

Dominik GRZESICZAK
mgr inż. Politechnika Częstochowska, Zakład Przetwórstwa Polimerów
Al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa
e-mail: grzesiczak@ipp.pcz.pl

Ocena stopnia degradacji zbiorników paliwowych z PE-HD z wykorzystaniem mikroskopii SEM, AFM i Konfokalnej

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki obserwacji struktury górnej i dolnej ścianki zbiornika paliwa oraz próbek pochodzących z jego recyklingu. Próbki uzyskane na drodze recyklingu mechanicznego wytworzono poprzez rozdrobnienie materiału zbiornika i ponowne uformowanie metodą wtryskiwania. Czynność tą powtórzono kilkakrotnie. Do obserwacji struktury wykorzystano trzy metody: skaningowej mikroskopii elektronowej SEM, mikroskopię sił atomowych AFM oraz mikroskopię konfokalną. Celem badań było określenie wpływu długotrwałego kontaktu tworzywa z paliwem oraz procesu wielokrotnego przetwórstwa na strukturę badanych próbek pobranych ze zbiornika paliwa i wytworzonych w procesie recyklingu

Słowa kluczowe: zbiorniki paliw, HDPE, recykling, degradacja, mikroskopia SEM, AFM i konfokalna.

ASSESSMENT OF DEGRADATION DEGREE OF PE-HD FUEL TANKS USING SEM, AFM AND CONFOCAL MICROSCOPY

Summary: The results of the structure of the upper and lower wall of the fuel tank and samples from its recycling have been presented in this article. Samples were obtained by mechanical recycling formed by grinding of fuel tank material, than reprocessing by injection molding. This action was repeated several times. To observe the structure of obtained samples scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and confocal microscopy have been used. The aim of the study was to determine the effect of prolonged contact with the fuel material and the process of re-processing on the structure of the investigated samples taken from the original fuel tank and manufactured in the recycling process.

Keywords: fuel tanks, HDPE, recycling, degradation, SEM, AFM and confocal microscopy

1. WSTĘP

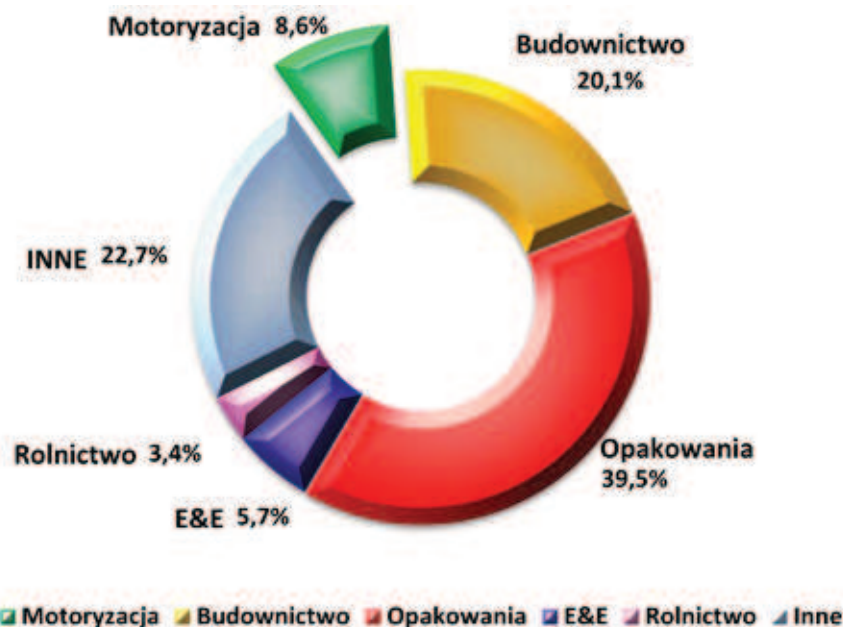
Nieustanne zapotrzebowanie rynku materiałowego na tworzywa polimerowe determinuje wzrost ich produkcji. Związane jest to z szerokim wachlarzem właściwości fizycznych i chemicznych wspomnianych materiałów. Ponadto możliwości ich modyfikacji pozwalają na uzyskanie materiałów o nowych, pożądanych przez odbiorcę cechach. Dzięki tej alternatywie stanowią one poważną konkurencję dla klasycznych materiałów konstrukcyjnych bazujących na stali. Z punktu widzenia gałęzi przemysłu, polimery największym zainteresowaniem cieszą się w branży opakowaniowej obejmującej około 39,5% ogólnego

zapotrzebowania na ten rodzaj materiałów. Następną są: budownictwo, motoryzacja, sektor E&E i rolnictwo. Szczegółowe dane przedstawiono na rysunku 1 [1÷2].

Na szczególną uwagę zasługuje przemysł samochodowy stanowiący 8,6% odbiorców rynku tworzyw wielkocząsteczkowych, a w szczególności podzespoły (np. zbiorniki do paliw) pozostające w kontakcie z płynami eksploatacyjnymi utrudniającymi ponowne przetwórstwo. Według dyrektywy Parlamentu Unii Europejskiej numer 2000/53/EC z dnia 18 września 2000 i Ustawy nr 25 poz. 202 z dnia 20 stycznia 2005 dotyczącej recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji ich podzespoły w postaci odpadów mają pozostać zagospodarowane w sposób niezagrażający

życiu i zdrowiu ludzkiemu a także środowisku naturalnemu. Zgodnie z przedstawionymi powyżej aktami prawnymi, recyklingowi należy

poddać wszystkie elementy z wyjątkiem tych, których nie da się przetworzyć żadnymi jak dotąd znanymi metodami [3÷6].



