

Krzysztof LEWANDOWSKI^{a)}, Kazimierz PISZCZEK^{a)}, Katarzyna SKÓRCZEWSKA^{a)},
Monika AUGUSTOWSKA^{a)},

^{a)}Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J. J. Śniadeckich w Bydgoszczy, Katedra Technologii
Materiałów Polimerowych, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz
e-mail: krzysztof.lewandowski@utp.edu.pl

Ocena oddziaływań PE-LD/mączka drzewna w kompozytach WPC modyfikowanych nadtlaniem

Streszczenie: W pracy dokonano oceny wpływu nadtlenu dikumylu na zmianę adhezji międzyfazowej polimer-drewno w kompozytach polimerowo-drzewnych (WPC). Przebadano kompozyty polietylenu małej gęstości (PE-LD) z mączką drzewną Lignocel 9 (WF). Zawartość napelnacza drzewnego w kompozycie wynosiła 20% lub 40% wagowych. Adhezję PE-LD/mączka drzewna oceniono pośrednio na podstawie badań sorpcyjnych. Określono nasiąkliwość oraz zmianę wytrzymałości na rozciąganie kompozytów po długotrwałym zanurzeniu w wodzie destylowanej. Stwierdzono, że modyfikacja kompozytów nadtlaniem dikumylu wpływa na zwiększenie adhezji międzyfazowej polimer-drewno o czym świadczy wyraźne zmniejszenie nasiąkliwości oraz mniejszy wpływ sorpcji na wartość wytrzymałości na rozciąganie badanych kompozytów.

Słowa kluczowe: WPC, modyfikacja, nadtlenu dikumylu.

EVALUATION OF PE-LD/WOOD FLOUR INTERACTION IN WPC MODIFIED WITH PEROXIDE

Abstract: In this work has been investigated the effect of dicumyl peroxide on the change of interfacial polymer-wood adhesion in the polymer-wood composites (WPC). The composites of low density polyethylene (PE-LD) with Lignocel 9 wood flour (WF) have been tested. The content of wood filler in the composite was 20% or 40% by weight. Adhesion of PE-LD-wood flour was indirectly evaluated by sorption studies. Water absorption and change in tensile strength of composites have been determined after long-term immersion in distilled water. It has been found that the modified composites have much lower water absorption, and lower sorption effect on the tensile strength of the tested composites. This proves that dicumyl peroxide increases interfacial polymer-wood adhesion.

Keywords: WPC, modification, dicumyl peroxide.

1. WPROWADZENIE

W wyniku dodatku do osnowy polimerowej drewna w postaci mączki lub cząstek o wielkości nawet kilku milimetrów, otrzymuje się kompozyty polimerowo-drzewne (WPC). W zależności od udziału napelnacza drzewnego otrzymuje się produkty zbliżone swoimi własnościami do tworzyw polimerowych bądź do produktów pochodzenia drzewnego. Kompozyty polimerowo-drzewne o znacznym stopniu napelnienia (40%-60%) nazywane są czasami wprost materiałami drewnopodobnymi [1, 2].

WPC, w porównaniu do drewna jak i również innych materiałów drewnopochodnych, (sklejka, płyty wiórowe, płyty OSB, MDF itp.) mają wiele zalet wynikających głównie z większej odporności na czynniki atmosferyczne, przez co kompozyty te chętnie są stosowane jako substytut drewna przy produkcji tarasów, pomostów czy elewacji budynków [1, 2].

Jednakże zwiększający się udział drewna w kompozycie w sposób znaczący wpływa na pogorszenie własności mechanicznych WPC. Wynika to głównie z małej adhezji międzyfazowej pomiędzy hydrofobową osnową polimero-

wą i hydrofilowym napełniaczem drzewnym. Właśnie w aspekcie zwiększenia oddziaływań na granicy faz polimer-drewno wielu naukowców poszukuje możliwości poprawy własności użytkowych i mechanicznych omawianych kompozytów [3, 4].

Poprawę kompatybilności uzyskuje się poprzez odpowiednią modyfikację napełniacza, na przykład poprzez estryfikację grup hydroksylowych, impregnację monomerami, pokrycie surfaktantami i in.. Wszystkie te sposoby mają głównie na celu zastąpienie grup -OH celulozy grupami mniej polarnymi [5-7]. Innym sposobem jest stosowanie środków sprzęgających (kompatybilizatorów), których głównym celem jest wytworzenie wiązań chemicznych i/lub kowalencyjnych pomiędzy osnową polimerową a napełniaczem [3].

