

Danuta CHMIELEWSKA*, Mateusz BARCZEWSKI

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów

* danuta.chmielewska@put.poznan.pl

Palność i właściwości termiczne kompozytów epoksydowych napełnionych odpadowym poliestrem BMC

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań palności i właściwości termicznych kompozytów epoksydowych napełnionych odpadowym poliestrem BMC. Badania przeprowadzono dla żywicy epoksydowej Epidian 6, utwardzanej trietylenotetraaminą (Z1), z której wykonano odlewy. Wytworzono kompozyty o zawartości 30;40;50;60 % mas. BMC. Metodą poziomego palenia określono klasę palności badanych materiałów. Metodą termogravimetryczną (TGA) oznaczono termostabilność kompozytów.

FLAMMABILITY AND THERMAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES FILLED WITH WASTE POLYESTER BMC

Abstract: The results of flammability measurements and thermal properties of epoxy composites filled with waste polyester BMC have been presented in this paper. The composites were prepared from the epoxy resin Epidian 6 mixed with amine curing agent. The epoxy composites with 30;40;50;60 wt. % waste polyester BMC were produced. Flammability of the samples was studied by horizontal burning tests and thermal stability was investigated by thermogravimetric (TGA).

WSTĘP

Zastosowanie termoutwardzalnych żywic poliestrowych w postaci tłoczywa BMC (*Bulk Moulding Compound*) i tłoczywa arkuszowego SMC (*Sheet Moulding Compound*) w wielu gałęziach przemysłu prowadzi do zwiększenia liczby odpadów o utrudnionym recyklingu. Wytwarza się z nich m.in. elementy konstrukcyjne samolotów, pojazdów samochodowych i kolejowych, rurociągi oraz wyposażenie elektroniczne. Tworzywa BMC i SMC należące do grupy kompozytów zbrojonych włókami FRP (*Fibre reinforced polymer*) składają się najczęściej z żywicy poliestrowej, krótkich włókien szklanych oraz różnego typu napełniaczy m.in. węglanu wapnia, środków obniżających palność i barwników [1]. Największa ilość kompozytów FRP znajduje zastosowanie w przemyśle konstrukcyjnym (30%) i transportowym (30%) [2]. Jak podaje Marsh E. i Bos G. [3,4] 1 Mt kompozytów FRP produkowana jest każ-

dego roku co przekłada się na liczbę odpadów, która wyniosła w Europie odpowiednio 156 kt w 2000 roku i 216 kt w 2005 roku [5]. Ze względu na brak możliwości ponownego formowania termoutwardzalnych polimerów nadal poszukiwane są metody zagospodarowania tych odpadów [6]. Obecnie odpady tego typu podawane są mieleniu w celu otrzymania proszku, który stosowany jest jako napełniacz do betonu oraz kompozytów BMC i SMC. Wprowadzenie do osnowy polimerowej odpadowego materiału lub dużych ilości napełniacza nieorganicznego pozwala obniżyć koszty produktu, ale jednocześnie może przyczynić się do pogorszenia właściwości mechanicznych [7-10].

Żywice epoksydowe należą do grupy materiałów polimerowych, o dobrych właściwościach mechanicznych, termicznych i odporności na czynniki chemiczne, często stosowanych jako matryca dla kompozytów w budownictwie i przemyśle samochodowym. Jednakże ze względu na dość wysoką cenę nadal poszukuje

się napełniaczy mogących obniżyć koszt finalnego produktu, a jednocześnie poprawić niską ognioodporność żywicy. W poprzedniej pracy [11] opisano właściwości termomechaniczne kompozytów epoksydowych napełnionych BMC. Celem niniejszej pracy była ocena możliwości zastosowania odpadowej żywicy poliestrowej BMC jako napełniacza obniżającego palność żywicy epoksydowej.

METODYKA BADAŃ

2.1. Materiał

Przedmiotem badań była żywica epoksydowa produkcji Zakładów Chemicznych Organika Sarzyna: Epidian 6 (EP6) o liczbie epoksydowej 0,51-0,54 mol/100g oraz lepkości 10000-15000 [mPa·s], utwardzana trietylenotetraaminą (Z1). Jako napełniacz zastosowano odpadowy kompozyt z osnową wykonaną z termoutwardzalnej żywicy poliestrowej oznaczony jako BMC. Odpady w postaci wlewków i gotowych wyrobów stosowanych w przemyśle elektronicznym zmielono w dwóch etapach: przy użyciu młyna nożowego Shini SG-1411 i szybkoobrotowego młynka Retsch ZM 200. Wytworzony proszek poddano analizie FTIR w celu określenia składu chemicznego tłoczywa BMC (Rys. 1).

