

Dariusz SYKUTERA, Marek BIELIŃSKI, Piotr CZYŻEWSKI, Artur KOŚCIUSZKO

e-mail: sykutera@utp.edu.pl

Zakład Przetwórstwa i Recyklingu Tworzyw, Wydział Inżynierii Mechanicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Wtórne wykorzystywanie recyklatów kopolimerów jonomerowych E/MAA uzyskanych przez rozdrobnienie w obniżonej temperaturze

Wstęp

W 2014 r. w Europie powstało $25 \cdot 10^6$ Mg pokonsumenckich odpadów tworzyw polimerowych, z czego 8% mas. składowano, z 10,2% mas. odzyskano energię ciepłą, a 7,7% poddano procesom recyklingu mechanicznego. W ten sposób niespełna 70% mas. powstających odpadów podlega obecnie w Europie ponownemu wykorzystaniu. Pomimo bardzo znaczącego rozwoju technik odzysku energii cieplnej z powstających odpadów, zwłaszcza komunalnych, ponowne wykorzystanie potencjału materiałowego tkwiącego w odpadowych wytworach polimerowych jest postrzegane za najbardziej ekonomicznie i ekologicznie uzasadnione. Dotyczy to zwłaszcza tworzyw konstrukcyjnych o właściwościach specjalnych.

Jonomery termoplastyczne tworzą makrocząsteczkowe klastry, w których łańcuchy polimerowe działają tak, jakby były usieciowane. Posiadają unikalne właściwości [Hayashi i in., 2010; Lim, i in., 2010; Surlyn[®], 2016] i mają wysoką cenę. Ponowne zagospodarowanie recyklatów jest zatem szczególnie uzasadnione [Poulakis, 2000]. Jednak dotychczasowe próby wtórnego wykorzystania jonomerów termoplastycznych wskazują, że z uwagi na ich dużą elastyczność i udarność oraz postać geometryczną wytworów (grube nasadki, cienkościenna folia) proces rozdrabniania jest energochłonny i trudny do realizacji.

Wyniki własnych badań cięcia i rozdrabniania kopolimerów jonomerowych [Sykutera i Czyżewski, 2012; Czyżewski i Sykutera, 2012] wskazały, że uzyskanie recyklatów z odpadów jest możliwe, przy zachowaniu specjalnych warunków realizacji procesów.

Celem niniejszej pracy było wytworzenie wyprasek wtórnych metodą wtryskiwania z recyklatów Surlyn[®] i ocena ich podatności na wtórne wykorzystanie w ekonomicznie uzasadniony sposób. Określono transmisyjność i właściwości mechaniczne uzyskanych wyprasek wtórnych.

Badania doświadczalne

Materiały

Objektem badań był bezpostaciowy jonomer termoplastyczny Surlyn[®] PC 2000 firmy DuPont, będący kopolimerem etylenu z małą ilością kwasu metakrylowego (E/MAA), który zawierał w swej strukturze kationy metali.

Do badań użyto dwóch rodzajów recyklatów, powstałych w procesie rozdrabniania układów wlewowych i grubościennych nasadek kosmetycznych. Oba recyklaty zostały wytworzone w odmiennych warunkach. Pierwszy z nich był rozdrabniany w temperaturze otoczenia (oznaczenie A), a drugi przed procesem dezintegracji został schłodzony do temperatury -39°C (oznaczenie B). Dodatkowo, w badaniach wykorzystano oryginalny granulaty Surlyn[®] PC 2000 (oznaczenie C).

Metodyka

Recyklaty uzyskano przez rozdrobnienie w młynie nożowym o skośnie ustawionych krawędziach noży tnących, których właściwości opisano w pracy [Sykutera, 2013]. Przeznaczony do wtórnego przetwórstwa recyklat był zbiorem ziaren o wymiarach liniowych w zakresie od 3,5 do 7 mm. Odsiano najdrobniejsze frakcje z przedziału od 1 do 3,5 mm, w ten sposób eliminując ewentualny wpływ nierównomiernego nagrzewania się materiału wsadowego na pulsacyjny sposób wypełnienia gniazd formujących.

