

Monika Rutecka¹, Mateusz Kozioł², Jerzy Myalski³, Józef Śleziona⁴

Politechnika Śląska, Katedra Technologii Stopów Metali i Kompozytów, ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice

WYKORZYSTANIE ODPADÓW KOMPOZYTOWYCH JAKO WYPEŁNIACZA OSNOWY POLIMEROWEJ W MATERIAŁACH KOMPOZYTOWYCH

Przeprowadzone badania miały na celu ocenę możliwości wykorzystania recyklatu poliestrowo-szklanego jako wypełniacza osnowy polimerowej materiałów kompozytowych, będąc jednocześnie metodą utylizacji tych odpadów. Odpady kompozytów poliestrowo-szklanych rozdrobniono do wielkości cząstek poniżej 0,3 mm (rys. 1). Recyklat stanowił frakcję proszkową i był mieszaniną cząstek żywicy poliestrowej, drobnych włókien szklanych oraz aglomeratów cząstek kompozytu. Rozdrobnione odpady dodano do żywicy stanowiącej osnowę laminatów. Wykonano laminaty składające się z 10 warstw tkaniny szklanej, o gramaturze 380 g/m², i żywicy epoksydowej EPIDIAN 51, do których dodano 4, 10 lub 20% wag. rozdrobnionych odpadów (rys. 2). Jako materiał porównawczy wykonano 10-warstwowy laminat bez dodatku recyklatu. W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych wytworzonych laminatów. Wyznaczono wartości wytrzymałości na zginanie, modułu zginania, udarności oraz wytrzymałości na ścinanie (rys. 3). Przeprowadzone badania wykazały, że użycie recyklatu jako wypełniacza prowadzi do obniżenia właściwości mierzonych podczas zginania (wytrzymałość na zginanie oraz moduł przy zginaniu) oraz udarności (rys. rys. 4-6). Wykazano, że na wartości tych właściwości znaczny wpływ ma zawartość recyklatu. Ponadto badania wykazały zależność między udziałem wypełniacza w osnowie a wartościami wytrzymałości na zginanie, modułu zginania oraz udarności. Im recyklatu więcej, tym mniejsze wartości badanych właściwości. W przeciwieństwie do wyników badań zginania i udarności wytrzymałość na ścinanie utrzymuje się na podobnym poziomie dla wszystkich próbek (rys. 7). Optymalne wyniki uzyskano dla laminatów z dodatkiem 4% recyklatu, dla którego spadek właściwości nie przekraczał 5%. Jednak należy zaznaczyć, że dodanie rozdrobnionych odpadów w ilości do 10% wag. powoduje spadek właściwości zbadanych przy obciążeniach statycznych i dynamicznych o ok. 10%, co również jest zadowalającym wynikiem. Wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że recyklat poliestrowo-szklany o małej granulacji można wykorzystać jako wypełniacz osnowy polimerowej do produkcji mniej odpowiedzialnych elementów kompozytowych.

Słowa kluczowe: recykling materiałowy, kompozyty z osnową polimerową, recyklat poliestrowo-szklany

UTILIZATION OF COMPOSITE WASTES AS A FILLER OF POLYMER MATRIX IN COMPOSITES

The purpose of this project was to estimate the possibility of using polyester-glass fiber recyclate as a filler of polymer matrix in composites. Using the recyclate as a filler would be also one of the way of polymer composites utilization. The composites wastes were grinded to size below 0.3 mm (Fig. 1). Recyclate obtained after grinding was a powder fraction and was a mixture of cured polyester resin particles, glass fibers and agglomerates of composites particles. The polyester-glass fiber recyclate was added to the resin, which was used as a matrix in laminates. Ten layers laminates (Fig. 2), consisted of epoxy resin EPIDIAN 51 and glass fabric, with addition of 4, 10 and 20 wt.% of recyclate were made. A ten layers laminate with no addition of recyclate was made as a comparable material (standard sample). The results of the mechanical properties of the laminates with the recyclate have been presented (Figs 4-6). The values of bending strength, flexural modulus, impact strength and shear strength for the laminates were evaluated and compared with analogical properties appointed for standard sample. The results of investigation have shown that using of polymer composites wastes as a filler, leads to decreasing of the measured properties in bending and impact tests. It has been shown that content of the recyclate has significant influence on studied mechanical properties. In addition, the tests have proved the dependence between content of the recyclate in laminates and values of bending strength, flexural modulus and impact strength, the more recyclate was added to the laminates the lower values of mechanical properties were achieved. It is noticeable that the shear strength has been at the same level for all specimens (Fig. 7). The optimal properties were achieved for the laminate with addition of 4 wt.% of recyclate, for which the decrease of mechanical properties do not exceed 5%. As can be observed the addition of composites wastes up to 10 wt.%, effects in decrease of mechanical properties during static and dynamic load only about 10%, which is an acceptable result. In conclusion, the results of the investigations allow to affirm, that the polymer composites waste of small granulation can be used as a filler in production of new composites, being also one of the way of duroplasts utilization.

