

Kinga MENCEL, Dorota CZARNECKA-KOMOROWSKA

e-mail: kinga.mencil@put.poznan.pl

Instytut Technologii Materiałów, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Politechnika Poznańska, Poznań

Ocena możliwości wykorzystania rozdrobnionych odpadów tłoczyw BMC

Wstęp

Tworzywa termoutwardzalne, a zwłaszcza kompozyty wzmocnione włóknem szklanym, określane były przez długi czas jako nienadające się do recyklingu. Powodem tego były nieodwracalne procesy, które zachodzą podczas utwardzania tworzyw utwardzalnych i prowadzą do powstawania trwałych, przestrzennie usieciowanych struktur. Dodatkową wadą jest wysoka zawartość napelniaczy i włókien wzmacniających [Nowaczek, 1999].

Najczęstszym sposobem pozbycia się tych odpadów jest ich składowanie na wysypiskach. Z punktu widzenia ochrony środowiska te odpady nie są zagrożeniem, ponieważ nie wydzielają żadnych szkodliwych substancji i są nieaktywne. Problemy stwarza jednak ich rosnąca ilość i niezniszczalność, a także koszty składowania, zwłaszcza wielkogabarytowych wyrobów z tłoczyw BMC (*Bulk Molding Compounds*) / SMC (*Sheet Moulding Compounds*) [Błędzi, 1997].

Recykling cząstkowy, nazywany też recyklingiem BMC/SMC, opiera się na zastępowaniu części napelniaczy i włókien wzmacniających odpowiednio rozdrobnionym tłoczywem BMC/SMC. Istotną zasadą w tej metodzie jest stosowanie recyklatów jako pełnowartościowego materiału wzmacniającego, a nie tylko obniżającego cenę wyrobu. Metoda cechuje się prostotą, ponieważ nie wymaga dokładnego sortowania odpadów i zużytych części, a ponadto jej czułość na zanieczyszczenia jest mniejsza niż w przypadku tworzyw termoplastycznych. Kolejną zaletą jest możliwość pozyskiwania odpadów od różnych producentów i z różnych materiałów. Ważne jest tylko to, aby odpad miał ten sam rodzaj fazy ciągłej i wzmocnienia [Haponiuk, 2008]. Wśród ogromnej grupy tworzyw sztucznych istotny materiał konstrukcyjny stanowi poliamid 6 (PA6).

Celem przeprowadzonych badań była ocena możliwości wykorzystania rozdrobnionych odpadów tłoczywa BMC oraz analiza właściwości kompozytu wytworzonego z poliamidu 6 i ze wzmocnionego tłoczywa poliestrowego.

Badania doświadczalne

Materiały

W badaniach stosowano następujące surowce:

- hydrolityczny PA6 o nazwie handlowej *Tarnamid T-30* (kolor naturalny), produkcji *Zakładów Azotowych* w Tarnowie-Mościcach,
- odpad poprodukcyjny BMC firmy *EMABO* z Kościana.

Rozdrabnianie. Odpady poprodukcyjne rozdrobniono dwuetapowo. W pierwszym etapie rozdrabniano przy użyciu młyna nożowego *TRIA* następnie, mielono przy użyciu młynka ultra ośrodkowego firmy *RETSCH ZM 200* na sicie o wielkości oczek 0,5 μm .

Wytłaczanie. Próbkę do badań najpierw wytłaczano z użyciem wytłaczarki jednoślismakowej firmy *Metalchem W25-30D* (Tab. 1), następnie wtryskiwano znormalizowane próbki do badań właściwości stosując wtryskarke *Engel ES 80/20HLS* ze ślimakiem o średnicy 22 mm i stosunku $L/D = 18$.

Tab. 2 Parametry procesu wytłaczania

Próbka	Strefa	Temperatura, °C					Prędkość obrotowa ślimaka, min^{-1}
		1	2	3	4	5	
PA6; PA6/10%BMC		229	222	218	198	176	50
PA6/20%BMC		232	226	222	201	179	50
PA6/30%BMC		240	235	229	204	181	30

Metodyka

Analiza właściwości kompozytu obejmowała:

