

Andrzej WAŚICKI, Marta KUR, Mirosław WOLSKI

e-mail: and.was@wp.pl

Zakład Technologii Polimerów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Wpływ starzenia atmosferycznego na niektóre właściwości folii z kompozytu polipropylen/mączka drzewna 50/50

Wstęp

Rosnące wymagania dotyczące ochrony środowiska skłaniają coraz częściej producentów tworzyw polimerowych do modyfikacji polimerów termoplastycznych napelniaczami pochodzenia roślinnego. W tym celu wykorzystuje się włókna naturalne lub mączki, które czynią powstające tworzywo częściowo biodegradowalnym. Kompozyty takie odznaczają się małą gęstością, korzystnymi właściwościami mechanicznymi oraz łatwością recyklingu materiałowego [Grabarczyk i in., 2009; Pach i Mayer, 2010]. W grupie tej, dzięki niskiej cenie napelniacza drzewnego [Goźdecki i in., 2010; Mirowski i in., 2010], na dużą skalę produkuje się kompozyty polipropylenowo-drzewne (WPC).

Ze względu na walory estetyczne, dobrą stabilność wymiarów i znaczną odporność na działanie czynników atmosferycznych, jednym z głównych zastosowań kompozytów WPC są zewnętrzne elementy architektoniczne takie jak: pokrycia tarasów i dachów, panele elewacyjne, profile okienne, ogrodzenia, poręcze, schody i balustrady. Wypierają one w tym zakresie przedmioty drewniane [La Mantia i Morreale, 2008; Waśicki i Pol, 2008].

Użytkowanie kompozytów WPC na zewnątrz pomieszczeń stwarza możliwość oddziaływania na nie czynników atmosferycznych. Są to przede wszystkim: światło słoneczne (powodujące głównie degradację powierzchni), wilgoć oraz wysoka i niska temperatura (działające negatywnie na kompozyt w całej jego objętości). By ocenić wpływ tych czynników na właściwości WPC przeprowadza się testy poligonowe polegające na długookresowej ekspozycji badanego materiału w warunkach naturalnych lub badania przyspieszone symulujące warunki atmosferyczne w tzw. komorach klimatycznych [Sobków i Czaja, 2003; Waśicki i Kościuszko, 2011].

Najbardziej widocznymi, wpływającymi na wartość użytkową, skutkami starzenia się kompozytu w warunkach naturalnych są zmiany fizyczne takie jak: matowienie i blaknięcie powierzchni oraz pogarszanie się właściwości wytrzymałościowych. Proces atmosferycznego starzenia się przedmiotów z kompozytu WPC zachodzi najintensywniej na jego powierzchni. Dlatego korzystne jest poddanie badaniom starzeniowym próbek w postaci folii [La Mantia i Morreale, 2008].

Celem pracy było określenie wpływu czynników atmosferycznych, w warunkach poligonowych, na przebieg starzenia się folii z kompozytu polipropylen/mączka drzewna 50/50 i folii z polipropylenu, wystawionych na działanie warunków atmosferycznych przez okres 3, 6, 9 i 12 miesięcy.

Badania doświadczalne

Materiały

Do otrzymania kompozytu użyto polipropylenu *Moplen HP648T* wyprodukowanego przez firmę *Basell Orlen Polyolefins* oraz wykorzystano suszoną mączkę drzewną typu *Lignocel® S 150 TR*, uzyskiwaną z drzew iglastych przez firmę *J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co.*

Metodyka badań

Przygotowanie mieszanki. Oba składniki wymieszano wstępnie w proporcji wagowej 50:50 a następnie homogenizowano na walcarku *Buzuluk*. Temperatura walców wynosiła ok. 160°C. Przygotowana w ten sposób mieszanka została rozdrobniona w młynku udarowym. Powstały przemiał wtryskiwano w temp. 180°C za pomocą wtryskarki *Wh-80 Ap* do termostатовanej dwugniazdowej formy o temp. 20°C. Otrzymywano kształtki wiósełkowe, które zmielono. Rozdrobniony kompozyt przesiano przez sito o średnicy oczek 4 mm. Uzyskany w ten sposób prze-

miar był mielony ponownie w młynku laboratoryjnym WŻ-1. Drobna frakcja, która przeszła przez sito z kwadratowymi otworami o boku o długości 0,5 mm została wykorzystana do prasowania folii.

