

Dominik GRZESICZAK*, Przemysław POSTAWA
Politechnika Częstochowska, Zakład Przetwórstwa Polimerów
Al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa
* e-mail: grzesiczak@ipp.pcz.pl

Właściwości materiałów pochodzących z recyklingu pojazdów na przykładzie zbiorników paliwowych z PE-HD poddanych wielokrotnemu przetwórstwu

Streszczenie: *Rozwój przemysłu samochodowego oraz innych gałęzi przemysłu wykorzystujących tworzywa polimerowe powoduje zwiększone zainteresowanie odzyskiem tego typu tworzyw. Ponowne zastosowanie tych materiałów wymaga jednak analizy wpływu ponownego przetwórstwa na zmianę właściwości tych tworzyw względem pierwotnych materiałów. W tym celu poddano wielokrotnemu przetworzeniu materiały pozyskane ze zbiorników samochodowych a następnie wytworzono z nich próbki badawcze do badań strukturalnych i oceny właściwości mechanicznych.*

Słowa kluczowe: *recykling, przetwarzanie PE-HD, recykling samochodów, DSC, DMA*

PROPERTIES OF MATERIALS RECYCLING OF VEHICLES ON THE EXAMPLE OF FUEL TANKS WITH PE-HD AFTER MULTIPLE CYCLES OF PROCESSING.

Abstract: *The development of the automotive industry and other industries utilizing polymer materials results in an increased interest in the recover of this type of plastic. Re-use of these materials, however, requires re-analysis of the effect of processing on the change in the properties of these materials with respect to the original materials. For this purpose, the materials were subjected to multiple processing proceeds from the car and the car tanks have prepared test samples for structural studies and evaluation of mechanical properties.*

Keywords: *recycling, processing HDPE, recycling cars, DSC, DMA*

1. Wprowadzenie

Rozwój branży motoryzacyjnej przyczynia się do zwiększenia liczby pojazdów na drogach. Pomimo spadku rejestracji nowych pojazdów w 2013 roku o około 2% w porównaniu z rokiem 2012 to i tak w całej Unii Europejskiej zarejestrowano ich blisko 12 mln. Tylko w Polsce w roku 2011 zarejestrowano ich blisko 25 tys., a ogółem po polskich drogach według Centralnej Ewidencji Pojazdów porusza się przeszło 17 mln pojazdów. W oparciu o dane z poszczególnych krajów wspólnoty europejskiej szacuje się, że co roku wycofaniu podlegają pojazdy o łącznej masie 8-9 mln ton. Stanowi to około 10% odpadów niebezpiecznych [1,2-4].

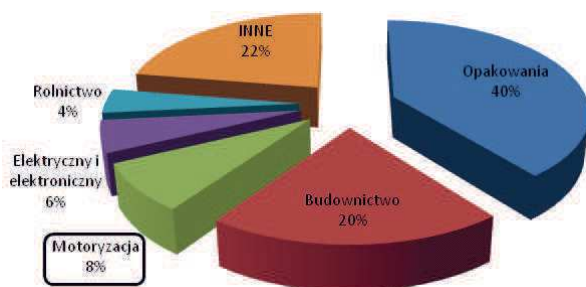
Jedną z metod utylizacji oraz ograniczenia zalegania tworzyw na wysypiskach jest recykling.

Ponowne odzyskanie tworzyw termoplastycznych a w szczególności poliolefin należy do najważniejszych technologii materiałowych, które znajdują zastosowanie w branży związanej z przetwórstwem polimerów. Idea ponownego użytkowania związana jest ściśle z wyczerpującymi się zasobami dóbr konsumpcyjnych oraz z faktem powiększających się ilości odpadów na wysypiskach, co spowodowane jest niskim poziomem degradacji tworzywa w warunkach naturalnych. Głównym założeniem jest ponowne zagospodarowanie odpadów z tworzyw powstałych na drodze

produkcji oraz po okresie użytkowania wyrobu. Wymogi stawiane producentom opakowań jednoznacznie wskazują na fakt, iż w roku 2014 60% wyprodukowanych opakowań z tworzyw sztucznych musi zostać poddanych recyklingowi [5,6].

