

dr inż. Ewelina Kozikowska^{1)*}

ORCID: 0000-0001-7323-3663

dr inż. Ewa Sudol¹⁾

ORCID: 0000-0003-2902-0497

Wpływ przyspieszonego starzenia na mikrostrukturę i wybrane właściwości mechaniczne profili z kompozytów polimerowych zbrojonych łuskami zbóż

Influence of accelerated ageing on microstructure and mechanical properties of grain husk reinforced polymer composite

DOI: 10.15199/33.2022.09.09

Streszczenie. Analizowano wpływ czynników atmosferycznych na przebieg starzenia kompozytów polimerowych zbrojonych włóknami lignocelulozowymi, które zostały pozyskane z łusek roślin uprawnych. Poddanie profili kompozytowych procesowi starzenia wyraźnie zmienia morfologię powierzchni. Analiza mikrostruktury powierzchni zewnętrznych uwidoczniła przetopienia wierzchniej warstwy osnowy polimerowej prowadzące do odsłonięcia powierzchni cząstek wypełniacza. Przeprowadzone badania wykazały najlepsze właściwości użytkowe profili z dodatkiem łusek owsa w stanie wyjściowym oraz po starzeniu, których właściwości były porównywalne z komercyjnymi profilami zbrojonymi łuskami ryżowymi.

Słowa kluczowe: odporność na starzenie; kompozyty polimerowe z włóknami celulozowymi; profile budowlane; mikrostruktura; właściwości mechaniczne.

Abstract. The influence of atmospheric factors on ageing of polymer composites reinforced with lignocellulose fibers has been analysed. Three natural fibers obtained from the husks of cultivated plants: rice, oat, millet husk were used as fillers. The microscopic analysis of the surfaces revealed melting of the top layer of the polymer matrix, leading to the exposure of the filler particles. The carried out mechanical tests showed the best properties for profiles with oat hulls in the initial state and after ageing, whose properties were comparable to those of commercial profiles reinforced with rice hulls.

Keywords: ageing resistance; polymer composites with cellulose fibers; building profiles; microstructure; mechanical properties.

C oraz większe wymagania dotyczące ochrony środowiska skłaniają producentów tworzyw sztucznych do modyfikacji polimerów termoplastycznych napełniaczami pochodzenia roślinnego. Ze względu na walory estetyczne, dobrą stabilność wymiarów i dużą odporność na działanie czynników atmosferycznych stosowane są kompozyty polimerowe zbrojone włóknami lignocelulozowymi (NFPC), pozyskiwanymi z różnych gatunków drzew, traw oraz roślin uprawnych. Kompozyty NFPC znalazły zastosowanie w zewnętrznych elementach architektonicznych, takich jak pokrycia tarasów, panele elewacyjne, ogrodzenia, poręcze, schody i balustrady [1]. Wyroby wy-

konane z NFPC charakteryzują się małą gęstością, dobrymi właściwościami mechanicznymi, większą sztywnością i mniejszą nasiąkliwością wody w porównaniu z drewnem, płytami OSB czy MDF [2].

Kluczowym aspektem warunkującym trwałość konstrukcji budowlanych jest **odporność na warunki atmosferyczne**. Spełnienie kryterium trwałości obiektu warunkowane jest m.in. odpornością wyrobów budowlanych na czynniki eksploatacyjne, w tym środowiskowe [3], które ma szczególne znaczenie w przypadku wyrobów użytkowanych w warunkach zewnętrznych, takich jak deski tarasowe i okładziny elewacyjne. Podlegają one bowiem bezpośredniej, długotrwałej ekspozycji na działanie promieniowania słonecznego, wody, zmian temperatury czy czynników mikrobiologicznych [4].

Starzenie środowiskowe jest fizykochemicznym procesem powodującym powolne niszczenie materiałów, zwykle jako skutek zmiany budowy chemicznej inicjowanej jednoczesnymi i współzależnymi, rodnikowymi procesami fotooksydacji i termooksydacji [5]. Termooksydacyjna degradacja zachodzi w całej masie polimeru, natomiast fotodegradacja występuje głównie na jego powierzchni i w warstwie przypowierzchniowej, ze względu na ograniczoną możliwość penetracji promieniowania UV do głębszych warstw materiału [5]. Rodzaj i intensywność zmian właściwości materiału, podczas eksploatacji wytworzonego z niego wyrobu, zależy przede wszystkim od budowy wyrobu i występujących w niej defektów, morfologii, rodzaju i udziału dodatkowych substancji (np. napełniaczy, substancji modyfikujących, zanieczyszczeń), a także kształtu i wymia-

