

Możliwości zagospodarowania odpadów polimerowych z szyb samochodowych

Tartakowski Zenon, Mydlowska Katarzyna

Streszczenie

Szyby warstwowe z folią PVB są powszechnie stosowane w pojazdach samochodowych. Rozwój transportu i towarzyszący mu wzrost produkcji samochodów, powoduje wzrost ilości odpadów związanych z produkcją szkła bezpiecznego. Recyklat folii PVB odznacza się znaczną elastycznością, odpornością na uderzenia oraz adhezją do napełniaczy nieorganicznych. W niniejszej pracy przedstawiono właściwości przetwórcze oraz mechaniczne kompozytów polimerowych wytworzonych na bazie recyklatu PVB, pochodzącego z zakładu produkcji szyb warstwowych oraz polipropylenu. Badano wpływ składu kompozytu na: gęstość, wskaźnik płynięcia, udarność, wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga oraz twardość. Ze względu na znaczną różnicę polarności składników wytworzono oraz zbadano właściwości materiałów zawierających polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym.

Słowa kluczowe: szkło bezpieczne, PVB, PP, recykling, właściwości mechaniczne.

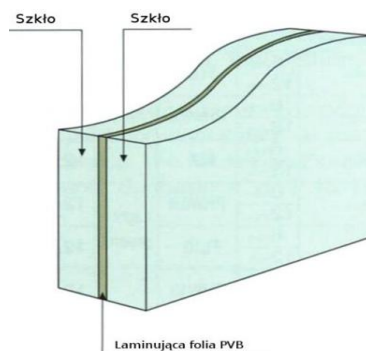
Wstęp

Postęp cywilizacyjny oraz ciągły rozwój transportu powoduje co raz większe zapotrzebowanie na pojazdy kołowe oraz towarzyszący temu ciągły wzrost ich produkcji [1]. Jednocześnie wzrastające wymagania w zakresie bezpieczeństwa dla użytkowników pojazdów wymuszają stosowanie w nich nowych bezpiecznych materiałów na wyroby. Jednym z przykładów są szyby samochodowe.

Warunki zastosowania danego typu oszklenia w pojazdach samochodowych są przedstawione w regulaminie nr 43 Europejskiej Komisji Gospodarczej Organizacji Narodów Zjednoczonych. Wszystkie materiały stosowane do oszklenia muszą ograniczać do minimum niebezpieczeństwo obrażeń ciała w przypadku rozbicia szyby. Dotyczy to w szczególności szyb przednich, ze względu na większe narażenie tych obszarów na uderzenia, w wyniku kolizji. Materiał stosowany do oszklenia szyb pojazdów musi się charakteryzować odpowiednią wytrzymałością na uderzenia oraz odpornością na: ścieranie, warunki atmosferyczne i termiczne, spalanie, działanie czynników chemicznych. Ponadto stosowane materiały muszą zapewniać odpowiednią przejrzystość, a w przypadku szyb przednich widoczność również po rozbiciu [2, 3]. Wg wspomnianego wcześniej regulaminu wszelkie elementy oszklenia znajdujące się z przodu pojazdu muszą być wykonane z szyby laminowanej lub z tworzywa sztucznego.

Do najpopularniejszego rozwiązania należą szyby laminowane wykonane z dwóch lub większej liczby warstw szkła, pomiędzy którymi znajduje się folia z tworzywa sztucznego. Model budowy szkła warstwowego przedstawiony jest na rysunku 1.

Zastosowanie folii z tworzywa powoduje, że w chwili uderzenia elastyczne przekładki, wykazujące wysoką adhezję do tafli szklanych, utrzymują na miejscu odłamki szkła, zapobiegając uszkodzeniom ciała. Zdjęcie szkła bezpiecznego po pęknięciu pokazane jest na rysunku 2.



Rys. 1. Budowa szyby laminowanej [4]



Rys. 2. Tafla szkła bezpiecznego po pęknięciu [5]

Wykonany w ten sposób laminat wykazuje znaczną zdolność do pochłaniania energii. Od końca 1930 roku folia PVB jest dominującym materiałem wykorzystywanym w produkcji

szyb bezpiecznych. Innym termoplastem, który jest stosowany jako przekładki w szybach laminowanych jest folia EVA [6]. W ostatnich latach szkło laminowane jest wykorzystywane nie tylko do wykonywania przedniej szyby pojazdów, ale również szyb bocznych. Zastosowanie takiego rozwiązania, poza zwiększeniem bezpieczeństwa wpływa również na ograniczenie ryzyka związanego z włamaniem, dzięki wysokiej odporności na rozbicie. Dodatkowo folia PVB ma zdolność tłumienia dźwięków, co zwiększa komfort użytkownika pojazdu [7].

