

Katarzyna BRYLL^{a)}, Katarzyna GAWDZIŃSKA^{a)}, Marek PIJANOWSKI^{a)}, Patrycja PAWŁOWSKA^{a)}
^{a)}Instytut Podstawowych Nauk Technicznych, Akademia Morska w Szczecinie, ul. Willowa 2-4,
71-650 Szczecin
e-mail: k.bryll@am.szczecin.pl

Wytwarzanie hybrydowych kompozytów poliestrowych z udziałem recyklatów

Streszczenie: Dążenie do zmniejszenia masy jest jednym z najważniejszych czynników w procesie projektowania jednostek morskich oraz innych środków transportu. Niższa masa konstrukcyjna umożliwia zastosowanie bardziej ekonomicznego systemu napędowego, a tym samym zmniejszenie kosztów produkcji i eksploatacji, jak również wpływa korzystnie na środowisko naturalne. Jednym ze sposobów zmniejszenia masy konstrukcji jest zastosowanie materiałów kompozytowych, a wykorzystanie na ich składowe recyklatów podnosi tylko ich atrakcyjność ze względu na ekonomiczność i ekologię.

W niniejszej pracy przedstawiono najważniejsze problemy związane z wytwarzaniem kompozytów poliestrowych z udziałem recyklatów. Scharakteryzowano technologię wytwarzania tych materiałów. Celem pracy było opisanie wpływu struktury, dodatków i rodzaju fazy wzmacniającej na efekt formowania. Wytworzono kompozyt, o osnowie z żywicy poliestrowej zawierający recyklatową piankę poliuretanową oraz hybrydowy kompozyt o osnowie z żywicy poliestrowej wzmacniany recyklatową pianką poliuretanową i włóknem szklanym. Zaprezentowano również właściwości fizyko-chemiczne wytwarzanych materiału tj. gęstość, nasiąkliwość, udarność oraz wytrzymałość na rozciąganie.

Słowa kluczowe: kompozyty, recyklaty, pianka poliuretanowa, włókno szklane

MANUFACTURING OF HYBRID POLYESTER COMPOSITES WITH RECYCLED PARTICIPATION

Abstract: Attempts to reduce product weight will probably never stop as weight is one of the most important factors in the process of designing seagoing ships, road vehicles and aircraft. Lower construction weight of vehicles enables the application of a smaller propulsion system, and thereby the reduction of production and operating costs, as well as limitation of the environmental impact of these vehicles and other structures. One of the ways to reduce the weight of structures and vehicles is the application of composite materials.

This work addresses major problems associated with the production of recycled polyester composites. Besides an outline of the manufacturing process of these materials, this study discusses the test results concerning issues associated with the production of composites, i.e. influence of the structure, additives and the type of reinforcing phase on the composite forming effect. The tests aimed at experimentally made composites with polyester resin matrix containing recycled polyurethane foam and a hybrid composite with polyester resin reinforced with recycled polyurethane foam and glass fibre. Besides, physico-chemical properties of the produced material are presented, including density, absorbability, impact resistance and tensile strength.

Keywords: composites, recycles, hybrid, glass fibre, polyurethane foam

1. WPROWADZENIE

Zmniejszenia masy wyrobu jest jednym z najważniejszych czynników w procesie projektowania statków morskich, pojazdów drogowych i samolotów. Niższa masa konstrukcyjna umożli-

wia zastosowanie ekonomiczniejszego systemu napędowego, a tym samym zmniejszenie kosztów produkcji i eksploatacji, jak również korzystnie wpływa na środowisko naturalne. Jednym ze sposobów zmniejszenia masy konstrukcji jest zastosowanie materiałów kompozytowych [1].

Materiały kompozytowe są coraz częściej stosowane w przemyśle okrętowym na specjalne konstrukcje (rys. 1), w których wykorzystuje się ich zalety, takie jak: niski ciężar, mała rozszerzalność cieplna, niska przewodność cieplna czy też podwyższone właściwości mechaniczne [1-5]. Kompozyty znajdują zastosowanie w przemyśle okrętowym, między innymi w systemach elektronicznych, jako np. płyty główne, panele sterowania, w pokryciach ścian zbiorników i zasobników powietrza, kanałach systemów wentylacji i klimatyzacji, jako elementy konstrukcyjne kadłuba i nadbudówki [6-10].



Rys 1. Katamaran wykonany z materiałów kompozytowych (opracowanie własne).

Fig. 1. Catamaran made of composite materials (own archives).

