Przemysłowy Instytut Maszyn Rolniczych, Poznań

### EVALUATION OF THE CHOSEN PHYSICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES CHANGES OF THE WASTE POLYAMIDE PA6 MIXTURE WITH ITS REGRANULATE IN APPLICATIONAL ASPECT

Summary

The paper presents the changes of chosen physical and structural properties of the waste polymer PA6 mixtures. Tested were: water absorptivity, strength, impact strength, hardness, stickiness, structural properties. As a result of these testings a generally disadvantageous influence of the waste polymer on mechanical and structural properties of primary polyamide.

# OCENA ZMIAN WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOSTRUKTURALNYCH MIESZANINY POLIAMIDU 6 Z JEGO REGRANULATEM W ASPEKCIE APLIKACYJNYM

#### Streszczenie

W artykule przedstawiono zmiany wybranych właściwości fizykostrukturalnych mieszanin poliamidu 6 (PA6) z jego regranulatem. Przeprowadzono badania chłonności wody, wytrzymałości, udarności, twardości, lepkości i strukturalne. W wyniku tych badań stwierdzono niekorzystny wpływ regranulatu na właściwości mechaniczne i strukturalne pierwotnego poliamidu.

#### Wprowadzenie

Wykorzystanie rosnących ilości odpadów tworzyw sztucznych jest problemem ciągle aktualnym. Wynika to przede wszystkim ze wzrastającej w ostatnich latach światowej produkcji tworzyw sztucznych (o około 62%) i jednocześnie wzrastającym ich zużyciu w różnych sektorach gospodarki, także w przemyśle maszyn i urządzeń rolniczych.

Pojęcie tworzyw odpadowych obejmuje zarówno odpad poprodukcyjny (technologiczny) jak i poużytkowy. Należy przy tym podkreślić, że odpad technologiczny (poprodukcyjny) powstaje w trakcie procesu przetwórstwa. Jest on łatwy do zidentyfikowania pod względem rodzaju, koloru, odmiennych cech fizycznych. Odpad ten w różnej postaci (wyrobu wybrakowanego, obrzeży folii, skrawków powstałych przy przecinaniu, odciętych "wlewków" w wyrobie wtryskowym) może być rozdrobniony i dodany do surowca czystego, czyli w prosty sposób "zawracany" w procesie przetwórstwa.

Inaczej wygląda sprawa z odpadem poużytkowym a więc z wyrobami zużytymi, uszkodzonymi po okresie eksploatacji. Odpady te są zabrudzone, zmieszane ze sobą, często zawilgocone. Aby te odpady skutecznie zużytkować należy poddać je pełnemu procesowi recyklingu materiałowego m. innymi identyfikacji, segregacji, rozdrabnianiu, myciu, granulacji, barwieniu, napełnianiu. Wymaga to jednak dużych nakładów finansowych.

Istotnym problemem w zakresie recyklingu materiałowego tworzyw sztucznych jest możliwość wykorzystania tworzywa wtórnego w produkcji elementów technicznych maszyn roboczych, od których wymaga się wysokich właściwości fizykomechanicznych. Dlatego tak ważne jest poznanie i ocena stopnia zmian tych właściwości w aspekcie projektowania materiałów na bazie mieszanin polimeru pierwotnego z jego regranulatem.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki zmian wybranych właściwości fizykomechanicznostrukturalnych mieszanin poliamidu 6, najważniejszego i najbardziej powszechnie stosowanego tworzywa konstrukcyjnego w przemyśle maszynowym, z jego regranulatem.

#### Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań, były próbki wykonane z mieszaniny zmielonych odpadów poprodukcyjnych z PA6 np. wyrobów wybrakowanych, skrawków powstałych przy przecinaniu oraz granulatu PA6. Ze względu na to, że wszystkie składniki mieszanin miały postać granulatu, proces wstępnego mieszania w stanie suchym w urządzeniu mieszającym z dwoma porcelanowymi pojemnikami [2] pozwolił już na ich dokładne rozprowadzenie i rozproszenie w masie. Do badań przygotowano następujące układy polimerów:

- PA6,
- PA6 + 50% wagowych regranulatu,
- 100%-owy regranulat.

Próbki wykonano w oparciu o PN-80/C-89013, pt. "Kryteria wykonania kształtek do badań tworzyw termoplastycznych metodą wtrysku", na wtryskarce ślimakowej firmy KuASY 260/100, produkcji niemieckiej [3].