2.2. Przygotowanie próbek

Odpadowy BMC w postaci proszku wprowadzono do osnowy epoksydowej stosując mieszadło mechaniczne i następnie łączono z utwardzaczem. Ilość utwardzacza była zgodna z zaleceniami producenta i wynosiła 13 części wagowych środka utwardzającego na 100 części wagowych żywicy. Mieszaniny odgazowywano w komorze próżniowej w czasie 20 minut, a następnie wykonano odlewy w specjalnie przygotowanych formach. Próbki utwardzono w temperaturze otoczenia 24°C, w czasie 24 godzin oraz dotwardzono w czasie 3 godzin w temperaturze 100°C. Wytworzono kompozyty o zawartości 30, 40, 50, 60 % maso-

wych BMC i nazwano odpowiednio EP6_30BMC, EP6_40BMC, EP6_50BMC, EP6_60BMC, próbkę referencyjną oznaczono jako EP6.

2.3. Metodyka badań

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Pomiar FTIR proszku BMC przeprowadzono przy użyciu spektrometru Vertex 70 w zakresie od 4000 do 600 cm⁻¹, z rozdzielczością 1 cm⁻¹ w temperaturze pokojowej 23 °C. Próbki w postaci proszku mieszano z KBr, a następnie wykonano tabletki.

Ocena palności kompozytów

Badanie zagrożenia ogniowego przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 60695-11-10 metodą poziomego palenia się. Analizie poddano znormalizowane beleczki o wymiarach 10×4×125 mm. Badano trzy próbki, każda oznakowana była dwiema liniami prostopadłymi do osi wzdłużnej belki w odległości 25 mm i 100 mm od końca próbki poddanemu zapaleniu. Czas podpalania próbki wynosił 30 sekund, odcinek pomiarowy zawierał się pomiędzy linią 25 a 100. Następnie mierzono czas palenia się próbek i wyznaczano liniową szybkość palenia według wzoru:

$$V = \frac{60L}{t}$$

gdzie: V – liniowa szybkość palenia [mm/min], L – uszkodzona długość próbki [mm], t – czas [s]

Badania termogravimetryczne TGA

Metodą termogravimetryczną, przy użyciu aparatu TG 209 F1 Libra Netzsch wyznaczono stabilność termiczną kompozytów oraz napełniacza BMC. Badania prowadzono w atmosferze azotu z prędkością grzania 10°C/min, w zakresie temperatur od 25 do 900°C. Z otrzymanych termogramów wyznaczono początkową temperaturę rozkładu (T5%) temperaturę w której obserwuje się 5% ubytek masy, (T50%) temperaturę w której obserwuje się 50% ubytek masy oraz stałą pozostałość masy próbki po badaniu ΔW (tabela 2).

