



**Adam Gnatowski, Mateusz Chyra**

*Instytut Technologii Mechanicznych, Politechnika Częstochowska*

*al. Armii Krajowej 21, 42-200 Częstochowa*

*e-mail: gnatowski@ipp.pcz.pl*

## WŁAŚCIWOŚCI TERMOMECHANICZNE KOMPOZYTU POLIETYLENU Z NAPEŁNIACZEM POCHODZĄCYM Z PRZEMIAŁU DYWANIKÓW SAMOCHODOWYCH

**Streszczenie.** Problemy dotyczące utylizacji i recyklingu elementów polimerowych znajdujących się w samochodach są aktualnym i istotnym problemem w przetwórstwie tworzyw sztucznych. W przeciętnym pojeździe znajduje się ogromna liczba przedmiotów wykonanych z tworzyw polimerowych. Należą do nich m.in. dywaniki samochodowe, które stanowią cenny potencjał do odzyskania np. poliamidu. W artykule przedstawiono wyniki badań próbek kompozytów polietylenu z dodatkiem 25% i 50% napelnacza pochodzącego z przemiału używanych dywaników samochodów różnych marek. Wykonano badania twardości, różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC, badania wytrzymałości na rozciąganie oraz dynamicznych właściwości mechanicznych DMTA.

**Słowa kluczowe:** recykling, polietylen, kompozyty, przemiał, dywaniki samochodowe.

## THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE POLYETHYLENE COMPOSITE WITH FILLER DERIVED FROM THE MILLING OF CAR CARPETS

**Abstract.** Problems concerning the disposal and recycling of polymer elements found in cars are current and important issue in plastics processing. In the average vehicle there is a huge number of objects made of plastics. Among them there are car mats, which constitute a valuable potential for recovery, eg. polyamide. The article presents the results of research the composite samples of polyethylene with the addition 25% and 50% filler, derieved from the milling of used mats of cars of different brands. The harness, differential scanning calorimetry DSC, tensile strength testing, and dynamic mechanical properties DMTA were investigated.

**Keywords:** recycling, polyethylene, composites, milling, car mats.

## Wstęp

Zagadnienia związane z utylizacją i recyklingiem elementów wytworzonych z tworzyw polimerowych używanych w motoryzacji są bardzo istotnym zagadnieniem we współczesnym świecie. Związane jest to ze zwiększającą się ilością nowych samochodów, co powoduje generowanie odpadów samochodowych z wycofywanych z użytku starych pojazdów [1].

Celem recyklingu samochodowego jest ograniczenie oddziaływania przemysłu motoryzacyjnego na środowisko naturalne, czyli jak najmniejsze wykorzystanie nowych surowców, dzięki ponownemu wykorzystaniu już istniejących [2]. W ostatnich latach odnotowuje się stały wzrost recyklingu i odzysku energii kosztem składowania zużytych elementów [8]. Zjawisko to jest skutkiem wymagań prawnych, coraz większej świadomości obywateli oraz możliwości pozyskania środków finansowych i stworzenia nowych miejsc pracy [4, 5].

W literaturze spotykany jest podział recyklingu na trzy grupy:

- recykling produktowy – którego istotą jest ponowne wykorzystanie przedmiotów będących w dobrym stanie technicznym,
- recykling materiałowy – polegający na przetworzeniu elementów nie nadających się do użytku na surowce, które mogą być użyte powtórnie do produkcji nowych wytworów,
- odzysk energetyczny – poprzez, który rozumie się zamianę przedmiotów (np. polimerowych) na energię cieplną [4, 6].

Istotą wytwarzania kompozytów polimerowych jest możliwość poprawienia ich właściwości termomechanicznych, obniżenie ceny finalnego produktu oraz zmniejszenie ilości odpadów pochodzących ze zużytych przedmiotów (np. samochodów) [3, 7].

W artykule przedstawiono wyniki badań kompozytów polietylenu z dodatkiem 25% oraz 50% napełniacza pochodzącego z przemiału dywaników samochodowych różnych marek.

Wykonano badania twardości, różnicowej kalorymetrii skaningowej, wytrzymałości na rozciąganie oraz dynamicznych właściwości mechanicznych.

## Materiały i metodyka badań

Jako osnowy do wytworzenia kompozytów użyto polietylenu dużej gęstości o nazwie handlowej HOSTAEN GC 7260, produkcji firmy LyondellBasell. Jako napełniacz zastosowano przemiał pochodzący ze zużytych dywaników samochodowych różnych marek.

