

Andrzej WAŚICKI, Andrzej BUREK

e-mail: andrzej.wasicki@utp.edu.pl

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

## Wpływ recykulacji materiałowej i starzenia w warunkach laboratoryjnych na właściwości kompozytu polipropylenu z mączką drzewną

### Wstęp

We wcześniejszej pracy na ten temat [1] stwierdzono, że przyspieszone starzenie polipropylenu (PP) napełnionego mączką drzewną (50/50), w warunkach laboratoryjnych, intensyfikujących tylko działanie wody wrzącej przez podwyższenie ciśnienia, w niewielkim stopniu wpływa na jego właściwości. Ustalono także, że jednokrotna recykulacja materiałowa przez zmielenie kształtek i ponowne wtryskiwanie zacierca całkowicie skutki wcześniejszego starzenia tworzywa.

W niniejszej pracy celem jest intensyfikacja starzenia przez szybkie zamrażanie kształtek bezpośrednio po kondycjonowaniu ich we wrzącej wodzie pod podwyższonym ciśnieniem. Celem jest również sprawdzenie czy istnieje właściwość mechaniczna tak starzonego kompozytu na tyle podatna na działanie badanych czynników aby mogła być wskaźnikiem postępu degradacji (zniszczenia) materiału.

### Metodyka badań

Do badań użyto mieszanek o składzie 50 cz. wag. granulatu polipropylenu i 50 cz. wag. mączki drzewnej *Lignocel® S 150 TR*. Użyto dwu rodzajów polipropylenu: *Moplen HP548T* i *Moplen HP648T*, różniących się wskaźnikami szybkości płynięcia (odp.: 23 i 53 g/10 min).

Kompozyt A, zawierający *Moplen HP548T* otrzymano przez wymieszanie PP z mączką metodą wytłaczania (temperatura stref wytłaczarki: I – 90°C, II – 160°C, III – 180°C, głowicy – 175°C), a kompozyt B zawierający *Moplen HP648T*, na walcach [2]. Temperatura walców wynosiła około 160°C.

Przygotowane w ten sposób mieszaniny zmielono w młynku udarowym, a uzyskane przemiały wtryskiwano wtryskarką *Wh-80 Ap* do termostатовanej dwugniazdowej formy o temp. 20°C. Temperatura stref grzejnych cylindra wynosiła: I – 160°C, II – 180°C, a dyszy – 180°C. Czasy kolejnych faz wtryskiwania były następujące: czas wtrysku 3,5 s, czas docisku 3,5 s, czas chłodzenia 1 min 40 s. Formowano znormalizowane kształtki wiórkowe do badań wytrzymałościowych o poprzecznym przekroju 10 mm × 10 mm.

Starzenie wiórek miało następujący przebieg. Kształtki kondycjonowano w dwóch etapach. Pierwszym etapem było pięciogodzinne wygotowywanie we wrzącej wodzie destylowanej o temperaturze 120°C pod ciśnieniem 0,205 MPa, a drugim etapem było wymrażanie w temperaturze -25°C przez 18 godzin. Trzykrotne tego rodzaju kondycjonowanie stanowiło jeden cykl starzeniowy. Całe przyspieszone starzenie składało się z sześciu takich cykli.

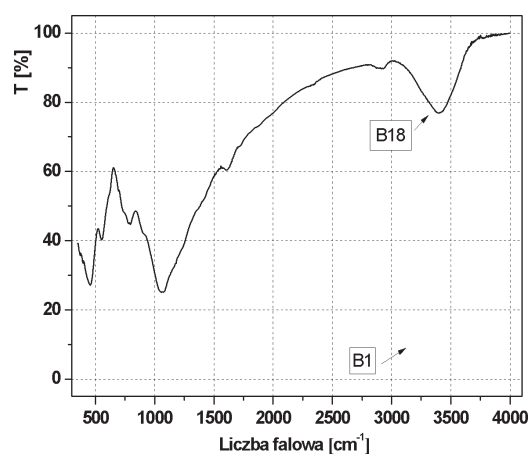
Starzone kształtki zastosowano do badań wpływu liczby cykli starzenia na zmianę: gęstości, naprężenia na granicy plastyczności, udarności *Charpy* i twardości  $\alpha$  – *Rockwella* oraz poddano recykulacji.

