

Stanisław KUCIEL, Monika KORNOBIS

Politechnika Krakowska, Wydział Mechaniczny, Instytut Inżynierii Materiałowej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

e-mail: stask@mech.pk.edu.pl

## Kompozyty hybrydowe na osnowie polilaktydu z włóknami węglowymi i bazaltowymi

**Streszczenie:** Kompozyty hybrydowe na osnowie biodegradowalnego polilaktydu wytworzono metodą wtryskiwania z włóknami węglowymi i bazaltowymi o równowagowym udziale 7,5% i 12,5% w Zakładach Azotowych w Tarnowie. Wykonano przegląd dostępnej literatury oraz przeprowadzono szereg badań wytrzymałościowych zgodnych z Polskimi Normami. Badania te obejmowały statyczną próbę rozciągania i zginania oraz oznaczanie udarności wg Charpy'ego. Wykonano je w zmiennych temperaturach (-24, 20 i 60°C) oraz po próbie degradacji hydrolitycznej prowadzonej przez 21 dni. Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykonano zdjęcia mikrostruktury na przetłomach próbek rozciąganych. Właściwości hybrydowych kompozycji z włóknami węglowymi i bazaltowymi na osnowie polilaktydu są znacznie lepsze niż porównywalnych kompozycji z włóknem szklanym, wzrasta wytrzymałość, sztywność oraz udarność.

**Słowa kluczowe:** polilaktyd, kompozyty hybrydowe, włókna węglowe i bazaltowe.

### HYBRIDS COMPOSITES ON THE POLYLACTIDE BASE WITH CARBON AND BASALT FIBERS

**Abstract:** Hybrid composites on biodegradable polylactide matrix with carbon and basalt fibers in equilibrium participation 7,5% and 12,5% were produced by molding injection in Zakłady Azotowe in Tarnow. To investigate the properties of this composition has been review of the literature and conducted series research on the strength samples according to Polish Standards. These research included: tensile test, bend test and Charpy impact test. They were done in variable temperatures (-24, 20 and 60 Celsius degree) and after hydrolytic biodegradation of materials, which lasted 21 days. We were taken photos to check fracture samples after tensile test using scanning electron microscope. The properties of hybrid composites with carbon and basalt fibers on the polylactide base are much better than comparable composites with glass fibers, increasing durability, stiffness and impact strength.

**Keywords:** polylactide, hybrid composites, carbon and basalt fibers

### 1. WPROWADZENIE

Ograniczenie zależności od paliw kopalnych może spowodować wykorzystanie polimerów z surowców odnawialnych. Niestety, często ich wyższa cena stanowi ograniczenie w ich rozpowszechnianiu. Produkcja polilaktydu i jego udział wśród polimerów biodegradowalnych wzrasta, co pozwala mu konkurować z polimerami petrochemicznymi w kwestii ceny. Wciąż jednak wielkość tej produkcji ogranicza obszar zastosowań polilaktydu [1]. PLA znajduje obecnie zastosowanie na miski, kubki, folie, pojemni-

ki na żywność, sztucze, tekstylia meblowe oraz koszulki, produkty higieniczne (np. pieluszki), folie dla rolnictwa [2]. Dla przykładu: firma Danone wykorzystuje polilaktyd do wykonania termoformowanych kubków jogurtowych. Spieniony PLA stanowi także interesujący substytut dla spienionego polistyrenu (znanego jako styropian). Komercyjny PLA Ingeo 7032D wytwarzany przez NatureWorks z USA do formowania wtryskowego z rozdmuchiwaniami znajduje zastosowanie na opakowania napojów sportowych. Również włókno PLA Ingeo wykorzystywane jest na odzież sportową [3].

