

Mariola Jastrzębska^{1*}, Wojciech Jurczak²

¹ Akademia Morska w Gdyni, Katedra Chemii i Towaroznawstwa Przemysłowego, ul. Morska 83, 81-225 Gdynia, Poland

² Akademia Marynarki Wojennej, Instytut Podstaw Budowy Maszyn Okrętowych, ul. Śmidowicza 69, 81-103 Gdynia, Poland

* Corresponding author. E-mail: mariola@am.gdynia.pl

Otrzymano (Received) 03.02.2008

CHARAKTERYSTYKA KOMPOZYTÓW ZAWIERAJĄCYCH ODPADY POLIESTROWO-SZKLANE

Szerokie stosowanie wyrobów z poliestrów wzmocnionych włóknami generuje problem odpadów z tych tworzyw. Ich zalety produkcyjne, takie jak łatwość formowania dużych wyrobów o skomplikowanych kształtach, stosunkowo niski koszt produkcji, wytrzymałość oraz odporność na warunki środowiskowe, stają się poważną wadą podczas prób ich utylizacji. Szczególnie uciążliwymi odpadami są elementy wykonane z laminatów, które niezmiennie trafiają na składowiska. W dużym stopniu wpływają one na zwiększenie powierzchni potrzebnej na składowanie odpadów stałych oraz kosztów składowania. W pracy odpady z laminatu poliestrowo-szklanego zostały poddane procesowi rozdrobnienia, a następnie zastosowane do otrzymania nowych kompozytów. Przedstawiono również wybrane właściwości (gęstość, wytrzymałość na zginanie i ściskanie) tych kompozytów. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że przeprowadzone wstępne badania potwierdziły, iż recyklat powstały z odpadów z laminatu poliestrowo-szklanego można zastosować do otrzymania nowych wyrobów, np. marmuropodobnych (galanteria ogrodowa, parapety). Właściwości tych kompozytów warunkują ich zastosowanie do wytwarzania mniej odpowiedzialnych elementów konstrukcyjnych. Wprowadzenie recyklatu pozwoli na obniżenie kosztów produkcji, zmniejszenie masy materiału kompozytowego oraz ułatwi transport gotowych wyrobów. Prowadzone badania mają aspekt ekologiczny, umożliwiając zagospodarowanie odpadów laminatów poliestrowo-szklanych.

Słowa kluczowe: recykling materiałowy, kompozyt z osnową poliestrową, odpady poliestrowo-szklane

CHARACTERISTIC OF COMPOSITES CONTAINING GLASS REINFORCED POLYESTER WASTE

Glass reinforced polyesters are used more extensively especially for transporting structures, vehicle and vessels. The polyesters are difficult to be recycled because the material is fully cured and it contains incorporated glass reinforcement. The curing process of composites is not reversible. Technical advantages of these composites (mainly great durability and resistance to environment) became a serious disadvantage during tests on their utilization. Several techniques of glass reinforced polyesters recycling do exist but they are not yet commercially available. The current disposal methods of polymer composites are landfill. It is difficult to solve the problem of glass reinforced polyesters recycling, so in connection with this problem we have decided to perform the research in this area. This study focuses on material recycling. The key issue of our project is to find the feasible end-use applications for the shredded recycle. The wastes of the glass fibre reinforced cold-cured polyester laminates were ground in shredder (it contained cutting blades). The sizes of the scraps were 20÷30 mm. Recyclate was added to polyester resin in aim to produce new composites. The composites were fabricated by a hand lay-up process at 22°C. In this paper some properties (density, the bending strength, the compressive strength) of the composites were investigated according to the Polish Standards. Glass reinforced polyesters waste composite, initially shredded into finer material, then can be applied as a filler or reinforcement in the new lightweight and low resistant composite products (building materials) like fencing, railing or panelling materials. Addition of recycle allows reducing production cost as a result of lower weight of materials and make ready products easy to transport. Applying the recycle as a filler will also be a good way of polymer composites utilization. It is a very important ecological aspect.