Suche pozostałości z otrzymanych ługów użyto do badań spektrofotometrycznych w podczerwieni (IR) aparatem VECTOR 22 firmy Bruker. Pomiar transmitancji przeprowadzono w zakresie od 4000 do 350 cm<sup>-1</sup>.

Materiał naskórkowy z kształtek starzonych i niestarzonych pobrano do badań skaningowej kalorymetrii różnicowej. Pomiar wykonano aparatem NETZSCH DSC 204 F1 *Phoenix*. Oznaczano temperaturę powstawania i topnienia krystalitów PP.

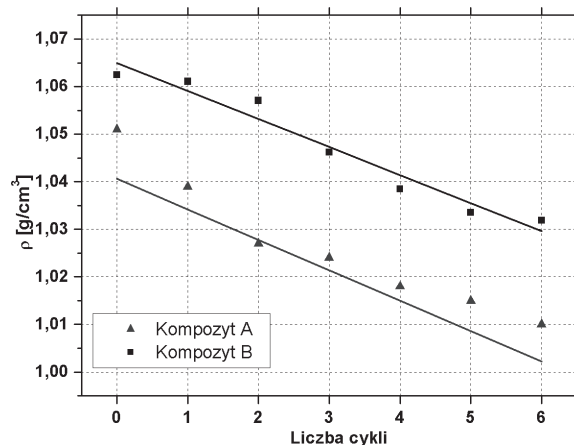
### Omówienie wyników badań

Podczas badań starzeniowych stwierdzono, że wymywanie małącząsteczkowych składników drewna lub produktów hydrolizy z mączki drzewnej ma miejsce we wszystkich cyklach starzeniowych. Potwierdzają to spektrofotogramy IR substancji wytrącających się po odparowaniu wody z otrzymanych ługów (Rys. 1)



Rys. 1. Spektrofotogramy substancji wymytych z mączki drzewnej w kompozycie B po pierwszym i osiemnastym działaniu wrzącej wody pod ciśnieniem

Przenikaniu do wody wymywanych substancji towarzyszy niewielki spadek gęstości obu kompozytów (Rys. 2), mieszczący się w przedziale od 1,08 do 1,01 g/cm<sup>3</sup>.



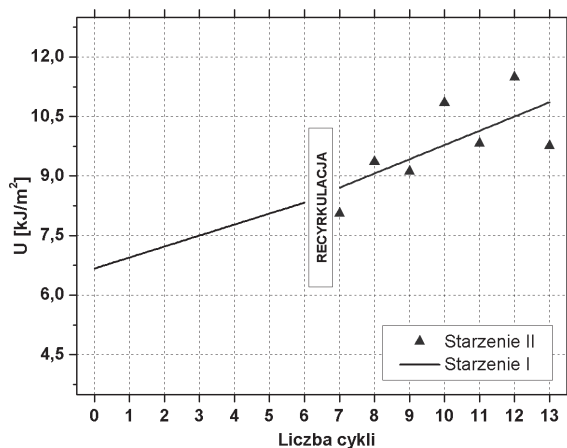
Rys. 2. Wpływ liczby cykli starzenia na gęstość kompozytów

Zamrażanie próbek po kondycjonowaniu ich we wrzącej wodzie pod podwyższonym ciśnieniem nie wywołuje zmian gęstości kompozytów.

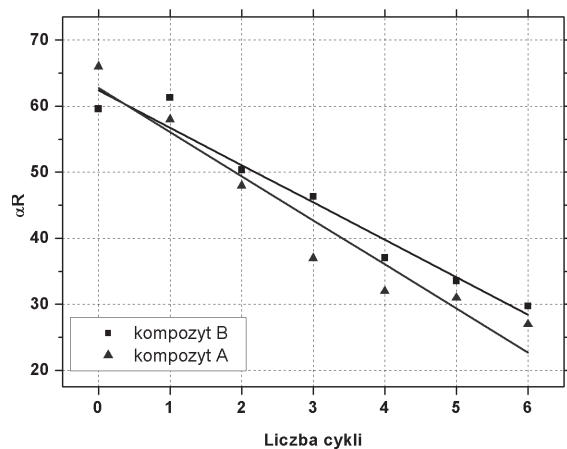
Podobny charakter zmian ze wzrostem liczby cykli starzenia jak gęstość wykazuje również naprężenie na granicy plastyczności. Wielkość naprężenia stopniowo zmniejsza się. W tym jednak przypadku widoczny jest wpływ zamrażania. Naprężenie na granicy plastyczności w końcowym cyklu starzenia zmniejsza się w porównaniu z próbką odniesienia

o ok. 24%. Jeśli w cyklach starzenia nie było zamrażania tylko wygrzewanie w temp. 120°C to napężenie to spadało tylko o ok. 13% [1].

