

**POLSKA AKADEMIA NAUK
KOMITET BUDOWY MASZYN
SEKCJA PODSTAW TECHNOLOGII
AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
W BYDGOSZCZY
WYDZIAŁ MECHANICZNY**



*tworzywa kompozytowe, procesy jednostkowe,
właściwości użytkowe*

Joachim ZIMNIAK*

PROCESY JEDNOSTKOWE A KONSTYTUOWANIE WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

W pracy przedstawiono koncepcję badań w obszarze procesów jednostkowych, które są istotnie związane z konstytuowaniem właściwości użytkowych kompozytów polimerowych z zasobów materiałów wtórnych. Kształtowanie właściwości użytkowych kompozytów wynika z określenia i doboru właściwych warunków przebiegu procesów jednostkowych i metod przetwórczych.

1. WPROWADZENIE

Wytwarzanie wyrobów z tworzyw polimerowych wiąże się głównie z doбором odpowiednich materiałów (coraz częściej kompozytowych) i właściwych metod przetwórstwa [1,17,27]. W zastosowaniach technicznych od wytworów wykonanych z tych tworzyw oczekuje się odpowiednich właściwości mechanicznych, cieplnych, elektrycznych, chemicznych akustycznych i innych [22, 24,27]. Niektóre właściwości tworzyw wzajemnie się wykluczają, co powoduje, że w praktyce dobór oraz ustalenie warunków przetwórstwa polimerów i ich składników dodatkowych, tj. napełniaczy, stabilizatorów, zmiękczaczy, barwników i innych jest trudne i wymaga szczegółowych badań [1,17,20]. Wprowadzenie do wspomnianych procesów przetwórczych tworzyw kompozytowych (układów wieloskładnikowych) zjawiska te jeszcze bardziej komplikuje [12,20]. Zasadniczym zagadnieniem z punktu widzenia naukowego oraz użytkowego jest poszukiwanie warunków realizacji procesów jednostkowych (np. właściwych parametrów rozdrabniania mieszania i innych) związanych z konstytuowaniem oczekiwanych właściwości użytkowych kompozytów. Ważnym problemem jest

* Katedra Techniki Tworzyw, Wydział Mechaniczny, Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy

także określenie warunków przetwarzalności tych kompozytów (zwłaszcza prawalności, wtryskiwalności i innych) w aspekcie ich zastosowań w praktyce.

2. ŹRÓDŁO I CHARAKTERYSTYKA POWSTAWANIA TWORZYW WTÓRNYCH

W niniejszej pracy za tworzywo kompozytowe, polimerowe, wg Sikory [18] oraz Jurkowskiego i Jurkowskiej [9], uznano te materiały, które powstają przez odpowiednie łączenie (podczas procesu mieszania składników ziarnistych) co najmniej dwóch składników. W prezentowanej pracy badania dotyczą kompozytów uzyskanych z zasobów materiałów wtórnych, z których jednym jest regranulat [18], otrzymany z wtórnego tworzywa termoplastycznego – najczęściej z PE lub PP, a drugim – proszek gumowy (PG), uzyskany z wtórnych materiałów gumowych [8,13,18,20].

Produkowane masowo wytwory cienkościenne z tworzyw termoplastycznych (w tym głównie folie opakowaniowe i pojemniki) oraz wytwory techniczne po utracie właściwości użytkowych muszą być zgodnie z dyrektywami UE poddane recyklingowi [1,3,5]. Na przykład folie, ze względu na zajmowanie przez nie znacznych powierzchni w czasie ich składowania oraz ze względu na odporność na czynniki biologicznego rozkładu, są aktualnie i będą z pewnością w przyszłości uciążliwe dla środowiska naturalnego człowieka. Problem właściwego zagospodarowania folii, wytworów cienkościennych i wytworów technicznych poużytkowych jest ciągle aktualny i otwarty do rozwiązania [2,3]. Wymienione materiały są zasadniczym źródłem zasobów tworzyw termoplastycznych – wtórnych, które mogą być poddawane recyklingowi materiałowemu lub energetycznemu. Brandrup i wsp. [4,5] proponują efektywniej stosować recykling materiałowy niż energetyczny. Także Menges i wsp. w swoich pracach [11,12] podkreślają, iż recykling materiałowy tworzyw termoplastycznych jest zagadnieniem ciągle otwartym do rozwiązania, mając na uwadze zwłaszcza aspekty ekologiczne i ekonomiczne.