W zastosowaniach technicznych obecnie dominują kompozyty o osnowach polimerowych. Pod względem udziału masowego obejmują one 90% zastosowań tych materiałów. Wśród polimerowych kompozytów konstrukcyjnych przeważają materiały o osnowach duroplastycznych. Najczęściej stosowanymi duroplastami są żywice: epoksydowe, winylestrowe lub nienasycone żywice poliestrowe. Na wzmocnienie stosuje się głównie włókna: szklane, węglowe (grafitowe) oraz aramidowe (Kevlar) [1-10].

Stosowanie kompozytów o osnowie polimerowej powoduje jednak generowanie bardzo dużej liczny odpadów. Jest to obecnie bardzo duży problem, który musi zostać rozwiązany ze względu na ochronę środowiska. Trwają więc prace nad ich utylizacją lub zagospodarowaniem. Modyfikacja osnowy kompozytu z zastosowaniem napełniaczy z recyklatów

oraz wzmocnienia w postaci włókna szklanego umożliwia uzyskania nowych kompozytów o zastosowaniu technicznym w przemyśle okrętowym, stąd też podjęto badania nad takimi kompozytami hybrydowymi, które przedstawiono poniżej.

Celem pracy było opisanie wyników badań dotyczące zagadnień związanych z wytwarzaniem kompozytów, czyli wpływ dodatków i rodzaju fazy wzmacniającej na formowanie. Wytworzono kompozyt o osnowie z żywicy poliestrowej zawierający recyklatową piankę (w udziale od 2,5 do 5 % wag.) i/lub włók-

nem szklanym. Zaprezentowano również właściwości fizyko-chemiczne wytworzonych materiałów, tj. gęstość, nasiąkliwość, udarność oraz wytrzymałość na rozciąganie.

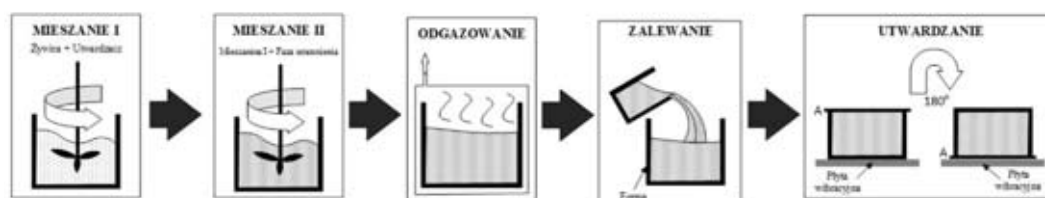
2. WYTWARZANIE RECYKLATOWYCH KOMPOZYTÓW POLIESTROWYCH

Odlewanie jest jedną z technik wytwarzania materiałów kompozytów metodą pośrednią z ciekłej osnowy [5].

W procesie wytwarzania recyklatowych hybrydowych kompozytów poliestrowych metodą odlewania stosowane są stosunkowo proste urządzenia, jednak proces kształtowania tych materiałów jest złożony pod względem fizycznym. Uzyskanie kompozytu o zoptymalizowanej ilości defektów wymaga niezbędnej znajomości właściwości materiału osnowy i wzmocnienia [1,5-10].

Technologiami odlewniczymi wytwarza się zarówno kompozyty umacniane cząstkami jak i włóknami. Największym ograniczeniem jest możliwość zastosowania ok 5-10% fazy umocnienia w zależności od rodzaju umocnienia, ze względu na zmniejszenie lejności [1,5-10].

Najczęściej stosowaną techniką kształtowania kompozytów z cząsteczkami jest metoda mieszania z równoczesnym wprowadzeniem cząstek do ciekłego materiału. Metodę grawitacyjnego odlewania do formy silikonowej zastosowano do wytworzenia materiału badawczego. Schemat procesu wytwarzania przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat procesu wytwarzania recyklatowych materiałów kompozytowych.

Fig. 2. Manufacturing of recycled hybrid polyester composites.

W trakcie procesu kształtowania należy zwrócić uwagę na:

- stosowanie jako fazy osnowy materiału polimerowego w postaci cieczy o stosunkowo niskiej lepkości umożliwiającej dokładne wypełnienie formy;
- zastosowanie odpowiedniej proporcji żywicy i utwardzacza oraz dobrą ich homogenizację (zbyt mała ilość utwardzacza prowadzi do pozostawienie warstwy nieutwardzonej na powierzchni wyrobu, natomiast zbyt duża ilość może sprzyjać skurczowi oraz pogarszać właściwości użytkowe);
- czas formowania zależy od rodzaju żywicy min. od jej czasu życia i utwardzania, długi czas utwardzania sprzyja sedymentacji materiału umocnienia;
- temperatura formowania (wyższa temperatura przyspiesza czas utwardzania i może doprowadzić do pogorszenia właściwości mechanicznych kompozytu);