Rys. 1. Zapotrzebowanie na tworzywa według poszczególnych sektorów przemysłu [2].

Fig. 1. Demand for plastics according to various industry sectors [2].

Ponieważ polimery są wytwarzane z ropy naftowej stanowiącej nieodnawialne źródło energii, bardzo mocno akcentowana jest konieczność ich ponownego wykorzystania poprzez recykling. Wyróżnić można kilka sposobów recyklingu, do których należą:

- recykling materiałowy, często występujący pod nazwą recyklingu mechanicznego. Polega na rozdrobnieniu odpadów występujących w postaci detali do przemiału o małej frakcji. Używa się do tego celu urządzeń nazywanych młynkami, natomiast w przypadku przedmiotów wielkogabarytowych – kruszarek. Zadanie tych ostatnich polega na wstępnym rozdrabnianiu materiału odpadowego podawanego w dalszej kolejności do młynka. W kolejnym etapie następuje przetwarzanie otrzymanego przemiału różnymi metodami przetwórstwa tworzyw sztucznych, najczę-

ściej metodą wtryskiwania lub wytłaczania. Jest to najbardziej rozpowszechniona metoda recyklingu z powodu prostoty i stosunkowo małych nakładów inwestycyjnych.

- recykling chemiczny, nazywany też recyklingiem surowcowym, polega na uzyskaniu czynników niezbędnych do otrzymania innych związków chemicznych lub tzw. monomerów bazowych. W wyniku recyklingu chemicznego następuje rozerwanie łańcucha wiązań cząsteczek, co prowadzi do redukcji masy. Wyróżnia się kilka odmian tej metody np.: piroliza, koksowanie, zgazowanie, uwodornienie i inne. Metoda ta wymaga jednak skomplikowanych instalacji przystosowanych do pracy w warunkach wysokiego ciśnienia i dużej temperatury osiągającej nawet 1000°C.

- recykling energetyczny polega na uzyskaniu energii cieplnej na poziomie 25÷42 MJ

z każdego kilograma tworzywa w wyniku jego spalania. Ta metoda determinuje ściśle określenie warunków przeprowadzenia procesu związanych z zapewnieniem odpowiednio dobranej temperatury i przepływu powietrza. Zlekceważenie wspomnianych warunków może doprowadzić do wydzielania się związków chemicznych, które mogą być szkodliwe dla zdrowia.

- recykling produktowy jest metodą, pozwalającą na ponowne wdrożenie do użytku elementu eksploatowanego już wcześniej w innym urządzeniu.

- recykling organiczny polega na przetworzeniu odpadów z tzw. tworzyw biodegradowalnych bazujących na składnikach pochodzenia naturalnego. W konsekwencji otrzymuje się materię organiczną, wodę oraz dwutlenek węgla w przypadku kompostowania lub metan uzyskany w procesie biometanizacji, zależnie od wybranej metody [7÷12].

2. MATERIAŁ, PRZYGOTOWANIE PRÓBEK I METODYKA BADAŃ

Celem przeprowadzonych badań była analiza zmian strukturalnych przy pomocy metod SEM, AFM i mikroskopii konfokalnej. Przedmiotami badań są zbiornik na paliwo oraz próbki wytworzone w oparciu o metodę recyklingu mechanicznego. Wykonano je przy użyciu młynka wolnobrotowego firmy Shini SG24 series i wtryskarki typu Zhafir VE 1500 o sile zamknięcia formy 1500 kN. Uzyskane w ten sposób próbki w postaci znormalizowanych wiosełek – po odłożeniu części z nich do badań – poddano zmieleniu a następnie ponownemu wtrysnięciu tworzywa do gniazda formującego. Proces ten powtórzono kilkakrotnie. Próbką odniesienia był wycinek pobrany ze zbiornika wykonanego z PE-HD pozyskanego z rozbiórki samochodów przez jedną z firm recyklingowych.



Rys. 2. Widok zbiornika z zaznaczonym miejscem i kierunkiem wycinania próbki.

Fig. 2. View of the tank with the position and direction of cutting samples.

Na potrzeby badań przyjęto poniższe oznaczenia materiałów:

- PE-HD – polietylen dużej gęstości, niepoddany działaniu związków paliwowych,
- R0-G – zbiornik, ścianka górna,
- R0-D – zbiornika, ścianka dolna,
- R-2, R-4 – próbki poddane badaniu uzyskane poprzez kolejne zabiegi przetwórstwa (recyklingu).

Próbki do badań wtryskiwano przy następujących parametrach technologicznych:

- Ciśnienie wtrysku: 120 MPa,
- Prędkość wtrysku: 50 mm/s,
- Ciśnienie docisku: 60 MPa,
- Czas wtrysku: 1,4s,
- Czas docisku: 15s,
- Czas chłodzenia: 15s,
- Temperatura formy: 50°C.

Ponadto, ze względu na zmianę płynności tworzywa na skutek wielokrotnego przetworstwa konieczne było zwiększenie temperatury w ostatnich trzech strefach dla prób R-3 i R-4. Wartości temperatury w poszczególnych strefach grzewczych układu uplastyczniającego przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Wartości temperatury na poszczególnych strefach grzewczych.

