

Paulina KUŹNIAR, Stanisław KUCIEL
Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska,
al. Jana Pawła II 37, 31-864 Kraków
e-mail: pkuzniar@pk.edu.pl

Kompozyty PA 10.10 z włóknem lnianym. Ograniczenia przetwórcze i właściwości użytkowe.

Streszczenie: Artykuł poświęcony jest kompozytom wytworzonym z biopochodnych komponentów dostępnych komercyjnie: plastyfikowanego poliamidu 10.10 i ciętego, niskoskręconego rowingu lnianego (10, 20, 30% mas.). Omówiono w nim problemy związane z przetwórstwem wtryskowym tworzyw termoplastycznych z krótkim włóknem lignocelulozowym i przedstawiono wyniki badań kompozycji wytworzonych kilkietapowo w procesie wtrysku. Oznaczone właściwości wytrzymałościowe i obserwacje mikroskopowe świadczą o znacznej fragmentacji włókien i ich nierównomiernym rozkładzie w objętości kompozytu. Uzyskano jednak efekt wzmocnienia przy zachowaniu znacznej odkształcalności, zarówno w temperaturze pokojowej jak i obniżonej i podwyższonej, a względem stosowanych powszechnie poliamidów krótkołańcuchowych, wytworzone kompozycje o osnowie poliamidu długołańcuchowego odznaczały się niską gęstością i ograniczoną chłonnością wody.

Słowa kluczowe: Biokompozyty, chłonność wody, właściwości mechaniczne

COMPOSITES OF PA 10.10 AND FLAX FIBRES. PROCESSING LIMITATIONS AND PERFORMANCE.

Abstract: Composites produced from commercial biobased components: plasticized polyamide 10.10 and low-twist flax rowing (10, 20, 30%wt.) were here discussed. The problems connected to injection molding of thermoplastics with short lignocellulosic fiber were shown as well as the test results of the composites processed in several stages via injection molding. Fiber fragmentation and inhomogeneous distribution were observed in SEM micrographs and affected the mechanical properties. However, the reinforcement effect was achieved for the composites at room temperature and at lowered and elevated temperatures, and compared to short-chain polyamides, the composites with long-chain polyamide matrix exhibited low density and limited water absorption.

Keywords: Biocomposites, water absorption, mechanical properties

1. WPROWADZENIE

Biokompozyty wzmacniane włóknami naturalnymi i przetwarzane w technologii wtrysku, to materiały o szerokim spektrum potencjalnych zastosowań, szczególnie w tych sektorach gospodarki, gdzie istotne jest ograniczenie masy wyrobu, tłumienie drgań – m.in. w motoryzacji i sporcie – czy względy estetyczne (ciekawe faktury, wzory osiągnane z zastosowaniem wypełniaczy lignocelulozowych) i marketingowe – choćby w przypadku dóbr konsumenckich, sztuki użytkowej, meblarstwa i budownictwa. Technologia wtryskiwania, dająca dużą swobodę nadawania kształtu wyrobom i będąca tak

popularną w wytwarzaniu wyrobów z kompozytów technicznych z krótkim włóknem szklanym, w przypadku biokompozytów z ciętymi włóknami lignocelulozowymi nastrocza problemów związanych z dozowaniem, fragmentacją i degradacją włókien oraz równomiernością ich rozkładu w kompozycie, co w sposób krytyczny rzutuje na właściwości użytkowe i opłacalność wykonania wyrobu. Popularnością cieszą się natomiast metody umożliwiające wprowadzanie naturalnych włókien długich w postaci mat, tkanin czy w procesie pultruzji [1–7].

W przypadku wtryskiwanych termoplastycznych kompozytów włóknistych dąży się do uzyskania wysokiego udziału objętościowe-