¹⁾ Instytut Techniki Budowlanej; Zakład Inżynierii Materiałów Budowlanych

^{*} Adres do korespondencji: e.kozikowska@itb.pl

arów, rodzaju i intensywności czynników wywołujących zmiany w polimerze, a w końcu czasu ich oddziaływania [6]. Wyniki wcześniejszych prac wskazują, że w przypadku desek tarasowych czy profili elewacyjnych z NFPC, najbardziej obciążające jest cykliczne działanie światła i wody [7]. Weryfikacja odporności prowadzona jest zwykle metodami przyspieszonego starzenia w warunkach laboratoryjnych z zastosowaniem różnych źródeł światła i sekwencji oddziaływań.

Stopień degradacji w materiale poddanym procesowi starzenia określa się najczęściej zmianą jego właściwości fizycznych, takich jak: zmiana barwy; zmatowienie; pęknięcie warstwy wierzchniej oraz zmiana właściwości użytkowych, m.in. mechanicznych, obejmujących wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na zginanie, udarność czy twardość. Przyjmuje się przy tym, że pogorszenie mierzonej właściwości o więcej niż 50% dyskwalifikuje materiał do dalszego zastosowania [5]. Jednocześnie proces atmosferycznego starzenia wyrobów wykonanych z kompozytu NFPC zachodzi najintensywniej na jego powierzchni, dlatego też stosując odpowiedni zestaw uzupełniających analiz zmian struktury i morfologii, które poprzedzają zmiany właściwości użytkowych, można bardzo precyzyjnie przewidzieć czas bezpiecznego użytkowania materiału [8].

W artykule zaprezentowano analizę wpływu czynników atmosferycznych na przebieg starzenia kompozytów polimerowych zbrojonych włóknami lignocelulozowymi, które zostały pozyskane z łusek roślin uprawnych. Przeprowadzono badania profili komorowych wykonanych z kompozytów na osnowie polichlorku winylu (PVC), zbrojonych pulweryzowanymi łuskami zbóż pochodzących z upraw owsa oraz prosa. W celu porównania przeprowadzono badania kompozytów z łuskami ryżu, które są rozwiązaniem komercyjnym. Analizowano wpływ zastosowanej procedury starzeniowej na mikrostrukturę kompozytów w korelacji z wybranymi właściwościami mechanicznymi.

Metoda badań

Profile kompozytowe. Do badań zastosowano profile komorowe (fotografia 1) przeznaczone do wykonywania

podłóg zewnętrznych. Profile zostały wytworzone z kompozytu na osnowie polichlorku winylu (PVC) z dodatkiem pulweryzowanych łusek zbóż pochodzących z upraw ryżu, owsa i prosa z dodatkiem plastyfikatorów i modyfikatorów. Otrzymano trzy serie próbek, różniące się rodzajem wypełniacza (tabela 1). Profile zostały wytworzone w zakładzie przetwórstwa tworzyw sztucznych w procesie ekstruzji. Szerokość profili wynosiła 125 mm, wysokość 22 mm, grubość ścianek licowych 5 mm, a szerokość komór 20 mm. W badaniach zastosowano profile, których powierzchnia użytkowa została poddana procesowi szczotkowania.



Fot. 1. Profile komorowe z dodatkiem pulweryzowanych łusek ryżu, owsa i prosa
Photo 1. Chamber profiles with the addition of pulverized rice, oat and millet hulls

Tabela 1. Zawartość wypełniaczy w badanych profilach

Table 1. The filler content of the tested profiles

Oznaczenie kompozycji	Rodzaj wypełniacza roślinnego	Zawartość składników kompozycji	
		wypełniacz mineralny CaCO ₃ [phr]	wypełniacz roślinny [phr]
Ryż	łuski ryżu	50	60
Owies	łuski owsa	50	30
Proso	łuski prosa	50	30

Ekspozycja starzeniowa. Procedurę starzeniową przeprowadzono w aparacie UV Test produkcji niemieckiej, wyposażonym w lampy fluorescencyjne typu 1A, zgodne z EN 16474-3 [9], z maksimum emisji przy 343 nm (tabela 2). Przebieg narażenia był zgodny z EN 927-6 [10]. Ekspozycji poddano próbki wycięte z płaskich powierzchni użytkowych profili z powierzchni szczotkowanej. Zastosowano próbki o długości 300 mm, z zachowaniem pełnej szerokości 125 mm. Przebieg narażeń w cyklu przedstawiono w tabeli 2.