Tab. 1. The temperatures at different heating zones.

	1	2	3	4
R-1, R-2	200	210	215	220
R-3, R-4	200	215	230	250

Badanie struktury metodą SEM przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego typu HITACHI S-4700 wyposażo-

nego w system mikroanalizy NORAN Vantage. Badanie przeprowadzono w kontraście elektronów wtórnych przy napięciu przyspieszającym wynoszącym 20kV. Obserwowane powierzchnie uzyskano poprzez przełamanie schłodzonych próbek w ciekłym azocie w celu uzyskania ich kruchych przełamów. Badaniu poddano próbki pobrane ze zbiornika oraz te uzyskane na drodze recyklingu mechanicznego.

Badanie metodą AFM przeprowadzono przy użyciu przy użyciu mikroskopu sił atomowych typu AGILENT 5500 a badanie mikroskopią konfokalną przy użyciu mikroskopu Olympus Lext 4100, stosując obiektywy o powiększeniu 20x i 100x.

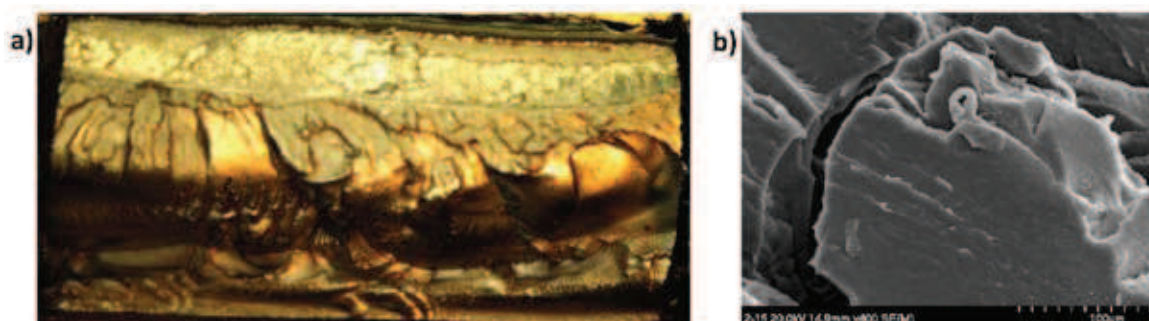
3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono strukturę przełomu próbek pobranych ze zbiornika.



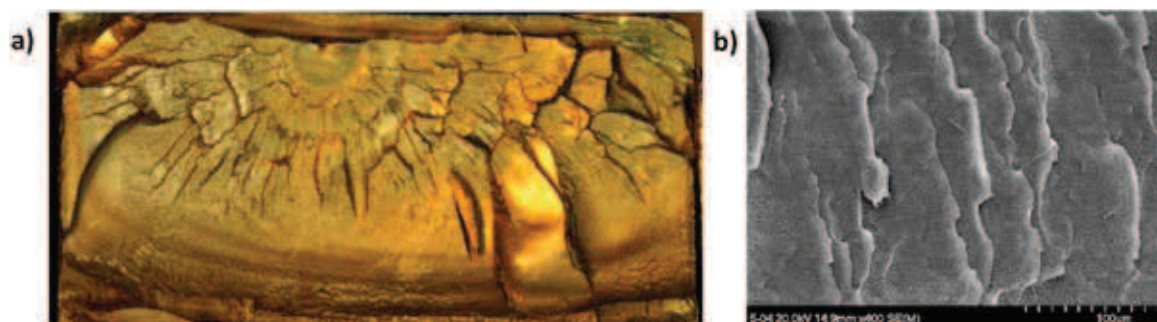
Rys. 3. Widok przełomu próbki pobranej z górnej części zbiornika R0-G: a) powiększenie 1x, b) zdjęcie SEM o powiększeniu 400x.

Fig. 3. The view of fracture for sample taken from the top of the tank R0-G: a) magnification 1x, b) SEM image at a magnification of 400x.



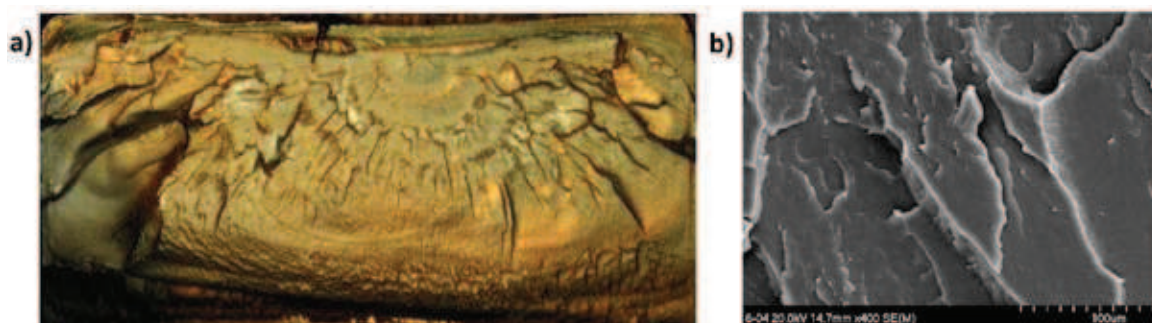
Rys. 4. Widok przełomu próbki pobranej z dolnej części zbiornika R0-D: a) powiększenie 1x, b) zdjęcie SEM o powiększeniu 400x.