go włókien w kompozycie, ich możliwie równomiernego rozkładu. Proces wtrysku poprzedza proces kompaurowania. Uzyskanie żądanego udziału masowego (do ok. 50%mas.) komercyjnie dostępnych ciętych włókien szklanych czy węglowych w termoplastycznym kompozycie nie nastęca zwykle wielu problemów, napełniacze te charakteryzuje bowiem wystarczająco wysoka gęstość nasypowa. W przypadku ciętych włókien syntetycznych, dostarczane są one z odpowiednio dobraną aperturą i sklezione w pakiety umożliwiające ich precyzyjne dozowanie. Inaczej jest w przypadku włókien naturalnych poddanych procesowi oczyszczania, skracania i podziału włókien technicznych na włókna elementarne. Odznaczają się one dobrymi mechanicznymi właściwościami właściwymi (odniesionymi do gęstości), jednak w postaci włókien ciętych posiadają bardzo małą gęstość nasypową, tendencję do skłębienia się, aglomeracji, blokowania w strefie zasypu, co utrudnia lub uniemożliwia ich tradycyjne dozowanie w procesie kompaurowania i przyczynia się do ich nierównomiernego rozkładu w objętości kompozytu. Delikatne włókna, przechodząc proces kompaurowania i wtrysku narażone są na rozwarstwienie, znaczącą fragmentację oraz degradację termiczną (już przy temperaturach przetwórstwa powyżej 170°C) [8–10].

Należy ponadto mieć na uwadze, że włókna szklane, węglowe i naturalne różnią się względem siebie gęstością właściwą i przy takim samym udziale wagowym uzyskuje się dla nich różne udziały objętościowe. Kompozyt o osnowie poliamidu 10.10 o gęstości 1,02 g/cm³ wzmocniony włóknem szklanym o gęstości ok. 2,5 g/cm³ dodanym w znacznej ilości: 45%mas. zawiera objętościowo ok. 25% włókna. Kompozyt o tej samej osnowie z włóknem lnianym o gęstości ok. 1.45 g/cm³, już przy dodatku 30%mas. ma zbliżony objętościowy udział włókna: ok. 23%. Duża część publikowanych badań nad termoplastycznymi biokompozytami z włóknem lignocelulozowym przetwarzanymi wtryskowo, dotyczy więc kompozytów o udziale włókien nieprzekracającym 20–30%mas. [10–12]. Oznacza to już koniecz-

ność wprowadzenia dużej ich objętości, co przy wspomnianych problemach dozowania, jednorodności i degradacji jest trudne, szczególnie z użyciem klastycznych linii do kompaurowania kompozytów z włóknami syntetycznymi.

Ze względu na temperatury przetwórstwa wtryskowego i kompaurowania najczęściej wybieraną osnową tego typu kompozytów są poliolefiny lub polimery biodegradowalne. Istnieje jednak również możliwość zastosowania jako osnowy długołańcuchowych poliamidów, szczególnie poliamidów biopochodnych takich jak PA 10.10 czy PA 11. Odznaczają się one bowiem niższymi temperaturami przetwórstwa niż poliamidy krótkołańcuchowe. W literaturze naukowej na temat tych materiałów istnieją pojedyncze doniesienia [7, 13, 14].

Celem opisanych niżej prac badawczych, było uzyskanie biopochodnych, lecz nie biodegradowalnych, kompozytów technicznych o osnowie poliamidowej i o stopniu napełnienia dobrej jakości włóknem lnianym (w formie niskoskręconego rowingu) sięgającym wysokiej wartości 30%mas. (ok. 23% obj.) oraz ocena podstawowych właściwości użytkowych wytworzonych kompozycji.

2. OPIS BADAŃ

2.1. MATERIAŁY UŻYTE W BADANIACH

Badaniom poddano kompozyty o osnowie poliamidu 10.10 otrzymywanego z odnawialnych surowców. Materiał o nazwie handlowej Rilsan TESNO P413 TL (Arkema), długołańcuchowy poliamid z dodatkiem plastyfikatora, został wybrany ze względu na niskie zalecane temperatury przetwórstwa, aby uniknąć degradacji lignocelulozowych włókien lnu podczas procesów przetwórczych. Włókna lniane zostały dostarczone przez firmę Safilin w postaci ciętego, niskoskręconego rowingu (średnica włókien: ok. 20µm). Po procesie mielenia uzyskano włókna średniej długości 0,5–3 mm, o tendencji do skłębienia się. Wprowadzono je do osnowy w ilości 10, 20, 30%mas. (Tab. 1).