Interesującym rozwiązaniem jest wytworzenie kompozytu na osnowie polilaktydu z fazą wzmacniającą. Fazą tą mogą być wprowadzone biogodne włókna, takie jak: włókna węglowe, włókna z materiałów bioaktywnych oraz włókna wytwarzane z materiału osnowy. Kompozyty takie znajdują zastosowanie w medycynie (implanty, chirurgia szczękowo-twarzowa, zespolenia kostne w ortopedii). Wzmocnienie włóknami polimeru resorbowalnego (takim właśnie jest PLA), wpływa istotnie na właściwości mechaniczne i czas resorpcji. Podczas implantacji i w wyniku działania środowiska biologicznego dochodzi do degradacji polimeru, przez co zmniejsza on stopniowo swoją wytrzymałość i masę cząsteczkową. Efekt wzmocnienia można uzyskać podczas zastosowania włókna węglowego jak i włókna z PLA. Obecność tych pierwszych przyspiesza dodatkowo resorpcję polimeru (jest to też wynikiem lepszego kontaktu materiału osnowy z płynem ustrojowym i większej porowatości osnowy polimerowej) [4]. Prowadzi się też prace nad zastosowywaniem polilaktydu na wyroby techniczne o długim czasie użytkowania, np. do produkcji przyjaznych dla środowiska łodzi. Firma PoleMer Bretagne (Francja) [5] wraz z instytutem badawczym wyprodukowała kajak z polilaktydu PLA wzmocnionego włóknami lnianymi, który jest obecnie testowany. Kompozyty na osnowie polilaktydu wzmacniane włóknami bazaltowymi były badane pod kątem zastosowania na wyroby techniczne o podwyższonej wytrzymałości i sztywności w pracach [6,7]. Oceniano wpływ ilości masowej włókien bazaltowych na wytrzymałość i sztywność kom-

pozycji oraz zmianę wskaźnika szybkości płynięcia (MFI) oraz krystaliczność kompozycji. Obserwowano niewielki tylko kilkuprocentowy spadek MFI wraz z rosnącą ilością włókien oraz zmniejszanie się krystaliczności mieszaniny [6]. W pracy [7] oprócz wzrostu wytrzymałości o 80% i trzykrotnie modułu sprężystości, udarność wzrastała dwukrotnie przy dodatku 40% masowo włókien bazaltowych. Badania wykonane w tej pracy miały na celu wytworzenie kompozytów o porównywalnej wytrzymałości i sztywności co wysoko napełniane w ilości 30-40% kompozyty na osnowie polilaktydu z czystym włóknem bazaltowym, ale cechujące niższą gęstością, dzięki synergicznemu połączeniu działania włókien węglowych i bazaltowych.

## 2. MATERIAŁY I METODYKA

Granulaty badanych kompozytów oraz standardowe próbki do badań wytrzymałościowych wiosełka i beleczki wytworzono w Laboratorium Tworzyw Sztucznych Grupy Azoty SA w Tarnowie metodą compoundingu (dwuślimakową wylączarką MARIS TM 30VI) oraz wtryskiwania (Engel ES 200/40 HSL). Dla oceny możliwości wzmocnienia polilaktydu dwoma rodzajami włókien wytworzono kompozyty hybrydowe na osnowie najnowszej generacji polilaktydu firmy Nature Works sprzedawanego pod nazwą Ingeo 2500HP wzmacniane włóknami węglowymi Zoltek PX35 i włóknami bazaltowymi Basaltex NV. Wytworzono dwa rodzaje kompozycji i porównano je z czystym PLA, a ich oznaczenia oraz skład i gęstość zestawiono w tabeli 1.

**Tab. 1. Rodzaje wytworzonych kompozytów i ich gęstość**

**Tab. 1. Types of the composites and their density**

Lp.	Oznaczenie próbki w pracy	Rodzaj osnowy	Zawartość włókna bazaltowego Basaltex NV [% mas]	Zawartość włókna węglowego Zoltek PX35 [% mas]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]
1.	PLA	Polilaktyd (PLA)	-	-	1,22
2.	PL1	Ingeo 2500HP	7,5	7,5	1,30
3.	PL2	Nature Works	12,5	12,5	1,34

Włókno węglowe o nazwie handlowej Zoltek PX35 jest wytwarzane z poliakrylonitrylowego prekursora (PAN). Jest to materiał, który pomimo niezbyt wysokiej ceny (jest ona spowodowana wytwarzaniem go w procesie o wysokiej przepustowości) ma zaskakująco dobre właściwości: wysoką wytrzymałość, wysoką sztywność, niską wagę, odporność na korozję [7]. Właściwości włókna porównano w tabeli 2.

temperaturach czy ciepłym klimacie. Czysty PLA wykazuje znaczące obniżenie właściwości wytrzymałościowych już przy 60°C.