Do poprawy własności mechanicznych WPC z powodzeniem wykorzystano metody oparte na rodnikowych reakcjach sieciowania zarówno metodą silanową jak i nadtlakową. W tym przypadku autorzy badań znaczną poprawę własności mechanicznych przypisują zarówno zwiększeniu wytrzymałości osnowy polimerowej jak i reakcjom rodnikowym zachodzącym na granicy polimer-drewno [8-13]. Wadą sieciowania jest utrata własności termoplastycznych kompozytu, w związku z czym niemożliwe jest jego ponowne przetworzenie jak również przygotowanie tak modyfikowanego WPC w postaci granulatu do dalszego przetwórstwa.

Wykazano, że stosowanie niewielkiej ilości nadtlaku dikumylu, może znacząco wpłynąć na poprawę własności mechanicznych kompozytów PE-LD/mączka drzewna z jednoczesnym zachowaniem własności termoplastycznych. Jednakże na podstawie przeprowadzonych badań trudno było jednoznacznie stwierdzić czy jest to efekt jedynie zmiany własności osnowy polimerowej czy także zwiększonych oddziaływań pomiędzy osnową polimerową a cząstkami drewna [14].

W związku z powyższym w niniejszej pracy podjęto próbę oceny zmian adhezji pomiędzy PE-LD a mączką drzewną w wyniku stosowania niewielkiej ilości nadtlaku dikumylu.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. MATERIAŁ

Osnowę kompozytów polimerowo-drewnych stanowił polietylen małej gęstości Malen E FGAN 23-D003 (PE-LD) produkcji Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o.. Jako napełniacz stosowano mączkę drzewną Lignocel 9 (WF) o wielkości cząstek 0,8-1,1 mm produkcji J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co. KG. Udział napełniacza w kompozycie wynosił 20% lub 40% wagowych.

Modyfikatorem wytwarzanych kompozytów był nadtlak dikumylu (AkzoNobel Polimer Chemicals B.V.) w postaci sproszkowanej wraz z węglanem wapnia, który zastosowano jako nieaktywny nośnik. Zawartość nadtlaku w preparacie wynosiła 40% wagowych. Modyfikator w takiej postaci pozwalał na precyzyjne jego odważenie oraz dokładne wymieszanie wszystkich składników mieszaniny. Udział modyfikatora (wraz z węglanem wapnia) wynosił 0,06%, 0,125% lub 0,25% wagowych.

2.2. PRZYGOTOWANIE KOMPOZYTÓW

Granulat tworzywa polimerowego mieszano mechanicznie, przy użyciu mieszadła kubkowego, wraz z modyfikatorem i wysuszoną mączką drzewną (minimum przez 4 h, 105°C). Sporządzoną mieszaninę dozowano przy pomocy podajnika wolumetrycznego do dwuślimakowej współbieżnej wyltaczarki Zamak Mercator EPH 2x24 (średnica ślimaków 24 mm, szybkość obrotowa 100 obr/min) w taki sposób, by wydatek wyltaczania, w przypadku wytwarzania każdego z kompozytów, wynosił 2 kg/h. Temperatura przetwórstwa regulowana była w 9 niezależnych strefach o długości 4D każda i wynosiła odpowiednio 100°C w pierwszej strefie i wzrastała stopniowo w kierunku głowicy osiągając temperaturę 190°C w dwóch ostatnich strefach, łączniku głowicy i głowicy wyltaczarskiej. Wyltaczanie prowadzono przez głowicę szczelinową 5x25 mm, a otrzymane wyltaczyny zgranulowano przy użyciu młynka Rapid 150.

Zgranulowany jednorodny materiał kompozytowy, po wysuszeniu (minimum przez 4h w temp. 105°C), wtryskiwano za pomocą wtryskarki Wh80Ap do dwugniazdowej formy na kształtki do badań typ 1A, zgodnie z normą PN-EN ISO 527-2.

2.3. BADANIA

Każdą z kształtek oznaczono w sposób trwały i zważono z dokładnością 0,001g. Następnie umieszczono w łaźni z wodą destylowaną ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) w taki sposób, by cała powierzchnia każdej z próbek miała kontakt z wodą. Po upływie 24h, 72h, 168h, 336h z łaźni wyciągano po 5 próbek z każdego rodzaju kompozytu, osuszano powierzchnię ręcznikiem papierowymi i niezwłocznie zważono. Na podstawie zmiany masy próbek wyznaczono nasiąkliwość zgodnie z wzorem (1):

$$M(t) = \frac{m_1(t) - m_0}{m_0} 100\%, \quad (1)$$

w którym:

$M(t)$ – nasiąkliwość po czasie t , %

$m_1(t)$ – masa próbki zanurzonej

w wodzie przez czas t , g

m_0 – masa początkowa próbki, g.