Drugim, nie mniej ważnym zasobem materiałów wtórnych otaczającym środowisko naturalne człowieka są odpady gumowe (ok. 1-2% masowych ogólnej ilości odpadów) [7,8,20]. Głównym źródłem zwiększającej się ilości odpadów gumowych jest dynamicznie rozwijający się przemysł samochodowy. Szacuje się, że w krajach UE udział zużytych opon samochodowych w strukturze odpadów gumowych wynosi ok. 60-70% [7,8]. Tylko w samych Niemczech problem zagospodarowania odpadów gumowych dotyczy masy ok. 1 mln ton na rok, przy czym 600 tys. ton obejmuje tylko zużyte opony, z czego w Europie około 5-15% odpadów gumowych poddaje się bieżnikowaniu, a 6-14% procesowi rozdrabniania [6,8,24]. Podobne trudności w rozwiązaniu tego problemu mają inne kraje Europy, które wstąpiły do Unii Europejskiej, w tym także Polska. Ocenia się, że w ciągu roku w Polsce trafia na składowiska ok. 70 tys. ton zużytych opon i 30 tys. ton innych odpadów gumowych. Aktualnie zagospodarowuje się w Polsce od 15 do 20% odpadów gumowych [12,13,20]. Pozostała

część jest spalana lub zwałowana [8]. Wymienione źródła pozyskiwania materiałów z zasobów wtórnych umożliwiają ich wykorzystanie do tworzenia jakościowo nowych materiałów konstrukcyjnych, tj. tworzyw kompozytowych.

Analizując literaturę można zauważyć, iż istnieje wiele sposobów sporządzania tworzyw kompozytowych. Na uwagę zasługuje mechanochemiczna metoda sporządzania tworzyw kompozytowych, opracowana przez TU Chemnitz, w wyniku której otrzymuje się termoplastyczne materiały elastomerowe, tzw. „Elastomeric Alloys” [12,13]. Charakteryzują się one stosunkowo wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi, cieplnymi, elektrycznymi, akustycznymi i innymi. Jak wynika z doniesień literaturowych, koszty ekonomiczne tego sposobu sporządzania tworzyw kompozytowych są relatywnie wysokie w stosunku do uzyskanych rezultatów końcowych [3,8,9,12,13].

W niniejszej pracy główna uwaga została skupiona na tworzywach kompozytowych, sporządzonych drogą mieszania fizycznego dwóch składników ziarnistych: regranulatu PP i proszku gumowego PG, według wariantu opisanego w pracy autora [24]. Dokonana analiza literatury fachowej dotycząca właściwości tworzyw kompozytowych oraz zastosowane procesy składowe do realizacji tej koncepcji, jak również rezultaty badań autora wskazują na możliwość uzyskania wytworów o zadowalających właściwościach użytkowych, które mogą mieć szerokie zastosowanie dla różnych, uzasadnionych w praktyce zastosowań. Połączenie materiału o cechach tworzywa konstrukcyjnego ze składnikiem o niskim module sprężystości stwarza nowe właściwości użytkowe dla przewidywanych wytworów [12,13,23].

3. CEL PRACY

Technologia sporządzania tworzyw kompozytowych pomimo wielu prowadzonych prac badawczych nie jest jeszcze do tej pory wystarczająco poznana. Dotyczy to zwłaszcza zasadniczych procesów towarzyszących, tzw. procesów jednostkowych, które występują podczas przygotowania składników tworzyw kompozytowych.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie koncepcji pozwalającej na określenie warunków sporządzania tworzyw kompozytowych w procesie technologicznym, dla otrzymania wytworów z tych tworzyw o żądanych właściwościach. Na podstawie badań rozpoznawczych autora oraz analizy literatury przyjęto tezę, iż istnieje pewien korzystny zbiór procesów jednostkowych, konstituujących właściwości tworzyw kompozytowych, oraz że są szczególne sposoby ich realizacji (np. charakterystyczne warunki rozdrabniania, mieszania, prasowania itp.), których właściwy dobór decyduje o jakości wytworów otrzymanych z tych tworzyw.

