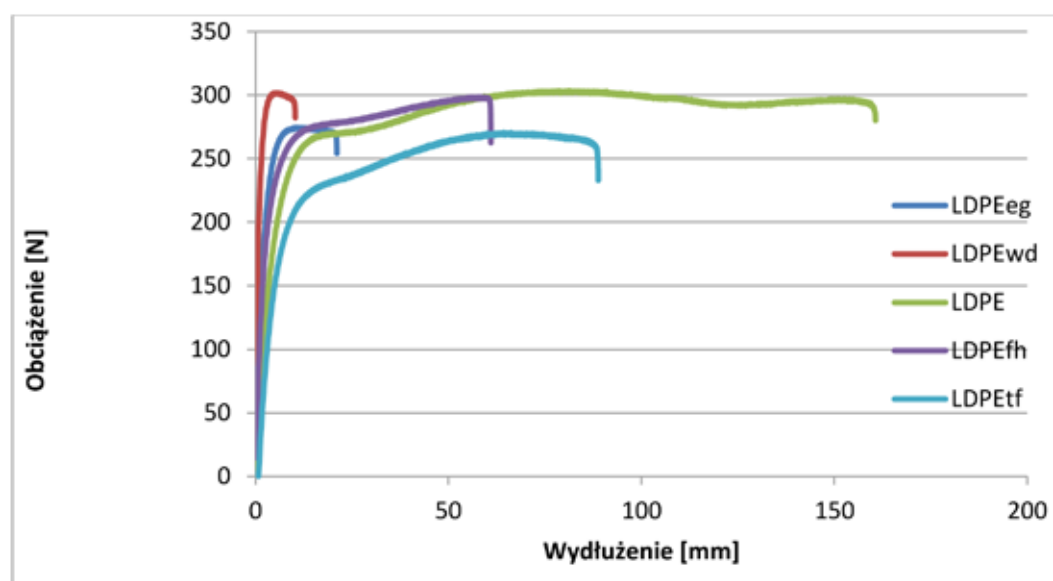
W tabeli 2 zestawiono wybrane właściwości mechaniczne oznaczane w próbach rozciągania (E_t – moduł sprężystości przy rozciąganiu, σ_M – wytrzymałość na rozciąganie, ε_z – odkształcenie przy zerwaniu)

Można zauważyć, że wszystkie napełniacze spowodowały wzrost modułu sprężystości oraz obniżenie odkształcenia przy zerwaniu. Dodatek mączki drzewnej (LDPEwd) jako jedyny zwiększył wytrzymałość na rozciąganie o 10% w stosunku do LDPE, spowodował również obniżenie odkształcenia przy zerwaniu o 15% przy równoczesnym trzykrotnym wzroście modułu sprężystości. Dodatki zarówno zmielonych skorupek jajek (LDPEeg) jak również tufu (LDPEtf), zwiększyły moduł sprężystości o ponad 25% przy jednoczesnym obniżeniu wytrzymałości na rozciąganie z 8,1 MPa na 6,6 MPa czyli o około 18%. Dodatek skorupki jajek spowodował

Tab. 2. Zmiana właściwości oznaczanych przy statystycznej próbie rozciągania próbek

Tab. 2. Change of tensile properties

Oznaczenie próbek	Moduł sprężystości E_t [MPa]	Wytrzymałość na rozciąganie σ_M [MPa]	Odkształcenie przy zerwaniu ε_B [%]
LDPE	197 ± 15	8,1 ± 0,1	195 ± 33
LDPEfh	329 ± 16	7,5 ± 0,5	72 ± 13
LDPEeg	457 ± 31	6,6 ± 0,6	20 ± 13
LDPEtf	304 ± 21	6,6 ± 0,3	111 ± 2
LDPEwd	668 ± 42	9,5 ± 0,3	13 ± 4



Rys. 6. Porównanie wytrzymałości na rozciąganie próbek

Fig. 6. The comparison of tensile strength

największy spadek odkształceń przy zerwaniu inaczej ma się sprawa z tufem, gdzie odkształcenia próbki przy zerwaniu spadły jedynie o 43%. Dodatek ptasich piór (LDPEfh) obniża w mniejszym stopniu wytrzymałość oraz zwiększa moduł o prawie 75%, również w tym przypadku odkształcenia przy zerwaniu pozostają na wysokim 70% poziomie. Podczas badania zaobserwowano znaczne rozrzuty wyników badanych próbek jest to spowodowane występowaniem trudności podczas tworzenia mieszanek które miały posłużyć do wytworzenia kompozytów, jak również samym LDPE ponieważ jest on odpadowym recyklatem.

Na rysunku 6 przedstawiono wykresy porównujące rozciąganie próbek wytworzonych kompozytów na osnowie LDPE. Największe wydłużenie próbki zaobserwowano w czystym recyklicie, najniższa wartość wydłużenie została zaobserwowana w kompozycie z dodatkiem mączki drzewnej oraz mikrocząstek jajek, spowodowane jest to prawdopodobnie niską adhezją tych napelniaczy. Wszystkie próbki wykazały zdolność do wytrzymałości na obciążenie na poziomie 230-300N.

W tabeli 3 zestawiono wybrane właściwości mechaniczne oznaczane w próbach zginania (E_g – moduł sprężystości przy zginaniu, σ_M – wytrzymałość na zginanie).

Przeprowadzone badania pokazują że użycie dodatków naturalnych powoduje wzrost wytrzymałości na zginanie jak również modułu

sprężystości. Wzrost ten jest korzystnym wynikiem zastosowania napelniaczy, co przekłada się na lepsze właściwości użytkowe wyprodukowanych materiałów. Największy wzrost wytrzymałości na zginanie ok. 15% zaobserwowano przy zastosowaniu mączki drzewnej jak również sproszkowanych skorupki jaj. Mniejszy wpływ w okolicy 10% ale dalej znaczący ma dodatek kurzych piór oraz tufu.