Kształtki, po wyznaczeniu nasiąkliwości, suszono swobodnie na powietrzu do stałej masy, przez min. 2 tygodnie, a następnie określono ich wytrzymałość na rozciąganie (s_M). Oznaczenia przeprowadzono z użyciem maszyny wytrzymałościowej Zwick Roell 2010. Prędkość rozciągania wynosiła 10 mm/min. Zmianę wartości s_M analizowano na podstawie względnej wytrzymałości na rozciąganie określonej jako (2):

$$\sigma_R(t) = \frac{\sigma_{M0}}{\sigma_{M1}(t)} \quad (2)$$

gdzie:

$\sigma_R(t)$ – względna wytrzymałość na rozciąganie,

σ_{M0} – początkowa wytrzymałość na rozciąganie, MPa

$\sigma_{M1}(t)$ – wytrzymałość na rozciąganie próbki po zanurzeniu w wodzie przez czas t , MPa.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

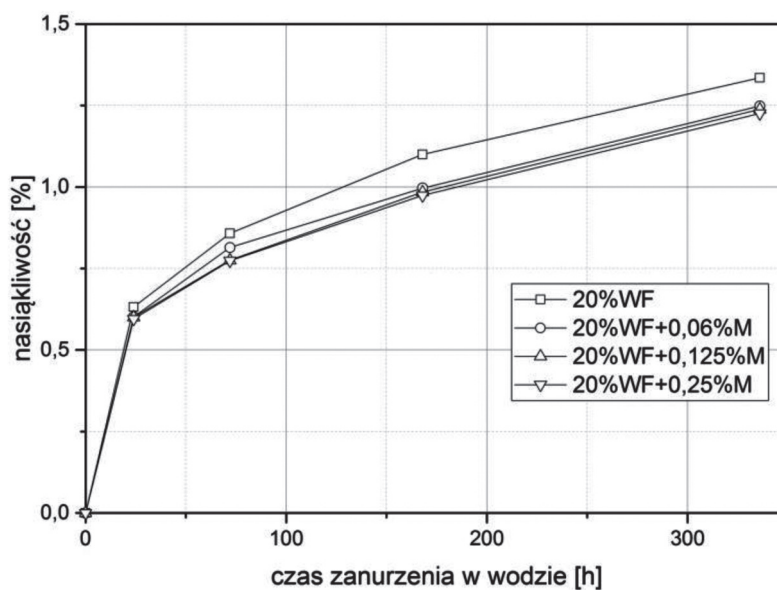
Nasiąkliwość kompozytów zawierających różny udział modyfikatora i napełniacza drzewnego przedstawiono na rysunku 1 i 2.

Nasiąkliwość badanych kompozytów jest głównie zależna od zawartości napełniacza drzewnego, gdyż hydrofobowa osnowa polimerowa jest odporna na działanie wody.

Niemodyfikowany kompozyt PE-LD/WF zawierający 40% mączki drzewnej, po 336 h badaniach, wykazuje prawie dwukrotnie wyższą nasiąkliwość w porównaniu do kompozytu zawierającego dwukrotnie mniejszą zawartość tego samego napełniacza.