Fig. 4. The view of fracture for sample taken from the bottom of the tank R0-D: a) magnification 1x, b) SEM image at a magnification of 400x.



Rys. 5. Widok przełomu próbki R-2: a) powiększenie 1x, b) zdjęcie SEM o powiększeniu 400x.

Fig. 5. The view of fracture for sample R-2: a) magnification 1x, b) SEM image at a magnification of 400x.



Rys. 6. Widok przełomu próbki R-4: a) powiększenie 1x, b) zdjęcie SEM o powiększeniu 400x.

Fig. 6. The view of fracture for sample R-4: a) magnification 1x, b) SEM image at a magnification of 400x.

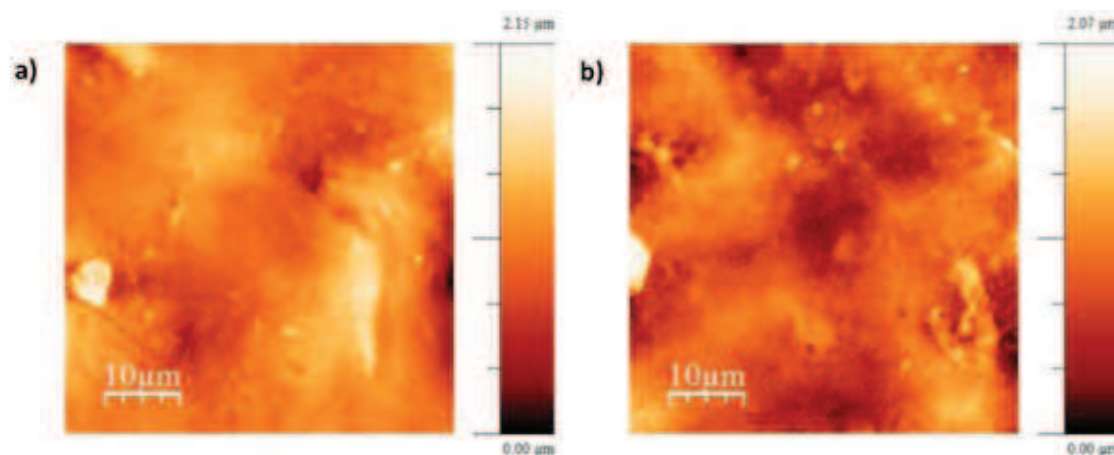
Na rysunku 3a przedstawiono próbkę w powiększeniu 1x wyciętą z górnej ścianki zbiornika w kierunku wzdłużnym do wlewu. Zdjęcie struktury przedstawionej na rysunku 3b zostało wykonane z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego. Podczas obserwacji zastosowano powiększenie 400x. W przypadku próbki pobranej z górnej ścianki zaobserwować można liczne mikropęknięcia na powierzchni kruchego przełomu. Analizując próbkę pobraną z dolnej części zbiornika można zauważyć bardziej zróżnicowaną pod względem topograficznym powierzchnię (różnice w wysokości najniżej i najwyżej położonych obszarów). Pęknięcia są większe, oddzielając pomiędzy sobą struktury jednolite. Jest to dobrze widoczne przy powiększeniu 400x.

Rysunki 5 i 6 przedstawiają natomiast przełomy próbek pochodzących z recyklingu – dla drugiego i czwartego cyklu przetwó-

stwa. Analizując otrzymane zdjęcia zauważyć można liczne pęknięcia na obserwowanej powierzchni. W obu przypadkach można dostrzec głębokie i długie szczeliny, choć w przypadku próbki po IV procesie ponownego formowania jest ich mniej.

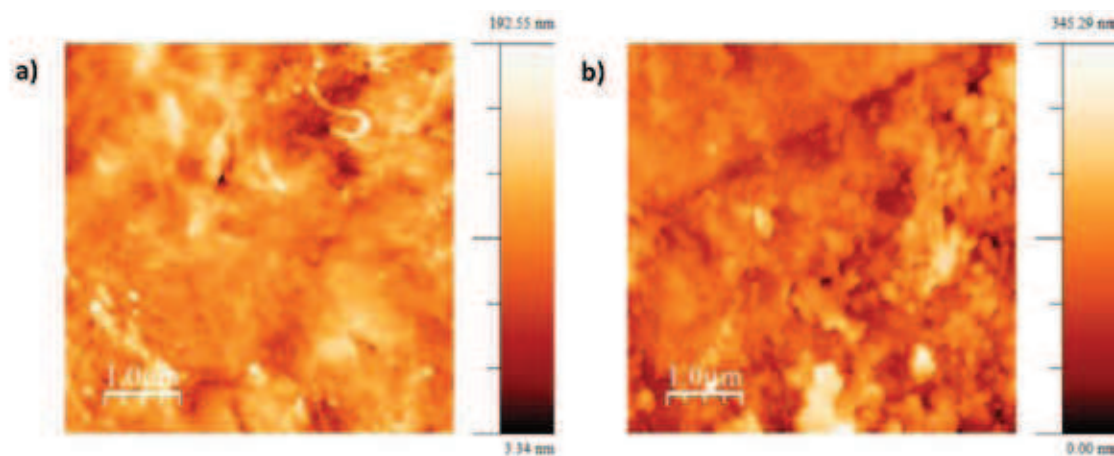
Rysunki 7-9 przedstawiają struktury próbek pobranych ze zbiornika i poddanych obserwacji przy różnych powiększeniach za pomocą mikroskopu sił atomowych. Podpunkty a) oznaczają ściankę dolną pozostającą pod ciągłym wpływem paliwa w postaci płynnej, natomiast podpunktami b) oznaczono zdjęcia powierzchni ścianki górnej – przebywającej w kontakcie z paliwem w postaci gazowej.