PVB (poliwinylbutyral) jest to amorficzny kopolimer butyralu winylu, alkoholu winylowego oraz octanu winylu. W postaci folii w szklach bezpiecznych zawiera on ok. 30% dodatek plastyfikatorów (najczęściej ftalanów alkilowych), nadających mu właściwości podobne do gumy. Do najważniejszych właściwości PVB, związanych z wykorzystywaniem go jako przekładki w szklach laminowanych należy wysoka adhezja do materiałów nieorganicznych, jak szkło, spowodowana obecnością hydrofilowych jednostek alkoholu winylowego oraz elastyczność i kompatybilność z plastyfikatorami, co jest związane z obecnością hydrofobowych jednostek poliwinylbutyralu [8]. Inne użytkowe właściwości folii PVB to: wysoka przezroczystość, wartość współczynnika załamania światła porównywalna z wartością osiąganą przez szkło ($n=1,52$), elastyczność, wysoka absorpcja energii uderzenia, odporność na promieniowanie UV, tłumienie hałasu oraz doskonałe właściwości w obniżonych temperaturach [8,9].

Szyby laminowane są otrzymywane z pociętego, oszlifowanego, ewentualnie zahartowanego szkła, które w pierwszej kolejności poddaje się myciu, a następnie przekłada arkuszami folii PVB. W dalszej części procesu odbywa się proces walcowania w podwyższonej temperaturze w celu połączenia poszczególnych warstw ze sobą. Ostatni etap odbywa się w autoklawach przy ciśnieniu wynoszącym ok. 1 MPa oraz w temperaturze ok. 140°C [10].

W związku z rozwojem motoryzacji oraz rosnącą popularnością szyb bezpiecznych zwiększa się liczba odpadów poprodukcyjnych z folii PVB. Mimo iż, odpady te wykazują dobre właściwości mechaniczne jak: odporność na uderzenia oraz znaczna elastyczność, nie są one w pełni wykorzystywane jako materiał recyklatowy ze względu na niewielką wartość wytrzymałości na rozciąganie i sztywność. W celu utrzymania materiału o nowych, korzystnych właściwościach mechanicznych i przetwórczych z recyklatu wytworzono kompozyt zawierający dodatkowo polipropylen oraz modyfikator w postaci polipropylenu szczepionego aldehydem maleinowym. Celem pracy jest zbadanie wybranych właściwości fizycznych, przetwórczych oraz mechanicznych powstałych kompozytów.

1. Materiał badawczy

Materiałem badawczym jest kompozyt, którego składnikami są: folia PVB pochodząca z odpadów poprodukcyjnych z szyb bezpiecznych, PP Metocene HM648T o wysokim wskaźniku szybkości płynięcia oraz PP-g-MA Licomont AR 504. Rozdrobnione odpady folii PVB wraz z innymi składnikami poddano procesowi homogenizacji w mieszalniku Brabender w temp. 195±5°C, a następnie zgranulowano. Otrzymany materiał przetworzono na wtryskarce ślimakowej, przy następujących parametrach: temperatura wtrysku: 220°C, ciśnienie wtrysku: 45 MPa dla wiosełek do badań wytrzymałości na rozciąganie i 65 MPa dla beleczek do badań udarności, ciśnienie docisku: 25 MPa. Skład wytworzonych materiałów kompozytowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład wytworzonych materiałów

Lp.	PVB [% wag.]	PP [% wag.]	PP-g-MA [% wag.]	Oznaczenie
1	25	75	0	25/75
		74	1	25/74/1
		72	3	25/72/3
		70	5	25/70/5
2	50	50	0	50/50
		49	1	50/49/1
		47	3	50/47/3
		45	5	50/45/5
3	75	25	0	75/25
		24	1	75/24/1
		22	3	75/22/3
		20	5	75/20/5
4	100	0	0	100/0

2. Metodyka badawcza

Pomiar gęstości przeprowadzono metodą hydrostatyczną przy użyciu wagi RADWAG dla trzech próbek z każdego materiału. Temperatura pomiaru wynosiła 22 ± 1°C.

Pomiar objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) przeprowadzono przy użyciu plastometru obciążnikowego firmy Melt Flow T. Q Ceast 6841/048. Pomiar przeprowadzono dla obciążenia 2,16 kg w zakresie temperatur 160°C, 170°C, 180°C.