Wyróżnia się trzy główne sposoby ponownego wykorzystania polimerów, do których należą: recykling materiałowy, surowcowy i energetyczny.

Recykling materiałowy polega na ponownym wykorzystaniu materiału pochodzenia odpadowego, bądź poeksploatacyjnego. W wyniku rozdrobnienia a następnie przetworzenia metodą fizyko-chemiczną II rodzaju tworzywo jest ponownie eksploatowane. Obecnie jest to najbardziej rozpowszechniony sposób ponownego wykorzystania tworzyw.



Rys. 1. Zestawienie zapotrzebowania na tworzywa z różnych dziedzin życia [10].

Fig. 1. The list of demand for plastics in various fields of life [10].

W recyklingu chemicznym za cel stawia się rozkład tworzyw polimerowych do postaci monomeru, bądź surowca koniecznego do wytworzenia innych związków pochodzenia chemicznego. W przypadku zastosowania tej metody uzyskuje się surowce, które były niezbędne do otrzymania wyrobu. Za największy pozytywny aspekt tej metody uznaje się fakt, że otrzymane produkty charakteryzują się bardzo dobrą jakością a także fakt przetworzenia tworzyw nieselekcyjowanych przy jednoczesnym pominięciu procesu segregacyjnego. Wadą jest stosowanie skomplikowanych ukła-

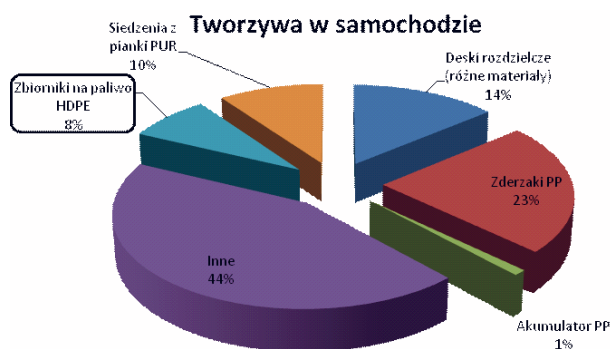
dów instalacyjnych oraz utrzymywania i kontrolowania wysokich wartości temperatury i ciśnienia.

Recykling energetyczny skupia się na uzyskiwaniu energii cieplnej powstającej w wyniku spalania tworzyw polimerowych. Wymaga to stworzenia instalacji zapewniającej optymalną temperaturę spalania oraz dopływ powietrza zapobiegając w ten sposób powstawania i wydzielania się szkodliwych związków toksycznych [7-10,11].

Branża samochodowa skupia około 8% zapotrzebowania rynkowego na tworzywa. Zajmuje ona 3 miejsce zaraz za przemysłem opakowaniowym (34,9%) i budowlanym (20,3%), będącymi głównymi odbiorcami tworzy polimerowych [1].

Głównym założeniem Dyrektyw Unii Europejskiej w zakresie odzysku i ponownego wykorzystania zasobów jest podwyższenie poziomu ilościowego przetwarzania tworzyw, jak i ograniczenie jego zalegania na wysypiskach. W myśl dyrektywy 2000/53/EC producenci samochodów są zobowiązani do konstruowania pojazdów z materiałów, z których jest możliwy odzysk na poziomie 95% [7].

Główne materiały stosowane do produkcji samochodów osobowych to: metale, szkło, tworzywa polimerowe oraz płynne substancje eksploatacyjne (paliwa, smary, i inne) [13]. W grupie tworzyw polimerowych wchodzących



Rys. 2. Zestawienie tworzyw stosowanych w produkcji samochodów [7].

Fig. 2. The list of polymeric materials comprising the in the car [7].

w skład pojazdów najczęściej wykorzystywane są poliolefiny (polietylen i polipropylen), poliuretany, poliamidy, poliwęglany, polistyreny, polifitereftalany etylenu i ABS oraz inne [14].

