

Projekt pt.: „*Opracowanie receptur materiałów chemii budowlanej z wykorzystaniem włókien technicznych oraz technologii produkcji tych włókien*”, Umowa nr RPMA.01.02.00-14-5610/16-02



INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

im. prof. Ignacego Mościckiego

Sprawozdanie z przebiegu badań.

w ramach realizacji projektu Nr RPMA.01.02.00-14-5610/16, pt. „*Opracowanie receptury materiałów chemii budowlanej z wykorzystaniem celulozowych włókien technicznych oraz technologii produkcji tych włókien*”,

zadanie Instytutu Chemii Przemysłowej pt.: „*Badania właściwości fizycznych i chemicznych włókien celulozowych*”

3.07.2017 – 30.04.2018.

Referent tematu: dr inż. Piotr Jankowski

Kierownik Zakładu Technologii i Przetwórstwa Polimerów:
dr hab. Izabella Legocka prof. IChP

autorzy sprawozdania: dr inż. Piotr Jankowski,
dr inż. Dorota Kijowska.

Warszawa, maj 2018

Spis treści.

1.	Planowany zakres badań.....	3
1.1	Badania właściwości fizycznych włókien celulozowych.....	3
1.2	Badania chemiczne włókien.....	4
1.3	Analiza wyników badań.....	4
2	Materiały użyte do badań.....	4
3	Zespół realizujący prace.....	5
4	Wykonane prace.....	5
4.1	Rozdział na frakcje próbek celulozy.....	5
4.2	Badania struktury włókien przeprowadzone za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego – SEM wraz z analizą EDS.....	6
4.3	Badania struktury włókien przeprowadzone za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego – TEM.....	20
4.4	Oznaczanie wartości pH dla dostarczonych próbek celulozy.....	22
4.5	Oznaczanie barwy włókien dla wytypowanych próbek celulozy.....	24
4.6	Badania hydrofilowości i hydrofobowości dla wytypowanych próbek celulozy.....	25
4.7	Badania średnich rozmiarów włókien metodą analizy rozkładu długości włókien.....	33
4.8	Oznaczenia zawartości czystej celulozy w wytypowanych próbkach.....	37
4.9	Badania gęstości nasypowej wytypowanych próbek.....	38
4.10	Badania wytrzymałościowe wytypowanych próbek.....	41
4.11	Badania palności wytypowanych próbek.....	45
4.12	Badania średnich ciężarów cząsteczkowych próbek celulozy metodą chromatografii żelowej - GPC. 48	
4.13	Badania FTIR próbek celulozy.....	50
4.14	Oznaczenie lepkości granicznej i oznaczenie średniego stopnia polimeryzacji dla próbek celulozy.....	51
5	Standaryzacja włókien celulozy.....	53
6	Podsumowanie.....	54

Podstawą wykonania prac przez Instytut Chemii Przemysłowej jest Umowa Konsorcjum z dnia 2.06.2016 r z późniejszymi zmianami, podpisana pomiędzy następującymi podmiotami:

Eugeniusz Hentosz PROAGRO, numer REGON 012142334, NIP 1250187247, z siedzibą przy ul. Szkolnej 64, Zagoścień, 05-200 Wołomin

a

Instytutem Chemii Przemysłowej, im. prof. I. Mościckiego w Warszawie z siedzibą 01-793 Warszawa, ul. Rydygiera 8, wpisanym do rejestru przedsiębiorców prowadzonego przez Sąd Rejonowy dla m.st. Warszawy w Warszawie, XII Wydział Gospodarczy Krajowego Rejestru Sądowego nr KRS 0000056011, REGON 000045161, NIP 525-00-79-39, zwanym dalej Partnerem,

Badania zostały wykonane zgodnie z harmonogramem i późniejszymi ustaleniami. Prace rozpoczęto 3.07.2017 roku a zakończono 30.04.2018. Niniejsze sprawozdanie dotyczy całości prac.

1. Planowany zakres badań

Zgodnie z wnioskiem na konkurs zaplanowano następujący zakres prac do realizacji:

1.1 Badania właściwości fizycznych włókien celulozowych.

Prace obejmowały badania średniej długości oraz grubości włókien. W ramach ich realizacji dokonano podziału na frakcje. Określona została zawartość poszczególnych frakcji w mieszaninie włókien. Badania zostały wykonane z użyciem analizy przesiewowej – zastosowano sita o różnych średnicach oczek.

Zostały przeprowadzone również badania mechaniczne włókien celulozowych w postaci kompozycji ze spoiwami mineralnymi - gipsem i betonem. Zostało to ustalone ze zleceniodawcą prac. Określona została gęstość nasypowa włókien – zgodnie z normą PN-EN 1097-3:2000. Ponadto dokonana została ocena koloru włókien celulozy – biorąc pod uwagę różne pochodzenie materiału celulozowego.

1.2 *Badania chemiczne włókien.*

Wykonano analizy chemiczne określające zawartość czystej celulozy w mieszaninie poddawanej recyklingowi. Oznaczono współczynniki pH poszczególnych próbek włókien celulozy pochodzących z różnych źródeł pozyskiwania masy celulozowej. Określono również powinowactwo do wody badanego materiału celulozowego. Wykonano badania średnich ciężarów cząsteczkowych (jedynie część próbek - problemy z rozpuszczalnością w eluencie) metodą chromatografii żelowej – GPC.

Ponadto przeprowadzono badania struktury włókien za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego – SEM wraz z analizą EDS (aparat JSM-6490LV firmy JEOL z wbudowanym analizatorem EDS i lampą rentgenowską). Analiza EDS pozwala zidentyfikować zarówno jakościowo jak i ilościowo pierwiastki chemiczne wchodzące w skład badanego materiału. Dodatkowo, do badań struktury został użyty transmisyjny mikroskop elektronowy – TEM (aparat Tesla BS500).

Wykonane zostały również badania palności różnego typu próbek włókien celulozy – z różnych źródeł; po ustaleniach ze zleceniodawcą zdecydowano się na wykonanie badań wskaźnika tlenowego włókien w kompozycjach z gipsem i betonem. Oznaczono wskaźnik tlenowy – OI – oxygen index, zgodnie z normą ISO 4589-2.

1.3 *Analiza wyników badań*

Wyniki analiz próbek celulozy zleceniodawcy – ProAgro - zostały porównane z wynikami analiz próbek włókien celulozy produkowanych przez innych wytwórców. Porównanie zostało przeprowadzone pod kątem określenia przydatności ocenianego materiału celulozowego do praktycznych zastosowań jako wypełnienia w przemyśle budowlanym. Zaproponowano sposób standaryzacji włókien.

Sprawozdanie zawiera: zestawienie wyników badań właściwości fizycznych i chemicznych materiału celulozowego, analizę porównawczą wyników, wytypowanie materiału o najlepszych właściwościach.

2 *Materiały użyte do badań.*

Do badań dostarczono następujące próbki: **Tech MC 400, Tech MC 400B, Tech MC 800, Tech MC 800B** (włókna ProAgro), **B400, ZZC 500, BC 1000, ZZC 700** (włókna innych producentów). Ponadto w lutym 2018 dostarczono kolejne trzy próbki otrzymane w wyniku rozfrakcjonowania przez Lidera Konsorcjum: **Tech MC 800/400 (podsito), Tech MC 800B (nadsito), Tech MC 800 (nadsito), Tech MC 400B/800B (podsito), TechMC**

400B (nadsito), TechMC 400 (nadsito) (włókna ProAgro) oraz w marcu 2018 **Tech MC 100 i PA 100** (włókna ProAgro).

3 Zespół realizujący prace.

dr hab. Legocka Izabella prof. IChP
 dr inż. Piotr Jankowski.
 dr inż Dorota Kijowska
 st. tech. Ewa Górecka
 dr inż. Aneta Łukomska
 st. tech. Jagoda Stanecka
 st. tech. Barbara Szczepankowska
 st. tech. Anna Modzelewska
 st. tech. Alicja Kowiecznikow.

4 Wykonane prace.

4.1 Rozdział na frakcje próbek celulozy.

Przeprowadzono rozdział na frakcje próbek celulozy otrzymywanych przez firmę ProAgro: TechMC 800, Tech MC 400, Tech MC 400 B, Tech MC 800 B. Analiza została przeprowadzona na wytrząsarce laboratoryjnej (na sucho) z użyciem następujących rozmiarów sit: 1,0 mm, 0,8 mm, 0,63 mm, 0,50 mm, 0,315 mm, 0,25 mm, przesiew (pozostałość). Rozfrakcjonowane włókna celulozy zostały poddane dalszym badaniom.

Wyniki rozdziału zestawiono w poniższej tabelce (Tabela 4.1.1):

Tab.4.1.1. Wyniki frakcjonowania włókien celulozy.

Rozmiar sita [mm]	Nazwa próbki							
	TechMC 800		Tech MC 400		Tech MC 400 B		Tech MC 800 B	
	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
1	32	10,5	5	1,0	4	0,7	1	0,2
0,8	2	0,7	14	2,7	10	1,8	37	7,0
0,63	13	4,3	10	1,9	260	47,4	17	3,2
0,5	21	6,9	2	0,4	30	5,5	6	1,1
0,315	79	25,9	12	2,3	14	2,6	18	3,4
0,25	68	22,3	55	10,7	34	6,2	47	8,9
przesiew	90	29,5	416	80,9	197	35,9	404	76,2
Razem	305	100,00	514	100,00	549	100,00	530	100,00

4.2 *Badania struktury włókien przeprowadzone za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego – SEM wraz z analizą EDS*

Badania wykonano na aparacie JSM-6490LV firmy JEOL z wbudowanym analizatorem EDS i lampą rentgenowską.

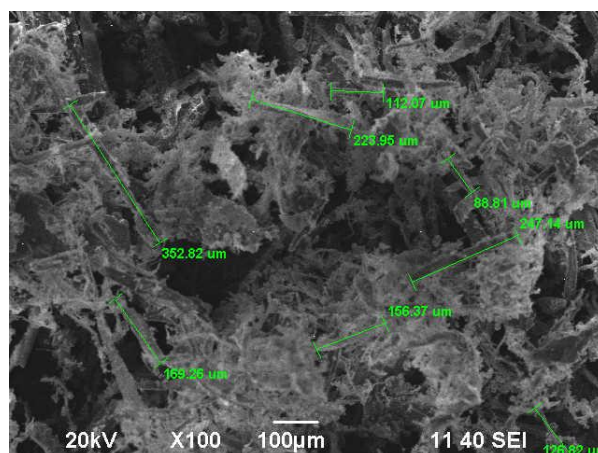
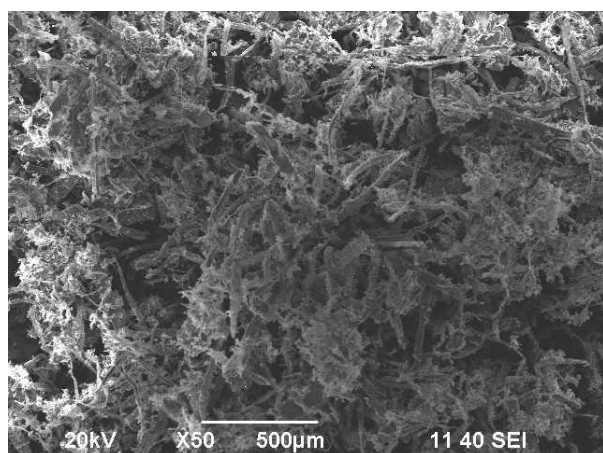
Wykonano analizy zdjęć oceniając:

- długość i szerokość włókien,
- morfologię próbki – homogeniczność próbek,
- skład chemiczny wierzchniej warstwy włókien metodą EDS (Analiza EDS pozwala zidentyfikować zarówno jakościowo jak i ilościowo pierwiastki chemiczne wchodzące w skład badanego materiału)

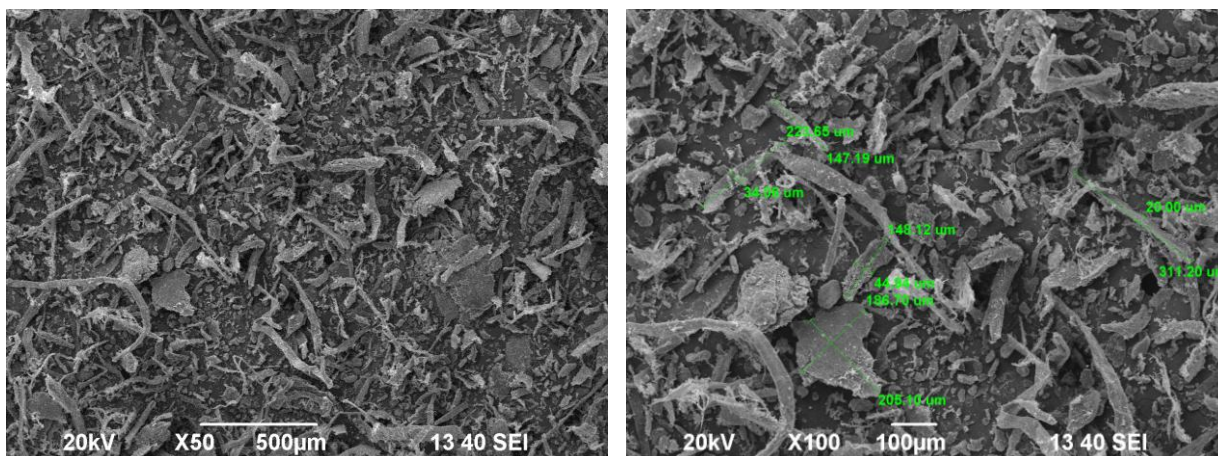
Wytypowane frakcje (uzyskane w większych ilości) w wyniku analizy przesiewowej (p.4.1) poddano analizie SEM oraz EDS (Tabela 4.2.1). Wyniki zaprezentowano na poniższych zdjęciach.

Tab. 4.2.1. *Próbki celulozy wytypowane do analizy SEM i EDS.*

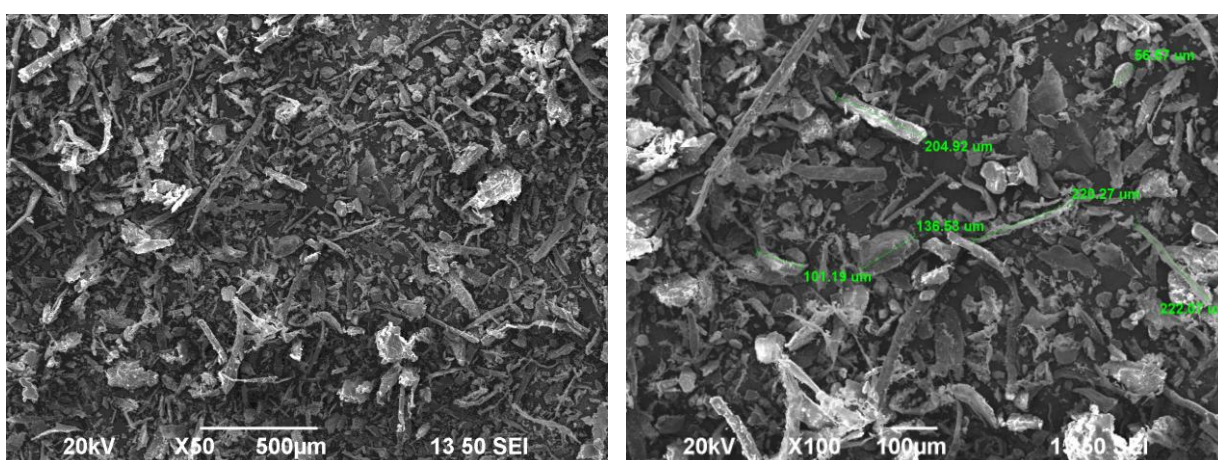
Rozmiar sita [mm]	Nazwa próbki							
	TechMC 800		Tech MC 400		Tech MC 400 B		Tech MC 800 B	
	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
0,63	--	--	--	--	260	47,4	--	--
0,315	79	25,9	--	--	--	--	--	--
0,25	68	22,3	55	10,7	--	--	47	8,9
przesiew	90	29,5	416	80,9	197	35,9	404	76,2



Zdj. 4.2.1. *Tech MC 400 sito 0,25*

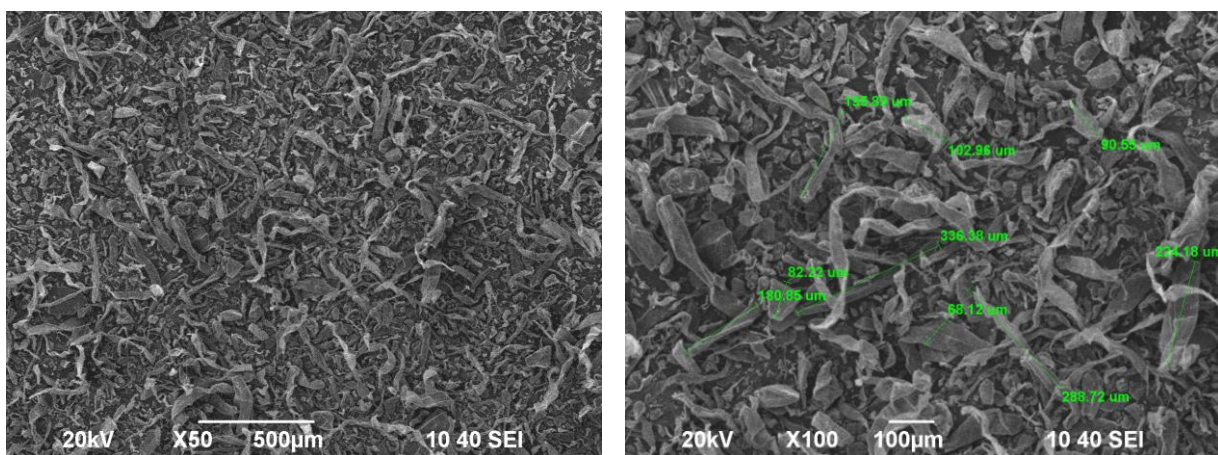


Zdj. 4.2.2. Zdjęcia SEM próbki włókien Tech MC400 przed rozdziałem.

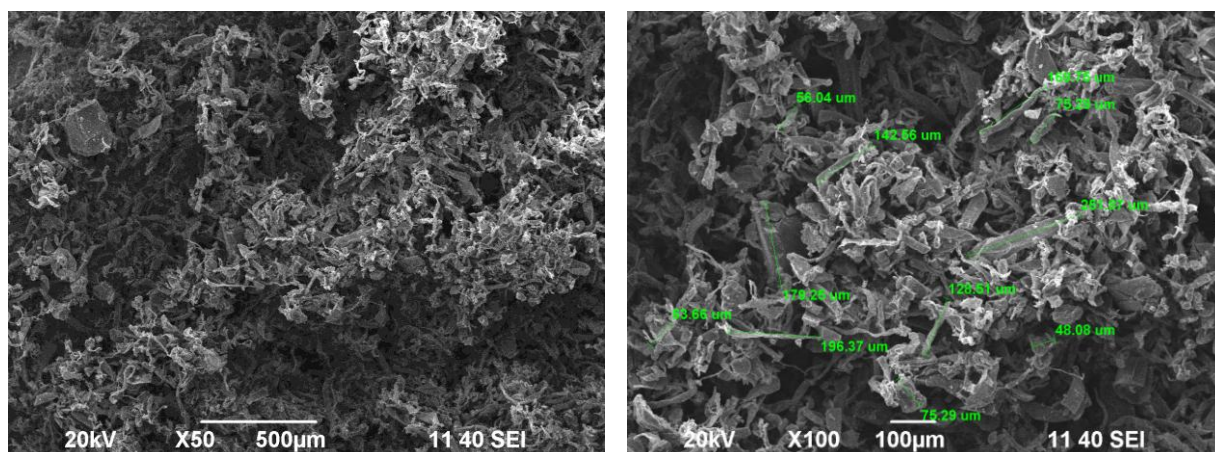


Zdj. 4.2.3. Tech MC 400 przesiew.

W przypadku próbki TechMC 400 najwięcej frakcji uzyskano po przesianiu przez sito 0,25mm. Jak wynika z powyżej przedstawionych zdjęć uzyskana frakcja charakteryzuje się większą jednorodnością niż w przypadku próbki nierozdzielonej (por. zdj. 4.2.1 z 4.2.2). Długość włókien mieści się w zakresie 90 – 350 µm. Struktury płatkowe obecne są w przesiewie (zdj. 4.2.3).