Wszystkie próbki po wtrysku klimatyzowano zgodnie z normą PN-79/C-8900.

Zakres badań obejmował:

- badania właściwości mechanicznych (wytrzymałości na rozciąganie Rm, modułu Younga E<sub>r</sub>, wydłużenia względnego AB). Badania te wykonano na maszynie wytrzymałościowej TIRAtest 2200 produkcji niemieckiej, wg normy PN–68/C-89034 [5]
- badania twardości wykonano przy użyciu twardościomierza Shore'a w skali D, wg normy PN-80/C-04238 [6]
- badania udarności wykonano na młocie udarowym typu Charpy'ego PWS 0,4, wg normy PN-68/C-89029 [7]
- badania chłonności wody krótkookresowej przeprowadzono wg normy PN-81/C-89032 [8]
- badania wskaźnika szybkości płynięcia MFI wykonano na plastometrze MP-IIRT-M [7], wg normy PN-EN ISO 1133:2002 [9]
- badania strukturalne: badania struktury przełomu (SEM) przeprowadzono na mikroskopie skaningowym firmy TESCAN prod. amerykańskiej.

#### Wyniki badań i ich omówienie Badania wytrzymałościowe, twardości i udarności

Wyniki badań właściwości wytrzymałościowych ( $R_m$ , AB,  $E_r$ ) przedstawiono w tab. 1 oraz graficznie na rys. 1.

Badania wytrzymałościowe próbek z PA6 wykazały, że wraz ze zwiększaniem ilości regranulatu w próbce istotnym zmianom ulegają wszystkie badane parametry (tab. 1). Np.:

 średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie i Modułu Younga są:

- najwyższe dla próbek z PA6 i wynoszą:  $R_{\rm m}=70,4$  [MPa] i  $E_{\rm r}=559,9$  [MPa]

- najniższe dla próbek z regranulatu i wynoszą  $R_m = 51,54$  [MPa] i  $E_r = 540,3$  [MPa],

- największą plastyczność zgodnie z przewidywaniami wykazywały próbki z PA6, natomiast próbki zawierające 50% wagowych regranulatu i wykonane tylko z regranulatu ulegały kruchemu pękaniu podczas próby wytrzymałościowej. Wartości ich parametrów wydłużenia znacząco zmalały z 193% dla PA6 pierwotnego do 10% dla regranulatu,
- średnia wartość twardości również spadła dla próbek z zawartością 50% wagowych regranulatu i samego regranulatu.

Zgodnie z przewidywaniem próbki z pierwotnego PA6 nie uległy zniszczeniu po przeprowadzonych próbach łamania na młocie Charpy'ego, w przeciwieństwie do próbek poliamidu z dodatkiem regranulatu i samego regranulatu, które ulegały szybkiemu pękaniu.

#### Badania chłonności wody i wskaźnika szybkości płynięcia MFI

Wyniki badań chłonności wody  $\varepsilon$  i wskaźnika MFI badanych układów polimerowych PA6 przedstawiono w tab. 2 oraz graficznie na wykresie rys. 2.

Spośród badanych próbek chłonność wody była najmniejsza dla próbek z regranulatu (PA6 wtórnego), natomiast największa dla pierwotnego PA6.

Wskaźnik szybkości płynięcia (MFI) jest w przybliżeniu miarą lepkości polimeru w stanie stopionym, a zatem i średniego ciężaru cząsteczkowego. Przy wyższej wartości MFI wartość ciężaru cząsteczkowego jest niższa.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wzrost wskaźnika szybkości płynięcia, czyli spadek lepkości, wraz z większą zawartością tworzywa wtórnego w próbkach. Obserwowane zmiany MFI są wynikiem zachodzącej w procesie przetwórstwa degradacji, rozkładu polimeru (regranulatu), polegającym na rozrywaniu się wiązań kowalencyjnych w łańcuchu głównym, pod działaniem naprężeń ścinających i temperatury.

# Badania strukturalne wykonane metodą mikroskopii skaningowej (SEM)

Wyniki badań struktury przełomu (SEM) poliamidu 6, PA6 + 50% wag. regranulatu oraz regranulatu przedstawiono na rys. 3, 4, 5.