Próbki do badań zgodne z PN-EN ISO 527 wykonano metodą wtryskiwania z wykorzystaniem modułowej, gorącokanałowej formy wtryskowej i wtryskarki Demag ErgoTech 50-200 System o sile zamykania 500 kN. Narzędzie do formowania termostatowano za

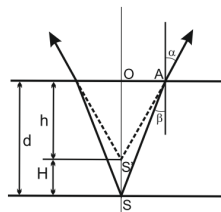
pomocą urządzeń HB Therm HB160Z1 oraz Euro Chiller GCA 06.

Oznaczenia

Statyczna próba rozciągania została przeprowadzona na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z030 z zastosowaniem prędkości trawersy $50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ wg normy PN-EN ISO 527

Udarność oznaczono za pomocą młota wahadłowego Zwick/Roell HIT 50 metodą Charpy'ego zgodnie z obowiązującymi normą PN-EN ISO 179.

Współczynnik załamania światła Surlynu[®] wyznaczono za pomocą mikroskopu optycznego MN-800 EPI/DIA firmy OPTA-Tech, wykorzystując do tego celu metodę pomiaru pozornej grubości badanej próbki (Rys. 1). Najpierw suwmiarką zmierzono rzeczywistą grubość badanego obiektu (d), a następnie przez obserwację pod obiektywem mikroskopu nacięć wykonanych na przeciwnych powierzchniach próbki mierzono jej pozorną grubość (h). Współczynnik załamania światła został określony jako stosunek rzeczywistej (d) do pozornej (h) grubości próbki.



Rys. 1. Zasada wyznaczania współczynnika załamania światła przyjęta w badaniach [Biofizyka, 2016]

Parametry procesu wtryskiwania

Parametry procesu wtryskiwania wybrano na podstawie danych producenta tworzywa, informacji pozyskanych od przetwórców tego materiału oraz na podstawie prób wstępnych. Dążono do uzyskania wyprasek wtórnych o dużej transmisyjności, porównywalnych do wytworów wytworzonych z granulatu oryginalnego. Z tego powodu w układzie uplastyczniającym zastosowano niskie wartości temperatury, uzyskując w dyszy wtryskowej 180°C , natomiast temperatura ścian gniazd formujących formy wtryskowej wynosiła zaledwie 10°C . Pozostałe wartości parametrów procesowych: czas wtrysku 0,9 s, czas docisku 11 s, czas chłodzenia 20 s, ciśnienie wtrysku 120 MPa oraz ciśnienie docisku 90 MPa. Wysokie wartości ciśnienia przyjęto na podstawie zaleceń producenta tworzywa, ze względu na uzyskanie wyprasek o najlepszym stopniu transmisyjności. Przed przetwórstwem, recyklaty suszono w suszarce Binder przez 24 godziny w temperaturze 60°C . Powodem tak długiego czasu suszenia, były pojawiające się w wypraskach, wytworzonych z recyklatów suszonych przez 8 godzin w 60°C , pęcherzy gazowych (Rys. 2).



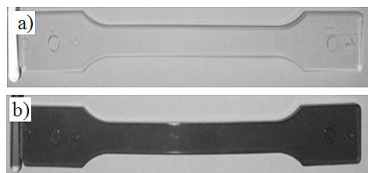
Rys. 2. Zauważalne pęcherze w objętości wyprasek wytworzonych z recyklatów częściowo wysuszonych

Takie wady znacząco osłabiają wytrzymałość mechaniczną i estetykę wytworów polimerowych i dyskwalifikują pod względem użytkowania.

Wyniki i dyskusja

Dotychczasowe doświadczenia przetwórców Surlyn[®] PC 2000 wskazują, że największą barierą w ponownym wykorzystaniu

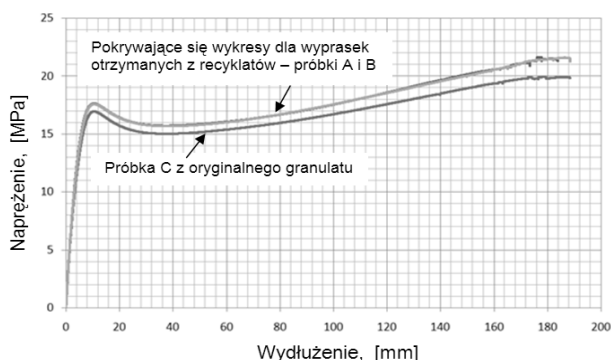
recyklatów tego tworzywa jest znacząca utrata transmisyjności wtórnych wyprasek i pojawienie się w ich objętości i na powierzchni smug zabielających. Jednak w otrzymanych próbkach wtryskowych nie stwierdzono istotnej zmiany barwy i widocznego okiem nieuzbrojonym pogorszenia zdolności do przepuszczania światła (Rys. 3).