Keywords: material recycling, polyester composites, glass reinforced polyester waste

WPROWADZENIE

W Polsce pod koniec 2004 roku zarejestrowanych było 845 podmiotów gospodarczych zajmujących się produkcją oraz naprawą jachtów (głównie wykonanych z laminatów poliestrowo-szklanych), które eksportowały w 2005 roku 17 370 sztuk jachtów, łodzi i kajaków o wartości 533 111,9 tysięcy złotych (a w 2006 r. eks-

portowano 14 567 sztuk) [1, 2]. W związku z tak dużą produkcją wyrobów z poliestrów wzmocnionych włóknami szklanymi (przyczepy, łodzie, armatura sanitarna) w Polsce w zakładach produkcyjnych powstaje corocznie około 2000 ton odpadów poprodukcyjnych. Obecnie odpady z laminatów poliestrowo-szklanych trafiają

na komunalne wysypiska śmieci. W dużym stopniu wpływają one na zwiększenie powierzchni potrzebnej na składowanie odpadów stałych oraz koszty składowania, a jako materiały trudno degradowalne stają się długoletnim problemem. Nie opracowano jeszcze odpowiedniego sposobu zagospodarowania odpadów laminatów z utwardzonych na zimno nienasyconych żywic poliestrowych, choć znane są metody recyklingu laminatów wzmocnianych włóknami szklanymi: recykling termiczny, surowcowy i materiałowy [3-10].

W Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie [4] opracowano metodę odzyskiwania włókien szklanych i żywic z utwardzonych laminatów poliestrowych metodą ekstrakcyjną przez działanie chlorkiem metylenu. Zbudowano także instalację pilotażową o wydajności 100 t/rok. Po przetworzeniu odpadów laminatów tą metodą uzyskuje się dwa produkty: włókna szklane i granulaty żywicy. Odzyskiwane włókna szklane stanowią skręcone i nieco skłębione pasma. Produkt ten może być użyty bezpośrednio lub po niewielkim „rozszarpaniu” ewentualnie w postaci rozdrobnionej o włókienkach skłębionych o długości do 12 mm, do różnego rodzaju kompozytów - głównie prasowanych tłoczyw poliestrowych, epoksydowych lub na bazie innych żywic. Granulat może być użyty do kompozytów poliestrowych, epoksydowych i innych jako wypełniacz nieaktywny. Włókna i granulaty miesza się także z zaprawą betonową w różnego rodzaju kompozytach betonowych, polepszając ich parametry mechaniczne. Niestety opisana metoda recyklingu surowcowego oraz metoda recyklingu termicznego nie mają raczej w najbliższej przyszłości dużych szans powszechnego stosowania. Instalacje do spalania, pirolizy lub roztwarzania chemicznego są bowiem drogie i to zarówno na etapie inwestycji, jak i późniejszej eksploatacji. W zakładach tego typu muszą być zainstalowane nowoczesne i skuteczne systemy ochrony środowiska, co dodatkowo podnosi koszty. Rozdrobnienie w przypadku recyklingu surowcowego musi być znaczne, co wymusza zakup dodatkowych energochłonnych urządzeń (młynów) i podnosi koszty. Dodać trzeba, że w polskich warunkach budowa nawet najbardziej nowoczesnego i bezpiecznego zakładu utylizacji odpadów wiąże się także ze żmudnym i czasochłonnym pokonywaniem barier administracyjnych, napotykając często na ostre sprzeciw lokalnej społeczności.