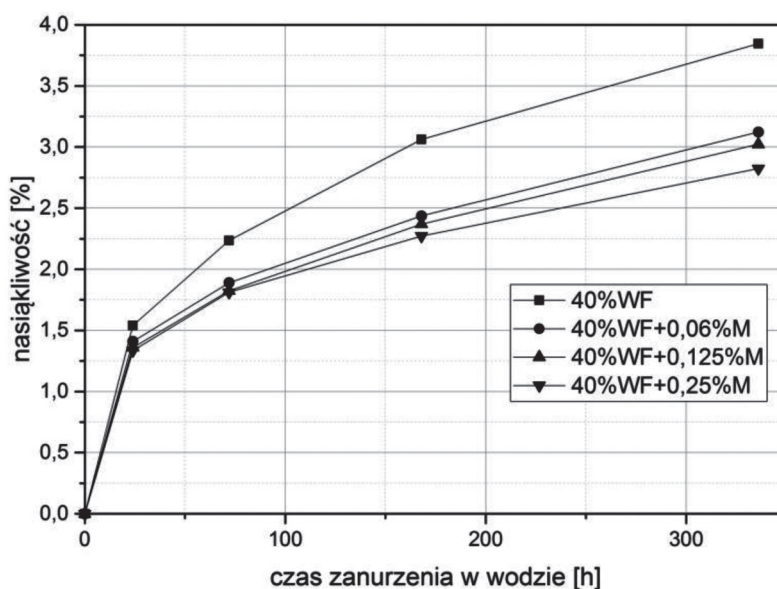
Dodatek nadtlenu dikumylu do kompozytów zmniejsza ilość zaabsorbowanej przez nie wody. Końcowa nasiąkliwość kompozytów zawierających 40% mączki drzewnej oraz 0,25% modyfikatora jest aż o 26,5% mniejsza w porównaniu do nasiąkliwości kompozytu niemodyfikowanego. Modyfikacja kompozytów zawierających 20% mączki drzewnej w nieco mniejszym stopniu wpływa na zmniejszenie nasiąkliwości, jednak jest to nadal wartość znacząca, co można wytłumaczyć tym, że absorpcja wody przez hydrofilowy napełniacz jest podstawowym czynnikiem zmniejszającym własności mechaniczne WPC użytkowanych w warunkach dużej wilgotności [15-17].

W wielu badaniach stwierdzono, że użycie kompatybilizatorów, w tym także środków sieciujących, w znaczący sposób wpływa na zmniejszenie nasiąkliwości WPC [8, 18-20]. Jest to efekt zwiększonej adhezji pomiędzy osnową polimerową a napełniaczem, przez co dyfuzja wody wzdłuż szczelin pomiędzy składnikami kompozytu jest w znaczący sposób utrudniona [10]. Jednocześnie efekt zmniejszenia nasiąkliwości, może być skutkiem powstających wiązań poprzecznych pomiędzy mączką drzewną a osnową polimerową oraz zmniejszeniem ilości grup -OH, niezwiązanych przez kompatybilizator lub reakcje chemiczne, które odpowiedzialne są za hydrofilowy charakter napełniacza drzewnego [18, 20].



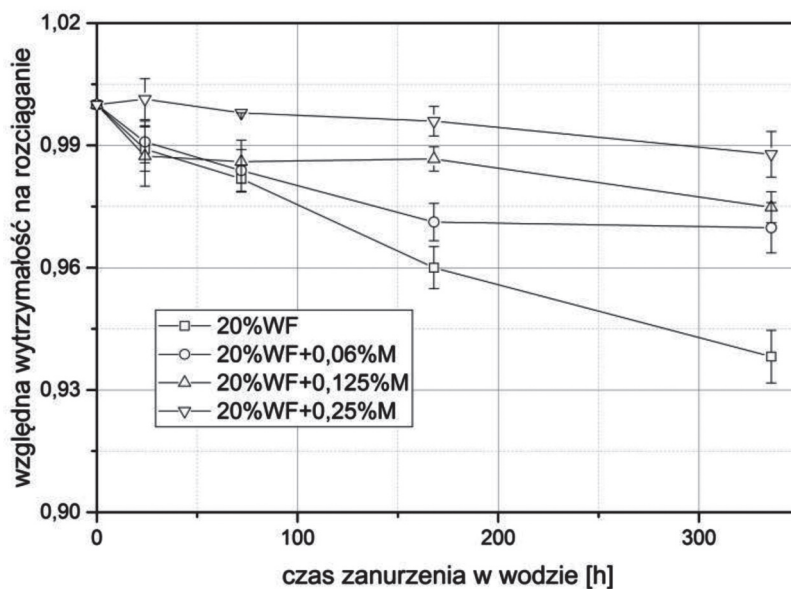
Rys. 1. Zależność nasiąkliwości kompozytów polimerowo-drzewnych zawierających 20% mączki drzewnej (WF), z różną zawartością modyfikatora (M), od czasu zanurzenia w wodzie.