Tab. 1. Oznaczenia badanych kompozycji i ich gęstość**Tab. 1. Symbol marks of the tested materials and the densities**

Oznaczenie	Skład materiału	Gęstość [g/cm ³]
bPA	PA 10.10 (biopoliamid, Rilsan TESNO P413 TL)	1,021
bPA/10F	90%wag. PA10.10, 10%wag. włókna lnu	1,050
bPA/20F	80%wag. PA10.10, 20%wag. włókna lnu	1,069
bPA/30F	70%wag. PA10.10, 30%wag. włókna lnu	1,099

2.2. WYTWORZENIE PRÓBEK DO BADAŃ

Standardowe próbki wiosłowe wykonano w Zakładzie Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych Politechniki Warszawskiej. Próbki z poliamidu nienapełnionego uzyskano metodą wtrysku. Ze względu na trudności w dozowaniu włókien skłębionych o bardzo niskiej gęstości nasypowej, uniemożliwiające wprowadzenie ich do uplastycznionej osnowy z użyciem linii do kompaurowania w ilości ponad 20%mas., próbki kompozytów wytwarzano w kilku etapach. Początkowo mieszanke osnowy i włókien lnianych w ilości 10%mas. plastyfikowano w cylindrze wtryskarki (średnica ślimaka Ø 45mm) i wtrysnęto płytki o wymiarach 150x150 mm z wlewem centralnym. Płytki pocięto na granulatore i zmielono, a następnie z części przemiału wykonano próbki metodą wtrysku (na wtryskarkę UT-90 o średnicy ślimaka Ø 35mm), zaś pozostałą część połączono z włóknem dla uzyskania napełnienia 10%mas. i przetwarzano poprzez wtrysk z wytworzeniem płytek, postępując dalej analogicznie jak dla kompozytu o niższym stopniu napełnienia. Tak samo uzyskano następnie kompozyty o udziale włókna 30%mas. Wszystkie kompozycje przetwarzano przy tych samych parametrach wtrysku. Temperatury stref cylindra grzewczego i dyszy wynosiły 190°C, temperatura formy: 60°C.

2.3. METODYKA BADAŃ

Wytworzone kompozycje badano pod kątem podstawowych właściwości użytkowych istotnych dla inżynierskich kompozytów poliamidowych (właściwości mechaniczne i ich zmiany

wraz ze zmianą temperatury, chłonność wody i jej wpływ na właściwości, gęstość) i z uwzględnieniem wpływu mikrostruktury na uzyskane wyniki. Przeprowadzono podstawowe badania mechaniczne wytworzonych kompozycji i nienapełnionej osnowy jako materiału odniesienia. Wykonano próbę rozciągania (ISO 527) oraz zginania (ISO 178). Oznaczono moduł sprężystości przy zginaniu i rozciąganiu statycznym, wydłużenie względne przy zerwaniu, maksymalne naprężenie rozciągające, naprężenie przy umownym wydłużeniu względnym 5%, naprężenie przy umownej strzałce ugięcia odpowiadającej odkształceniu włókien zewnętrznych materiału 3,5%. Przełomy próbek po rozciąganiu obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom Pro (PIK Instruments).

Ponadto przeprowadzono próby statycznego rozciągania w temperaturze obniżonej (-20°C) i podwyższonej (80°C) i oznaczone właściwości porównano z wynikami prób prowadzonych w temperaturze pokojowej.

Oznaczono również inne właściwości fizyczne: gęstość (metodą hydrostatyczną) oraz chłonność wody (ISO 62) po 1, 5, 10, 24, 30 i 50 dniach inkubacji. Aby ocenić wpływ zaabsorbowanej wody na właściwości mechaniczne wytworzonych kompozycji, ponownie przeprowadzono próby rozciągania po 10, 30 i 50 dniach moczenia próbek.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Plastyfikowany poliamid 10.10 wybrany jako osnowa omawianych biokompozytów, cechował się właściwościami pośrednimi pomiędzy charakterystycznymi dla elastomerów,

a typowymi dla inżynierskich tworzyw sztucznych. Charakteryzował się małym modułem sprężystości, wykazywał znaczny udział odkształceń sprężystych, w trakcie próby rozciągania nie pojawiła się szyjka, zaś maksymalne naprężenia rozciągające sięgające wartości typowe dla nienapełnionych poliolefin osiągnane były przy zerwaniu w zakresie wydłużenia względnego 80 – 100% (Tab. 2, Rys. 1). Wprowadzenie krótkiego włókna lnianego do opisanej osnowy skutkowało wyraźnym wzrostem wartości parametrów wytrzymałościowych oznaczonych przy zginaniu, modułu sprężystości przy rozciąganiu oraz naprężeń rejestrowanych w próbie rozciągania statycznego w zakresie odkształceń 0–30%, podczas gdy gęstość kompozytów względem osnowy wzrosła nieznacznie (Tab. 1). Nie uzyskano jednak stopnia wzmocnienia pozwalającego na przekroczenie, w przypadku któregośkolwiek z kompozytów, maksymalnego naprężenia rozciągającego nienapełnionej osnowy. Dodatek włókien powodował też oczywisty