Przy pomocy mikroskopu sił atomowych wykonano zdjęcia ścianki górnej i dolnej zbiornika. Zastosowano różne powiększenia, dzięki czemu otrzymano zdjęcia obrazujące fragmenty próbki o rozmiarach rzędu 10µm, 1µm oraz 400nm.



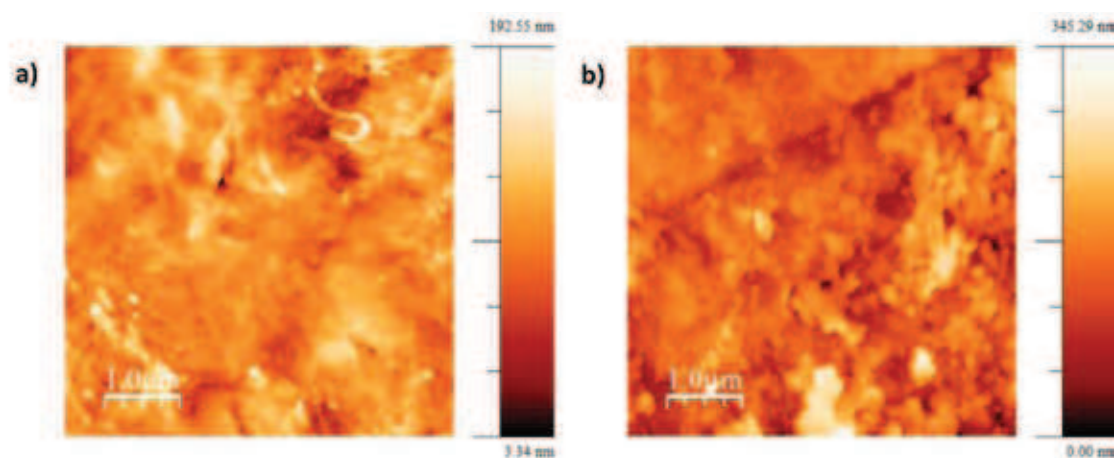
Rys. 7. Widok powierzchni uzyskany za pomocą mikroskopii AFM dla próbek: a) R0-D, b) R0-G.

Fig. 7. The view of surface obtained by AFM microscopy for samples: a) R0-D, b) R0-G.



Rys. 8. Widok powierzchni uzyskany za pomocą mikroskopii AFM dla próbek: a) R0-D, b) R0-G.

Fig. 8. The view of surface obtained by AFM microscopy for samples: a) R0-D, b) R0-G.



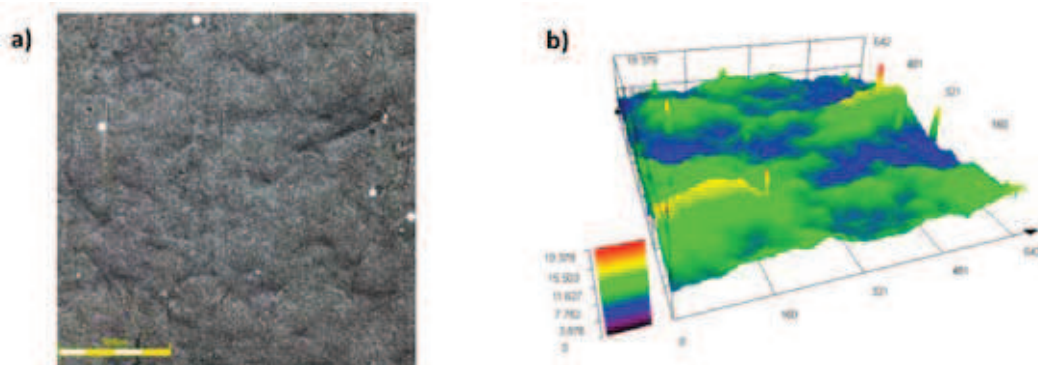
Rys. 9. Widok powierzchni uzyskany za pomocą mikroskopii AFM dla próbek: a) R0-D, b) R0-G

Fig. 9. The view of surface obtained by AFM microscopy for samples: a) R0-D, b) R0-G.

