

Zenon TARTAKOWSKI, Katarzyna CIMANDER, Maksymilian BURZYŃSKI

## WŁAŚCIWOŚCI EKSPLOATACYJNE KOMPOZYTÓW NA OSNOWIE ODPADÓW POLIMEROWYCH Z PRODUKCJI SZYB SAMOCHODOWYCH

DOI: 10.24136/atest.2018.288

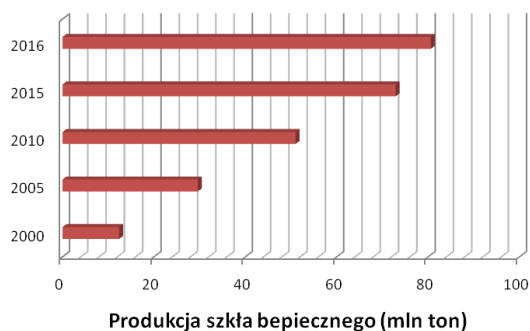
Data zgłoszenia: 30.08.2018. Data akceptacji: 25.09.2018.

*W przeciągu ostatnich pięciu lat liczba produkowanych w Polsce szyb warstwowych dla przemysłu samochodowego uległa prawie podwojeniu. Jest to efekt wzrastających wymagań w zakresie bezpieczeństwa i użytkowania pojazdów. Spowodowało to również wzrost ilości odpadów technologicznych z produkcji szyb. Wymagania gospodarki cyrkularnej nakładają obowiązek ponownego zastosowania odpadów jako surowców. PVB jako materiał konstrukcyjny charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi w szerokim zakresie temperatur dodatnich i ujemnych, jak również dużą wrażliwością na działanie wilgoci (duża higroskopijność). Na osnovie odpadów PVB pochodzących z produkcji szyb oraz przy użyciu recyklatu polietylenu i pyłu poliestrowo-szklanego wykonano nowe kompozyty materiałowe. Uwzględniając higroskopijne właściwości PVB wykonano badania starzeniowe nowych materiałów po narażeniu ich w klimacie WGS. Określono wpływ procesu starzenia na badane właściwości. Wyniki badań potwierdziły możliwość zastosowania wytworzonych kompozytów na wyroby techniczne w przemyśle motoryzacyjnym.*

### WSTĘP

Szybom pojazdów samochodowych stawiane są wysokie wymagania pod względem bezpieczeństwa, wytrzymałości i zapewnienia widoczności niezależnie od warunków atmosferycznych. Z tego względu w pojazdach samochodowych, jako przednie szyby a coraz częściej i pozostałe, stosuje się szkło bezpieczne. Ma ono postać dwóch tafli szkła, z przekładką z tworzywa sztucznego pomiędzy nimi. Funkcją tej przekładki jest zatrzymywanie w miejscu odłamków szkła w momencie defragmentacji szyby, przy równoczesnym zachowaniu maksymalnej widoczności [1,2].

W przeciągu ostatnich lat liczba produkowanych szyb bezpiecznych w Polsce zwiększa się (rys. 1) [3].



Rys. 1. Produkcja szkła bezpiecznego w Polsce [3]

Głównym powodem rosnącej produkcji szyb bezpiecznych jest coraz większe zainteresowanie producentów pojazdów samochodowych spowodowane względami bezpieczeństwa i komfortu jazdy. Tym samym biorąc pod uwagę, że produkcja szyb nie jest bezodpadowa, ilość powstających odpadów poprodukcyjnych stosowanych materiałów wzrasta [4].

Podstawowym materiałem polimerowym stosowanym do produkcji szyb bezpiecznych jest PVB (poliwinylbutyral), w postaci folii o grubości 0,38 lub 0,76 mm [4]. W zależności od przeznaczenia szyb wewnątrz materiału może być dodatkowo użyta siatka metalowa zapewniająca podgrzewanie szyby [5]. Z procesu technologicznego produkcji szyb warstwowych powstają odpady folii PVB w postaci ścinków (rys. 2). W niewielkim stopniu są one zagospodarowywane, a składowane stanowią zagrożenie dla środowiska.