- **Badania wskaźnika szybkości płynięcia MFR** (*Melt Flow Rate*) wykonane z użyciem plastometru *MP-IIRT-M* (prod. rosyjskiej) wg [PN-EN ISO 1133: 2002] w temperaturze 230°C, przy obciążeniu 2,16 kg i przy stałym czasie odniesienia $S = 600$ s.
- **Próby statycznego rozciągania** wykonane na *Instron* model 4481 wg [PN-EN ISO 527-2:1998]. Badania prowadzono przy szybkości rozciągania 50 mm/min w temp. $20 \pm 3^\circ\text{C}$.
- **Badania udarności próbek z karbem** wykonane zgodnie z [PN-EN ISO 179-1:2002], przy zastosowaniu młota *Charpy'ego*, firmy *Instron* typ *PW-5*.
- **Badania metodą dynamicznej analizy termomechanicznej** wykonane z wykorzystaniem aparatu *DMTA Anton Paar MCR 301*. Stosowano częstotliwość skręcania próbki 1 Hz oraz szybkość ogrzewania $3^\circ\text{C}/\text{min}$ (w zakresie temperatur $-100 \div 200^\circ\text{C}$). Temperaturę przejść relaksacyjnych wyznaczano na podstawie krzywych zmian tangensa kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ w funkcji temperatury. Analizowano również zmiany modułu zachowawczego E' w funkcji temperatury.
- **Ocenę struktury nanokompozytów termoplastycznych** o osnowie PA 6 oraz POM wykonano metodą różnicowej kalometrii skaningowej (*Differential Scanning Calorimetry*) stosując aparat *DSC 204 F1 Phoenix firmy Netzsch-Gerätebau GmbH*. Podczas badań stosowano następującą procedurę zmian temperatury:
 - ogrzewanie próbek z szybkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$ w zakresie temperatur od 20 do 270°C ,
 - następnie ochładzanie z szybkością $5^\circ\text{C}/\text{min}$ do temperatury -50°C ,
 - potem ponowne ogrzewanie z szybkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Wyniki badań i dyskusja

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) jest miarą płynności tworzywa polimerowego i pośrednią miarą lepkości, przy czym im większa jest lepkość tworzywa, tym wartość MFR jest mniejsza. Zmierzane wartości tego wskaźnika zestawiono w tab. 2.

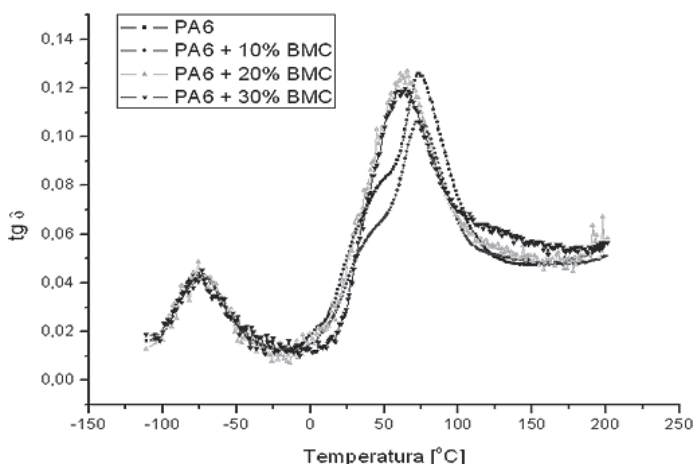
Tab. 2. Wskaźnik szybkości płynięcia niemodyfikowanego PA6 oraz kompozytów PA6/BMC

Próbka	MFR, g/10 min
PA6	4,85
PA6/10% mas. BMC	2,11
PA6/20% mas. BMC	3,43
PA6/30% mas. BMC	1,83

Wiadomo, że w PA6 występują trzy przejścia relaksacyjne α , β i γ . Temperatury, w których się pojawiają zależą od historii termicznej próbki, zawartości wilgoci oraz metody badania [Pramoda, 2004].

Na krzywych zmian współczynnika stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ w funkcji temperatury (Rys. 1) zaobserwować można tylko dwa przejścia relaksacyjne: α oraz β . Jak widać wartość $\text{tg}\delta$ poniżej temp. ok. -110°C zwiększa się, co świadczy o początku zachodzenia relaksacji γ . Ze względu na to, że badania DMTA wykonywano w zakresie temperatury od -100°C do 200°C przejście to nie zostało jednak w pełni zarejestrowane. Piek relaksacji α przypisany jest temperaturze zeszklenia T_g poliamidu i spowodowany jest ruchami segmentów makrocząsteczek w obszarze amorficznym.

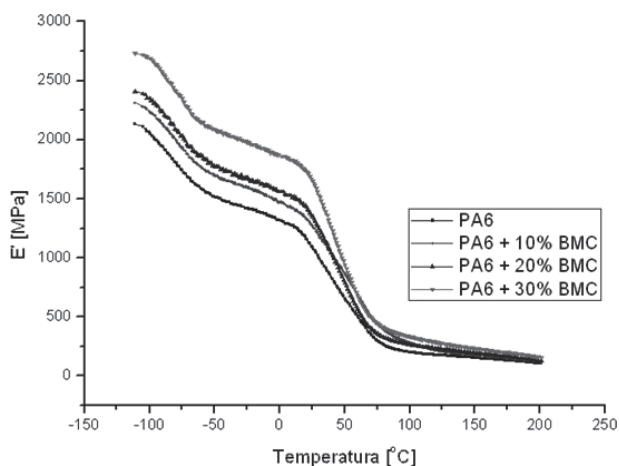
Im mniejszy stopień krystaliczności PA6, tym maksimum relaksacji α staje się mniejsze i przesuwa się w kierunku niższej temperatury [Kelar,



Rys. 1. Zależność kąta stratności mechanicznej $\text{tg } \delta$ od temperatury niemodyfikowanego PA6 oraz kompozytów PA6/BMC

2006]. Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że wartość T_g kompozytów jest mniejsza niż niemodyfikowanego PA6.

