

Zenon TARTAKOWSKI^{a)}, Katarzyna MYDŁOWSKA^{a)}, Maksymilian BURZYŃSKI^{a)}

^{a)}Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Piastów 19, 70-310 Szczecin
e-mail: zenon.tartakowski@zut.edu.pl

Właściwości wielokrotnie przetwarzanych kompozytów recyklatowych PVB/PP

Streszczenie: Wzrastające wymagania w zakresie recyklingu odpadów stwarzają duże prawdopodobieństwo wielokrotnego użycia materiałów polimerowych w produkcji różnego rodzaju wyrobów. Stąd też istotnym jest określenie wpływu wielokrotnego przetwarzania materiałów na ich właściwości przetwórcze oraz eksploatacyjne. W pracy przedstawiono badania kompozytów recyklatowych PVB/PP o różnej zawartości PVB, charakteryzujących się dobrymi właściwościami przetwórczymi, mechanicznymi oraz elektrycznymi. Określono wpływ wielokrotnego przetwórstwa na wybrane właściwości takie jak: gęstość, wskaźnik szybkości płynięcia, wytrzymałość na rozciąganie, twardość, uderność i wytrzymałość elektryczną. Materiały do badań wytypowano na podstawie wcześniejszych publikacji autorów. Określono również wpływ wielokrotnego przetwarzania na właściwości recyklatu folii PVB na podstawie jego właściwości przetwórczych. Uzyskane wyniki potwierdziły możliwość wielokrotnego przetwarzania materiałów kompozytowych na osnowie odpadów technologicznych PVB, co zwiększa korzyści wynikające z zastosowania ich na wyroby techniczne oraz elektrotechniczne.

Słowa kluczowe: recykling, wielokrotne przetwórstwo, PVB, właściwości mechaniczne, właściwości przetwórcze

PROPERTIES OF MULTIPLE REPROCESSED RECYCLED COMPOSITES PVB/PP

Abstract: Increasing demands for recycling waste creates a high probability of multiple use of polymeric materials in the manufacture of many kinds of articles. Therefore, it is important to determine the impact of multiple materials processing on their processing and exploitation properties. PVB/PP recycled composites with different PVB content, characterized by good processing mechanical and electrical properties, were tested. The influence of multiple processing on the properties such as density, melt flow index, tensile strength, hardness, impact strength and electrical strength was determined. Materials were selected based on previous authors' publications. In addition, the effect of multiple processing on the properties of recycled PVB was determined, based on processing properties (MFI). The obtained results have confirmed the possibility of multiple processing of composite materials on the basis of PVB technological waste, which increases the benefits of their use on technical and electrotechnical articles.

Keywords: recycling, multiple processing, PVB, mechanical properties, processing properties

1. WPROWADZENIE

Korzystne właściwości tworzyw polimerowych, obejmujące niski ciężar właściwy, dobre właściwości mechaniczne i łatwość formowania wyrobów, spowodowały, że obecnie są one wykorzystywane we wszystkich obszarach przemysłu. Skutkuje to coraz większym zapotrzebowaniem na tworzywa sztuczne na świecie (rys.1) oraz dynamicznie