Dywaniki rozdrobniono przy użyciu młynka wolnobrotowego Shini SG-2417-CE.

Próbki wykonano na wtryskarce Krauss Maffei KM 65-1600C1 ze ślimakiem o średnicy 30 mm, trzystrefowym, o stałym skoku na całej długości, stosunku  $L/D = 23$  oraz siłą zamykania formy 650 kN. Optymalne właściwości badanych próbek uzyskano przy następujących parametrach wtrysku:

- ciśnienie wtrysku: 60 MPa,
- czas wtrysku: 0,6 s,
- ciśnienie docisku: 30 MPa,
- czas docisku: 28 s,
- czas chłodzenia 15 s,
- czas dozowania 6,6 s,
- temperatura formy: 40°C,
- temperatura stref cylindra:  $t_1=150^\circ\text{C}$ ,  $t_2=170^\circ\text{C}$ ,  $t_3=180^\circ\text{C}$ ,  $t_4=195^\circ\text{C}$ , temp. dyszy:  $t_5=205^\circ\text{C}$ .

Próbki o wszystkich składach wytworzono przy tych samych parametrach przetwórczych.

Badania twardości wykonano metodą wciskania kulki, przy obciążeniu pomiarowym równym 132 N.

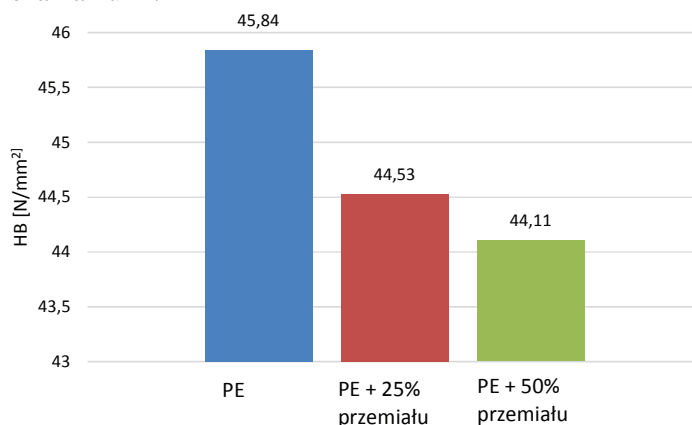
Analizę różnicowej kalorymetrii skaningowej przeprowadzono na urządzeniu DSC Phox 204 PC firmy Netzsch. Pomiar wykonano w zakresie temperaturowym od 25°C do 200°C ze stałą prędkością nagrzewania wynoszącą 10°C na minutę. Wartości temperatur przemian fizycznych oraz stopień krystaliczności próbek wyznaczono za pomocą oprogramowania firmy Netzsch. Program ten umożliwia wyznaczenie pola powierzchni pomiędzy krzywą termograficzną a osią współrzędnych, w zakresie występowania refleksu endotermicznego. Przed wykonaniem badań DSC, próbki zważono przy użyciu wagi firmy SARTORIUS o dokładności 0,01 mg, z funkcją wewnętrznej kalibracji i możliwością zamknięcia przestrzeni pomiarowej. Waga próbek mieściła się w przedziale od 7 do 10 mg.

Wytrzymałość na rozciąganie zbadano na maszynie wytrzymałościowej firmy Inspekt Desk 20 firmy Hegewald&Peschke, przy stałej prędkości rozciągania równej 50 mm/min.

Badania dynamicznych właściwości mechanicznych przeprowadzono z wykorzystaniem urządzenia DMA 242 firmy Netzsch z użyciem uchwyty do trójpunktowego zginania próbki w kształcie belki o wymiarach 50×10×4 mm. Próbkę obciążano sinusoidalnie zmienną siłą z częstotliwością 1 i 10 Hz oraz ogrzewano z prędkością 3°C/min w zakresie temperatury od -130 do 130 °C. Zarejestrowano: moduł zachowawczy  $E'$ , moduł stratności  $E''$  oraz tangens kąta stratności  $\text{tg}\delta$ .

## Wyniki badań i ich omówienie

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki badań twardości przeprowadzone metodą wciskania kulki.