Key words: material recycling, polymer composites, polyester-glass fiber recyclate

WPROWADZENIE

Kompozyty polimerowe znajdują bardzo duże zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, takich jak lotnictwo, motoryzacja, a jedną z przyczyn jest między innymi ich niska gęstość. Często czynnikiem ograniczającym zastosowanie kompozytów polimerowych jest

wysoka cena polimerów. Problem ten można rozwiązać,

stosując dostępne na rynku wypełniacze, których wykorzystanie zmniejsza koszt wyrobu kompozytowego. Rodzaj wypełniacza musi być tak dobrany, aby jego wpływ na podstawowe właściwości materiału kompozy-

^{1,2} mgr inż., ³ dr inż., ⁴ prof. dr hab. inż.

towego był jak najmniejszy. Na rynku dostępna jest cała gama wypełniaczy możliwych do wykorzystania w polimerach, ale tylko niektóre sprawdzają się w materiałach zawierających włókna [1].

W Polsce powstaje rocznie ok. 2000 ton odpadów poprodukcyjnych i ok. 20 000 ton odpadów poużytkowych przy produkcji wyrobów z kompozytów poliestrowych wzmocnianych włóknem szklanym [2]. Tego rodzaju odpady są wciąż poważnym problemem ekologicznym, dlatego ich recykling stanowi przedmiot zainteresowania coraz większej ilości placówek badawczych. Stosuje się m.in. recykling termiczny lub pirolizę [3]. Istnieją także różne metody odzyskiwania włókien szklanych z odpadów, które można następnie wykorzystać jako pełnowartościowe komponenty, zastępując część fazy wzmocniającej w nowych kompozytach [2, 4]. Ciągły postęp w zakresie recyklingu kompozytów o osnowie duroplastycznej, materiałów do niedawna uznanych za nienadające się do powtórnego użytku, powoduje znajdowanie coraz to nowych możliwości wykorzystania pozostających odpadów. Odpady takie mieli się i dodaje do nowych kompozycji termoplastycznych lub duroplastycznych, zastępując część napelniaczy proszkowych lub włóknistych [3]. Wykorzystanie rozdrobnionych odpadów kompozytowych jako materiału wypełniającego jest tematem wielu prac [2, 3, 5-9]. Jednym z podstawowych warunków stosowania recyklatów jest jego przygotowanie m.in. poprzez dobór najkorzystniejszego sposobu rozdrabniania [10, 11]. Możliwości praktycznego wykorzystania recyklatu warunkują: cena, niezmiennie i dokładnie sprecyzowane właściwości, dostępność [12].

Autorzy niniejszej pracy, prowadząc badania, brali pod uwagę to, że wprowadzenie jako wypełniacza recyklatu poliestrowo-szklanego spowoduje obniżenie kosztów produkcji i jednocześnie przyczyni się do utylizacji i wykorzystania odpadów kompozytowych polimerowych.