Analiza mikrostruktury. Mikrostrukturę profili kompozytowych badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego model Sigma 500 VP z zimną emisją polową. Badania prowa-

Tabela 2. Ekspozycja starzeniowa

Table 2. Ageing exposure

Całkowity czas trwania narażeń [h]	Liczba cykli	Przebieg narażeń w cyklu
2016	12	– 24 h nawilżania przez kondensację, przy T45±3°C – 168 h naprzemiennego naświetlania i deszczowania, w sekwencji: a) 2,5 h naświetlania lampami UVA–340, natężenie promieniowania 0,89 W/m ² (340 nm), BST 60±3°C, b) 0,5 h deszczowania wodą, bez UV, natężenie zraszania 6–7 l/min

dono przy napięciu przyspieszającym wiązkę elektronów wzbudzających 5 KeV, z zastosowaniem detektora SE na próbkach napylanych warstwą złota. Przeprowadzono obserwacje mikrostruktury powierzchni użytkowej profili w stanie wyjściowym oraz po starzeniu. Wszystkie obserwacje prowadzono przy powiększeniu 200x.

Badanie właściwości mechanicznych. Właściwości mechaniczne badano na próbkach pozyskanych z profili wyciętych z powierzchni szczotkowanej w stanie wyjściowym oraz po starzeniu. Przeprowadzono badania **wytrzymałości na zginanie oraz modułu sprężystości przy zginaniu** z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej Instron klasy 1. Wykonano trzypunktowe zginanie próbek o wymiarach 15 × 100 × 5 mm, wyciętych z centralnej części ścianki licowej profilu równoległe do żeber pionowych, wg EN ISO 178 [11]. Zastosowano podpory o promieniu 5 mm, rozmieszczone w rozstawie 80 mm, co odpowiadało 16-krotnej grubości próbki, oraz napór o promieniu 5 mm, umieszczoną w środku rozpiętości. Próbki były swobodnie podparte. Obciążenie przykładało do powierzchni licowej ze stałą prędkością 5 mm/min, aż do zniszczenia. W każdej serii zbadano 12 próbek.

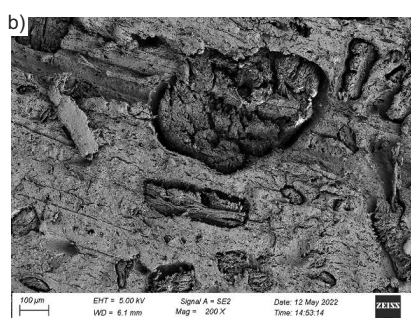
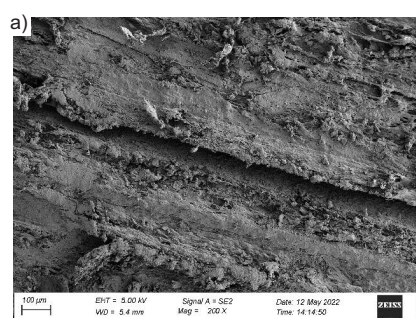
Wyniki

Analiza morfologii polegała na ocenie jakości powierzchni oraz weryfikacji uszkodzeń warstwy wierzchniej. Mikrostruktura powierzchni próbek kompozytów NFPC z dodatkiem ryżu, owsa oraz prosa w stanie wyjściowym wskazała, że włókna były jednorodnie pokryte polimerem. Na obrazach nie ma widocznych aglomeratów wypełniacza

oraz odsłoniętych włókien drewna. Na powierzchniach profili widoczne są natomiast charakterystycznie ukierunkowane smugi oraz rysy świadczące o topografii powierzchni kompozytu, wynikające z procesu szczotkowania (fotografie 2a, 3a, 4a).