Na podstawie analizy literatury, badań oraz wieloletniej współpracy z TU Chemnitz i TU Berlin jako procesy jednostkowe (też wiodące) uznano:

a) procesy rozdrabniania materiałów wejściowych, obejmujące m.in.:

– rodzaj realizowanego cięcia obrotowego,

- wielkość szczeliny między krawędziami tnącymi,
 - geometrię noży stałych i obrotowych,
 - energochłonność rozdrabniania,
- b) procesy mieszania składników wejściowych (ziarnistych) obejmujące:
- rozmiary, kształt cząstek mieszanych składników,
 - moc i czas mieszania,
 - geometrię głównych elementów mieszarki,
 - energochłonność mieszania,
 - ocena stopnia zmieszania.
- c) procesy przetwórcze stosowane do tworzyw kompozytowych:
- wtryskiwanie ślimakowe,
 - prasowanie ciśnieniowe.

W tabeli 1, w kolumnie I, ujęto w sposób syntetyczny procesy jednostkowe, które w istotny sposób mogą oddziaływać na właściwości użytkowe tworzyw kompozytowych.

Tabela 1. Zestawienie procesów jednostkowych konstytuujących właściwości tworzyw kompozytowych [20]

Table 1. The summary of unit processes constituting the properties of composite materials [20]

Nazwa procesu jednostkowego		Miara określająca efektywność procesu jednostkowego	Czynniki konstrukcyjno-technologiczne istotne dla procesu jednostkowego
I		II	III
A. Proces rozdrabniania	OBI	Moment obrotowy M_o , siła cięcia F_c	$M_o, F_c = f(a_1, a_2, \dots, a_n)$
B. Proces mieszania	OBII	Moc N , czas t_m , stopień M_m zmieszania	$N, t_m, M_m = f(b_1, b_2, \dots, b_n)$
C. Proces przetwórczy (wtryskiwanie, prasowanie ciśnieniowe i inne)	OBIII	Temperatura T_p , ciśnienie p_p , czas t_p prasowania, wtryskiwania i inne	$T_p, p_p, t_p = f(c_1, c_2, \dots, c_n)$
D. Weryfikacja zadań badawczych	OBIV	Właściwości wytrzymałościowe, np. na rozciąganie R_m , stopień zmieszania M_m	$R_m, M_m = f(V_1, \varphi_1, V_n, \varphi_n)$
N. Inne	OBN	$\Psi, \Phi = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$

Za punkt wyjścia dla poznania badanego procesu jednostkowego uznano sporządzenie tzw. obszaru odkrycia [24]. Tworzą je zapisy funkcji obiektu badań: OBI, OBII, OBIII, OBIV. Związki funkcyjne zostały odniesione do wyszczególnionych w kolumnie III określonych wielkości fizycznych, będących miarą efektywności procesu opisanego przez funkcję obiektu badań [28].