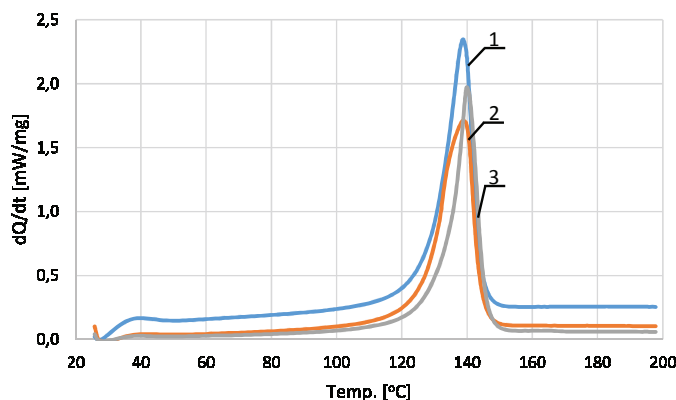
Rys. 1. Wyniki pomiaru twardości metodą wciskania kulki

Zauważano, że dodatek przemiału z dywaników wpływa wprost proporcjonalnie na spadek twardości kompozytów. W próbkach z 25% dodatkiem napelnacza odnotowano zmniejszenie twardości o 1,31 MPa, natomiast w próbkach o składzie 50% czystego tworzywa i 50% przemiału spadek ten osiągnął 1,73 MPa.

W tabeli 1 oraz na rysunku 2 pokazano wyniki analizy metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej badanych kompozytów.

Tab. 1. Wyniki badań metodą DSC

Tworzywo	Stopień krystaliczności [%]	Zakres temp. topnienia [°C]	Temp. topnienia maks. refleksu [°C]
PE	39,25	130,9 – 143,3	139
PE + 25% przemiału	37,79	129,3 – 144,2	139,5
PE + 25% przemiału	35,25	133,1 – 143,7	138,5



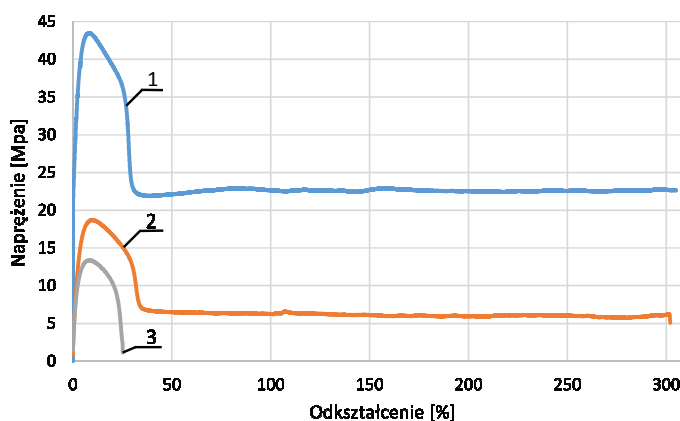
Rys. 2. Termogramy badanych próbek: 1 - PE, 2 - PE + 25% przemiału, 3 - PE + 50% przemiału

W badanych kompozytach nie zauważono istotnych zmian w wartościach temperatur topnienia. Dla próbki z 25% dodatkiem przemiału odnotowano niewielkie rozszerzenie zakresu temperatury topnienia oraz wzrost temperatury, w której topnienie fazy krystalicznej przebiega najszybciej. Z kolei w próbce z 50% dodatkiem napełniacza zauważono nieznaczne rozszerzenie zakresu temperatury topnienia oraz wzrost wartości temperatury najszybszego topnienia fazy krystalicznej.

Dodatek napełniacza wpłynął na spadek stopnia krystaliczności próbek.

Największą wartość odnotowano dla czystego polietylenu. W kompozycji o mniejszej zawartości napełniacza zauważono spadek o 1,46%, natomiast w próbce z 50% dodatkiem przemiału zarejestrowano zmniejszenie stopnia krystaliczności o 4%.

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badań statycznej próby rozciągania.



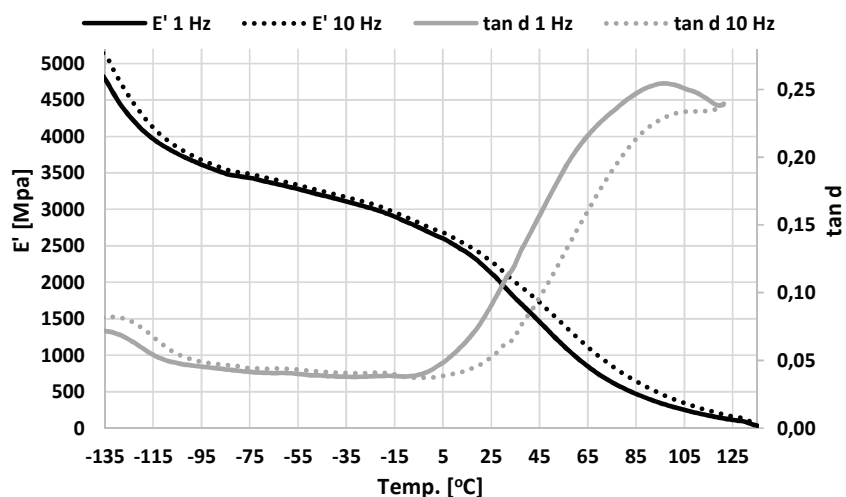
Rys. 3. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie: 1 - PE, 2 - PE + 25% przemiału, 3 - PE + 50% przemiału