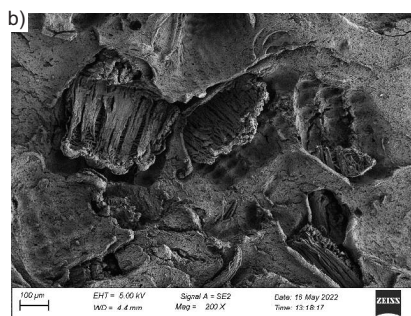
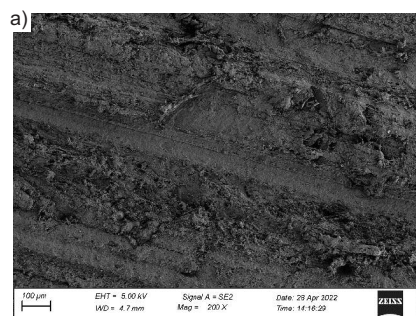
Poddanie profili kompozytowych procesowi starzenia wyraźnie zmienia morfologię powierzchni. Obrazy mikroskopowe uwidoczniły przetopienia zewnętrznej warstwy polimeru, odsłaniając powierzchnie niezwilżonego wypełniacza w postaci dużych płytek oraz aglomeratów włókien drewna, co

można zaobserwować w kompozytach z dodatkiem ryżu oraz owsa (fotografie 2b oraz 3b). Zaobserwowano również zmianę morfologii spulweryzowanych łusek ryżu oraz owsa, których pęcznienie jest widoczne w postaci tworzących się gron. W kompozytach z dodatkiem prosa widoczne są spękania powierzchni w postaci szczelin, które w różnych miejscach pogłębiają się oraz poszerzają, tworząc sieć spękań prowadzących do formowania odrębnego fragmentu struktury, a tym samym degradacji warstwy wierzchniej (fotografia 4b).



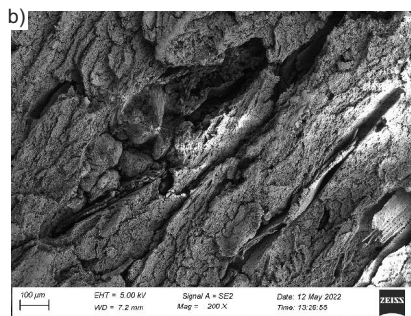
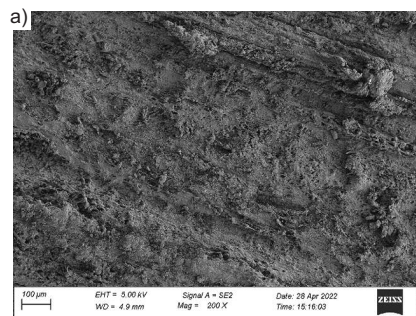
Fot. 2. Mikrostruktura powierzchni kompozytów NFPC na osnowie PVC z pulweryzowanymi łuskami ryżu: a) przed starzeniem; b) po starzeniu

Photo 2. Surface microstructure of NFPC composites on PVC matrix with pulverized rice husks: a) before ageing; b) after ageing



Fot. 3. Mikrostruktura powierzchni kompozytów NFPC na osnowie PVC z pulweryzowanymi łuskami owsa: a) przed starzeniem; b) po starzeniu

Photo 3. Surface microstructure of NFPC composites on PVC matrix with pulverized oat husks: a) before ageing; b) after ageing

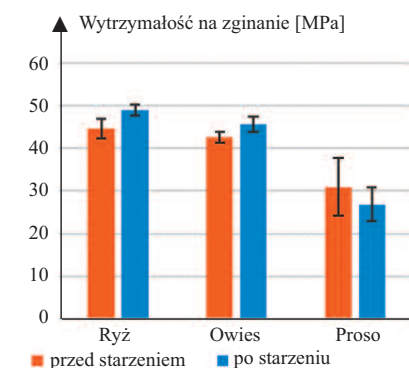


Fot. 4. Mikrostruktura powierzchni kompozytów NFPC na osnowie PVC z pulweryzowanymi łuskami prosa: a) przed starzeniem; b) po starzeniu

Fig. 4. Surface microstructure of NFPC composites on PVC matrix with pulverized millet husks: a) before ageing; b) after ageing

Z badań mikrostrukturalnych wynika, że ekspozycja profili na działanie światła emitowanego przez lampy fluorescencyjne, przemiennie z nawilżaniem, doprowadziła do istotnej degradacji powierzchni [12]. W analizie morfologii powierzchni uwidoczniły się przetopienia wierzchniej warstwy matrycy polimerowej, co doprowadziło do odsłonięcia powierzchni włókien drewna. Pod wpływem promieniowania UV warstwa powierzchniowa pomiędzy matrycą polimerową a włóknami drewna stała się bardziej krucha.