Rys. 3. Obraz wyprasek wtryskowych o poprawnej transmisyjności otrzymanych: a) z pierwotnego granulatu, b) z recyklatu (ciemna barwa jest wynikiem stosowania barwnika w pierwotnym przetwórstwie)

Zastosowana technika rozdrabniania, a także przyjęte parametry procesu wtórnego wtryskiwania pozwoliły na uzyskanie materiału wtórnego o właściwościach mechanicznych porównywalnych z oryginalnym.

Srednia wartość wytrzymałości na rozciąganie wszystkich próbek mieści się w zakresie od 19,5 MPa dla wyprasek uzyskanych z oryginalnego granulatu (próbki C), do 20,8 MPa dla wyprasek uzyskanych z recyklatu o niskiej temperaturze rozdrabniania (próbki B). Zmiany $\sigma(\epsilon)$ zarejestrowane w trakcie realizacji prób świadczą o wysokiej elastyczności wyprasek z *Surlynu*[®] (Rys. 4).



Rys. 4. Przykładowe przebiegi zmian naprężenia w funkcji wydłużenia

Po wyraźnym zarysowaniu granicy plastyczności na poziomie wartości 16÷17 MPa, dalszemu niewielkiemu wzrostowi naprężenia towarzyszy znaczące odkształcenie. We wszystkich trzech przypadkach uzyskano porównywalną wartość wydłużenia względnego w zakresie od 202,6 % (próbka A) do 205,5 % (próbka B). Nie stwierdzono także istotnych różnic pomiędzy średnimi wartościami modułu *Younga* (w teście *t-Studenta* $t_{\alpha=0,05} = 1,81$).

Wartości współczynnika sprężystości wzdłużnej dla poszczególnych próbek wyniosły odpowiednio: próbka A - 281±4,83 MPa; próbka B - 280,97±4,99 MPa; próbka C - 265,87±7,55 MPa.

Podatność na udarowe obciążenia otrzymanych próbek wtryskowych jest na bardzo wysokim poziomie i także nie dostrzeżono różnic pomiędzy wartościami średnimi. Wartości udarności wyznaczonej metodą *Charpy'ego* wyniosły odpowiednio: dla próbki A - 111,3±8,5 kJ·m⁻²; dla próbki B - 110,5±6,5 kJ·m⁻²; próbka C - 112,4±9,5 kJ·m⁻².

Nie stwierdzono wpływu obniżenia temperatury nadawy w procesie rozdrabniania do -39 °C na właściwości mechaniczne wyprasek wtórnych otrzymanych z recyklatów. Jednocześnie można zauważyć, że całościowo przeprowadzony proces recyklingu mechanicznego odpadów technologicznych *Surlynu*[®] *PC 2000* pozwala na wtórne wykorzystanie tego materiału jako alternatywnego w stosunku do oryginalnego granulatu.

Analiza wartości współczynnika załamania światła pogłębia powyższe stwierdzenie. Wartości dla poszczególnych wyprasek wtórnych wyniosły odpowiednio: próbka A - 1,6098±0,001; próbka

B - 1,6078±0,004; próbka C - 1,5821±0,029. Wynika z tego, że sposób przygotowania nadawy nie ma wpływu na właściwości optyczne materiału wtórnego. Ponadto, współczynnik załamania światła dla próbek uzyskanych z oryginalnego granulatu jest bardzo zbliżony do poliwęglanu ($n = 1,585$), natomiast wypraski wtórne charakteryzują się wartością porównywalną do polistyrenu ($n = 1,59$). Obydwa te tworzywa termoplastyczne charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami optycznymi, co z punktu widzenia zagospodarowania odpadowego materiału jest także bardzo korzystne.

Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że w przetwórstwie *Surlynu*[®] *PC 2000* nie jest konieczne dobieranie innych warunków prowadzenia procesu w porównaniu do oryginalnego granulatu, a co ważne, wtórne przetwórstwo nie pogarsza transmisyjności wyprasek, i oznaczonych właściwości mechanicznych.

Nie stwierdzono wpływu sposobu przygotowania recyklatów z odpadów *Surlynu*[®] *PC 2000* na właściwości wytworów wtórnych. Oznacza to, że o wyborze sposobu przygotowania nadawy przeznaczonej do rozdrabniania powinny decydować takie czynniki jak: jednostkowe zużycie energii, wydajność oraz wartość maksymalnego momentu obrotowego i temperatury w komorze roboczej urządzenia rozdrabniającego. Jednocześnie można uznać, że podział materiału przez cięcie krawędziami tnącymi pochylonymi w stosunku do osi wirnika 2λ (cięcie hiperboloidalne) jest skutecznym sposobem przygotowania recyklatu do wtórnego przetwórstwa.

Proces pełnego recyklingu mechanicznego grubościennych odpadów jonomeru termoplastycznego *Surlynu*[®] *PC 2000* odbył się z pominięciem etapu wyłaczania granulującego, co z punktu widzenia efektywności energetycznej i poniesionych nakładów ekonomicznych na realizację wtórnego wykorzystania odpadów jest bardzo korzystne. Nie zaobserwowano wpływu rozrzutu wielkości ziaren recyklatów w przedziale 3,5÷7 mm na zmiany właściwości i stan powierzchni wyprasek wtórnych.

Ponowne przetwórstwo metoda wtryskiwania odpadów *Surlynu*[®] jest możliwe do osiągnięcia bez konieczności obniżania wymagań jakościowych dla wyrobów powstałych w jego wyniku. Zatem zaproponowane rozwiązania technologiczno-konstrukcyjne wpisują się w rozwój idei tzw. *up-cyclingu*, czyli nadawanie materiałom odpadowym nowych zastosowań (np. poprzez oryginalne wzornictwo) i uzyskiwanie we wtórnym przetwórstwie wytworów o właściwościach nie gorszych w stosunku do oryginalnych.

LITERATURA

- Biofizyka, (2016). Wyznaczenie współczynnika załamania światła metodą pomiaru pozornej grubości płytki (03.2016): http://www.biofizyka.us.edu.pl/dydaktyka/biofizyka/mikroskop/wyznaczenie_wsp_zalamania.pdf
- Hayashi H., Mori T., Okamoto, M., Yamasaki, S., Hayami H., (2010). Polyethylene ionomer-based nano-composite foams prepared by a batch process and MuCell[®] injection molding, *Mat. Sci. Eng. C-Mater.*, 30, 62-70. DOI:10.1016/j.msec.2009.08.009
- Lim, H.T., Liu, H., Ahn, K.H., Lee, S.J., Hong, J.S., (2010). Effect of added ionomer on morphology and properties of PP/organoclay nanocomposites. *Korean J. Chem. Eng.*, 27(2), 705-715. DOI: 10.1007/s11814-010-0104-z
- Poulakis J.G., (2000). A model process for the recycling of a Surlyn[®] ionomer, *Adv. Polym. Tech.*, 19, 203-209. DOI: 10.1002/1098-2329(200023)19:3<203::AID-ADV5>3.0.CO;2-7
- Surlyn[®] Ionomer Resin (03.2016): <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/ethylene-copolymers/brands/surlyn-ionomer-resin.html>
- Sykutera D., 2013. Badania procesów cięcia i podatności na rozdrabnianie poliolefin porowatych w aspekcie ich wtórnego przetwórstwa. *Rozp. nr 169*, Wyd. UTP Bydgoszcz
- Sykutera D., Czyżewski P. (2012). Badanie procesu rozdrabniania i cięcia odpadów wtryskowych z kopolimeru jonomerowego Surlyn[®]. *Przetw. Tworzyw*, 18(6), 662-665
- Czyżewski P., Sykutera D., (2012). Recycling abilities of thermoplastic ionomers, as exemplified by Surlyn[®]. *J. Polish Cimac*, 7(3), 301-308