Z badań skaningowych morfologii przełomów próbek z tworzyw sztucznych wynika, że:

1. Wykonane metodą wtrysku próbki polimerów nie wykazują dziur i jam usadowych. Świadczy to o tym, że proces przygotowania polimerów oraz proces wtrysku zostały przeprowadzone właściwie. 2. Widoczna topografia przełomu (rys. 3) wskazuje na ciągliwy charakter przełomu pękania próbki pierwotnego poliamidu 6. Struktura przełomów zawierających tworzywo wtórne (rys. 4, 5) składa się z większej ilości fazy szklistej, dlatego też próbki podczas przeprowadzanych badań wytrzymałościowych i udarnościowych wykazywały znaczną kruchość.



Rys. 3. Mikrofotografia przełomu PA6 SEM (pow. 3000x) *Fig. 3. Microphotography of PA6 SEM fracture (magnific. 3000x)* 



Rys. 4. Mikrofotografia przełomu PA6 z dodatkiem 50% wag. regranulatu SEM, (pow. 3000x) Fig. 4. Microphotography of PA6 fracture with addition of 50% SEM regranulate (magnific. 3000x)



Rys. 5. Mikrofotografia przełomu regranulatu (PA6 wtórnego) SEM (pow. 3000x) *Fig. 5. Microphotography of regranulate fracture (secondary PA6) SEM (magnific. 3000x)* 

## Tab. 1. Wyniki badań wytrzymałościowych

Table 1. Results of strength testings

Materiał	<b>R</b> <sub>m</sub> [MPa]	<b>AB</b> [%]	E <sub>r</sub> [MPa]	ShD [°ShD]	U [J/cm <sup>2</sup> ]
PA6	70,4	193,4	559,9	75,8	Nie pęka
PA6 + 50% wag.regranulatu	56,2	165,1	546,9	61,4	0,07
Regranulat	51,5	10,4	540,3	58	0,06



Rys. 1. Wykres obrazujący zmiany  $R_m$ , AB,  $E_r$  i twardości próbek z PA6 w zależności od składu ilościowego regranulatu w tworzywie

Fig. 1. Diagram illustrating the changes of  $R_m$ , AB,  $E_r$  and hardness of PA6 samples depending on regranulate share in the material

Tab. 2. Wyniki badań chłonności wody

Table 2. Results of water absorptivity testings

Materiał	Średnia chłonność wody ε [%]	Średni wskaźnik MFI (obciążenie 2,16kg)
PA6	3,0	9,69
PA6 + 50% wag. regranulatu	2,0	10,11
Regranulat	1,9	11,63





Fig. 2. Diagram illustrating the changes of water absorptivity and coefficient of PA6 creep rate depending on quantity composition of regranulate in the material

#### Wnioski

W wyniku wykonanych badań stwierdzono, że:

 Dodatek regranulatu do PA6 powoduje znaczne zmiany wartości parametrów wytrzymałościowych i fizycznych, przy czym zmiany te są zróżnicowane w zależności od procentowego udziału regranulatu w próbkach.

Im mniejsza zawartość dodawanego regranulatu oraz im dokładniejsza homogenizacja masowa tym zmiany fizykomechaniczne mieszaniny są mniejsze i materiał jest lepszy.

- Obraz struktury przełomów próbek po dodaniu regranulatu zmienił się co potwierdza mechanizm znacznej ich degradacji.
- Z przeprowadzonych badań wynika, że możliwe jest wykorzystanie tworzywa wtórnego (regranulatu) i mieszanin z tworzywem pierwotnym na części, którym nie stawia się zbyt wysokich wymagań fizykomechanicznych np. części osłonowe.

#### Literatura

- [1] Błędzki A., Gorący K.: Recykling tworzyw sztucznych w Europie, Polimery, nr 6/1992, str. 241-249
- [2] Gościański M.: Analiza wykorzystania nowoczesnego procesu przetwarzania mieszanin tworzyw termoplastycznych w przetwórstwie wtryskowym, w aspekcie przyszłościowej aplikacji na elementy maszyn i urządzeń stosowanych w rolnictwie, Praca PIMR – Poznań, 5/2001/TT
- [3] Żuchowska D.: Polimery konstrukcyjne, WNT, Warszawa 2000
- [4] Tworzywa wielkocząsteczkowe rodzaje, właściwości, struktura, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992
- [5] PN-68/C-89034
- [6] PN-80/C-04238
- [7] PN-68/C-89029
- [8] PN-81/C-89032
- [9] PN-EN ISO 1133:2002.