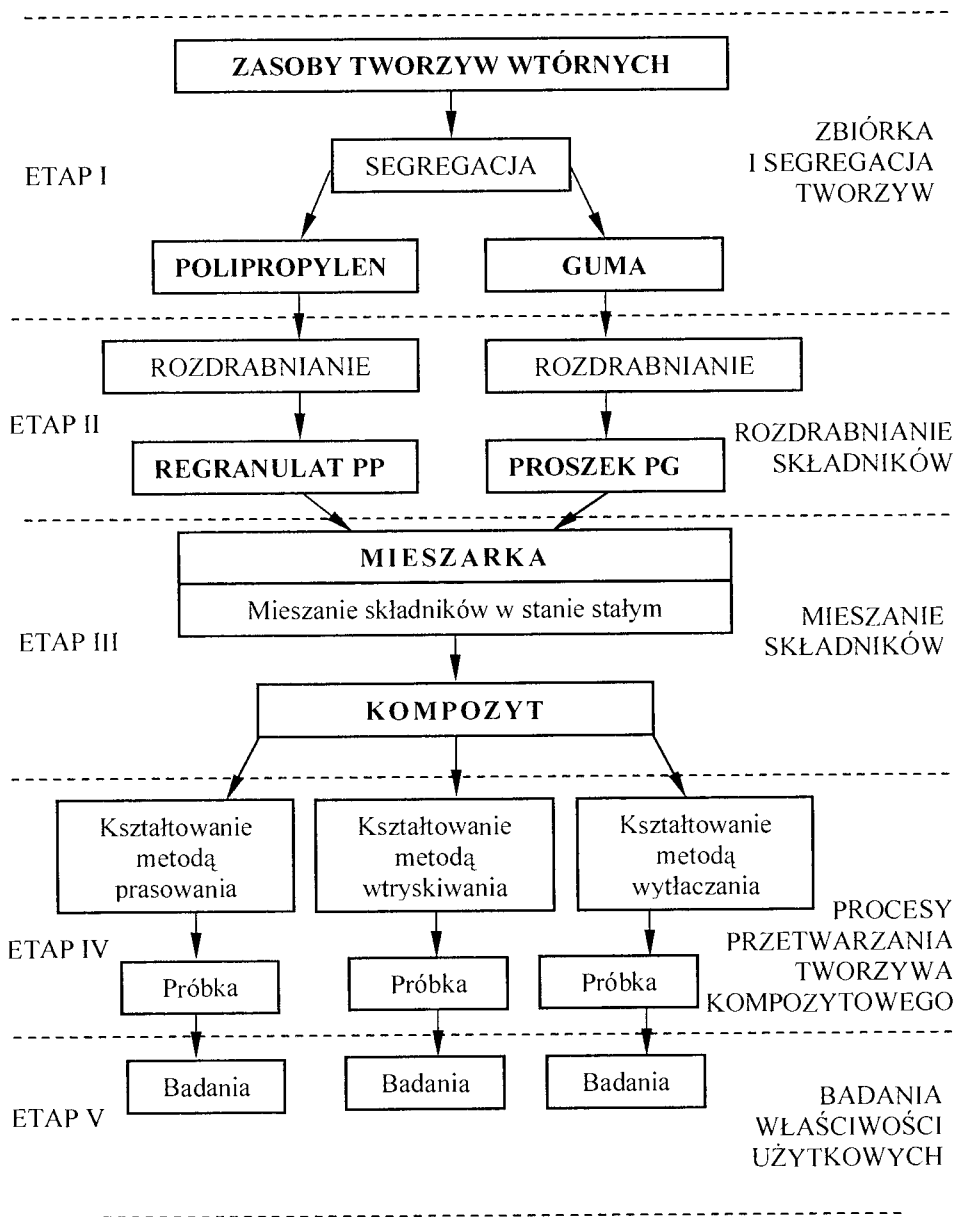
Z tabeli wynika, że warunkiem racjonalnego opracowania poszukiwanego rozwiązania jest bliższe poznanie wymienionych procesów jednostkowych, które jakościowo określałyby wpływ wybranych czynników konstrukcyjno-technologicznych (oznaczonych w kolumnie III), obejmujących np. rodzaj, wymiary materiału rozdrabnianego i mieszanego, podatność na prasowanie i wtryskiwanie, opisanych przez funkcje obiektu badań, na wielkości fizyczne określające efektywność odpowiedniego procesu składowego (oznaczonego w tabeli 1 w kolumnie II jako miara). Ze względu na złożony wpływ wielu czynników fizykochemicznych w czasie sporządzania tworzyw kompozytowych oraz specyfikę procesów przetwórczych, trudno te zagadnienia ująć w jednolity model matematyczny. Dlatego badania postanowiono prowadzić przy użyciu metod fenomenologicznych. Końcowe rezultaty tych badań powinny prowadzić do ustalenia najkorzystniejszych rozwiązań technologiczno-konstrukcyjnych dla docelowych rozwiązań procesowych.

4. WYBRANE REZULTATY BADAŃ

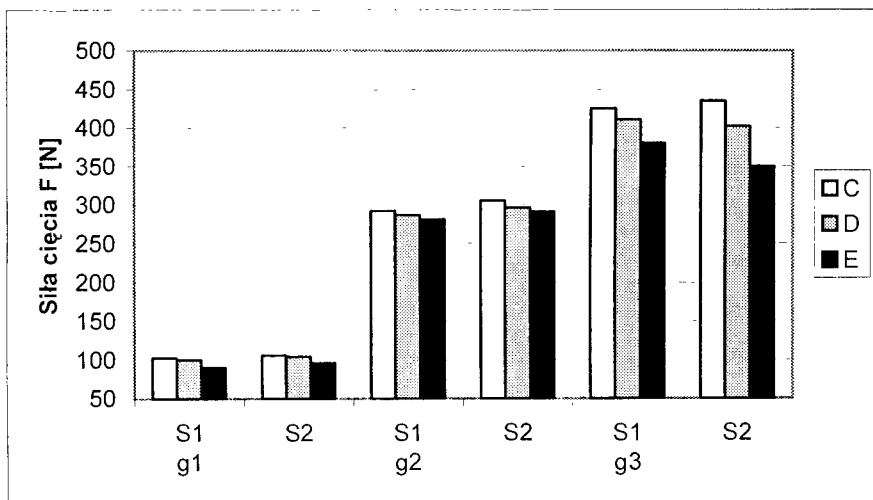
W niniejszym rozdziale zostaną przedstawione niektóre rezultaty badań, realizowanych wg programu wynikającego z tabeli 1 i schematu blokowego pokazanego na rysunku 1.

