

Dorota CZARNECKA-KOMOROWSKA

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, Zakład Tworzyw Sztucznych;
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań; e-mail: Dorota.Czarnecka-Komorowska@put.poznan.pl

Wpływ recyklingu mechanicznego na odkształcalność i strukturę polioksymetylenu

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych i strukturalnych polioksymetylenu (POM) poddanego wielokrotnemu przetwarzaniu. Zbadano wpływ recyklingu na właściwości mechaniczne i strukturę materiału. Określono następujące właściwości mechaniczne: moduł sprężystości wzdłużnej, naprężenie zrywające, wydłużenie przy zerwaniu. Zmiany strukturalne POM oceniono na podstawie badań mikroskopowych i różnicowej kalymetrii skaningowej (DSC). Stwierdzono, że ze wzrostem cykli przetwarzania następuje obniżenie stopnia krystaliczności dla polimerów wtórnych (po 4-,6-krotnym przetwórstwie) na skutek procesów degradacji termo-mechanicznej.

Słowa kluczowe: polioksymetylen, recykling, odkształcalność, pękanie, stopień krystaliczności

THE INFLUENCE OF MECHANICAL RECYCLING ON THE DEFORMATION AND STRUCTURE OF POLYOXYMETHYLENE

Abstract: This work covers experimental research of polyoxymethylene (POM) after mechanical reprocessing. The influence of the recycling on mechanical properties and structure the of recycled materials was investigated. The following parameters were determined: Young's modulus at tensile, strength at break, elongation at break. Structural changes in these reprocessed materials were investigated by microscopy, differential scanning calorimetry (DSC). The results show the decrease of the degree of crystallinity with the increasing number (4-,6- of processing cycles) as the result of mechanical and thermal degradation of polyoxymethylene.

Keywords: polyoxymethylene, recycling, deformation, fracture, degree of crystallinity

1. WPROWADZENIE

Szybki rozwój światowego przemysłu, wzrost liczby ludności oraz nieracjonalna gospodarka zasobami naturalnymi to główne przyczyny zmniejszania surowców nieodnawialnych i powstawania zanieczyszczeń środowiska. Poważnym zagrożeniem dla środowiska naturalnego jest gwałtowny wzrost ilości odpadów polimerowych, powstających podczas użytkowania lub w procesach produkcyjnych. Z danych statystycznych wynika, że w branży polimerowej nastąpił wzrost (około 10%) w stosunku do roku poprzedniego, na zapotrzebowanie surowców, jak i wyrobów z tworzyw sztucznych. Z tego względu powtórne przetwórstwo, zwane recyklingiem

w krajach o dużym stopniu rozwoju przemysłowego stało się priorytetowym zadaniem badawczym zarówno z punktu widzenia ochrony środowiska, jak i ekonomiczności produkcji.

W literaturze funkcjonuje kilka terminów określających produkt uzyskany w wyniku recyklingu materiałowego, np. regranulat, recyklat, tworzywo wtórne. W każdym cyklu wtórnego wykorzystania odpadów technologicznych lub pokonsumpcyjnych występują pewne zjawiska strukturalne, które ułatwiają lub utrudniają proces recyklingu. Zmiany te, wywołane działaniem temperatury, naprężeń mechanicznych, czynników atmosferycznych i innych powodują, że charakterystyki materiałowe recyklatów są odmienne aniżeli polimerów

pierwotnych [1, 2]. Dlatego istotna jest znajomość jak, w jakim zakresie i jak dalece, z uwzględnieniem charakterystycznych cech danego polimeru, można poddać materiał obróbce mechanicznej i cieplnej. Wiadomo bowiem, że kolejne działania przetwórcze zmienić może właściwości fizyko-chemiczne polimeru [3, 4].

Z przeglądu literatury znane są możliwości poprawy właściwości mechanicznych polioksymetylenu poprzez dodawanie poli(tereftalanu etylenu) modyfikowanego glikolem – PETG, poli(tlenku etylenu) – PEO lub polilaktidu PLA [5, 6].