Rys. 2. Odpady folii PVB [6]

Odpady folii PVB posiadają dobre właściwości mechaniczne (odporność na uderzenia, wysokie wydłużenie) oraz właściwości antystatyczne [7-9]. Dlatego najbardziej korzystną formą zagospodarowania tych materiałów byłby ich recykling materiałowy. Ponowne wykorzystanie tych odpadów jako składnika kompozytów polimerowych pozwoli nie tylko na zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska naturalnego ale również da możliwość wytworzenia nowego materiału konstrukcyjnego o korzystnych właściwościach. Z tego powodu celem prowadzonych badań było wytworzenie nowych materiałów kompozytowych na osnovie odpadów folii PVB oraz charakterystyka ich wybranych właściwości fizycznych i mechanicznych po procesie starzenia.

Jako pozostałe składniki kompozytów wykorzystano recyklaty polietylenu (PE-rec) oraz pył poliestrowo-szklany z mechanicznej obróbki laminatów (RP). Zastosowanie tych materiałów pozwoliło na stworzenie kompozytów o różnych właściwościach, których składniki w całości pochodzą z materiałów recyklatowych. Z wcześniejszych badań autorów [8] wynika, że korzystne właściwości mechaniczne, elektryczne i przetwórcze uzyskano dla kompozytów zawierających 25% PVB i 75% PE, z tego względu skład ten został wybrany jako materiał bazowy dla dalszych badań. Dodatkowa modyfikacja kom-

pozytów za pomocą pyłu RP miała względy technologiczne, ekonomiczne i ekologiczne [10].

Mając na uwadze możliwość eksploatacji wyrobów wykonanych z nowo opracowanych materiałów w różnych warunkach środowiskowych oraz higroskopijne właściwości folii PVB, przeprowadzono badania przyspieszonego starzenia w komorze klimatycznej WGS (wilgotne gorące stałe). Badania te pozwoliły określić chłonność wody oraz stabilność właściwości mechanicznych kompozytów w trakcie ich przyszłej eksploatacji w warunkach podwyższonej temperatury i wilgotności.

## CZEŚĆ BADAWCZA

### 1. MATERIAŁ BADAWCZY

Do wytworzenia materiału badawczego wykorzystano następujące materiały:

1. technologiczne odpady folii poliwinylotbutylowej (PVB), w postaci nierównomiernych skrawków o grubości 0,38 mm, pochodzące z zakładu produkującego szyby bezpieczne Glaspo,
2. recyklat polietylenowy (PE-rec),
3. pył po laminacie (RP), pochodzący z procesów obróbki wykańczającej poliestrowo-szklanych wyrobów laminatowych (rys. 3).



Rys. 3. Pył po laminacie, mikroskop optyczny, pow. 20×

Odpady folii poddano procesowi granulacji z wykorzystaniem młyna nożowego z rotorem pionowym (typ TR 15 Trymet). Następnie przygotowane mieszanki materiałów badawczych wytłoczono z wykorzystaniem wyciskarki dwuślismakowej Laborextruder LSM30 (temp. 200°C, prędkość obrotowa: 25 obr./min). Kształtki do badań wykonano za pomocą wtryskarki ślimakowej BOY 15 (temperatura wtrysku wynosiła 210/220/220°C, ciśnienie wtrysku: 50 MPa). Skład materiałów badawczych przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Materiał badawczy

Lp.	PVB (%)	PE-rec (%)	RP (%)	Oznaczenie
1	25	75	0	0
2	25	65	10	10RP
3	25	55	20	20RP
4	25	45	30	30RP

### 2. METODYKA BADAWCZA

W celu scharakteryzowania materiału badawczego przeprowadzono następujące badania:

1. oznaczenie gęstości – metodą hydrostatyczną, temp. badania 23°C, waga Axis,

2. twardość wg Shore'a – węgelnik typ D, aparat Zwick/Roell,
3. próba statycznego rozciągania – prędkość 1mm/min (do 0,5%), 50 mm/min (od 0,5% do pęknięcia próbki), Shimadzu AG-X plus.

Badania zostały wykonane zgodnie z obowiązującymi normami EN ISO.