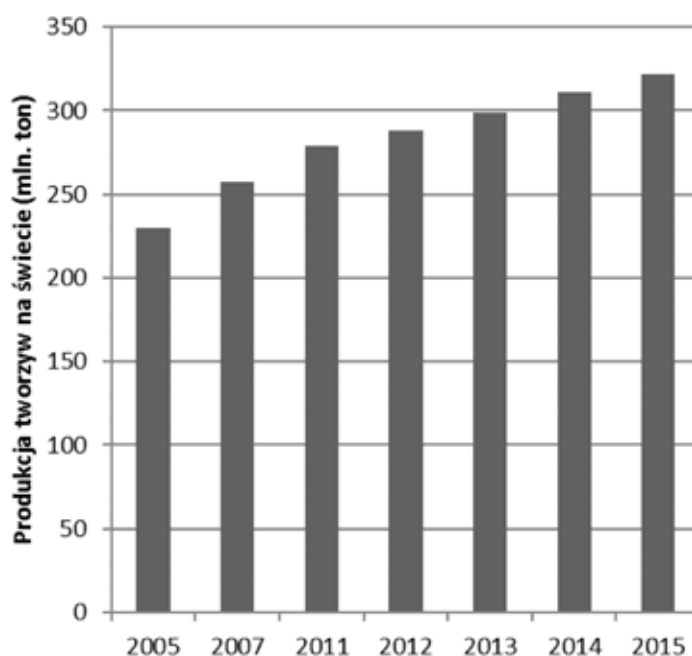
rosnącą ilością odpadów, które stanowią coraz większy problem dla ochrony środowiska [1].

Idea zrównoważonego rozwoju w obszarze tworzyw sztucznych związana jest z kreowaniem działań prorecyklingowych, obejmujących m.in. projektowanie wyrobów zorientowanych na recykling (ecodesign), zarządzanie cyklem życia produktów oraz szeroko pojęte działania w zakresie zagospodarowania odpadów. Preferowaną formą zagospodarowania

jest recykling materiałowy, który pozwala na racjonalne wykorzystanie odpadów zmniejszając popyt na surowce poprzez włączenie do powtórnego obiegu uzyskanych materiałów [2,3]. W trakcie procesów towarzyszących recyklingowi, materiały polimerowe narażone są na wielokrotne oddziaływanie wysokiej temperatury, tlenu i naprężeń ścinających. Efektem tych oddziaływań mogą być zmiany strukturalne związane przede wszystkim ze zmniejszeniem ciężaru cząsteczkowego polimeru. Zmiany te mogą wpływać, w różnym stopniu, na właściwości przetwórcze oraz mechaniczne tworzyw

nością na pękanie, elastycznością oraz dobrą adhezją do materiałów nieorganicznych [9]. Kompozyty wytworzone na jego podstawie wykazują korzystne właściwości przetwórcze oraz mechaniczne [5,6]. Ponadto modyfikacja poliolefin takich jak polietylen z wykorzystaniem recyklatu PVB pozwala na uzyskanie materiałów wykazujących właściwości antystatyczne [8]. Stwarza to duże możliwości wykorzystania tych kompozytów na wyroby w przemyśle maszynowym i elektrotechnicznym.

Mając na uwadze korzystne właściwości wytworzonych materiałów kompozytowych



Rys. 1. Produkcja tworzyw sztucznych na świecie [1]

Fig. 1. Manufacture of plastics in the world [1]

polimerowych [4]. Stąd też koniecznym staje się określenie właściwości materiałów kompozytowych z udziałem tworzyw recyklatowych po procesie ich wielokrotnego przetwarzania.

We wcześniejszych publikacjach autorów określono możliwości ponownego wykorzystania odpadów technologicznych folii PVB poprzez wytworzenie na ich podstawie nowych materiałów kompozytowych PVB/PP [5-8]. PVB (poliwinylobutyral) jest amorficznym kopolimerem charakteryzującym się wysoką odpor-

PVB/PP, szerokie możliwości ich wykorzystania oraz ideę zrównoważonego rozwoju kładącą nacisk na działania prorecyklingowe poddano je badaniom wielokrotnego przetwarzania. Analizowano wpływ tego procesu na gęstość, właściwości przetwórcze (MFI), wytrzymałość mechaniczną, udarność, twardość oraz właściwości elektryczne (wytrzymałość elektryczną). Dodatkowo określono zmiany wskaźnika szybkości płynięcia recyklatu folii PVB po procesie wielokrotnego przetwórstwa.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Materiał badawczy stanowiły kompozyty PVB/PP o zawartości PVB wynoszącej odpowiednio 25% wag. (oznaczenie: 25/75), 50% wag. (oznaczenie: 50/50). Badaniom poddano również czysty recyklat PVB (oznaczenie: PVB).