Dla próbek zawierających w składzie przemiał dywaników samochodowych odnotowano znaczący spadek właściwości wytrzymałościowych w porównaniu do próbek z czystego polietylenu. Dla nienapełnionego tworzywa zarejestrowano wartość wytrzymałości na rozciąganie równą 43,2 MPa, dla polietylenu z 25% dodatkiem przemiału 18,47 MPa, natomiast dla kompozytu napełnionego w 50% 13,3 MPa.

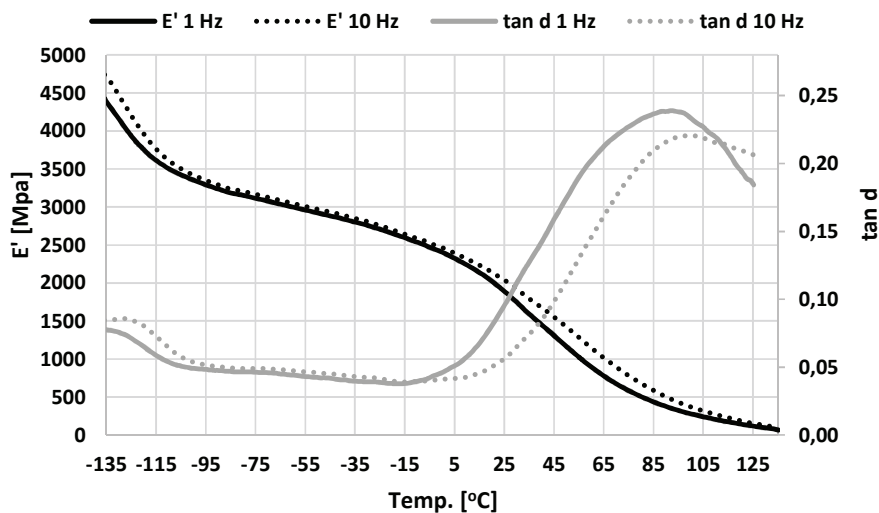
W próbkach napełnionych zarejestrowano znaczny spadek wydłużenia. Dla czystego polietylenu odnotowano najwyższą, wynoszącą 400% wartość. W próbce zawierającej 25% przemiału zarejestrowano spadek wydłużenia 100% w porównaniu do nienapełnionego tworzywa. Natomiast najmniejszą wartość wydłużenia równą 25% odnotowano dla polietylenu z 50% dodatkiem napełniacza.

Na rysunkach 4, 5 oraz 6 przedstawiono krzywe termograficzne otrzymane podczas badania metodą DMTA.

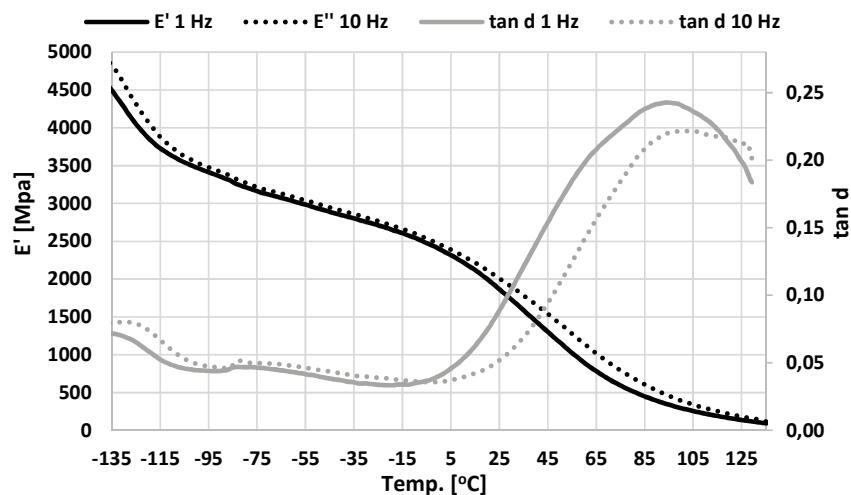
Analiza przeprowadzonych badań wykazuje, że dodatek przemiału z dywaników samochodowych powoduje zmniejszenie zarówno modułu zachowawczego, jak i tangensa kąta stratności. Wartość modułu zachowawczego materiałów napełnionych uległa zmniejszeniu w całym zakresie przebiegu krzywych. Dla polietylenu z dodatkiem 25% przemiału w fazie zeszklenia odnotowano spadek o ok. 400 MPa, natomiast dla próbek napełnionych 50% o ok. 300 MPa, w porównaniu do czystego tworzywa. W zakresie fazy odkształceń wysokoelastycznych różnica nie jest już tak wyraźna. Przebieg krzywych zależności modułu zachowawczego od temperatury jest taki sam dla wszystkich badanych kompozytów. Nie zarejestrowano także większych różnic w wartościach. Wszystkie próbki mają również zbliżone wartości modułu zachowawczego  $E'$ .