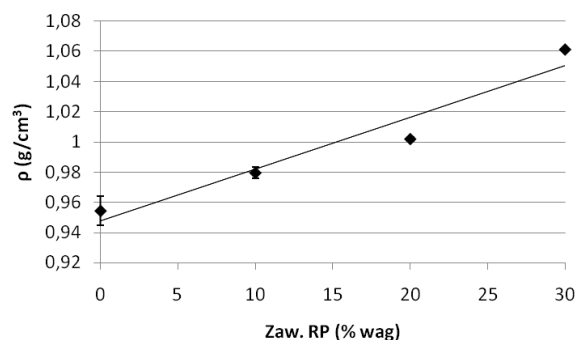
W celu określenia zmiany właściwości wyrobów w trakcie ich eksploatacji wykonano badania przyspieszonego starzenia w komorze klimatycznej WGS (wilgotne gorące stałe; temp.: 45°C, wilgotność: 97%). Wyznaczono wpływ przebywania próbek w klimacie WGS na chłonność wilgoci, twardość, wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga oraz odkształcenie w momencie pęknięcia. Pomiar prowadzono co 7 dni, przez okres 6 tygodni.

### 3. WYNIKI BADAŃ

Wybrane wyniki badań zostały przedstawione w postaci graficznej na rys. 4-10.

Ciężar właściwy kompozytów PVB/PE-rec/RP przedstawia rys.

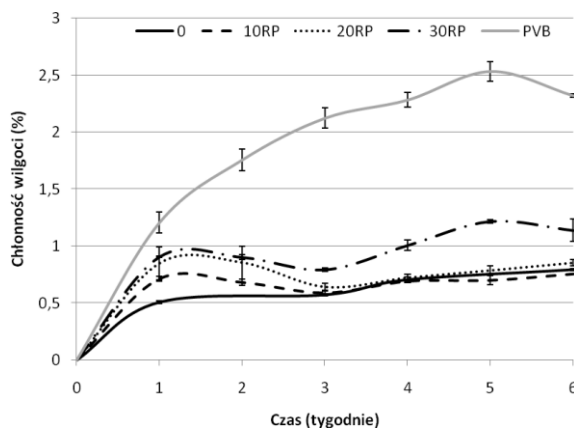
4.



Rys. 4. Wpływ zawartości RP na gęstość kompozytów (zaw. PVB 25%)

Wraz ze wzrostem zawartości recyklatu poliestrowo-szklanego (RP) następuje zwiększenie ciężaru właściwego materiału kompozytowego. Wynika to z większego ciężaru tego materiału, zawierającego poza żywicą również domieszkę włókien szklanych (rys. 3), których średnia gęstość wynosi 2,5 g/cm³ [11]. Zależność gęstości od zawartości RP w kompozycie jest w przybliżeniu funkcją liniową.

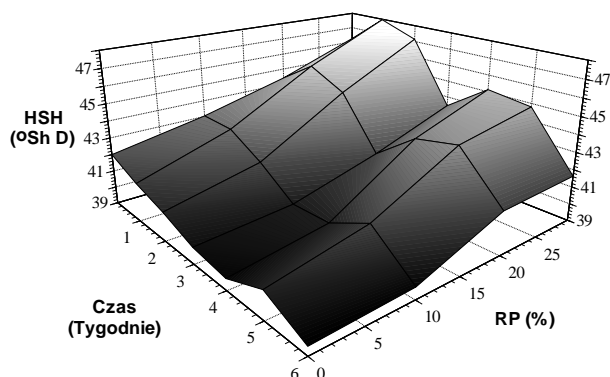
Wyniki badań chłonności wilgoci w efekcie przebywania badanych materiałów w komorze klimatycznej przedstawia rys.5.



Rys. 5. Wpływ zawartości RP i starzenia w klimacie WGS na chłonność wilgoci badanych materiałów (zaw. PVB 25%)

W trakcie procesu starzenia następował przyrost masy próbek związany z chłonnością wilgoci. Najbardziej znaczące zmiany zaszły po pierwszym tygodniu starzenia materiałów. Po 6 tygodniach kompozyty PVB/PE-rec charakteryzowały się chłonnością wilgoci na poziomie 0,85%. Modyfikacja materiałów z wykorzystaniem pyłu po laminacie w ilości 30% RP powodowała zwiększenie chłonności wilgoci do 1,13% (po 6-tygodniowym starzeniu). Co stanowi zmniejszenie chłonności materiału o 1,2% w porównaniu do PVB, również po 6 tygodniach starzenia. Porównując chłonność wilgoci wytworzonych materiałów o różnej zawartości napelnacza RP można zauważyć znaczne obniżenie w porównaniu do czystej folii PVB.