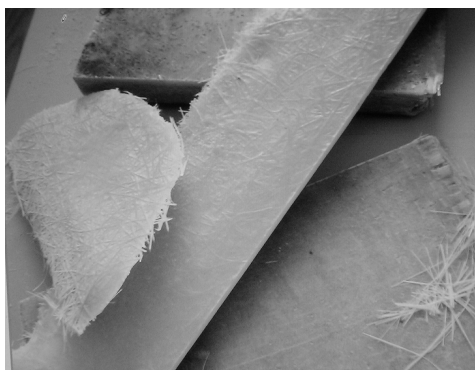
Wydaje się, że rozwiązaniem problemu zagospodarowania odpadów kompozytów z włóknami szklanymi jest recykling materiałowy, polegający na ponownym wykorzystaniu rozdrobnionych odpadów jako wypełniaczy w kompozytach lub tłoczywach. Przykładem stosowania tej metody jest niepracująca już instalacja niemieckiej firmy ERCOM Composites Recycling GmbH, która zajmowała się przetwarzaniem odpadów z tłoczyw poliestrowych SMC i BMC [5]. Niestety wysokie koszty zbiórki, rozdrobnienia oraz trudności sprzedaży recyklatu spowodowały nieopłacalność tej technologii.

Można uniknąć tych problemów, opracowując koncepcję zagospodarowania laminatów poliestrowo-szklanych bezpośrednio u producenta wyrobów z tych materiałów, gdyż tam występują odpady poprodukcyjne oraz wadliwe wyroby, które mogą być od razu wykorzystane jako wypełniacze do nowych kompozytów. Instytut Polimerów Politechniki Szczecińskiej prowadzi badania zagospodarowania duroplastów w tłoczywach poliestrowych. Nowacek [9] wykazał, że tłoczywa poliestrowe z dodatkiem recyklatów cechują się porównalnymi z tłoczywem (tylko z kredą) właściwościami mechanicznymi i fizykochemicznymi (z wyjątkiem pogorszenia odporności cieplnej) pod warunkiem, że zawartość recyklatu w tłoczywie nie przekroczy 15% wag. Ta metoda może być jedynie stosowana w zakładach produkujących tłoczywa SMC, gdyż niestety większość producentów laminatów poliestrowo-szklanych nie posiada prasy hydraulicznej, zastosowanie więc tej metody wiązałoby się z zakupem dodatkowego urządzenia oraz zmianą asortymentu wyrobów. Gorący [10] z Politechniki Szczecińskiej również zauważył ograniczoną możliwość zastosowania recyklatu do wytworzenia tłoczyw i przeprowadził próby wprowadzenia recyklatu do polimerobetonu, wykonanego z 14% wag. mączki kwarcowej, 30% wag. piasku, 44% wag. żwiru oraz 12% wag. żywicy poliestrowej Estromal. Stwierdził, że dodatek recyklatu poliestrowo-szklanego (2÷5% wag.) poprawia wytrzymałość na zginanie polimerobetonu nawet o 25%, nie zmniejszając jednocześnie znacznie jego wytrzymałości na ściskanie.

Przeprowadzone w poprzednich latach badania rozpoznawcze w Katedrze Chemii i Towaroznawstwa Przemysłowego w Akademii Morskiej w Gdyni wykazały, że recyklat poliestrowo-szklany może posłużyć jako wypełniacz do wytworzenia nowych produktów [11-20]. Otrzymano w skali laboratoryjnej nowy produkt - parapet - z dodatkiem recyklatu poliestrowo-szklanego. Celem przedstawionych badań było zastosowanie rozdrobnionych odpadów z laminatów poliestrowo-szklanych jako wypełniaczy do polimerobetonów oraz określenie wybranych właściwości mechanicznych otrzymanych materiałów w porównaniu do wyrobów bez dodatku tych odpadów. Częściowo zastąpiono wypełniacz mineralny - mączkę dolomitową - rozdrobnionymi odpadami poliestrowo-szklanymi.

MATERIAŁ DO BADAŃ

W pracy otrzymano kompozyty z poliestrową osnową napełnione mączką dolomitową oraz recyklatem poliestrowo-szklanym. Odpady z laminatów poliestrowo-szklanych (rys. 1) rozdrabniano w firmie Elplast, używając młynka do tworzyw sztucznych z nożami tnącymi. Otrzymano strzępki o wymiarach 20÷30 mm, przedstawione na rysunku 2.