Z kolei na podstawie analizy zależności modułu zachowawczego E' od temperatury (Rys. 2) można zauważyć, że dodatek BMC zwiększa sztywność osnowy poliamidowej.



Rys. 2. Zależność modułu zachowawczego E' od temperatury niemodyfikowanego PA6 oraz kompozytów PA6/BMC

Temperatura topnienia T_m materiałów polimerowych jest zależna od stopnia krystaliczności, masy cząsteczkowej, wielkości krystalitów. Na podstawie analizy wyników badań DSC (Tab. 3) stwierdzono, że wartość T_m dla modyfikowanego PA6 zarówno podczas pierwszego jak i drugiego grzania jest zbliżona do wartości temperatury mięknięcia poliamidu 6 niemodyfikowanego.

W badanym zakresie stężen tłoczywa BMC w osnowie poliamidowej nie stwierdzono istotnego wpływu napelnacza na stopień krystaliczności. Jedyne w kompozycie zawierającym 20% mas. BMC zauważyć można obniżenie stopnia krystaliczności o 7°C w przypadku pierwszego grzania oraz 4°C w przypadku drugiego grzania w stosunku do PA6 niemodyfikowanego.

Tab. 3. Wyniki badań DSC dla PA6 oraz kompozytów PA6/BMC

Kompozyt	Pierwsze grzanie			Chłodzenie T_{kr} °C	Drugie grzanie		
	T_m °C	X_c %	ΔH_m J/g		T_m °C	X_c %	ΔH_m J/g
PA6	223,9	37,2	70,70	183,50	220,7	30,8	58,57
PA6/10% BMC	222,9	37,5	64,16	186,2	220,4	32,1	54,84
PA6/20% BMC	222,8	30,4	46,20	185,8	220,2	26,7	40,65
PA6/30% BMC	223,2	37,2	49,48	185,6	221,3	30,4	40,43

Wyniki badań cech wytrzymałościowych oznaczonych w próbie statycznego rozciągania oraz udarności zestawiono w tab. 4.

Tab. 4. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie i udarności PA6 oraz kompozytów PA6/POSS

Kompozyt	Moduł sprężystości E MPa	Wytrzymałość na rozciąganie R_m MPa	Napięcie przy umownej granicy plastyczności MPa	Odkształcenia w chwili zerwania %	Udarność kJ/m^2
PA6	1862±19	74,8±0,5	30,1±3,0	66,7±6,97	17,9±3,1
PA6/10% BMC	1964±21	62,4±0,9	27,5±0,5	4,8±0,30	10,8±2,1
PA6/20% BMC	2112±17	57,1±0,6	25,4±0,3	4,7±0,28	11,6±2,0
PA6/30% BMC	2332±37	51,6±0,7	24,5±0,7	3,7±0,23	9,9±1,3

Wnioski

Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że wprowadzenie tłoczywa BMC do osnowy poliamidowej powoduje wzrost sztywności PA6.

Stwierdzono również, że wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie dla kompozytów PA6/BMC maleje wraz z zawartością napelnacza.

LITERATURA

- Błędzki A. (Red.), 1997. *Recykling materiałów polimerowych*. WNT, Warszawa, 82-95 (ISBN: 8320421187, 9788320421187)
- Haponiuk J., 2008. *Tworzywa sztuczne w praktyce*. Verlag Dashofer, Warszawa (ISBN: 8375370525, 9788375370522)
- Kelar K., 2006. *Technologia wytwarzania części maszyn z poliamidu 6 modyfikowanego nanocząstkami*. Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań (ISBN: 8371432399, 9788371432392)
- Nowaczek W., 1999. Tłoczywa poliestrowe z odpadami duroplastów. *Polimery*, **44**, nr 11-12, 758-763
- Pramoda K.P., Liu T., 2004. Effect of moisture on the dynamic mechanical relaxation of polyamide-6/clay nanocomposites. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, nr 10, 1823-1830. DOI: 10.1002/polb.20061
- PN-EN ISO 527-2:1998. *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu – Część 2: Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do prasowania, wtrysku i wylaczania*
- PN-EN ISO 1133: 2002. *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych*
- PN-EN ISO 179-1:2002. *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego – Część 1: Nieinstrumentalne badanie udarności*