Analizując zdjęcia ścianek górnej i dolnej o najmniejszym powiększeniu nie widać znaczącej różnicy między obserwowanymi powierzchniami. Zmniejszając obszar obserwacji przy jednoczesnym jego powiększeniu zauważyć można – w przypadku ścianki pozostającej w większości przypadków pod wpływem gazowych związków paliwowych (przedstawionej na rysunku 8b), – twory o rozmiarach $1,5\ \mu\text{m}$. Stosując powiększenie obrazujące powierzchnię około $1,2 \times 1,2\ \mu\text{m}$ – (rys. 9b) – można zaobserwować heterogeniczność badanej powierzchni ścianki górnej. Zauważyć można również – co jest potwierdzone badaniem mikroskopii konfokalnej – większy zakres pomiędzy najbardziej a najmniej oddalonymi punktami pomiarowymi na próbce. Przy tym samym powiększeniu wspomniane

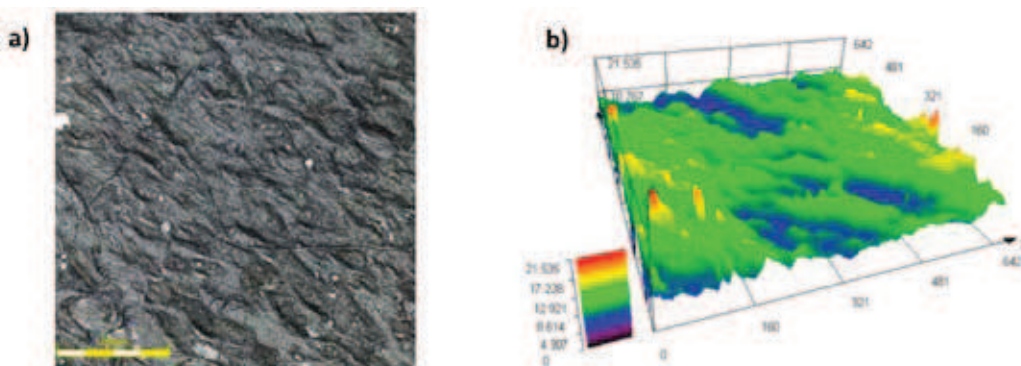
struktury nie występują na powierzchni ścianki dolnej – pozostającej w nieustannym kontakcie z paliwem w postaci płynnej.

Na rysunkach 10÷12 przedstawiono wyniki obserwacji struktury polietylenu, za pomocą mikroskopii konfokalnej, nie poddanego działaniu związków paliwowym (PE-HD) oraz górnej i dolnej ścianki zbiornika na paliwo (R0-G i R0-D) przy powiększeniu 20x. Rysunki 13÷15 przedstawiają zdjęcia tych samych próbek przy powiększeniu 100x. Rysunki oznaczone podpunktami oznaczonymi jako „a” obrazują zdjęcia badanych powierzchni. Rysunki oznaczone podpunktami „b”, przedstawiają odwzorowanie powierzchni w sposób trójwymiarowy z uwzględnieniem skali odległości między skrajnie rozmieszczonymi punktami.



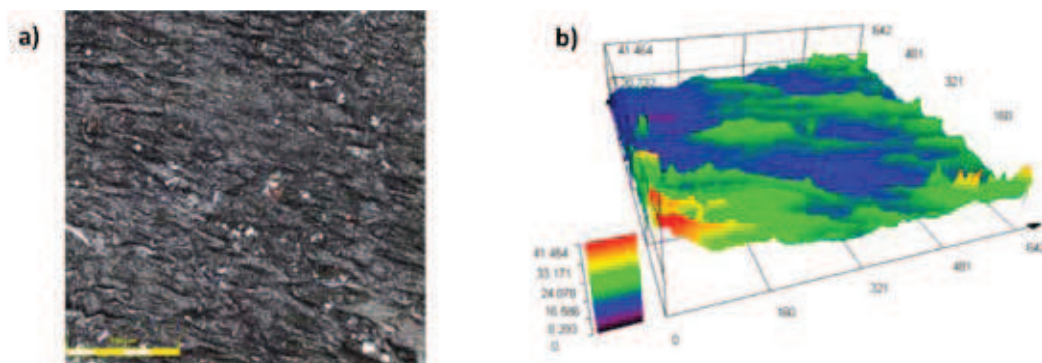
Rys. 10. Mikroskopia konfokalna próbki PE-HD, powiększenie 20x: a) zdjęcie struktury, b) przestrzenne odwzorowanie profilu powierzchni.

Fig. 10. Confocal microscopy of PE-HD sample, magnification 20x: a) a photograph of the structure, b) spatial mapping of the surface profile.



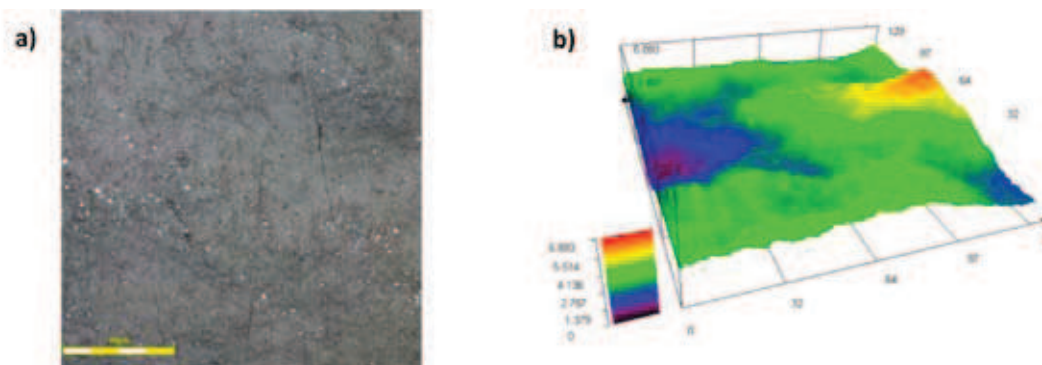
Rys. 11. Mikroskopia konfokalna próbki R0-D, powiększenie 20x: a) zdjęcie struktury, b) przestrzenne odwzorowanie profilu powierzchni.