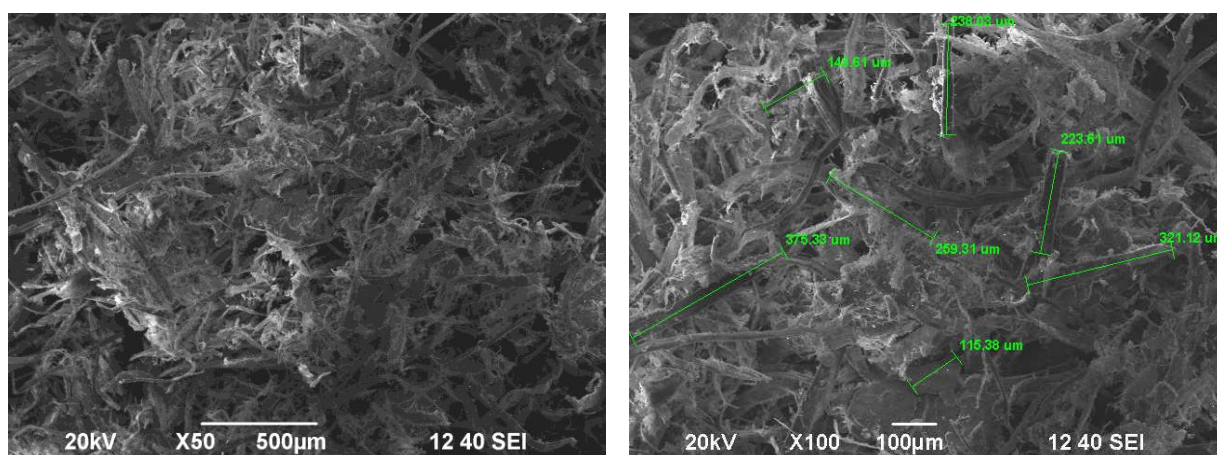
Zdj. 4.2.4. Tech MC 400B sito 0,63



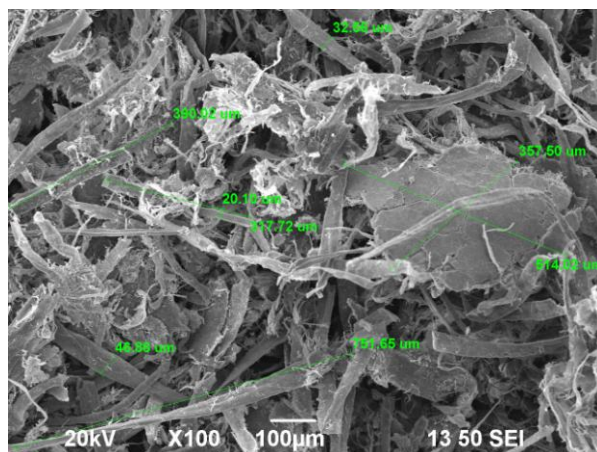
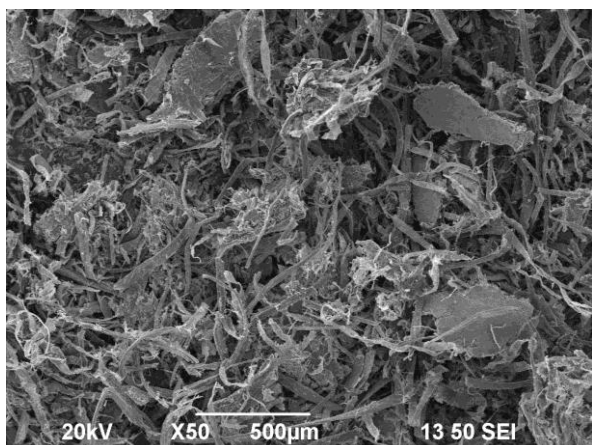
Zdj. 4.2.5. Tech MC 400B przesiew

Z kolei w przypadku próbki TechMC 400B (Zdj. 4.2.4. 4.2.5.) najwięcej uzyskano frakcji po przesianiu przez sito 0,63mm. Charakteryzuje się ona jednorodnością włókien, a ich rozmiary mieszczą się w zakresie 90 – 180 µm. Również i w tym przypadku struktury płatkowe obecne są w przesiewie.

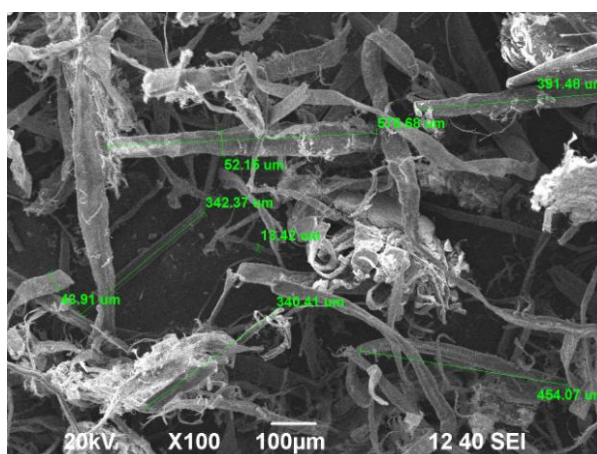
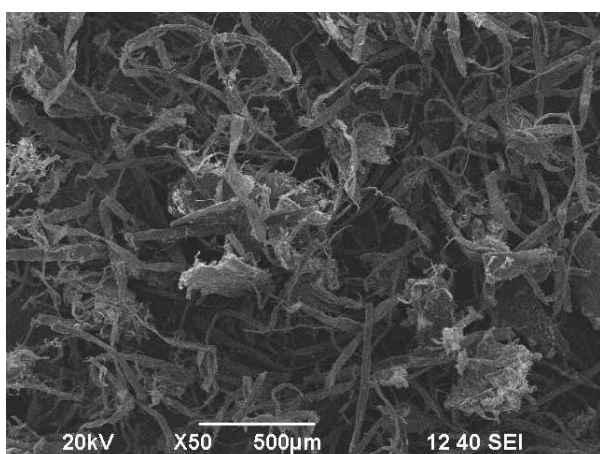
Największą poprawę homogeniczności rozmiaru włókien po rozdziale na sitach obserwuje się w przypadku próbki Tech MC 800. W przypadku frakcji uzyskanej z sita 0,25 nie obserwuje się struktur płatkowych, frakcja jest jednorodna pod względem kształtu włókien (porównaj Zdj. 4.2.6 z 4.2.7) a ich rozmiar mieści się w granicach 115 – 370 µm.



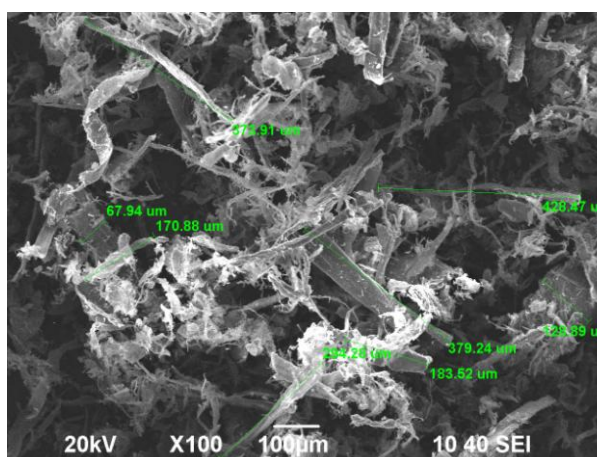
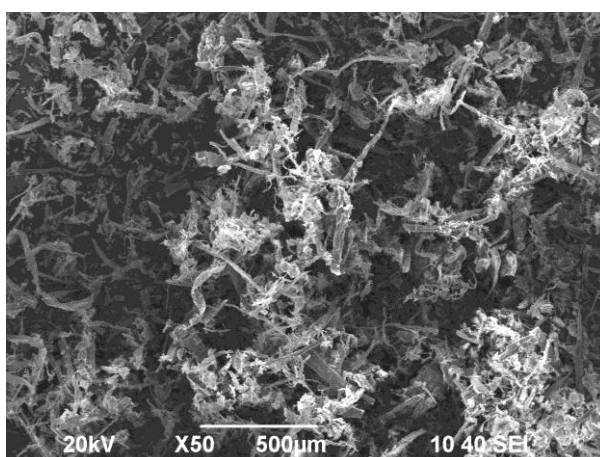
Zdj. 4.2.6. Tech MC 800 sito 0,25



Zdj. 4.2.7. Zdjęcia SEM próbki włókien Tech MC800 przed rozdzieleniem



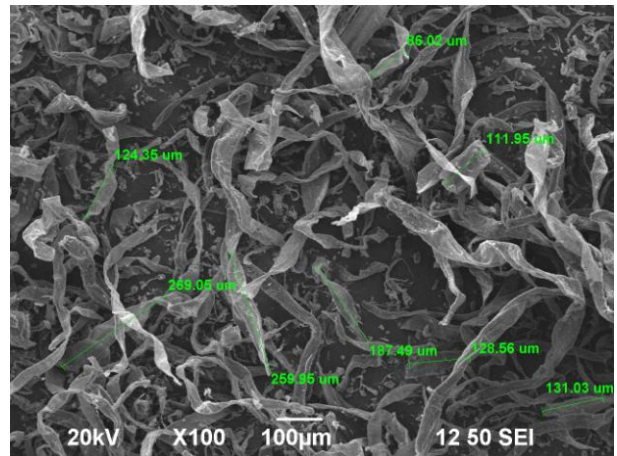
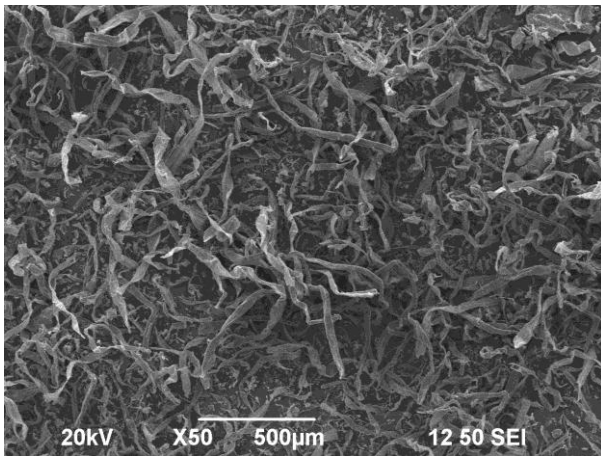
Zdj. 4.2.8. Tech MC 800 sito 0,315



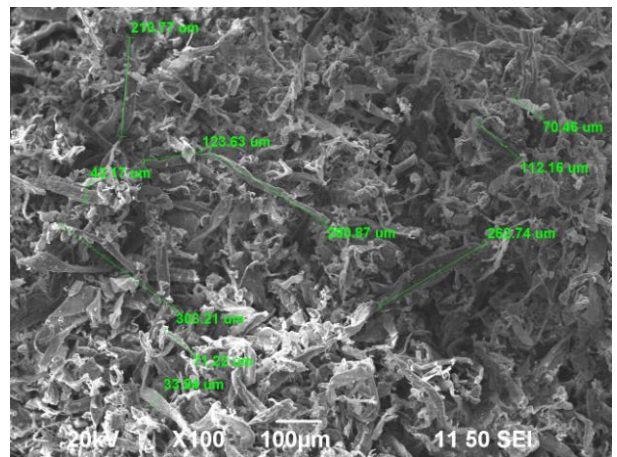
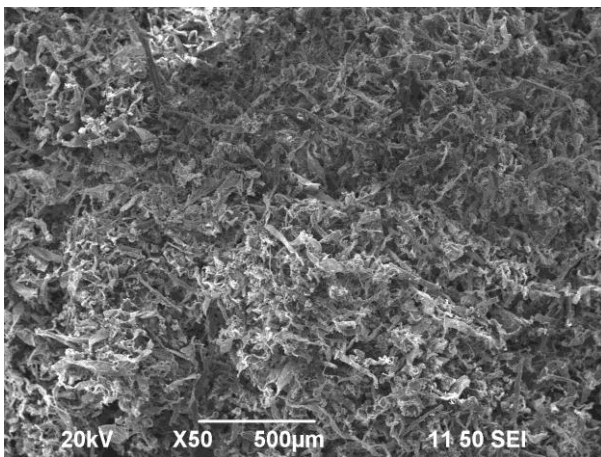
Zdj. 4.2.9. Tech MC 800 przesiew

Frakcja uzyskana po przesianiu przez sito 0,315 oraz przesiew zawierają struktury płatkowe (Zdj. 4.2.8, Zdj. 4.2.9)

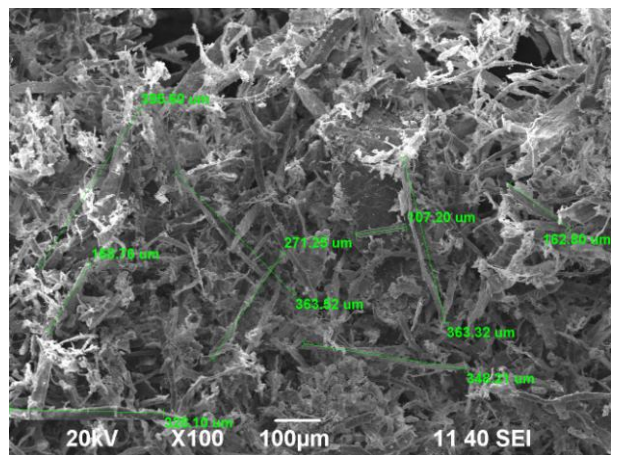
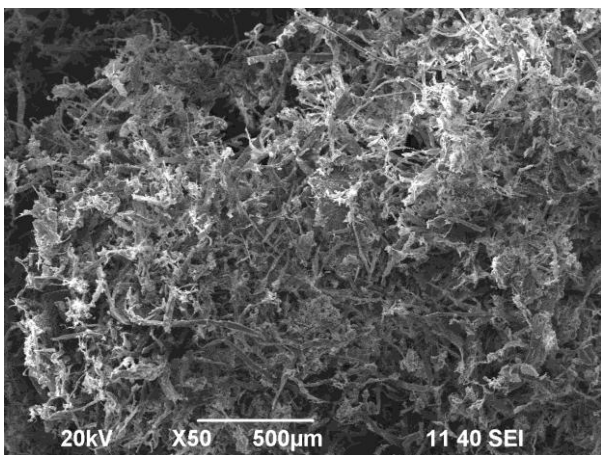
W przypadku próbki Tech MC 800B próbka uzyskana po przesianiu przez sito 0,25 jak i uzyskany przesiew charakteryzują się podobnym kształtem włókien i ich homogenicznością jak próbka dostępna handlowo - ZZC500 (por. zdj.4.2.10, 4.2.11 ze zdj. 4.2.12).



Zdj. 4.2.10. Tech MC 800B sito 0,25

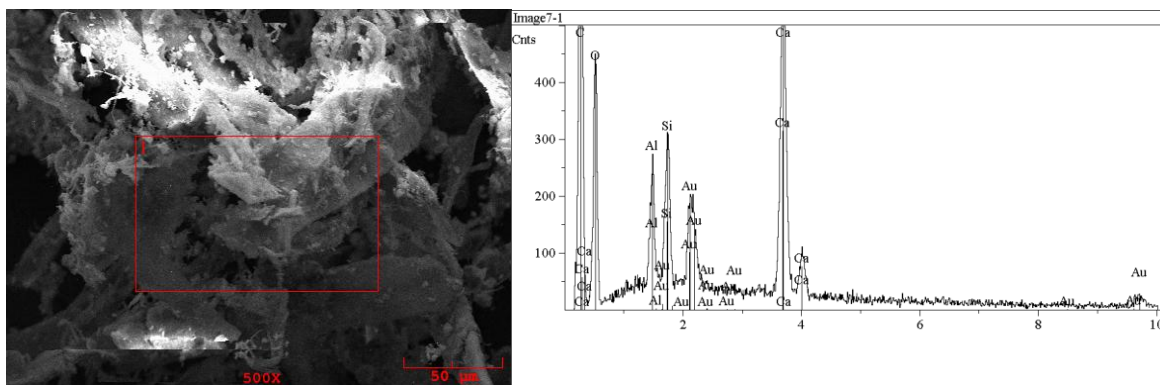
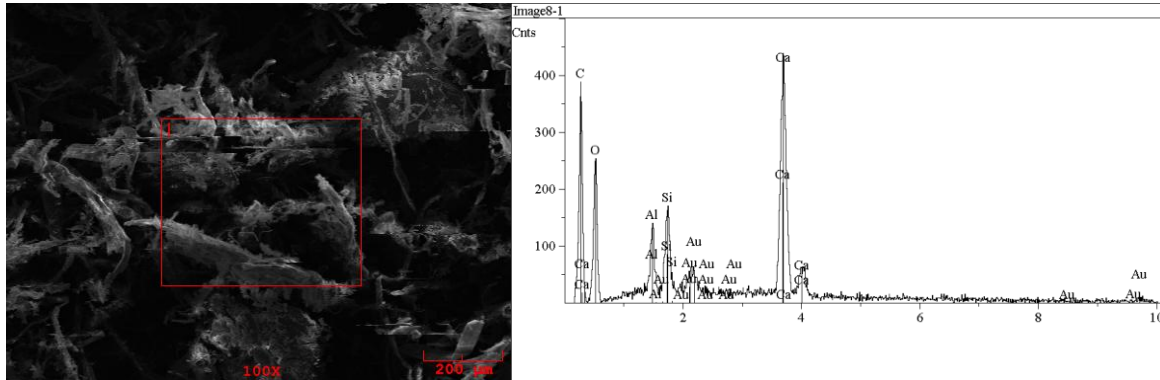


Zdj. 4.2.11. Tech MC 800B przesiew

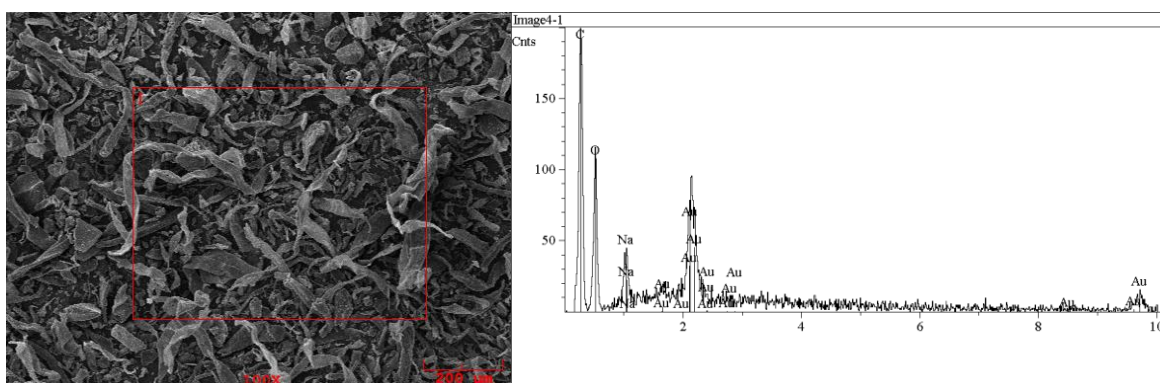


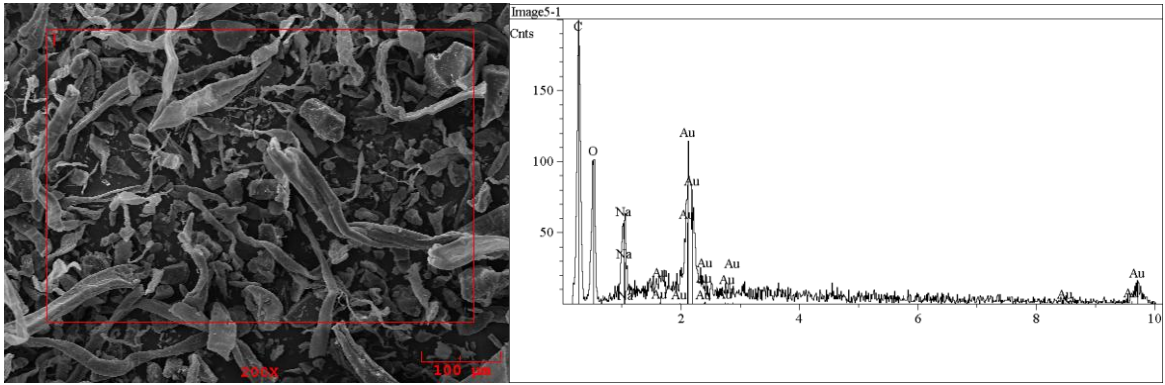
Zdj. 4.2.12. Zdjęcie SEM próbki ZZC500

Analiza EDS frakcji uzyskanych po przesianiu ujawniła, że próbki Tech MC 400 oraz Tech MC 800 zawierają znaczne ilości wapnia, glinu i krzemu jako zanieczyszczeń (zdj. 4.2.13, 4.2.15). Z kolei w próbkach Tech MC 400B oraz Tech MC 800B głównym zanieczyszczeniem jest sód (zdj. 4.2.14, 4.2.16).

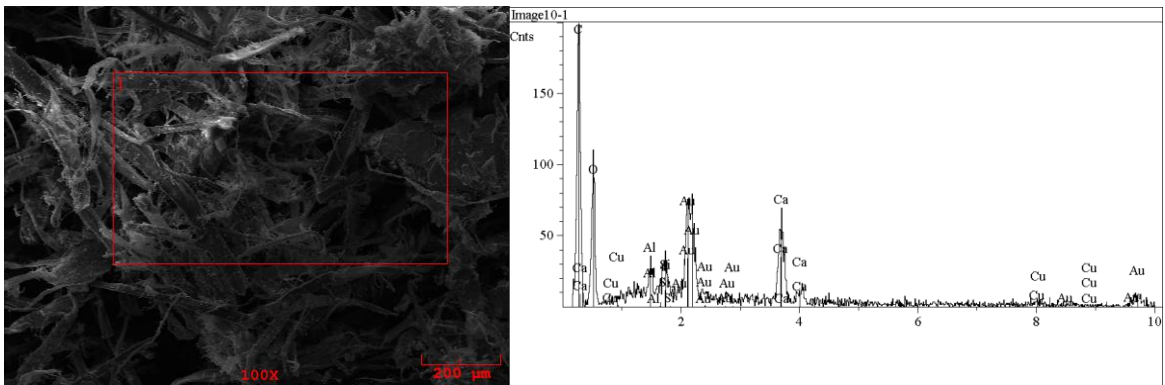
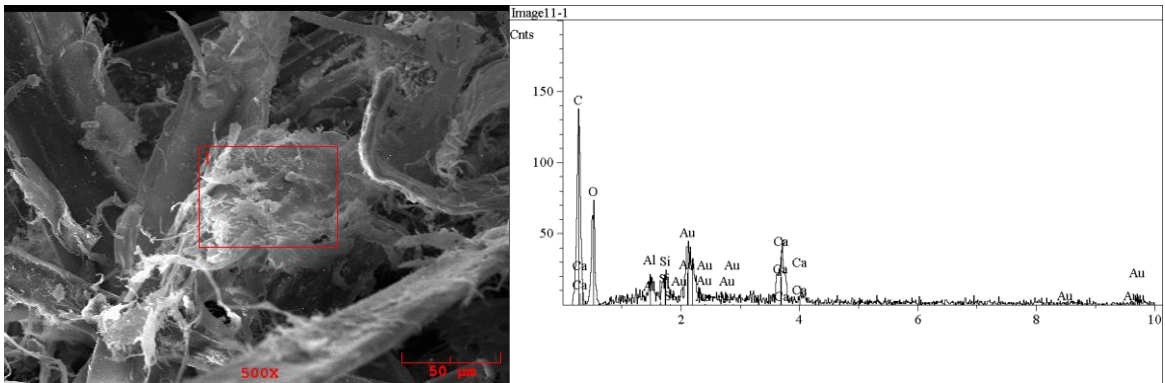