Rys. 1. Odpady poliestrowo-szklane

Fig. 1. The glass-polyester waste

Do otrzymania kompozytów z dodatkiem odpadów z laminatów poliestrowo-szkłanych zastosowano następujące surowce:

- ortoftalową żywicę poliestrową Polimal 109-32 K, (produkcji Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzy-na”); do utwardzania żywicy zastosowano 1% wag. utwardzacza - nadtlenu butanonu (Butanox M-50) oraz przyspieszacza kobaltowego 6% Co firmy ITL z Poznania dodawanego w ilości 0,2% wag.,
- nietoksotropową i nieprzyspieszoną żywicę poliestrową Aropol S 703 firmy Ashland™ Composite Polymers,
- mączkę dolomitową firmy Kambuz Sp. z o.o.

Skład otrzymanych kompozytów przedstawia tabela 1.

TABELA 1. Udział poszczególnych składników w kompozytach
TABLE 1. Contents of particular componets in composites

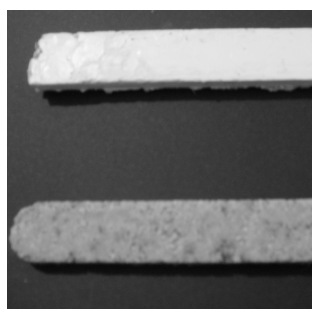
Symbol próbki	Rodzaj żywicy	% wag. żywicy	% wag. recyklatu	% wag. mączki
Pol	Polimal	20	-	80
Pol20R10	Polimal	20	10	70
Pol20R15	Polimal	20	15	65
Pol18R10	Polimal	18	10	72
Aro20R10	Aropol	20	10	70
Aro20R15	Aropol	20	15	65

Metodą formowania ręcznego wykonano próbki kompozytów przy użyciu wałka w temperaturze pokojowej (rys. 3).



Rys. 2. Recyklat

Fig. 2. The recyclate



Rys. 3. Próbkki kompozytów z recyklatem

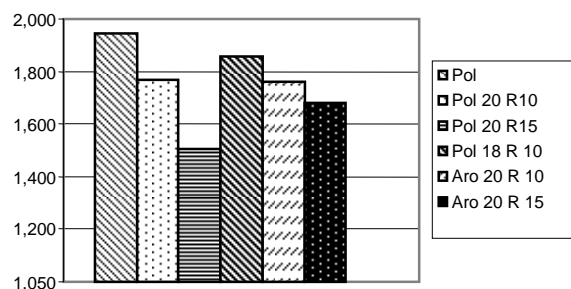
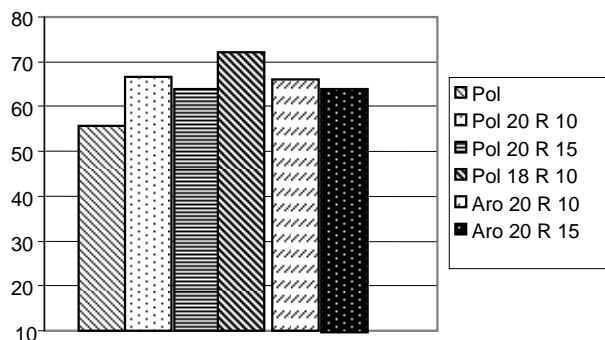
Fig. 3. Composites speciments with recyclate

METODYKA BADAŃ

Dla otrzymanych kompozytów przeprowadzono badania: gęstości, wytrzymałości na ściskanie, wytrzymałości na zginanie. Badania wykonano zgodnie z obowiązującymi normami. Do badań wykorzystano maszynę wytrzymałościową firmy Material Testing System. Pomiar przeprowadzono w temperaturze 23°C. Rozstaw podpór przy pomiarze właściwości na zginanie wynosił 141,75 mm.