2. Materiał, metodyka badań i przygotowanie próbek

Celem przeprowadzonych badań była analiza zmian właściwości mechanicznych i termicznych wielokrotnie przetwarzanego polietylenu dużej gęstości. Próbką odniesienia był wycinek pobrany ze zbiornika wykonanego z PE-HD pozyskanego z rozbiórki samochodów przez jedną z firm recyklingowych. Materiał bazowy do dalszych badań pozyskano przez rozdrobnienie zbiornika i wtrysnięcie z otrzymanego przemiału kolejnych próbek wykorzystywanych do oceny zmiany właściwości materiału na drodze wielokrotnego przetworstwa. Z tworzywa w postaci granulatu uzyskano próbki o kształcie wioselka przy użyciu wtryskarki Zhafir VE 1500 o sile zamykania formy 1500 kN. Po odłożeniu części próbek do badań, resztę wyprasek umieszczono w młynku wolnoobrotowym typu Shini SG 24 series w celu rozdrobnienia tworzywa i ponownego wtrysnięcia do gniazda formującego. Cykl powtórzono kilkakrotnie. Po uzyskaniu kilku serii próbek o profilu wioselka oraz przemiału kolejnego rzędu – ponownie zmielonego i przetworzonego – przeprowadzono badania oceny właściwości metodą DMTA oraz badania strukturalne metodą DSC (różnicowej kalorymetrii skaningowej).

Próbkom nadano następujące oznaczenia kodowe:

- R0 – próbka odniesienia pobrana ze zbiornika,
- R-1 do R-4 – próbki uzyskane poprzez kolejne zabiegi przetworstwa (recyklingu).

Warunki wytwarzania próbek badawczych:

- Ciśnienie wtrysku: 120 MPa,
- Prędkość wtrysku: 50 mm/s,
- Ciśnienie docisku: 60 MPa,
- Czas wtrysku: 1,4 s,

- Czas docisku: 15 s,
- Czas chłodzenia: 15 s,
- Temperatura formy: 50°C

Ze względu na zmianę płynności tworzywa na skutek wielokrotnego przetworstwa konieczne było zwiększenie temperatury w ostatnich trzech strefach dla prób R-3 i R-4. Wartości temperatury w poszczególnych strefach grzewczych układu uplastyczniającego przedstawiono w tabeli 1.

Tabela. 1. Wartości temperatury na poszczególnych strefach grzewczych.

Table. 1. The temperatures at different heating zones.

Numer kolejnego przemiału	Numer strefy grzewczej			
	1	2	3	4
R-1, R-2	200	210	215	220
R-3, R-4	200	215	230	250



Rys. 3. Widok zbiornika z zaznaczonym miejscem i kierunkiem pobierania próbki.

Fig. 3. View of the reservoir from the marked place and the direction of download the sample.