Odpady z poliacetalu można przetwarzać na drodze mechanicznej, gdzie produktem finalnym jest recyklat, regranulat, lub chemicznie poprzez rozpuszczanie w odpowiednich rozpuszczalnikach [7]

W celu optymalnego wykorzystania regranulatów do produkcji detali o poprawnych i powtarzalnych właściwościach prowadzi się szeroko zakrojone badania zmierzające do otrzymania surowców wtórnych o zdefiniowanych cechach użytkowo-przetwórczych. Działania te, skupiają się na określeniu wpływu recykulacji tworzyw sztucznych na strukturę i wytrzymałość otrzymanych recyklatów polimerowych. Obecnie w badaniach części maszyn rozpatruje się mechanizmy pęknięcia i wytrzymałości tworzyw sztucznych z uwzględnieniem, np. teorii dyslokacji, gdzie podkreśla się wpływ struktury oraz warunków otoczenia i starzenia chemicznego, związanego często z obciążeniami zmiennymi, itp. Kryteria niszczenia materiałów polimerowych można także opisać makroskopowo, biorąc pod uwagę defekty w postaci pęknięć lub rys, pęknięć zmęczeniowych i propagacji pęknięć podczas pełzania [8].

Polioksymetylen jest jednym z ważniejszych tworzyw konstrukcyjnych o dużych zastosowaniach inżynierskich, stąd istotnym elementem jest znajomość zachowania się tego materiału w pod wpływem obciążenia i krotności przetwarzania. Wytwarza się z niego wałki, łożyska ślizgowe, szyny ślizgowe, elementy sprężyste, koła zębate, złącza, elementy

obudowy, złączki zatraskowe. Producentami poliacetalu w Europie są firmy DuPont o zdolności 95 tys. ton/rok w Dordrechcie, Holandia, instalacja BASF o zdolności 55 tys. ton/rok w Ludwigshafen, Niemcy oraz instalacja Celanese o zdolności 140 tys. ton/rok we Frankfurcie [9].

Celem badań było określenie wpływu recyklingu na cechy mechaniczne, charakter pęknięcia i strukturę polioksymetylenu.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Badaniom poddano polioksymetylen (POM) o nazwie handlowej Tarnoform 300, prod. Zakładów Azotowych S.A. w Tarnowie Mościcach oraz jego recyklaty po 2-,4-,6-krotnym przetwórstwie. Próbkę do badań wykonano technologią wtryskiwania przy użyciu wtryskarki Engel typu ES 80/20 HLS ze ślimakiem o średnicy 22 mm i stosunku L/D = 18, w Zakładzie Tworzyw Sztucznych Politechniki Poznańskiej. Otrzymane kształtki wtryskowe każdorazowo rozdrabniano przy użyciu młynka nożowego, prod. SuctionGroup, a następnie otrzymany recyklat suszono w suszarce komorowej (T=80 °C, t= 4 h). Procedurę wytryskiwania-rozdrabniania powtórzono sześciokrotnie. Następnie z uzyskanych recyklatów wg PN-EN ISO 294-1:2002 wytworzono znormalizowane kształtki wtryskowe do badań mechanicznych. Badania wykonano przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej (Instron 4481, UK), w próbie statycznego rozciągania wg PN-EN 527-2, w temperaturze otoczenia z prędkością rozciągania 2 mm/min.

Morfologię recyklatów polioksymetylenu oceniono mikroskopowo (pow. 50×), na podstawie przełomów powstałych podczas testu rozciągania. Zmiany strukturalne tworzyw określono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), przy użyciu aparatu DSC 204 F1 *Phoenix*[®](Netzsch – GmbH, Germany). Pomiary próbek o masie od 4 do 5 mg prowadzono z atmosferze azotu (150 ml/min) w zamkniętych tyglach aluminiowych. Próbkę ogrzewano do temperatury 200°C z szybkością

20°C/min, izotermicznie wygrzewano w temperaturze 200°C, chłodzono do 20°C z szybkością 10°C/min. Procedurę powtórzono dwukrotnie w celu wyeliminowania wpływu efektów przetwórczych na wartość temperatury przemian fazowych. Do analizy użyto wyników drugiego cyklu pomiarowego. Stopień krystaliczności (W_c) wyznaczono z drugiego ogrzewania próbek i obliczono na podstawie wzoru 1:

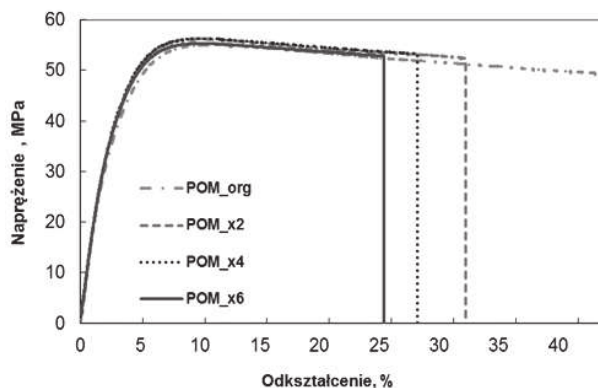
$$W_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100}} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: ΔH_f – entalpia topnienia badanej próbki [J/g], ΔH_{100} – entalpia topnienia polimeru 100% krystalicznego (dla polioksymetylenu $\Delta H_{100} = 326$ J/g) [10].

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W próbie statycznego rozciągania uzyskano krzywe wytrzymałościowe naprężenie-odkształcenie $\sigma=f(\epsilon)$ dla polioksymetylenu pierwotnego i 2-, 4-, 6-krotnie przetworzonego, które przedstawiono na rys. 1.

Na podstawie tych krzywych wyznaczono charakterystyczne wielkości: moduł sprężystości wzdłużnej (E), naprężenie zrywające (σ_B) i odpowiadające mu wydłużenie zrywające (ϵ_B). W tabeli 1 zestawiono uzyskane wyniki dla polioksymetylenu pierwotnego i poddanego recyklingowi (rPOM). Analiza krzywych wytrzymałościowych (rys. 1) wykazała, że naprężanie zrywające polioksymetylenu po 2-krotnym przetwórstwie nieznacznie wzrasta na skutek pewnego uporządkowania struktury, natomiast po



Rys. 1. Porównanie krzywych wytrzymałościowych naprężenie-odkształcenie $\sigma=f(\epsilon)$ POM pierwotnego z POM wtórnym

Fig. 1. Comparison of curves strain-stress $\sigma=f(\epsilon)$ of virgin POM with recycled POM

4- i 6-krotnym przetwórstwie obniża się (z 68 MPa do 64 MPa), co świadczy, że dopiero po czterokrotnym przetwórstwie następuje zmiana wytrzymałości polimeru.

W przypadku wydłużania zrywającego zaobserwowano ponad 35% spadek odkształcenia dla POM po 4-krotnym przetworzeniu w stosunku do POM oryginalnego (z 44 do 28%). Wartość modułu sprężystości jedynie w przypadku POM po 4-krotnym recyklingu maleje (o około 30 MPa), a w pozostałych przypadkach sztywność pozostaje niezmienna.

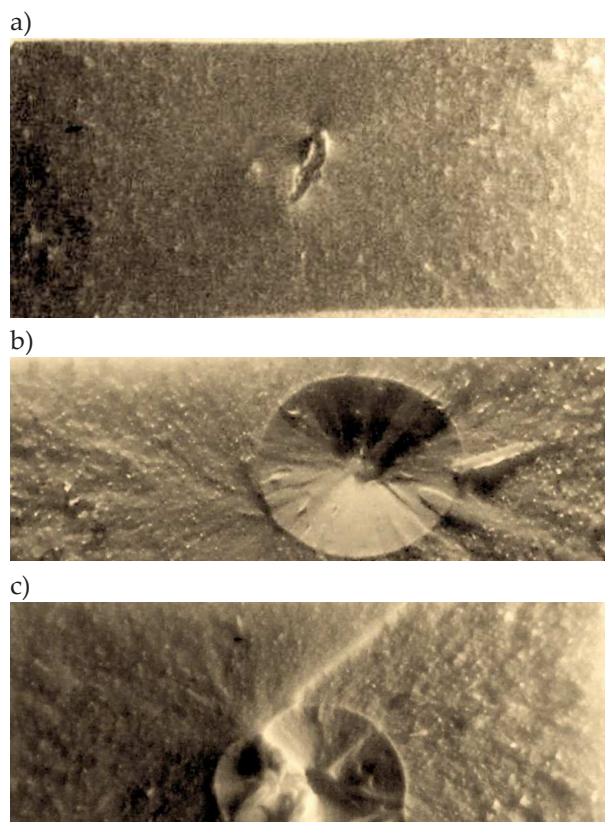
Uzyskane wyniki statycznego rozciągania wskazują, że recykling mechaniczny na drodze wielokrotnego działania sił ścinających podczas rozdrabniania i przetapiania nie powoduje zmian naprężenia w chwili zerwania, a jedynie zmniejsza zdolność materiału do od-