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

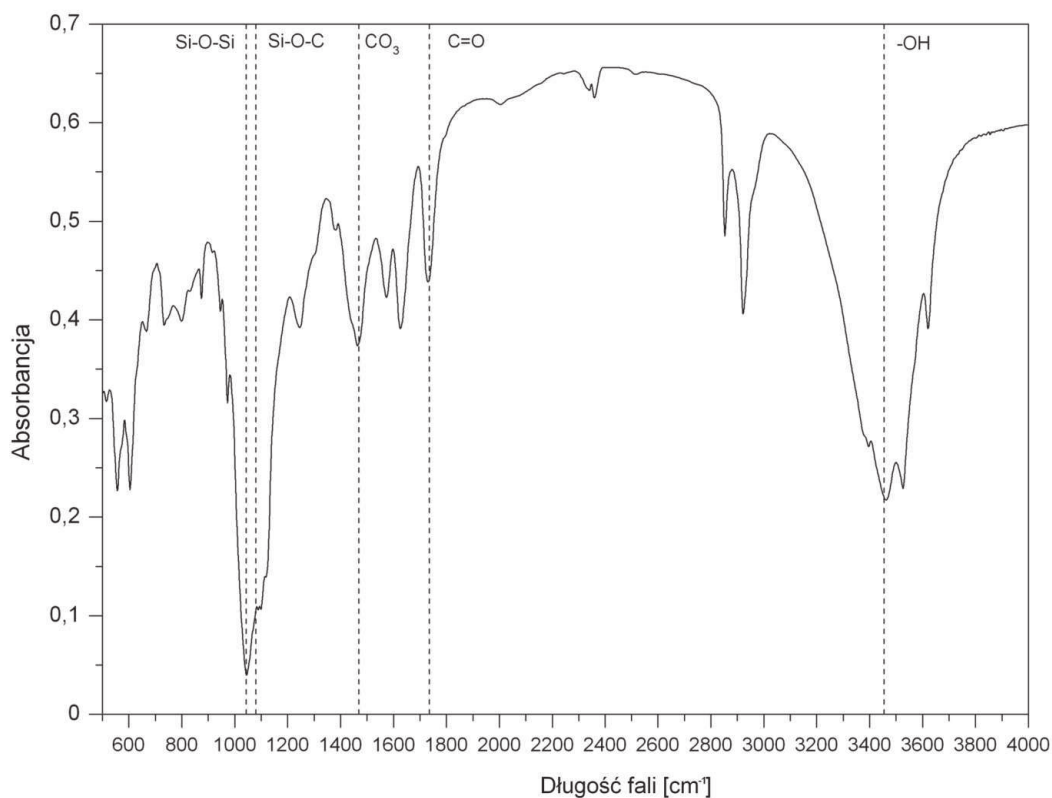
Skład chemiczny BMC

Na widmie FTIR zaznaczono charakterystyczne piki przy długości fali: 1100 cm^{-1} przypisywane wiązaniom Si-O-Si, potwierdzając obecność włókien szklanych, 1490 cm^{-1} przypisywane grupom CO_3 węgla wapnia stosowanego najczęściej jako napełniacz tłoczyw BMC, 1735-1740 cm^{-1} przypisywane wiązaniom C=O grupy estrowej, 2700-2900 cm^{-1} przypisywane alifatycznym grupom CH. Poja-

wienie się piku przy długości 3400-3600 cm^{-1} potwierdza obecność grupy OH.

Ocena palności kompozytów

Obliczone szybkości palenia kompozytów zestawiono w tabeli 1. Wprowadzenie dużych ilości BMC do osnowy epoksydowej wpłynęło na obniżenie szybkości palenia się kompozytów. Szybkość palenia V malała wraz ze wzrostem zawartości napełniacza. Dla kompozytów zawierających 50 i 60% mas. BMC zaobserwowano zahamowanie rozprzestrzeniania się płomienia. Zaletą wytworzonych kompozy-



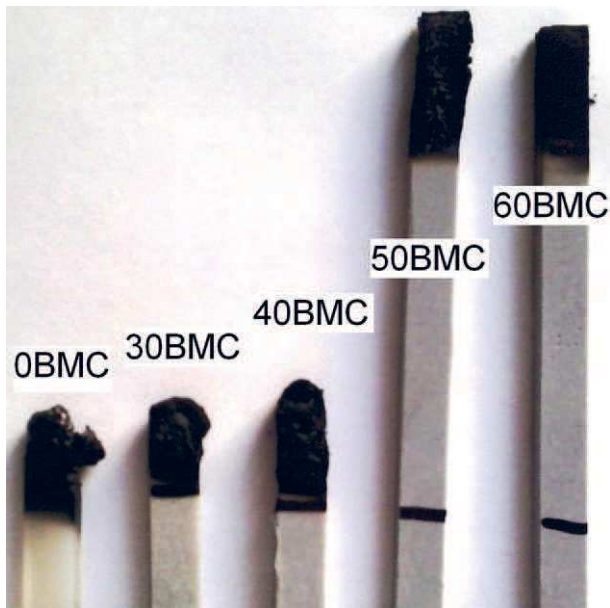
Rys. 1. Widmo FTIR proszku BMC

Fig. 1. FTIR spectrum of BMC powder

Tabela 1. Palność kompozytów epoksydowych z napełniaczem BMC

Table 1. The flammability of epoxy composites with BMC filler

Nazwa próbki	EP6	EP6_30BMC	EP6_40BMC	EP6_50BMC	EP6_60BMC
V [mm/min]	23	15	13	gaśnie po upływie 30 s	gaśnie po upływie 30 s
Klasyfikacja HB40	spełnia	spełnia	spełnia	spełnia	spełnia
Spadające krople	tak	tak	tak	nie	nie



Rys. 2. Wygląd kompozytów żywicy epoksydowej EP6 z różną zawartością [%] BMC po próbie palności
Fig. 2. Structure of epoxy composites EP6 with different concentration [%] BMC after horizontal burning test

tów była również znaczna ilość popiołu wytwarzana podczas palenia oraz brak spadających kropli uszkodzonego materiału. Wygląd wszystkich badanych próbek przedstawiono na rysunku 2.