Zdj. 4.2.13. Tech MC400

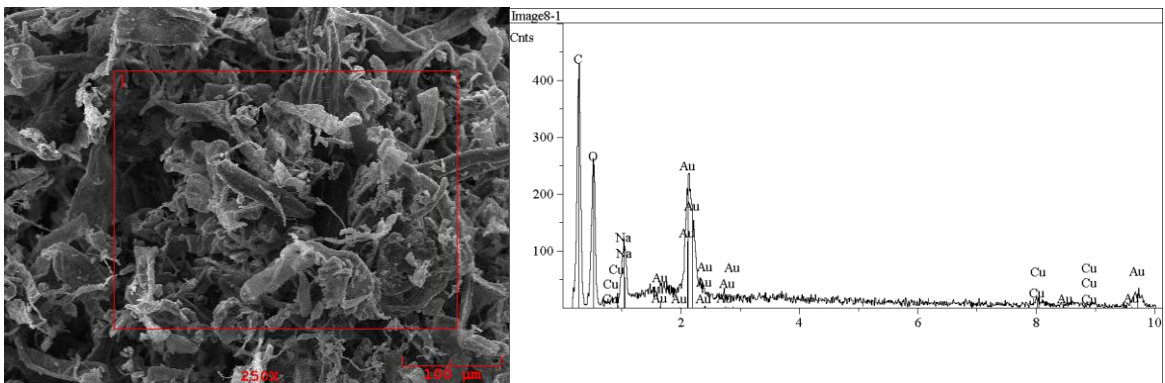


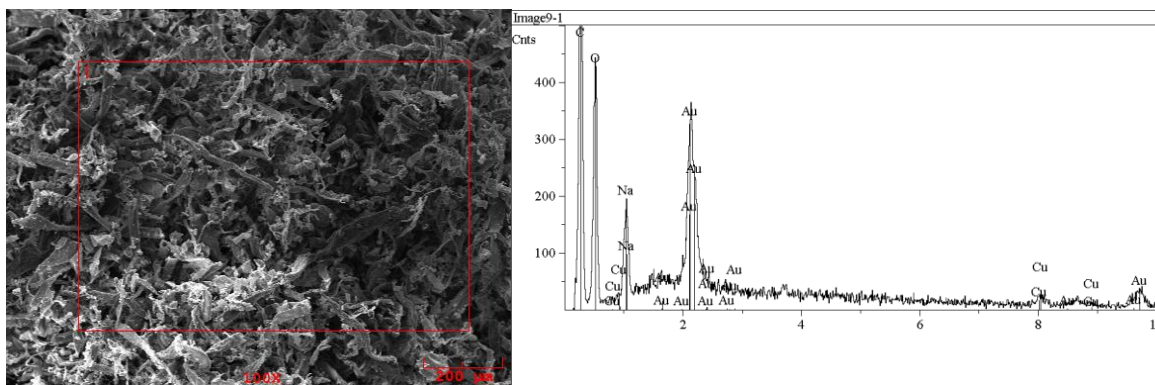


Zdj. 4.2.14. Tech MC400B



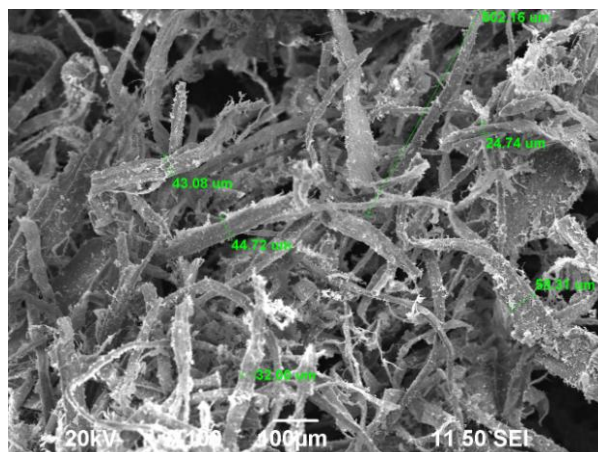
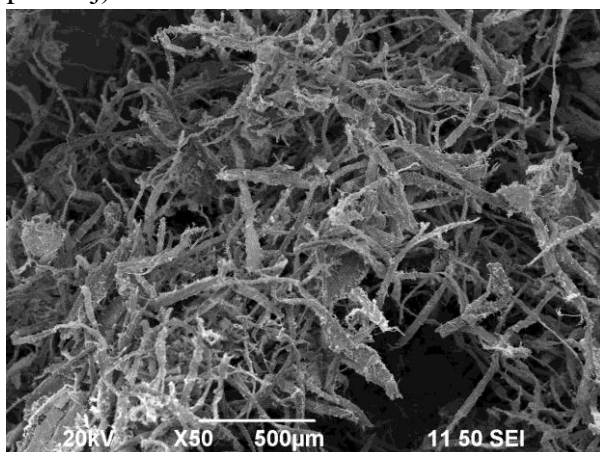
Zdj. 4.2.15 Tech MC 800



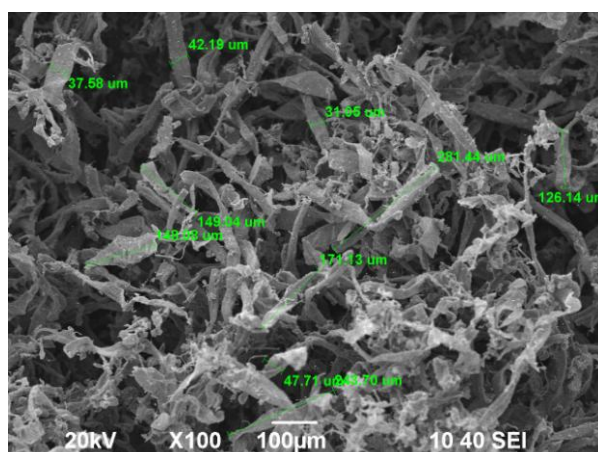
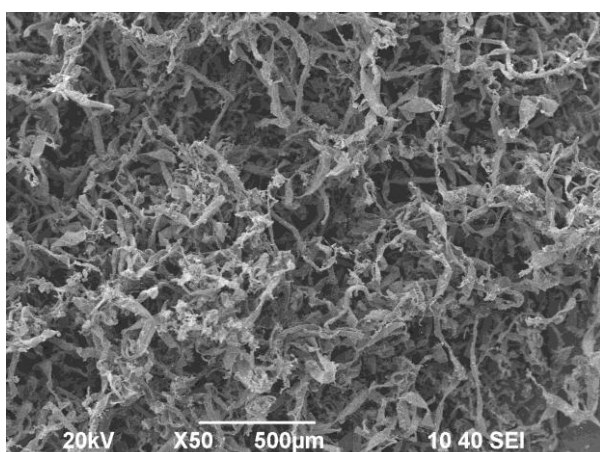


Zdj. 4.2.16 Tech MC 800B

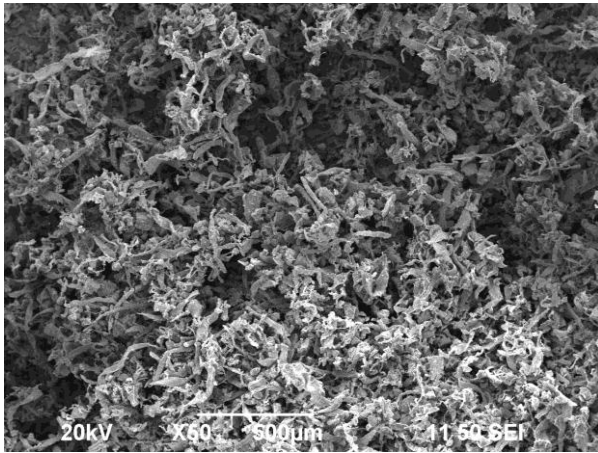
Analizie SEM i EDS poddano również dostarczone przez konsorcjanta próbki uzyskane poprzez przesianie i oznaczone jako TechMC 400 nadsito, TechMC 400B nadsito, TechMC 400B podsito, TechMC 800 nadsito, TechMC 800 podsito, TechMC 800B nadsito (zdjęcia poniżej).



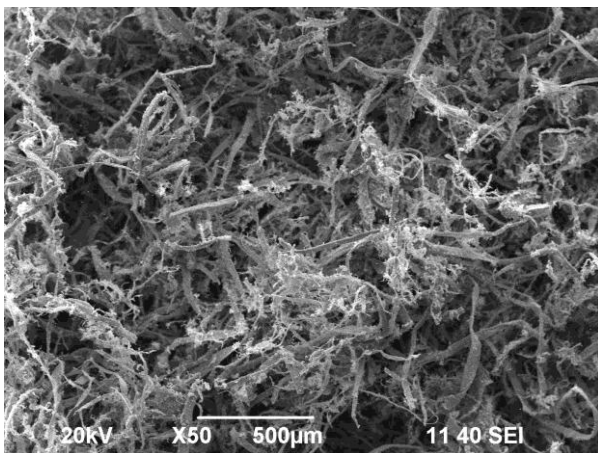
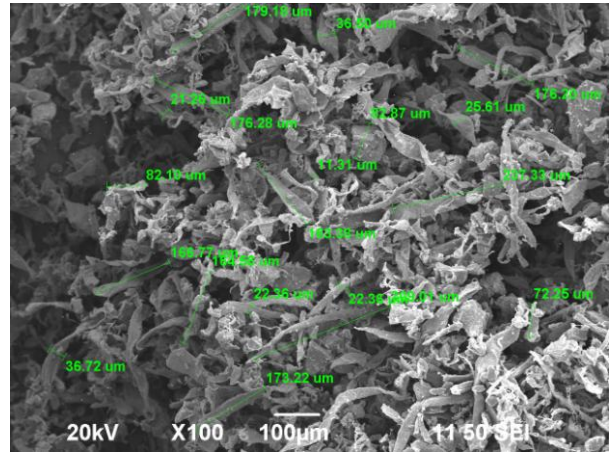
Zdj. 4.2.17. TechMC 400 nadsito



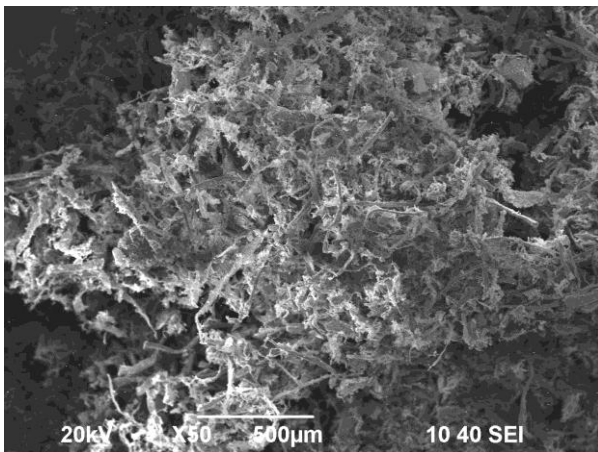
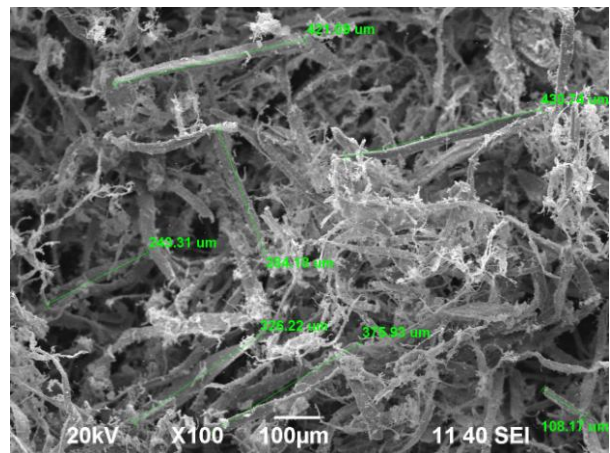
Zdj. 4.2.18. TechMC 400B nadsito



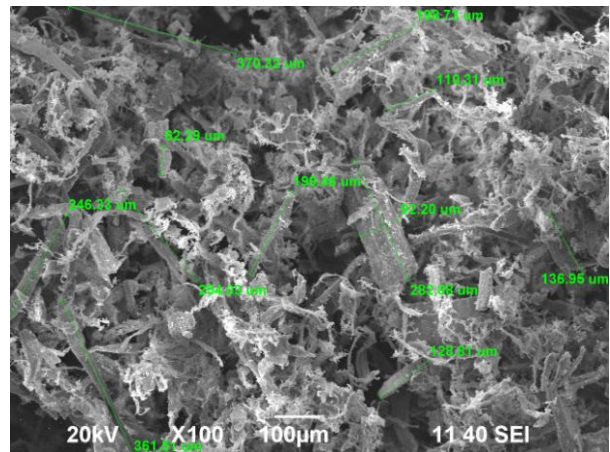
Zdj. 4.2.19. TechMC 400B podsito

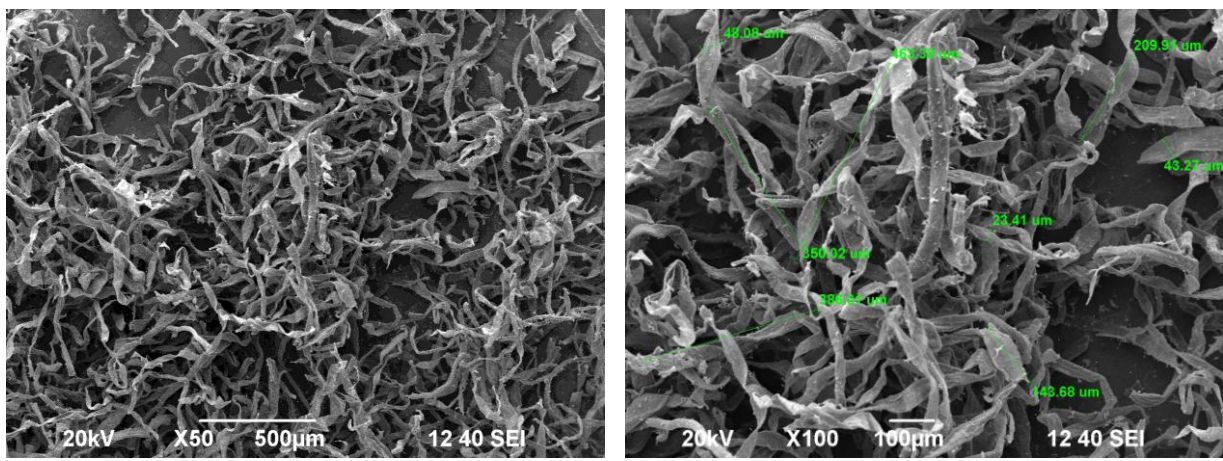


Zdj. 4.2.20. TechMC 800 nadsito



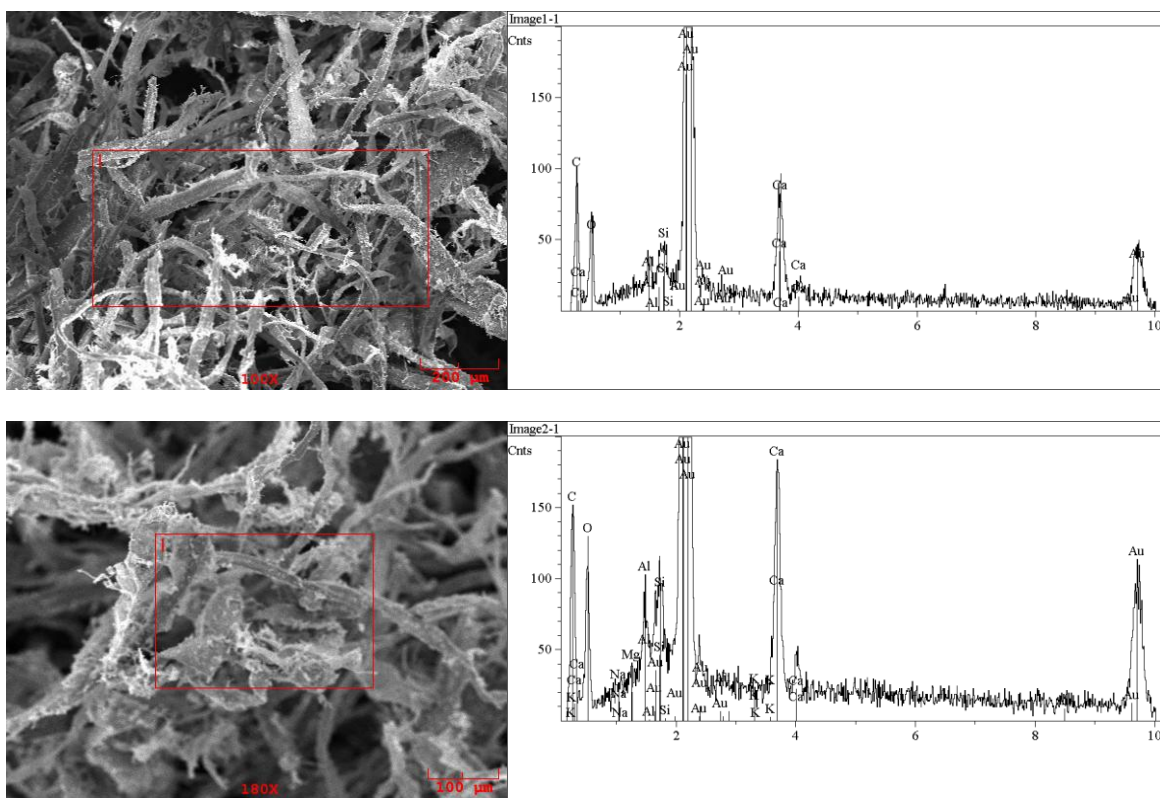
Zdj. 4.2.21. TechMC 800 podsito



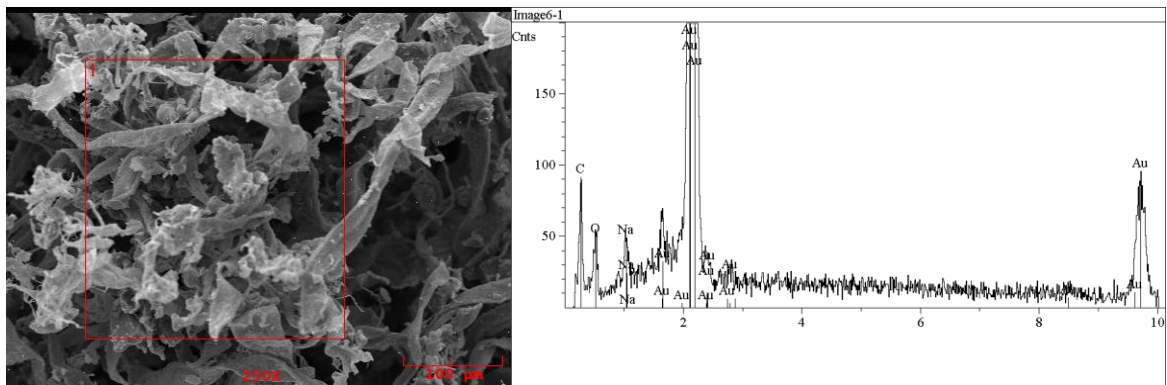
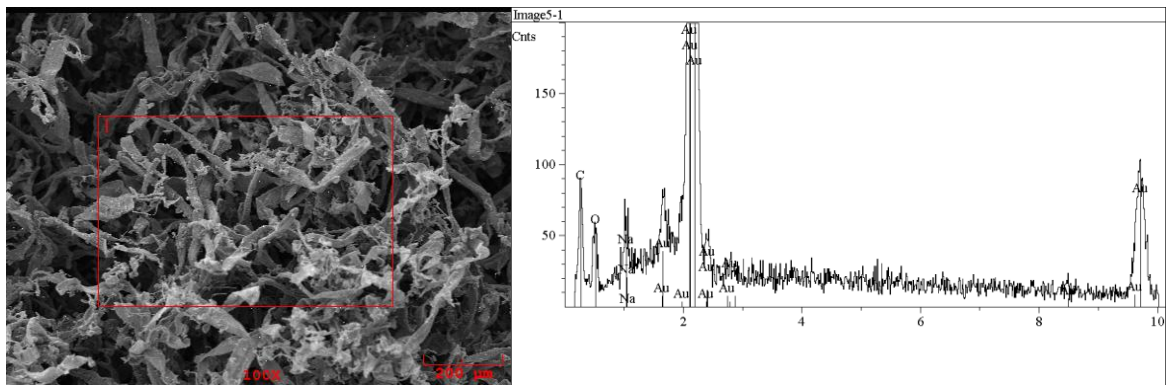


Zdj. 4.2.22. TechMC 800B nadsito

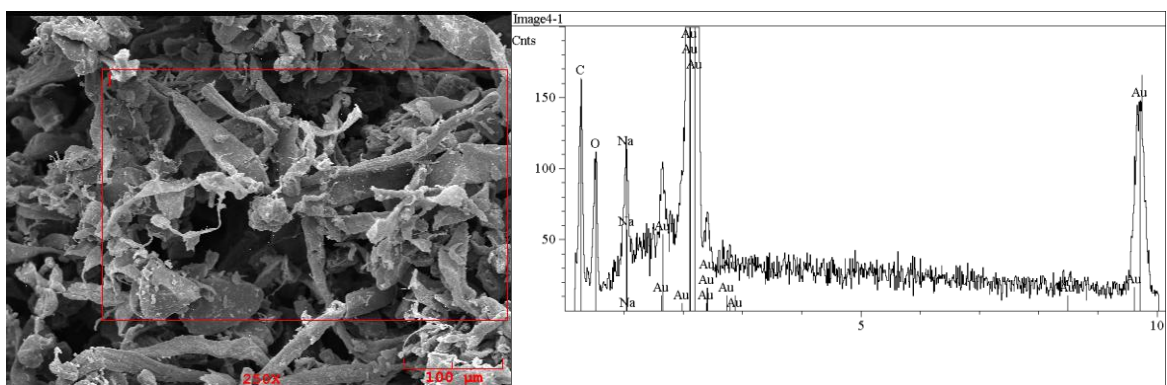
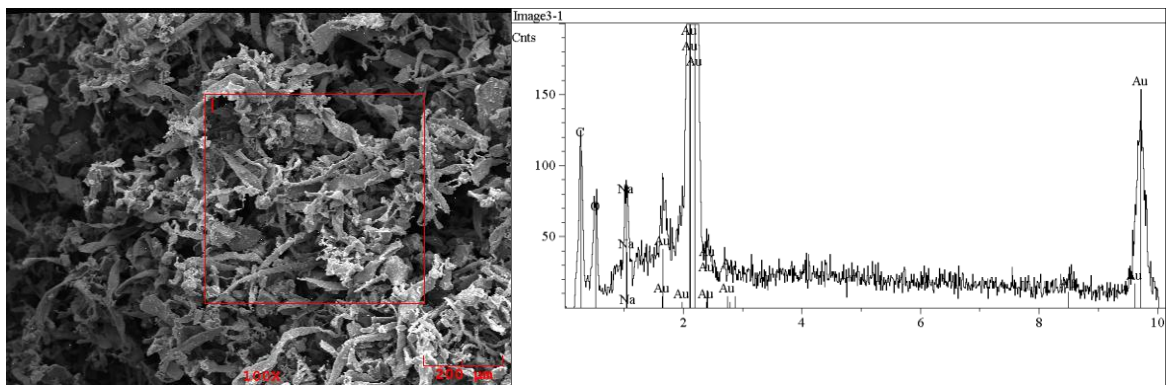
Jak widać na powyższych zdjęciach SEM rozdział na frakcje pod- i nadsito spowodował ujednorodnienie włókien. Ich długość mieści się w granicach 170 – 350 µm a grubość 20 – 60 µm (zdj. 4.2.17 – 4.2.22). Jak wykazała analiza EDS próbki z symbolem B – niezależnie czy jest to frakcja podsito czy nadsito – jako zanieczyszczenie zawierają sód (zdj. 4.2.24, 4.2.25), natomiast w pozostałych głównym zanieczyszczeniem są wapń, krzem i glin (zdj. 4.2.23, 4.2.26, 4.2.27). Najczystsza próbką jest TechMC 800B Nadsito – nie zawiera ona praktycznie żadnych zanieczyszczeń (zdj. 4.2.28).