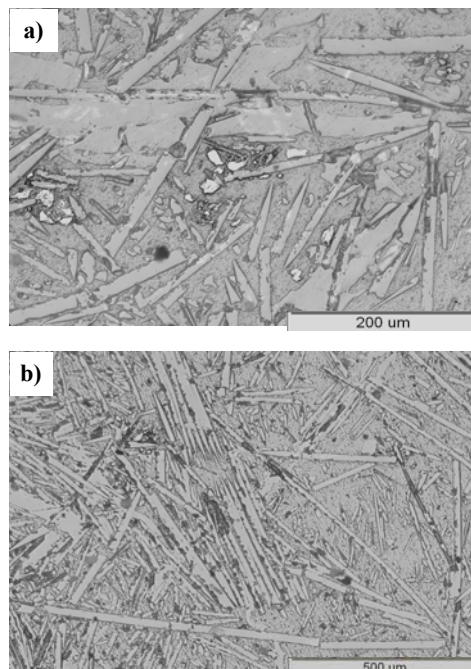
MATERIAŁ DO BADAŃ

Recyklat poliestrowo-szklany

Do badań nad wpływem odpadów kompozytowych na właściwości laminatów użyte zostały materiały odpadowe powstałe w trakcie produkcji konstrukcji kompozytowych wytwarzanych przez firmę „WENTECH” w Imielinie. Wykorzystane odpady do badań to: odpady poprodukcyjne, wadliwe i uszkodzone wyroby, zużyte wyroby kompozytowe.

Osnową w tych kompozytach była żywica poliestrowa *Estromal 14.LM-01*, a zbrojeniem mata lub tkanina z włókna szklanego. Udział objętościowy zbrojenia wynosił ok. 30%. użytym urządzeniem do rozdrabniania był młynek krzyżowo-bijakowy SK 100 firmy Retch. W celu określenia wielkości cząstek wykonana została analiza sitowa. Wykazała ona, że recyklat sta-

nowił frakcję proszkową o wielkości cząstek poniżej 0,3 mm. Ponadto należy zaznaczyć, że recyklat poliestrowo-szklany był materiałem niejednorodnym, stanowiącym mieszaninę płatków żywicy poliestrowej i bardzo drobnych włókien szklanych (rys. 1a) lub też aglomeratów cząstek kompozytu (rys. 1b).



Rys. 1. Recyklat poliestrowo-szklany: a) mieszanina włókien i cząstek żywicy, b) aglomeraty włókien

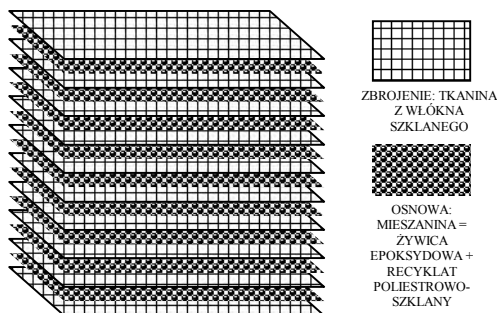
Fig. 1. Polyester-glass fiber recycle: a) mixture of fibers and resin particles, b) agglomerates of fibers

Laminaty

Wykonano laminaty składające się z 10 warstw tkaniny szklanej o gramaturze 380 g/m² i apreturze silanowej, przesyconej żywicą epoksydową EPIDIAN 51, z dodatkiem 4, 10 lub 20% wag. recyklatu. Jako materiał porównawczy wykonano laminat składający się z 10 warstw tkaniny szklanej o gramaturze 380 g/m² przesyconej żywicą epoksydową bez dodatku recyklatu.

Pierwszym etapem wykonania próbek laminatów było wymieszanie żywicy epoksydowej z utwardzaczem (utwardzacz aminowy Z1-Tecza). Następnym krokiem było dodanie do żywicy recyklatu, odpowiednio 4, 10 lub 20% wag. wypełniacza. Składniki mieszano bardzo powoli, aby nie dopuścić do powstawania pęcherzy w mieszaninie, która była dalej wykorzystana jako osnowa w wykonanych laminatach. Proces wytwarzania laminatów polegał na przesycaaniu, otrzymaną wcześniej mieszaniną recyklatu i żywicy, kolejnych warstw tkaniny szklanej metodą laminowania kontaktowego. Proces ten był prowadzony w ten sposób, że na warstwę tkaniny nanoszono żywicę z napelniaczem i tak długo przesączano pędzlem lub rolką, aż uzyskano przesączenie tkaniny żywicą osnowy. Natomiast recyklat pozostawał

na powierzchni tkaniny. Rysunek 2 przedstawia kolejność nakładania warstw laminatu. Próbkę były starzone w temperaturze otoczenia przez okres dwóch miesięcy.

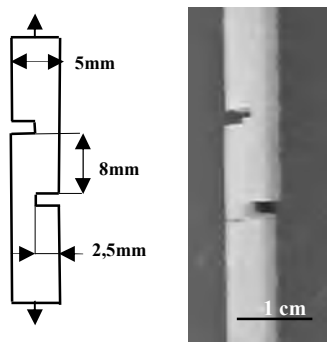


Rys. 2. Kolejność warstw w wykonanych laminatach

Fig. 2. Order of the laminate's layers

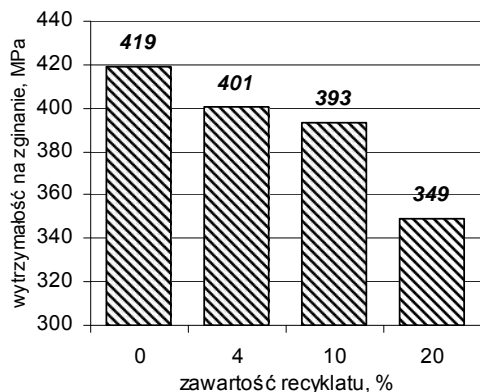
BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH

W celu określenia wpływu recyklatu poliestrowo-szklanego na właściwości mechaniczne laminatów próbki zostały poddane obciążeniom statycznym (próba zginania) oraz dynamicznym (próba udarności). Przeprowadzono również badania wytrzymałości międzywarstwowej, mającej na celu ocenę wpływu wypełniacza na wytrzymałość połączenia (wytrzymałość na ścinanie) pomiędzy warstwami zbrojenia. Badania te przeprowadzono w próbie rozciągania próbek z naciętymi karambami (rys. 3).



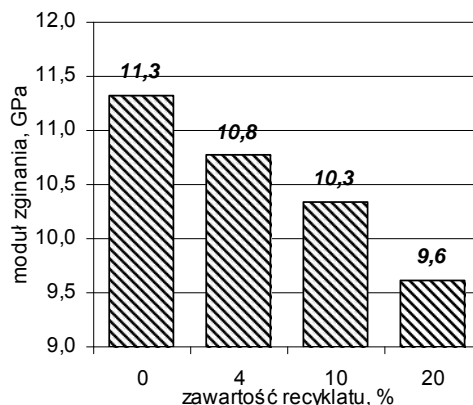
Rys. 3. Widok próbki do badania wytrzymałości międzywarstwowej

Fig. 3. View of specimen used for interlaminar shear strength test



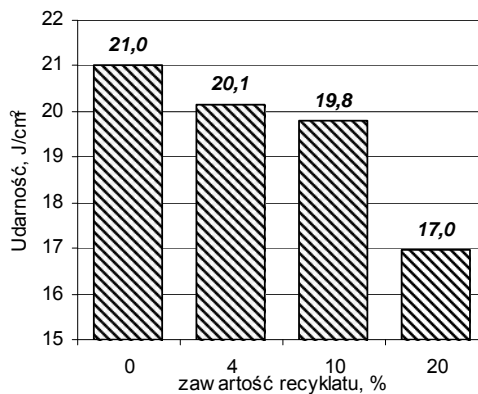
Rys. 4. Zależność wytrzymałości na zginanie laminatów od zawartości recyklatu

Fig. 4. Effect of content of recycilate on bending strength of laminates



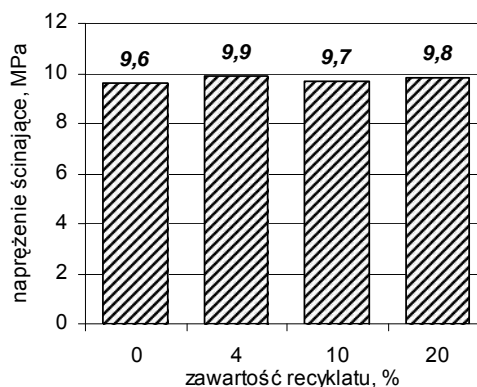
Rys. 5. Zależność modułu zginania laminatów od zawartości recyklatu

Fig. 5. Effect of content of recycilate on flexural modulus of laminates



Rys. 6. Zależność udarności laminatów od zawartości recyklatu

Fig. 6. Effect of content of recycilate on impact strength of laminates



Rys. 7. Zależność napężenia ścinającego laminatów od zawartości recyklatu

Fig. 7. Effect of content of recycilate on shear strength of laminates

Wyniki właściwości badanych podczas próby zginania, a więc wytrzymałości na zginanie oraz moduł zginania laminatów z dodatkiem recyklatu w porównaniu z laminatem bez dodatku badanego wypełniacza, przed-

stawiają odpowiednio rysunki 4 i 5. Wyniki udarności pokazano na rysunku 6, natomiast wytrzymałość na ścinanie (wytrzymałość międzywarstwową) na rysunku 7.