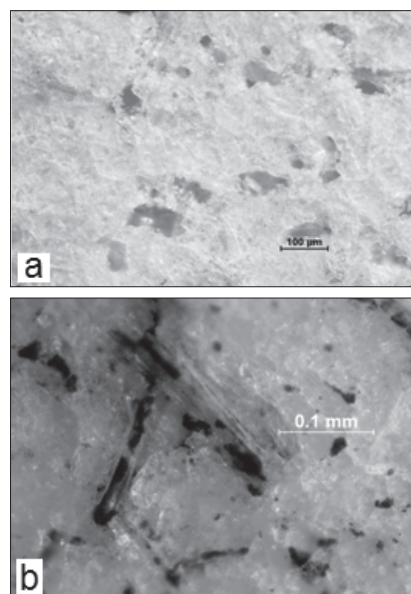
Prasowanie polipropylenu i kompozytu prowadzono za pomocą prasy hydraulicznej o sile nacisku do 35 ton i używano dwu płyt stalowych, poliesterowych folii przekładkowych oraz miedzianej ramki o wewnętrznych wymiarach 10x10 cm. Odważoną ilość prasowanego materiału równomiernie rozprowadzano po całej powierzchni ograniczonej ramką. Prasowanie folii prowadzono w temperaturze 190°C pod ciśnieniem 100 MPa (PP) lub 200 MPa (WPC). Tak uzyskane folie PP i WPC o grubości od 0,27 mm do 0,30 mm zostały pocięte wykrojnikami na paski o długości ok. 95 mm i szerokości 10 mm.

Starzenie w warunkach atmosferycznych przeprowadzono zgodnie z normą [PN-EN ISO 877, 2011]. Próbkę zamocowano na stelażach wykonanych z aluminium i kompozytu WPC. Paski folii mocowane były obustronnie w stanie nienaprzężonym. Ekspozycja trwała łącznie 1 rok kalendarzowy od 20 sierpnia 2012 r. i była podzielona na cztery kwartały. Część kształtek starzonych w warunkach atmosferycznych poddano dodatkowo przyspieszonemu starzeniu pod wpływem podwyższonej temperatury przez wygrzewanie w 100 °C przez 30 godzin.

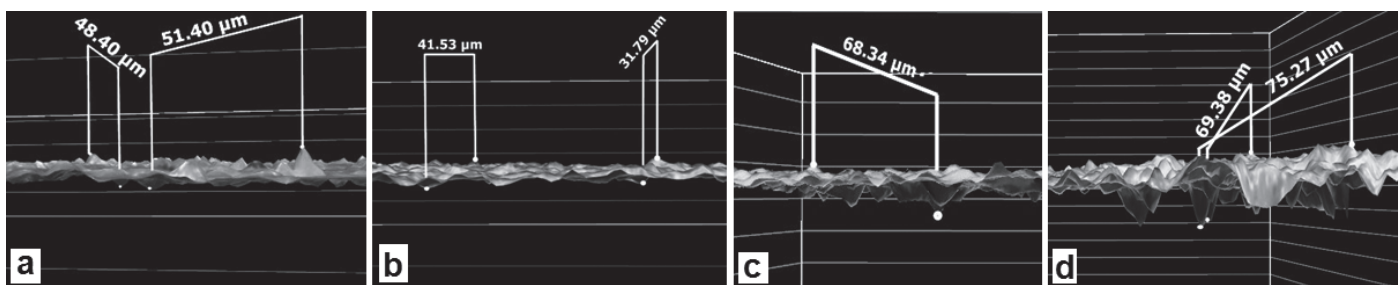
Pomiary właściwości próbek. Starzone i niestarzone próbki użyto do badań topografii powierzchni mikroskopem *Nikon Eclipse E400 POL*. Ich właściwości mechaniczne badano maszyną wytrzymałościową *Instron 5966* wg norm [PN-EN ISO 527-1, 2012; PN-EN ISO 527-3, 1998], a po rozdrobnieniu wykorzystano do oznaczania masowego wskaźnika szybkości płynięcia (WSP) plastometrem *DYNISCO LMI4000* wg normy [PN-EN ISO 1133, 2011] w temp. 190 °C.