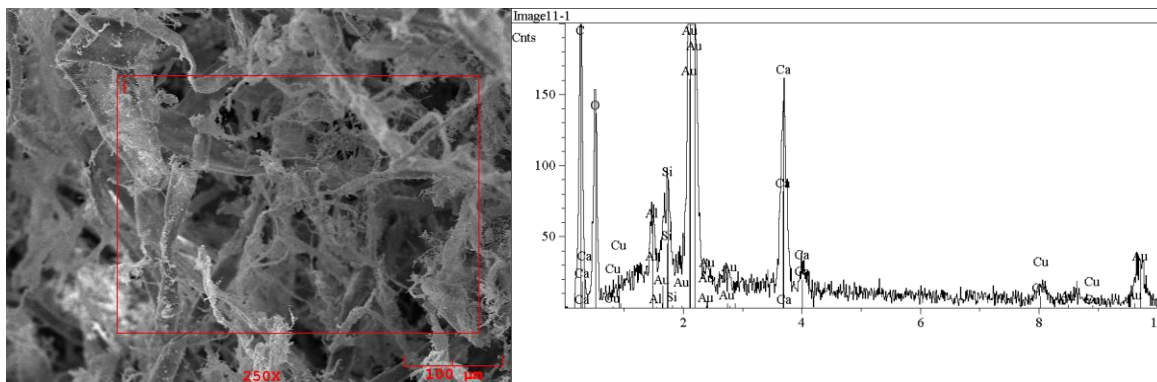
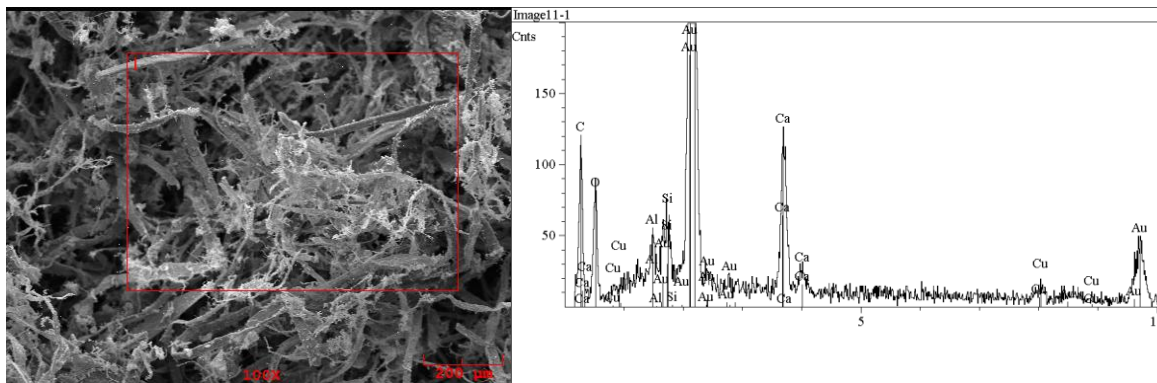
Zdj. 4.2.23. TechMC 400 Nadsito.



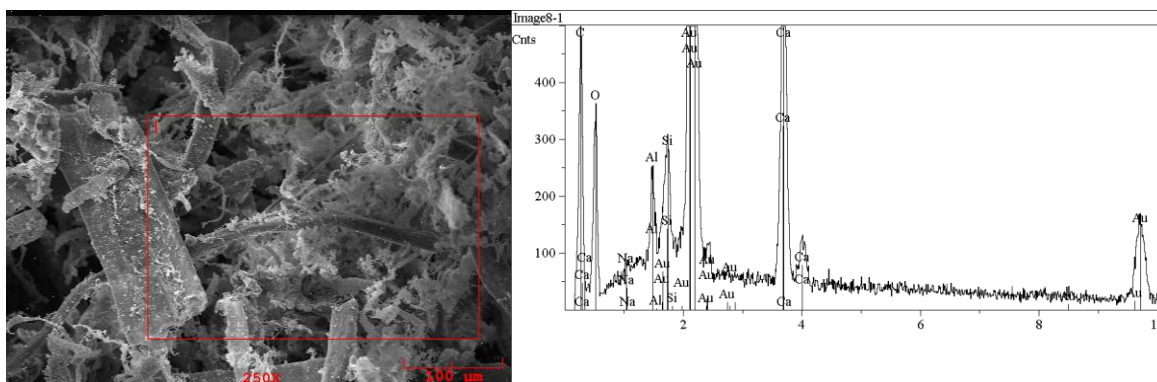
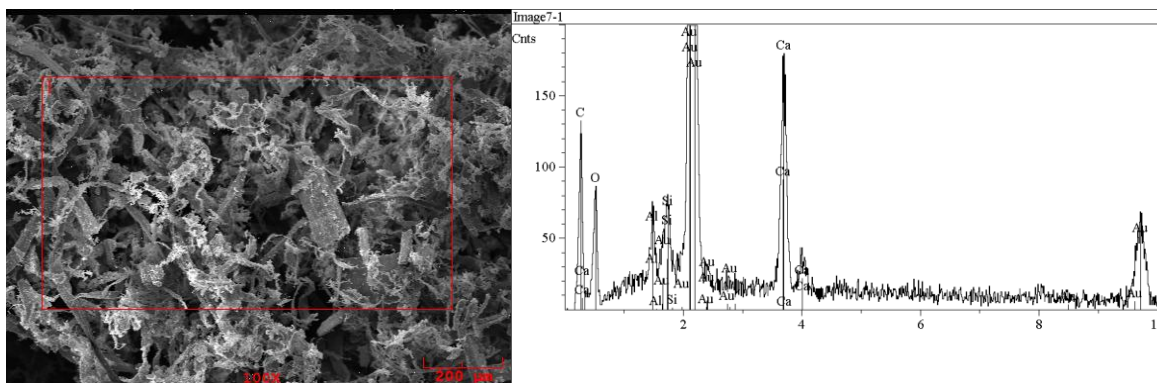
Zdj. 4.2.24. TechMC 400B Nadsito



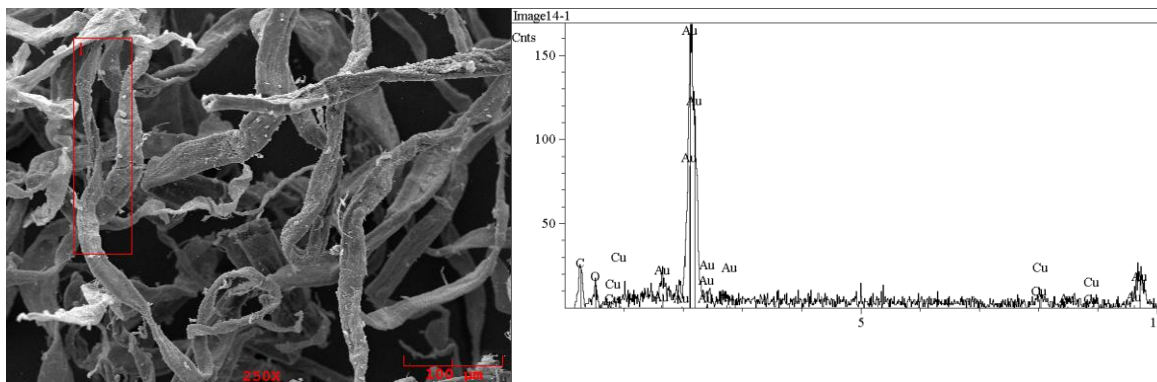
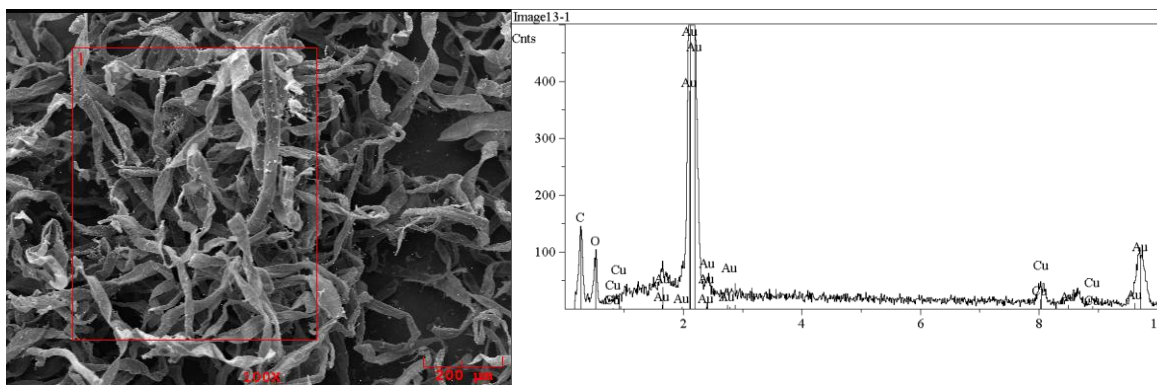
Zdj. 4.2.25. TechMC 400B Podsito,



Zdj. 4.2.26. TechMC 800 Nadsito



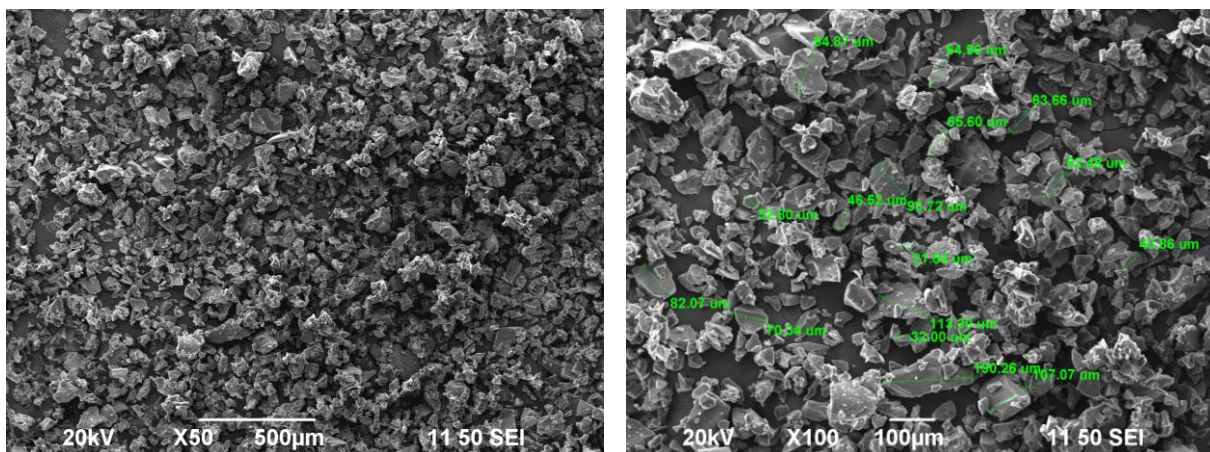
Zdj. 4.2.27. TechMC 800 Podsito



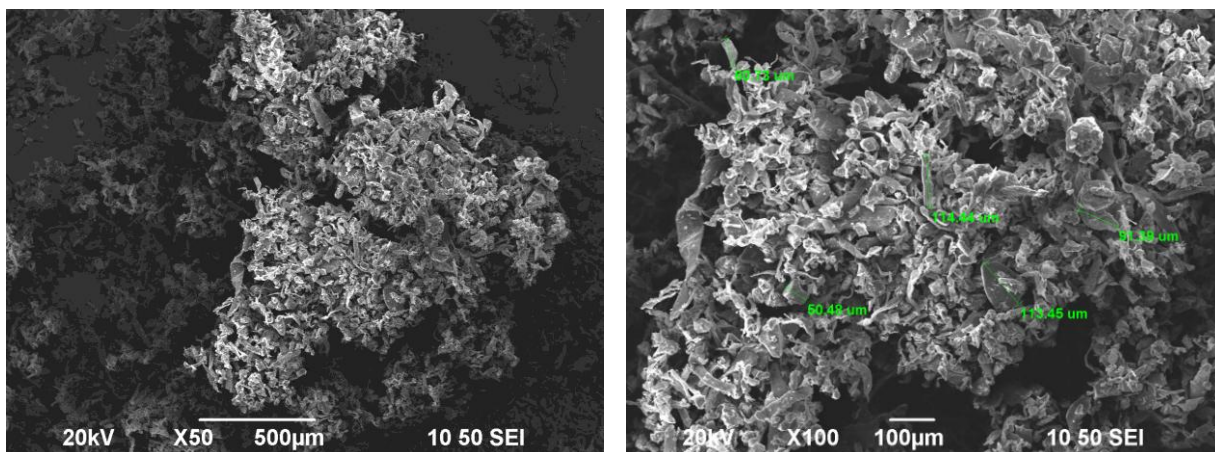
Zdj. 4.2.28. TechMC 800B Nadsito

Sygnal pochodzący od złota (Au) pojawia wskutek jego napylenia na próbkę, co jest konieczne do wykonania analizy SEM/EDS.

Od konsorcjanta otrzymano również próbki oznaczone jako PA100 oraz TechMC 100 (Zdj. 4.2.29, 4.2.30)

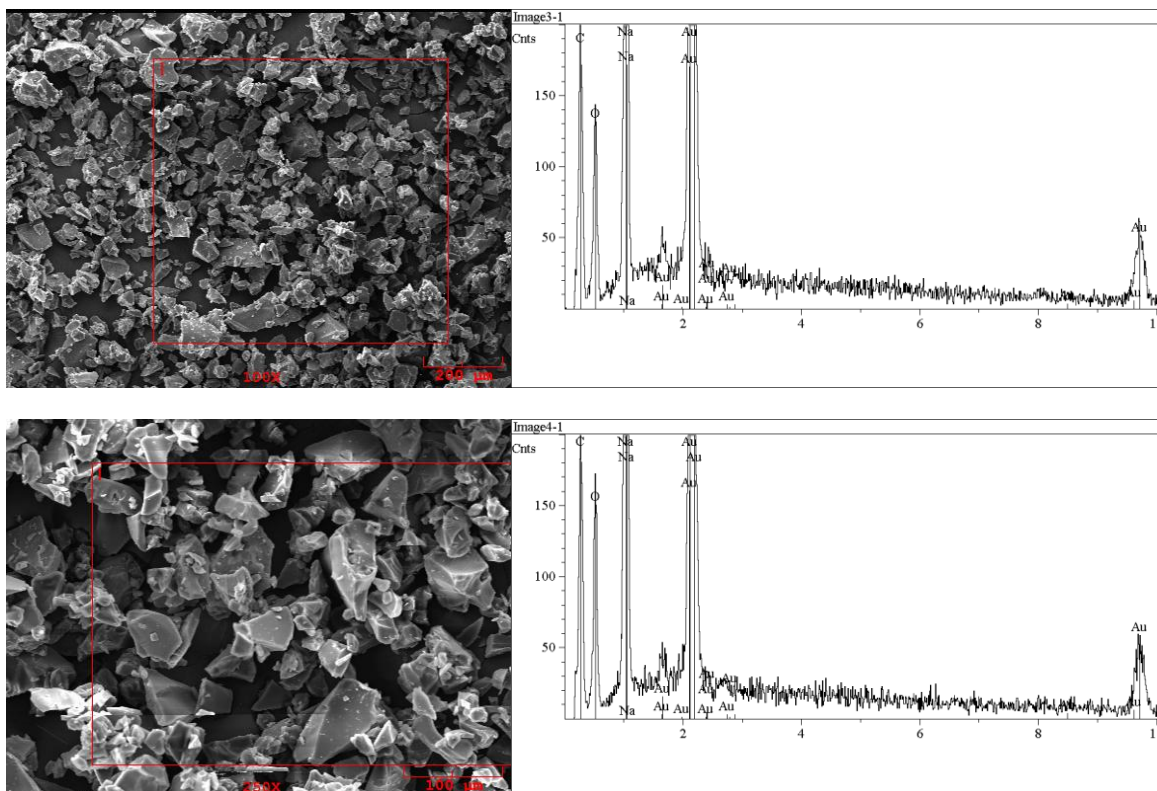


Zdj. 4.2.29. PA100

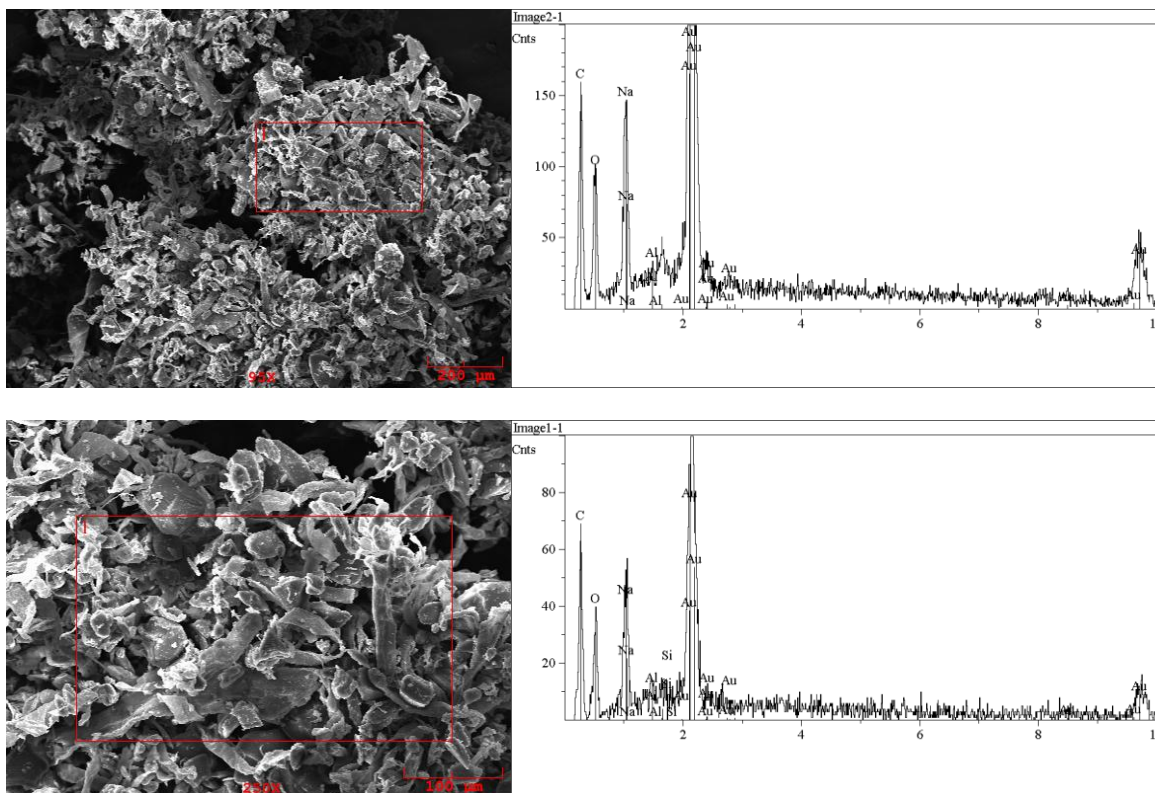


Zdj. 4.2.30. Tech MC 100

Jak widać na powyższych zdjęciach SEM próbka PA100 ma postać ziarnistą a wymiary ziaren mieszczą się w granicach 30 – 130 µm (zdj. 4.2.29). Próbka Tech MC 100 ma postać mieszaną – ziarnisto włóknistą, z przeważającą ilością włókien (zdj. 4.2.30). Wymiary mieszczą się w zakresie 60 – 120 µm. Analiza EDS Próbek wykazała, że głównym zanieczyszczeniem w przypadku obydwu próbek jest sód (zdj. 4.2.31, 4.2.32).



Zdj. 4.2.31. PA100



Zdj. 4.2.32. Tech MC100

Analiza sitowa przyniosła pożądane rezultaty. W celu otrzymania włókien o większej homogeniczności kształtów (dla większości próbek) proponuje się przesianie próbek przez sito o wymiarze 0,25 mm (Tab. 4.2.1).

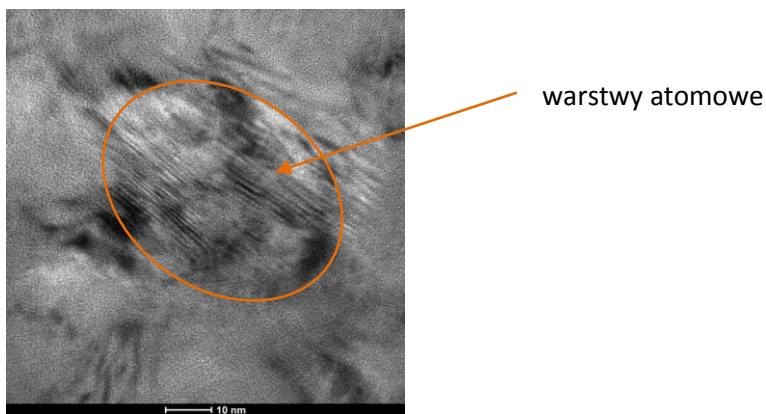
Dużą homogenicznością kształtów charakteryzują się próbki uzyskane przez frakcjonowanie w firmie ProAgro z podsita i nadsita zarówno dla celulozy Tech MC 400 Tech MC 400B jak i Tech MC 800 Tech MC 800B. Z kolei ostatnie próbki PA100 oraz TechMC 100 zawierają celulozę w formie ziarnistej.