W zakresie rozdrabniania (tab. 1 – etap II) na uniwersalnym stanowisku modelowym [24] wyznaczono zależność siły cięcia F od wielkości szczeliny S między krawędziami tnącymi noży i grubości materiału rozdrabnianego g . Badania zrealizowano dla różnej współpracy krawędzi tnących noży – rysunek 2. Analizując ten rysunek należy zauważyć, że w badanym przedziale wielkości szczeliny i grubości materiału najkorzystniejszą współpracę krawędzi tnących noży uzyskano dla rozdrabniania w warunkach cięcia „quasi-stycznego”, dla którego siła cięcia jest najmniejsza [28]. Uzyskane rezultaty badań mogą stanowić podstawę formułowania założeń do konstrukcji urządzeń o najkorzystniejszej współpracy krawędzi tnących noży.

Uzyskane w wyniku rozdrabniania (etap II) składniki, tj. regranulat PP i proszek gumowy PG, zostały poddane procesowi mieszania (etap III) na specjalnym stanowisku modelowym [23,24]. Uzyskano tworzywo kompozytowe, które wykazywało właściwości mieszaniny homogenicznej (jednorodnej) [15]. Próbkę do badań wytrzymałościowych wykonano metodą prasowania ciśnieniowego i wtryskiwania (etap IV).



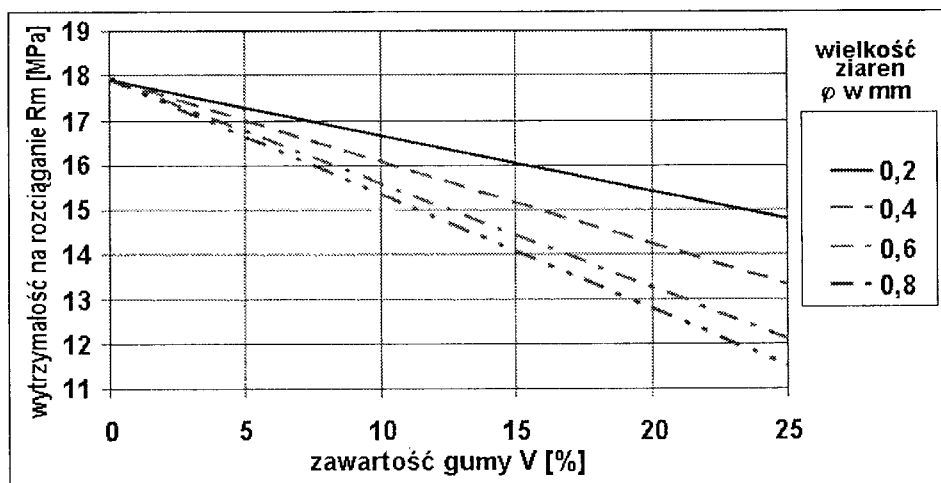
Rys. 1. Schemat blokowy sporządzania tworzywa kompozytowego
 Fig. 1. Block diagram of creating of a composite material



Rys. 2. Zależność siły cięcia F od wartości szczeliny S i grubości materiału przecinanego g, dla różnej współpracy krawędzi tnących noży, gdzie: C – współpraca skośna, D – hiperboloidalna, E – „quasi-styczna”