Materiały wytworzono wykorzystując odpady technologiczne PVB pochodzące z zakładu produkcji szyb bezpiecznych Glaspo Sp. z o.o. oraz polipropylen firmy LyondellBasell o nazwie handlowej Moplen HP648T. Podstawowe właściwości materiałów wykorzystanych do wytworzenia kompozytów zostały przedstawione w tabeli 1.

wano procesowi wytłaczania z wykorzystaniem linii technologicznej składającej się z wytłaczarki dwuślimakowej Leistritz LSM30, wanny chłodzącej oraz granuladora. Po każdorazowym wytłoczeniu materiału badawczego pobierano 500 g granulatu do wytworzenia próbek badawczych, resztę zwracając ponownie do wytłaczarki. Proces powtarzano sześciokrotnie. Temperatury poszczególnych stref grzewczych wynosiły odpowiednio: 175°C/170°C/150°C/150°C/150°C/120°C/100°C/50°C.

Kształtki do badań wytworzono przy użyciu wtryskarki ślimakowej BOY 15 (parametry procesu: temperatura wtrysku 190°C/180°C/180°C, ciśnienie wtrysku 50 MPa, ciśnienie docisku 25

Tab. 1. Właściwości materiałów

Tab. 1. Material properties

Materiał	ρ (g/cm ³)	MFI 190°C; 2,16 kg (g/10 min)	Rm (MPa)	E (MPa)	ϵ (%)	HSh (°Sh D)
PVB	1,05	2,61	19,0	17,2	320	13,8
PP	0,90	30,2	39,3	1700	20,3	65,9



Rys. 2. Recyklat folii PVB [5]

Fig. 2. Recycled PVB film [5]

Odpady technologiczne folii PVB w postaci skrawków o średniej szerokości 10 cm (rys. 2) poddano procesowi rozdrabniania z wykorzystaniem młyna nożowego z rotorem pionowym [5,6]. Uzyskany materiał zmieszano w odpowiednich proporcjach z polipropylenem i podda-

MPa). Materiały wtryskiwano do formy wielogniazdowej (10 wyprasek, temp. formy 30°C).

Gęstość próbek wyznaczono metodą hydrostatyczną z wykorzystaniem wagi AXIS. Oznaczenie wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 1183.

Badania masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) przeprowadzono dla trzech temperatur w zakresie 180÷200°C oraz trzech obciążeń: 1,2; 2,16 i 3,36 kg z wykorzystaniem plastometru obciążnikowego MeltFlow T.Q. Ceast 6841/048. Badanie wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 1133.

Próbę statycznego rozciągania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527 z wykorzystaniem uniwersalnej maszyny testującej Shimadzu AG-X plus. Prędkość rozciągania 50 mm/min.

Twardość próbek oznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 868 za pomocą twardościomierza Shore'a, FRANK 104, stosując wgłębnik zaostrzony (typ D).

Badania udarności wg Charpy'ego wykonano za pomocą młota wahadłowego ZWICK B5102.201 (PN-EN ISO 179). Badaniu poddano próbki bez karbu, zastosowano młot o energii uderzenia 2 J, kierunek uderzenia krawędziowy.

Wytrzymałość elektryczną określono jako napięcie przebicia materiału odniesione do jego grubości (punkt lub ścieżka na powierzchni). Badany materiał umieszczono w oleju transformatorowym, między elektrodami zasilanymi napięciem przemiennym o częstotliwości 50 Hz i szybkości podnoszenia napięcia 1kV/s.