ANALIZA WYNIKÓW

Analizując wyniki otrzymane podczas przeprowadzonych prób wytrzymałościowych, widać wyraźnie spadek właściwości po dodaniu recyklatu poliestrowo-szklanego.

W przypadku próby zginania można było zaobserwować obniżenie wytrzymałości na zginanie o 4,4, 6,6 i 16,6% odpowiednio dla laminatów z dodatkiem 4, 10 i 20% wag. recyklatu w porównaniu do laminatu bez dodatku wypełniacza. Natomiast moduł zginania uległ obniżeniu o 4,9% dla laminatów z dodatkiem 4% wag. recyklatu, 8,8% z dodatkiem 10 i 15% odpowiednio dla laminatów z dodatkiem 20% wag. recyklatu poliestrowo-szklanego.

Próba udarności podobnie jak próba zginania statycznego wykazała, że dodanie wypełniacza w postaci recyklatu poliestrowo-szklanego prowadzi do jej obniżenia o 4,3, 5,9 i aż 19,4% odpowiednio dla laminatów z dodatkiem 4, 10 i 20% wag. recyklatu w porównaniu do laminatu bez dodatku wypełniacza.

Analizując uzyskane wyniki, można zauważyć, że dodanie recyklatu w ilości nieprzekraczającej 10% wag. powoduje co prawda spadek właściwości wytrzymałościowych, przy czym spadek mierzonych wartości jest niewielki i nie przekracza 5 do 10%. Ponadto przeprowadzone badania wskazują na istnienie zależności pomiędzy udziałem recyklatu a uzyskanymi wynikami właściwości wytrzymałościowych. Analizując wykresy na rysunkach 4-6, widać, że wartości badanych właściwości są praktycznie proporcjonalne do udziału wypełniacza w osnowie polimerowej.

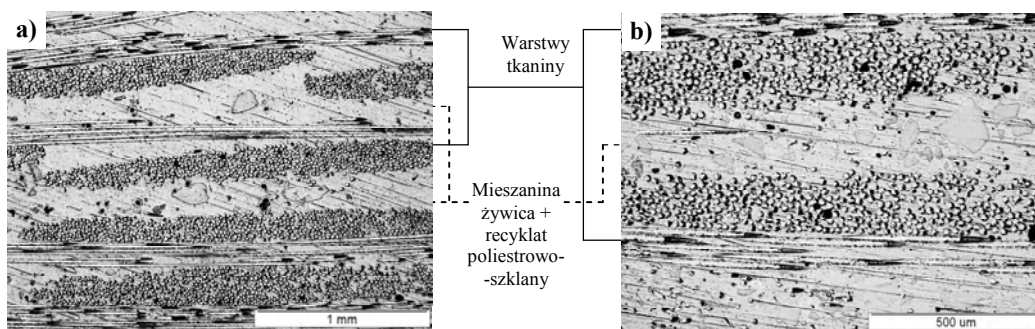
W przeciwieństwie do wyników badań zginania i udarności wytrzymałość na ścinanie utrzymuje się na podobnym poziomie dla wszystkich próbek (rys. 7). Zatem laminaty z dodatkiem recyklatu jako wypełniacza są odporne na działanie sił stycznych, podobnie jak laminaty bez dodatku rozdrobnionych odpadów. Znajdujący się w osnowie recyklat nie miał dużego wpływu na naprężenie ścinające i wytrzymałość połączenia międzywar-

stwowego. Być może stało się tak, dlatego że różnica zawartości wypełniacza w osnowie mogła powodować zmianę ilości żywicy zużytej do przesylenia tkaniny szklanej, natomiast pomiędzy warstwami tkaniny ilość tej żywicy była podobna dla wszystkich udziałów recyklatu.

Podstawowym warunkiem wysokiej wytrzymałości materiału kompozytowego jest jak najlepsze połączenie pomiędzy komponentami. Brak dobrego połączenia skutkuje spadkiem właściwości mechanicznych. W przypadku stosowania rozdrobnionych odpadów kompozytowych uzyskanie dobrego połączenia jest wciąż trudne do osiągnięcia [4, 13]. Stosuje się napromieniowanie wiązką elektronów, istnieją również próby wykorzystania obróbki chemicznej recyklatu. Jednak żadna z tych metod nie jest jeszcze dopracowana. Wydaje się, aby jednym z lepszych rozwiązań było usunięcie żywicy z recyklatu (pozostałości żywicy na włóknach), która to najprawdopodobniej jest przyczyną słabszego połączenia z nową żywicą [8]. W przypadku przeprowadzonych badań wykorzystane zostały rozdrobnione odpady kompozytowe, które nie były poddawane żadnej obróbce chemicznej czy termicznej. Wykorzystano zatem całość odpadów, rozdrobnioną żywicę i włókna. Mogło to być jedną z przyczyn spadku właściwości mechanicznych.