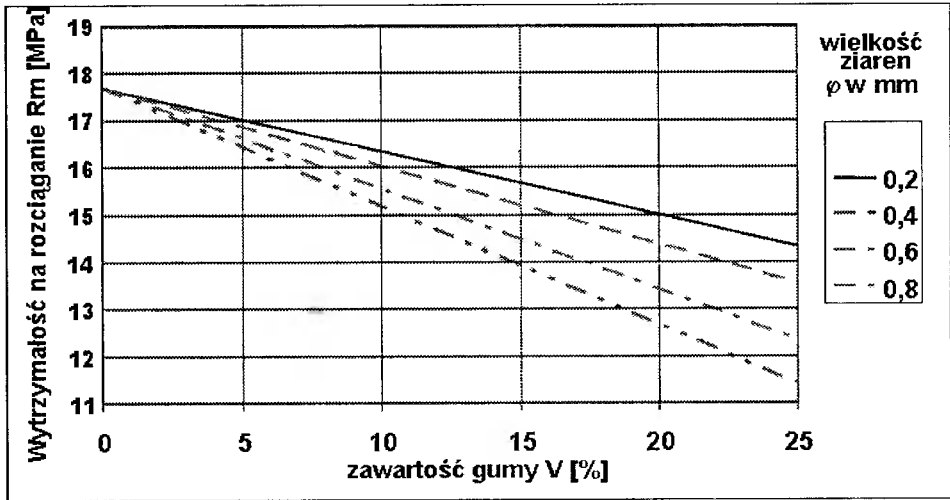
Fig. 2. Cutting force F dependence on the slot dimension S and thickness of cut material g, for various types of arrangement of knife-edges where: C – skew arrangement, D – hyperboloid, E – „quasi tangential”

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono linie trendu wyznaczone zgodnie z regresją liniową w oparciu o rezultaty badań wytrzymałościowych.



Rys. 3. Wpływ zawartości proszku gumowego V [%] i rozmiaru ziaren ($\phi = 0,2; 0,4; 0,6$ i $0,8$ mm) na wytrzymałość na rozciąganie R_m [MPa] – dla prasowania

Fig. 3. Influence of rubber powder content V [%] and size of grains ($\phi = 0.2; 0.4; 0.6$ and 0.8 mm) on the tensile strength R_m [MPa] – compressed molded samples



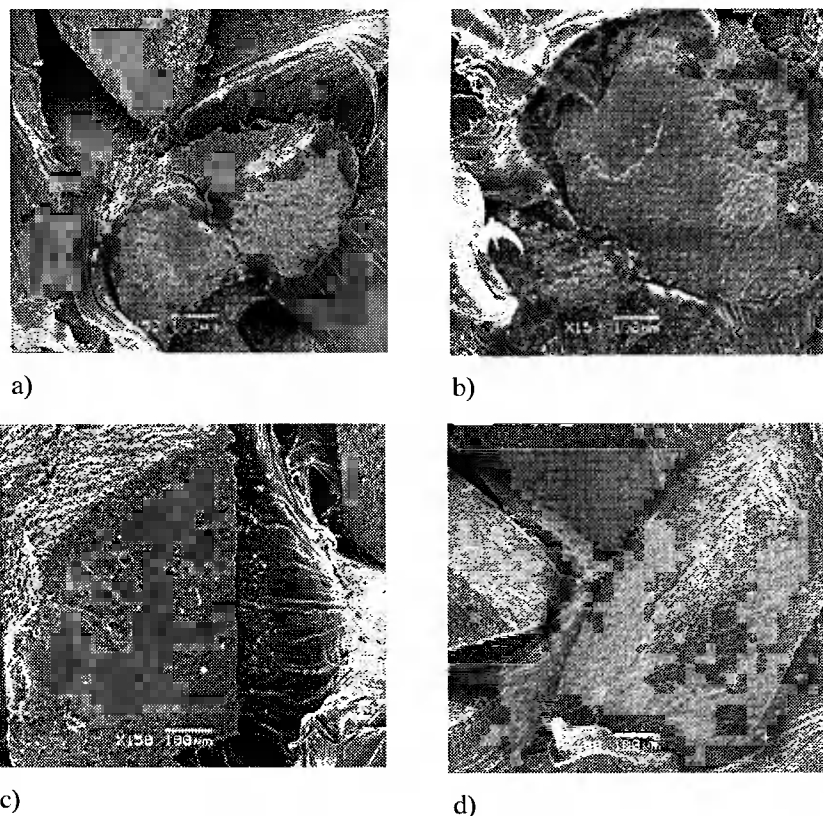
Rys. 4. Wpływ zawartości proszku gumowego V [%] i rozmiaru ziaren ($\phi = 0,2; 0,4; 0,6$ i $0,8$ mm) na wytrzymałość na rozciąganie R_m [MPa] – dla wtryskiwania

Fig. 4. Influence of rubber powder content V [%] and the size of grains ($\phi = 0.2; 0.4; 0.6$ and 0.8 mm) on the tensile strength R_m [MPa] – injection molded samples

Mniejszy spadek wytrzymałości na rozciąganie R_m uzyskano dla próbek prasowanych niż dla wtryskiwanych. Stwierdzono również, iż stopień rozdrobnienia (klasa ziarnowa) proszku gumowego – jako fazy rozproszonej w osnowie polimerowej – ma istotne znaczenie na uzyskane rezultaty. Najmniejszy spadek wytrzymałości występuje dla klas ziarnowych proszku gumowego $0,2$ mm. Inne badania autora [24] wykazały, że można prognozować przewidywany spadek wytrzymałości.