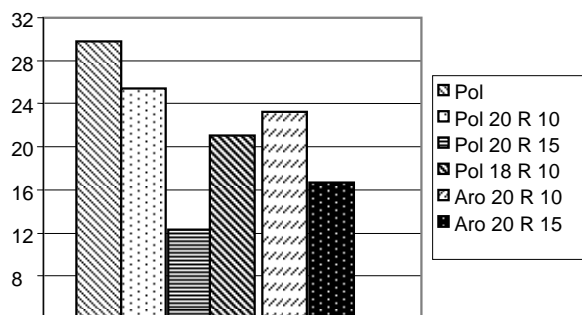
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Rysunek 4 przedstawia gęstość badanych kompozytów. Wyniki wytrzymałości na ściskanie kompozytów z recyklatem w porównaniu z kompozytem bez recyklatu przedstawia rysunek 5, zaś wyniki wytrzymałości na zginanie - rysunek 6.

Rys. 4. Gęstość otrzymanych kompozytów, g/cm³Fig. 4. Density of composites, g/cm³

Rys. 5. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie otrzymanych kompozytów

Fig. 5. Results of compressive strengths of composites



Rys. 6. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie otrzymanych kompozytów

Fig. 6. Results of flexural strengths of composites

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- wprowadzenie odpadów poliestrowo-szkłanych do kompozytu na bazie żywic poliestrowych Polimal lub Akropol zmniejsza gęstość otrzymanego kompozytu. Zmniejszenie masy kompozytów ułatwi transport wykonanych z nich gotowych produktów oraz obniży koszty transportu;
- wprowadzenie recyklatu poliestrowo-szkłanego w ilości 10% wag. do kompozytu na bazie żywicy Polimal zwiększyło wytrzymałość na ściskanie o 20%, ale pogorszyło wytrzymałość na zginanie produktu w porównaniu z próbką bez odpadów;
- niestety zwiększenie do 15% wag. recyklatu w tym kompozycie spowodowało zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie i zginanie tych próbek;
- zmniejszenie ilości żywicy Polimal o 2% wag. w kompozycie z 10% wag. recyklatu poprawiło wytrzymałość na ściskanie, a tylko nieznacznie zmniejszyło wytrzymałość na zginanie próbek;
- kompozyty z 10% wag. recyklatu na bazie żywicy Akropol wykazywały zbliżoną wytrzymałość na ściskanie do kompozytu z żywicą Polimal, natomiast nieznacznie mniejszą wytrzymałość na zginanie;
- niestety wprowadzenie do takiego kompozytu 15% wag. recyklatu również spowodowało pogorszenie wytrzymałości na ściskanie i zginanie;
- w związku z izotropowym ułożeniem odpadów w żywicy kompozyty z odpadami posiadają stosunkowo niskie właściwości mechaniczne. Kompozyty mogą być więc stosowane do wytwarzania konstrukcji niewymagających wysokich właściwości wytrzymałościowych, np. do produkcji elementów ogrodzeń, barierek czy różnego rodzaju płytek oraz w inżynierii drogowej (znaki, słupki itp.).

PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że przeprowadzone wstępne badania potwierdziły, iż recyklat powstały z odpadów z laminatu poliestrowo-szkłanego można zastosować do otrzymania nowych wyrobów, np. marmuropodobnych (galanteria ogrodowa, parapety). Zastosowanie recyklatu do 10% wag. w kompozytach zarówno na bazie żywicy poliestrowej Polimal, jak i żywicy poliestrowej Akropol wpłynie na zwiększenie wytrzymałości na ściskanie. Właściwości tych kompozytów warunkują ich zastosowanie do wytwarzania mniej odpowiedzialnych elementów konstrukcyjnych. Wprowadzenie recyklatu pozwoli na obniżenie kosztów produkcji, zmniejszenie masy materiału kompozytowego oraz ułatwi transport gotowych wyrobów. Przeprowadzone badania mają aspekt ekologiczny, umożliwiając zagospodarowanie odpadów laminatów poliestrowo-szkłanych.