Niezwykle korzystnym faktem jest obserwowany na rysunku 4 wzrost uduchałości bez karbu dla kompozycji z równowagowym udziałem 7.5% włókien bazaltowych i węglowych, świadcząco to o dobrej adhezji obu włókien do polimerowej osnowy.

**Tab. 2. Porównanie podstawowych właściwości włókien węglowych i bazaltowych [9]**

**Tab. 2. The comparison of basic properties of carbon and basalt fibers [9]**

Cecha	Włókno węglowe	Włókno bazaltowe
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	4137	1680
Moduł sprężystości przy rozciąganiu [GPa]	242	86-90
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,81	2.5-2.7
Średnica włókna [µm]	7,2	13-18

Bazalt to materiał naturalny, który możemy spotkać w skałach wulkanicznych. Używany jest głównie w formie kruszywa. Aby wytworzyć włókna należy jednak poddać go topieniu w temperaturze nie niższej niż 1450°C. Tłoczenie poprzez platynowe tulejki skutkuje otrzymaniem monofilamentów [9].

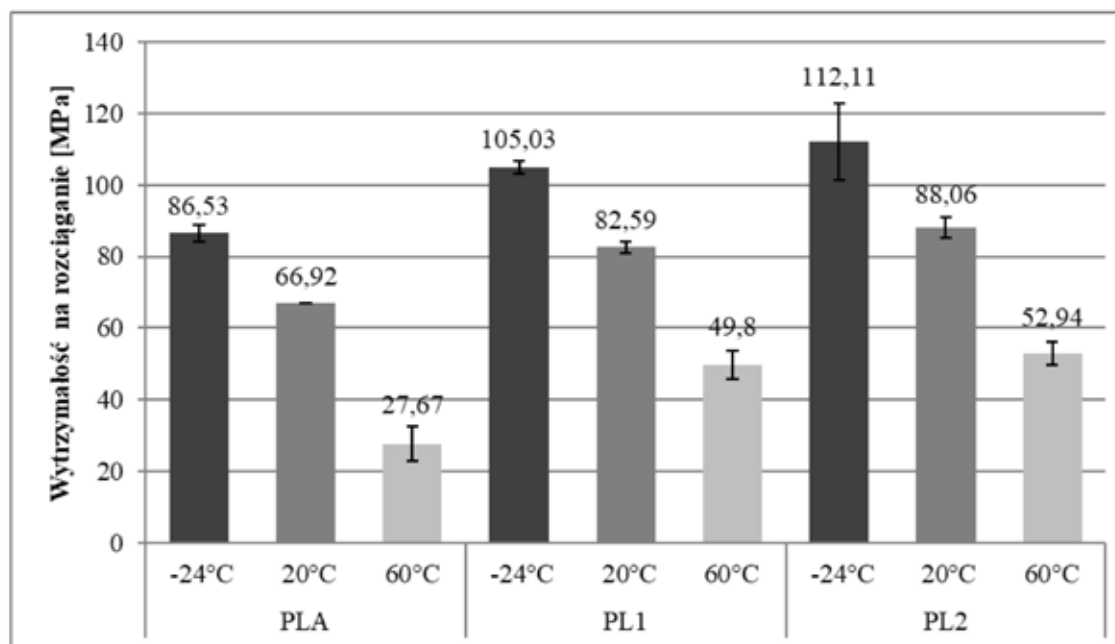
### 3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Rezultaty oznaczania właściwości wytrzymałościowych w próbie rozciągania zrealizowanych w skrajnych temperaturach eksploatacji pokazano na rysunkach 1-3. Obserwujemy znaczny 25% wzrost wytrzymałości na rozciąganie już dla pierwszej z kompozycji o łącznej zawartości włókien na poziomie 15% oraz jeszcze większy, bo ponad dwu i półkrotny wzrost modułu sprężystości. Dalszy wzrost ilości włókien do 25% powoduje przede wszystkim bardzo duży wzrost modułu sprężystości przy nieznacznym już wzroście wytrzymałości na rozciąganie. Dodatek włókien podwyższa też wytrzymałość i moduł w temperaturach podwyższonych co jest niezwykle istotne z punktu widzenia eksploatacji kompozytów w podwyższonych