Fig. 1. Water absorption as a function of immersion time for WPC containing 20% wood flour (WF) and different contents of modifier (M)



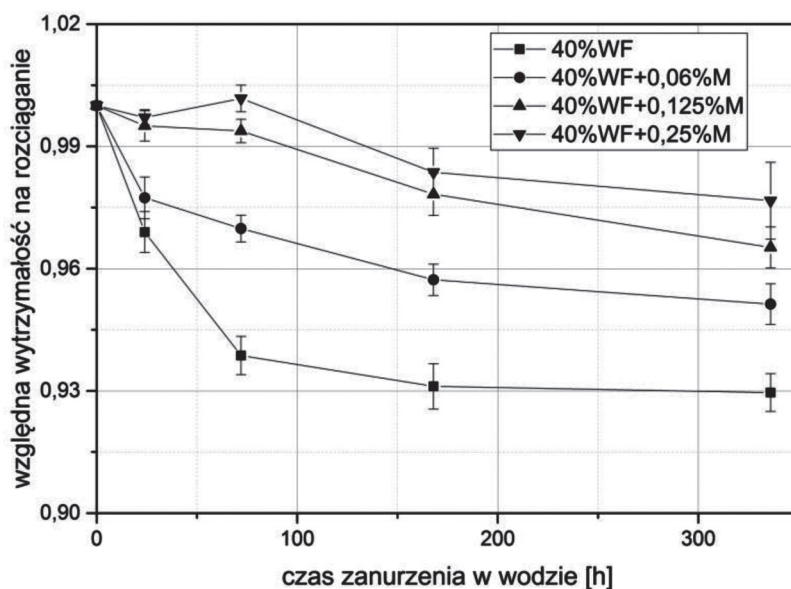
Rys. 2. Zależność nasiąkliwości kompozytów polimerowo-drzewnych zawierających 40% mączki drzewnej (WF), z różną zawartością modyfikatora (M), od czasu zanurzenia w wodzie.

Fig. 2. Water absorption as a function of immersion time for WPC containing 40% wood flour (WF) and different contents of modifier (M)



Rys. 3. Zależność względnej wytrzymałości na rozciąganie kompozytów polimerowo-drzewnych zawierających 20% mączki drzewnej (WF), z różną zawartością modyfikatora (M), od czasu zanurzenia w wodzie.

Fig. 3. Relative tensile strength as a function of immersion time for WPC containing 20% wood flour (WF) and different contents of modifier (M)



Rys. 4. Zależność względnej wytrzymałości na rozciąganie kompozytów polimerowo-drzewnych zawierających 40% mączki drzewnej (WF), z różną zawartością modyfikatora (M), od czasu zanurzenia w wodzie.

Fig. 4. Relative tensile strength as a function of immersion time for WPC containing 40% wood flour (WF) and different contents of modifier (M)

Zwiększone oddziaływania pomiędzy osnową polimerową a napelniczem w modyfikowanych WPC można również stwierdzić na podstawie badania wytrzymałości na rozciąganie kompozytów po długotrwałym zanurzeniu w wodzie.

Na wykresach (Rys. 3 i 4) przedstawiono zależność względnej wytrzymałości na rozciąganie kompozytów polimerowo-drzewnych, wyznaczonej po badaniach nasiąkliwości.

Wartość średnia wytrzymałości na rozciąganie kompozytów po długotrwałym zanurzeniu w wodzie zmniejsza się zarówno w przypadku kompozytów poddanych modyfikacji nadtlakiem dikumylu jak i niemodyfikowanych. Jednakże zauważyć można, że wzrost zawartości modyfikatora w sposób znaczący wpływa na ograniczenie wpływu czasu zanurzenia w wodzie na wartość wytrzymałości na rozciąganie. W przypadku niemodyfikowanego WPC zawierającego 40% mączki drzewnej, po 336 h zanurzenia w wodzie, wartość wytrzymałości na rozciąganie zmniejszyła się o 7% w porównaniu do ok. 2% w przypadku kompozytu zawierającego największy stosowany udział nadtlaku dikumylu. Obserwacje te są zgodne z badaniami innych autorów [10], którzy stwierdzili, że w wyniku zwiększenia adhezji pomiędzy napelniczem drzewnym a osnową polimerową następuje znaczne zmniejszenie wolnych przestrzeni pomiędzy mączką drzewną a polimerem, które powstają podczas pęcznienia i suszenia kompozytu.

Wyniki te wskazują, że modyfikowane kompozyty PE-LD z mączką drzewną charakteryzują się zwiększonymi oddziaływaniami międzyfazowymi na granicy osnowa polimerowa-drewno.

4. WNIOSKI

Stosowanie nadtlaku dikumylu jako modyfikatora kompozytów PE-LD z mączką drzewną w znaczący sposób wpływa na ograniczenie nasiąkliwości wytworzonych materiałów. Modyfikowane kompozyty wykazują większą odporność na spadek wartości wytrzymałości na rozciąganie pod wpływem długotrwałego zanurzenia w wodzie.