Fig. 11. Confocal microscopy of R0-D sample, magnification 20x: a) a photograph of the structure, b) spatial mapping of the surface profile.



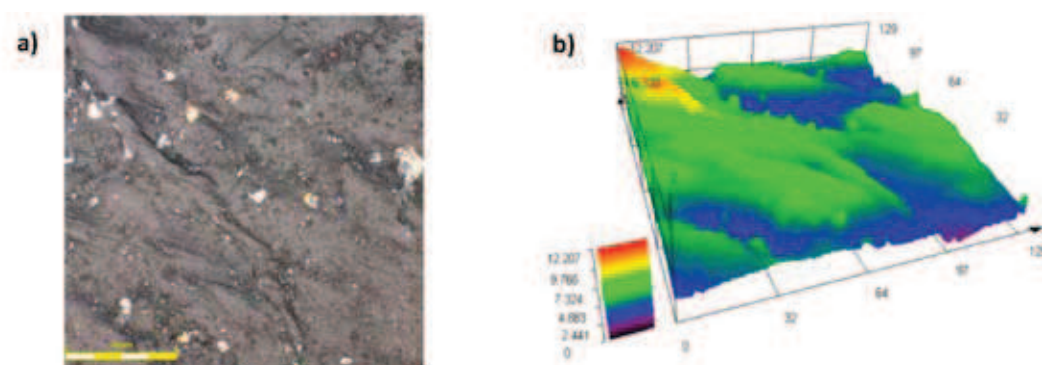
Rys. 12. Mikroskopia konfokalna próbki R0-G, powiększenie 20x: a) zdjęcie struktury, b) przestrzenne odwzorowanie profilu powierzchni.

Fig. 12. Confocal microscopy of R0-G sample, magnification 20x: a) a photograph of the structure, b) spatial mapping of the surface profile.



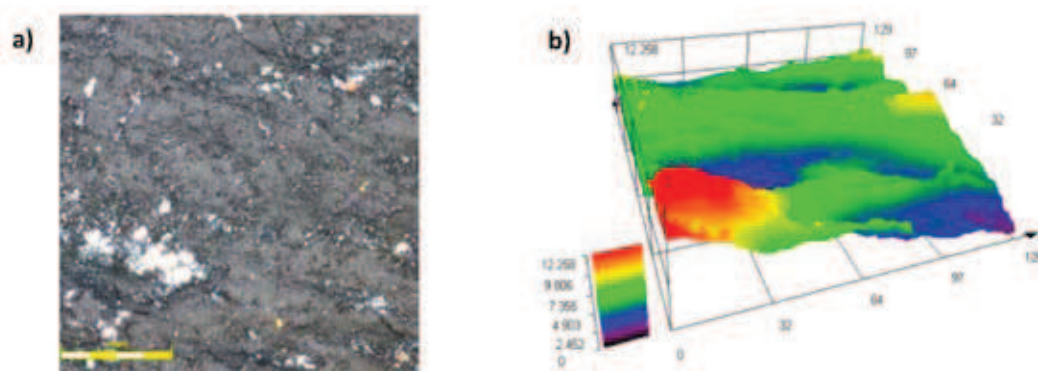
Rys. 13. Mikroskopia konfokalna próbki PE-HD, powiększenie 100x: a) zdjęcie struktury, b) przestrzenne odwzorowanie profilu powierzchni.

Fig. 13. Confocal microscopy of PE-HD sample, magnification 100x: a) a photograph of the structure, b) spatial mapping of the surface profile.



Rys. 14. Mikroskopia konfokalna próbki R0-D, powiększenie 100x: a) zdjęcie struktury, b) przestrzenne odwzorowanie profilu powierzchni.

Fig. 14. Confocal microscopy of sample R0-D 100x zoom: a) a photograph of the structure, b) spatial mapping of the surface profile.



Rys. 15. Mikroskopia konfokalna próbki R0-G, powiększenie 100x: a) zdjęcie struktury, b) przestrzenne odwzorowanie profilu powierzchni.

Fig. 15. Confocal microscopy of R0-G sample, magnification 100x: a) a photograph of the structure, b) spatial mapping of the surface profile.

Tab. 2. Zestawienie wartości pomiarów przy powiększeniu 20x i 100x.

Tab. 2. Summary of values at a magnification of 20x and 100x.

Próbka	Oznaczenia	Powiększenie	Skala wysokości, [μm]	Chropowatość średnia Ra, [μm]
Czysty detal	PE-HD	20x	23,317	1,463
Ścianka dolna	R0-D		39,23	2,296
Ścianka górna	R0-G		47,246	3,569
Czysty detal	PE-HD	100x	4,616	0,651
Ścianka dolna	R0-D		11,086	1,061
Ścianka górna	R0-G		12,975	1,464

Na podstawie badań przeprowadzonych przy pomocy mikroskopii konfokalnej uzyskano obraz powierzchni dolnej i górnej ścianki wewnątrz zbiornika pozostających w kontakcie z paliwem w dwóch postaciach. Dla porównania wykonano również zdjęcia powierzchni ścianki zbiornika pobranego z linii produkcyjnej (nie poddanego działaniu związków paliwowych), zdjęcia mikroskopowe przedstawiono na rysunkach 10a i 13a.