- odpowiednia prędkość mieszania, zbyt duża prędkość obrotowa mieszadła powoduje wprowadzenie dużej ilości pęcherzy powietrza do mieszaniny, co może doprowadzić do powstania wady tj. porowatości gazowej;
- stosowanie jako fazy wzmocnienia materiału polimerowego w postaci pianki, o jednolitej strukturze i jednakowej wielkości frakcji;
- zachowanie równomiernego rozłożenia fazy wzmocnienia w formie, umożliwia uzyskanie kompozytu o jednorodnym rozmieszczeniu tej fazy;
- brak wilgoci w materiale fazy umocnienia. Zawartość wilgoci w materiale polimero-

wym może powodować powstawanie wad kompozytów odlewanych tj. porowatość; pęcznienie, lepkość na powierzchni gotowego wyrobu;

- odpowiednia ilość fazy umocnienia (5-10%) (zwiększenie udziału fazy umocnienia zmniejsza lejność);
- odpowietrzenie lub odstanie gotowej mieszaniny do momentu aż z mieszaniny przestaną uchodzić pęcherzyki powietrza;
- odpowiednia ilość fazy osnowy, zwiększenie ilości fazy osnowy przewidując skurcz;
- dobór sposobu oddzielania uformowanego kompozytu od pozostałej części z formy zależy głównie od grubości otrzymanego kompozytu. Niewłaściwa technika lub niewłaściwe użyte narzędzia są przyczyną uszkodzeń obrzeży przedmiotu, które stanowią miejsca koncentracji naprężeń mechanicznych i mogą prowadzić do uszkodzeń przedmiotu podczas jego użytkowania.

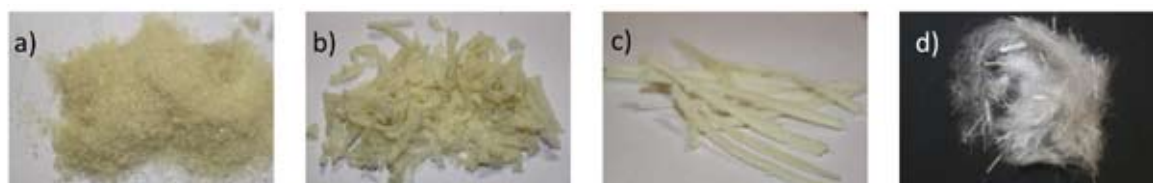
3. MATERIAŁ BADAWCZY

- Do wytworzenia kompozytów zastosowano:
- żywicę poliestrową Polimal 1094 wraz z utwardzaczem Metox 50W, w proporcjach 100:1;
 - recyklatową twardą piankę poliuretanową (PUR) - pozyskano w wyniku demontażu frakcji lekkiej z kompozytów typu sandwich pochodzących z przemysłu morskiego, w postaci proszku (rys. 3a), wiórków (rys. 3b) i pasków (rys. 3c);
 - cięte włókno szklane, długość ok. 3 cm (rys. 3d).

4. METODYKA I WYNIKI BADAŃ

W celu scharakteryzowania wytwarzanych materiałów określono ich podstawowe właściwości fizyko-chemiczne.

Gęstość wytworzonych kompozytów oznaczono metodą hydrostatyczną wg. normy PN-EN ISO 1183-1:2013-06. Badanie przeprowadzono w temperaturze 23°C. Oznaczenie absorpcji wody przeprowadzono metodą wagową. Metodę tę wybrano z racji jej szerokiego rozpowszechnienia w literaturze światowej, a także krajowej oraz uznanej jako metodę właściwą (rekomendowaną) do prowadze-



Rys. 3. Faza umocnienia badanych materiałów kompozytowych: a) PUR-proszek, b) PUR – wiórki, c) PUR – paski, d) włókno szklane

Fig. 3. Reinforced for hybrid composites: a) PUR – powder, b) PUR – chip, c) PUR – stripes, d) fiberglass

Tab. 1. Skład badanych materiałów

Tab. 1. Composition of tested materials

Lp.	Zawartość żywicy [% wag.]	Zawartość pianki poliuretanowej [% wag.]	Postać pianki poliuretanowej	Zawartość włókna szklanego [% wag.]	Oznaczenie
1	100	0	-	0	Ż1
2	95	5	proszek	0	K1
3	95	5	wiórki	0	K2
4	95	5	paski	0	K3
5	95	2,5	proszek	2,5	H1