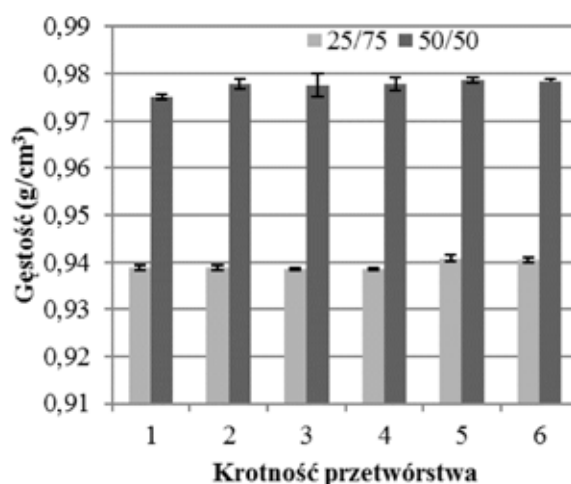
3. WYNIKI BADAŃ

Na rys. 3 przedstawiono wpływ krotności przetwórstwa oraz składu badanych kompozytów na ich gęstość.

W przypadku wszystkich badanych kompozytów nie zauważono istotnych zmian gęstości w efekcie przetwórstwa. Materiały kompozytowe o wyższej zawartości PVB, charakteryzowały się większą gęstością, wynikającą z większego ciężaru właściwego recyklatu folii PVB.

W celu oceny wpływu krotności przetwórstwa na właściwości przetwórcze wytworzonych kompozytów PVB/PP wyznaczono wskaźnik szybkości płynięcia (rys. 4).

Wielokrotne przetwórstwo kompozytów PVB/PP spowodowało wzrost wskaźnika szybkości płynięcia. Dla pomiarów MFI przeprowadzonych w temperaturze 180°C zmiany wskaźnika płynięcia wynosiły: 19,5% dla kompozytów zawierających 25% wag. PVB oraz 11,0% przy 50% zawartości PVB. W przypadku czystego recyklatu PVB zaobserwowano również wzrost wartości MFI o 33,4% (180°C). Najwyższy wzrost MFI dla PVB świadczy o wyższej wrażliwości PVB niż kompozytów PVB/PP na procesy zachodzące podczas wielokrotnego przetwarzania. Dla pozostałych