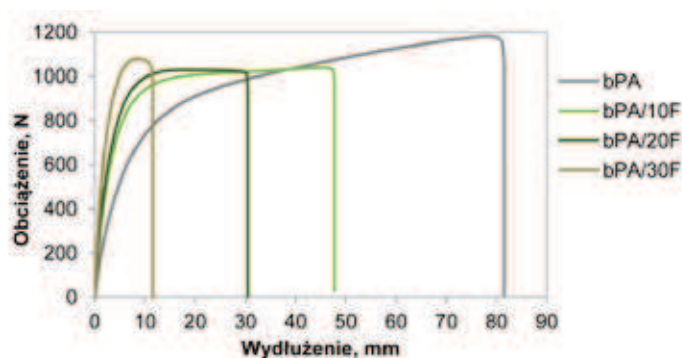
spadek wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu, mimo to zachowane zostały znaczne wydłużenia względne, dla kompozytu z 30%mas. udziałem włókna sięgające 10%.

Mikrostruktura przełomów po rozciąganiu badanych kompozytów ukazana na zdjęciach mikroskopowych (Rys. 2) uzasadnia otrzymane wyniki, a więc obserwowane ograniczone wzmocnienie i zachowanie znacznych wydłużeń przy zerwaniu. Widoczne są mocno rozdrobnione (głównie w wyniku wieloetapowego przetwórstwa) włókna wyciągane z osnowy podczas próby rozciągania, o czym świadczą też liczne pustki. Powierzchnia przełomu jest rozwinięta. Włókna ułożone są różnych kierunkach. Istnieją też, szczególnie dla kompozytów o wyższym udziale włókien, miejsca ich aglomeracji. Ponieważ włókna były wyciągane z osnowy, kompozyty nie pękały krucho, nie uzyskano też wzrostu naprężeń maksymalnych, co równocześnie spowodowane było istnieniem obszarów koncentracji części włókien i ułożenia w kierunku prostopadłym do kierunku obciążenia.

Tab. 2 Podstawowe właściwości badanych kompozycji

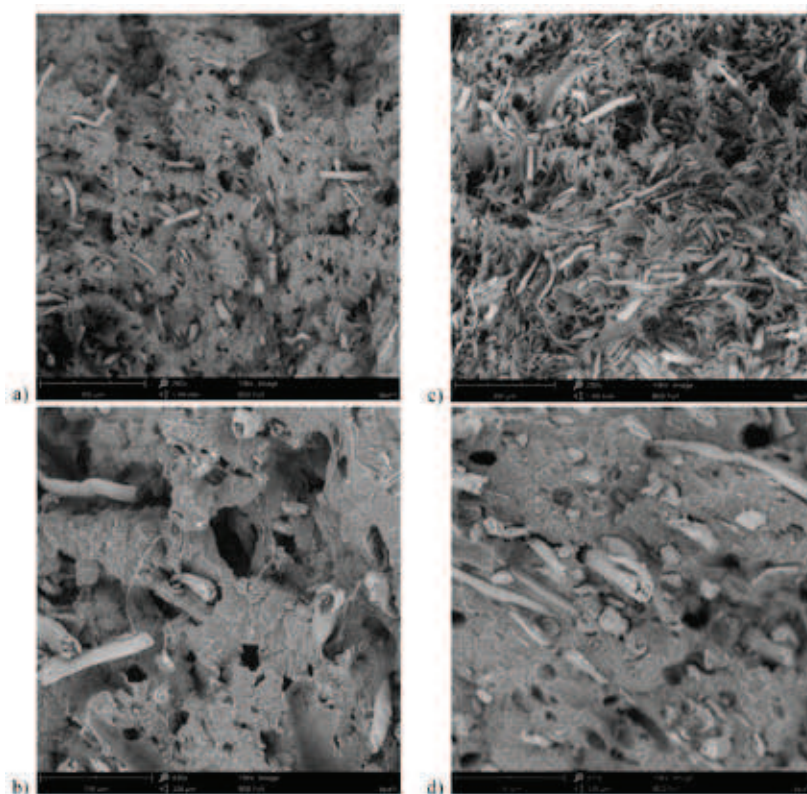
Tab. 2 The main mechanical properties of the tested materials