4.3 *Badania struktury włókien przeprowadzone za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego – TEM*

Badania wykonano na aparacie Tesla BS500. Wykonano analizy zdjęć oceniając:

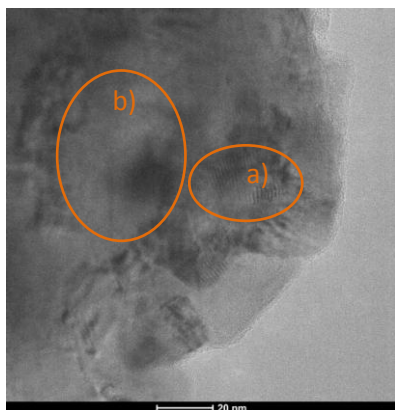
- strukturę nanometryczną próbek na podstawie dyfraktogramów,
- obecność struktur krystalicznych i amorficznych w próbkach.

Do przeprowadzenia analizy TEM wytypowano próbki Tech MC400B (produkcji Proagro) oraz B400 (inny producent). Zarówno w przypadku próbek celulozy produkcji firmy



Zdj. 4.3.3. TEM próbki Tech MC 400B

Widoczne ciemne prążki na zdjęciach TEM próbki Tech MC 400B, wynikające z interferencji wiązki, świadczą o strukturze krystalicznej części próbki (obszar a). Głównie jednak próbka ma charakter amorficzny (obszar b).



Zdj. 4.3.4. TEM próbki Tech MC 400B

Reasumując próbka Tech MC 400B charakteryzuje się strukturą amorficzną z występującymi elementami krystalicznymi. W badaniach TEM obu próbek widoczne są nanorurki.

Powyższe wnioski można odnieść również do innych próbek celulozy. Badania TEM innych próbek celulozy i związane z tym analizy nie były kontynuowane.

4.4 Oznaczanie wartości pH dla dostarczonych próbek celulozy.

W oznaczeniach pH zastosowano polską normę PN-EN ISO 3071 (2017), „Tekstylii. Oznaczanie pH ekstraktów wodnych”. Oznaczono pH ekstraktu wodnego pozyskiwanego w znormalizowany sposób z poszczególnych próbek celulozy. Do badań wytypowano próbki:

TechMC400B, TechMC800, TechMC800B, TechMC400, (ProAgro), BC1000, ZZC700, ZZC500, B400 (inni Producenci).

Próbki o masach $2,00 \pm 0,05$ g umieszczano w kolbach ze szlifem i zalewano 100 ml wody redestylowanej. Dla każdego rodzaju celulozy wykonywano pomiary dla 3 oddzielnych próbek i następnie wyliczano średnią z uzyskanych wyników. Ekstrakty z roztworów wodnych celulozy sporządzano za pomocą wytrząsarki IKA KS 4000 stosując następujące ustawienia: czas 2 godz., ruchy 60 rpm, temperatura 20°C. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.4.1.

Tab. 4.4.1. Wyniki badań pH próbek celulozy.

l.p.	symbol	pH	pH_{śr}
1	TechMC400B	7,18	7,105
		7,13	
		7,08	
2	TechMC800	7,45	7,445
		7,36	
		7,53	
3	TechMC800B	7,01	6,955
		6,96	
		6,95	
4	TechMC400	9,31	9,23
		9,26	
		9,21	
5	TechMC400/1	9,84	9,525
		9,60	
		9,45	
6	TechMC400B/1	7,40	7,315
		7,34	
		7,29	
7	BC1000	8,81	8,545
		8,63	
		8,46	
8	ZZC700	8,20	8,41
		8,40	
		8,42	
9	ZZC500	8,12	8,435
		8,35	
		8,52	

10	B400	8,81	
		8,71	8,64
		8,57	

Ekstrakty uzyskane z poszczególnych próbek celulozy mają charakter zasadowy lub obojętny. Do zasadowych można zaliczyć: TechMC400 (ProAgro), BC1000, ZZC700, ZZC500, B400 (inni producenci). Do obojętnych można zaliczyć: TechMC400B, TechMC800, TechMC800B (ProAgro). Jak widać jedynie jedna próbka celulozy otrzymana przez firmę ProAgro charakteryzuje się zasadowym odczynem ekstraktu. Z kolei wszystkie próbki pozyskane od innych producentów mają charakter lekko zasadowy. Najprawdopodobniej wynika to z różnych źródeł pochodzenia odpadu celulozowego i różnych metod (sposobów) jego przetwarzania na włókna oraz oczyszczania.

4.5 Oznaczanie barwy włókien dla wytypowanych próbek celulozy.

Badania wykonano za pomocą aparatu - Spektrodensytometr FD-7 Konica Minolta z oprogramowaniem CDS CM- S100w SpetraMagik Nx Lite. Próbki przed badaniem zostały sprasowane w postaci krążków a następnie były klimatyzowane w warunkach zgodnych z normą PN-EN ISO 291 :2010, wilgotność względna $50 \pm 5\%$, temperatura $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Przeprowadzono analizę porównawczą wyników.

Badaniom poddano próbki celulozy: TechMC400, TechMC800, TechMC400B, TechMC800B, (ProAgro), ZZC500, B400, BC1000, ZZC700, (inni Producenci) (Zdj. 4.5.1).



Zdj. 4.5.1. Sprasowane próbki poddane badaniom.

W tabeli 4.5.1 przedstawiono wyniki pomiarów udziałów poszczególnych barw (a, b) oraz luminancji próbek celulozy (L). Przy czym:

a – oznacza udział barwy zielonej lub czerwonej (odcienie koloru zielonego mają wartość ujemną, odcienie koloru czerwonego mają wartość dodatnią),

b - oznacza udział barwy niebieskiej lub żółtej (odcienie koloru niebieskiego mają wartość ujemną, odcienie koloru żółtego mają wartość dodatnią)

Tab. 4.5.1. Wartości L, a, b dla badanych próbek celulozy.

l.p.	symbol	a	b	L	da	db	dL	dEab
1	TechMC400	-0.89	0.90	82.89				
2	TechMC800	-0.89	4.56	79.20				
3	TechMC400B	-0.24	3.06	94.17	0,05	-0,51	-1,81	1,88
4	TechMC800B	-0.38	3.14	95.11				
5	ZZC500	0.23	4.79	69.24				
6	B400	-0.51	3.48	65.98	w	w	w	w
7	BC1000	-0.51	3.48	95.78				
8	ZZC700	-0.48	5.13	69.56				

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić znaczące różnice w barwie sprasowanych próbek celulozy. W praktyce mamy do czynienia z różnymi odcieniami bieli i szarości.

Dodatkowo wykonano badanie porównawcze próbki 3 (TechMC400B) w odniesieniu do próbki 6 (B400), traktując tą ostatnią jako wzorzec. Zmianę dEab (1,88) powyżej jedności należy traktować jako znaczącą.

4.6 Badania hydrofilowości i hydrofobowości dla wytypowanych próbek celulozy.

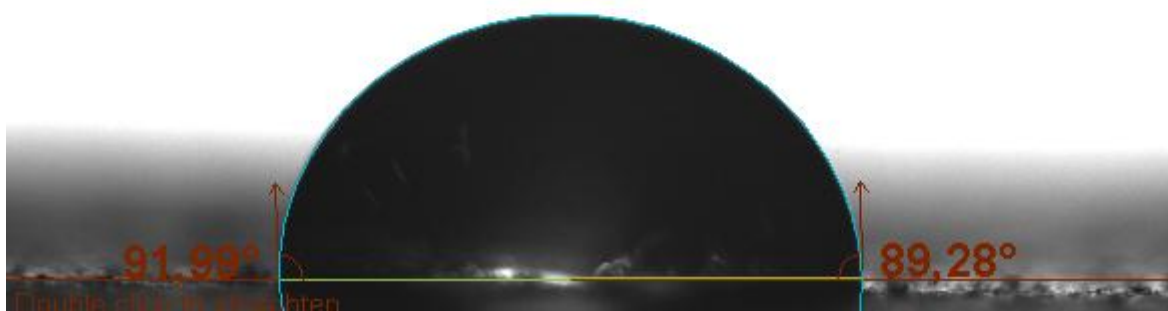
Badania wykonano przy użyciu tensjometru optycznego Attension Theta. Analizowano kąt zwilżania w oparciu o analizę kształtu kropli wody upuszczonej na próbkę. Zastosowano skomputeryzowany system obróbki obrazu pochodzącego z wbudowanej kamery wideo. Przeprowadzono analizę porównawczą wyników. Badania kąta zwilżania próbek pośrednio określają powinowactwo do wody danego rodzaju celulozy.

Badaniom poddano próbki celulozy: TechMC400, TechMC800, TechMC400B, TechMC800B, (ProAgro), ZZC500, B400, BC1000, ZZC700, (inni Producenci) – zdjęcie 4.6.1. Próbkę do badań zostały przygotowane w formie sprasowanych krążków analogicznie jak w przypadku oznaczania barwy włókien. Każda z próbek była prasowana w identycznych warunkach. Wszystkie próbki były przechowywane w atmosferze powietrza i temperaturze pokojowej, aż do momentu pomiaru kąta zwilżania.

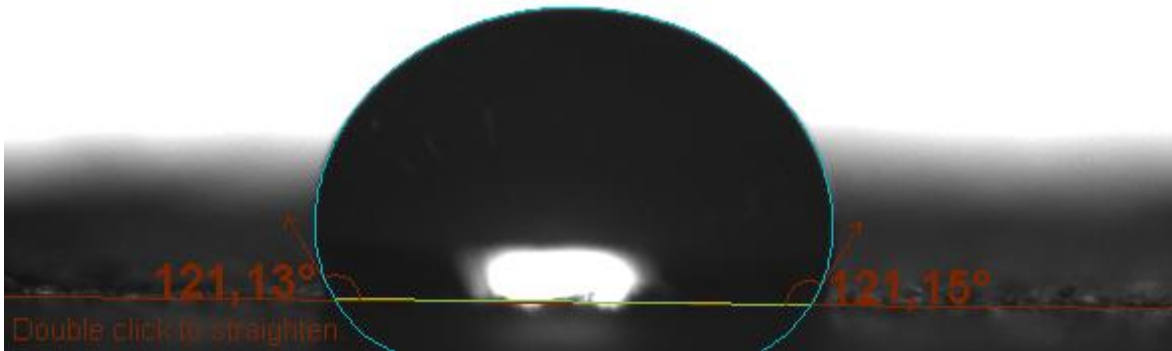
Wyniki przedstawiono w postaci kąta zwilżania w tabeli 4.6.1 oraz w postaci zdjęć kropli wody upuszczonej na poszczególne próbki celulozy – zdjęcia 4.6.1 do 4.6.8.

Tab. 4.6.1. Średnie kąty zwilżania wyliczone na podstawie pomiarów.

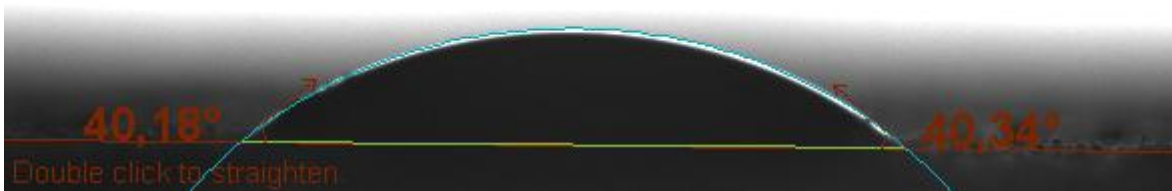
l.p.	symbol	Średni kąt zwilżania
1	TechMC400	90,64°
2	TechMC800	121,14°
3	TechMC400B	40,26°
4	TechMC800B	32,98°
5	ZZC500	124,26°
6	B400	23,93°
7	BC1000	43,11°
8	ZZC700	105,04°



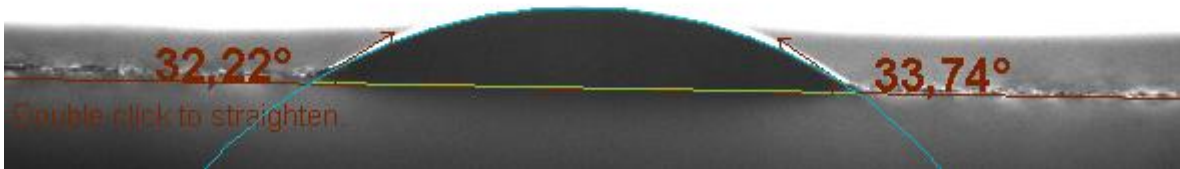
Zdj. 4.6.1 TechMC400.



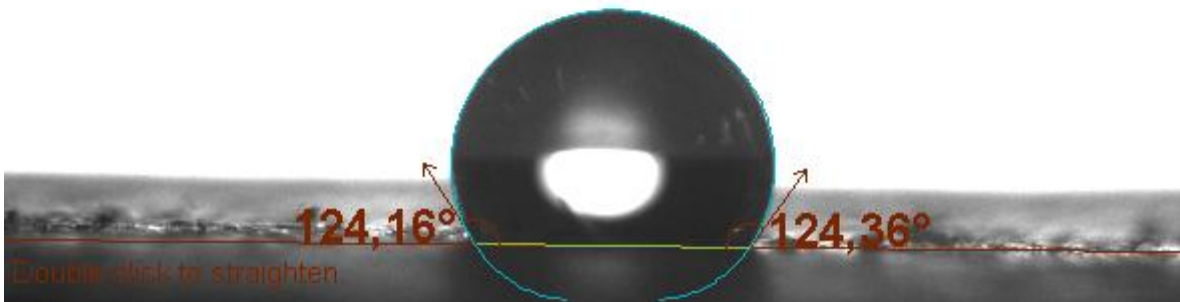
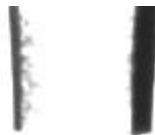
Zdj. 4.6.2 TechMC800.



Zdj. 4.6.3 TechMC400B.



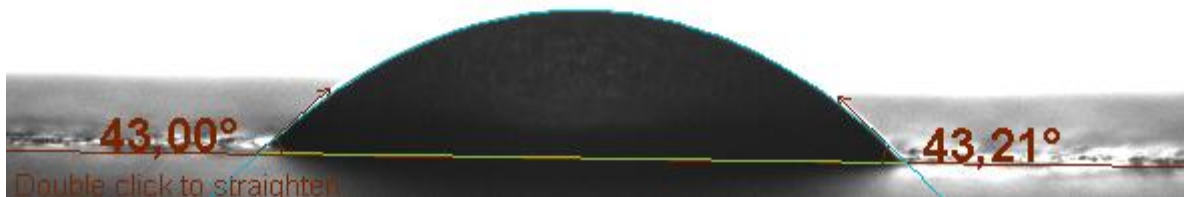
Zdj. 4.6.4 TechMC800B.



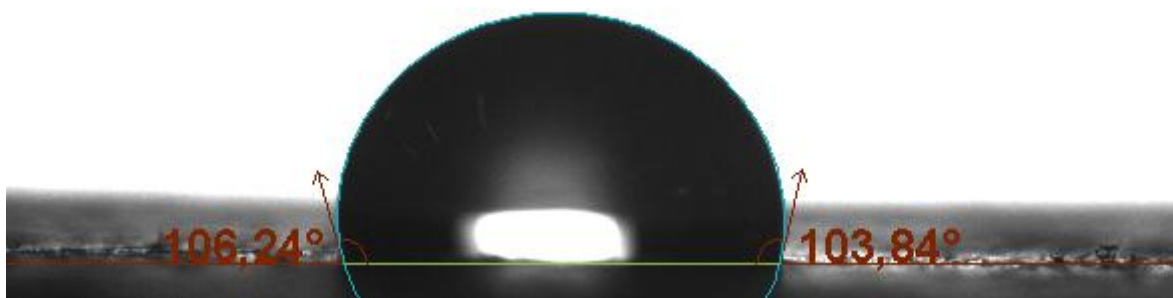
Zdj. 4.6.5 ZZC500



Zdj. 4.6.6 B400.



Zdj. 4.6.7 BC1000.



Zdj. 4.6.8 ZZC700

Tab. 4.6.2 Kąty zwilżania z danych eksperymentalnych (z urządzenia) TechMC400.

Statistics	Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
Mean		94,82	91,87	93,35	17,91	4,16
Std deviation		2,60	2,30	2,45	0,14	0,02
Min		91,01	88,51	89,80	17,77	4,12
Max		99,77	96,20	97,99	18,35	4,20
Points used	0,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
Points discarded	22,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tab. 4.6.3 Kąty zwilżania z danych eksperymentalnych (z urządzenia) TechMC800.

Statistics	Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
Mean		116,28	116,11	116,20	17,47	3,49
Std deviation		7,23	6,73	6,98	0,24	0,07
Min		105,20	105,72	105,46	17,19	3,40
Max		125,83	124,87	125,35	17,87	3,61
Points used	0,00	17,00	17,00	17,00	17,00	17,00
Points discarded	17,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tab. 4.6.4 Kąty zwilżania z danych eksperymentalnych (z urządzenia) TechMC400B.

Statistics	Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
Mean		74,14	69,70	71,92	16,80	6,61
Std deviation		38,40	48,56	43,33	18,09	2,26
Min		40,18	25,94	37,88	4,12	2,65
Max		145,67	160,66	153,17	49,87	8,46
Points used	0,00	9,00	9,00	9,00	9,00	20,00
Points discarded	20,00	11,00	11,00	11,00	11,00	0,00

Tab. 4.6.5 Kąty zwilżania z danych eksperymentalnych (z urządzenia) TechMC800B.

Statistics	Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
Mean	0,17	36,98	38,35	37,67	5,27	3,81
Std deviation	0,03	4,96	5,51	5,19	1,57	0,11
Min	0,12	28,58	28,89	28,73	3,62	3,64
Max	0,21	48,20	49,34	48,77	9,63	4,03
Points used	31,00	31,00	31,00	31,00	31,00	31,00
Points discarded	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tab. 4.6.6 Kąty zwilżania z danych eksperymentalnych (z urządzenia) ZZC500.

Statistics	Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
Mean	2,00	123,15	123,42	123,28	5,37	1,98
Std deviation	0,03	1,09	0,92	1,00	0,00	0,00
Min	1,96	121,30	121,79	121,55	5,36	1,97
Max	2,04	124,80	124,79	124,76	5,38	1,99
Points used	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
Points discarded	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tab. 4.6.7 Kąty zwilżania z danych eksperymentalnych (z urządzenia) B400.

Statistics	Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
Mean	0,15	23,82	24,47	24,15	7,59	5,46
Std deviation	0,01	1,06	0,78	0,92	0,35	0,03
Min	0,14	22,57	23,57	23,09	7,22	5,40
Max	0,16	25,92	26,03	25,98	8,47	5,51
Points used	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Points discarded	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

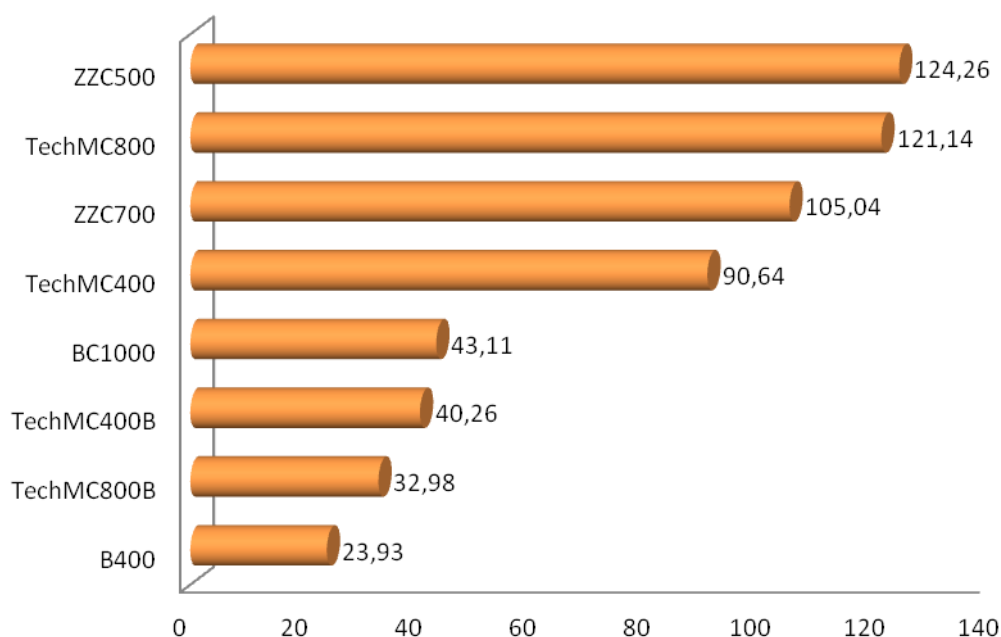
Tab. 4.6.8 Kąty zwilżania z danych eksperymentalnych (z urządzenia) BC1000.

Statistics	Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
Mean	0,05	51,68	50,51	51,09	9,88	4,59
Std deviation	0,01	6,48	5,66	6,06	2,31	0,05
Min	0,04	41,76	42,05	41,90	8,92	4,51
Max	0,07	61,44	59,31	60,38	16,02	4,67
Points used	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00
Points discarded	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tab. 4.6.9 Kąty zwilżania z danych eksperymentalnych (z urządzenia) ZZC700.

Statistics	Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
Mean	0,95	105,08	102,92	104,00	10,56	3,13
Std deviation	0,01	0,96	0,82	0,88	0,02	0,00
Min	0,93	103,54	101,61	102,75	10,55	3,13
Max	0,97	106,43	103,99	105,21	10,61	3,14
Points used	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Points discarded	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Analizując wyniki dla poszczególnych próbek celulozy wyraźnie widać, że charakteryzują się one różnym stopniem hydrofilowości. Uzyskano kąty zwilżania od 23,93° (próbka 6, B400) do 124,26° (próbka 5, ZZC500). Świadczy to o istotnie różnych właściwościach powinowactwa do wody analizowanych włókien celulozy. Próbka na której zmierzono największy kąt zwilżania, charakteryzuje się właściwościami najmniej hydrofilowymi. Z kolei, próbka na której zmierzono najmniejszy kąt zwilżania, charakteryzuje się właściwościami najbardziej hydrofilowymi. Próbki najbardziej hydrofilowe praktycznie chłoną wodę i pomiar kąta zwilżania jest trudny ze względu na bardzo krótki czas istnienia kropli na sprasowanej powierzchni celulozy. Wyniki porównawcze próbek obrazuje wykres 4.6.1.



Rys. 4.6.1. Średnie kąty zwilżania poszczególnych próbek.