Wytworzono kompozyt o osnowie z żywicy poliestrowej zawierający recyklatową piankę poliuretanową oraz hybrydowy kompozyt o osnowie z żywicy poliestrowej wzmacniany wtórną pianką poliuretanową i włóknem szklanym. Badano 5 typów materiałów. Skład oraz postać badanych materiałów przedstawiono w tabeli 1.

nia badań porównawczych dla różnych materiałów. Jest to metoda objęta normą PN-EN ISO 62:2008. Skurcz pierwotny określono metodą objętościową zgodnie z PN-EN ISO 3521:2002. Oznaczenie udarności metodą Charpy przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2010. Oznaczenie wykonano, dla próbek bez karbu w postaci belecz-

ki typu 2. Oznaczenie wytrzymałości na statyczne rozciąganie wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:2016. Zestawienie uśrednionych wyników dla wytwarzanych materiałów przedstawiono w tab. 2.

chy dla kompozytu hybrydowego w porównaniu do czystej żywicy, co również sprzyja założeniu o zmniejszeniu masy elementu przy zachowaniu ich optymalnych właściwości.

Tab. 2. Zestawienie właściwości badanych materiałów kompozytowych zgodnie z [14-18]

Tab. 2. Comparison of properties of exemplary composite materials according to [14-18]

Lp	Właściwość	Jednostka	Ż1	K1	K2	K3	H1
1	Gęstość	g/cm ³	1,14±0,03	1,07±0,02	1,04±0,01	1,03±0,02	1,09±0,01
2	Nasiąkliwość	%	0,742±0,009	0,814±0,007	0,791±0,010	0,763±0,005	0,831±0,012
3	Udarność	J/cm ²	1±0,03	0,72±0,02	0,69±0,02	0,73±0,03	0,97±0,01
4	Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	35±4	17±2	16±1	22±3	41±4
5	Skurcz objętościowy	%	7,3±0,2	6,8±0,2	6,3±0,1	5,9±0,1	6,7±0,2

Wprowadzenie 5% wag. wtórnego poliuretanu do żywicy poliestrowej powoduje obniżenie gęstości z 1,14 do 1,03 g/cm³. To korzystne zjawisko pozwala na zmniejszenie masy produkowanych elementów o ok. 9% i wynika z bardzo niskiego ciężaru właściwego poliuretanów. Widać też, że wprowadzenie do materiału osnowy dodatków w postaci pianki PUR oraz włókna szklanego powoduje zwiększenie nasiąkliwości, ponieważ dyfuzja wody przez granice międzyfazową jest ułatwiona w wyniku braku koherencji. Zachodzi ona wzdłuż i w poprzek granicy w wyniku jej „porowatości”. Wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz udarność, która w przypadku większości zastosowań ma kluczowe znaczenie uległy obniżeniu wraz z dodaniem recyklatu PUR. Im większa wielkość frakcji pianki poliuretanowej, tym większy spadek dochodzący nawet do 50% w przypadku wytrzymałości na rozciąganie. Jednak w przypadku kompozytu hybrydowego, zawierającego 5% fazy umocnienia składającego się z recyklatowej pianki PUR oraz włókna szklanego, dodatek ceramiki częściowo zmniejsza pogorszenie właściwości wynikające z zastosowania tylko recyklatu PUR. Porównując wytrzymałość właściwą (wytrzymałość na rozciąganie odniesioną do gęstości materiału) można zaobserwować ponad 22% wzrost tej ce-

Analiza wyników wykazała, że dodanie pianki poliuretanowej spowodował znaczny spadek skurczu nawet o 19% w przypadku pianki w postaci pasków. Powoduje to zwiększenie dokładności wymiarowej wykonanych elementów, a tym samym wpływa na poprawienie jakości wykonania i wzrost walorów użytkowych.

5. PODSUMOWANIE

Szerokie stosowanie kompozytów o osnowie polimerowej, w życiu codziennym i innych gałęziach gospodarki, spowodowało w 2015 wytworzenie 304 tys. ton odpadów z kompozytów wzmacnianych włóknami. Niesie to za sobą konieczność rozwiązywania problemów zagospodarowania odpadów poprodukcyjnych i zużytych wyrobów w sposób ekonomiczny i ekologicznie dopuszczalny [8-11]. W związku z tym, istnieje zapotrzebowanie na opracowanie nowych technologii zagospodarowania materiałów użytkowych, w wyniku których uzyskamy tani materiał, posiadający dobre właściwości użytkowe, a jego produkcja powinna być nieszkodliwa dla środowiska naturalnego. Zmieszone odpady kompozytowe, można stosować jako napełniacze lub fazę umocnienia w nowych wyrobach kompozytowych. Możliwości ich za-

stosowania zależy od ostatecznej wielkości cząstek recyklatu. Badane kompozyty z udziałem materiałów użytkowych wykazują znaczne obniżenie gęstości, co jest zjawiskiem korzystnym umożliwiającym zmniejszenie masy produkowanych elementów, kosztem pogorszenia właściwości mechanicznych. Dobrym rozwiązaniem umożliwiającym zachowanie dobrych właściwości wytrzymałościowych przy małej masie jest zastosowanie recyklatowych hybrydowych materiałów kompozytowych zawierających oprócz użytkowej pianki poliuretanowej, również włókno szklane.

