

Badania właściwości kompozytów poliestrowych napełnionych włóknami szklanymi i naturalnymi

Jarosław Jaszewski¹⁾, Stanisław Zajchowski^{1),*)}, Jolanta Tomaszewska¹⁾, Jacek Mirowski¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.2.4](https://doi.org/10.14314/polimery.2018.2.4)

Streszczenie: Oceniano możliwość zastosowania żywicy poliestrowej na bazie surowców pochodzenia roślinnego do wytwarzania laminatów wzmocnianych matą szklaną i tkaniną lnianą. Porównano właściwości mechaniczne i fizyczne kompozytów wytworzonych na osnowie takiej żywicy z właściwościami kompozytów na osnowie żywicy poliestrowej zsyntetyzowanej z surowców pochodzenia petrochemicznego. Zbadano też zmianę właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu i zginaniu oraz gęstość laminatów poddanych 24-godzinnemu działaniu wody. Stwierdzono, że rodzaj żywicy ma niewielki wpływ na charakterystykę wytworzonych laminatów, dzięki temu żywicę otrzymaną z surowców pochodzenia petrochemicznego można zastąpić żywicą syntetyzowaną z udziałem surowców pochodzenia roślinnego.

Słowa kluczowe: laminaty poliestrowe, żywica poliestrowa, biokomponent, włókna lniane, włókna szklane, właściwości mechaniczne.

Study on the properties of polyester composites reinforced by glass and natural fibers

Abstract: The aim of this study was to verify the possibility of using polyester resin made from plant-based resources for the preparation of laminates reinforced by glass mat and flax fabric. The mechanical and physical properties of the composites based on this resin matrix were compared to those of the composites with polyester resin synthesized from petrochemical raw materials. Also, the changes in the static tensile properties and density of the laminates exposed to water for 24 h were investigated. It was found that the type of resin used had a negligible impact on the differences in the properties of produced laminates. Owing to this, the resin derived from petrochemical sources can be replaced by the resin obtained partially from the raw materials of plant origin in the production of laminates.

Keywords: polyester laminates, polyester resin, bio-component, flax fibers, glass fibers, mechanical properties.

Wykorzystywanie komponentów pochodzenia naturalnego do otrzymywania kompozytów w istotnym stopniu zmniejsza zużycie surowców pochodzących z przetwórstwa ropy naftowej [1, 2].

Zastosowanie glikolu pochodzenia roślinnego do produkcji nienasyconych żywic poliestrowych wpływa na zmniejszenie emisji ditlenku węgla do atmosfery oraz zmniejszenie zużycia energii. Wytworzenie 20 ton żywicy ENVIREZ M 8600 TA, częściowo z wykorzystaniem surowców pochodzenia roślinnego, w porównaniu do żywic otrzymywanych dotychczas, pozwala na oszczędność 22 baryłek ropy naftowej, zmniejszenie o 5,2 MJ/kg zużycia energii, a w konsekwencji zmniejszenie emisji CO₂ do otoczenia o 4000 kg [3, 4].

Celem pracy jest ocena możliwości zastosowania żywicy poliestrowej zsyntetyzowanej z udziałem biokomponentu Bio-PDO do wytworzenia laminatów, a następnie porównanie właściwości mechanicznych i fizycznych laminatów na osnowie takiej żywicy wzmocnionych matą szklaną i tkaniną lnianą lub materiałem hybrydowym mata szklana-tkanina lniana z właściwościami laminatów na osnowie żywicy poliestrowej niezawierającej biokomponentu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Żywice poliestrowe

Przedmiotem badań były laminaty na osnowie dwóch nienasyconych żywic poliestrowych wyprodukowanych przez firmę Ashland Inc., Finlandia.