Uzyskane rezultaty badań wykazały, że metoda przetwórcza kształtowania wytworów (próbek) ma istotny wpływ na wytrzymałość na rozciąganie. Spadek właściwości wytrzymałościowych jest spowodowany prawdopodobnie niezadawalającą adhezją właściwą w mieszaninie fizycznej [13,18] w obszarze: osnowa polimerowa/faza rozproszona. Można to zaobserwować na mikrostrukturach przełomów próbek – rysunek 5.

Interesujące wyjaśnienie mechanizmu oddziaływania fazy rozproszonej w postaci włókien polipropylenowych w osnowie polipropylenowej, w kompozytach jednoskładnikowych, oparte o efekt transkryształacji, podano w pracach [19,21].



Rys. 5. Mikrostruktura przełomów próbek z różną zawartością proszku gumowego i klasami ziaren: a – 10% proszku gumowego o klasie ziarnowej 0,4 mm, b – 20% i 0,4 mm, c – 10% i 0,8 mm, d – 20% i 0,8 mm

Fig. 5. The microstructure of the cross section of samples with various content of rubber powder, for different grain classes: a – 10 wt. % of rubber powder of class 0.4 mm, b – 20 wt. % and 0.4 mm, c – 10 wt. % and 0.8 mm, d – 20 wt. % and 0.8 mm

5. PODSUMOWANIE

Przedstawiona koncepcja realizacji badań procesu konstituowania właściwości użytkowych, a następnie wypracowane w celu weryfikacji metody badań modelowych dla procesów jednostkowych posiadają cechy nowatorskie. Koncepcję tę wypracowano dla mało poznanego jeszcze procesu sporządzania kompozytów polimerowych z zasobów materiałów wtórnych. Jak ustalono w badaniach nie relacjonowanych w niniejszym opracowaniu oraz innych autorów [3,13,24], proponowana koncepcja pozwala na wypracowanie efektywnych, energooszczędnych sposobów rozdrabniania, mieszania i przetwarzania jakościowo nowych kompozytów polimerowych z zasobów wtórnych.

Podziękowanie

Panu dr. hab. inż. S. Dymskiemu, prof. ATR i Pani mgr Z. Stawickiej z Katedry Inżynierii Materiałowej Wydziału Mechanicznego ATR w Bydgoszczy za pomoc przy wykonaniu fotografii mikrostruktur przełomów tworzyw kompozytowych na mikroskopie skaningowym JOEL SKANING typ JSM 5600, autor składa serdeczne podziękowanie.

