

Recykling odpadów PUR pochodzących z pojazdów samochodowych

Zenon Tartakowski, Katarzyna Mydlowska

Słowa kluczowe: PUR, PE, recykling, właściwości mechaniczne, właściwości elektryczne.

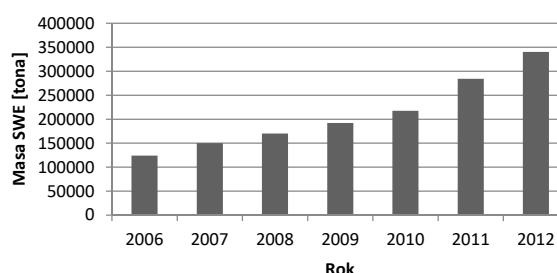
Streszczenie

W procesie recyklingu pojazdów samochodowych niektóre elementy z materiałów polimerowych stwarzają problemy z ich utylizacją. Szczególne problemy są z wyrobami o przeznaczeniu termoizolacyjnym wykonanymi ze sztywnych pianek poliuretanowych (PUR). W pracy przedstawiono możliwości wykorzystania recyklatów PUR jako napelniaczy dla tworzyw termoplastycznych oraz kierunki możliwych aplikacji tych materiałów. Wykonano kompozyty na osnowie PE zawierające 5÷15% napelniacza PUR oraz przeprowadzono ich badania przetwórcze, mechaniczne i elektryczne. Na podstawie badań stwierdzono, że nowe kompozyty mogą mieć zastosowanie na wyroby techniczne w tym elektroizolacyjne.

Wstęp

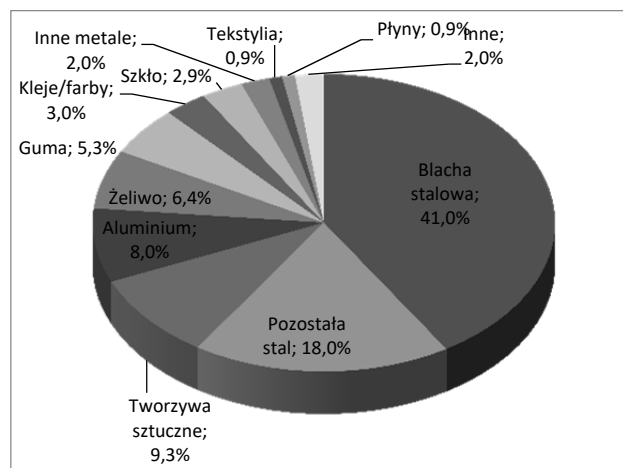
Zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji, od 1 stycznia 2015 roku ponowny odzysk oraz użycie materiałów samochodowych powinno wynosić przynajmniej 95% masy pojazdu, zaś ponowne użycie i recykling surowców do 85% średniej jego masy. W Dyrektywie tej zaznaczono również, że: „recykling wszystkich tworzyw sztucznych z pojazdów wycofanych z eksploatacji powinien być stale doskonały” [1]. Zgodnie z Ustawą z dnia 14 grudnia 2012r. o odpadach pod pojęciem recyklingu rozumie się m.in.: „odzysk, w ramach którego odpady są ponownie przetwarzane na produkty, materiały lub substancje wykorzystywane w pierwotnym celu lub innych celach” [2]. Stąd też problemy utylizacji oraz recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji stanowią wyzwanie zarówno dla nauki jak i przemysłu. Ilość pojazdów wycofanych z użycia (SWE) ciągle wzrasta (rys. 1). W roku 2012 ilość pojazdów poddanych utylizacji wynosiła ok 300 tys. Jednak rzeczywista liczba samochodów wycofanych z eksploatacji może być znacznie większa i sięgać nawet 600 tys. [3]. Generuje to duże ilości odpadów, w tym również polimerowych, które zgodnie z istniejącym w Polsce i krajach Unii Europejskiej ustawodawstwem powinny zostać w odpowiedni sposób zagospodarowane [4,5].

Z początkiem lat 70 ubiegłego wieku w pojazdach samochodowych, zarówno w ich konstrukcjach jak i wyposażeniu, coraz częściej tworzywa sztuczne zastępowały dotychczas stosowane materiały konstrukcyjne takie jak: metale szkło czy drewno. Podyktowane to było ich znakomitymi właściwościami, łatwością przetwarzania oraz dostosowania do określonych warunków eksploatacji jak również i wzrastającymi potrzebami użytkowników. Jedną z głównych cech tworzyw sztucznych jest ich niski ciężar właściwy. Wykorzystanie materiałów polimerowych oraz kompozytowych pozwala na znaczną redukcję masy samochodu. Przy czym, przyjmuje się, że redukcja masy pojazdu o 100 kg umożliwia zmniejszenie



Rys. 1. Masa pojazdów wycofanych z użycia w Polsce w latach 2006-2012 [6]

zużycia paliwa o ok. 0,7 l/100km. Pozwala to osiągnąć nie tylko zyski ekonomiczne ale i ekologiczne, przyczyniając się do mniejszej emisji spalin [7]. Również i powstający transport specjalistyczny potrzebował materiałów nowej generacji o określonych właściwościach w zakresie termoizolacyjności oraz wytrzymałości mechanicznej. Różnorodność materiałów stosowanych w pojazdach samochodowych wyprodukowanych pod koniec lat 90. została przedstawiona na rys. 2 [3].



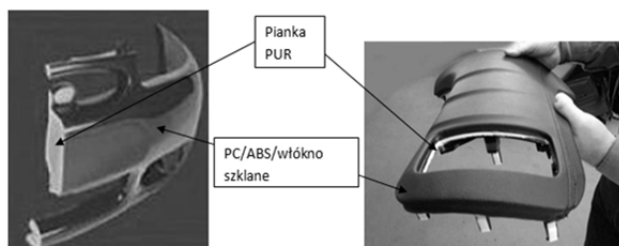
Rys. 2. Różnorodność materiałów stosowanych w pojazdach samochodowych produkowanych pod koniec lat 90. [3]

Tworzywa sztuczne stanowią średnio 10% masy samochodu. Przy tym części wytworzone z udziałem pianek poliuretanowych, stanowią ok. 20% tworzyw sztucznych stosowanych w pojazdach samochodowych. Daje to średnio 10 kg pianek PU w każdym samochodzie osobowym [3,8].

Uwzględniając powyższe wartości otrzymujemy ok. 680 ton odpadów poliuretanowych pochodzących z pojazdów samochodowych poddanych utylizacji w 2012 r. Uwzględniając tendencję pokazaną na rys. 1 spodziewać się można, że ilość powstających odpadów w kolejnych latach będzie wciąż rosła.

Proces recyklingu pojazdów samochodowych przeprowadzany w stacjach demontażu pojazdów obejmuje w pierwszej kolejności: usuwanie substancji niebezpiecznych i demontaż pojazdów samochodowych, w czasie którego wymontowuje się m.in. akumulator, zespoły napędowe, szyby, koła, zderzaki. Następnie wymontowane części segreguje się na elementy sprzedawane, poddawane regeneracji oraz do dalszego przetworzenia na młynie strzępiącym. W urządzeniu tym dokonuje się na ogół podziału na frakcję ciężką oraz lekką, w której skład wchodzi m.in. pianki PU, guma oraz tworzywa sztuczne. Obecnie w Polsce frakcję lekką poddaje się najczęściej deponowaniu na składowiskach odpadów, co jest zagrożeniem dla środowiska naturalnego [3,9]. W szczególności na uwagę zasługują odpady z pianek PU ze względu na swoje dobre właściwości termoizolacyjne.

Poliuretany stanowią szeroką gamę materiałów o różnych właściwościach. Do ich zalet zalicza się niskie przewodnictwo cieplne (współczynnik przewodnictwa cieplnego $\lambda = 0,018 \div 0,025 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), odporność na starzenie, odporność na działanie temperatury. Szywne pianki PU wykazują ponadto dobrą wytrzymałość na ściskanie, wysoką zdolność na pochłanianie dźwięków. Ze względu na swoje właściwości są wykorzystywane przede wszystkim w charakterze izolacji termicznej urządzeń oraz w instalacjach chłodniczych w transporcie. Szywne pianki PU są wykorzystywane do wytwarzania konstrukcji typu sandwich, w których lekki rdzeń z poliuretanu jest umieszczony pomiędzy okładkami z wytrzymałych mechanicznie materiałów np. laminatów poliestrowych zbrojonych włóknem szklanym lub płyt metalowych. Konstrukcje takie są stosowane w specjalnych pojazdach samochodowych. Wykonuje się z nich np.: zbiorniki do przewozu ciekłych paliw płynnych, przyczepy kempingowe i nadwozia samochodów chłodni. Szywne pianki integralne są w ostatnich latach wykorzystywane również do produkcji zderzaków i innych elementów nadwozia [10,11].



Rys. 3. Elementy wykonane ze sztywnych pianek PU [12,13]

Korzystne właściwości pianek poliuretanowych, ich szerokie zastosowanie oraz wspomniane wcześniej uwarunkowanie ekologiczne stały się podstawą podjęcia prac nad wykorzystaniem recyklatów z PU do wytworzenia nowych kompozytów na osnowie PE (polietylen) pochodzącego z odpadów komunalnych. W celu oceny możliwości aplikacyjnych materiału wykonano badania jego właściwości fizycznych i mechanicznych, obejmujących badania: gęstości, temperatury mięknięcia wg Vicata, twardości, wytrzymałości na rozciąganie oraz ściskanie. Charakterystykę przetwórczą materiałów wykonano z wykorzystaniem masowego wskaźnika

szybkości płynięcia. Określono również możliwości zastosowania tych materiałów na wyroby elektrotechniczne poprzez pomiar wytrzymałości dielektrycznej oraz rezystywności skrośnej tych materiałów.

1. Materiał badawczy

Materiałem badawczym jest kompozyt, którego składniki to: sztywne pianki PUR, w postaci granulatu o wielkości ziaren nie przekraczającej 0,2 mm oraz PE z odpadów komunalnych, rozdrobniony do cząstek o wielkości 5 mm. W celu wytworzenia próbek do badań właściwości mechanicznych oraz elektrycznych granulaty mieszano w odpowiednich proporcjach w mieszalniku bębnowym, a następnie wtryskiwano, przy następujących parametrach: temperatura wtrysku: $160 \div 170^\circ\text{C}$, ciśnienie: 90 MPa, temperatura formy: 50°C . Skład przygotowanych kompozytów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład badanych materiałów kompozytowych

| Lp. | Zawartość PE [% wag.] | Zawartość PUR [% wag.] | Oznaczenie |
|-----|-----------------------|------------------------|------------|
| 1 | 100 | 0 | PE |
| 2 | 95 | 5 | PUR5 |
| 3 | 90 | 10 | PUR10 |
| 4 | 85 | 15 | PUR15 |

2. Metodyka badawcza

Dla przeprowadzenia badań opracowano metodykę badawczą [4].

Gęstość wytworzonych kompozytów oznaczono za pomocą metody hydrostatycznej. Badanie przeprowadzono w temperaturze 23°C .

Wskaźnik szybkości płynięcia określono z wykorzystaniem plastometru obciążnikowego firmy MeltFlow T. Q Ceast 6841/048. Badanie MFI przeprowadzono w zakresie temperatur $200 \div 240^\circ\text{C}$ przy obciążeniach wynoszących: $59 \div 81 \text{ N}$.

Pomiar temperatury mięknięcia wg Vicata wykonano z wykorzystaniem aparatu typu IWV, przy następujących parametrach: przekrój zastosowanej igły: 1 mm^2 , obciążenie: 10 N, szybkość wzrostu temperatury: $50^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C/h}$.

Twardość wytworzonych kompozytów określono metodą Brinella za pomocą aparatu typu HPK 50. Wstępne obciążenie wynosiło 9,8 N, następnie wywierano nacisk ze stałym obciążeniem wynoszącym 49 N. Średnica zastosowanego wgłębnika wynosiła 5 mm.

Badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu wyznaczono na urządzeniu Instron 3366. Podczas badania wyznaczono: maksymalne wydłużenie ($\Delta\epsilon$), wytrzymałość na rozciąganie (R_m) oraz moduł Younga (E).

Badania właściwości mechanicznych materiałów podczas ściskania wyznaczono z wykorzystaniem maszyny Instron 3366, zastosowano prędkość ściskania wynoszącą 1 mm/min. Wyznaczono następujące własności: wytrzymałość na ściskanie (R_s), odkształcenie (Δh) i moduł Younga podczas ściskania (E_s).

Badania starzeniowe WGS (wilgotne gorące stałe; wilgotność: 90%, temperatura: 40°C) przeprowadzono zgodnie z normą PN-92/E-04603 w pełnoklimatycznej komorze z automatyczną nastawą typu Feutron [14].

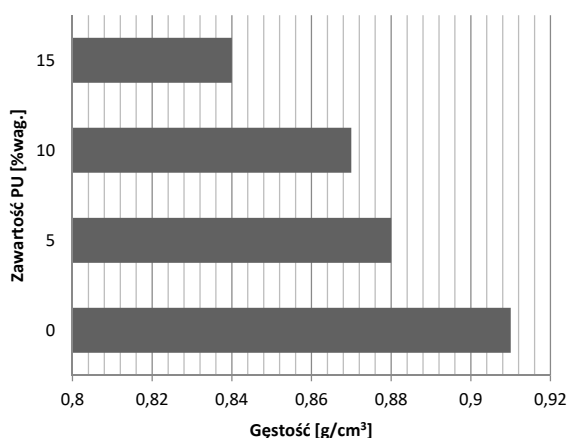
Rezystywność skrośną materiałów kompozytowych wykonano z wykorzystaniem układu zasilanego napięciem

stałym, wynoszącym 300V. Pomiar wykonywano za pomocą multimetru analogowego typu V640 o oporze wewnętrznym 107 Ω [14].

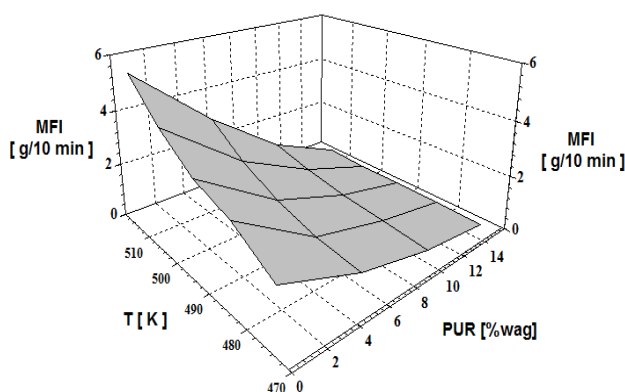
Wytrzymałość dielektryczną materiałów zmierzono za pomocą elektrod miedzianych w kształcie walców. Żeby uniknąć wyładowań niepełnych po powierzchni próbki, pomiary wykonano w kąpieli olejowej [14].

3. Wyniki badań

Wybrane wyniki badań przedstawiono w postaci graficznej i tabelarycznej. Wartości gęstości materiałów kompozytowych przedstawiono na rys. 4. Dodatek recyklowanego poliuretanu do recyklatu polietylenu powoduje obniżenie gęstości z 0,91 do 0,84 g/cm³. To korzystne zjawisko pozwala na zmniejszenie masy produkowanych elementów o ok. 7% i wynika z bardzo niskiego ciężaru właściwego poliuretanów.



Rys. 4. Wpływ zawartości sztywnej pianki poliuretanowej na gęstość wytworzonych materiałów

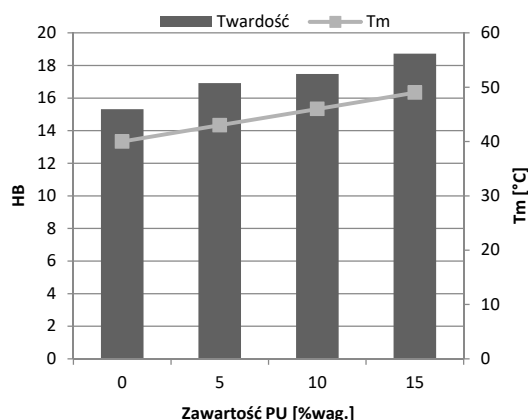


Rys. 5. Zależność MFI od temperatury oraz zawartości sztywnej pianki poliuretanowej w kompozycie

Charakterystykę właściwości przetwórczych wytworzonych kompozytów przeprowadzono za pomocą określenia masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFI) (rys. 5). Wartości wskaźnika płynięcia zmniejszają się wraz ze wzrostem zawartości pianki PU. Wzrost temperatury powoduje podwyższenie współczynnika płynięcia dla wszystkich badanych materiałów. Porównując wskaźnik płynięcia dla materiału zawierającego 0 i 15% napelnacza w temperaturze 200°C

można zauważyć znaczne obniżenie MFI, co może świadczyć o problemach z przetwarzaniem kompozytu.

Na rys. 6 zostały przedstawione wartości temperatury mięknienia wg Vicata oraz twardość badanych materiałów. Wraz ze wzrostem zawartości PU w kompozytach obserwuje się wzrost temperatury mięknienia z 40°C do 49°C, co w konsekwencji daje wzrost wytrzymałości termicznej kompozytów. Wynika to z dobrej odporności termicznej poliuretanów, które mogą pracować w sposób ciągły w zakresie temperatur od -50°C do 120°C. Modyfikacja PE recyklatem PUR wpływa na poprawę twardości kompozytów. Dodatek 15% PU spowodował wzrost twardości o ok. 22%.



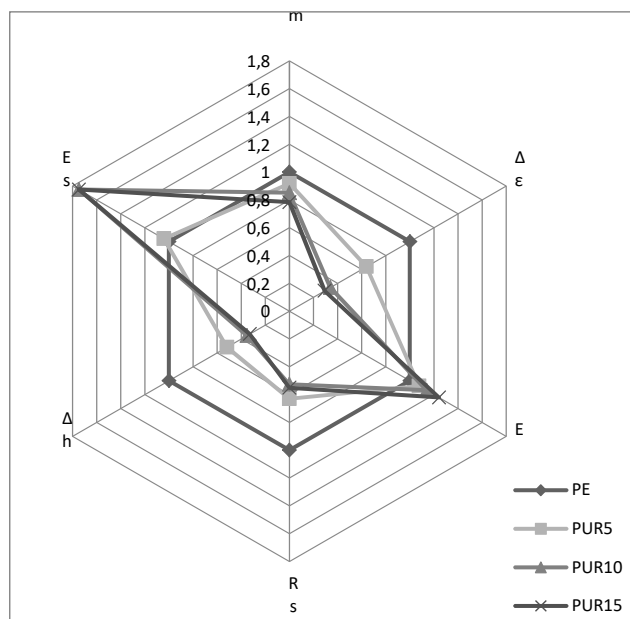
Rys. 6. Wpływ zawartości sztywnej pianki poliuretanowej na temperaturę mięknienia oraz twardość wytworzonych materiałów

Tabela 2. Wytrzymałość na rozciąganie oraz na ściskanie

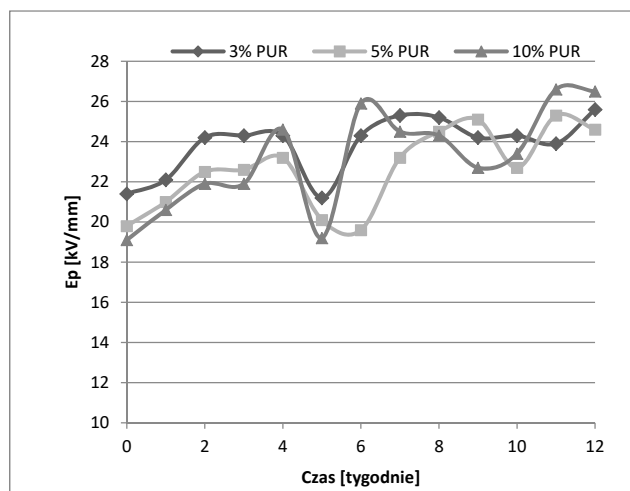
| Lp. | Zawartość PUR [%wag.] | Wartości pochodzące z próby statycznego rozciągania | | | Wartości pochodzące z próby ściskania | | |
|-----|-----------------------|-----------------------------------------------------|--------|---------|---------------------------------------|---------|----------|
| | | Rm [Mpa] | Δε [%] | E [Mpa] | Rs [MPa] | Δh [mm] | Es [MPa] |
| 1 | 0 | 12,63 | 94,23 | 88,41 | 20,51 | 10,56 | 87,3 |
| 2 | 5 | 11,59 | 60,25 | 95,16 | 12,93 | 5,479 | 90,95 |
| 3 | 10 | 10,75 | 31,98 | 100,7 | 10,79 | 3,724 | 152,6 |
| 4 | 15 | 9,893 | 27,54 | 109,8 | 11,32 | 3,475 | 157,7 |

Właściwości mechaniczne obejmujące dane pochodzące ze statycznego rozciągania oraz ściskania zostały przedstawione w tabeli 2. Wpływ zawartości sztywnej pianki PU na badane właściwości został również przedstawiony w sposób graficzny na rys. 7. Wartości przedstawione na wykresie radarowym są wielkościami względnymi, odniesionymi do wartości osiąganych przez czysty polietylen (recyklat). Dodatek recyklatu PU w pozytywny sposób wpłynął na sztywność materiałów. Zauważono prawie 1,5-krotny wzrost modułu Younga przy rozciąganiu oraz prawie dwukrotny wzrost modułu przy ściskaniu. Największe obniżenie stwierdzono

w odniesieniu do wydłużenia względnego próbek podczas rozciągania. Materiały zawierające 15% PU posiadają 3,4-krotnie mniejszą zdolność do wydłużenia. Podobne obniżenie (ok. 3-krotne) zaobserwowano również w odniesieniu do odkształcenia materiału podczas ściskania. Wartości wytrzymałości na rozciąganie, która w przypadku większości zastosowań ma kluczowe znaczenie uległy nieznacznemu obniżeniu wraz ze wzrostem zawartości recyklatu PUR. Z kolei wytrzymałość na ściskanie obniżyła się prawie dwukrotnie.



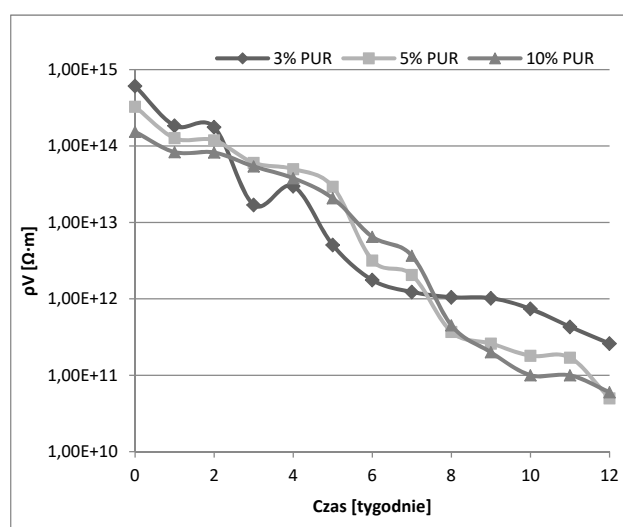
Rys. 7. Właściwości mechaniczne pochodzące ze statycznego rozciągania oraz ściskania wytworzonych kompozytów PE/PU



Rys. 8. Wpływ procesu starzenia w komorze WGS na rezystywność skrośną kompozytów PE/PU

Kompozyty PE/PU wytworzone z materiałów recyklatowych zbadano również pod względem właściwości elektrycznych. W tym celu wykonano badania rezystywności skrośnej (rys. 8) oraz wytrzymałości elektrycznej (rys. 9). W celu oceny przydatności tych materiałów na aplikacje elektroniczne oraz

elektrotechniczne wykonano proces starzenia w komorze WGS (wilgotne, gorące, suche). Rezystywność skrośna materiałów nie zależy w znaczący sposób od składu kompozytów. Przed rozpoczęciem procesu starzenia średnia rezystywność badanych materiałów wynosiła $3,63 \cdot 10^{14} \Omega m$, po 12 tygodniach wartość ta zmniejszyła się do $1,23 \cdot 10^{11} \Omega m$. Obniżenie rezystywności o 3 rzędy wartości związane jest z adsorpcją wody w materiale. Wytrzymałość elektryczna wszystkich materiałów utrzymuje się na porównywalnym poziomie i wynosi średnio 20,1 kV/mm. Wartość wytrzymałości nie ulega znaczącym zmianom w trakcie procesu starzenia, można nawet zauważyć nieznaczny wzrost tej wielkości. Po przebywaniu próbek w komorze przez 12 tygodni uzyskano średnią wytrzymałość wynoszącą 23,2 kV/mm.