Przeprowadzone badania pozwalają na stwierdzenie, że w wyniku reakcji chemicznych zachodzących podczas przetworstwa kompozytów PE-LD/WF z nadtlakiem dikumylu następuje, z dużym prawdopodobieństwem, zwiększenie adhezji międzyfazowej na granicy polimer-drewno, jednakże sam mechanizm reakcji wymaga wyjaśnienia w toku dalszych badań.

BIBLIOGRAFIA

1. Carus M., i inni: *Wood-Plastic Composites (WPC) and Natural Fibre Composites (NFC)*. WPC/NFC Market Study 2014, nr 2014-3, s.1-16.
2. Zajchowski S., Ryszkowska J.: *Kompozyty polimerowo-drzewne - Charakterystyka ogólna oraz ich otrzymywanie z materiałów odpadowych*. *Polimery* 2009, vol. 54, nr 10, s. 674-682.
3. Sobczak L., Brüggemann O., Putz R. F.: *Polyolefin composites with natural fibers and wood-modification of the fiber/filler-matrix interaction*. *Journal of Applied Polymer Science* 2013, vol. 127, nr 1, s. 1-17.
4. Väisänen T., Das O., Tomppo L.: *A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites*. *Journal of Cleaner Production* 2017, vol. 149, s. 582-596.
5. Dányádi L., Móczó J., Pukánszky B.: *Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2010, vol. 41, nr 2, s. 199-206.
6. Coutinho F. M. B., Costa T. H. S.: *Performance of polypropylene-wood fiber composites*. *Polymer Testing* 1999, vol. 18, nr 8, s. 581-587.
7. Gwon J. G., i inni: *Effects of chemical treatments of hybrid fillers on the physical and thermal properties of wood plastic composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2010, vol. 41, nr 10, s. 1491-1497.
8. AlMaadeed M. A., i inni: *Improved mechanical properties of recycled linear low-density polyethylene composites filled with date palm wood powder*, *Materials and Design* 2014, vol. 58, s. 209-216.
9. Bengtsson M., Stark N. M., Oksman K.: *Durability and mechanical properties of silane cross-linked wood thermoplastic composites*. *Composites Science and Technology* 2007, vol. 67, nr 13, s. 2728-2738.
10. Bengtsson M., Gatenholm P., Oksman K.: *The effect of crosslinking on the properties of polyethylene/wood flour composites*. *Composites Science and Technology* 2005, Vol. 65, nr 10, s. 1468-1479.

11. Ahmad, E. E. M., Luyt, A. S.: *Effects of organic peroxide and polymer chain structure on mechanical and dynamic mechanical properties of sisal fiber reinforced polyethylene composites*. Journal of Applied Polymer Science 2012, vol. 125, nr 3, s. 2216–2222.
12. Bengtsson M., Oksman K.: *The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2006, vol. 37, nr 5, s. 752-765.
13. Bengtsson, M., Oksman, K., Stark, N. M.: *Profile extrusion and mechanical properties of crosslinked wood–thermoplastic composites*. Polymer Composites 2006, vol. 27, nr 2, s. 184-194.
14. Lewandowski, K. i inni: *Modyfikacja kompozytów PE-LD/mączka drzewna nadtlenkiem*. Przetwórstwo Tworzyw 2015, vol. 21, nr 3, s. 263-266.
15. Kajaks, J.A. i inni: *Effect of water on the physicomechanical properties of composites containing low-density polyethylene and linen yarn production waste*. Mechanics of Composite Materials 2001, vol. 37, nr 2, s. 167-170.
16. Espert A., Vilaplana F., Karlsson S.: *Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2004, vol. 35, nr 11, s. 1267-1276.
17. Machado J. S., i inni: *Impact of high moisture conditions on the serviceability performance of wood plastic composite decks*. Materials and Design 2016, vol. 103, s. 122-131.
18. Nachtigall S. M. B., Cerveira G. S., Rosa S. M. L.: *New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites*. Polymer Testing 2007, vol. 26, nr 5, s. 619-628.
19. Ashori A., Sheshmani S.: *Hybrid composites made from recycled materials: Moisture absorption and thickness swelling behavior*. Bioresource Technology 2010, vol. 101, nr 12, s. 4717-4720.
20. Lv S., i inni: *Modification of wood flour/PLA composites by reactive extrusion with maleic anhydride*. Journal of Applied Polymer Science 2016, vol. 133, nr 15, s. 43295.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 15-06-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 02-08-2017