Żywicę AROPOL M 105 TA syntetyzowano z kwasu ortoftalowego pochodzenia petrochemicznego, nato-

¹⁾ Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J. i J. Śniadeckich w Bydgoszczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

*) Autor do korespondencji:

e-mail: stanislaw.zajchowski@utp.edu.pl

T a b e l a 1. Właściwości ciekłych żywic AROPOL M 105 TA i ENVIREZ M 8600 TA**T a b l e 1.** Properties of liquid AROPOL M 105 TA and ENVIREZ M 8600 TA resins

Właściwość	AROPOL M 105 TA	ENVIREZ M 8600 TA	Jednostka	Metoda
	Wartość			
Liczba kwasowa	19	–	mg KOH/g	ISO 2114
Lepkość Brookfielda w temp. 23 °C (RV2, 10 rpm)	1200	1300	mPa · s	ISO 2555
Lepkość w temp. 23 °C (płytko–stożek)	180	250	mPa · s	ISO 2884
Zawartość styrenu	41	38	%	SFS 4864
Gęstość	1,1	–	g/cm ³	ISO 2811
Czas żelowania w temp. 23 °C (1 % MEKP-50)	20	20	min	D006
Pik egzotermiczny	120	145	°C	D006

T a b e l a 2. Właściwości utwardzonych żywic AROPOL M 105 TA i ENVIREZ M 8600 TA**T a b l e 2.** Properties of cured AROPOL M 105 TA and ENVIREZ M 8600 TA resins

Właściwość	AROPOL M 105 TA	ENVIREZ M 8600 TA	Jednostka	Metoda
	Wartość			
Twardość	45	45	Barcol	ASTM D2583
Temperatura ugięcia (HDT)	66	82	°C	ISO 75/2 (A)
Wytrzymałość na zginanie	90	82	MPa	ISO 178
Moduł sprężystości przy zginaniu	4100	2750	MPa	ISO 178
Wytrzymałość na rozciąganie	45	55	MPa	ISO 527
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	3600	3400	MPa	ISO 527
Wydłużenie przy zerwaniu	2,0	2,6	%	ISO 527
Absorpcja wody – 28 dni (próbka 50 x 50 x 4 mm)	92	88	mg/próbkę	ISO 62-80

miast do syntezy drugiej żywicy – ENVIREZ M 8600 TA – wykorzystano glikol Bio-PDO pochodzenia roślinnego. Obie żywice charakteryzują się niewielką emisją styrenu i są przeznaczone do wytwarzania wysokiej jakości laminatów metodą ręczną lub natryskową.

Żywica AROPOL M 105 TA wyprodukowana na bazie kwasu ortoftalowego wykazuje doskonałe właściwości zwilżające. Odpowiednio prowadzony proces utwardzania pozwala na uzyskanie laminatu o grubości 1–5 mm.

Żywicę ENVIREZ M 8600 TA wytworzono z udziałem 13 % mas. propano-1,3-diolu (C₃H₈O₂) (DuPont Tate & Lyle Bio Products), o nazwie handlowej Bio-PDO, uży-

skawanego z kukurydzy. Otrzymywana na pierwszym etapie glukoza jest poddawana biofermentacji w obecności biokatalizatorów – genetycznie modyfikowanych bakterii *E. coli*.

W tabelach 1 i 2 zestawiono właściwości żywic AROPOL M 105 TA i ENVIREZ M 8600 TA w postaci ciekłej i utwardzonej.

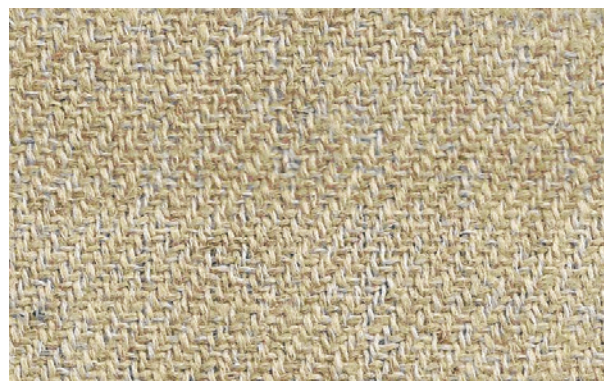
Wzmocnienie

Jako wzmocnienia laminatów użyto klasycznych mat szklanych z włókna ciętego (rys. 1a) CSM (*chopped strand mat*) o różnej gramaturze (Owens Corning) oraz tkani-

a)



b)



Rys. 1. Materiały wzmacniające: a) mata szklana, b) tkanina lniana
Fig. 1. Reinforcing materials: a) glass fiber mat, b) flax fabric

ny Inianej (rys. 1b) o splocie krzyżowym Biotex Flax 2x2 Twill 90° (Composites Evolution Ltd.) (tabela 3).