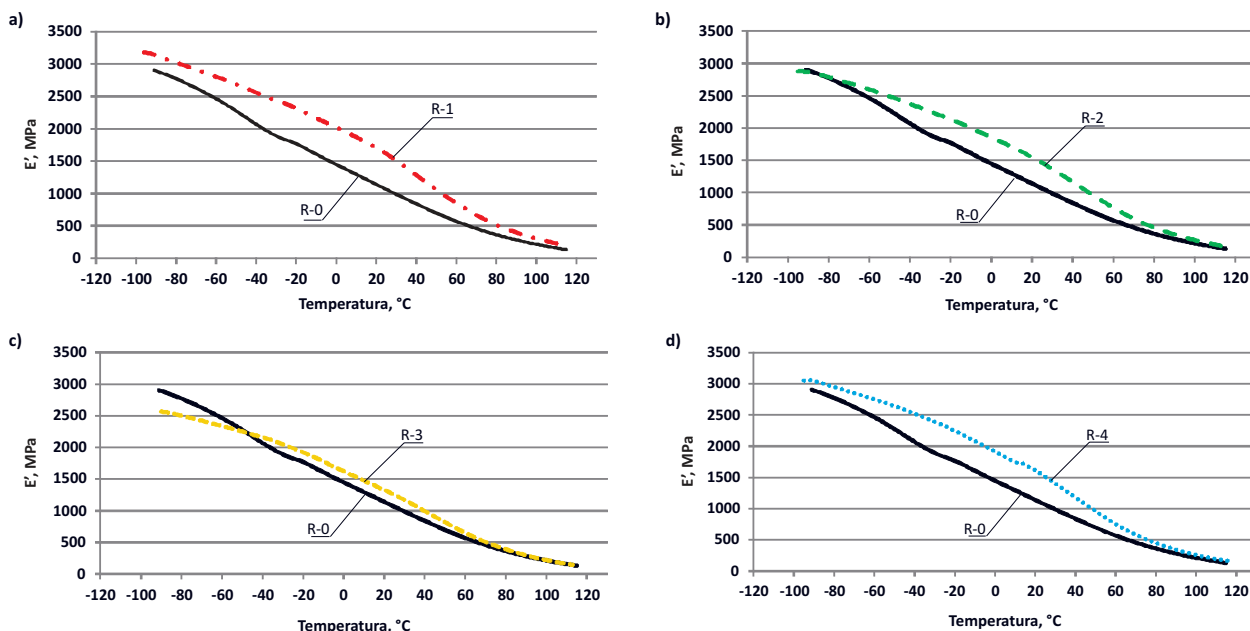
Termiczną analizę dynamicznych właściwości mechanicznych otrzymanych próbek przeprowadzono z użyciem urządzenia DMA 242 firmy Netzsch. Do badań zastosowano uchwyt do trójpunktowego zginania próbek o profilu belki o wymiarach $50 \times 10 \times 4$. Zakres temperatury w jakiej badano próbkę to $-100 \div 120^\circ\text{C}$. Ogrzewanie realizowano z prędkością $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Próbkę poddano zginaniu z częstotliwością 1 Hz przy stałej amplitudzie wynoszącej 120 mikrometrów. Jako wynik przedstawiono przebiegi zmiany modułu zachowawczego E' i tangensa kąta stratności $\tan \delta$ w funkcji zmiany temperatury dla każdej z próbek.

Badania różnicowej kalorymetrii skaningowej przeprowadzono z wykorzystaniem różnicowego kalorymetru skaningowego DSC Phox 200PC firmy Netzsch w zakresie temperatury $50 \div 200^\circ\text{C}$, stosując prędkość nagrzewania $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Wyniki badań DSC przedstawiono w postaci termogramów oraz w postaci tabelarycznej podając wartości stopnia krystaliczności, entalpii topnienia i maksimum krzywej topnienia.