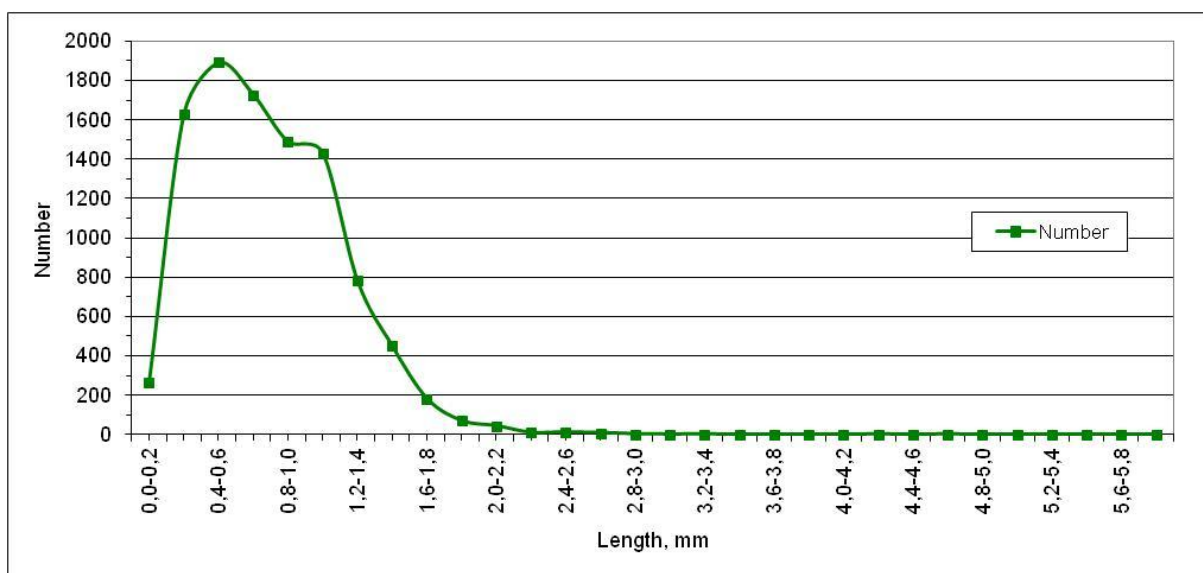
4.7 Badania średnich rozmiarów włókien metodą analizy rozkładu długości włókien.

Badania wykonano za pomocą aparatu ADV-3. Dostarczone przez konsorcjanta próbki celulozy poddano badaniom długości włókna. Badania wykonano za pomocą aparatu ADV-3. Aparat zaopatrzony jest w kapilarę przepływową, a pomiar dokonywany jest na zasadzie różnicy potencjałów. Włókna były analizowane w 30 klasach długości włókien. Każdy pomiar wykonywany był dwukrotnie. Przykładową tabelę otrzymaną w wyniku pomiarów oraz wykresy sporządzone na jej podstawie przedstawiono poniżej.

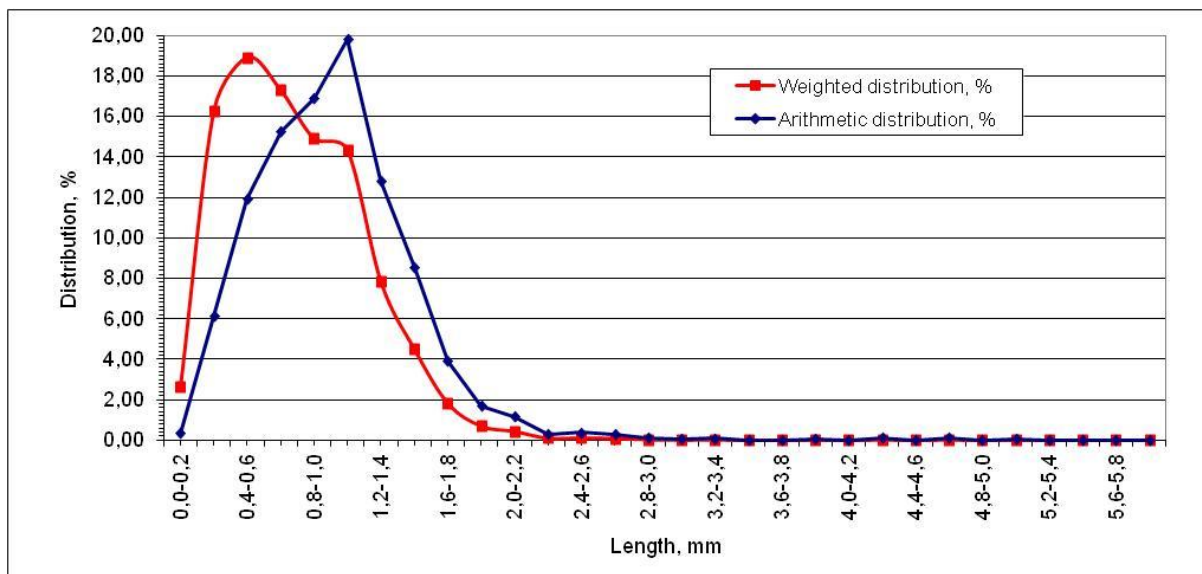
Tab. 4.7.1 Wyniki pomiarów uzyskanych dla próbki Tech MC 400

Klasa długości	Długość, mm	Ilość	Rozkład artymetyczny, %	Rozkład wagowy, %
1	0,0-0,2	307	3,07	0,39
2	0,2-0,4	1585	15,85	5,99
3	0,4-0,6	2041	20,41	12,85
4	0,6-0,8	1864	18,64	16,43
5	0,8-1,0	1401	14,01	16,70
6	1,0-1,2	1153	11,53	15,88
7	1,2-1,4	744	7,44	12,18
8	1,4-1,6	430	4,30	8,12
9	1,6-1,8	217	2,17	4,65
10	1,8-2,0	113	1,13	2,70
11	2,0-2,2	52	0,52	1,38
12	2,2-2,4	32	0,32	0,93

13	2,4-2,6	18	0,18	0,57
14	2,6-2,8	5	0,05	0,17
15	2,8-3,0	5	0,05	0,18
16	3,0-3,2	7	0,07	0,27
17	3,2-3,4	3	0,03	0,12
18	3,4-3,6	4	0,04	0,18
19	3,6-3,8	4	0,04	0,19
20	3,8-4,0	3	0,03	0,15
21	4,0-4,2	2	0,02	0,10
22	4,2-4,4	3	0,03	0,16
23	4,4-4,6	2	0,02	0,11
24	4,6-4,8	1	0,01	0,06
25	4,8-5,0	0	0,00	0,00
26	5,0-5,2	2	0,02	0,13
27	5,2-5,4	1	0,01	0,07
28	5,4-5,6	1	0,01	0,07
29	5,6-5,8	0	0,00	0,00
30	5,8-6,0	0	0,00	0,00



Rys. 4.7.1 Wykres zależności ilości włókien od klasy długości w próbce Tech MC400

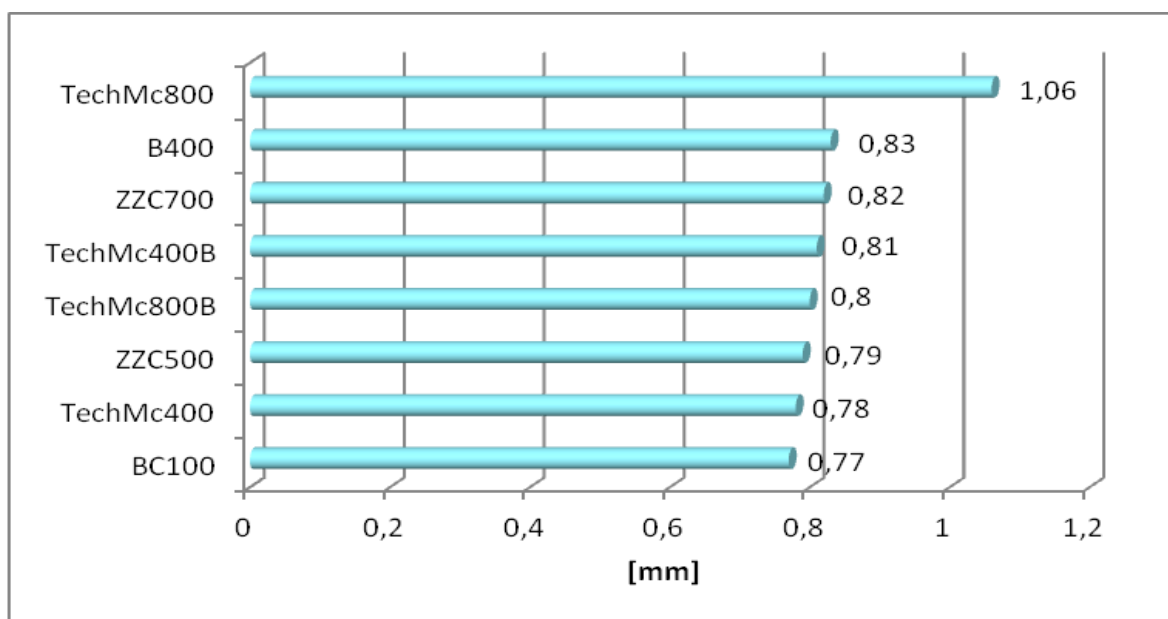


Rys. 4.7.2 Wykres zależności procentowej zawartości włókien w próbce od klasy długości w próbce Tech MC400

Na podstawie danych zawartych w tabelach wyznaczono średnią arytmetyczną długości włókien oraz średnią ważoną długości włókien. Wyniki zamieszczono w poniższej tabeli 4.7.2.

Tab. 4.7.2 Średnia długość włókien dla poszczególnych próbek

Nazwa próbki	Średnia długość włókien [mm]	Średnia ważona długość włókien [mm]
TechMc400	0,78	1,05
TechMc800	1,06	1,41
TechMc400B	0,81	1,04
TechMc800B	0,80	1,05
ZZC500	0,79	1,05
B400	0,83	1,12
BC100	0,77	1,02
ZZC700	0,82	1,12



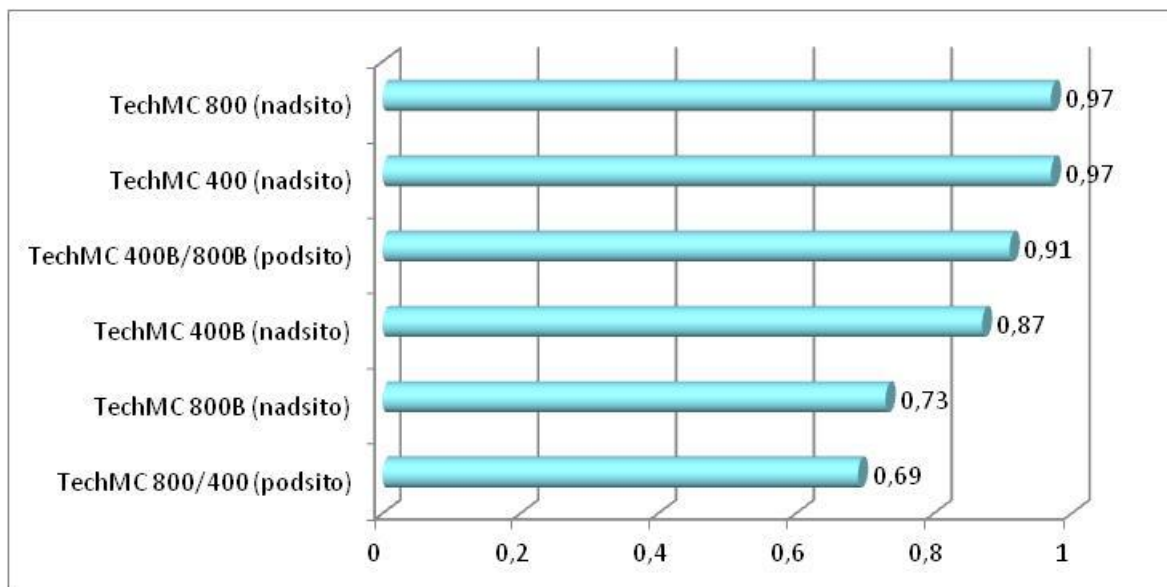
Rys. 4.7.3 Średnia długość włókien

Jak wynika z powyższego wykresu największym rozmiarem charakteryzują się włókna celulozy Tech MC 800. Włókna Tech MC 400B mają porównywalną średnią długość do włókien próbki B400.

Analogiczną metodą przeprowadzono pomiary długości włókien próbek o oznaczeniach Tech MC 800/400 (podsito), Tech MC 800B (nadsito), Tech MC 800 (nadsito), Tech MC 400B/800B (podsito), TechMC 400B (nadsito), TechMC 400 (nadsito). Wyniki średniej długości włókien zebrano w tabeli 4.7.3.

Tab. 4.7.3 Średnia długość włókien dla poszczególnych próbek

Nazwa próbki	Średnia długość włókien, mm	Średnia warzona długość włókien, mm
TechMC 800/400 (podsito)	0,69	0,90
TechMC 800B (nadsito)	0,73	0,97
TechMC 800 (nadsito)	0,97	1,26
TechMC 400B/800B (podsito)	0,91	1,20
TechMC 400B (nadsito)	0,87	1,09
TechMC 400 (nadsito)	0,97	1,22



Rys. 4.7.4 Średnia długość włókien próbek po rozdzieleniu na podsito i nadsito.

Jak wynika z wykresu po rozdzieleniu Tech MC 400 (nadsito) i Tech MC 800 (nadsito) mają porównywalną średnią długość włókien.

4.8 Oznaczenia zawartości czystej celulozy w wytypowanych próbkach.

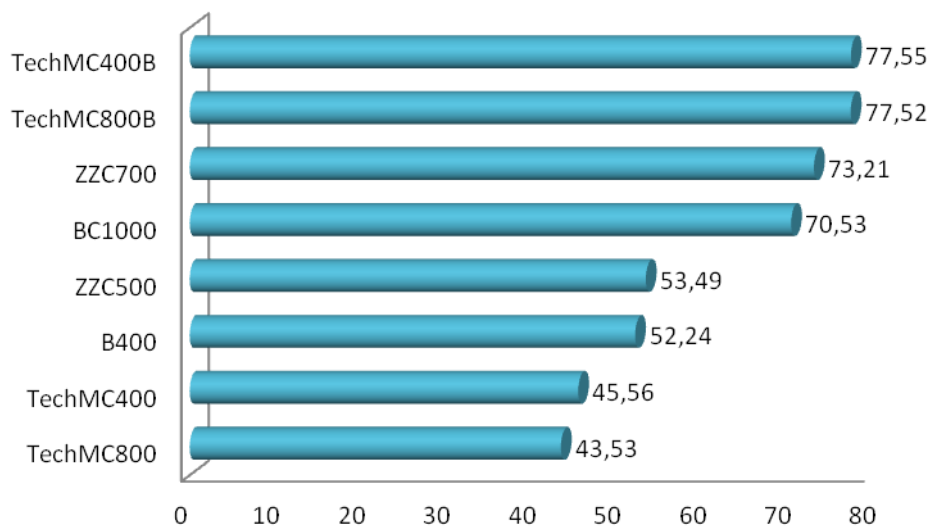
Badania wykonano zgodnie z normą PN-92/P-50092 „Surowce dla przemysłu celulozowo-papierniczego. Drewno. Analiza chemiczna.”.

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 4.8.1 i na wykresie 4.8.1.

Tab. 4.8.1. Zawartość czystej celulozy w próbkach.

l.p.	Symbol próbki	Zawartość celulozy (%)
1	TechMC800	43,53
2	TechMC400	45,56
3	TechMC800B	77,52
4	TechMC400B	77,55

5	B400	52,24
6	BC1000	70,53
7	ZZC700	73,21
8	ZZC500	53,49



Rys. 4.8.1. Zawartość czystej celulozy w próbkach.

Analizując dane przedstawione na wykresie 4.8.1 wyraźnie widać, że największą zawartością czystej celulozy charakteryzują się próbki TechMC400B i TechMC800B, najmniejszą natomiast próbki TechMC800 i TechMC400 – produkcji firmy ProAgro. Próbki pozyskane od innych producentów znajdują się pomiędzy wcześniej wymienionymi.

4.9 Badania gęstości nasypowej wytypowanych próbek.

Badania wykonano zgodnie z normą PN-EN 1097-3:2000, „Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw. Oznaczanie gęstości nasypowej i jamistości”. Gęstość nasypowa została zmierzona zarówno w stanie luźnym (Tab. 4.9.1.) jak i zagęszczonym (Tab. 4.9.2.). Badania wykonano dla trzech próbek każdego rodzaju a następnie podano wyniki średnie. Wyniki pomiarów przedstawiono w poniższych tabelach i na wykresach 4.9.1, 4.9.2.

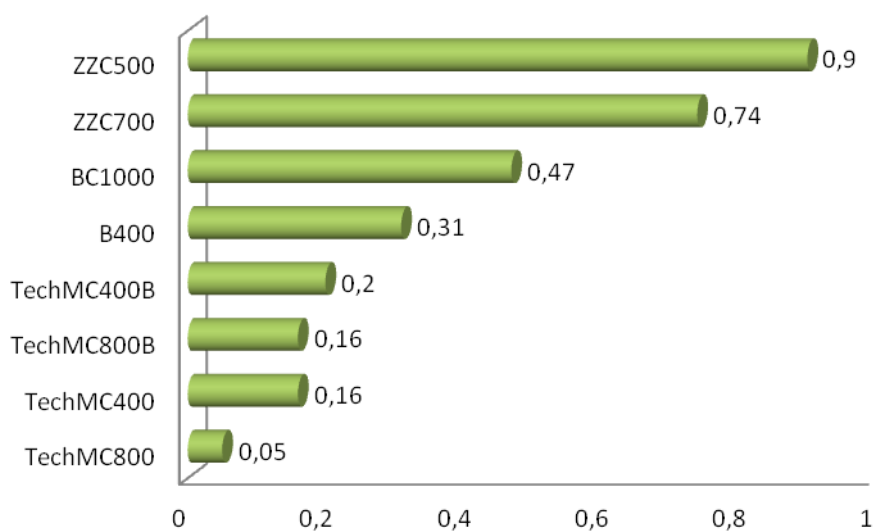
Tab. 4.9.1. Gęstość nasypowa w stanie luźnym.

l.p.	Symbol próbki	Masa próbki (g)	Gęstość nasypowa (g/cm³)	Średnia gęstość nasypowa (g/cm³)
1	TechMC400	46,99	0,16	0,16
		46,28	0,16	
		44,95	0,16	
2	TechMC800	61,24	0,05	0,05
		60,17	0,05	
		59,97	0,05	
3	TechMC400B	32,11	0,20	0,20
		30,81	0,20	
		30,96	0,20	
4	TechMC800B	25,65	0,16	0,16
		24,51	0,16	
		25,88	0,16	
5	ZZC500	145,36	0,93	0,90
		143,40	0,91	
		136,82	0,87	
6	B400	46,26	0,29	0,31
		52,37	0,33	
		45,82	0,29	
7	BC1000	77,09	0,49	0,47
		72,12	0,46	
		72,73	0,46	
8	ZZC700	116,43	0,74	0,74
		115,42	0,74	
		116,02	0,74	

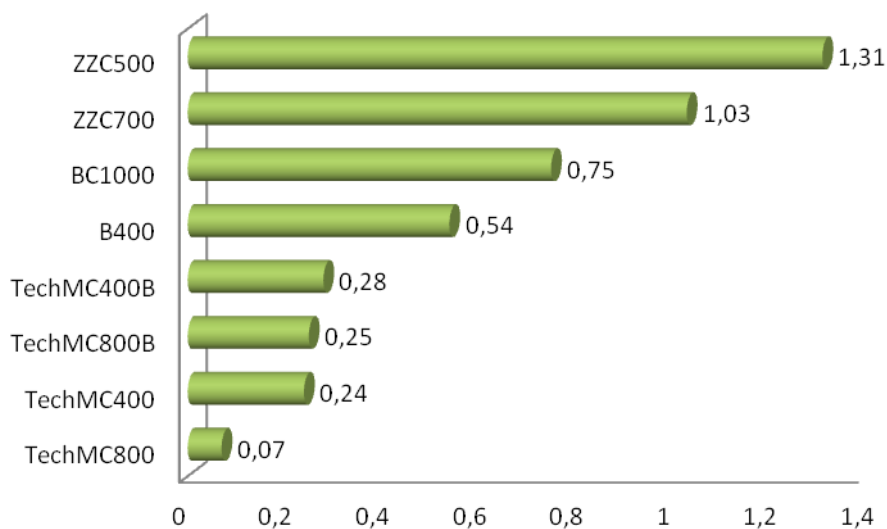
Tab. 4.9.2. Gęstość nasypowa w stanie zagęszczonym.

l.p.	Symbol próbki	Masa próbki (g)	Gęstość nasypowa (g/cm³)	Średnia gęstość nasypowa (g/cm³)
1	TechMC400	67,40	0,23	0,24
		70,22	0,24	
		67,79	0,23	
2	TechMC800	89,79	0,07	0,07
		86,72	0,07	
		86,86	0,07	

3	TechMC400B	45,53	0,29	0,28
		43,41	0,28	
		43,73	0,28	
4	TechMC800B	40,75	0,26	0,25
		38,87	0,25	
		38,20	0,24	
5	ZZC500	209,87	1,34	1,31
		204,53	1,30	
		200,45	1,28	
6	B400	86,45	0,55	0,54
		85,69	0,55	
		82,07	0,52	
7	BC1000	121,91	0,78	0,75
		116,68	0,74	
		112,89	0,72	
8	ZZC700	166,62	1,06	1,03
		162,28	1,03	
		157,85	1,01	



Wyk. 4.9.1. Średnia gęstość nasypowa w stanie luźnym.



Wyk. 4.9.2. Gęstość nasypowa w stanie zagęszczonym.

Otrzymane próbki celulozy charakteryzują się rozrzutem średniej gęstości nasypowej w stanie luźnym w zakresie 0,05-0,20 g/cm³ – próbki ProAgro, w zakresie 0,31-0,9 g/cm³ – próbki innych producentów oraz w stanie zagęszczonym w zakresie 0,07-0,28 g/cm³ – próbki ProAgro, w zakresie 0,54-1,31 g/cm³ – próbki innych producentów. W obu przypadkach celuloza produkowana przez firmę ProAgro ma niższe gęstości nasypowe w porównaniu z celulozą produkowaną przez innych producentów.