T a b e l a 3. Charakterystyka stosowanych materiałów wzmocnienia

T a b l e 3. Characteristics of used reinforcement materials		
Material włókna	Typ wzmocnienia	Gramatura, g/m ²
Len	Tkanina krzyżowa Biotex Flax 2x2 Twill 90°	420
Szkło	Mata z włókna ciętego CSM	450
Szkło	Mata z włókna ciętego CSM	375
Szkło	Mata z włókna ciętego CSM	300
Szkło	Mata z włókna ciętego CSM	225

Wytwarzanie laminatów i przygotowanie próbek do badań

Wykonano dwa różne zestawy laminatów na bazie żywicy AROPOL M 105 TA lub żywicy ENVIREZ M 8600 TA o wymiarach 50 x 70 cm metodą kontaktową. Układano warstwy wzmocnienia (tkaniny szklanej lub Inianej) jedną na drugą i przesączano je, oddzielnie, żywicą AROPOL M 105 TA (tabela 4) lub żywicą ENVIREZ M 8600 TA (tabela 5). Sposób postępowania był zgodny z zaleceni-

mi laboratorium badawczego firmy Ashland i umożliwił zredukowanie do minimum zawartości pęcherzy powietrza w żywicy. Wykonano również laminaty hybrydowe zawierające jednocześnie matę szklaną i tkaninę Inianą.

Laminaty wygrzewano przez 24 h w temp. 50 °C. Następnie, do badań mechanicznych podczas statycznego rozciągania i zginania, z otrzymanych laminatów wycięto 100 próbek w kształcie wiosełek o wymiarach 60 x 10 mm i grubości wynoszącej 2,5–3,2 mm, w zależności od rodzaju układanych warstw wzmocnienia.

Metodyka badań

– Udział masowy wzmocnienia wyznaczano na podstawie porównania jego suchej masy z masą użytej żywicy. Ważono wzmocnienie przeznaczone do wykonania próbki laminatu, a następnie, w zależności od masy wzmocnienia, odważano odpowiednią ilość żywicy tak, aby zawartość procentowa wzmocnienia była równa 33 %.

– Badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu prowadzono z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej Instron Model 4204 Klasa A zgodnie z normą PN-EN ISO 527:2012, z prędkością rozciągania 5 mm/min. Z każdej serii laminatów badano po 5 próbek typu 1A.

T a b e l a 4. Układ warstw w laminatach na osnowie żywicy AROPOL M 105 TA

T a b l e 4. Arrangement of layers in laminates with AROPOL M 105 TA resin matrix

Osnowa	Nr próbki	Układ warstw wzmocnienia	Udział procentowy len/szkło
AROPOL M 105 TA	1A	Biotex 420 g/m ² Biotex 420 g/m ²	100/0
	2A	Biotex 420 g/m ² CSM 225 g/m ²	70/30
	3A	Biotex 420 g/m ² CSM 450 g/m ²	50/50
	4A	Biotex 420 g/m ² CSM 450 g/m ² CSM 375 g/m ²	30/70
	5A	CSM 300 g/m ² CSM 300 g/m ² CSM 225 g/m ²	0/100

T a b e l a 5. Układ warstw w laminatach na osnowie żywicy ENVIREZ M 8600 TA

T a b l e 5. Arrangement of layers in laminates with ENVIREZ M 8600 TA resin matrix

Osnowa	Nr próbki	Układ warstw wzmocnienia	Udział procentowy len/szkło
ENVIREZ M 8600 TA	1E	Biotex 420 g/m ² Biotex 420 g/m ²	100/0
	2E	Biotex 420 g/m ² CSM 225 g/m ²	70/30
	3E	Biotex 420 g/m ² CSM 450 g/m ²	50/50
	4E	Biotex 420 g/m ² CSM 450 g/m ² CSM 375 g/m ²	30/70
	5E	CSM 300 g/m ² CSM 300 g/m ² CSM 225 g/m ²	0/100

– Właściwości mechaniczne przy zginaniu określano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron Model 4444 Klasa A zgodnie z normą PN-EN ISO 178:2006. Próbkę w kształcie wiósełek o szerokości odcinka pomiarowego 10 mm zginano z prędkością odkształcenia 2 mm/min. Badano po 5 próbek każdej serii laminatów.