Udarność wyznaczono za pomocą młota Charpy'ego. Wymiary próbek poddanych badaniu były następujące: 4×10×80 mm. Wykorzystano młot o energii uderzenia 5 J, kierunek badania: krawędziowy.

Badania wytrzymałościowe zostały wykonane przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 3366, przy prędkości rozciągania wynoszącej 100 mm/s. Temperatura badania wynosiła 22 ± 1°C. Wyznaczone zostały: wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł Younga.

Twardość wyznaczono metodą Shore'a. Zastosowano wgłębnik zaostrzony na końcu (typ D).

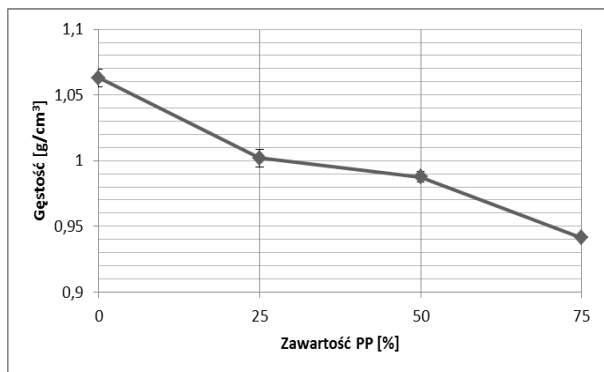
Wszystkie badania zostały przeprowadzone zgodnie z normami PN-EN ISO.

3. Wyniki badań

Poniżej przedstawiono w formie graficznej wybrane wyniki badań wytworzonych kompozytów.

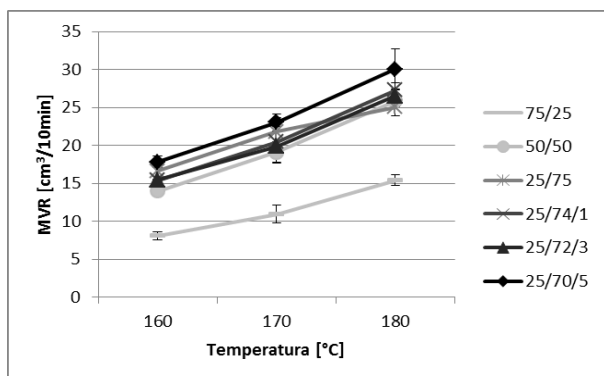
Wyniki badań gęstości dla materiałów kompozytowych przedstawiono na rysunku 3. Jak widać wraz ze wzrostem zawartości PP w materiale kompozytowym maleje wartość gęstości materiału. Spowodowane jest to mniejszym ciężarem właściwym PP (0,90 g/cm³), niż folii PVB (1,06 g/cm³). Można zauważyć, że zależność ta jest w przybliżeniu liniowa, a wartości są porównywalne, do wynikających z prawa mieszanin.

Właściwości przetwórcze materiałów określone na podstawie objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia przedstawiono na rysunku 4. Wartości wskaźników płynięcia rosną wraz ze wzrostem temperatur oraz wraz ze wzrostem zawartości PP w kompozycie. MVR dla recyklatu folii PVB wynosi 2,7 cm³/10min, a dla polipropylenu 29,3 cm³/10 min, w temperaturze 180°C.

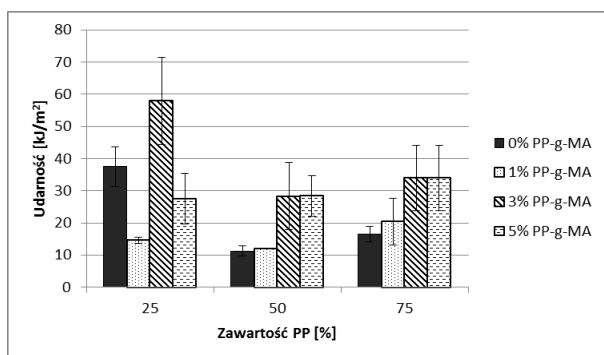


Rys. 3. Przebieg zmian gęstości wraz ze zmianą zawartości PP w kompozycie

Właściwości przetwórcze materiałów określone na podstawie objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia przedstawiono na rysunku 4. Wartości wskaźników płynięcia rosną wraz ze wzrostem temperatur oraz wraz ze wzrostem zawartości PP w kompozycie. MVR dla recyklatu folii PVB wynosi 2,7 cm³/10min, a dla polipropylenu 29,3 cm³/10 min, w temperaturze 180°C.