Oznaczenie	Naprężenie rozciągające przy odkształceniu 5%, MPa	Naprężenie maksymalne przy rozciąganiu, MPa	Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Naprężenie zginające przy odkształceniu 3,5%, MPa	Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa
bPA	13,6	30,6	478	95,6	18	346
bPA/10F	18,2	25	859	32,2	25,3	535,9
bPA/20F	21,4	26	1068	23,7	28,8	703,8
bPA/30F	26,1	27,3	1649	10,0	38,1	1037,6



Rys. 1 Przykładowe krzywe rozciągania statycznego badanych kompozycji

Fig. 1 Exemplary tensile curves of tested materials



Rys. 2 Zdjęcia SEM przełomów po rozciąganiu przy różnych powiększeniach kompozytów biopoliamidu z udziałem 10%wag. (a,b) i 30%wag. (c,d) włókien lnu [15]

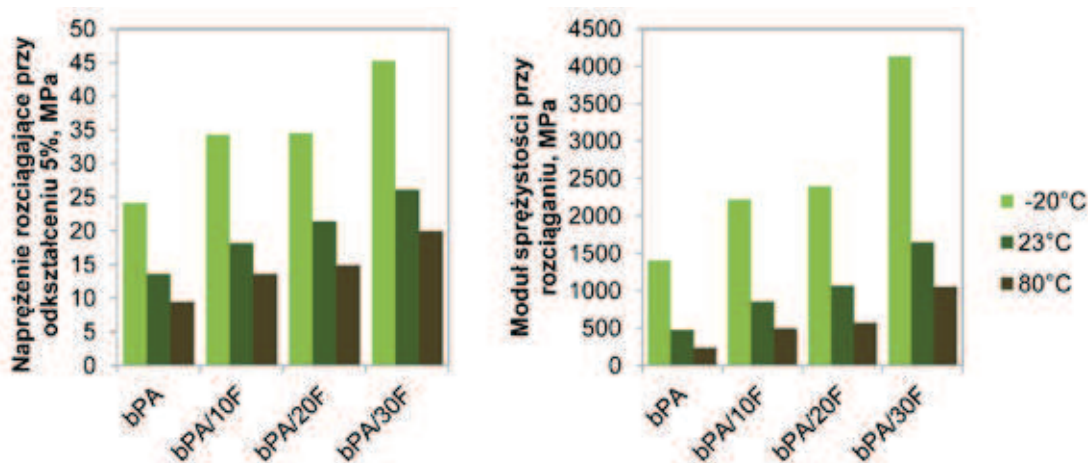
Fig. 2 SEM images of tensile fracture surfaces of the composites of 10%wt. (a,b) and 30%wt. (c,d) flax fibers content [15]

Wyniki badań właściwości wytrzymałościowych prowadzonych w temperaturze pokojowej, porównano z wynikami uzyskanymi w temperaturze obniżonej (-20°C) i podwyższonej (80°C) – Rys. 3. Właściwości wszystkich kompozycji badanych w temperaturze -20°C różnią się znacząco od oznaczonych w temperaturze pokojowej, zaś zmiany w temperaturze 80°C są mniejsze. Kompozyty badane tej temperaturze nadal posiadają lepsze właściwości wytrzymałościowe niż osnowa w temperaturze pokojowej.

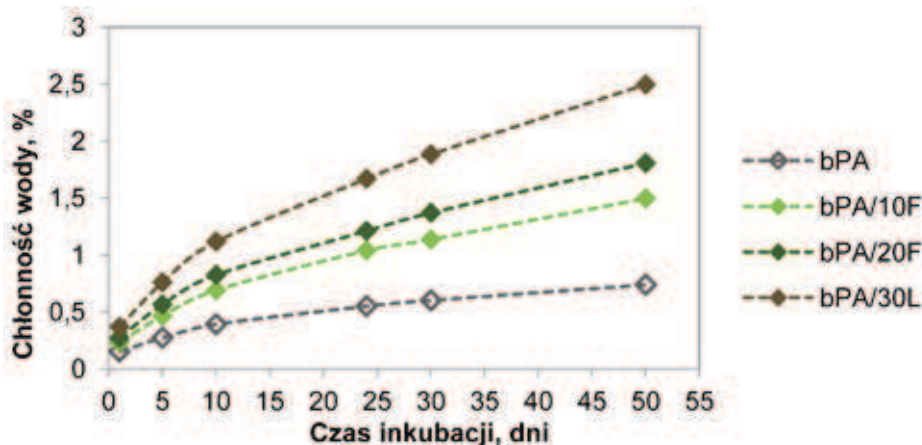
Kolejnym parametrem, istotnym dla poliamidów i materiałów lignocelulozowych z punktu widzenia ich użytkowania i przetwórstwa, jest chłonność wody. W porównaniu do poliamidów krótkołańcuchowych, niska wodochłonność poliamidów długołańcuchowych jest ich znaczącą zaletą. Mimo wyraźnego chłonności wody wraz z rosnącym udziałem włókien lnianych w kompozytach (Rys. 4),