– Gęstość próbek laminatów określano metodą pomiaru gęstości ciał stałych za pomocą wagi hydrostatycznej.

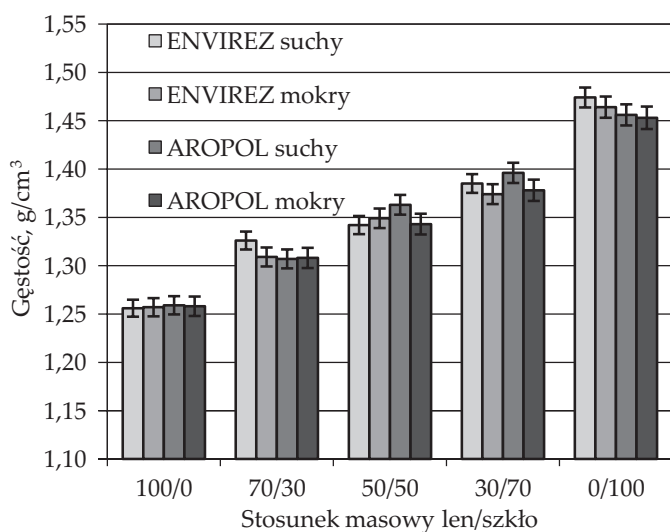
– W celu oceny wpływu wilgoci na właściwości mechaniczne laminatów 50 próbek poddano działaniu wody w ciągu 24 h w temp. 25 °C. Boczne powierzchnie próbek zabezpieczono korektorem w postaci żywicy i parafiny. Oznaczono także gęstość próbek laminatów zanurzanych uprzednio w wodzie na 14 h w temp. 25 °C.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Rysunek 2 przedstawia wyniki badań gęstości suchych i przetrzymywanych w wodzie próbek laminatów na osnowie z żywicy ENVIREZ M 8600 TA oraz z żywicy AROPOL M 105 TA.

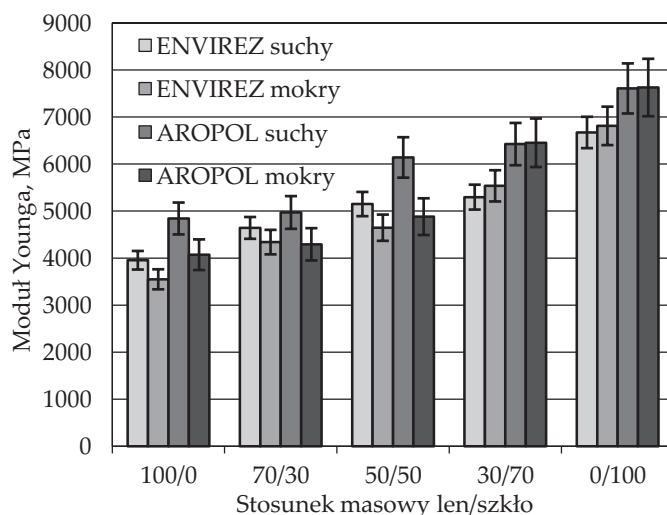
Gęstość wytworzonych laminatów zwiększa się ze wzrostem udziału maty szklanej w materiale wzmocnienia, od ok. 1,25 g/cm³ próbek wzmocnianych wyłącznie tkaniną lnianą do ok. 1,45 g/cm³ – próbek laminatów wzmocnianych wyłącznie matą szklaną, niezależnie od rodzaju żywicy poliestrowej stosowanej jako osnowa laminatów. Przetrzymywanie próbek przez 24 h w wodzie nie wpłynęło w istotnym stopniu na gęstość wytworzonych laminatów.