Rys. 4. Przebieg zmian wskaźnika MVR wraz ze zmianą temperatury i składu materiału

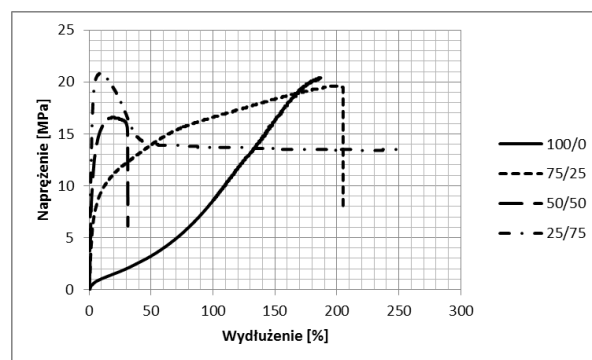


Rys. 5. Przebieg zmian wartości udamności wraz ze zmianą zawartości PP i PP-g-MA w kompozycie

Na rysunku 5. przedstawione zostały wartości udamności próbek. Próbkę wykonaną z recyklatu PVB wykazują znaczną elastycznością i nie pękają pod wpływem uderzenia. Jak widać na

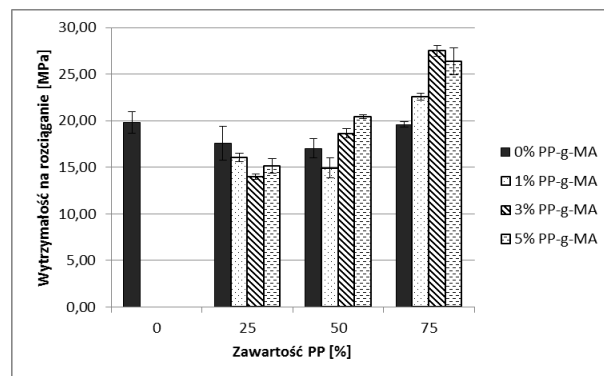
wykresie największą udamnością charakteryzują się materiały zawierające 75% recyklatu PVB. Najniższe wartości udamności zauważono dla materiałów o składzie 50/50 PP/PVB (11,2 kJ/m²). Wyższe wartości odporności na pęknięcie wykazywały kompozyty, w których zawartość PP-g-MA wynosiła ponad 3%.

Na rysunku 6 przedstawiono charakterystyki rozciągania dla poszczególnych materiałów, zaś na rysunkach 7 i 8 przebieg zmian wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz modułów Younga wraz ze zmianą składu materiału.



Rys. 6. Charakterystyki naprężeniowo-odkształceniowe

Wartości wytrzymałości na rozciąganie dla wszystkich kompozytów utrzymują się na porównywalnym poziomie. Najwyższą wytrzymałością odznaczają się materiały zawierające 75% PP. Materiały zawierające PP-g-MA charakteryzują się wyższą wytrzymałością. Najniższe wartości wytrzymałości mają kompozyty zawierające 50 oraz 75% PVB. Jak widać z charakterystyk rozciągania przedstawionych na rysunku 6 czyste PVB nie wykazuje granicy plastyczności, przebieg krzywej rozciągania ma wygląd charakterystyczny dla elastomerów.

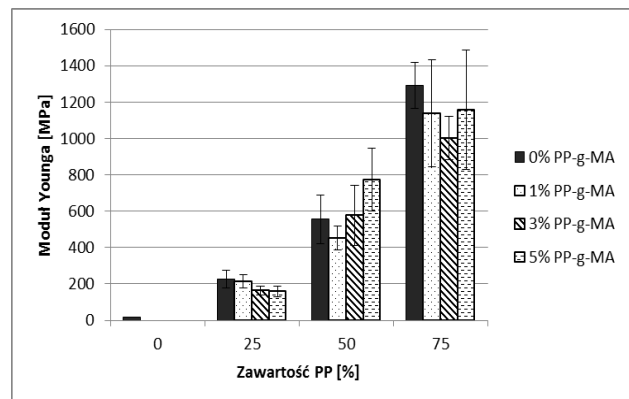


Rys. 7. Przebieg zmian wytrzymałości na rozciąganie materiału kompozytowego wraz ze zmianą zawartości PP i PP-g-MA