Tab. 1. Wyniki badań statycznego rozciągania POM pierwotnego i wtórnego rPOM

Tab. 1. Tensile properties of virgin POM and recycled rPOM

Cecha	Rodzaj materiału			
	POM org.	rPOM 2x	rPOM4x	rPOM6x
Moduł sprężystości wzdłużnej, MPa	1700±4,00	1780±32,00	1670±4	1700±9,00
Naprężenie zrywające, MPa	55,53±0,27	57,04±0,29	55,75±0,15	55,10±0,15
Wydłużenie zrywające, %	44,54±1,70	32,73±2,66	28,82±3,93	25,89±3,43

(±) odchylenie standardowe



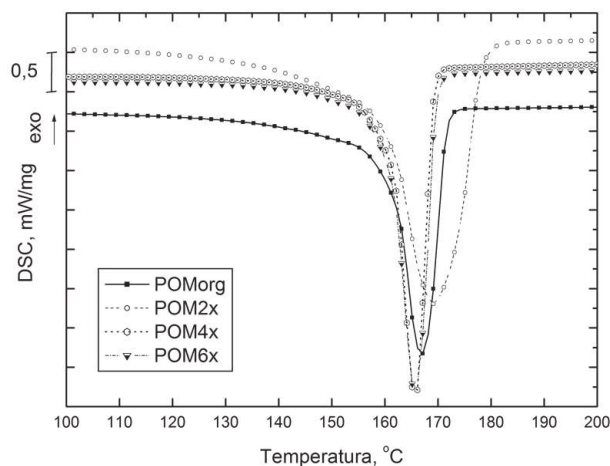
Rys. 2. Zdjęcia przełamów: POM pierwotny (a) i wtórny (b i c): po 4-, 6-krotnym recyklingu

Fig. 2. Pictures of fracture surfaces: virgin POM (a) and recycled rPOM (b, c): after 4-, 6-processing

kształceń, co skutkuje większą podatnością wtórnego POM na kruche pękanie.

Zerwanie kruche od zerwania ciągliwego można odróżnić na podstawie wyglądu powierzchni złomu, gdzie przełam kruchy charakteryzuje się dużą chropowatością powierzchni, a powierzchnia przełomu ciągliwego jest wygładzona. Prace Irwina i jego współpracowników dowiodły, że często występuje wyraźnie wyróżniający się obszar zwierciadlany, zapoczątkowujący pękanie [8].

W przypadku polioksymetyleny podczas kruchego pęknięcia zachodzi zjawisko kształtowania, tzw. wulkanu odwróconego (krateru). Krater powstaje w miejscu pewnej nieciągłości struktury materiału, np. karbu, od której następuje bardzo szybki wzrost rozprzestrzeniania się pęknięcia. Na rys. 2 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe dokumentujące charakter prze-

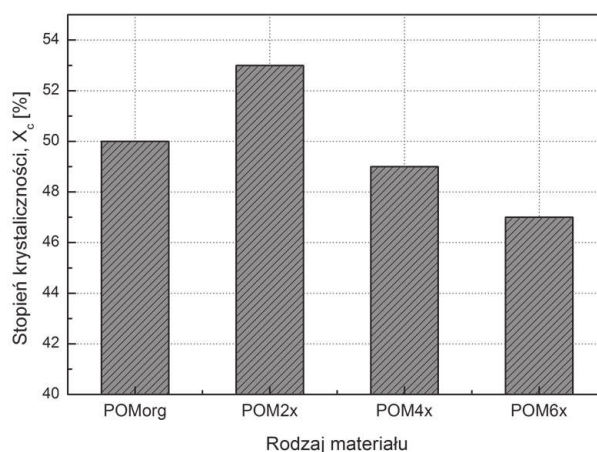


Rys. 3. Krzywe DSC pierwotnego POM i wtórnego rPOM (po 2-, 4-, 6- przetwórstwie)

Fig. 3. DSC curves of virgin POM and recycled rPOM (after 2-, 4-, 6-processing)

łomu zmieniający się wraz z krotnością przetwarzania polioksymetyleny.