Na podstawie analizy przedstawionych na rys. 3–5 wyników badań właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu stwierdzono, że laminaty wzmocnione tkaniną lnianą wykazują mniejsze wartości modułu

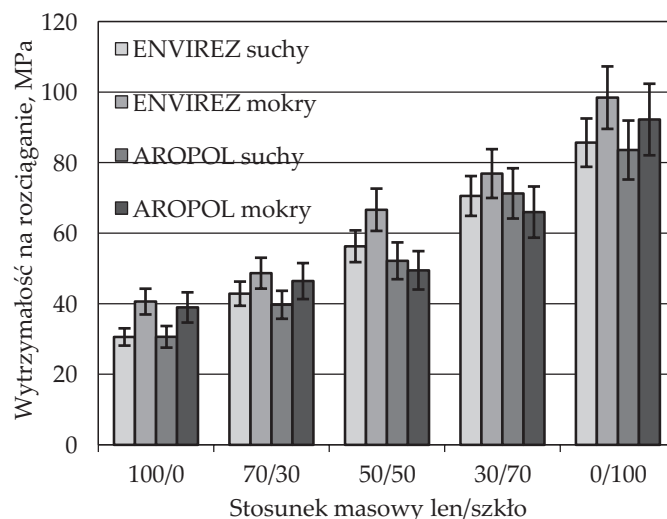


Rys. 2. Gęstość wytworzonych laminatów na osnowie żywicy ENVIREZ M 8600 TA lub AROPOL M 105 TA, suchych i moczonych w wodzie

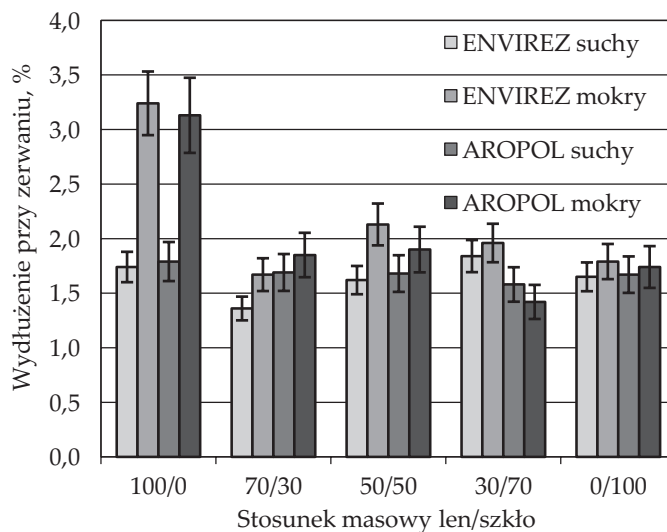
Fig. 2. Density of laminates with ENVIREZ M 8600 TA and AROPOL M 105 TA resin matrix in dry state and after soaking in water



Rys. 3. Moduł sprężystości Younga wytworzonych laminatów
Fig. 3. Tensile Young's modulus of the produced laminates

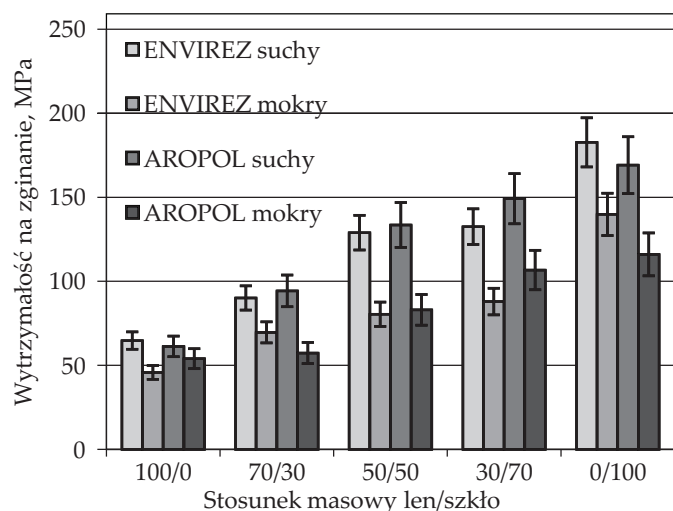


Rys. 4. Wytrzymałość na rozciąganie wytworzonych laminatów
Fig. 4. Tensile strength of the produced laminates