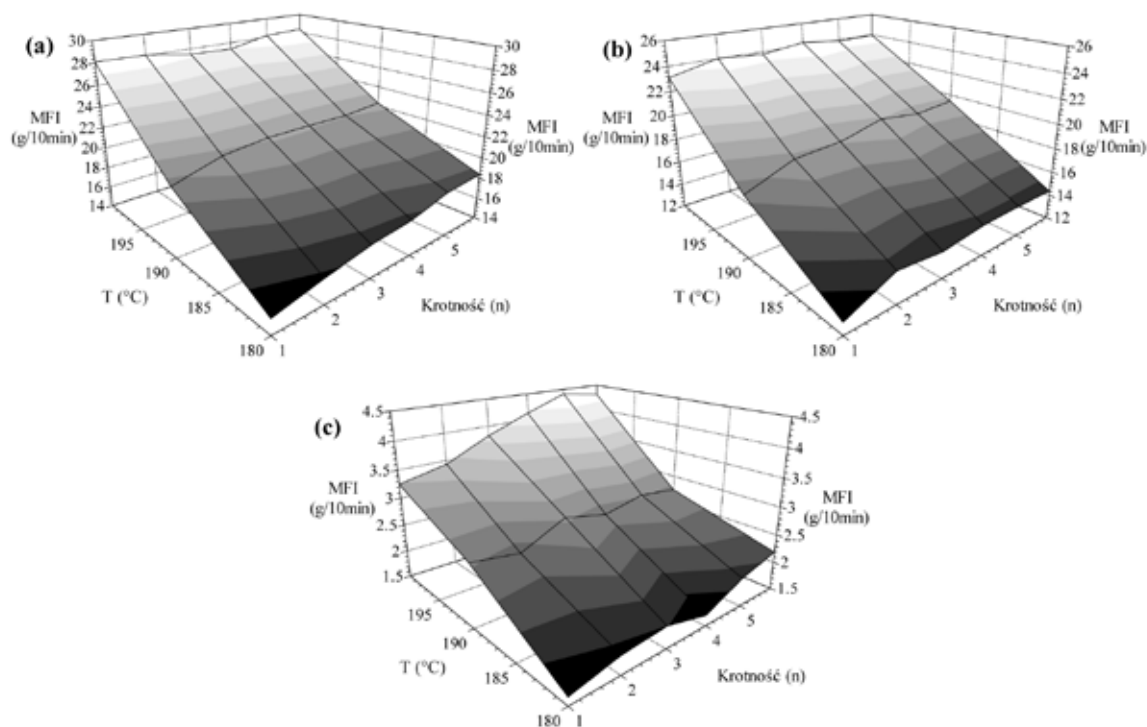


Rys. 3. Wpływ krotności przetwórstwa i zawartości PVB na gęstość kompozytów

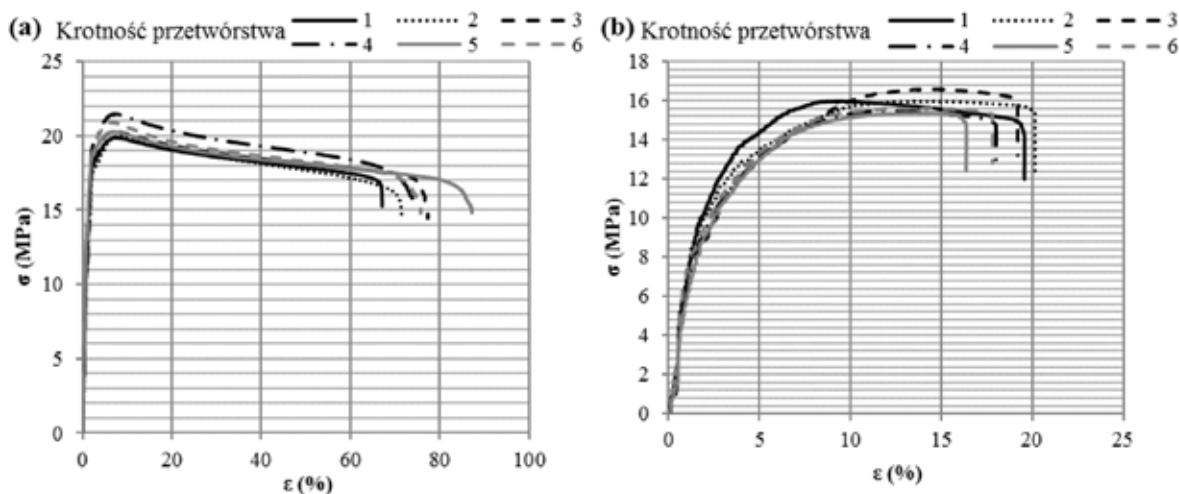
Fig. 3. The influence of multiple reprocessing and content of PVB on density of composites

temperatur badania (190°C, 200°C) zaobserwowano również zwiększenie wartości MFI wraz ze wzrostem krotności przetwórstwa. Na skutek działania temperatury oraz naprężeń ścinających w trakcie procesów przetwórstwa może dochodzić do degradacji materiałów badawczych, która najczęściej powoduje

zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego, wpływającego na wzrost wskaźnika płynięcia tworzywa. Analizując dodatkowo wpływ składu materiałów badawczych na ich właściwości przetwórcze stwierdzić można, że zwiększenie zawartości PVB w kompozycie powoduje obniżenie wartości MFI.