3. Wyniki badań i ich omówienie

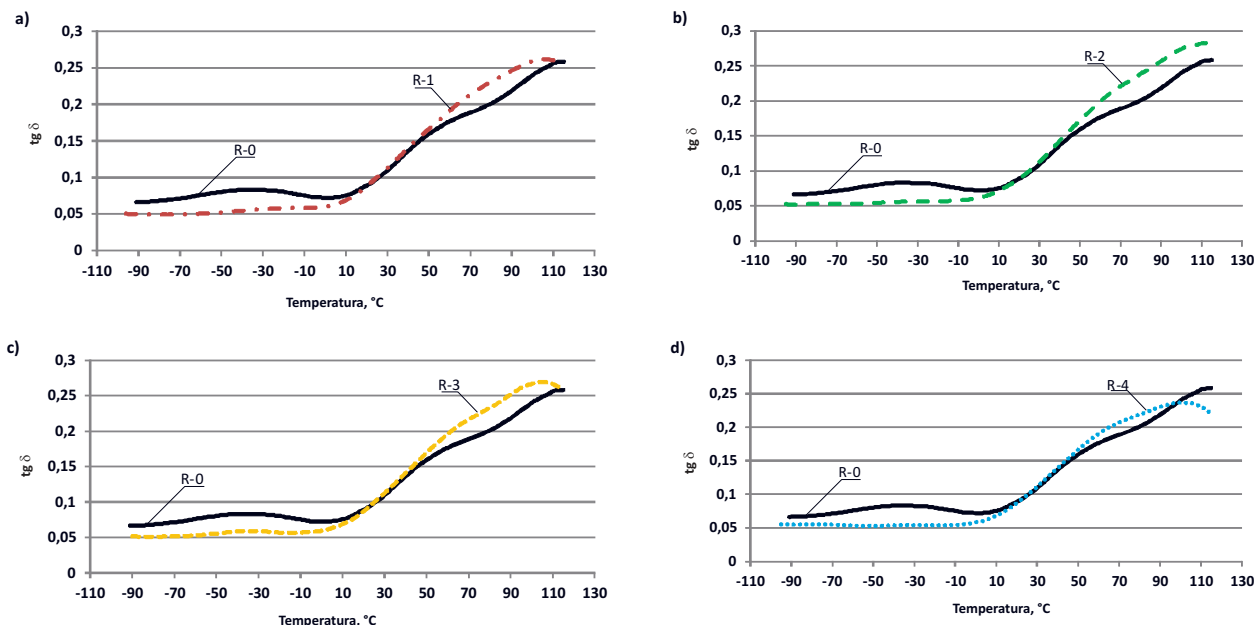
Na rys. 4 przedstawiono charakterystyki wielokrotnie przetworzonych próbek z polietylenu dużej gęstości – PEHD. Zmiany modułu zachowawczego E' przedstawiono w funkcji temperatury w odniesieniu do próbki pobranej ze zbiornika samochodowego o orientacji strukturalnej zgodnej z orientacją struktury zbiornika powstałej w wyniku rozdmuchiwania tworzywa w formie. Częstotliwość z jaką przeprowadzono badanie to 1 Hz. Próbkę oznaczoną jako R-1 otrzymano w wyniku pierwszego przetworzenia tworzywa otrzymanego z przemiału zbiornika samochodowego.

Na podstawie wykresu zamieszczonego na rysunku 4a w temperaturze -90°C stwierdzono nieznaczny wzrost wartości modułu zachowawczego z 2892 MPa tworzywa oznaczonego jako R-0 do wartości 3134 MPa dla R-1. Największą różnicę odnotowano w temperaturze 0°C , wynoszącą około 576 MPa, podczas, gdy wartość dla próbki R-0 określono na poziomie 1447,9 MPa. Wraz ze wzrostem temperatury



Rys. 4. Wykres zmian modułu zachowawczego E' w funkcji temperatury próbek: a) R-1, b) R-2, c) R-3, d) R-4 względem próbki referencyjnej R-0.

Fig. 4. The graph of changes of storage modulus E' as a function of temperature of samples: a) R-1, b) R-2, c) R-3, d) R-4 vs reference sample R-0.



Rys. 5. Wykres zmian tangensa kąta stratności w funkcji temperatury próbek: a) R-1, b) R-2, c) R-3, d) R-4 względem próbki referencyjnej R-0.

Fig. 5. The graph of changes mechanical loss factor as a function of temperature of samples: a) R-1, b) R-2, c) R-3, d) R-4 vs reference sample R-0.