4.10 Badania wytrzymałościowe wytypowanych próbek.

W celu przeprowadzenia badanie wytrzymałościowego wykonano kompozycje z otrzymanych próbek celulozy z uzgodnionymi z konsorcjantem spoiwami. Spoiwami były gips szpachlowy (firmy Dolina Nidy), zaprawa cementowa Beton B-20 (firmy BAUMIT) oraz zaprawa cementowo-polimerowa Cekol C-35 (firmy CEKOL). Kompozycje celulozowo-mineralne wykonywano poprzez mieszanie celulozy z odpowiednim dodatkiem mineralnym w stosunku wagowym 1:1 oraz wodą. Wody dodawano taką ilość aby otrzymać homogeniczną kompozycję nadającą się do wypełnienia formy do otrzymania beleczek przeznaczonych do badania właściwości mechanicznych. Wypełnione formy pozostawiano pod obciążeniem na 12 godzin w celu związania zaprawy mineralnej, a następnie suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 75°C przez 8 godzin w celu odprowadzenia resztek wody. Tak przygotowane beleczki poddawano zginaniu trójpunktowemu. Badania wykonano na aparacie Instron 3345 (maszyna wytrzymałościowa) zgodnie z normą PN-EN ISO 178.

Wykonano również beleczki do badań mechanicznych z celulozy TechMc100 oraz PA100 dostarczonej przez konsorcjanta i gipsu szpachlowego w stosunku celulozy do gipsu 1,5:8,5. oraz porównawczo z celulozy TechMC 400B – wykazującej w kompozycjach najlepsze właściwości mechaniczne. Beleczki uzyskane z celulozy TechMC 100 po wysuszeniu popękały samoistnie w trakcie schnięcia, dlatego też badaniom mechanicznym poddano tylko kompozycje z celulozy PA100 i TechMC 400B

Tab. 4.10.1 Zginanie próbek z gipsem szpachlowym, stosunek masowy 1:1

Nazwa próbki	wytrzymałość na zginanie [MPa]	strzałka ugięcia [%]	moduł sprężystości [MPa]	maksymalna siła zginająca [N]	umowna strzałka ugięcia [mm]
TechMc400	0,37	0,28	159,7	0,89	6,26
TechMc800	0,14	0,33	214,31	0,38	6,56
TechMc400B	1,6	0,65	356,71	2,55	5,33
TechMc800B	0,7	0,59	197,92	0,97	4,92
ZZC500	1,07	0,69	215,34	1,33	4,6
B400	0,21	0,46	102,68	0,71	7,26
BC100	0,2	0,48	55,39	0,85	8,24
ZZC700	0,27	0,36	118,7	1,05	7,76
PA100 ^{*)}	0,57	0,31	285,1	0,82	5,23
TechMC 400B ^{*)}	0,33	0,23	218,27	1,16	7,78

*) Kompozycja celulozy PA100 oraz TechMC 400B z gipsem szpachlowym w stosunku masowym celulozy do spoiwa 1,5 :8,5.

Tab. 4.10.2. Zginanie próbek z zaprawą cementową B-20, stosunek masowy 1:1

Nazwa próbki	wytrzymałość na zginanie [MPa]	strzałka ugięcia [%]	moduł sprężystości [MPa]	maksymalna siła zginająca [N]	umowna strzałka ugięcia [mm]
TechMc400	3,04	0,6	630,46	3,99	4,27
TechMc800	0,99	0,51	261	1,42	4,87
TechMc400B	3,43	0,51	802,17	4,23	5,14
TechMc800B	0,69	0,35	228,07	1,13	5,58
ZZC500	0,95	0,57	255,49	1,5	5,07
B400	0,3	0,34	118,87	0,68	6,11
BC100	0,31	0,41	92,7	0,89	6,88
ZZC700	0,87	0,63	184,82	1,76	5,78
TechMc400 ^{*)}	2,92	0,7	599,47	3,58	4,62
TechMc400B ^{*)}	5,25	0,9	671,62	6,21	4,92

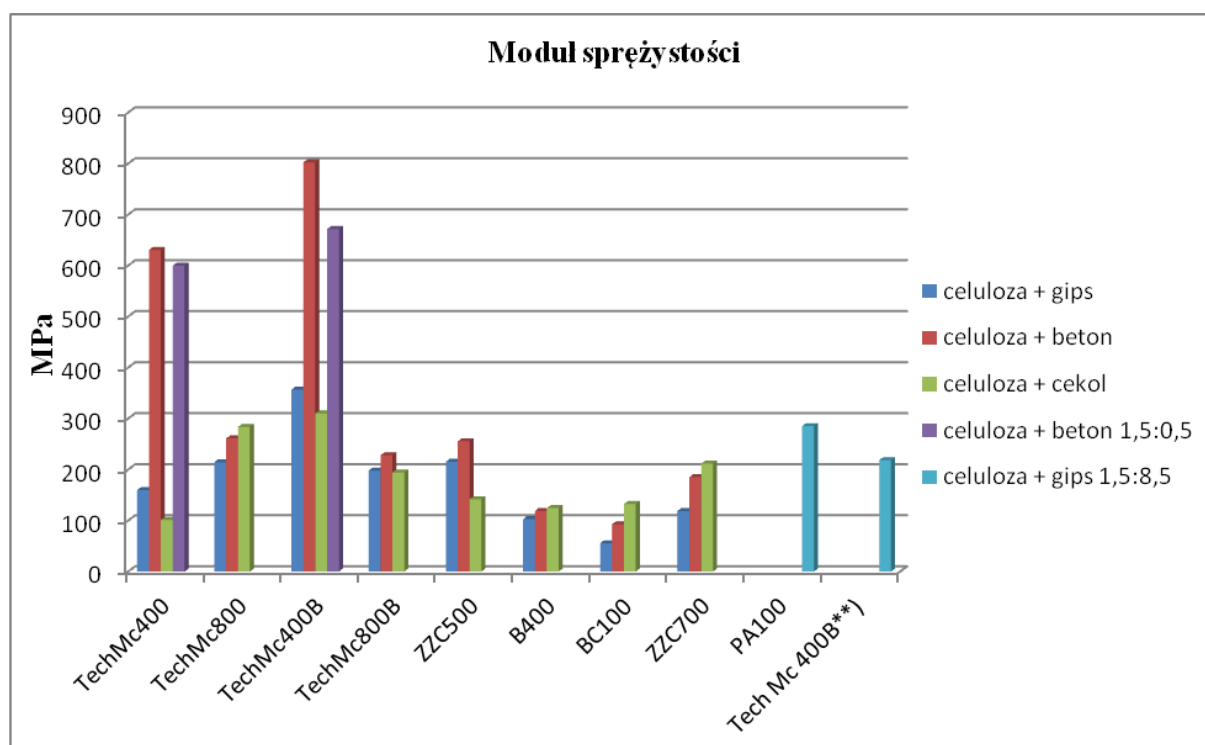
*) Kompozycja celulozy TechMC 400 oraz TechMC 400B zaprawą cementową B-20 w stosunku masowym celulozy do spoiwa 1,5 : 0,5.

Tab. 4.10.3 Zginanie próbek z zaprawą cementowo-polimerową Cekol C-35, stosunek masowy 1:1

Nazwa próbki	wytrzymałość na zginanie [MPa]	strzałka ugięcia [%]	moduł sprężystości [MPa]	maksymalna siła zginająca [N]	umowna strzałka ugięcia [mm]
TechMc400	0,45	0,55	101,23	0,62	4,75
TechMc800	1,47	0,73	283,75	1,52	4,18
TechMc400B	1,9	0,77	310,02	2,07	4,8
TechMc800B	1,19	0,83	194,04	1,58	4,9
ZZC500	0,52	0,47	141,79	0,75	4,92
B400	0,61	0,61	124,43	1,18	5,61
BC100	0,47	0,45	132,35	0,73	5,12
ZZC700	0,72	0,52	211,51	1,1	5,09

Ze względu na to, że celuloza TechMC 400 oraz TechMC 400B w kompozycji z betonem B-20 wykazywała najlepsze właściwości mechaniczne, wykonano dodatkowo kompozycje zawierające 1,5 cz. wag. celulozy oraz 0,5 cz. wag. betonu B-20.

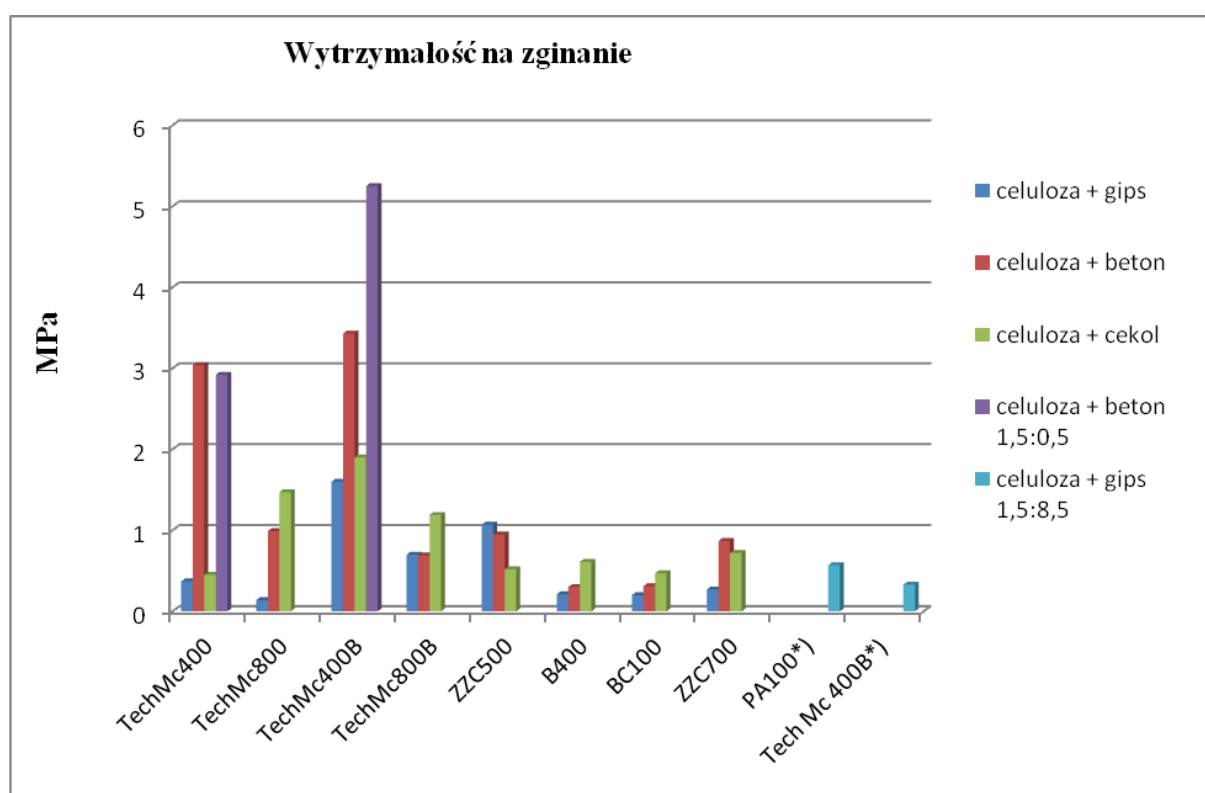
Wyniki zestawiono na wykresach.



Rys. 4.10.1 Zależność modułu sprężystości od rodzaju celulozy oraz użytego spoiwa mineralnego

Jak wynika z powyższego rysunku największą wartością modułu sprężystości charakteryzują się próbki uzyskane z celulozy TechMC 400 oraz TechMC 400B i betonu B-20 zarówno przy wymieszaniu składników kompozycji w stosunku wagowym 1:1 jak i 1,5:0,5. Również kompozycje celulozy TechMC 400B zarówno z gipsem szpachlowym jak i z cekolem C-35 charakteryzują się wysokimi wartościami modułu sprężystości. Kompozycje uzyskane z celulozy TechMC 800 i TechMC 800B oraz zastosowanych spoiw mineralnych, charakteryzują się podobną wartością modułu sprężystości jak kompozycje uzyskane z zastosowaniem celuloz ZZC500 B400 BC1000 oraz ZZC700.

Z kolei kompozycja celulozy PA100 z gipsem szpachlowym w stosunku masowym 1,5:8,5 charakteryzuje się wyższą wartością modułu sprężystości niż celuloza Tech MC400B. Podobnie jest w przypadku wytrzymałości na zginanie



Rys. 4.10.2 Zależność wytrzymałości na zginanie od rodzaju celulozy oraz użytego spoiwa mineralnego

W przypadku wytrzymałości na zginanie najwyższymi wartościami charakteryzują się kompozycje uzyskane z celulozy TechMC 400B i betonu B-20 zarówno przy wymieszaniu składników kompozycji w stosunku wagowym 1:1 jak i 1,5:0,5. Również kompozycje wykonane z gipsem szpachlowym oraz Cekolem C-25 charakteryzują się dobrymi wartościami tego parametru. Próbkę wykonaną z celuloz oznaczonych jako ZZC500 B400

BC1000 oraz ZZC700, niezależnie od rodzaju użytego spoiwa mineralnego, charakteryzują się znacznie mniejszymi wartościami wytrzymałości na zginanie.

Podsumowując można powiedzieć, że celuloza TechMC 400 oraz TechMC 400B tworzy z użytymi spoiwami kompozycje charakteryzujące się dobrymi parametrami mechanicznymi uzyskanymi podczas zginania trójpunktowego, szczególnie z betonem B-20, niezależnie od tego, czy stosunek wagowy celulozy do spoiwa wynosił 1:1 czy też 1,5 do 0,5. Najslabsze kompozycje otrzymuje się przy użyciu jako spoiwa gipsu szpachlowego.

4.11 Badania palności wytypowanych próbek.

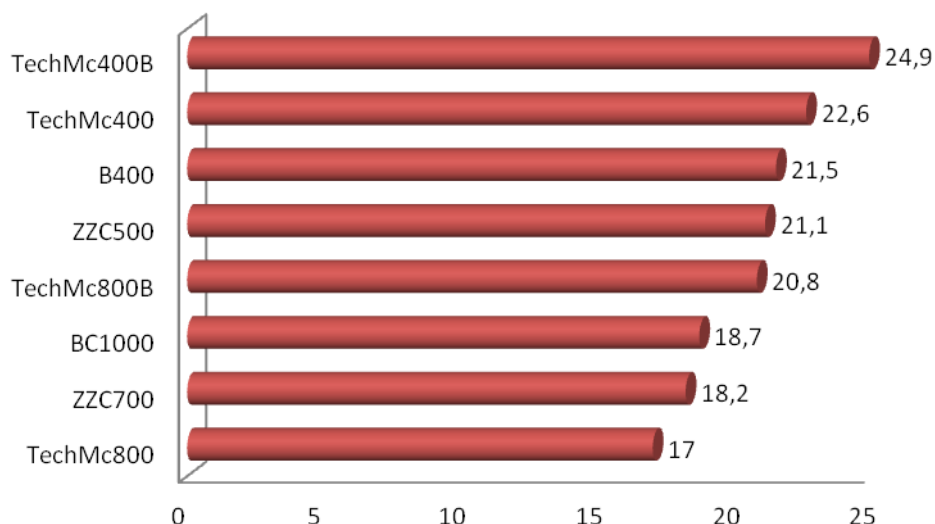
Badania przeprowadzono metodą pomiaru wskaźnika tlenowego zgodnie z normą ISO 4589-2. Oznaczenie wykonano na aparacie Fire Testing Technology. Wynikami pomiarów były określone eksperymentalnie najmniejsze stężenia tlenu w mieszaninie tlen/azot podtrzymujące palenie próbki.

Zgodnie z ustaleniami ze zleceniodawcą badania wykonano w kompozycjach włókien z gipsem szpachlowym (firmy Dolina Nidy) i zaprawą cementową Beton B-20 (firmy BAUMIT) oraz zaprawa cementowo-polimerowa Cekol C-35 (firmy CEKOL). Materiały te stanowią spoiwo dla włókien umożliwiające wykonanie odpowiednich do spalania kształtek. Zakładając, że spoiwa są niepalne wyniki badań należy traktować porównawczo oceniając czy dana próbka jest mniej czy bardziej palna w porównaniu z inną w danej grupie spoiwa.

Przeprowadzono badania palności następujących włókien celulozy: **Tech MC 400, Tech MC 400B, Tech MC 800, Tech MC 800B** (włókna ProAgro), **B400, ZZC 500, BC 1000, ZZC 700** (włókna innych producentów). Kształtki wykonano w proporcjach celulozy do spoiwa 1:1.

Tab. 4.11.1. Wyniki badań wskaźnika tlenowego dla próbek ze spoiwem gipsowym.

l.p.	symbol	OI (%)
1	TechMc400B	24,9
2	TechMc800	17
3	TechMc800B	20,8
4	TechMc400	22,6
5	BC1000	18,7
6	ZZC700	18,2
7	ZZC500	21,1
8	B400	21,5

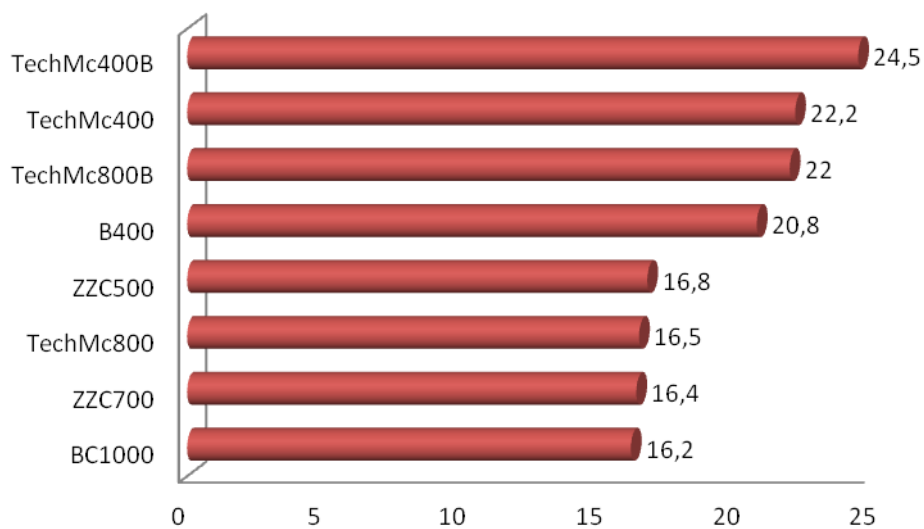


Rys.4.11.1. Wyniki badań wskaźnika tlenowego dla próbek ze spoiwem gipsowym.

Materiał charakteryzujący się wskaźnikiem tlenowym powyżej 22 można uznać za materiał niepodtrzymujący palenia w atmosferze powietrza. Warunek ten spełniają dwie próbki TechMc400 i TechMc400B, przy czym ta druga osiąga wskaźnik tlenowy bliski 25 %. Z kolei próbki BC100, ZZC700, TechMc800 można określić jako relatywnie łatwo palne. Na wykresie 4.11.1 przedstawiono sumaryczne zestawienie wskaźników tlenowych badanych próbek.

Tab. 4.11.2. Wyniki badań wskaźnika tlenowego dla próbek ze spoiwem Beton B-20.

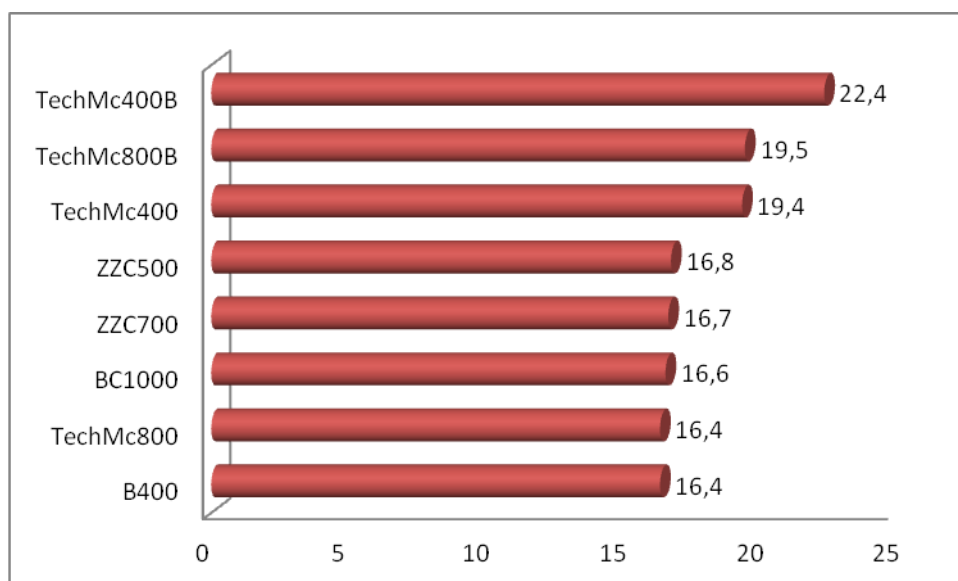
l.p.	symbol	OI (%)
1	TechMc400B	24,5
2	TechMc800	16,5
3	TechMc800B	22,0
4	TechMc400	22,2
5	BC1000	16,2
6	ZZC700	16,4
7	ZZC500	16,8
8	B400	20,8



Rys.4.11.2. Wyniki badań wskaźnika tlenowego dla próbek ze spoiwem Beton B-20.

Tab. 4.11.3. Wyniki badań wskaźnika tlenowego dla próbek ze spoiwem Cokol C-25.

l.p.	symbol	OI (%)
1	TechMc400B	22,4
2	TechMc800	16,4
3	TechMc800B	19,5
4	TechMc400	19,4
5	BC1000	16,6
6	ZZC700	16,7
7	ZZC500	16,8
8	B400	16,4



Rys.4.11.3. Wyniki badań wskaźnika tlenowego dla próbek ze spoiwem Cekol C-25.

Analizując wyniki badań wskaźników tlenowych w poszczególnych spoiwach widoczne są różnice. Wynikają one najprawdopodobniej ze sposobu wiązania danego materiału, powstających przestrzeni wewnętrznych umożliwiających przepływ powietrza, stopnia wilgotności po suszeniu. Niezależnie od powyższego, zarówno wyniki badań włókien celulozy w Cekol C-35 jak i Beton B-20, potwierdzają wcześniejsze wnioski. Jako materiał charakteryzujący się najmniejszą palnością można uznać celulozę TechMc400B. Materiał najłatwiej palny to TechMc800 z grupy produktów ProAgro i ZZC700, BC1000 z grupy innych producentów.