Stosując 20 krotne powiększenie można zauważyć destrukcyjny wpływ paliwa na powierzchnię polimeru. Analizując profil powierzchni można zaobserwować największą wartość chropowatości średniej dla powierzchni mającej kontakt z paliwem w postaci płynnej. Najmniejsza wartość chropowatości została oznaczona dla powierzchni próbki nie poddanej działaniu paliwa.

W przypadku powiększenia 100x obejmującego powierzchnię około $130 \times 130 \mu\text{m}$ zauważyć można natomiast skupiska zanieczyszczeń, przypuszczalnie związane z zawartością niepożądanych składników dostarczanego paliwa. Na podstawie analizy profilu powierzchni przy powiększeniu 100x można również odnotować wzrost chropowatości dla próbki przebywającej w większości czasu w kontakcie z paliwem w postaci gazowej.

4. PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonych badań wynika, że zarówno paliwo w postaci płynnej, jak i opary mają destrukcyjny wpływ na strukturę zbiornika wytworzonego z polietylenu dużej gęstości. Badania SEM ujawniły różnice związane z rozległością i intensywnością pęknięć przełomów

badanych próbek. Najwięcej mikropęknięć zaobserwowano dla próbki pobranej z górnej ścianki zbiornika gdzie przez większość czasu działały opary paliwa, mające znacznie bardziej penetrujące właściwości niż paliwo w stanie płynnym. Struktura powierzchni ścianki dolnej jest bardziej jednolita z mniejszym udziałem mikropęknięć. Próbki uzyskane w wyniku kolejnych zabiegów ponownego przetwórstwa charakteryzują się strukturą powierzchniową łączącą w sobie zarówno mikropęknięcia, jak powierzchnię o strukturze jednolitej.

W przypadku mikroskopii sił atomowych można zauważyć twory bliżej nieokreślone na ściance pozostającej w większości przypadków w kontakcie z paliwem w postaci gazowej. Najmniejsze uzyskane powiększenie nie wykazuje istotnych zmian w strukturze powierzchniowej.

Z analizy przeprowadzonej z wykorzystaniem mikroskopii konfokalnej notuje się różnice dotyczące powierzchni badanych polimerów. Najmniejszą chropowatość uzyskano dla próbki pobranej ze zbiornika pochodzącego z linii produkcyjnej (nie mającego żadnego kontaktu z paliwem). Wzrasta ona dla próbki pobranej z dolnej części zbiornika, natomiast jest ona największa dla części zbiornika poddanego działaniu paliwowych oparów.

Z przeprowadzonych badań wynika, że związki paliwowe w różnej postaci mają niezaprzeczalny wpływ na strukturę polietylenu dużej gęstości. Aby dokładniej określić ich oddziaływanie, należy przeprowadzić dodatkowe badania. Na uwagę zasługują również obrazy struktury wychwycone przy użyciu mikroskopu sił atomowych w ściance górnej zbiornika.

LITERATURA

1. Borowski K.: „Przemysł tworzyw sztucznych – materiałów XXI wieku”. MECHANIK Nr 4, 2015, s. 278–282.
2. Plastics Europe: „Tworzywa sztuczne – Fakty 2015. Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie”. http://www.plasticseurope.org/documents/document/20151123112635-fakty_o_tworzywach_2015_pl.pdf
3. Kozłowski M., Delczyk K.: „Recykling tworzyw sztucznych w przemyśle samochodowym”, Recykling 2005, 10, 57.
4. Alwaeli, M.: „Recykling wycofanych samochodów z eksploatacji.” Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska 2009, Nr 2, Vol. 11, s. 33–42.
5. Chamier-Gliszczyński, N.: „Środowiskowe aspekty transportu. Recykling w cyklu życia pojazdów”. Inżynieria i Aparatura Chemiczna 2010, Nr 5, s. 26–27.
6. Leśniewicz, J., Osiński, J., Żach, P., Żach, Z.: „Ocena możliwości spełnienia zwiększonych od 2015 roku wymagań w zakresie recyklingu samochodów”. Problemy Eksploatacji, 2008, Nr 2, s. 91–103
7. Kowalska E., Choroś M., Kuczyńska L., Wielgosz Z.: „Recykling odpadów dywanów i wykładzin dywanowych”. Polimery, Nr 9, 2006, s. 671–679.
8. Kijeński J., Polaczek J.: „Recykling tworzyw sztucznych według koncepcji zielonej chemii”. Polimery 2004, Nr 10, 667–744.
9. Bociąga E., Magaczewski P.: „Badanie zmian wybranych właściwości tworzywa ABS po wielokrotnym przetwórstwie”. Praca zbiorowa pt. Materiały polimerowe i ich przetwórstwo. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, str. 381–387.
10. Zieliński T., Ulejczyk B.: „Recykling przemysłowych odpadów tworzyw sztucznych”. Tworzywa Sztuczne i Chemia 200, Nr 3, 46–50.
11. <https://www.plastech.pl/wiadomosci/Problemy-dotyczace-recyklingu-wyrobow-z-tworzyw-2148?p=2>
12. <https://www.plastech.pl/wiadomosci/Trzy-sposoby-walki-z-odpadami-recykling-spalanie-i-2397?p=2>

Publikację przyjęto do druku: 20.06.16