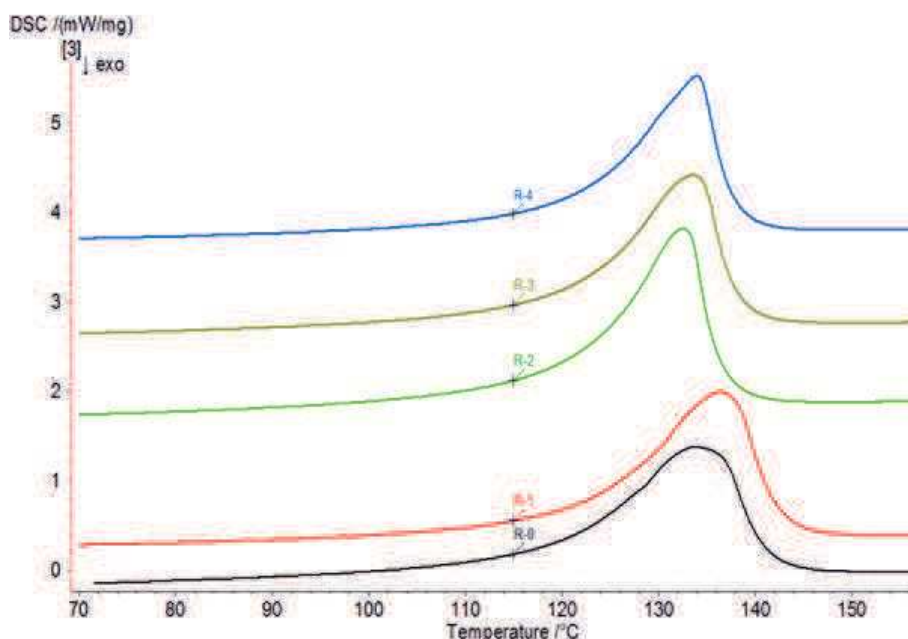
stwierdzono zmniejszenie różnicy między wartościami podanych funkcji, której wartość w temperaturze -90°C nie przekroczyła wartości 20 MPa.

Na rysunku 4b przedstawiono krzywą modułu zachowawczego próbki oznaczonej jako R-2. W temperaturze -90°C stwierdzono minimalną różnicę wartości wynoszącą 22 MPa. W temperaturze 0°C odnotowano największy wzrost modułu zachowawczego z wartości 1448 MPa do 1857 MPa. Dla temperatury 100°C spostrzeżono zmniejszenie różnicy wartości do około 50 MPa.

Dla próbki R-3 (rys. 4c) zmniejszeniu uległa wartość modułu zachowawczego w temperaturze -90°C względem próby odniesienia R-0 z 2892 MPa do 2570 MPa. Ta samą wartość modułu E' dla obu próbek otrzymano w temperaturze -47°C a jego wartość wyniosła 2215,5 MPa. W temperaturze 0°C różnica nie przekroczyła 180 MPa, natomiast powyżej temperatury 80°C wartości modułu praktycznie nie różniły się między sobą.

Zmiana modułu zachowawczego E' dla próbki R-4 (rys. 4d) wykazuje, podobnie jak dla próbek R-1 i R-2 znaczny wzrost wartości w poszczególnych zakresach temperatury. Różnice modułu E' wynoszą odpowiednio 153 MPa dla wartości temperatury -90°C , 454 MPa w temperaturze 0°C co stanowi największą rozbieżność między rozpatrywanymi próbkami. W temperaturze 100°C różnica 50 MPa a dla temperatury 115°C zmalała do 32,5 MPa.

Analizując zmiany wartości współczynnika stratności mechanicznej $\text{tg } \delta$ dla próbek oznaczonych odpowiednio R-1, R-2, R-3 i R-4 można stwierdzić, że ich przebiegi są bardzo zbliżone do siebie. Oznacza to, że w tym przypadku wielokrotne przetwórstwo nie spowodowało znaczącej zmiany tego parametru. Wszystkie analizowane próbki przedstawiają podobną relację z próbką wzorcową R-0. W zakresie temperatury od -90°C do około 0°C próbka R-0 ma większą wartość $\text{tg } \delta$. Natomiast powyżej temperatury 20°C $\text{tg } \delta$ dla wszystkich próbek R-1 do R-4 wykazuje wartości większe od



Rys. 6. Termogramy DSC polietylenów R-0, R-1, R-2, R-3, R-4.