Największe wartości moduły sprężystości zaobserwowano w kompozytach LDPEeg i LDPEwd, najniższe natomiast w kompozytach z tufem.

5. PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań wskazują na duże możliwości zastosowania dodatków pochodzenia naturalnego (skorupki jaj, mączka drzewna, tuf czerwony) do wzmocnienia kompozytów na osnowie odpadowego polietyleny niskiej gęstości LDPE. Należy zaznaczyć, że każde z zastosowanych napelniaczy pochodzenia naturalnego wpływa na właściwości fizykochemiczne wytworzonych kompozytów. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że dodatek napelniaczy naturalnych powoduje poprawę właściwości oznaczanych w próbie zginania, jak również wzrost modułu sprężystości. Wzrost ten jest korzystny ze względu na wzrost sztywności wyrobów wykonanych z takich materiałów.

Tab. 3. Właściwości wytrzymałościowe oznaczane w próbie zginania

Tab. 3. Strength properties indicated in bending test

Oznaczenie próbek	Moduł sprężystości przy zginaniu E [MPa]	Wytrzymałość na zginanie σ_f [MPa]
LDPE	113,54 ± 2,67	12,40 ± 0,94
LDPEfh	141,01 ± 21,30	13,67 ± 1,30
LDPEeg	236,79 ± 24,29	17,60 ± 1,05
LDPEtf	114,49 ± 7,29	12,52 ± 0,97
LDPEwd	383,30 ± 11,19	18,57 ± 0,75

Kompozyty takie mogą wypierać z rynku dotychczas stosowane kompozyty z napelnicznymi syntetycznymi, ze względu na ich dobre własności oraz stosunkowo niską cenę produkcji materiału.

Dodatkowo uwzględniając późniejszy recykling takich mieszanek, będą one odpowiednie do recyklingu energetycznego przy zastosowaniu napelniczy drzewnych czy z piór ptasich, w przypadku dwóch pozostałych czyli tufu i skorupek jajek są one w dalszej kolejności odpowiednie do późniejszego recyklingu materiałowego.

BIBLIOGRAFIA

1. Shamiri A., Chakrabarti M.H., Jahan S., Hussain M.A., Kaminsky W., Aravind P.V., Yehye W.A., *The influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin structure, properties and processing ability*, *Materials* 2014, 7(7), 5069-5108.
2. Pielichowski J., Puszyński A., *Technologia tworzyw sztucznych*, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 1998.
3. Pielichowski J., Puszyński A., *Chemia polimerów*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Kraków 2004.
4. <https://phys.org/news/2012-04-egg-cetera-nature-paradoxical-packaging.html>
5. Grzybowski P., *Zagospodarowanie odpadów poliolefinowych. Cz. I.*, *Recykling*, 06(90): 18-19, 2008.
6. Wrześniewska-Tosik K., Adamiec J., *Biocomposites with a Content of Keratin from Chicken Feathers*, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 15, 1 (60), 2007.
7. Ryszkowska J., Sałasińska K., *Kompozyty z folii oksybiodegradowalnej z recyklingu napelniane drewnem*, *Polimery*, 10, 55, 2010.
8. <http://www.advancedsciencenews.com/eggshells-for-electronics-portable-supercapacitors/>
9. Sałasińska K., Osica A., Ryszkowska J., *Zastosowanie liści drzew jako wzmocnienia w kompozytach na osnowie recyklatu PE-HD*, *Polimery*, 9, 57, 2012.
10. Spiridon I., Paduraru O.M., Rudowski M., Kozłowski M., Darie R.D., *Assessment of changes due to accelerated weathering of low-density polyethylenefather composites*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 7279-7286, 2012.
11. Michalska M., *Wzrost znaczenia polipropylenu na rynku opakowań*, *Plastics Review* 2005, 49, nr 9.
12. Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T., *Natural fibres, biopolymers, and their biocomposites*, CRC Press UK, 2005.
13. Sobków D., Barton J., Czaja K., Sudoł M., Mazon B., *Badania odporności materiałów na działanie czynników środowisk a naturalnego*, *Chemik* 2014, 68, 4, 347-354.
14. Mięka J., Łach M., *Kompozyty miedz-tuf wulkaniczny. Wytwarzanie, własności i zastosowania*, *Czasopismo Techniczne*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 5, 108, 3-M/2011.
15. Zajchowski S., Ryszkowska J., *Kompozyty polimerowo-drewno- charakterystyka ogólna oraz ich otrzymywanie z materiałów odpadowych*, *Polimery* 2009, 54, 10.
16. Bledzki K., Faruk O., Mamun A.A., *Influence of compounding processes and fibre length on the mechanical properties of abaca fibre-polypropylene composites*, *Polimery*, 53 (2), 120-125, 2008.
17. Żmudka S., Budniak I., Kuciel S., Mięka J., *Ocena możliwości zastosowań wulkanicznego tufu jako napelnicza polimerów termoplastycznych*, *Czasopismo Techniczne*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 3, 106, 1-M/2009.
18. Oladele O., Omotoyimbo J.A., Ayemidejor S.H., *Mechanical properties of chicken feather and cow hair fibre reinforced high density polyethylene composites*, *International Journal of Science and Technology*, 3, 1, 2015.
19. Szpilska K., Kudła S., Czaja K., *Polyolefin-matrix composites with modified halloysite nanotubes*, *Przemysł Chemiczny*, 94/12 (2015), 2130-2132.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 08-06-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 30-06-2017