Uzyskane wyniki badań wykazały wpływ zawartości dodanego recyklatu na właściwości mechaniczne. Większa ilość recyklatu powoduje obniżenie wartości badanych właściwości. Związane jest to z kolejnym problemem wykorzystania rozdrobnionych odpadów kompozytowych, jakim jest konieczność stosowania większej ilości żywicy do przesylenia recyklatu aniżeli w przypadku stosowania tradycyjnego zbrojenia. Dzieje się tak, gdyż materiał odpadów ma większą powierzchnię właściwą. Wymieszanie wypełniacza z osnową, a następnie przesylenie powstałą mieszanką tkaniny szklanej spowodowało, że cząstki recyklatu znajdowały się pomiędzy warstwami tkaniny, co przedstawia rysunek 8.

Im więcej recyklatu, tym więcej potrzeba żywicy do przesylenia całego laminatu. Zatem tkanina szklana



Rys. 8. Przekrój laminatu: a) laminat z dodatkiem 4% wag. recyklatu, b) laminat z dodatkiem 20% wag. recyklatu

Fig. 8. Cross-section of laminate: a) laminate with addition of 4% wt. of recyclate, b) laminate with addition of 20% wt. of recyclate

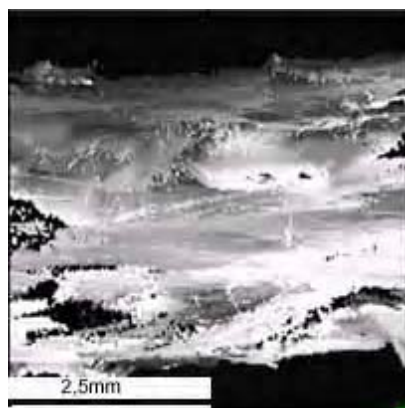
stanowiąca zbrojenie kompozytu mogła być słabej przesycona w porównaniu ze zbrojeniem w laminatach bez dodatku rozdrobnionych odpadów.

Dodatkowo słabo przesycone żywicą cząstki recyklatu mogą stanowić pewnego rodzaju wewnętrzne niedoskonałości, wokół których mogły powstać pory w laminatach, co również przyczynia się do spadku badanych właściwości. W związku z tym większa ilość cząstek to również większe prawdopodobieństwo powstawania porów w próbkach. Pojawiły się zatem problemy technologiczne w wykonaniu kompozytu. Pory i pustki w przestrzeni pomiędzy warstwami tkaniny są najczęściej miejscami zarodkowania pęknięć. Na rysunku 9 widać puste przestrzenie w wypełnieniu oraz wyciągnięte włókna z osnowy, co sugeruje słabe zwilżenie zbrojenia. W trakcie próby udarności nastąpiły pęknięcia włókien zbrojących, co widoczne jest na rysunku 10. Można uniknąć tego problemu, stosując wyższy udział objętościowy osnowy lub wykorzystać do wykonania próbek inną metodę aniżeli laminowanie kontaktowe, np. prasowanie, co w dużym stopniu ograniczyłoby możliwość powstawania porów.



Rys. 9. Przełom próbki po udarności (pow. 20x)

Fig. 9. Fracture of the specimen after impact test



Rys. 10. Widok laminatu po próbie udarności

Fig. 10. View of the laminate after impact test

PODSUMOWANIE

Wykorzystany do badań recyklat poliestrowo-szkłany był materiałem o zadowalającej jakości i stanowił frakcję proszkową, składającą się zarówno z drobnych cząstek żywicy, drobnych włókien szklanych, jak i aglomeratów cząstek kompozytu. Materiał ten nie był poddany żadnym dodatkowym zabiegom.

Uzyskane wyniki badań wytrzymałości na zginanie, modułu zginania i udarności pozwalają na stwierdzenie, że zawartość recyklatu ma znaczący wpływ na właściwości mechaniczne laminatów. Korzystniejsze jest dodawanie małych ilości recyklatu, ponieważ wzrost udziału rozdrobnionych odpadów kompozytowych powoduje spadek badanych właściwości. Ponadto badania wykazały zależność między udziałem wypełniacza w osnowie a wartościami wytrzymałości na zginanie, modułu zginania oraz udarności. Można stwierdzić, że wartości te są proporcjonalne do zawartości recyklatu w osnowie.

W przypadku przeprowadzonych badań optymalne wyniki osiągnął laminat z dodatkiem 4% wag. recyklatu, dla którego spadek właściwości nie przekraczał 5%. Jednak należy zaznaczyć, że dodanie rozdrobnionych odpadów w ilości do 10% wag. powoduje spadek właściwości zbadanych przy obciążeniach statycznych i dynamicznych o ok. 10%, co również jest wynikiem zadowalającym.

Na uwagę zasługuje fakt, że laminat z dodatkiem recyklatu ma wytrzymałość na ścinanie międzywarstwowe na podobnym poziomie jak laminat bez wypełniacza.

Stosowanie wypełniaczy jest bardzo korzystne zarówno ze względu na możliwość kształtowania za ich pomocą właściwości kompozytu, jak i ze względu na możliwość obniżenia kosztów produkcji. Należy jednak dobrać rodzaj wypełniacza tak, aby jak najmniej wpływał na właściwości finalnego wyrobu. Wykorzystanie recyklatu poliestrowo-szkłanego jako wypełniacza w laminatach nie tylko może obniżyć koszty produkcji, ale jest również propozycją sposobu utylizacji odpadów kompozytów polimerowych. Należy pamiętać, że jest bardzo trudne lub prawie niemożliwe uzyskanie z odpadów materiału o równych lub korzystniejszych właściwościach użytkowych. Należy zatem ukierunkować badania w stronę produkcji materiałów o mniej odpowiedzialnym zastosowaniu. Jest to tzw. efekt kaskady [14]. Zgodnie z nim, odpady mogą być przetwarzane kilkakrotnie, każdorazowo spełniają jednak coraz mniej odpowiedzialną funkcję. Po wykorzystaniu ich możliwości technicznych do maksimum eliminuje się je poprzez spalanie. Zgodnie z tą zasadą, można stwierdzić, że materiał z dodatkiem recyklatu poliestrowo-szkłanego o małej granulacji jako wypełniacza można wykorzystać do produkcji mniej odpowiedzialnych elementów kompozytowych. Na podstawie realizowanych badań można stwierdzić, że recyklat poliestrowo-szkłany może być

wykorzystywany jako wypełniacz również w kompozytach o osnowie duroplastycznej.

LITERATURA

- [1] Gupta N., Brar B.R., Woldesenbet E., Bull. Mater. Sci. 2001, 2, April, 219-223.
- [2] Kowalska E., Wielgosz Z., Bartczak T., Polimery 2002, 2, 110-116.
- [3] Błędzki A.K., Recykling materiałów polimerowych, WNT, Warszawa 1997.
- [4] Pickering S.J., Kelly R.M., Kennerley J.R., Rudd C.D., Fenwick N.J., Composites Science and Technology 2000, 60, 509-523.
- [5] Hyla I., Myalski J., Polimery 1998, 10, 630-636.
- [6] Nowaczek W., Polimery 1999, 11-12, 758-764.
- [7] Pełka J., Kowalska E., Polimery 2001, 3, 201.
- [8] Rutecka M., Ślezionek J., Myalski J., Kompozyty (Composites) 2004, 4, 9, 56-60.
- [9] Rutecka M., Myalski J., XXXII SIM, Kraków-Krynica 2004, 751-756.
- [10] Myalski J., Ślezionek J., VII Seminarium Naukowe, Katowice 1999, 377-382.
- [11] Flizikowski J., Rozdrabnianie tworzyw sztucznych, Bydgoszcz 1998.
- [12] Błędzki A.K., Orth P., Tappe P., Rink M., Pawlaczek K., Polimery 1999, 44, 4, 275-281.
- [13] Czvikovsky T., Hargitai H., Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res. 1997, B131, 300-304.
- [14] Oprzędkiewicz J., Stolarski B., Technologia i systemy recyklingu samochodów, WNT, Warszawa 2003.

Recenzent
Danuta Żuchowska