4.12 Badania średnich ciężarów cząsteczkowych próbek celulozy metodą chromatografii żelowej - GPC.

Do badań wytypowano próbki celulozy TechMc400B, TechMc800, TechMc800B, TechMc400 (ProAgro) oraz BC1000, ZZC700, ZZC500, B400 (inni producenci). Stosując metodę chromatografii żelowej GPC/SEC (Gel Permeation Chromatography / Size Exclusion Chromatography), wykonano badania celulozy na poziomie molekularnym – rozkład mas molowych (MMD), średnich wartości mas molowych (średnia i średnia ważona) (\overline{Mn} , \overline{Mw}) oraz wartości polidispersji ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$). Analizę GPC/SEC przeprowadzono w eluencie: 0,5% LiCl w dimetyloacetamidzie (DMAC) przy prędkości przepływu 1.0 ml /min. System GPC/SEC firmy Agilent Technologies z pompą izokratyczną 1260 Iso Pump i autosamplerem 1260 ALS wyposażony był w detektor refraktometryczny Optilab T-rEX (Wyatt Technology). Objętość nastrzykiwanego roztworu badanej próby wynosiła 100 μ l.

Do przeprowadzenia badań konieczne było rozpuszczenie próbek celulozy w eluencie. Okazało się, że jedynie dwie próbki uległy rozpuszczeniu - ZZC700 (Tabela 4.12.1), ZZC500 (Tabela 4.12.2).

Tab. 4.12.1. Wyniki analizy GPC próbki celulozy ZZC700.

Nr analizy	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Mw/Mn	DPw
1	23440	258760	11,0	1378
2	24100	260790	10,8	1382
3	23890	254530	10,7	1409
Wartość średnia	23810	258027	10,8	1390
RSD [%]	1,4	1,2	1,4	1,2

Mn – średnia masa molowa,

Mw – średnia ważona masa molowa,

Mw/Mn – wartość polidispersji,

DPw – wagowy stopień polimeryzacji wyliczony matematycznie jako wynik ilorazu Mw/m_c gdzie m_c to mer celulozy równy 162g/mol,

RSD – względne odchylenie standartowe

Tab. 4.12.2. Wyniki analizy GPC próbki celulozy ZZC500.

Nr analizy	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Mw/Mn	DPw
1	25190	304910	12,1	1882
2	24640	319370	12,9	1971
3	25480	333520	13,1	2059
Wartość średnia	25103	319267	12,7	1971
RSD [%]	1,7	4,5	4,2	4,5

Mn – średnia masa molowa,

Mw – średnia ważona masa molowa,

Mw/Mn – wartość polidispersji,

DPw – wagowy stopień polimeryzacji wyliczony matematycznie jako wynik ilorazu Mw/m_c gdzie m_c to mer celulozy równy 162g/mol,

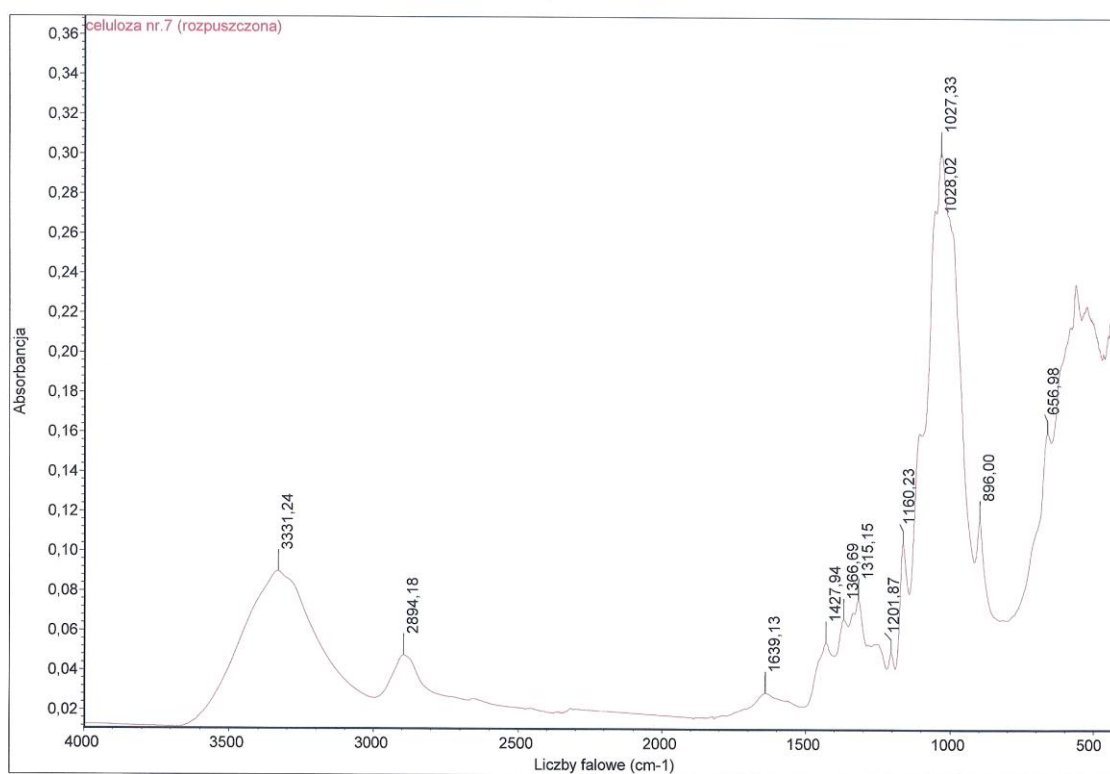
RSD – względne odchylenie standartowe

Inne próbki celulozy pomimo zastosowania różnych metod oczyszczania nie rozpuściły się w eluencie co uniemożliwiło wykonanie analizy GPC.

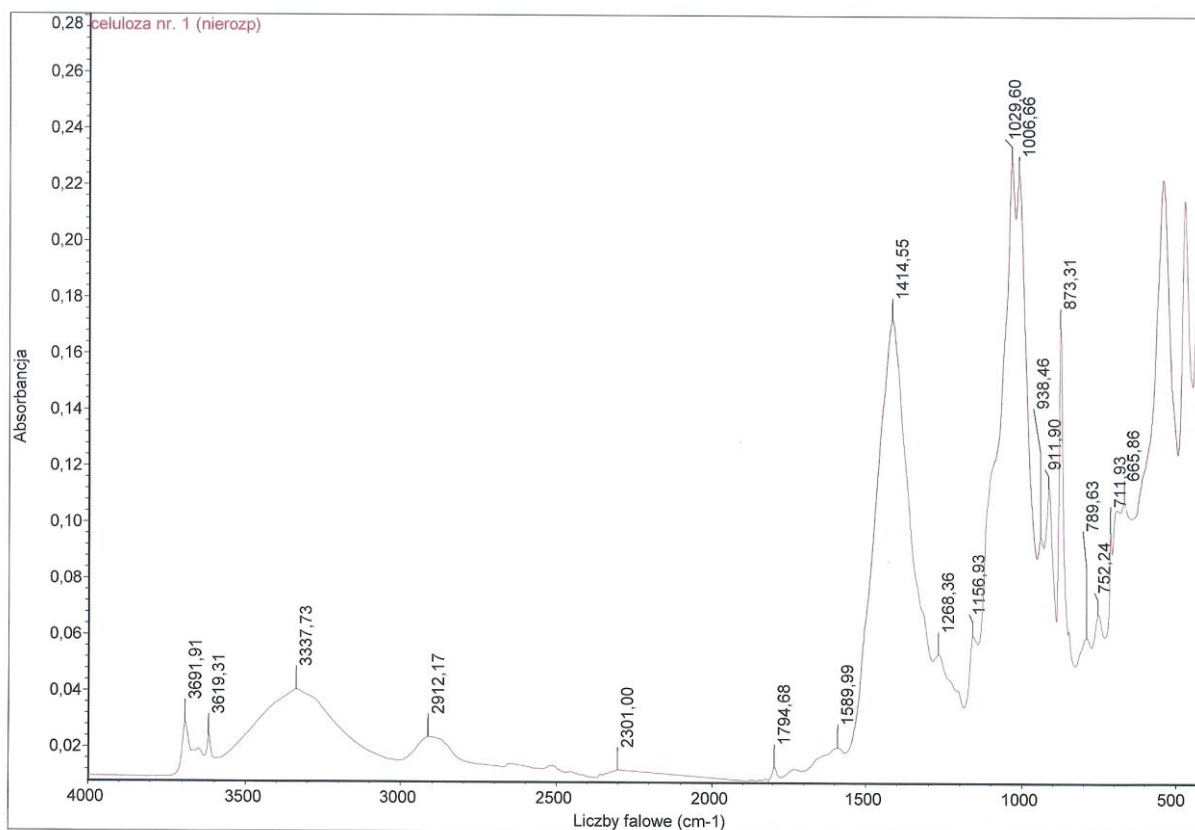
4.13 Badania FTIR próbek celulozy.

Biorąc pod uwagę różną rozpuszczalność próbek celulozy w eluencie 0,5% LiCl w dimetyloacetamidzie (DMAC), wykonano analizy FTIR próbek: TechMc400B, TechMc800, TechMc800B, TechMc400 (ProAgro) oraz BC1000, ZZC700, ZZC500, B400 (inni producenci). Do badań spektrometrycznych w podczerwieni użyto aparat Genesis, wyposażonym w program analityczny ATI Mattson i Peak Solve. Widma wykonano w zakresie liczby falowej 500-4000 cm^{-1} , przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i liczbie skanów 32. Próbki celulozy wprowadzono w postaci tabletek z KBr.

Porównując wykonane widma uwidoczniła się niska intensywność sygnału przy długości fali 3300 cm^{-1} dla próbek nierozpuszczających się w eluencie w porównaniu z próbkami, które uległy rozpuszczeniu. Poniżej zostały przedstawione widma celulozy rozpuszczonej w eluencie (próbka , rys. 4.13.1) i celulozy nierozpuszczonej w eluencie (próbka TechMc400B, rys. 4.13.2).



Rys. 4.13.1. Próbką celulozy rozpuszczona w eluencie.



Rys. 4.13.1. Próbkę celulozy TechMc400B nie rozpuszczoną w eluencie.

4.14 Oznaczenie lepkości granicznej i oznaczenie średniego stopnia polimeryzacji dla próbek celulozy.

Ze względu na brak możliwości porównania dostarczonych próbek celulozy metodą GPC wykonano dla nich oznaczenie lepkości granicznej i oznaczenie średniego stopnia polimeryzacji. Badaniom poddano próbki: TechMc400B, TechMc800, TechMc800B, TechMc400 (ProAgro) oraz BC1000, ZZC700, ZZC500, B400 (inni producenci).

Lepkość graniczną oznaczano zgodnie z normą ISO 5351:2010 „Oznaczenie lepkości granicznej w roztworze etylenodwuaminomiedziowym (CED)”.

Średni stopień polimeryzacji oznaczano ze wzoru:

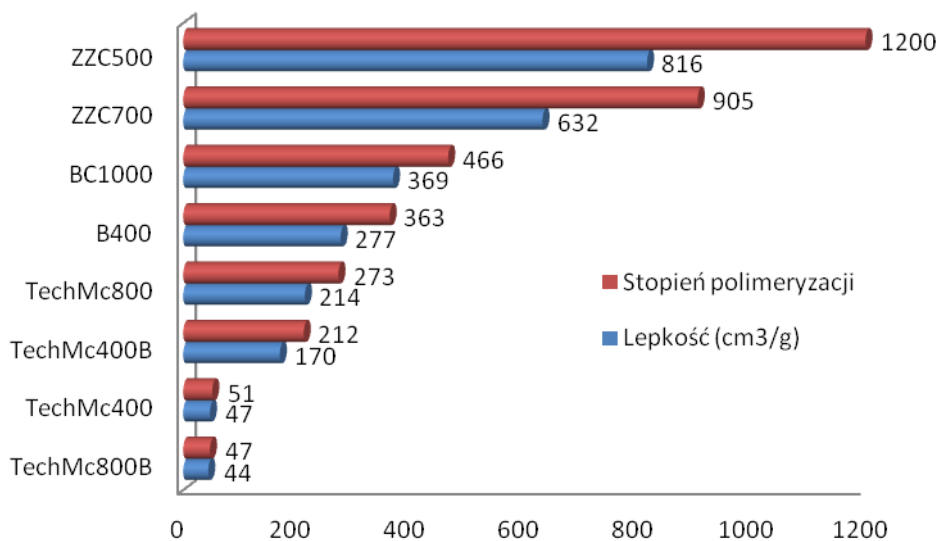
$$DP^{0,905} = 0,75 \cdot [\eta]$$

gdzie: $[\eta]$ – lepkość graniczna celulozy.

Wyniki przedstawiono w poniższej tabeli (Tab. 4.14.1) a podsumowanie w porządku rosnącym na wykresie (Rys. 4.14.1).

Tab. 4.14.1. Lepkość i stopień polimeryzacji próbek celulozy.

Symbol próby	Lepkość [η], cm^3/g	Stopień polimeryzacji DP
TechMc400B	170	212
TechMc800	214	273
TechMc800B	44	47
TechMc400	47	51
BC1000	369	466
ZZC700	632	905
ZZC500	816	1200
B400	277	363



Rys. 4.14.1. Lepkość i stopień polimeryzacji próbek celulozy.

Na podstawie uzyskanych wyników (Tab. 4.14.1 i Rys. 4.14.1) można stwierdzić, że próbki celulozy produkcji ProAgro mają niższe stopnie polimeryzacji i lepkości niż próbki celulozy innych producentów. Najbardziej pod tym kątem wyróżniają się próbki o największym stopniu polimeryzacji ZZC500 i ZZC700.

5 Standaryzacja włókien celulozy.

W celu standaryzacji włókien celulozy przeznaczonej do użycia jako wypełnienie w materiałach chemii budowlanej warto wziąć pod uwagę większość parametrów przeanalizowanych podczas realizacji opisywanych prac. Przede wszystkim jednak warto kierować się wynikami następujących badań:

- określenie zawartości czystej celulozy – pozwala na wyeliminowanie produktów z nieznanymi zanieczyszczeniami mającymi wpływ na szereg parametrów zarówno materiału celulozowego jak i gotowej kompozycji ze spoiwem.
- pomiar długości włókien – produkty o równomiernej długości włókien są bardziej homogeniczne w kompozycjach z wypełnieniem i bardziej przewidywalne w przyszłej aplikacji.
- pomiary właściwości hydrofilowych – analizy te są kluczowe do określenia sposobu aplikacji materiału celulozowego, np. celuloza o charakterze bardziej hydrofilowym jest łatwiejsza w aplikacji w kompozycjach z betonem lub gipsem szpachlowym. Hydrofilowość ma również wpływ na dalsze właściwości gotowego materiału kompozytowego – chłonność wody podczas użytkowania.
- pomiar pH przesączu celulozy – korzystne jest pH obojętne, ewentualna jego zbyt duża kwasowość lub zasadowość może mieć wpływ na oddziaływanie gotowych produktów chemii budowlanej w zetknięciu z innymi materiałami.
- analiza właściwości mechanicznych w gotowych wyrobach – rodzaj włókna ma wpływ na właściwości mechaniczne osiągnane w gotowych wyrobach chemii budowlanej. Wcześniejsza ocena tych parametrów zagwarantuje nam wymaganą wytrzymałość spoiny celulozowo nieorganicznej.
- inne właściwości np. barwa zależą od indywidualnych wymagań odbiorców i są mniej istotne w wytypowaniu właściwych włókien celulozy służących jako wypełnienie materiałów gipsowych czy cementowych chemii budowlanej.

6 Podsumowanie.

1. W wyniku przeprowadzonej analizy sitowej włókien rozdzielono poszczególne próbki celulozy na frakcje. Analizy poszczególnych frakcji przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego - SEM. W celu otrzymania włókien o większej homogeniczności kształtów (dla większości próbek) zaproponowano przesianie próbek przez sito o wymiarze 0,25 mm (Tab. 4.2.1). Dużą homogenicznością kształtów charakteryzują się próbki uzyskane przez frakcjonowanie w firmie ProAgro z podsita i nadsita zarówno dla celulozy Tech MC 400 Tech MC 400B jak i Tech MC 800. Ponadto badania wykazały, że Tech MC 800B. Próbki PA100 oraz TechMC 100 zawierają celulozę w formie ziarnistej.

2. Analiza EDS pozwala zidentyfikować zarówno jakościowo jak i ilościowo pierwiastki chemiczne wchodzące w skład badanego materiału. Analiza EDS wykazała obecność zanieczyszczeń w poszczególnych próbkach celulozy.

3. Dodatkowo przeprowadzono badania struktury włókien za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego – TEM. Badania te miały charakter uzupełniający i zostały wykonane jedynie na próbkach Tech MC400B (produkcji Proagro) oraz B400 (inny producent). Próbka Tech MC 400B charakteryzuje się strukturą amorficzną z występującymi elementami krystalicznymi. Zarówno w przypadku próbki Tech MC 400B jak i B400 widoczne na zdjęciach TEM są nanorurki, stanowiące niewielką ilość.

4. Wykonano badania pH ekstraktów próbek celulozy. Uzyskane ekstrakty mają charakter zasadowy - TechMC400 (ProAgro), BC1000, ZZC700, ZZC500, B400 (inni producenci) - lub obojętny - TechMC400B, TechMC800, TechMC800B (ProAgro). Różnice wynikają najprawdopodobniej z różnych źródeł pochodzenia odpadu celulozowego i różnych metod (sposobów) jego przetwarzania na włókna oraz oczyszczania.

5. Na podstawie badań na spektrodensytmetrze i analizie wyników można stwierdzić znaczące różnice w barwie sprasowanych próbek celulozy. W praktyce mamy do czynienia z różnymi odcieniami bieli i szarości. Badanie porównawcze TechMC400B w odniesieniu do próbki B400, traktując tą ostatnią jako wzorzec, wykazało zmianę dEab (1,88) powyżej jedności, co jest wartością znaczącą.

6. Wykonano badania powinowactwa do wody próbek celulozy. Charakteryzują się one różnym stopniem hydrofilowości. Uzyskano kąty zwilżania od 23,93° (próbka 6, B400) do 124,26° (próbka 5, ZZC500). Świadczy to o istotnie różnych właściwościach powinowactwa do wody analizowanych włókien celulozy.

7. Określono średnie rozmiary włókien celulozy metodą analizy rozkładu długości włókien. Największym rozmiarem charakteryzują się włókna celulozy Tech MC 800. Włókna Tech MC 400B mają porównywalną średnią długość do włókien próbki B400. Z kolei po rozdziale

Tech MC 400 (nadsito) i Tech MC 800 (nadasito) mają porównywalną średnią długość włókien.

8. Zbadano zawartość czystej celulozy w dostarczonych próbkach włókien. Największą zawartością czystej celulozy charakteryzują się próbki TechMC400B i TechMC800B, najmniejszą natomiast próbki TechMC800 i TechMC400 – wszystkie produkcji firmy ProAgro. próbki pozyskane od innych producentów znajdują się pomiędzy wcześniej wymienionymi.

9. Wykonano analizy średniej gęstości nasypowej próbek celulozy. Charakteryzują się one rozrzutem średniej gęstości nasypowej w stanie luźnym w zakresie 0,05-0,20 g/cm³ – próbki ProAgro, w zakresie 0,31-0,9 g/cm³ – próbki innych producentów oraz w stanie zagęszczonym w zakresie 0,07-0,28 g/cm³ – próbki ProAgro, w zakresie 0,54-1,31 g/cm³ – próbki innych producentów. W obu przypadkach celuloza produkowana przez firmę ProAgro ma niższe gęstości nasypowe w porównaniu z celulozą produkowaną przez innych producentów.

10. Przeanalizowano właściwości włókien celulozy pod kątem mechanicznym w określonych spoiwach. Celuloza TechMC 400 oraz TechMC 400B tworzy z użytymi spoiwami kompozycje charakteryzujące się dobrymi parametrami mechanicznymi uzyskanymi podczas zginania trójpunktowego, szczególnie z betonem B-20, niezależnie od tego, czy stosunek wagowy celulozy do spoiwa wynosił 1:1 czy też 1,5 do 0,5.

11. Wykonano badania wskaźnika tlenowego próbek celulozy w określonych spoiwach. Jako materiał charakteryzujący się najmniejszą palnością można uznać celulozę TechMc400B. Materiał najłatwiej palny to TechMc800 z grupy produktów ProAgro i ZCC700, BC1000 z grupy innych producentów.

12. Na podstawie oznaczenia stopnia polimeryzacji można stwierdzić, że próbki celulozy produkcji ProAgro mają niższe stopnie polimeryzacji i lepkości niż próbki celulozy innych producentów. Najbardziej pod tym kątem wyróżniają się próbki o największym stopniu polimeryzacji ZCC500 i ZCC700.

13. Wytypowano badania pomocne w standaryzacji włókien celulozy.

14. Na podstawie uzyskanych wyników można wytypować materiał o najlepszych właściwościach Jeżeli chodzi o próbki celulozy uzyskiwane przez firmę Pro Agro to najlepsze wyniki w przeważającej ilości badań uzyskała próbka Tech MC 400B. Charakteryzuje się ona największą zawartością celulozy (77.55%) a długość jej włókien jest porównywalna z długością włókien próbek dostępnych handlowo. Ma ona w prawdzie znacznie mniejszą gęstość nasypową zarówno w stanie luźnym jak i utrzesionym, nie powinno to jednak mieć wpływu na jej aplikację. Ponadto charakteryzuje się znacznie wyższą hydrofilowością (mniejszym kątem zwilżania) w stosunku do próbek dostępnych handlowo. Oznacza to zatem, że jej aplikacja w spoiwach mineralnych takich jak gips czy zaprawa betonowa jest znacznie łatwiejsza. Cząstki tej celulozy bardzo łatwo ulegają zwilżeniu wodą. Przesącz wodny

uzyskany z dyspersji wodnych włókien tej celulozy charakteryzuje się pH w granicach 7 – czyli jest obojętny. Ponadto kompozycje z betonem wykonane z jej udziałem w stosunku wagowym celulozy do betonu 1:1 charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami mechanicznymi w stosunku do innych kompozycji. Ta sama zależność dotyczy wartości indeksu tlenowego. Z kolei barwa włókien nie powinna mieć wpływu na estetykę uzyskanych aplikacji.