W tabeli 3 porównano moduł sprężystości przy zginaniu oraz wytrzymałość na zginanie wytworzonych hybrydowych kompozycji na osnowie polilaktydu z dodatkiem włókien węglowych i bazaltowych. Wartości wytrzymałości na zginanie są szczególnie dla kompozytów nawet dwukrotnie wyższe niż te oznaczane dla próby rozciągania, co jest bardzo korzystne z punktu widzenia właściwości użytkowych i związane jest z orientacją włókien wzdłuż osi wtryskiwania.

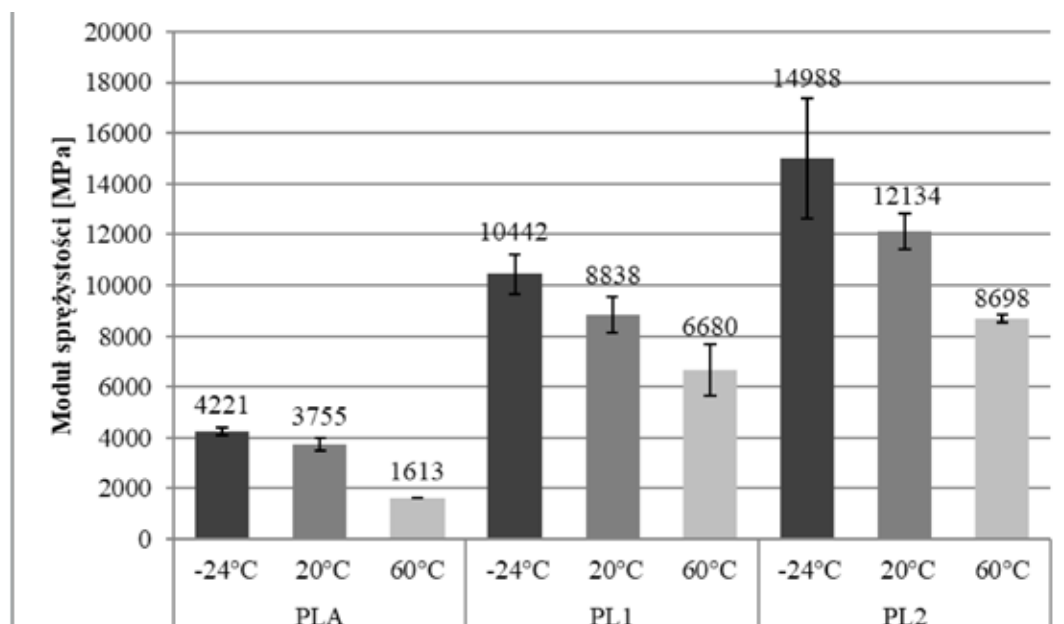
Na rysunku 4 przedstawiono zmianę chłonności wody po 1, 7 i 21 dniach degradacji hydrolytycznej PLA i jego kompozytów z włóknami.

Obserwowany początkowy wzrost chłonności, a później jej spadek związany jest z charakterem biodegradacji PLA obserwowanym w wielu badaniach innych Autorów [4,7] – początkowo następuje wzrost masy i związany z nim wzrost sztywności, a nawet wytrzymałości przy spadku odkształceń, a później rozpoczyna się biologiczny rozkład, co powoduje zmniejszanie się masy próbek wskutek rozpadu polimeru na humus, dwutlenek węgla i wodę, połączony ze spadkiem właściwości wytrzymałościowych, co pokazano w tabeli 4.