Wpływ zawartości RP na twardość kompozytów PVB/PE-rec/RP poddanych procesowi starzenia przedstawia rys. 6.

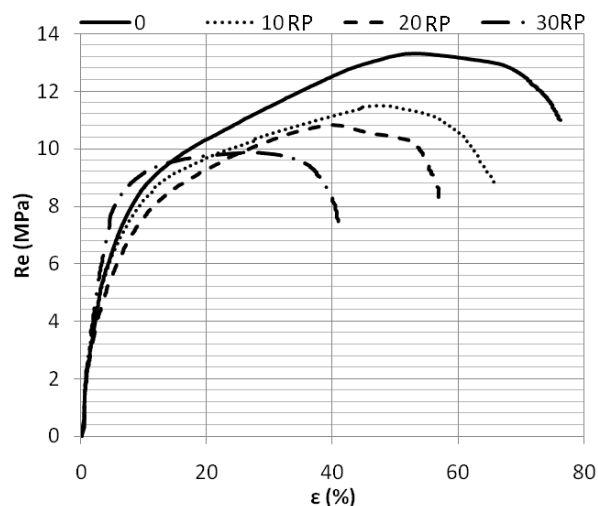


**Rys. 6.** Wpływ zawartości RP na twardość kompozytów PVB/PE-rec/RP w trakcie procesu starzenia (25% PVB)

Modyfikacja kompozytów PVB/PE-rec z wykorzystaniem RP spowodowała zwiększenie twardości badanych materiałów z 42 do 46,2°Sh D. W wyniku przebywania kompozytów PVB/PE-rec (25/75) w komorze klimatycznej nastąpiły niewielkie zmiany twardości. Materiały modyfikowane pyłem RP posiadały wyższą twardość po 6 tygodniach przebywania w komorze w odniesieniu do materiałów niemodyfikowanych (PVB/PE-rec 25/75 – 39,7°Sh D; PVB/PE-rec/RP 25/45/30 – 41,6°Sh D).

Wyniki badań wytrzymałości podczas rozciągania kompozytów PVB/PE-rec/RP przedstawiono w postaci graficznej na rys. 7-10.

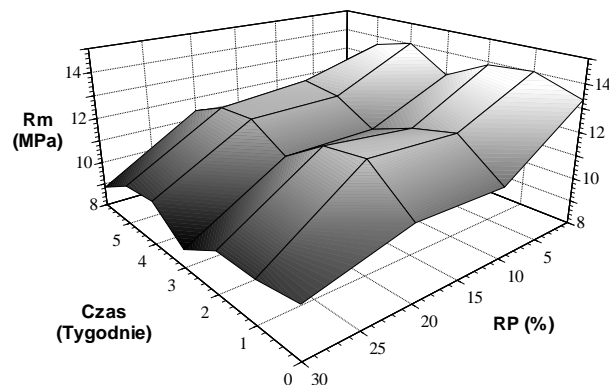
Jednym z wyników badania statycznego rozciągania tworzyw polimerowych jest krzywa naprężenie-odkształcenie. Przebieg krzywych dla materiałów przed procesem starzenia, o różnej zawartości RP przedstawia rys. 7.



**Rys. 7.** Krzywe naprężenie-odkształcenie kompozytów PVB/PE-rec/RP (zaw. PVB 25%)

Na podstawie krzywych przedstawionych na rys. 7 zauważyć można, że modyfikacja kompozytów PVB/PE-rec z zastosowaniem pyłu RP wpływa na wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz odkształcenia podczas pęknięcia.