LITERATURA

- [1] http://www.stat.gov.pl/cps/rde/xbcr/gus/PUBL_obroty_towarowe_2005_eksport.xls
- [2] http://www.stat.gov.pl/cps/rde/xbcr/gus/PUBL_eksport_2006.xls
- [3] Pickering S.J., Kelly R.M., Kennerley J.R., Rudd C.D., Fenwick N.J., A fluidized-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites, *Composites Science and Technology* 2000, 60, 509-523.
- [4] Kowalska E., Wielgosz Z., Utylizacja odpadów laminatów poliestrowo-szkłanych, *Polimery* 2002, 47, 2, 110-116.
- [5] Błędzki A.K., Recykling materiałów polimerowych, WNT, Warszawa 1997, 87-91.
- [6] Yoon K.H., DiBenedetto A.T., Huang S.J., Recycling of unsaturated polyester resin using propylene glycol, *Polymer* 1997, 38, 2281-2285.
- [7] Cunliffe A.M., Williams P.T., Characterisation of products from the recycling of glass fibre reinforced polyester waste by pyrolysis, *Fuel* 2003, 82, 2223-2230.
- [8] Rydarowski H., Walczak K., Recykling materiałowy odpadów laminatów poliestrowych, *Materiały III Międzynarodowej Konferencji Naukowej nt. Recykling tworzyw sztucznych*, Jeseník 2002, 259-266.
- [9] Nowaczek W., Tłoczywa poliestrowe z odpadami duroplastów, *Polimery* 1999, 44, 11-12, 758-763.
- [10] Gorący K., Recykling laminatów poliestrowo-szkłanych, *Przemysł Chemiczny* 2006, 85/8-9, 913-914.
- [11] Jastrzębska M., Rutkowska M., Herbut-Szydłowska G., Jurczak W., Ocena możliwości recyklingu odpadów z laminatów poliestrowo-szkłanych stosowanych w okrętownictwie, *Referaty X Seminarium nt. Tworzywa sztuczne w budowie maszyn*, Kraków 2003, 183-187.
- [12] Jastrzębska M., Jurczak W., Rutkowska M., An attempt of utilizing glass fiber reinforced polyester from scrapping naval vessels, *Proceedings of 3rd Central-European Conference Plastics Recycling Science-Industry*, Krynica 2004, 95-96.
- [13] Jastrzębska M., Rutkowska M., Jurczak W., Recycling of ships made of glass reinforced polyester, *Papers - Recycling of ships and other marine structures*, The Royal Institution of Naval Architects, London 2005, 115-117.
- [14] Jastrzębska M., Rutkowska M., Jurczak W., Recycling of glass fibre-reinforced polyester, *Proceedings of the 8th International Commodity Science Conference (IGWT) Current trends in commodity science*, The Poznań University of Economics, Poznań 2005, 537-541.
- [15] Jastrzębska M., Rutkowska M., Model of waste management of the end of life vessels made of glass reinforced polyester, *Proceedings of the 15th Symposium of IGWT Global Safety of Commodity and Environment, Quality of Life*, International Society of Commodity Science and Technology, Kiev 2006, 390-394.
- [16] Jastrzębska M., Rutkowska M., Jurczak W., Kompozyty z recyklatami poliestrowo-szkłanymi, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2006, 3s, 32-33.
- [17] Jastrzębska M., Jurczak W., Environment-friendly recycling of marine craft made from glass-reinforced polyester, *Polish Journal of Environmental Studies* 2007, 16, 3C, 26-28.
- [18] Jastrzębska M., Jurczak W., Wykorzystanie odpadów poliestrowo-szkłanych do otrzymywania nowych kompozytów, *Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej* 2007, 4, 71-74.

- [19] Jastrzębska M., Rutkowska M., New composites containing glass-reinforced recycle, Proceedings of the XXIV Reinforced Plastics, House of Technology Ltd. and Association of Composites Manufactures, Karlovy Vary (Carlsbad) 2007, 159-162.
- [20] Jastrzębska M., Odpady laminatów poliestrowo-szklanych ze złomowanych trałowców, Recykling 2006, 10(70), 14-12.
- [21] Jastrzębska M., Rutkowska M., Jurczak W., Zastosowanie przemiału z laminatów poliestrowo-szklanych jako wypełniaczy kompozytów, Czasopismo Techniczne (seria: Mechanika) 2006, z. 6-M, 243-246.