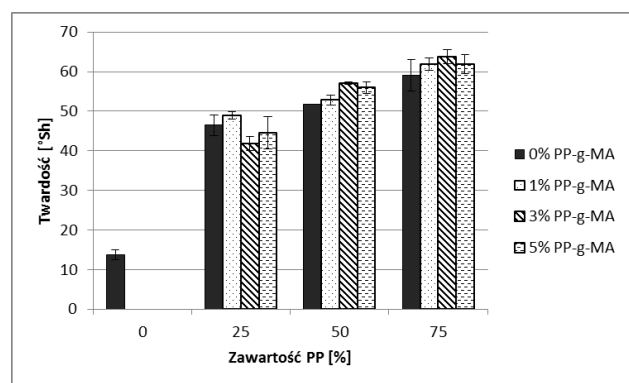
Moduł Younga materiałów wzrasta wraz ze wzrostem zawartości PP. Czysty PVB podczas rozciągania charakteryzuje się niewielką wytrzymałością i sztywnością oraz znaczną elastycznością. Dlatego wraz ze wzrostem zawartości PVB w materiałach kompozytowych zwiększa się ich elastyczność.

Na rys. 9 prezentowane są wyniki twardości kompozytów. Recyklat PVB charakteryzuje się niską twardością. Dodanie 25% PP spowodowało ponad trzykrotny wzrost twardości.

Dalszy wzrost zawartości PP nie dawał już tak znacznego wzrostu twardości.



Rys. 8. Przebieg zmian modułu Younga materiału kompozytowego wraz ze zmianą zawartości PP i PP-g-MA



Rys. 9. Przebieg zmian twardości kompozytu w zależności od jego składu

Recyklat folii PVB z szyb samochodowych jest materiałem wykazującym znaczną elastyczność w połączeniu z niewielką wytrzymałością na rozciąganie oraz bardzo niską twardością. Dodanie do recyklatu polipropylenu umożliwiło uzyskanie materiału łączącego w sobie elastyczność, wyższą twardość oraz wyższą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu do czystego recyklatu. Wytworzone kompozyty charakteryzują się ponad 3-krotnie wyższą twardością, już przy 25% zawartości PP, wyższą wytrzymałością na rozciąganie, dla mieszaniny zawierającej 3% PP-g-MA oraz 72% PP (27,5 MPa). Najwyższą udarnością odznaczają się materiały zawierające 25% PP.

Bibliografia

1. Staniszevska, A., Błaszowski, M., Regulacje prawne i problem recyklingu odpadów folii poli (winylobutylen) u (PVB) z klejonych szyb samochodowych w Polsce, Przetwórstwo Tworzyw, 2011, nr 17, 388-391.
2. Regulamin nr 43 Europejskiej Komisji Gospodarczej Organizacji Narodów Zjednoczonych (EKG ONZ) – Jednolite przepisy dotyczące homologacji materiałów oszklenia bezpiecznego i ich instalacji w pojazdach.
3. DYREKTYWA RADY 92/22/EWG z dnia 31 marca 1992 r. w sprawie bezpiecznych szyb i materiałów do szyb w pojazdach silnikowych i ich przyczepach.
4. <http://adler-glas.pl/>, dostęp dnia 15.05.2015 r.
5. Pollak, Z., Wymagania i badania szkła klejonego-warstwowego, Świat Szkła, 2006, nr 4, 57-59.
6. Alsaed, O., Jalham, I. S., Polyvinyl Butyral (PVB) and Ethyl Vinyl Acetate (EVA) as a Binding Material for Laminated Glass, JJMIE, 2012, vol. 6, nr 2, 127-133.
7. Van Russelt, M., Najnowsze trendy w przemyśle laminowanego szkła motoryzacyjnego, Świat Szkła, 2010, nr 3, 24-27.
8. Valera, T. S., Demarquette, N. R., Polymer toughening using residue of recycled windshields: PVB film as impact modifier, European Polymer Journal, 2008, vol. 44, 755-768.
9. Tarczoń, T., Materiały używane do budowy szkieł warstwowych, Świat Szkła 2010 nr 6 40-44

Possibilities of accommodating polymer waste from car window

Abstract

In this Laminated glass with a PVB are commonly used in motor vehicles. Development of transport and accompanying rise in the production of cars, increases the amount of waste from the production of safety glass. In this paper, the processing and mechanical properties of polymer composites manufactured on the basis of recycled PVB derived from the manufacturing factory laminated glass and a communal polyolefins - polypropylene. The effect of the composite composition: a melt flow index, density, impact strength, tensile strength, Young's modulus and hardness. Because of the large differences polarity of components, were prepared and tested materials containing maleic anhydride grafted polypropylene.

Key words: safety glass, PVB, PP, recycling, mechanical properties.

Autorzy:

Prof. nadzw. dr hab. inż. **Zenon Tartakowski** – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Mgr inż. **Katarzyna Mydlowska** – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie