

# Badania poziomu oraz wyznaczenie mechanizmu degradacji wielokrotnie przetwarzanego poliwęglanu

Michał Kisilewicz<sup>a,\*</sup>, Marcin Tomkiewicz<sup>b</sup>, Piotr Szatkowski<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Tarnowie, Centrum Transferu Technologii, ul. Mickiewicza 8, 33–100 Tarnów, Polska

<sup>b</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

## Historia artykułu

Zgłoszony: 2 grudnia 2020

Poprawiony: 19 stycznia 2021

Zaakceptowany: 23 stycznia 2021

Opublikowany online:

24 stycznia 2021

## Abstrakt

Problemy związane z przetwarzaniem termoplastycznych tworzyw sztucznych po zakończeniu okresu ich użytkowania lub odpadów poprodukcyjnych są bardzo istotne, głównie ze względu na ochronę środowiska naturalnego. Corocznie na rynek wprowadzane są olbrzymie ilości nowych termoplastów, w tym poliwęglanu (PC). Znaczna część wprowadzanych na rynek polimerów termoplastycznych po okresie użytkowania trafia na wysypiska śmieci. Dzieje się tak, chociaż istnieją możliwości powtórnego przetwarzania i ponownego wykorzystania termoplastów. Zaobserwowano jednak, że recyklaty z poliwęglanu nie są popularne. W opracowaniu przebadano i przedstawiono zależność i zmiany parametrów właściwości mechanicznych w funkcji wielokrotności przetwarzania poprodukcyjnych odpadów płyt poliwęglanowych. Analizie poddano sposób przetworstwa oraz metodę otrzymywania granulatu z kolejno przetworzonych próbek poliwęglanu. Uwzględniono wpływ możliwych rodzajów degradacji tworzywa sztucznego w trakcie przetworstwa i jego wpływ na spadek parametrów mechanicznych.

**Słowa kluczowe:** poliwęglan, recykling materiałowy, własności mechaniczne poliwęglanu, degradacja poliwęglanu

## Wstęp

Od ponad stu lat obserwowany jest wzrost znaczenia tworzyw sztucznych w gospodarce. Tworzywa sztuczne mogą obecnie zastąpić niemal wszystkie materiały, np. drewno, metale i ceramikę. Sukces tworzyw sztucznych jest spowodowany ich stosunkowo powtarzalnymi właściwościami oraz łatwością kształtowania. Formowanie termoplastycznych tworzyw jest korzystniejsze energetycznie od formowania metali czy ceramiki. Zachodzi w niższych temperaturach, umożliwiając zastosowanie tańszego oprzyrządowania oraz mniejszego nakładu energii. Tworzywa termoplastyczne są również dobrymi matrycami kompozytów.

Należy zwrócić uwagę na narastający od lat 70. XX wieku problem ze składowaniem zużytych wyrobów z tworzyw sztucznych. Wykrycie wielkiej pacyficznej plamy śmieci powstałej z wyrzuconych tworzyw sztucznych czy badania związane z analizą zalegających odpadów wykazały, że w trakcie degradacji tworzyw sztucznych mogą wytworzyć się m.in. małe cząstki tworzyw, które po połknięciu przez ryby mogą w dalszej

kolejności wnikać do organizmu ludzkiego. Obecnie prowadzone są ogólnoswiatowe działania mające przeciwdziałać zaśmiecaniu naszej planety, polegające m.in. na zwiększeniu udziału przetwarzanych wielokrotnie materiałów w cyklu produktowym [1–3].

Istnieje wiele rodzajów recyklingu, wliczając energetyczny, czyli odzyskiwanie energii poprzez spalanie odpadów polimerowych, recykling chemiczny, czyli poddawanie polimerów procesom chemicznym w celu uzyskania z nich monomerów tworzących polimer, paliwa gazowego, ciekłego lub stałego, oraz recykling materiałowy, który wymaga dokładnego sortowania odpadów [4]. Tworzywo poddawane recyklingowi materiałowemu powinno pochodzić z jednego rodzaju polimeru. Pozwala to zachować stałość parametrów wyrobu i uniknąć powstawania niestopionych, zdegradowanych cząstek tworzywa, pojawiających się przy zastosowaniu tej samej temperatury do przetwarzania mieszaniny polimerów (każdy rodzaj polimeru topi się i degraduje w innej temperaturze). W trakcie recyklingu materiałowego należy również uwzględnić degradację polimeru podczas przetworstwa. Polimer wystawiony na działanie wysokiej temperatury, tlenu oraz dużych wartości sił ścinających podczas procesu przetwórczego zaczyna tracić swoje właściwości.

\*Autor korespondencyjny: m\_kisilewicz@pwszstar.edu.pl

Dzieje się tak ponieważ polimery jako cząsteczki organiczne są zbudowane z „łańcuchów” i muszą zachować tę strukturę w odróżnieniu od np. metali, które zbudowane są z pojedynczych atomów. Każdy rozpad łańcucha polimerowego w trakcie przetworstwa osłabia nieodwracalnie materiał, co powoduje, że polimery pochodzące z recyklingu posiadają niższe właściwości mechaniczne w porównaniu z polimerami formowanych pierwszy raz [1].

Celem artykułu jest prezentacja wpływu wielokrotnego procesu przetwórczego komercyjnie dostępnych poliwęglanowych odpadów poprodukcyjnych na właściwości mechaniczne oraz termiczne wielokrotnie przetworzonego tworzywa. W trakcie badania wykonano próbki o różnych krotnościach przetworstwa, stosując metody: ekstruzji na wylączarce jednoślismakowej i wtrysku na wtryskarce tłokowej.

W opracowaniu skupiono się na zagadnieniu degradacji polimeru w trakcie jego wielokrotnego przetworstwa, powodującego rozpad długich łańcuchów na krótsze. Degradacja najczęściej przejawia się rozrywaniem wiązań kowalencyjnych w łańcuchu głównym polimeru. Proces ten może przebiegać w obecności różnych czynników fizycznych, takich jak:

- wysoka energia termiczna (degradacja termiczna);
- wysoka energia promieniowania elektromagnetycznego (np. fotodegradacja, degradacja radiacyjna);
- ultradźwięki (degradacja ultradźwiękowa);
- siły mechaniczne, np. ścinanie czy mielenie (degradacja mechaniczna);

oraz chemicznych, takich jak:

- działanie tlenu (degradacja utleniająca);
- działanie wody, kwasów, zasad (degradacja hydrolityczna);
- działanie czynników atmosferycznych;
- działanie innych związków chemicznych, również enzymów [1, 5].

Badania wpływu wielokrotnego przetworstwa odpadów z poliwęglanu prowadzono, bazując na następujących, najczęściej wykorzystywanych technikach termoformowania – wylączania (ekstruzji) oraz wtrysku.

Każdorazowe przetworstwo tworzywa termoplastycznego może spowodować jego degradację. Istnieje wiele możliwych rodzajów degradacji tworzywa w procesie jego formowania [6]. Jednym z najczęściej spotykanych jest degradacja mechaniczna, która zachodzi pod wpływem działających wysokich wartości sił ścinających w układzie plastyfikującym. Siły ścinające powodują mechaniczne rozrywanie łańcuchów polimerowych, co może spowodować znaczące obniżenie właściwości mechanicznych przetworzonego tworzywa [7], zwłaszcza gdy przetwarzane tworzywo charakteryzowało się wąskim jednomodalnym rozkładem masy cząsteczkowej [8–12].

Przetworstwo tworzyw termoplastycznych polega na działaniu na tworzywo wysokimi temperaturami, które są konieczne w procesie formowania. Przetrzywanie tworzywa w wysokiej temperaturze przez odpowiednio długi czas może doprowadzić do jego degradacji termicznej. Istnieje wiele powodów występowania degradacji termicznej. Najczęściej spotykanymi są błędy związane z zastosowaniem niewłaściwej temperatury przetworstwa. Nastawa właściwej temperatury i utrzymanie stabilnego i równomiernego rozkładu temperatury w układzie plastyfikującym jest trudne i wiąże się z występowaniem szeregu różnorodnych czynników. Ich identyfikacja wymaga wykonania pełnej analizy układu plastyfikującego. Oparcie się tylko na zbadaniu i wyznaczeniu parametrów samego układu plastyfikującego (wyznaczenie niepewności czujnika, czasu odświeżania pomiaru, mocy grzałek, niepewności ciśnienia statycznego) może nie wystarczyć. Należy pamiętać, że w procesie przetwarzania przepływające przez układ tworzywo oddziałuje z powierzchniami układu plastyfikującego oraz elementami formy, co może powodować zmianę miejscowej temperatury w wyniku działania sił tarcia lub zmian ciśnienia dynamicznego. Miejscowe zmiany temperatury, powodujące przegrzanie tworzywa sztucznego, mogą spowodować degradację termiczną i tym samym pogorszenie właściwości fizykochemicznych finalnie przetworzonego tworzywa.

W trakcie przetworstwa może zajść również degradacja chemiczna, wynikająca m.in. z obecności tlenu atmosferycznego, wilgoci lub innych zanieczyszczeń. Omawiana degradacja zachodzi w podwyższonej temperaturze, która występuje w strefie topienia tworzywa [13].

Degradacja tlenowa polega na oddzieleniu się wodoru od łańcucha polimeru i powstaniu wolnego rodnika, który reaguje z tlenem, przy czym reakcja ta przyspiesza w temperaturze powyżej 200°C [14].

## Materiały i metody

### Materiały

W badaniach wykorzystano fragmenty płyt z poliwęglanu (PC), stanowiących odpady poprodukcyjne. Pozyskany poliwęglan odpadowy jest przezroczystym termoplastem o budowie amorficznej. Poliwęglan produkuje się głównie przy wykorzystaniu technologii polikondensacji opracowanej przez Bayer Material Science i GE Plastics (obecnie Sabic Innovative Plastics), która obejmuje reakcję bisfenolu A z fosgenem ( $\text{COCl}_2$ ). Proces otrzymywania poliwęglanu poprzez polikondensację w fazie stopionej opracowano w latach 90. XX wieku.

Polimer ten jest transparentny dla światła widzialnego. Jest także bardzo wytrzymały, ma dużą odporność na uderzenia.

Charakteryzuje się niskim współczynnikiem pęcznienia, umożliwiającym stosowanie go w aplikacjach do temperatury 140°C. Jest trudnopalny i samogasnący. Odporny na działanie alkoholi, kwasów i tłuszczów. Nieodporny na działanie alkaliów oraz węglowodorów aromatycznych. Główną wadą tego tworzywa jest skłonność do środowiskowej korozji naprężeniowej (ESC) oraz kruchość pod wpływem wilgoci. Polimer jest bardzo dobrym izolatorem. Najczęściej używanymi metodami jego kształtowania jest wtrysk lub ekstruzja. Uzyskane w ten sposób profile i płyty są często używane ze względu na możliwość ich dalszego formowania na ciepło.

Poliwęglan jest wykorzystywany w wielu gałęziach przemysłu. Od produkcji płyt Blue-Ray przez reflektory samochodowe do szkła kuloodpornego. Ceniony jest za dużą wytrzymałość właściwą i wysoką przeświecalność.

## Metody badawcze

Charakterystykę własności przetwarzanego tworzywa określono przez:

1. Wyznaczenie statycznej próby rozciągania na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick Roell 1435. Badanie prowadzone było z prędkością 4 mm/min aż do zerwania próbki. Metoda posłużyła do określenia wytrzymałości na rozciąganie (przy prędkości badania 4 mm/min) modułu Younga metodą regresji liniowej oraz odkształcenia przy zerwaniu.
2. Wyznaczenie statycznej próby rozrywania na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick Roell 1435. Badanie prowadzone było z prędkością 40 mm/min do zerwania próbki. Metoda posłużyła do określenia wytrzymałości na rozciąganie (przy prędkości badania 40 mm/min) modułu Younga metodą regresji liniowej oraz odkształcenia przy zerwaniu.
3. Badanie udarności przy użyciu młota Charpy'ego o masie 7,8 kg. Pozostałe parametry młota to: ramię – 380 mm, rozstaw podpór – 40 mm, przekrój próbki – 4 × 5 mm (bez karbu).
4. Analizę termogravimetryczną (TG) na urządzeniu TG firmy TA model Discovery 550. Badanie wykonywane było w temperaturze od 40°C do 600°C z szybkością ogrzewania 10°C/min.
5. Dynamiczną analizę mechaniczną (DMA) na urządzeniu DMA firmy TA model Discovery 850. Badanie wykonywane było od temperatury –50°C do 160°C z szybkością ogrzewania 3°C/min. Pomiar prowadzony był poprzez zginanie próbki na aparacie z jednym wspornikiem o odległości 17,5 mm od szczęki poruszającej się. Obciążenie zachodziło z częstotliwością 1 Hz.

## Materiał użyty i przebadany w pracy – przetworzony PC

### Rozdrabnianie/mielenie płyt PC

Przygotowanie granulatu poliwęglanu z płyt odpadowych wykonano, wykorzystując gilotynę Zamech NG-8A. Sposób rozdrabniania został wybrany ze względu na wysoką wartość udarności poliwęglanu, co spowodowało, że próby rozdrabniania w młynie udarowym nie przyniosły oczekiwanego rezultatu.



**Rysunek 1.** Poliwęglan odpadowy, rozdrobniony i przygotowany do przetwórstwa

### Proces regranulacji

Ekstruzję wstępnie pociętych płyt prowadzono na wyciarkarce jednoślismakowej Fritsch model Filabot EX2 moc 1480 W. Proces wytłaczania prowadzono w temperaturze 260°C, temperatura ta została wyznaczona w oparciu o wyniki DSC. Wartość nastawy potencjometru kontrolującego obroty ślimaka ustalono empirycznie, utrzymując stałą wartość (20–25 obr/min) na potencjometrze dla kolejnych procesów.

### Suszenie próbek PC

Suszenie przygotowanego granulatu odbyło się w suszarce próżniowej w temperaturze 105–110°C, aż do uzyskania wilgotności poniżej 0,02%, mierzonej na wago-suszarce Ohaus.

### Proces wtrysku próbek PC

Proces wtrysku prowadzony był na wtryskarce tłokowej firmy Zamak Mercator. Parametry wtrysku ustalono eksperymentalnie i były następujące:

- temperatura wtrysku  $T_w = 260^\circ\text{C}$ ;
- temperatura formy  $T_f = 130^\circ\text{C}$ ;
- objętość wtrysku  $V_w = 4,1 \text{ cm}^3$ ;
- siła wtrysku  $F_w = 12 \text{ kN}$ ;
- czas wtrysku  $t_w = 5 \text{ s}$ .



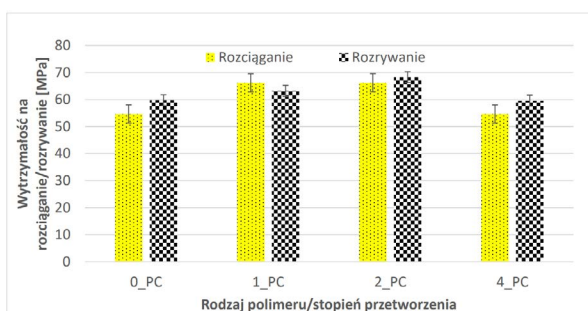
**Rysunek 2.** Od lewej: Próbkę z PC przetworzonego jednokrotnie, dwukrotnie oraz czterokrotnie

**Tabela 1.** Wykaz wytworzonych i przebadanych próbek PC

Nazwa próbki	Charakterystyka próbek PC
0_PC	Płyta PC
1_PC	PC po 1 przetworzeniu
2_PC	PC po 2 przetworzeniu
4_PC	PC po 4 przetworzeniu

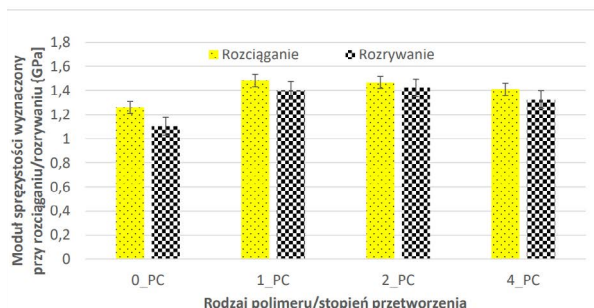
## Wyniki badań z przeprowadzonych eksperymentów

Na rysunku 3 zamieszczono porównane wyniki wytrzymałości otrzymanych z badań na rozciąganie i rozrywanie.



**Rysunek 3.** Wartości wytrzymałości na rozciąganie i rozrywanie badanego PC przetworzonego jednokrotnie, dwukrotnie oraz czterokrotnie

Na rysunku 4 zamieszczono porównane wyniki modułów sprężystości otrzymanych z badań na rozciąganie i rozrywanie.

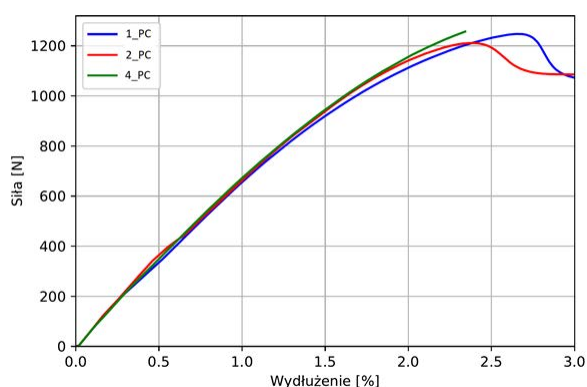


**Rysunek 4.** Wartości modułu sprężystości wyznaczonego w badaniu na rozciąganie i rozrywanie badanego PC przetworzonego jednokrotnie, dwukrotnie oraz czterokrotnie

Analiza wyników rozciągania próbek pozwala stwierdzić, jak szybko wraz z każdym przetworstwem będzie ulegać zmniejszeniu wytrzymałość na rozciąganie. Wyjściowe próbki wycięte do badań z płyty (0\_PC) posiadają niższą wytrzymałość mechaniczną zarówno na rozciąganie, jak i na rozrywanie. Jest to spowodowane tym, że proces produkcji płyt nie wiąże się z koniecznością zastosowania wysokich ciśnień, tak jak ma to miejsce w przypadku przetworzonego PC, gdzie użyto ciśnienia na tłok wtryskarki rzędu 12 000 N. Płyty są walcowane, a taki sposób przetworstwa powoduje obecność mikroporów obniżających wytrzymałość mechaniczną.

Wraz z każdym procesem przetwórczym wytrzymałość na rozciąganie spada. Po drugim procesie przetwórczym odnotowano spadek o około 4%, natomiast po czwartym – o 16%. Wynika stąd, że procesy degradacji termicznej występują i nakładają się w każdym cyklu przetworstwa. Pomiary wytrzymałości na rozrywanie pokazały, że kolejne cykle przetwórcze nie wpływają znacząco na spadek wytrzymałości na rozrywanie. Wartości te są o około 5% wyższe niż wytrzymałość na rozciąganie, w porównaniu z analogicznymi próbkami badanymi na rozciąganie.

Porównano moduły sprężystości zmierzone podczas badania wytrzymałości na rozciąganie oraz rozrywanie. Przed procesami przetwórczymi PC oznaczał się najniższymi modułami, zmierzonymi w dwóch badaniach. Po pierwszym przetwarzaniu moduł wzrósł o 16%, a z każdym kolejnym cyklem spadał w stosunku do 1\_PC: 2% dla 2\_PC i 7% dla 4\_PC, zarówno dla modułu mierzonego przy rozciąganiu oraz rozrywaniu.



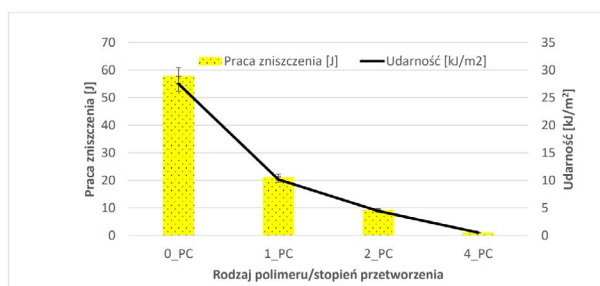
**Rysunek 5.** Zestawienie wykresów wytrzymałościowych uzyskanych z badań na rozciąganie dla próbek 1\_PC, 2\_PC, 4\_PC

Wykresy wytrzymałości próbek o różnych krotnościach przetwórstwa (rys. 5) mają bardzo podobne przebiegi. Potwierdza to mała różnica wytrzymałości maksymalnej dla próbek 1\_PC i 2\_PC. Próbką 4\_PC miała niższą wartość wytrzymałości maksymalnej, prawdopodobnie ze względu na znacznie większe zmiany w budowie materiału spowodowane termiczną degradacją.

Mechaniczne badania statyczne nie wykazały większych różnic w mierzonych właściwościach mechanicznych. Może to dawać złudzenie, że proces recyklingu PC nie odgrywa znaczącej roli w zmianie charakterystyki otrzymanego PC nawet po czterech procesach przetwórczych.

## Wyniki udarności

Na rys. 6 zamieszczono porównanie pracy zniszczenia i udarności wyznaczonych z wykorzystaniem młota Charpie'go.



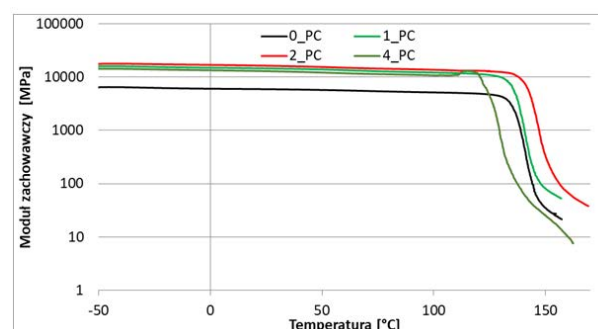
**Rysunek 6.** Wyznaczona za pomocą młota Charpie'go wartość pracy zniszczenia i udarności dla próbek PC przetworzonego jednokrotnie, dwukrotnie oraz czterokrotnie

Analiza wytrzymałości dynamicznej (udarności) próbek ujawniła znaczące różnice w ich dynamicznych właściwościach mechanicznych. Z każdym kolejnym procesem przetwórczym następuje zauważalny spadek udarności badanych recyklingowanych próbek PC. Już pierwsze przetworzenie PC prowadzi do spadku odporności na uderzenie o 60% w porównaniu do wytrzymałości PC bez przetworzenia (1\_PC), aż do spadku o 92% w przypadku próbki przetworzonej czterokrotnie w porównaniu do próbki wyjściowej. Podobną tendencję spadku energii pracy zniszczenia zaobserwowano podczas badania udarności próbek PC.

Różnice we właściwościach mechanicznych przetworzonych próbek PC są związane z rozpraszaniem energii uderzenia w objętości badanej próbki. Im wyższy jest stopień przetwórczy, tym naprężenia pojawiające się w trakcie uderzenia koncentrują się w coraz mniejszym polu, dając dowód na to, że zmiany degradacyjne związane są ze spadkiem masy cząsteczkowej łańcucha PC.

## Wyniki badań DMA

Na rysunku 7 przedstawiono zestawienie modułu stratności dla PC o różnym stopniu przetworzenia.

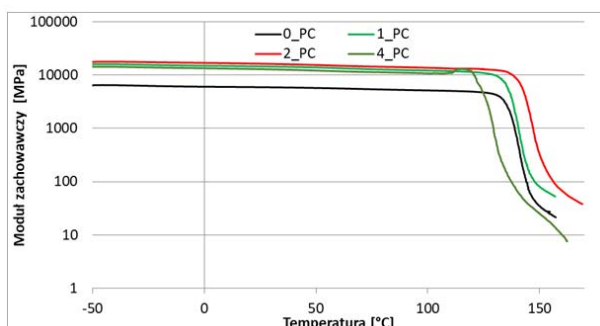


**Rysunek 7.** Wartości wyznaczonego modułu zachowawczego ( $E'$ ) dla badanych PC

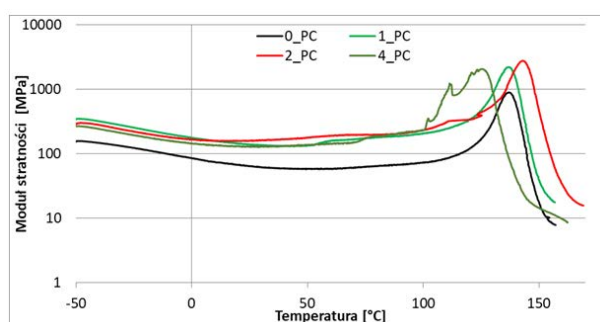
Analiza DMA jednoznacznie wykazała, że moduł zachowawczy wzrósł po pierwszym, drugim oraz czwartym procesie przetwórczym. Czwarty proces przetwórczy PC spowodował natomiast spadek temperatury, w której moduł zaczyna gwałtownie spadać. Takie efekty związane są ze skróceniem się łańcuchów PC oraz z obecnością produktów termicznego rozkładu PC.

Porównanie wartości modułu stratności w funkcji temperatury pozwala stwierdzić, że moduł ten jest nieco wyższy dla próbek 1\_PC, 2\_PC, 4\_PC w porównaniu do wyjściowego 0\_PC. Wraz ze wzrostem temperatury tempo wzrostu wartości modułu stratności rośnie szybciej dla próbek przetworzonych, dodatkowo w próbce 4\_PC można zauważyć wzrost modułu stratności w niższej temperaturze. Spadek modułu stratności w niższej temperaturze należy łączyć z rozpraszaniem naprężeń

między zdegradowanymi łańcuchami PC oraz z obecnością porów powstałych w wyniku rozkładu PC z wydzieleniem CO<sub>2</sub> w procesie wtrysku.



**Rysunek 8.** Wartości wyznaczonego modułu stratności ( $E''$ ) dla badanych PC



**Rysunek 9.** Wartości tangens  $\Delta (E''/E')$  dla badanych PC

Wykresy kąta tangens delta ( $\Delta$ ) potwierdzają, że wraz z wzrostem liczby cykli przetwórczych PC, procesy związane z obniżaniem się właściwości mechanicznych w funkcji temperatury zachodzą wyraźnie gwałtowniej. Próbki 4\_PC po 4 cyklach przetwórczych są zdegradowane w stopniu uniemożliwiającym przeciwdziałanie i rozpraszanie wymuszonego naprężenia generowanego przez trzpień pomiarowy DMA.

Badania DMA pozwoliły na wyznaczenie temperatury zeszklenia w badanych próbkach PC z bardzo dużą dokładnością. Wyznaczone temperatury zeszklenia zestawiono w tab. 2.

**Tabela 2.** Wyznaczone temperatury zeszklenia przy wykorzystaniu metody DMA

Rodzaj próbki	Temperatura przejścia szklistego [°C]
0_PC	143,08
1_PC	142,84
2_PC	137,34
4_PC	131,14

Analiza wartości temperatury zeszklenia dla wielokrotnie przetworzonych próbek PC ukazuje każdorazowy efekt proporcjonalnego (o 2–3°C) spadku tej temperatury po każdym kolejnym procesie przetworzonego PC.

## Wyniki badania TG

Badanie TG pozwoliło na określenie stabilności termicznej wielokrotnie recyklowanego tworzywa PC. W trakcie pomiarów wyznaczono m.in. temperaturę ubytku masy w celu określenia stabilności termicznej przetwarzanego PC, wyniki zestawiono w tab. 3.

**Tabela 3.** Wyznaczone temperatury dla 1%, 10% ubytku masy badanych próbek PC

Rodzaj próbki	0_PC	1_PC	2_PC	4_PC
Temperatura ubytku 1% masy [°C]	415,7	390,1	380,3	384,9
Temperatura ubytku 10% masy [°C]	481,9	446,9	437,9	434,3
Temperatura pierwszego maksimum szybkości rozkładu [°C]	516,1	492,2	461,3	453,0

Badanie TG jednoznacznie wykazało, że wraz z liczbą cykli przetwórczych spada temperatura ubytku 1% masy PC. Pomimo, że ta temperatura jest powyżej temperatury przetwórczej (265°C) to procesy wytwórcze powodują trwałe zniszczenie struktury polimeru.

## Wnioski z przeprowadzonych badań

Zanotowano i opisano efekty spadku właściwości mechanicznych wielokrotnie przetworzonego tworzywa PC. Zaobserwowano obniżenie się temperatury przejścia szklistego oraz temperatur charakterystycznych dla procesu degradacji polimeru. Zaobserwowano niewielką różnicę w wytrzymałości mechanicznej (choć nie tak znaczącą) dla próbek danej serii, charakteryzującą się wzrostem rozrzutu wartości mierzonej (większe odchylenie standardowe). Zauważono każdorazowy znaczący spadek udarności po kolejnych przetwórstwach. Wraz ze wzrostem liczby przetwórstw PC zauważono również spadek przezroczystości tworzywa. Zmiana własności została spowodowana zwiększeniem rozrzutu średniej masy cząsteczkowej łańcuchów polimeru w wyniku degradacji termiczno-chemiczno-materiałowej oraz obecności w objętości tworzywa produktów degradacji.

Przebieg krzywej wytrzymałościowej dla małych wartości obciążenia (do 2,5%) był porównywalny dla serii próbek z badanych krotności przetwarzania poliwęglanu. Znaczne różnice

pojawiały się w wartości wydłużenia przy zerwaniu. Próbki 1\_PC wykazywały się bardzo dużą plastycznością i pojawiająca się „szyjka” przy końcu badania zajmowała całą długość próbki, natomiast próbki 4\_PC pękały krucho przy zaledwie 2,5% wydłużenia. W związku z tym wytrzymałość na rozciąganie dla próbek 1\_PC i 2\_PC była prawie taka sama (różnica między średnimi wynosiła mniej niż odchylenie standardowe).

Ze statycznej próby rozciągania wyznaczono zależność liniiową modułu Younga od krotności przetwórstwa o współczynniku  $R^2 = 0,984$ . Prawdopodobnie ta zależność liniowa łączy się z efektem degradacji tworzywa w wyniku zmniejszania masy cząsteczkowej łańcucha wpływającej na obniżenie średniej energii wiązań polimeru stale o tę samą wartość.

W trakcie statycznej próby na rozciąganie prowadzonej z dużą szybkością przyrostu obciążenia, próbki wykazywały niższy moduł Younga i wyższą wytrzymałość maksymalną oraz wydłużenie przy zerwaniu (oprócz próbek 1\_PC) od próbek badanych przy niższej prędkości przyrostu obciążenia. Nie jest to zgodne z teorią odkształcenia plastycznego, gdyż materiał obciążany z większą prędkością ma mniej czasu na zrelaksowanie naprężeń, przez co powinien być sztywniejszy (większy moduł Younga) oraz wykazywać niższą odporność na pękanie (niższa wytrzymałość oraz odkształcenie przy zerwaniu).

## Wkład Autorów

Koncepcja, Michał Kisilewicz; metodologia, Piotr Szatkowski; walidacja, Marcin Tomkiewicz; analiza formalna, Piotr Szatkowski; przechowywanie danych, Piotr Szatkowski; pisanie – przygotowanie wersji wstępnej, Marcin Tomkiewicz; pisanie – redakcja i rewizja, Michał Kisilewicz; wizualizacja, Marcin Tomkiewicz; nadzór, Michał Kisilewicz; pozyskiwanie finansowania, Piotr Szatkowski.

## Przypisy

1. Pickering SJ. Recycling technologies for thermoset composite materials – current status. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006;37(8):1206–1215. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.030>.
2. Jacob A. Composites can be recycled. *Reinforced Plastics*. 2011;55(3):45–46. doi: [https://doi.org/10.1016/S0034-3617\(11\)70079-0](https://doi.org/10.1016/S0034-3617(11)70079-0).
3. Oliveux G, Dandy LO, Leeke GA. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: review of technologies, reuse and resulting properties. *Progress in Materials Science*. 2015;72:61–99. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.004>.
4. Cui J, Forsberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 2003;99(3):243–263. doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00061-X).
5. Uyar T, Tonelli AE, Hacıoğlu J. Thermal degradation of polycarbonate, poly(vinyl acetate) and their blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2006;91(12):2960–2967. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.08.028>.
6. Xiao J, Chen Y, Wang S, Lu P, Hu Y. Thermal degradation mechanism of polycarbonate/organically modified montmorillonite nanocomposites. *Polymer Composites*. 2016;37:2301–2305. doi: <https://doi.org/10.1002/pc.23408>.
7. Rydzkowski T. Teoretyczne i doświadczalne podstawy efektywnego wyłaczania ślimakowo-tarczowego w recyklingu materiałów i kompozytów polimerowych. Koszalin: Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej; 2012.
8. Booth C. The mechanical degradation of polymers. *Polymer*. 1963;4:471–478. doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(63\)90060-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(63)90060-0).
9. Elmaghor F, Zhang L, Fan R, Li H. Recycling of polycarbonate by blending with maleic anhydride grafted ABS. *Polymer*. 2004;45(19):6719–6724. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.07.022>.
10. Fraïsse F, Verney V, Commereuc S, Obadal M. Recycling of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2005;90(2):250–255. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.019>.
11. Hidaka K, Iwakawa Y, Maoka T, Tanimoto F, Oku A. Viable chemical recycling of poly(carbonate) as a phosgene equivalent illustrated by the coproduction of bisphenol A and carbohydrate carbonates. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2009;11:6–10. doi: <https://doi.org/10.1007/s10163-008-0211-7>.
12. De la Colina Martínez AL, Martínez Barrera G, Barrera Díaz CE, Ávila Córdoba LI, Ureña Núñez F, Delgado Hernández DJ. Recycled polycarbonate from electronic waste and its use in concrete: effect of irradiation. *Construction and Building Materials*. 2019;201:778–785. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.147>.
13. Rabek JF. *Podstawy fizykochemii polimerów*. Wrocław: Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej; 1977.
14. Żuchowska D. *Polimery konstrukcyjne: wprowadzenie do technologii i stosowania*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; 1995.

## Research and determination of the degradation mechanism of repeatedly processed polycarbonate

---

### Abstract

The difficulty of processing thermoplastics at the end of lifecycle or post-production waste is very important for saving environment. Every year, tons of new raw polycarbonate thermoplastic grades (PC), are introduced to the market. Unfortunately, despite the theoretical possibility of recycling and reusing thermoplastics, polycarbonate recyclates are not popular on the market and they are wasted. The paper investigates and presents the relationships and changes in the mechanical properties as a function of the multiple processing of post-production polycarbonate panel waste. The possible types of plastic degradation during processing and its influence on the decrease of mechanical parameters were investigated.

**Keywords:** polycarbonate, material recycling, physical properties of polycarbonate, degradation of polycarbonate

---