Fig. 6. Thermograms of DSC polyethylene R-0, R-1, R-2, R-3, R-4.

próbki referencyjnej R-0, osiągając w temperaturze 100°C wartość ponad 0,25.

Na rysunku 6 przedstawiono termogramy DSC poszczególnych próbek po procesie recyklingu w odniesieniu do materiału pobranego ze zbiornika paliwowego (R-0). Poszczególne wielkości wyznaczone na podstawie uzyskanych termogramów zestawiono w tabeli 2.

Analiza termogramów DSC poszczególnych próbek wykazuje stopniowe zmniejszanie wartości stopnia krystaliczności wraz z kolejnymi próbami przetwórstwa. Tę samą zależność stwierdzono dla zmiany entalpii topnienia, która dla próbki R-0 wynosi 134,5 J/g. Dla

kolejnych próbek odczytano spadki wartości entalpii kolejno dla próbek: R-1 o 4,2 J/g, R-2 o 3,5 J/g, R-3 o 2,2 J/g, R-4 o 5,1 J/g.

Na rysunku 7 przedstawiono graficznie zmiany wartości stopnia krystaliczności dla poszczególnych próbek.

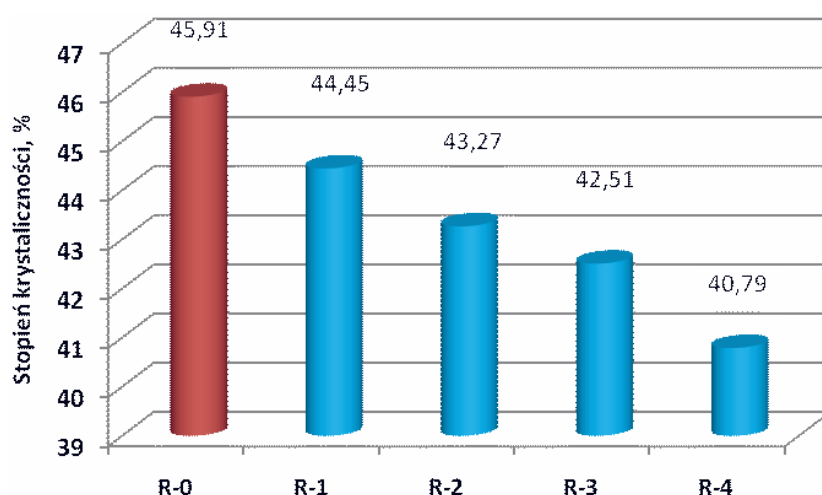
4. Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań próbek otrzymanych na drodze wielokrotnego przetwórstwa tworzywa pozyskanego z recyklingu zbiorników samochodowych można stwierdzić, że kolejne zabiegi przetwórstwa przyczyniają

Tabela 2. Wyniki badań metodą DSC.

Table 2. Results of DSC analysis.

Nr próbki	Stopień krystaliczności, %	Ciepło topnienia, J/g	Zakres temperatury topnienia, °C	Maksymalna temperatura topnienia, °C
R-0	45,91	134,5	121,4 – 141,0	133,8
R-1	44,45	130,3	124,5 – 142,2	136,3
R-2	43,27	126,8	123,0 – 136,3	132,5
R-3	42,51	124,6	122,5 – 138,0	133,3
R-4	40,79	119,5	122,4 – 137,6	133,9



Rys. 7. Wartości stopnia krystaliczności poszczególnych próbek R-0 do R-4.

Fig. 7. The values of the degree of crystallinity of the following samples R-0 to R-4.

niły się do zwiększenia wartości modułu zachowawczego E' poszczególnych próbek za wyjątkiem próbki oznaczonej R-3, gdzie odnotowano wartości niższe w temperaturze -90°C o około 320 MPa.

W przypadku kąta stratności mechanicznej nie zaobserwowano istotnych mian po kolejnych etapach recyklingu. Odnotowano jedynie różnice pomiędzy próbką wzorcową a pozostałymi próbkami. Może to być spowodowane różną orientacją w badanych próbkach.