nawet kompozyt z 30%mas. udziałem włókna chłonie mniej wody po takim samym czasie inkubacji niż nienapełniony poliamid 6 [15]. Dla badanych kompozytów, uzyskano wyniki analogiczne jak dla poliolefin z napełniaczami lignocelulozowymi [16].

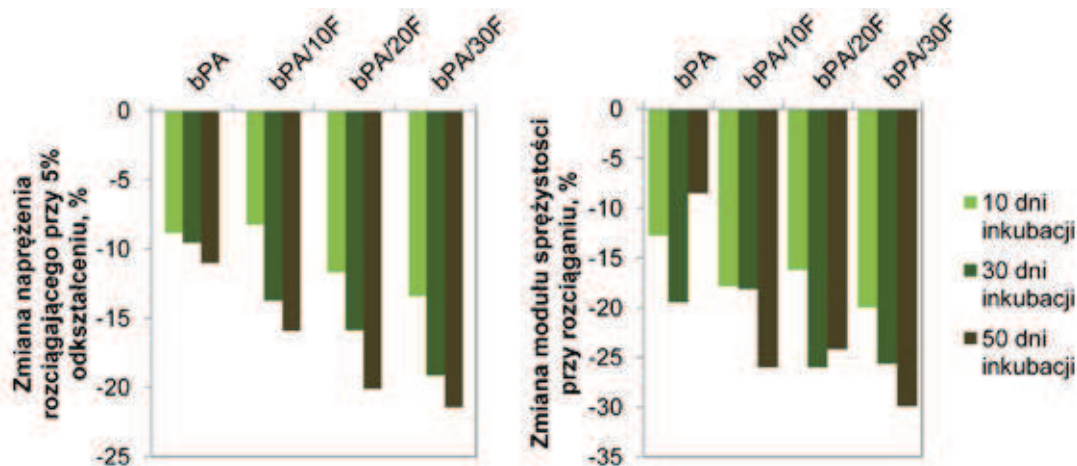
Po 50 dniach inkubacji w wodzie, właściwości wytrzymałościowe (moduł sprężystości, wytrzymałość na rozciąganie, naprężenie przy umownym wydłużeniu względnym 5%) najwyżej napełnionego kompozytu (bPa/30F) były 20–30% niższe niż dla tego samego kompozytu w stanie suchym. Zaś właściwości wytrzymałościowe osnowy zmieniły się w granicach 7–15%. Są to wyraźne zmiany, jednak nie drastyczne. Procentową zmianę wybranych właściwości mechanicznych po inkubacji w wodzie obliczoną w odniesieniu do właściwości oznaczonych w próbie podstawowej próbek suchych, zaprezentowano na Rys. 5.



Rys. 3 Wybrane właściwości wytrzymałościowe oznaczone w próbie rozciągania statycznego w temperaturach -20, 23, 80°C
 Fig. 3 Selected tensile properties obtained for materials tested at -20, 23, 80°C



Rys. 4 Chłonność wody badanych kompozycji po 1, 5, 10, 24, 30, 50 dniach inkubacji
 Fig. 4 Water absorption of the tested materials after 1, 5, 10, 24, 30, 50 days of incubation



Rys. 5 Procentowa zmiana naprężenia rozciągającego przy odkształceniu 5% po trzech okresach inkubacji badanych kompozycji w wodzie
 Fig. 5 Percentage change in tensile stress at 5% strain after three periods of incubation of the materials in water