Rys. 5. Wydłużenie względne przy zerwaniu wytworzonych laminatów

Fig. 5. Elongation at break of the produced laminates

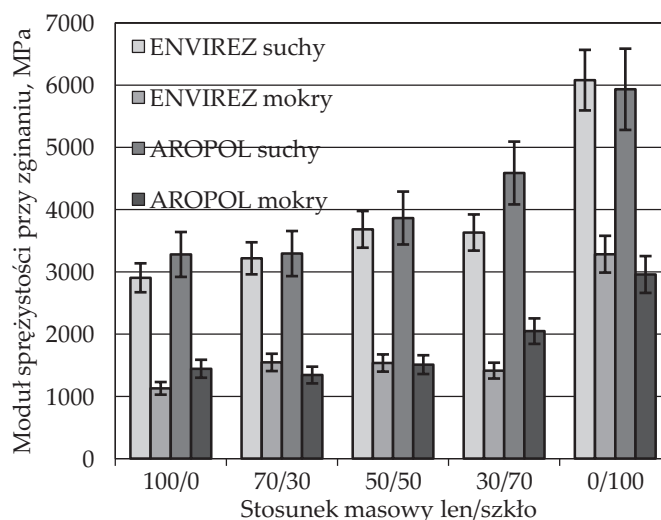


Rys. 6. Wytrzymałość na zginanie wytworzonych laminatów
Fig. 6. Flexural strength of the produced laminates

Younga (o ok. 40 %) i wytrzymałości na rozciąganie (o ok. 65 %), ale większe o ok. 6 % wydłużenie przy zerwaniu niż laminaty wykonane z udziałem maty szklanej.

Porównując właściwości mechaniczne laminatów z matą szklaną i tkaniną lnianą, należy jednak uwzględnić różnice ich gęstości (ok. 15 %). Zmniejszenie masy laminatów ze wzmocnieniem naturalnym jest korzystne w określonych zastosowaniach takich materiałów.

Różnice właściwości laminatów z różnymi rodzajami wzmocnienia są zbliżone w wypadku obu typów żywic osnowy, ale warto zauważyć, że wartości modułu sprę-



Rys. 7. Moduł wytrzymałości na zginanie wytworzonych laminatów
Fig. 7. Flexural modulus of the produced laminates

zystości przy rozciąganiu laminatów na osnowie żywicy AROPOL są o ok. 1000 MPa większe niż laminatów na osnowie żywicy zawierającej biokomponent. Wytrzymałość na rozciąganie natomiast przybiera wartości zbliżone, zależne jedynie od rodzaju wzmocnienia.

Rysunki 6 i 7 przedstawiają wyniki badań właściwości mechanicznych wytworzonych laminatów przy zginaniu. W laminatach hybrydowych nacisk wywierano od strony tkaniny lnianej.

Wartości wytrzymałości na zginanie i modułu sprężystości przy zginaniu zwiększają się wraz z udziałem

T a b e l a 6. Porównanie wyników badań mechanicznych przy statycznym rozciąganiu wybranych próbek wytworzonych laminatów suchych i moczonych w wodzie

T a b l e 6. Results of tensile mechanical tests of selected laminate samples in dry state and after soaking in water

Oznaczenie próbki	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa			Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa		
	Próbka sucha	Próbka moczona w wodzie	Zmiana, %	Próbka sucha	Próbka moczona w wodzie	Zmiana, %
Laminaty na osnowie żywicy ENVIREZ M 8600 TA						
1E	30,6	40,6	+33	3954	3549	-10
5E	85,7	98,4	+15	6670	6820	+2
Laminaty na osnowie żywicy AROPOL M 105 TA						
1A	30,6	38,9	+27	4842	4072	-16
5A	83,6	92,2	+10	7607	7627	+0,3

T a b e l a 7. Porównanie wyników badań mechanicznych przy zginaniu wybranych próbek wytworzonych laminatów suchych i moczonych w wodzie

T a b l e 7. Results of flexural mechanical tests of selected laminate samples in dry state and after soaking in water

Oznaczenie próbki	Wytrzymałość na zginanie, MPa			Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa		
	Próbka sucha	Próbka moczona w wodzie	Zmiana, %	Próbka sucha	Próbka moczona w wodzie	Zmiana, %
Laminaty na osnowie żywicy ENVIREZ M 8600 TA						
1E	64,8	45,8	-29,3	2905	1129	-61
5E	182,7	139,8	-23,5	6080	3284	-46
Laminaty na osnowie żywicy AROPOL M 105 TA						
1A	61,3	54,0	-12	3280	1444	-56
5A	169	116	-31	5933	2958	-50

maty szklanej do wartości większych, odpowiednio, o 180 % i 100 % niż w wypadku laminatu wzmocnianego wyłącznie tkaniną lnianą. W tym wypadku nie obserwuje się istotnego wpływu rodzaju stosowanej żywicy na badane właściwości.