Na podstawie badań DSC stwierdzono, że kolejne etapy recyklingu nie wpłynęły znacząco na zmianę ekstremum temperatury topnienia badanych próbek, która wahała się w granicach $132,5\text{--}136,3^{\circ}\text{C}$. Natomiast znaczące okazały się zmiany stopnia krystaliczności i skorelowanej z nim entalpii topnienia. Dla próbki R-0 wartości te są największe, natomiast dla kolejnych etapów przetwórstwa (recyklingu) procentowy udział fazy krystalicznej zmniejszył się z 45,91 dla próbki referencyjnej R-0 do 40,79 dla próbki R-4.

Na skutek wielokrotnego przetwórstwa zmianie uległ również zakres temperatury topnienia poszczególnych próbek. Jest to spowodowane skracaniem się łańcuchów makrocząstek tworzywa związanym z procesem przetwórstwa i termiczną degradacją tworzywa.

Mniejsze jest również ciepło topnienia poszczególnych próbek.

Przeprowadzone badania pozwoliły na ocenę zmiany właściwości tworzywa pochodzącego z recyklingu zbiorników samochodów osobowych. Badana takie pozwalają na ocenę stopnia przydatności tego typu materiałów w dalszym przetwórstwie i możliwości ich ponownego zastosowania.

W najbliższym czasie przedstawione badania zostaną rozszerzone o pomiary rozkładu masy cząsteczkowej oraz badania właściwości mechanicznych w próbie statycznego rozciągania. Pozwolą one w jednoznaczny sposób określić zmianę właściwości strukturalnych na skutek wielokrotnego przetwórstwa.

Literatura

1. Alwaeli M., Recykling wycofanych pojazdów samochodowych z eksploatacji,
2. www.dw.de/w-europie-znow-sprzedaje-sie-wiecej-samochodow/a-17440517
3. http://branza.zmpd.pl/aktualnosci_pliki/f-BRANZA-1595-3284-499.RAPORT_ZMPD_1.03.2013.pdf
4. www.przegląd-tygodnik.pl/pl/artykul/znikajace-auta
5. Czarna-Komorowska D., Nadolny K.: „Ocena właściwości mechanicznych i reologicznych recy-

- klatów polietylenowych uzyskanych w procesie pulwersacji”. *Przetwórstwo Tworzyw* 2012, Nr 6(150), 564-567
6. Kellar K., Mencil K.: „Badanie wybranych właściwości odpadowej folii polietylenowej”. *Przetwórstwo Tworzyw* 2012, Nr 6(150), 587-589
 7. Kozłowski M., Delczyk K.: „Recykling tworzyw sztucznych w przemyśle samochodowym”, *Recykling* 2005, 10, 57.
 8. Bociąga E., Magaczewski P.: „Badanie zmian wybranych właściwości tworzywa ABS po wielokrotnym przetwórstwie”. Praca zbiorowa pt. *Materiały polimerowe i ich przetwórstwo*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, str. 381-387.
 9. Zieliński T., Ulejczyk B.: „Recykling przemysłowych odpadów tworzyw sztucznych”. *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 200, Nr 3, 46-50.
 10. Kijeński J., Polaczek J.: „Recykling tworzyw sztucznych według koncepcji zielonej chemii”. *Polimery* 2004, Nr 10, 667-744.
 11. http://wyprawy.cycling-recycling.eu/index_recycling.php?dzial=2&kat=8&art=5
 12. www.plasticseurope.pl/centrum-informacji/aktualnoci/aktualnoci-2013.aspx
 13. www.autokasacja.com.pl/recycling.html
 14. Wasilewski R., Sobolewski A.: „Problem zagospodarowania odpadów ze strzępienia samochodów wycofanych z eksploatacji”. *Przetwórstwo Tworzyw* 2012, Nr 6(150), 680-682.