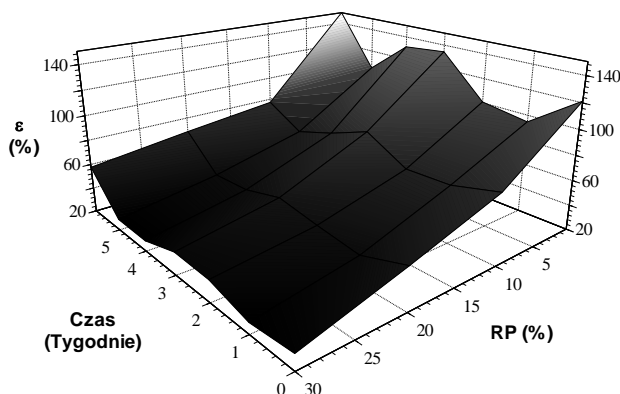
Wpływ zawartości pyłu po laminacie (RP) oraz procesu starzenia na wartości wytrzymałości na rozciąganie przedstawia rys. 8.



**Rys. 8.** Wpływ czasu starzenia w klimacie WGS na przebieg zmian wytrzymałości na rozciąganie ( $R_m$ ) kompozytów PVB/PE-rec/RP (25% PVB)

Podobnie jak w przypadku próbek przed starzeniem, próbki po różnym czasie starzenia niemodyfikowane pyłem z obróbki mechanicznej laminatów posiadały wyższą wytrzymałość na rozciąganie. Przebywanie próbek w komorze klimatycznej przez okres 6 tygodni nie spowodowało zmian wartości  $R_m$  kompozytów zawierających do 20% RP. Zauważalne zmiany zaszły jedynie w przypadku kompozytów 30RP. W przypadku tego materiału nastąpiło obniżenie wytrzymałości o 11,5% (z 10 MPa do 8,8 MPa). Zmiana ta spowodowana być mogła większą chłonnością wilgoci przez ten materiał.

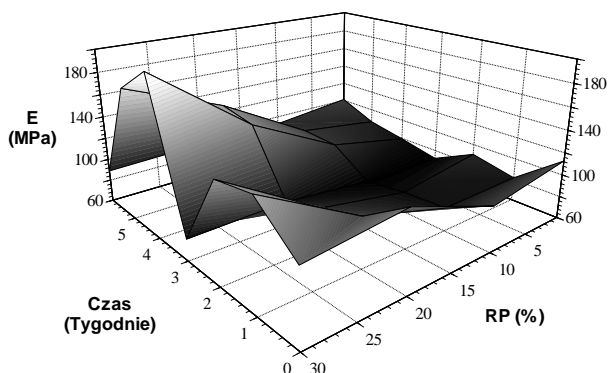
Rys. 9. przedstawia wpływ procesu starzenia oraz składu kompozytów na wartości odkształcenia podczas pęknięcia.



**Rys. 9.** Wpływ zawartości RP i starzenia w komorze WGS na odkształcenie ( $\epsilon$ ) kompozytów PVB/PE-rec/RP (25% PVB)

Kompozyt PVB/PE-rec posiadał wyższą wartość wydłużenia podczas pęknięcia, w porównaniu do kompozytów PVB/PE-rec/RP. Przebywanie próbek w komorze klimatycznej nie wpłynęło na zmianę odkształcenia w przypadku wszystkich badanych materiałów.

Wartości modułu Younga ( $E$ ) kompozytów PVB/PE-rec/RP poddanych procesowi starzenia przedstawia rys. 10.



**Rys. 10.** Wpływ zawartości RP na wartości modułów Younga (E) kompozytów PVB/PE-rec/RP poddanych procesowi starzenia (25% PVB)

Wartości modułu Younga kompozytów ulegały zmianie w wyniku modyfikacji kompozytu PVB/PE-rec (25/75) za pomocą pyłu po laminacie poliestrowo-szklanym (RP) oraz w trakcie procesu starzenia. Zauważyć można tendencję wzrostową wartości E wraz ze wzrostem zawartości RP. Dla materiałów niemodyfikowanych średnia wartość E wynosiła 89 MPa, a w przypadku 30% zawartości recyklatu po obróbce mechanicznej laminatów poliestrowo-szklanych wynosiła 137 MPa.