Można stwierdzić, że właściwości mechaniczne podczas rozciągania i zginania laminatów zawierających wzmocnienie hybrydowe kształtują się zależnie od udziału procentowego składników – maty szklanej i tkaniny lnianej. Wprowadzenie warstw maty szklanej do kompozytu wzmocnianego naturalnymi włóknami lnu poprawia zarówno wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, jak i moduł sprężystości wytworzonych laminatów.

Stwierdzono też istotny wpływ 24-godzinnej oddziaływania wody na właściwości mechaniczne badanych laminatów, niezależnie od rodzaju stosowanej osnowy (żywicy).

Zmiany właściwości mechanicznych przy rozciąganiu i zginaniu laminatów poddanych działaniu wody przedstawiono w tabelach 6 i 7.

Pod wpływem oddziaływania wody zwiększyła się wytrzymałość na rozciąganie badanych laminatów. Wielkość tych zmian nie zależy, praktycznie biorąc, od rodzaju stosowanej żywicy, ich procentowa wartość jest większa w wypadku próbek laminatów wzmocnianych tkaniną lnianą, a w odniesieniu do laminatów z matą szklaną jest nieistotna. Znacznie pogarszają się natomiast właściwości mechaniczne przy zginaniu moczonych próbek laminatów, obserwowane zarówno w wypadku laminatów wzmocnianych matą szklaną, jak i tkaniną lnianą, jednak procentowa wartość tych zmian jest niezależna od rodzaju żywicy.

Stwierdzono, że właściwości mechaniczne i fizyczne wytworzonych laminatów, zarówno suchych, jak i poddanych działaniu wody nie zależą od rodzaju żywicy poliestrowej. Wykorzystanie biokomponentów do produkcji żywic nie wpływa niekorzystnie na charakterystykę laminatów i umożliwia ich szerokie zastosowanie.

PODSUMOWANIE

Stwierdzono, że w technologii wytwarzania laminatów żywicą AROPOL M 105 TA pochodzenia petrochemicznego można zastąpić żywicą ENVIREZ M 8600 TA otrzymaną częściowo z surowców pochodzenia roślinnego.

Ze względu na właściwości mechaniczne kompozyty na osnowie żywic AROPOL M 105 TA i ENVIREZ M 8600 TA wzmocniane włóknami naturalnymi mogą stanowić bardzo dobry materiał konstrukcyjny. Gdy wymagana jest większa wytrzymałość mechaniczna z powodzeniem mogą być stosowane jako materiał na rdzenie lub międzywarstwy laminatów z włóknem szklanym. Pozwala to na zmniejszenie masy gotowych wyrobów szeroko wykorzystywanych w budownictwie i motoryzacji.

Warto podkreślić, że laminaty otrzymane metodą kontaktową na osnowie żywicy ENVIREZ M 8600 TA, zawierającej 13 % mas. biokomponentu Bio-PDO, wzmocnionych włóknami naturalnymi to materiały kompozytowe, w których udział składników pochodzących ze źródeł odnawialnych wynosi ok. 50 % [2].

LITERATURA

- [1] Periset J.: "The natural, flax and hemp vegetation fibers of Europe", CELC, European Confederation of Flax and Hemp 2009.
- [2] Jaszewski J., Zajchowski S., Tomaszewska J.: „Badania właściwości kompozytów poliestrowych napełnionych włóknami szklanymi i naturalnymi”, Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Problemy Recyklingu 2011”, Józefów k. Otwocka, 5–8 października 2011.
- [3] Moffit R.L.: "Applications of bio-based resins in thermoset composites", Ashland Performance Materials, Natural Fibers in Thermoset Composites, Ohio 2010.
- [4] Mannermaa T.: „Зеленые смолы”, Ashland Performance Materials, Composite Materials: Production, Application and Market Tendencies, Moskwa 2012.

Otrzymano 24 VIII 2017 r.