Uzyskane wyniki będą podstawą w dalszych badaniach kompozytów hybrydowych, dotyczących zbadania wpływu użytkowej pianki PUR na właściwości izolacyjne i akustyczne gotowego wyrobu.

Analizując otrzymane wyniki, można stwierdzić, iż:

- jest możliwe wykonanie, o zadowalającej spójności i dobrej jakości kompozytów z komponentów recyklatowych o osnowie z żywicy poliestrowej;
- materiał odpadowy można zastosować jako napelniacz do hybrydowych materiałów kompozytowych;
- dodanie materiału odpadowego w postaci pianki znacznie zmniejsza masę produkowanych elementów;
- postać napelniacza recyklatowego wpływa znacząco na właściwości, zarówno kompozytów zawierających tylko piankę z recyklingu, jak i materiałów hybrydowych;
- najlepszymi właściwościami mechanicznymi (wytrzymałość na rozciąganie i udarność) spośród badanych kompozytów cechuje się kompozyt hybrydowy;
- dodanie napelniacza z pianki PUR znacznie zmniejsza skurcz materiału, powodując zwiększenie dokładności wymiarowej gotowych wyrobów.

BIBLIOGRAFIA

1. Ashiby M.F.: *Dobór materiałów w projektowaniu inżynierskim*, WNT, Warszawa, 1998.
2. Hodgkinson J.M.; *Mechanical testing of advanced fiber composites*, Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, 2000.
3. Koziół M.; *Wpływ osnowy polimerowej na właściwości mechaniczne laminatów wzmocnionych włóknem szklanym*; *Kompozyty* 10: 4 (2010); s. 317-321.
4. Leda H., *Szklane czy węglowe włókna w kompozycie polimerowym*. *Kompozyty*, 7, 2003, s.209-215.
5. Śleziona J., *Podstawy technologii kompozytów*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.
6. Hull D., Clune T.W., *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press 1996.
7. Piesowicz E., Irska I., Bryll K., Gawdzińska K., Bratychak M., *Poly(butylene terephthalate)/carbon nanotubes nanocomposites, Part II, Structure and properties*, *Polimery* 2016,1, 24.
8. Nowacki J., *Materiały kompozytowe*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej 1993.
9. Kapuściński J., *Kompozyty*, Politechnika Warszawska, Warszawa 1993.
10. Pijanowski M. *Wytrzymałość na zginanie epoksydowych kompozytów hybrydowych*, *Przetwórstwo Tworzyw* 2011, 17(5), 351-355.
11. Gawdzińska K., Szymański P., Bryll K., Pawłowska P., Pijanowski M.: *Wytrzymałość na zginanie epoksydowych kompozytów hybrydowych z włóknem węglowym*, *Kompozyty*, 1, 2017; str. 47-50.
12. Błędzki A, Gorący K., Urbaniak M.; *Możliwości recyklingu i utylizacji materiałów polimerowych i wyrobów kompozytowych*; *Polimery* 2012, 57, nr 9 s. 620-626.
13. *Recykling i odzysk materiałów polimerowych materiały-technologie-utylizacja*; red. Błędzki A. K., Tartakowski Z.; Wyd. Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2010.
14. PN-EN ISO 1183-1:2013-06: *Tworzywa sztuczne - Metody oznaczania gęstości tworzyw sztucznych nieporowatych*.
15. PN-EN ISO 3521:2002: *Tworzywa sztuczne. Żywice poliestrowe nienasycone i epoksydowe - Oznaczanie całkowitego skurczu objętościowego*.
16. PN - EN ISO 62:2008. *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie absorpcji wody*.
17. PN-EN ISO 527-1,2:2016 *Tworzywa sztuczne. Oznaczenie cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu*.
18. PN-EN ISO 179-1:2010. *Tworzywa sztuczne – Oznaczenie udarności metodą Charpy – Część 1: Nieinstrumentalne badanie udarności*.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 01-07-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 24-07-2017