LITERATURA

- [1] Bieliński M., 1998. Materiałowa i przetwórcza charakterystyka wybranych termoplastycznych tworzyw wtórnych. Rozprawy 90, Wyd. Uczeln. ATR w Bydgoszczy.
- [2] Błędzki A., 1997. Recykling materiałów polimerowych. WNT Warszawa.
- [3] Błędzki A., Gillung E., 1993. Kassler Projekt Recycling von Kunststoffen aus Hausmühl. *Plastverarbeiter* 6, 103-110.
- [4] Brandrup J., 1997. The Economic and Ecological Aspects of Reprocessing of Plastics Wastes. *Polimery* 11-12, 645-650.
- [5] Brandrup J., Bittner M., Michaeli W., Menges G., 1995. Die Wiederverwertung von Kunststoffen. Carl Hanser Verlag München – Wien.
- [6] Capelle G., 1997. Stoffliche Verwertung von Altreifen und Gummiabfällen. *GAK* 50 (4), 297-303.
- [7] Dierkes W., 1996. Solutions to the rubber waste problem incorporating the use of recycled rubber. *Rubber World* 214 (5), 25-31.
- [8] Gawel I., Ślusarski L., 1998. Reutilisation of spent tyre scrap Rubber for modification of Asphalt. *Polimery* 5, 280-285.
- [9] Jurkowska B., Jurkowski B., 1997. Sporządzanie kompozycji polimerowych. Elementy teorii i praktyki. WNT Warszawa.
- [10] Kaufmann A., Fustier M., Drevet A., 1975. Inwentyka. Metody poszukiwania twórczych rozwiązań. WNT Warszawa.
- [11] Menges G., Michaeli W., Bittner M., 1992. Recycling von Kunststoffen. Carl Hanser Verlag München – Wien.
- [12] Mennig G., Michael H., Rzymiski W., Scholz H., 1997. Termoplastyczne materiały elastomerowe z mieszanin polipropylenu i rozdrobnionych odpadów gumowych. *Polimery* 7-8, 234-236.
- [13] Mennig G., Michael H., Scholz H., Rzymiski W., 1997. Neue TPE-Werkstoffe aus Gummimehl-Kunststoff-Verschnitten. VII International Conference on Machinery Recycling, Bydgoszcz, 203-211.
- [14] Michaeli W., 1997. Kunststoffverarbeitung auf dem Weg ins nächste Jahrtausend. *VDI Kunststofftechnik*, 9-66.
- [15] Pahl M.H., 1992. Qualitätssicherung in der Mischtechnik. *Aufbereitungs-Technik*, 33 (11), 605-612.
- [16] Polański Z., 1984. Planowanie doświadczeń w technice. PWN Warszawa.
- [17] Sikora R., 1997. Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych. Wydawnictwo Edukacyjne Warszawa.

- [18] Sikora R., 2002. Leksykon naukowo-techniczny. Wprowadzenie do przetwórstwa tworzyw polimerowych. Wyd. Wadim Plast Lublin.
- [19] Sterzyński T., Śledź I., 2003. Polypropylene Mono Composites: Technology – Structure – Properties. Międzynarodowa Konferencja – PPS, Ateny, 158.
- [20] Sykutera D., 1998. Badania procesu rozdrabniania odpadów gumy cięciem hiperboloidalnym w aspekcie wykorzystania otrzymanego proszku gumowego do napełniania poliamidu 6. Praca doktorska, Politechnika Poznańska.
- [21] Śledź I., Sterzyński T., 2004. Kompozyty jednopolimerowe: wytwarzanie, właściwości, zastosowania. Mat. IX Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych”, Wyd. Uczeln. Politechniki Szczecińskiej, 71-72.
- [22] Zimniak J., 1995. Processing Behaviour of Polymers with Special Properties. The Polymer Processing Society. EUROPEAN MEETING '95 Stuttgart, 105-107.
- [23] Zimniak J., 1999. Aufbereitung von Kompositwerkstoffen aus Kunststofffolien- und Gummiabfällen und deren mechanischen Eigenschaften. TECHNOMER'99, C04, Chemnitz, 1-8.
- [24] Zimniak J., 2004. Analyse von Grundprozessen der Aufbereitung von Kompositwerkstoffen aus ausgewählten Kunststoff- und Gummiabfällen. Rozprawa habilitacyjna, TU Chemnitz, <http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2004/0177>.
- [25] Zimniak J., Konieczka R., 1995. Einfluss des Prozesskomponenten bei Verarbeitung von Verbundkunststoffen mit grosse Dichte. TECHNOMER'95 Chemnitz, 1-2.
- [26] Zimniak J., Konieczka R., Michael H., 1999. Analyse von Prozessen der Aufbereitung von Kompositwerkstoffen aus Kunststoffen- und Gummiabfällen. IX International Conference on Machinery Recycling, Bydgoszcz, 155-161.
- [27] Zimniak J., Śliwa W., 1993. Untersuchungen über die Verarbeitbarkeit von Kunststoffen mit besonderen akustischen Eigenschaften. Plaste und Kautschuk 10-11, 112.
- [28] Zimniak J., Śliwa W., Konieczka R., 2002. Urządzenie do rozdrabniania tworzyw sztucznych. Zgłoszenie patentowe P 355245 z dnia 29.07.02 r.

Recenzował: Dr hab. inż. Tomasz Sterzyński, prof. PP

UNIT PROCESSES VS. CONSTITUTION OF APPLIED PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES

Summary

Some problems connected with research methodology in area of unit processes responsible for constitution of applied properties of polymer composites have been presented. Profiling of applied properties results from determination and selection of proper unit process conditions as well as processing methods.