Rys. 4. Wpływ krotności przetwórstwa i temperatury badania na wartości MFI: (a) 25/75, (b) 50/50, (c) PVB (Ob.: 2,16 kg)
Fig. 4. The influence of multiple reprocessing of PVB/PP on MFI: (a) 25/75, (b) 50/50, (c) PVB (load: 2,16 kg)



Rys. 5. Wpływ krotności przetwórstwa na przebieg krzywych $f = \sigma(\epsilon)$: (a) 25/75, (b) 50/50
Fig. 5. The influence of multiple reprocessing on elongation-tension curves: (a) 25/75, (b) 50/50

Zmianę właściwości mechanicznych w efekcie wielokrotnego przetworstwa materiałów kompozytowych określono poprzez badania wytrzymałości na rozciąganie, twardości oraz udarności (rys. 5÷7).

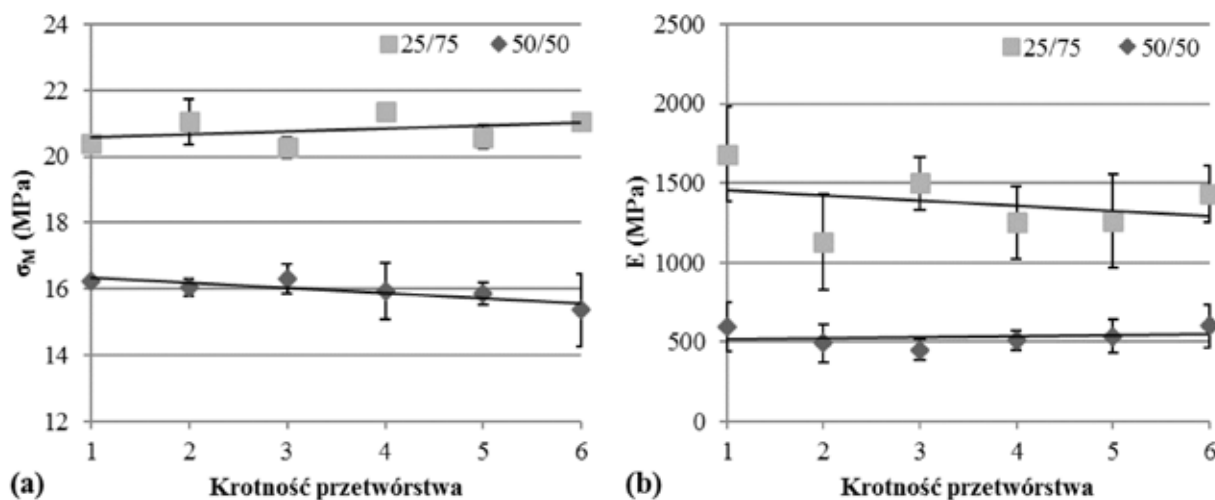
Wybrane krzywe, $f = \sigma(\epsilon)$ otrzymane z próby statycznego rozciągania przedstawia rys. 5.

Wielokrotne przetworstwo nie miało znaczącego wpływu na przebieg krzywych otrzymanych z próby statycznego rozciągania. Maksy-

malne wydłużenie próbek nie uległo zmianom w wyniku ich przetworstwa i wynosiło średnio: 74,08% dla 25/75 (PVB/PP) oraz 19,45% dla kompozytów zawierających 50% wag. PVB.