Wyniki badań i ich analiza

Zmiany powierzchniowe. Już po pierwszych trzech miesiącach starzenia w warunkach atmosferycznych powierzchnia folii z kompozytu staje się matowa i blaknie. Po upływie 6 miesięcy, pod mikroskopem można zaobserwować ubytki w naskórkowej warstwie PP odsłaniające drzewny napelniacz (Rys. 1a).



Rys. 1. Mikroskopowe zdjęcia powierzchni folii starzonych w warunkach atmosferycznych przez: a) sześć miesięcy, b) dwanaście miesięcy



Rys. 2. Trójwymiarowa rekonstrukcja powierzchni folii: a) próbka niestarzona, b, c, d) próbki starzone odpowiednio: 3, 6 i 9 miesięcy

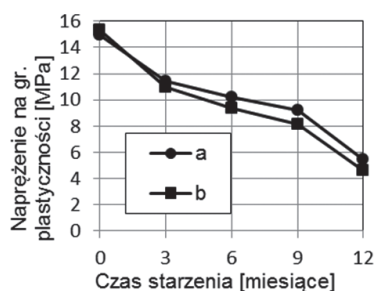
W takich miejscach na próbkach starzonych przez 9 i 12 miesięcy pojawiają się zaczerwienienia świadczące o rozwijaniu się w drewnie mikroskopowego grzyba *Alternaria alternata* [Nauman i in., 2012] (Rys. 1b).

Skutki starzenia się powierzchni kompozytu można udokumentować także przeprowadzając pod mikroskopem jej trójwymiarową rekonstrukcję metodą skanowania przy zmiennej ostrości (Rys. 2).

Powierzchnia niestarzonego kompozytu charakteryzuje się przeważą wzniesień nad zagłębieniami powstałymi podczas prasowania folii. Z biegiem czasu starzenia wzniesienia te ulegają zmniejszeniu przy jednoczesnym wzroście zagłębień.

Zaobserwowano, że największe różnice poziomów w folii niestarzonej wynosiły ok. 50 μm , starzonej 3 miesiące – ok. 40 μm , starzonej 6 miesięcy – ok. 70 μm , a starzonej 9 i 12 miesięcy – 70 μm lub więcej. Spadek w pierwszym kwartale różnicy wysokości, a następnie w drugim i trzecim – znaczny wzrost, wynikają początkowo z rozszczelnienia się powierzchni pokrytej naskórkiem PP. W wyniku silnego letniego promieniowania UV polipropylen ulega częściowej degradacji i wzrasta jego kruchość. W kolejnych kwartałach, w których występują jesienne i zimowe warunki atmosferyczne, mączka chłonek wilgoć, pęcznieje i dodatkowo pod wpływem zmian temperatury pomiędzy ujemnymi i dodatnimi wartościami rozszerza się i kurczy. Prowadzi to do złuszczenia się matrycy polimerowej i powiększania wgłębień.

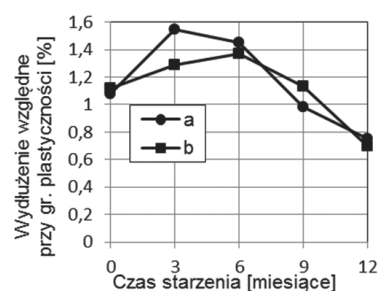
Badania wytrzymałościowe wykazały, że w podlegającej starzeniu folii stale zmniejsza się naprężenie na granicy plastyczności (Rys. 3a).



Rys. 3. Zależność naprężenia na granicy plastyczności od czasu starzenia dla kompozytu polipropylen-mączka drzewna: a) nie poddawanego wygrzewaniu, b) wygrzewanego przez 30 h

Największy spadek następował w pierwszym i czwartym kwartale. Obejmowały one miesiące letnie, w których panowała najwyższa temperatura i najsilniejsza operacja słoneczna. Aby ustalić, który z tych czynników jest bardziej istotny dla skutków starzenia, część folii starzonych w warunkach atmosferycznych poddano dodatkowemu starzeniu przez wygrzewanie w temp. 100°C przez 30 godzin. Przebieg krzywej b na rys. 3 wskazuje, że długotrwałe działanie wysokiej temperatury nie wpływa istotnie na wyniki pomiarów naprężenia na granicy plastyczności.