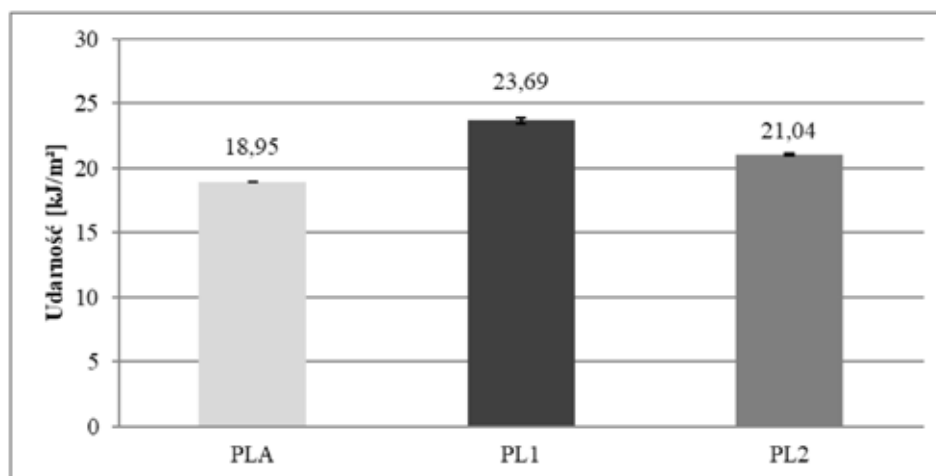
Rys. 1. Porównanie wytrzymałości na rozciąganie w skrajnych temperaturach eksploatacji

Fig. 1. The comparison of tensile strength in extreme operating temperatures



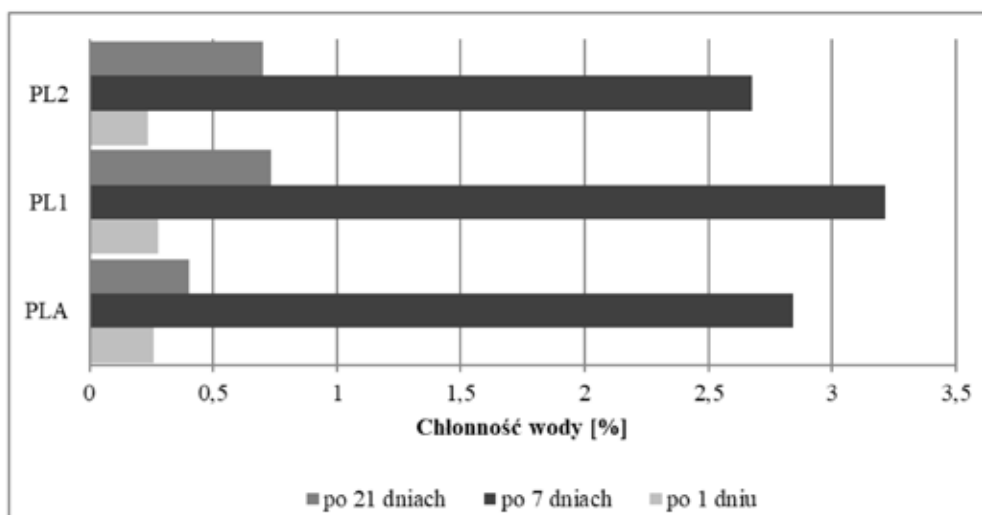
Rys. 2. Porównanie modułu sprężystości w skrajnych temperaturach eksploatacji