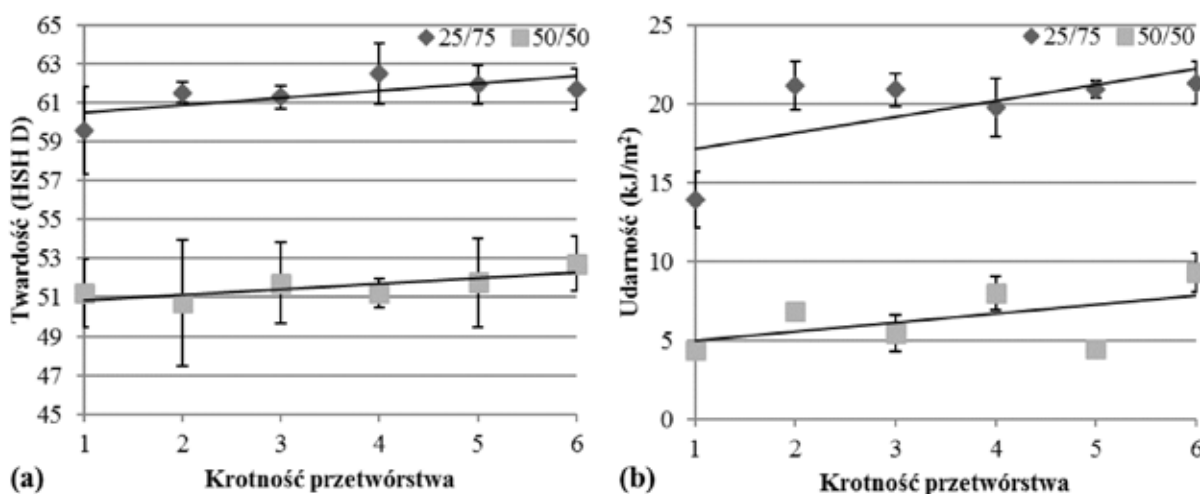
Szczegółowe wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie przedstawiono na rys. 6.

Na podstawie wykresów przedstawionych na rys. 6 stwierdzić można, że w przypadku kompozytów 25/75 wielokrotne przetworstwo nie wpłynęło w znaczący sposób na wytrzy-



Rys. 6. Wpływ krotności przetworstwa i zawartości PVB na (a) σ_M i (b) E kompozytów

Fig. 6. The influence of multiple reprocessing and content of PVB on (a) σ_M i (b) E of composites



Rys. 7. Wpływ krotności przetworstwa i zawartości PVB na (a) twardość i (b) udarność kompozytów

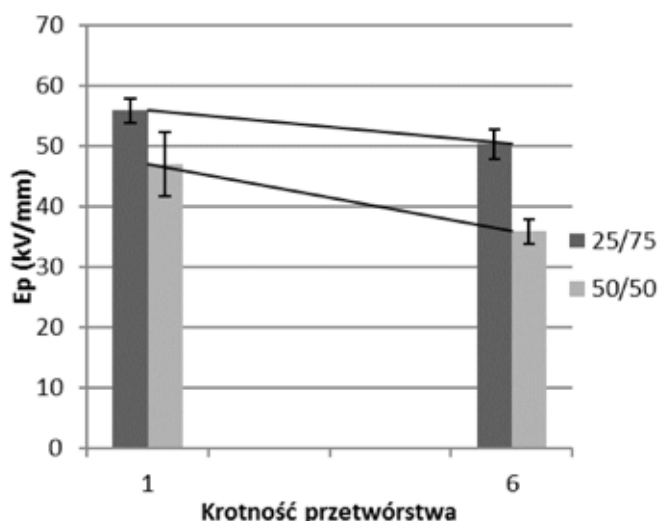
Fig. 7. The influence of multiple reprocessing and content of PVB on (a) hardness and (b) impact strength of composites

małość na rozciąganie (σ_M). Podobnie w przypadku zwiększenia zawartości PVB do 50% wag. (nieznaczne obniżenie wytrzymałości o 5,35%). W przypadku Modułu Younga (E) zaobserwowane zmiany były nieznaczne i mieściły się w przedziale odchyżeń standardowych. Wśród badanych materiałów kompozytowych wyższą wytrzymałością na rozciąganie oraz sztywnością, charakteryzowały się kompozyty materiałowe 25/75 (PVB/PP),

Istotnymi właściwościami decydującymi o przyszłej aplikacji tworzyw polimerowych i kompozytów są: twardość oraz udarność, których wyniki badań zostały przedstawione na rys. 7.

W celu określenia możliwości wykorzystania wielokrotnie przetwarzanych kompozytów PVB/PP na wyroby elektrotechniczne wykonano badania wybranych właściwości elektrycznych, obejmujące m.in. określenie wytrzymałości elektrycznej (rys. 8).