Badania wytrzymałościowe w stanie wyjściowym wykazały, że rozpatrywany materiał cechowała **wytrzymałość na zginanie** na poziomie 45 MPa w przypadku kompozytów zbrojonych łuskami ryżu oraz 43 MPa kompozytów zbrojonych łuskami owsa (rysunek 1).



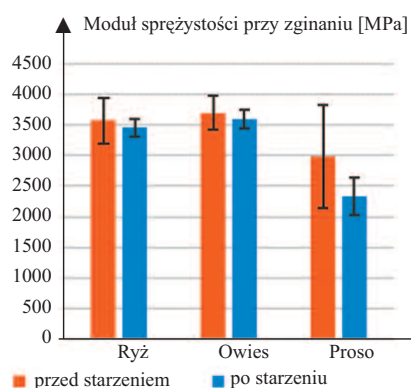
Rys. 1. Porównanie wytrzymałości na zginanie kompozytów NFPC przed starzeniem oraz po starzeniu

Fig. 1. Comparison of tensile properties of NFPC composites before and after ageing

Wprowadzanie do tej samej osnowy polimerowej pulweryzowanych łusek prosa prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości na zginanie do wartości 31 MPa w przypadku prosa w stanie wyjściowym. Wynik ten może świadczyć o braku właściwej dyspersji włókien prosa w osnowie polimerowej [13]. Proces starzenia profili kompozytowych spowodował nieznaczne zwiększenie wytrzymałości na zginanie kompozytów zbrojonych łuskami ryżu do 49 MPa, a kompozytów zbrojonych łuskami owsa do 46 MPa. Zmiany te są jednak tak nieznaczne, że mieszczą się w granicach błędów. Brak zmiany wytrzymałości na zginanie kompozytów zbrojonych pulweryzowanymi łuskami ryżu oraz owsa

po procesie starzenia, pomimo zmian mikrostruktury na powierzchni świadczą, iż proces starzenia był prowadzony zbyt krótko, aby zaszły zmiany w całej objętości kompozytu. W przypadku profili zbrojonych łuskami prosa widoczny jest po procesie starzenia nieznaczny spadek wytrzymałości na zginanie do wartości 27 MPa. Biorąc pod uwagę zmniejszenie wytrzymałości kompozytu w stanie wyjściowym w porównaniu z pozostałymi kompozytami oraz nieznaczny spadek wytrzymałości po procesie starzenia, można wnioskować o niedostatecznej adhezji na granicy faz, co prowadzi w konsekwencji do obniżenia parametrów mechanicznych. Dodatkowo hydrofilowy charakter włókien sprawia, że w środowisku wodnym ulegają one spęcznieniu, co powoduje powstawanie pęknięć w hydrofobowej matrycy polimerowej [5, 8].

Drugą z rozpatrywanych właściwości mechanicznych jest **moduł sprężystości** przy zginaniu. Obrazuje on sztywność materiału, która jest kluczowa w przypadku wyrobów instalowanych z zastosowaniem punktowego podparcia, np. na ruszcie, jak w przypadku profili tarasowych i elewacyjnych [14]. Wartość modułu sprężystości decyduje bowiem o podatności profili na odkształcanie pod wpływem obciążeń eksploatacyjnych. Badane rozwiązania uzyskiwały w stanie wyjściowym moduł sprężystości przy zginaniu na poziomie 3570 MPa w przypadku kompozytów zbrojonych łuskami ryżu (rysunek 2), 3700 MPa profili zbrojonych łuskami



Rys. 2. Porównanie modułu sprężystości kompozytów NFPC przed starzeniem oraz po starzeniu

Fig. 2. Comparison of elastic modulus properties of NFPc composites before and after ageing

owsa oraz nieznaczny spadek wartości po starzeniu (ok. 3%) obu kompozytów. Znaczny spadek modułu sprężystości (do wartości 2990 MPa) w porównaniu z pozostałymi profilami odnotowano w przypadku profili zbrojonych łuskami prosa w stanie wyjściowym (rysunek 2). Dodatkowo proces starzenia doprowadził do zmniejszenia modułu sprężystości o 22% w porównaniu z materiałem niestarzonym, co świadczy o znacznym pogorszeniu właściwości użytkowych.