Z badań DSC (rys. 3) dla rPOM_2x stwierdzono wzrost temperatury topnienia o 3°C i ciepła topnienia (z 148 do 161 J/g) oraz stopnia krystaliczności o 4%, co koreluje ze wzrostem wytrzymałości POM po 2-krotnym recyklingu. Natomiast dla recyklatów po 4 i 6-krotnym przetwórstwie zanotowano niewielki spadek



Rys. 4. Porównanie stopnia krystaliczności POM pierwotnego i wtórnego (rPOM)

Fig. 4. Comparison of the degree of crystallinity of virgin POM and recycled POM (rPOM)

temperatury topnienia (z 166,8 do 165°C) i stopnia krystaliczności.

Uzyskane wyniki DSC mogą wskazywać, że zaobserwowany wzrost stopnia krystaliczności dla POM po 2-krotnym recyklingu, wynika z warunków testu rozciągania, realizowanego z niską prędkością 2 mm/min, której towarzyszy generowanie ciepła w badanej próbce (przemiana adiabatycznie-termiczna [8]).

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania semikrystalicznego POM wskazują, że po 2-krotnym recyklingu następuje pewne uporządkowanie łańcucha makrocząsteczek, a w dalszych etapach (4-, 6-krotny recykling), rozpoczyna się proces pęknięcia łańcucha, o czym świadczy mniejsza zawartość fazy krystalicznej dla tych tworzyw wtórnych. Uzyskane rezultaty mogą sugerować, że we wtórnych materiałach (po 4-, 6-krotnym przetwórstwie) następują pewne procesy degradacji termo-mechanicznej [10, 11], które powodują zmiany wzrost sztywności, kruchości i obniżenie odkształcalności. W celu zweryfikowania uzyskanych wyników badań strukturalnych, dotyczących procesów degradacji polioksymetylenu w dalszych pracach zakłada się przeprowadzenie badań reologicznych i spektroskopowych.

Literatura:

- [1] Czarnecka D., Ciesielska D., Szostak M., Jurga J., Wpływ wielokrotnego przetwórstwa na charakter pęknięcia poli(tereftalanu etylenu) – PET, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji Poznań*, 2004, vol.24, nr 1, s. 75-83
- [2] Archodoulaki V.-M., Lüftl S., Koch T., Seidler S., Property changes in polyoxymethylene (POM) resulting from processing, ageing and recycling, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92, 12, 2181-2189
- [3] Czarnecka-Komorowska D., Janicki M., Ocena właściwości polipropylenu (PP) pochodzącego z obudów akumulatorów ołowiowych, *Przetwórstwo Tworzyw Sztucznych*, 2011, vol. 143, no. 5
- [4] Czarnecka D., Ciesielska D., Wpływ liczby obiegów na właściwości recyklatów polimerowych, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2005 Vol/str: vol. 44(36), n. 3, s. 16-18
- [5] Mathurosemontria S., Auwongsuwana P., Nagaib S., Hamadaa H., The Effect of Injection Speed on Morphology and Mechanical Properties of Polyoxymethylene/Poly(Lactic Acid) Blends, *Energy Procedia*, Vol. 56, 2014, Pages 57–64 DOI: 10.1016/j.egypro.2014.07.131
- [6] Lam K.L., Abu Bakar A., MohdIshak Z., Amorphous copolyester/polyoxymethylene blends: thermal, mechanical and morphological properties, *KgkKautschGummiKunststCommun*, 57 (2004), pp. 570–578
- [7] Patent. ang., Process for recycling polyacetals, WO 2013076291 A1, TiconaGmbH
- [8] Ogorkiewicz R.M., *Thermoplastics properties and design*, John Wiley&Sons, 1974, 68-83
- [9] Witryna internetowa: <http://www.genplast.pl/biznes-info/art>, 63, dostęp 20.10.2014
- [10] Czarnecka-Komorowska Dorota, Mencil Kinga, Modyfikacja poliamidu 6 (PA6) i polioksymetylenu (POM) PSS-[3-(2-aminoetylo)amino]propylo-heptaisobutylenem, *Przemysł Chemiczny*. Volume 93, Issue 11, Pages 392-396, Rok: 2014
- [11] Archodoulaki V.-M., Seidler S., Thermal-oxidative induced degradation behaviour of polyoxymethylene (POM) copolymer detected by TGA/MS, *Polymer Degradation and Stability*, 2006; 91(3):464-471, DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.029