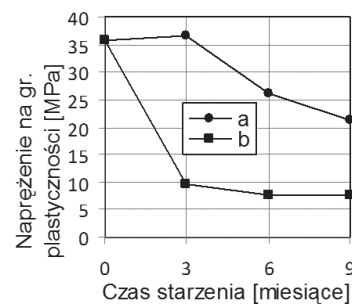
Inny kształt dla kompozytu mają zależności wydłużenia względnego na granicy plastyczności od czasu starzenia (Rys. 4). Początkowo wydłużenie względne wzrasta. Może to być związane z utratą spójności kompozytu spowodowaną odszczepianiem się napelnacza od matrycy polimerowej. Wówczas na właściwości mechaniczne kompozytu przestaje mieć wpływ sztywność i mała rozciągliwość mączki, a większą



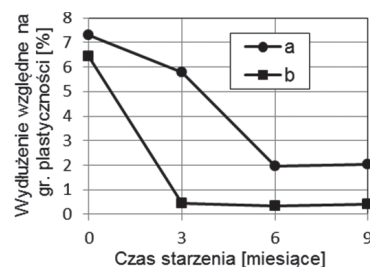
Rys. 4. Zależność wydłużenia względnego na granicy plastyczności od czasu starzenia dla kompozytu polipropylen-mączka drzewna: a) nie poddawanego wygrzewaniu, b) wygrzewanego przez 30 h

rolę odgrywają elastyczne właściwości osnowy. Podobnie jak poprzednio długotrwałe działanie wysokiej temperatury nie wpływa istotnie na wyniki pomiarów wydłużenia względnego. Oznacza to, że głównym czynnikiem powodującym zmianę właściwości folii z kompozytu jest promieniowanie słoneczne.

Inaczej niż folie wykonane z kompozytu zachowują się folie z PP. Starzenie w pierwszym kwartale praktycznie nie zmienia ich właściwości ale w kolejnych kwartałach następuje ich gwałtowne pogorszenie (Rys. 5a i 6a).



Rys. 5. Zależność naprężenia na granicy plastyczności od czasu starzenia dla kompozytu polipropylen-mączka drzewna: a) nie poddawanego wygrzewaniu, b) wygrzewanego przez 30 h



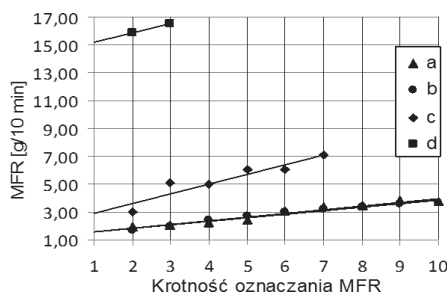
Rys. 6. Zależność wydłużenia względnego na granicy plastyczności od czasu starzenia dla polipropylen: a) nie poddawanego wygrzewaniu, b) wygrzewanego przez 30 h

Po upływie roku wytrzymałość tych folii jest tak mała, że próby zamocowania pasków w szczękach maszyny wytrzymałościowej kończą się ich zniszczeniem. Wcześniej starzone próbki z PP nie są także odporne na długotrwałe działanie podwyższonej temperatury (Rys. 5b)

i 6b). Wyrzwanie przez 30 godzin w 100°C powoduje znaczny spadek naprężenia na granicy plastyczności, a wydłużenie względne na granicy plastyczności zmniejsza do ok. 0,5%.

Porównanie zmian właściwości PP i kompozytu pod wpływem starzenia atmosferycznego i wygrzewania w 100°C pozwala stwierdzić, że obecność mączki drzewnej w kompozycie w znacznym stopniu chroni PP przed negatywnymi efektami starzenia.

Wyniki pomiarów wskaźnika szybkości płynięcia w funkcji krotności oznaczenia (Rys. 7) bardzo dobrze ilustrują skutki starzenia atmosferycznego. Jeśli kompozyt nie jest zbyt mocno zdegradowany (po 3 i 6 miesiącach) to WSP jest zawarty między 2 i 4 g/10 min. Po 12 miesiącach starzenia WSP przekracza 15 g/10 min a kompozyt nie nadaje się do dalszego przetwórstwa.