## PODSUMOWANIE

Analiza wyników przeprowadzonych badań pozwoliła na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Modyfikacja kompozytów PVB/PE-rec pyłem po laminacie powoduje wzrost ciężaru właściwego, co jest związane z większą gęstością odpadu po laminacie.
2. Efektem przeprowadzonego starzenia w komorze klimatycznej była chłonność wilgoci, największa w przypadku kompozytów 30RP. Chłonność wytworzonych materiałów kompozytowych, była równocześnie niższa w porównaniu do czystego PVB.
3. Dodatek do kompozytów PVB/PE-rec recyklatu po obróbce mechanicznej laminatów poliestrowo-szklanych (RP) powodował zwiększenie ich twardości.
4. Kompozyty PVB/PE-rec posiadały wyższą wytrzymałość i odkształcenie podczas pęknięcia w porównaniu do materiałów PVB/PE-rec/RP.
5. Modyfikacja kompozytów recyklatem po laminacie poliestrowo-szklanym powodowała zwiększenie sztywności materiałów (wyższy moduł Younga – E).
6. Proces starzenia kompozytów w klimacie WGS nie spowodował znaczących zmian ich właściwości mechanicznych, co potwierdza możliwość wykorzystania tych materiałów na wyroby pracujące w trudnych warunkach środowiskowych (podwyższona temperatura i wilgotność).

## BIBLIOGRAFIA

1. Forys, P., *Charakterystyka szyb samochodowych*, Świat Szkła, 2011, 16.
2. Tarczoń, T., *Materiały używane do budowy szkieł warstwowych*, Świat Szkła, 2010, 6.
3. *Rocznik statystyczny przemysłu 2017*, GUS, Warszawa, 2018.

4. Mederski, T., Gawdzik, A., *Recykling odpadów z szyb samochodowych i szkła budowlanego z folią PVB*, Proceedings of ECOpole, 2016, 10.
5. Tartakowski, Z., Mydlowska, K., Burzyński, M., *Recykling odpadów PVB z produkcji szyb samochodowych wzmocnionych włóknem metalowym*, Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe, 2017, 7-8.
6. Tartakowski Z., Cimander K., *Nowe materiały kompozytowe z recyklatu PVB*, w: *Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo*, red. Klepka, T., Politechnika Lubelska, 2017.
7. Tartakowski Z., Mydlowska K., *Możliwości zagospodarowania odpadów polimerowych z szyb samochodowych*, Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe 2015, 16.
8. Tartakowski Z., Mydlowska K., *Kompozyt polimerowy o obniżonej zdolności do elektryzacji i sposób wytwarzania kompozytu polimerowego o obniżonej zdolności do elektryzacji*, zgłoszenie patentowe nr: P.420690, 01.03.2017 r.
9. Carrot C., Bendaoud A., Pillon C., *Polyvinyl Butyral*, w: *Handbook of Thermoplastics*, red. Olabisi, O., Adewale, K., ACRC Press, 2016.
10. Tartakowski, Z., Michalski, J., *Analiza wpływu czynników starzeniowych na właściwości eksploatacyjne napełnionych kompozytów poliolefinowych*, Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej. Konferencje, 2001, 50.23.
11. Kaczmar J.W., Mayer P., *Właściwości i zastosowania włókien węglowych i szklanych*, Tworzywa Sztuczne i Chemia, 2008, 6.

## Exploitive properties of composites on the polymer waste from the manufacture of car windows

*In the last five years, the number of laminated glass produced in Poland for the automotive industry has almost doubled. It is the effect of increasing requirements in the area of vehicle safety and use. This also caused the increase in the amount of waste in glass production technology. The demands of circular economy require the re-use of waste as raw materials. PVB as a structural material is characterized by good mechanical properties in a wide range of positive and negative temperatures and high sensitivity to moisture (high hygroscopy). On the basis of PVB waste from the production of glass and using recycle of polyethylene and polyester-glass dust, new material composites were made. Taking into account the hygroscopic properties of PVB, aging tests of new materials were made after exposure to them in the HHC climate. The influence of the aging process on the tested properties was determined. The results confirmed the possibility of using composites for technical products in the automotive industry.*

Autorzy:

dr hab. inż. **Zenon Tartakowski**, prof. ZUT – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, e-mail: zenon.tartakowski@zut.edu.pl

mgr inż. **Katarzyna Cimander** – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, e-mail: katarzyna.cimander@zut.edu.pl

mgr inż. **Maksymilian Burzyński** – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, e-mail: maksymilian.burzyński@zut.edu.pl