Fig. 2. The comparison modulus of elasticity in extreme operating temperatures



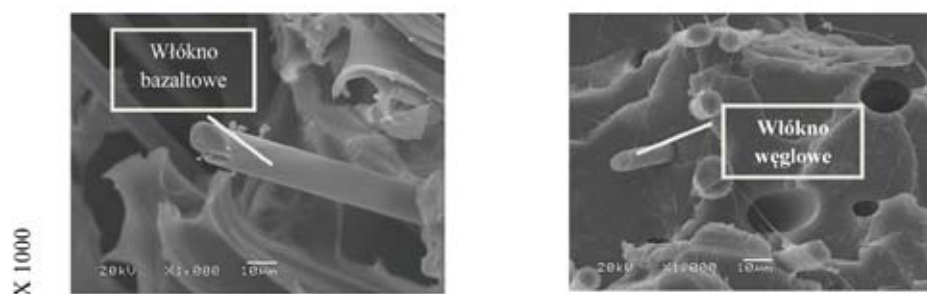
Rys. 3. Porównanie udarności wg Charpy`ego dla próbek bez karbu

Fig. 3. Comparison of Charpy impact resistance for non-notched specimens



Rys. 4. Degradacja hydrolityczna wytworzonych kompozytów po 1, 7 i 21 dniach moczenia w roztworze soli fizjologicznej o temperaturze 40°C

Fig. 4. Hydrolysis degradation of the tested composites after 1, 7 and 21 days of soaking in saline solution at 40°C



Rys. 5. Obrazy włókien węglowych i bazaltowych na przetłomach po rozciąganiu przy powiększeniu x1000

Fig. 5. Images of carbon and basaltic fibers on tensile test fracture surfaces at magnification x1000

Tab. 3. Właściwości wytrzymałościowe oznaczane w próbie zginania

Tab. 3. Strength properties indicated in bending test

Oznaczenie próbek	Temperatura [°C]	Moduł sprężystości przy zginaniu E [MPa]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]
PLA	-24	4327 ± 302.9	150,8 ± 10.6
	20	3913 ± 273.9	123,3 ± 8.6
	60	1150 ± 80.5	72,4 ± 5.1
PL1	-24	9902 ± 693.1	189,8 ± 13.3
	20	6033 ± 422.3	144,6 ± 10.1
	60	4651 ± 325.6	104,4 ± 7.3
PL2	-24	13366 ± 935.6	207,0 ± 14.5
	20	13148 ± 920.4	170,37 ± 11.9
	60	6108 ± 427.6	116,4 ± 8.1

Tab. 4. Zmiana właściwości oznaczanych przy rozciąganiu na różnych etapach degradacji hydrolytycznej

Tab. 4. Change of tensile properties at various stages of hydrolytic degradation

Oznaczenia próbek	Czas przetrzymania próbek [dni]	Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ [MPa]	Moduł sprężystości E [MPa]	Odształcenia przy zerwaniu $\epsilon$ [%]	Praca do siły max. [J]
PLA	0	66,9 ± 0.01	3755 ± 258.3	6,77 ± 1.12	5100 ± 71.5
	7	69,5 ± 0.72	3489 ± 662.7	5,07 ± 2.09	5480 ± 1069.4
	21	59,9 ± 0.47	3815 ± 49.3	6,22 ± 0.92	3790 ± 128.4
PL1	0	82,6 ± 1.66	8838 ± 709.3	2,68 ± 0.23	4510 ± 206.1
	7	91,6 ± 1.69	9732 ± 631.2	2,41 ± 0.12	5040 ± 404.5
	21	77,3 ± 4.63	10388 ± 503.5	1,91 ± 0.12	3510 ± 367.9
PL2	0	88,1 ± 2.96	12134 ± 710.7	2,26 ± 0.24	4150 ± 330.9
	7	92,6 ± 0.77	14158 ± 147.2	1,95 ± 0.06	4160 ± 0.3
	21	82,4 ± 0.33	13461 ± 911.2	1,71 ± 0.1	3360 ± 170.6

Na rysunku 5 obserwujemy charakterystyczne obrazy i cechy morfologiczne hybrydowej kompozycji włókien na tle polilaktydowej osnowy. Włókna węglowe charakteryzują się mniejszą średnicą (około 8  $\mu\text{m}$ ), a bazaltowe

zgodnie z danymi producenta posiadają zróżnicowaną średnicę 12-18  $\mu\text{m}$ . Włókna węglowe mają długość od 300 do 450  $\mu\text{m}$  i są dłuższe od bazaltowych, których długość zazwyczaj nie przekracza 300  $\mu\text{m}$ .