Rys. 7. Zależność WSP od krotności oznaczenia dla WPC starzonego przez: a) 3 miesiące, b) 6 miesięcy, c) 9 miesięcy, d) 12 miesięcy

Wnioski

W badanych foliach kompozytowych negatywne skutki wpływu czynników atmosferycznych widoczne są już po pierwszym półroczu ekspozycji.

Początkowo w wyniku działania promieniowania UV uszkodzeniom ulega naskórkowa warstwa PP oraz odsłonięte zostają fragmenty drzewnego napełniacza. Ułatwia to późniejsze wnikanie wilgoci i jej wpływ na pogorszenie spójności kompozytu oraz biodegradację drewna.

Po rocznym starzeniu, w następstwie znacznej degradacji i destrukcji PP, WSP kompozytu rośnie kilkunastokrotnie a folia traci całkowicie właściwości użytkowe i nie nadaje się do powtórnego przetwórstwa.

LITERATURA

- Gozdecki C., Kociszewski M., Zajchowski S., Mirowski J., 2010. Badania kompozytów drzewno-polimerowych zawierających odpadowy materiał drzewny z produkcji płyt wiórowych. *Inż. Ap. Chem.*, **49**, nr 5, 41-42
- Grabarczyk J., Pakuszta D., Borysiak S., 2009. Kompozyty polimerów termoplastycznych z materiałami lignocelulozowymi. *Czasopismo Techniczne Mechanika*, nr 3, 93-97
- La Mantia F.P., M. Morreale, 2008. Accelerated weathering of polypropylene/wood flour composites. *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 1252-1258. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2008.04.006
- Mirowski J., Zajchowski S., Tomaszewska J., Ryszkowska J., Urbaniak W., 2010. Wykorzystanie odpadowego PE do wytwarzania kompozytów polimerowo-drzewnych (WPC). *Inż. Ap. Chem.*, **49**, nr 5, 83-84
- Naumann A., Stephan I., Noll M., 2012. Material resistance of weathered wood-plastic composites against fungal decay. *Int. Biodeterioration Biodegradation*, **75**, 28-35. DOI: 10.1016/j.ibiod.2012.08.004
- Pach J., Mayer P., 2010. Kompozyty polimerowe z roślinnymi włóknami naturalnymi na potrzeby współczesnej motoryzacji. *Mechanik*, nr 4, 270-274
- PN-EN ISO 527-1:2012E, *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu – Część 1: Zasady ogólne*
- PN-EN ISO 527-3:1998P, *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu – Warunki badań folii i płyt*
- PN-EN ISO 877:2011E, *Tworzywa sztuczne – Metody ekspozycji na promieniowanie słoneczne – Część 1: Ogólne wytyczne*
- PN-EN ISO 1133-1:2011E, *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych – Część 1: Metoda standardowa*
- PN-EN ISO 1133-2:2011E, *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych – Część 2: Metoda przeznaczona do tworzyw wrażliwych na wpływ czasu-temperatury i/lub wilgoci*
- Sobków D., Czaja K., 2003. Wpływ warunków przyspieszonego starzenia na proces degradacji poliolefin. *Polimery*, **48**, nr 9, 627-632
- Wąsicki A., Pol L., 2008. Wpływ recykulacji materiałowej na właściwości kompozytu polipropylenu z mączką drzewną starzonego w warunkach laboratoryjnych. *Inż. Ap. Chem.*, **47**, nr 5, 58-59
- Wąsicki A., Kościuszko A., 2011. DSC investigations of the surface layer of an aged polypropylene/wood composite. *Polimery*, **56**, nr 5, 401-404

The scientific and technological journal

INŻYNIERIA I APARATURA CHEMICZNA

Chemical Engineering and Equipment

published since 1961

The journal is regularly abstracted in CAS (Chemical Abstracts Service – a division of the American Chemical Society, Columbus, Ohio, USA) and indexed on SciFinder® platform:

<http://www.cas.org/products/scifindr/index.html>

in BazTech, i.e. Base of Polish Technical Periodicals:

<http://baztech.icm.edu.pl/wysz.html>

and a base of scholarly literature:

<http://scholar.google.com>

Journal homepage:

<http://chemical-engineering-equipment.eu>