Rys. 9. Wpływ procesu starzenia w komorze WGS na wytrzymałość elektryczną kompozytów PE/PU

Wnioski

Rozwój przemysłu samochodowego powoduje generowanie coraz większej ilości odpadów, które wymagają zagospodarowania. Pianki PU są to materiały wykazujące dobre właściwości termoizolacyjne oraz mechaniczne. Z recyklatów tych materiałów można wytworzyć pełnowartościowe kompozyty polimerowe. Kompozyty PU/PE wytworzone z materiałów pochodzących z recyklingu wykazują dobre właściwości mechaniczne, w szczególności wysoką sztywność, które umożliwią zastosowanie ich na techniczne wyroby. Dodatek sztywnych pianek PU pochodzących z odpadów samochodowych powoduje wzrost temperatury mięknienia recyklowanego polietylenu. Dodatek 15% PU wpływa również na wzrost twardości wytworzonych materiałów. Przeprowadzone badania właściwości elektrycznych wykazały, że materiały te mogą zostać wykorzystane na wyroby elektroniczne oraz elektrotechniczne pracujące w zakresie średnich i niskich napięć. Potwierdzone to jest również badaniami w komorze WGS, które wykazały nieznaczną zmianę tych właściwości w wyniku przeprowadzonego procesu starzenia.

Bibliografia

1. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/53/WE z dnia 18 września 2000 r. w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji.
2. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (tekst ujednolicony Dz.U. 2013 poz. 21).
3. Kamińska, E., Skarbek-Zabkin, A., Recykling wybranych odpadów pochodzących z pojazdów wycofanych z eksploatacji, *Logistyka*, 2014, s. 473-479.
4. Tartakowski, Z., Mydlowska, K., Możliwości zagospodarowania odpadów polimerowych z szyb samochodowych, *Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe*, 2015, s. 239-242.
5. Tartakowski, Z., Trybuła, D., Mydlowska, K., Recykling wielowarstwowych materiałów polimerowych stosowanych w pojazdach samochodowych, *Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe*, 2015, s. 243-245.
6. http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/End-of-life_vehicle_statistics#Main_statistical_findings, dostęp dnia: 05.04.2016 r.
7. Jakubiak, M., Grzesik K., Recykling pojazdów wycofanych z eksploatacji. Przepisy, technologia i praktyka, *Logistyka*, 2014, s. 4339-4347.
8. Praca zbiorowa pod red. Kozłowski M., Rydarowski H., Recykling odpadów polimerowych z elektroniki i pojazdów. Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom, 2012.
9. Maluszyńska, I., Bielecki, B., Wiktorowicz, A., Maluszyński, M. J., Recykling materiałowy i surowcowy odpadów samochodowych. *Inżynieria ekologiczna*, 2012, s. 111-118.
10. Szlezyngier, W., Brzozowski, Z., K., *Tworzywa sztuczne. Tom 1*, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, 1998: 457-465.
11. Grünbauer, H. J. M., i in., *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*, CRC Press, 2004, s. 270-305.
12. Żach, P. *Polimerowe struktury porowate, Tworzywa Sztuczne i Chemia*, 2006.
13. Schut, J., How Multi-Shot Molding Is Becoming Multi-Process, <https://plasticsengineeringblog.com/2014/05/06/how-multi-shot-molding-is-becoming-multi-process/>, dostęp dnia: 15.04.2016 r.
14. Tartakowski, Z., Wpływ czynników starzeniowych na właściwości elektryczne modyfikowanych kompozytów recyklatowych, *Czasopismo Techniczne. Mechanika* 2006, 6-M: 487-490.

Autorzy:

Dr hab. inż. prof. ZUT **Zenon Tartakowski** - Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny

Mgr inż. **Katarzyna Mydlowska** - Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny

The recycling of waste of PUR from vehicles

In the recycling of vehicles, some parts of polymeric materials create problems with their utilization. The particular problems are associated with the products for thermal insulation made from rigid polyurethane foam (PUR). The paper presents the possibility the use of recycled PUR as fillers for thermoplastics and directions of the possible applications of this materials. It was made based composites PE containing 5 ÷ 15% of the filler PUR and studied their processing, mechanical and electrical properties. On the basis of studies it was found that the new composites can be applied at technical products including electrical insulating.

Key words: PUR, PE, recycling, mechanical properties, electrical properties.