Analizując przedstawiony na rys. 8 wykres stwierdzić można, że wraz ze wzrostem zawartości PVB oraz krotności przetwarzania następuje nieznaczne obniżenie wytrzymałości elektrycznej. Osiągnięte wartości pozwalają jednak na wykorzystanie tych materiałów na wyroby elektrotechniczne pracujące w zakresie niskich napięć.



Rys. 8. Wpływ krotności przetwórstwa i zawartości PVB na wytrzymałość elektryczną kompozytów

Fig. 8. The influence of multiple reprocessing and content of PVB on electrical strength of composites

W przypadku obu badanych materiałów kompozytowych zauważono nieznaczne zmiany twardości w efekcie sześciokrotnego przetwarzania. Wytworzone materiały kompozytowe charakteryzują się ok. 3,5 razy wyższą twardością w porównaniu z recyklatem folii PVB (tab. 1). Zaobserwowano również znaczący wzrost udarność w efekcie przetwarzania materiałów.

4. PODSUMOWANIE

Wielokrotne przetwórstwo kompozytów PVB/PP spowodowało nieznaczną degradację materiałową, wywołującą zmniejszenie masy cząsteczkowej polimerów, która objawia się wzrostem wskaźnika szybkości płynięcia badanych materiałów, obniżeniem wytrzymałości mechanicznej oraz wzrostem twardości. Więk-

sze zmiany zauważono w przypadku recyklatu folii PVB, co świadczyć może o większej podatności PVB w porównaniu do kompozytów PVB/PP, na degradację wywołaną procesami termicznymi i mechanicznymi zachodzącymi w trakcie procesu wytłaczania.

Kompozyty charakteryzowały się korzystną wytrzymałością elektryczną, która uległa nieznacznemu obniżeniu wraz z każdym cyklem przetwarzania. Jednak poziom wytrzymałości elektrycznej materiałów zarówno przed, jak i po przetworzeniu pozwalał na wykorzystanie ich do wytwarzania wyrobów pracujących w zakresie niskich napięć.

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość wielokrotnego recyklingu kompozytów na podstawie odpadów technologicznych PVB.

BIBLIOGRAFIA

1. *Plastics – the Facts 2016. An analysis of European plastics production, demand and waste.* PlasticsEurope Association of Plastics Manufactures, 2016.
2. Frącz, W.: *Wpływ wielokrotnego przetworstwa polimerów na parametry stanu tworzywa w formie wtryskowej.* Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Mechanika 2012, 3, s. 15-29.
3. Czarnecka-Komorowska, D., Rydzkowski, T.: *Wpływ krotkości przetwarzania na pękanie i strukturę ABS i mieszaniny PC/ABS.* Czasopismo Techniczne. Mechanika 2009, 106. 1-M, s. 67-71.
4. González-González, V. A., Neira-Velázquez, G., Angulo-Sánchez, J.L.: *Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion.* Polymer degradation and stability 1998, 60.1, s. 33-42.
5. Tartakowski Z., Mydłowska K.: *Nowe materiały kompozytowe z recyklatu PVB.* W: Praca zbiorowa pod red. T. Klepka, Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo, Politechnika Lubelska, 2017, Lublin, s. 191-208.
6. Tartakowski, Z., Mydłowska, K.: *Możliwości zagospodarowania odpadów polimerowych z szyb samochodowych.* Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe 2015, 16, s. 239-242.
7. Tartakowski, Z., Mydłowska, 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.
8. Carrot, C., Bendaoud A., Pillon, C., *Polyvinyl Butyral:* Praca zbiorowa pod red. Olabisi, O., Adewale, K., Handbook of Thermoplastics, ACRC Press, 2016, s. 89-138.

Data wpłygnięcia artykułu do redakcji: 04-07-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 24-07-2017