4. PODSUMOWANIE

W pracy omówiono próbę wytworzenia kompozytów z biopochodnych komponentów, o stopniu napełnienia lignocelulozowym włóknem przygotowanym z niskoskręconego rowingu dochodzącym do 30%mas. Zastąpiono poliamidem 10.10 stosowane zwykle do wyrobu biokompozytów poliolefiny, poli(chlorek winylu), polimery biodegradowalne czy utwardzalne żywice. Uzyskano kompozycje charakteryzujące się większym modułem sprężystości i wytrzymałością (w próbie rozciągania prowadzonej w różnych temperaturach – w zakresie odkształceń do ok. 10–30%) oraz zwiększoną chłonnością wody względem nienapełnionej osnowy. Efekt wzmocnienia należy uznać za ograniczony, co spowodowane było znaczną fragmentacją włókien i ich skłonnością do skłębienia i aglomeracji. Udoskonalenie technologii przygotowania włókien i przetwórstwa powinno prowadzić do uzyskania materiału kompozytowego o zwiększonej sztywności i dużej zdolności do rozpraszania energii mechanicznej.

LITERATURA

- Holbery J., Houston D.: *Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications*, JOM, 2006, 58 (11), 80–86
- Heijenrath R., Peijs T.: *Natural-fibre-mat-reinforced thermoplastic composites based on flax fibres and polypropylene*, Ad Comp Let, 1996, 5 (3), 1–85
- Oksman K.: *Mechanical properties of natural fibre mat reinforced thermoplastics*, Appl Comp Mat, 2000, 7, 403–414
- G. Coroller, A. Lefeuvre, A. Le Duigou, A. Bourmaud, G. Ausias, T. Gaudry, et al., *Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite*, Compos. A: Appl. Sci. Manuf., 2013, 51, 62–70
- Angelov I., Wiedmer S., Evstatiev M., Friedrich K., Mennig G., *Pultrusion of a flax/polypropylene yarn*, Composites Part A, 2007, 38, 1431–143
- Friedrich K., Estatiev M., Angelov I., Mennig G., *Pultrusion of flax-polypropylene composite profiles* w: Praca zbiorowa pod red. Fakirov S., Bhattacharyya D., *Handbook of Engineering Biopolymers Homopolymers, Blends, and Composites*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2007, 223–235
- Bourmaud A., Le Duigou A., Gourier C., Baley C., *Influence of processing temperature on mechanical performance of unidirectional polyamide 11-flax fibre composites*, Industrial Crops and Products, 2016, 84, 151–165
- Gassan J., Bledzki A.K., *Thermal degradation of flax and jute fibers*, J. Appl. Polym. Sci., 2001, 82, 1417–1422
- Le Duc A., Vergnes B., Budtova T., *Polypropylene/natural fibres composites: analysis of fibre dimensions after compounding and observations of fibre rupture by rheo-optics*, Compos. A: Appl. Sci. Manuf., 2011, 42, 1727–1737
- Bourmaud A., Ausias G., Lebrun G., Tachon M.L., Baley C., *Observation of the structure of a composite polypropylene/flax and damage mechanisms under stress*, Ind. Crops Prod., 2013, 43, 225–236
- Wollerdorfer, H. Bader, *Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers*, Ind. Crop. Prod., 1998, 8, 105–112
- Tabil X. Li, L., Panigrahi S., Tabil L.-G.: *A study on flax fibre reinforced polyethylene biocomposites by injection moulding*, Appl. Eng. Agric., 2009, 25, 525–531
- Kuciel S., Kuźniar P., Liber-Kneć A.: *Poliamidy ze źródeł odnawialnych jako osnowy biokompozytów wzmacnianych krótkimi włóknami*, Polimery 2012, 9, 627
- Le Duigou A., Bourmaud A., Gourier C., Baley C.: *Multi-scale shear properties of flax fibre reinforced polyamide 11 biocomposites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 85, 123–129
- Kuciel S., Kuźniar P.: *The influence of water absorption on PA 10.10/flax composite* w: Praca zbiorowa pod red. Pielechowski K., *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications : 6th International Seminar, Kraków, 27–29 April 2016, including COST MP1206 Workshop "Electrospinning vs traditional polymer processing methods: comparison of innovative technical applications"*, Vol. 6, 2016, 213–218
- Kuciel S., Jakubowska P., Kuźniar P., *A study on the mechanical properties and the influence of water uptake and temperature on biocomposites based on polyethylene from renewable sources*, Composites Part B, 2014, 64, 72–77

Publikację przyjęto do druku: 24.06.16