Udarność podczas starzenia wykazuje trend wzrostowy (Rys. 3). Wiąże się to prawdopodobnie z wylugowywaniem z kompozytu substancji hydrofilowych nie wiążących się z PP. Wpływ zamrażania na zmianę udarności nie jest widoczny. Interesującym jest fakt, że udarność kompozytu recykulowanego metodą wtryskiwania po sześciu cyklach starzenia nie powraca do udarności początkowej ale zachowuje wielkość zbliżoną do osiągniętej po szóstym cyklu starzenia. Recykulacja nie jest w tym przypadku prostym zacieraniem zmian starzeniowych, a staje się pozytywnym ich utrwaleniem.

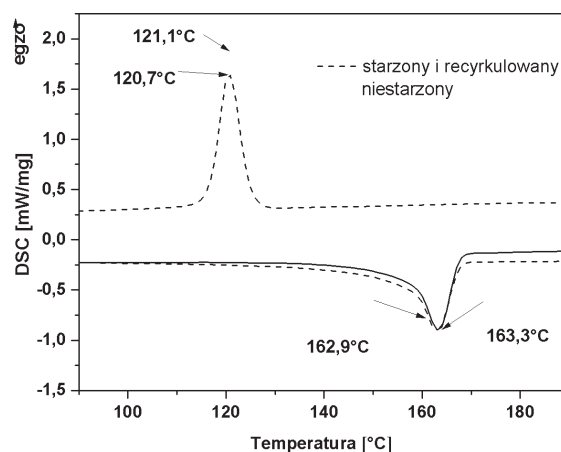


Rys. 3. Wpływ liczby cykli starzenia na udarność Charpy kompozytu A - pierwotnego (I) i recykulowanego (II)



Rys. 4. Wpływ liczby cykli starzenia na twardość  $\alpha$  - Rocwella

W miarę postępu starzenia, twardość ( $\alpha$ -R) znacznie zmniejsza swoją wielkość. W stosunku do próbki odniesienia może być mniejsza nawet o ponad 40% (Rys. 4). Spadek twardości spowodowany jest niszcze-



Rys. 5. Położenie przejść fazowych PP w kompozycie A niestarzonym oraz starzonym i recykulowanym

niem spójności kompozytu wywołanym zamrażaniem wody podczas drugiej fazy kondycjonowania. Woda, która wnika do wnętrza kompozytu za pośrednictwem mączki drzewnej, podczas zamrażania może powodować powstawanie niewielkich szczelin w polipropylenowej osnowie i osłabiać materiał.

Intensyfikacja w warunkach laboratoryjnych niektórych czynników, działających także w warunkach atmosferycznych, takich jak: dodatnia i ujemna temperatura oraz woda i para wodna nie powoduje zmian fizykochemicznych właściwości polipropylenu.

Badania skaningowej kalometrii różnicowej DSC (Rys. 5) wykazują, że w PP zawartym w starzonym i recykulowanym kompozycie temperatura przejść fazowych: kryształizacji i topnienia krystalitów w porównaniu z materiałem odniesienia praktycznie nie zmienia się.

## Wnioski

1. Najbardziej podatną na starzenie właściwością mechaniczną starzonego kompozytu w laboratoryjnych warunkach działania dodatniej i ujemnej temperatury oraz wody i pary wodnej jest twardość. Jej pomiary mogą być wskaźnikami postępu degradacji (zniszczenia) materiału.
2. Pozytywny wpływ recykulacji materiałowej na właściwości starzonych kompozytów jest możliwy m.in. dlatego, że zastosowany sposób starzenia nie wywołuje chemicznej destrukcji i degradacji PP.

## LITERATURA

- [1] A. Wąsicki, L. Pol: Inż. Ap. Chem. **47**, nr 5, 58 (2008)
- [2] J. Ryszkowska, K. Salacińska, S. Zajchowski, J. Tomaszewska, J. Mirowski, Kompozyty drewno - polimer z regranulatu polietylenu i odpadów drewna bukowego w: Recykling i odzysk materiałów polimerowych, praca zbiorowa (red. A. K. Błędzki, Z. Tartakowski), Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2008, s.239