Wnioski

Analiza zebranych danych eksperymentalnych wskazuje, że poddanie profili budowlanych, otrzymanych z kompozytu PVC z wypełnieniem z pulweryzowanych łusek ryżu, owsa oraz prosa, ekspozycji na działanie światła przemiennie z nawilżaniem prowadzi, zgodnie z przewidywaniami, do degradacji ich powierzchni użytkowej. W przeprowadzonej analizie mikrostruktury uwiarygodniły się przetopienia wierzchniej warstwy matrycy polimerowej i odsłonięte zostały powierzchnie cząstek wypełniacza. Stopień zmian można uznać za istotnie pogarszający walory estetyczno-dekoracyjne profili. Brak zmiany wytrzymałości na zginanie po procesie starzenia kompozytów zbrojonych pulweryzowanymi łuskami ryżu oraz owsa, pomimo zmiany mikrostruktury na powierzchni, świadczy, że proces starzenia był prowadzony zbyt krótko, aby zaszły zmiany w całej objętości kompozytu. Wprowadzanie do osnowy PVC pulweryzowanych łusek prosa prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości na zginanie profili w stanie wyjściowym o 30% w porównaniu z profilami wzmacnianymi łuskami ryżu oraz owsa. Dodatkowo proces starzenia profili z dodatkiem łusek prosa doprowadził do zmniejszenia modułu sprężystości o 22% w porównaniu z materiałem niestarzonym, co świadczy o znacznym pogorszeniu ich właściwości użytkowych. Przeprowadzone badania wykazały **najlepsze właściwości użytkowe profili z dodatkiem łusek owsa w stanie wyjściowym oraz po starzeniu**, których właściwości były porównywalne do komercyjnych profili zbrojonych łuskami ryżowymi.

Literatura

- [1] Gurunathan T, Mohanty S, Nayak SK. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.* 2015; 77: 1 – 25.
- [2] Wąsik A, Kur M, Wolski M. Wpływ starzenia atmosferycznego na niektóre właściwości folii z kompozytu polipropylen/mączka drzewna 50/50. *Inż. Ap. Chem.* 2014; 53, 2: 122 – 124.
- [3] Czarnecki L, Van Gemert D. Scientific basis and rules of thumb in civil engineering: conflict or harmony? *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.* 2016; 64: 665 – 673.
- [4] Miller S, Srubar III, W, Billington S, Lepech M. Integrating durability-based service-life predictions with environmental impact assessments of natural fiber-reinforced composite materials. *Resources, Conservation and Recycling.* 2008; 99: 72 – 83.
- [5] Sobków D, Barton J, Czaja K, Sudoł M, Mażoń B. Badania odporności materiałów na działanie czynników środowiska naturalnego. *Chemicz.* 2014; 68, 4: 347 – 354.
- [6] Sobków D, Czaja K. Wpływ warunków przyspieszonego starzenia na proces degradacji poliolen. *Polimery.* 2003; 9: 627 – 632.
- [7] Stark NM. Effect of weathering cycle and manufacturing method on performance of wood flour and high-density polyethylene composite. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006; 100: 3131 – 3140.
- [8] Sudoł E, Kozikowska E, Szewczak E. Artificial weathering resistance test method for building performance assessment of profiles made of natural fibre-reinforced polymer composites. *Materials.* 2022; 15: 296.
- [9] ISO 16474-3:2013 Paints and varnishes. Methods of exposure to laboratory light sources. Part 3: Fluorescent UV lamps. International Organization for Standardization ISO: Geneva, Switzerland, 2013.
- [10] EN 927-6:2018 Paints and varnishes. Coating materials and coating systems for exterior wood. Part 6: Exposure of wood coatings to artificial weathering using fluorescent UV lamps and water. European Committee for Standardization (CEN): Brussels, Belgium, 2018.
- [11] ISO 178:2019 Plastics. Determination of flexural properties. International Organization for Standardization ISO: Geneva, Switzerland, 2019.
- [12] Kajaks J, Kalnins K, Matvejs J. Accelerated Aging of WPCs Based on Polypropylene and Plywood Production Residues, *De Gruyter.* 2019; 9: 115 – 128.
- [13] Sudoł E, Kozikowska E, Choiniska E. The Utility of Recycled Rice Husk-Reinforced PVC Composite Profiles for Façade Cladding. *Materials.* 2022; 15: 3418.
- [14] Väisänen T, Das O, Tomppo L. A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites. *J. Clean. Prod.* 2017; 149: 582 – 596.

Przyjęto do druku: 10.08.2022 r.