Rys. 4. Zależność modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej od temperatury dla PE



Rys. 5. Zależność modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej od temperatury dla PE + 25% przemiału



Rys. 6. Zależność modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej od temperatury dla PE + 50% przemiału

Z analizy przebiegu zmian  $\tan \delta$  odpowiednio dla częstotliwości 1 jak i 10 Hz wynika, iż badane materiały mają zbliżoną wartość temperatury zeszklenia. Wartości  $\tan \delta$  w funkcji temperatury również nie uległy większej zmianie. Jedynie powyżej 85°C. zauważono zmniejszenie się wartości tangensa kąta stratności dla próbek napełnionych.

## Wnioski

Z przedstawionych badań wynika, iż rozdrobnienie zużytych dywaników samochodowych oraz dodawanie ich jako napełniacza do polietylenu daje możliwość uzyskania kompozytów o zadowalających właściwościach termomechanicznych. Badania twardości metodą wciskania kulki wykazały nieznaczny spadek twardości kompozytów z dodanym przemiałem w porównaniu do próbek z czystego polietylenu. Dla napełnionego polietylenu odnotowano nieznaczne zmniejszenie się stopnia krystaliczności oraz minimalne różnice wartości temperatury topnienia fazy krystalicznej. Odnotowano istotne pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie w skutek dodatku napełniacza. Zauważono również zmniejszenie się wydłużenia próbek napełnionych w porównaniu do czystego polietylenu. W badaniach dynamicznych właściwości mechanicznych odnotowano spadek modułu zachowawczego próbek napełnionych jedynie w fazie szklistej. Z kolei wartość tangensa kąta stratności dla próbek kompozytowych uległa nieznacznemu zmniejszeniu dla wartości temperatury powyżej 85°C. Wtryskiwanie elementów z kompozytu polietylenu i rozdrobnionych używanych dywaników samochodowych daje szansę oszczędności nowego tworzywa oraz zmniejszenia ilości odpadów samochodowych.

## Literatura

- [1] Kozłowski M., *Recykling tworzyw sztucznych w Europie*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2006.
- [2] Merkisz-Guranowska A., *Recykling samochodów w Polsce*, Instytut Technologii Eksploatacji, Poznań-Radom, 2007.
- [3] German J., *Podstawy mechaniki kompozytów włóknistych*, Politechnika Krakowska, Katedra wytrzymałości Materiałów, Wydział Inżynierii Łądowej, Kraków 2001.
- [4] Małuszyńska I., Bielecki B., Wiktorowicz A., Małuszyński M.J., *Recykling materiałowy i surowcowy odpadów samochodowych*, Inżynieria Ekologiczna, 2012, nr 28, s. 111–118.
- [5] Romański L., Kowalczyk M., *Ocena procesu odzysku wybranych odpadów pochodzących z eksploatacji pojazdów samochodowych na przykładzie przedsiębiorstwa Moto-Polis*, Inżynieria Rolnicza, 2010, 2(120), s. 149–156.
- [6] Mroziński A., *Problemy recyklingu tworzyw polimerowych*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 2010, 49, 5, s. 89–90.



- 
- [7] Gnatowski A., *Influence of injection moulding condition and annealing on thermal properties, structure, color and gloss of composite polyamide 6 with glass beads*, Composites Theory and practice, 2012, nr 2, s. 115–120.
- [8] <http://www.plasticseurope.pl/Document/tworzywa-sztuczne---fakty-2015.aspx?FolID=2>.