Stabilność termiczna kompozytów

Dodatek odpadowego poliestru BMC wpłynął na obniżenie stabilności termicznej otrzymanych kompozytów żywicy epoksydowej z BMC w odniesieniu do próbki referencyjnej.

Tabela 2. Termostabilność kompozytów epoksydowych z napełniaczem BMC

Table 2. Thermal stability of epoxy composites with BMC filler.

Nazwa	T5%. [°C]	T50%. [°C]	ΔW [%] 900°C
EP6	326	373	0
EP6_30BMC	322	375	16,2
EP6_40BMC	305	383	24,8
EP6_50BMC	297	387	28,1
EP6_60BMC	285	420	38,3
BMC	243	–	55,5

Wynika to z niższej stabilności żywicy poliestrowej zawartej w BMC niż osnowy epoksydowej. Stwierdzono jednakże, że wytworzone kompozyty mogą być stosowane w temperaturach do 285°C.

WNIOSKI

Wprowadzenie do żywicy epoksydowej dużych ilości odpadowego poliestrowego BMC przyczyniło się do zmniejszania szybkości palenia wytworzonych kompozytów. Zaletą stosowania BMC jako napełniacza jest fakt, że podczas procesu spalania wytwarzają się duże ilości popiołu hamując rozprzestrzenianie się płomienia, a także ogranicza efekt niebezpiecznego spadania płonących kropli. Ponadto odpadowy poliestr BMC może znaleźć zastosowanie jako napełniacz do żywic epoksydowych umożliwiając obniżenie ceny gotowego wyrobu.

Podziękowania

Praca współfinansowana ze środków na działalność statutową z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla młodych naukowców i uczestników studiów doktoranckich 25-616/13 DS-MK 503222 02/25/616 pt. „Badanie właściwości żywic epoksydowych modyfikowanych napełniaczami nieorganicznymi”.

Literatura

- [1] Błędzki A.K., Gorący K *Recykling tworzyw termoutwardzalnych*, Polimery 1994, 39,9, 507-513
- [2] Kasper A., 2008. Tendencies in Construction with Polymeric Composites in Europe. Second Seminar of Polymeric Composites in Construction Applications, European. presentation available at. Composites Industry Association, Valencia. www.eu-cia.org visited in 28/4/2011
- [3] Marsh E., *Composites in Infrastructure e Building New Markets*. Elsevier Science Ltd., Oxford, UK 2000
- [4] Bos G., *EU Waste Legislation and the Composites Industry*. Seminar on Recycling of Composite Materials. 2002 IFP SICOMP, Molndal, Sweden

- [5] Fischenich P., 2006. Composites and Environmental Thinking. presentation available at. European Composites Industry Association/Norwegian Composite Association, Budapest. www.nordic-composite.com visited in 28/4/2011.
- [6] Correia J.R., Almeida N.M., Figueira J.R., *Recycling of FRP composites: reusing fine GFRP waste in concrete mixtures* Journal of Cleaner Production 2011, 19,1745-1753
- [7] Kouparitsas C.E., Kawtalis C.N., Varelidis P.C., Tsenoglou C.J., Papaspyrides C.D., *Recycling of the Fibrous Fraction of Reinforced Thermoset Composites*, Polymer, 23, 4, (2002)
- [8] Perrin D., Clerc L., Leroy E., Lopez-Cuesta J.M., Bergeret A. *Optimizing a recycling process of SMC composite waste*, Waste Management, 28, 541-548, (2008)
- [9] Jakubowska P., Kloziński A., *Wpływ modyfikacji napętniacza na właściwości reologiczne kompozytów poliolefin o wysokim stopniu napętniania węglanem wapnia*, Przemysł Chemiczny 2013, 92, 5 757-760.
- [10] Jakubowska P., Sterzyński T., Samujło B., *Badania reologiczne kompozytów poliolefinowych o wysokim stopniu napętniania z uwzględnieniem charakterystyk p-v-T*, Polimery, 2010, 55, 5, 379-389.
- [11] Chmielewska D., Barczewski M., Sterzyński T., *Epoxy composites highly filled with waste bulky mould compounds (bmc). thermomechanical properties*, Mechanics of Composite Materials 2014