#### 4. PODSUMOWANIE

Reasumując, wytworzone na podstawie polilaktyny hybrydowe kompozyty z równowagowymi udziałami włókien węglowych i bazaltowych okazały się materiałem o stosunkowo małej gęstości, dużej sztywności i dobrej wytrzymałości. Dodatek włókna węglowego korzystnie wpłynął na wzrost modułu sprężystości, który przy udziale sumarycznym włókien 15% (7,5 + 7,5) jest o 25% większy niż dla badanego w pracy [7] kompozytu o udziale masowym 20% czystych włókien bazaltowych. Również wytrzymałość jest o kilka procent wyższa przy mniejszej gęstości kompozytu hybrydowego.

Kompozyt PL1 wykazuje mechanizm pęknięcia ciągliwego, co predysponuje go do zastosowań na elementy przenoszące obciążenia dynamiczne, np. wkładki do butów sportowych czy elementy rakiet do tenisa stołowego. Szczególnie interesujące wydaje się zastosowanie hybrydowego kompozytu jako materiału na sprężynujące elementy podeszwy buta sportowego – ulegają one w naturalny sposób ścieraniu i zastosowanie materiału o długim, kilkuletnim cyklu biodegradacji (polilaktyd bez zastosowania specjalnych warunków temperatury, wilgotności i bakterii rozkłada się nawet do 10 lat) wydaje się możliwe i korzystne dla środowiska [4]. Kompozyt PL2 charakteryzuje się wysoką sztywnością oraz bardzo dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi w podwyższonych temperaturach, co może ułatwić jego zastosowanie na elementy w przemyśle elektrotechnicznym.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Duda J., Penczek S.: *Polilaktyd [poli(kwas mlekowy)]: synteza, właściwości i zastosowania*, Polimery 2003, nr 1, 16-27.
2. Vuković-Kwiatkowska I., Kaczmarek H., Dzwonkowski J.: *Innowacyjne kompozyty poli(kwasu mlekowego) do produkcji folii opakowaniowych*, Chemik 2014, 68, 2, 135–140.
3. Vink E.T.H., Rabago K.R., Glassner D.A., Springs B., O'Connor R.P., Kolstad J., Gruber P.R.: *The Sustainability of NatureWorks™ Polylactide Polymers and Ingeo™ Polylactide Fibers: an Update of the Future*, Macromoleculare Bioscience 2004, 4, 551–564.
4. Błędzki A., Jaskiewicz A.: *Biokompozyty na podstawie PLA wzmacniane włóknami pochodzenia naturalnego*, Polimery 2008, nr 7-8, 564.
5. Jastrzębska M., Jurczak W.: *Nowoczesne materiały kompozytowe do produkcji sprzętu sportowo – rekreacyjnego*, Logistyka 2012, 3, 887-894.
6. Tábi T., Tamás P., Kovács G.: *Chopped basalt fibres: A new perspective in reinforcing poly(lactic acid) to produce injection moulded engineering composites from renewable and natural resources*, eXPRESS Polymer Letters Vol. 7, 2013, No. 2, 107–119.
7. Miller M., Kuciel S.: *Kompozyty na osnowie PLA wzmacniane włóknami bazaltowymi na implanty kostne*, VI Konferencja Naukowa Pomerania-Plast, Międzyzdroje 2016, s. 69-70.
8. Leda H.: *Szklane czy węglowe włókna w kompozytach polimerowych*, Kompozyty 3, 2003, s. 209-215.
9. Materiały branżowe firmy ZOLTEK: <http://zoltek.com/wp-content/uploads/2017/01/2016-ZOLTEK-PX35-PDF.pdf> (dostęp 10.04.2017)

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 16-06-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 14-07-2017