

EWA KOWALSKA, ZBIGNIEW WIELGOSZ,
TADEUSZ BARTCZAK

Instytut Chemii Przemysłowej
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Utylizacja odpadów laminatów poliestrowo-szklanych

UTILIZATION OF GLASS FIBER-REINFORCED POLYESTER LAMINATE WASTES

Summary — Glass fiber-reinforced polyester resin wastes were extracted with methylene chloride (Figs. 1, 2) to yield a comminuted fibrous filler (contg. 70–80 wt. % of glass fibers) and a resin powder. The filler and the powder were re-used as fillers in thermoplastic polymers (PP, Tables 3, 4; polyamide, Table 5), thermosetting phenol molding compounds (Table 6), epoxy resins (Tables 7, 9), and polyester resins (Tables 8, 10). The fibrous filler reclaimed, when used in each polymer examined as a partial or a 100% substitute to replace mineral fillers, glass fibers or wood flour (in phenol molding compounds), was found not to deteriorate, and sometimes even to enhance, the mechanical properties of the polymers. The resin powder was found useful for partially or totally replacing mineral fillers in thermoplastic polymers with their fundamental functional (service) properties remaining unaffected, and also in putties containing polyester or epoxide resins.

Key words: glass fiber-reinforced polyester resin laminate wastes, utilization of wastes, applications of laminate waste utilization products.

Olbrzymim problemem ekologicznym naszych czasów, regulowanym prawnie odpowiednimi wytycznymi w Unii Europejskiej [1–3], są wszelkiego typu odpady. W styczniu 1998 r. w Polsce weszła w życie Ustawa o odpadach [4], wynikająca m.in. z planowanego wejścia Polski do UE i dotycząca sposobu gromadzenia odpadów oraz kar za ich składowanie. Ważne stało się więc opracowanie sposobu utylizacji wszelkiego typu odpadów poprodukcyjnych i użytkowych, a także określenie możliwości wykorzystania produktów tej utylizacji [np. 5, 6]. Jedną z ważniejszych kwestii jest przy tym likwidacja i ewentualne ponowne zagospodarowanie odpadów tworzyw sztucznych — zarówno termoplastycznych, jak i termo- i chemoutwardzalnych (duroplastów). O ile utylizacją tworzyw termoplastycznych zajmuje się wiele ośrodków w kraju i na świecie (badane są różne metody recyklingu tych tworzyw, a uzyskane produkty znajdują zastosowanie), o tyle problemem utylizacji duroplastów zajmują się nieliczne ośrodki badawcze. A jest to problem ogromny — w Europie zużywa się rocznie 10^6 ton takich tworzyw, z czego 20% stanowią odpady [7]. W Polsce w zakładach produkujących wyroby z poliestrów wzmacnianych włóknem szklanym (PWS) (przyczepy, łodzie, armatura sanitarna) powstaje corocznie ok. 2000 ton odpadów poprodukcyjnych. Ocenia się, że ilość odpadów użytkowych tego typu przekracza 20 000 ton; stanowią one

zagrożenie dla środowiska naturalnego, gdyż nie ulegają rozkładowi.

W większości przypadków odpady tworzyw chemoutwardzalnych spala się; na Węgrzech proces spalania wykorzystuje się do uzyskania ciepła (ok. 110–120 kW/50–60 kg odpadów). Temperatura spalania wynosi 450–650°C. Po procesie spalania pozostaje włókno szklane, które może być powtórnie stosowane [7–11], np. zamiast innego typu wzmocnień. Odzyskane włókno szklane może tylko częściowo zastąpić pierwotne włókno szklane, gdyż właściwości recyklatu są o ok. 50% gorsze od właściwości włókna pierwotnego.

Odpady laminatów z włóknem szklanym mogą być też mielone w młynach młotkowych o specjalnej konstrukcji, jest to jednak proces bardzo energochłonny; uzyskany produkt stosuje się ponownie do produkcji laminatów [12].

Niemiecka firma Ercom Composite Recycling GmbH otrzymuje standardowe recyklaty z tłoczyw poliestrowych typu SMC i BMC (*Sheet Moulding Compound*, *Bulk Moulding Compound*), stanowiące rozdrobnioną mieszaninę włókna szklanego, kredy i usieciowanej żywicy poliestrowej, frakcjonowaną na 3 frakcje proszkowe i 3 włókniste [13]. Recyklaty takie można stosować jako część napelniaczy w tłoczywach termo- i chemoutwardzalnych.

W Polsce utylizacją odpadów duroplastów zajmuje

się, we współpracy z Instytutem Techniki Materiałowej Uniwersytetu w Kassel (Niemcy), Instytut Polimerów Politechniki Szczecińskiej. Współpraca ta obejmuje wprowadzanie recyklatów z odpadów tłoczyw poliesterowych lub epoksydowych jako części napelniaczy tłoczyw poliestrowych [14].

W IChP opracowano i opatentowano ekstrakcyjną metodę utylizacji laminatów poliestrowo-szklanych polegającą na działaniu chlorkiem metylenu na odpady poliestrów wzmocnionych włóknem szklanym [15]. Przetworzone tą metodą odpady mogą stanowić cenny surowiec do produkcji innego typu wyrobów z tworzyw sztucznych — zarówno termoplastycznych jak i termo- oraz chemoutwardzalnych. Nie jest ona jeszcze stosowana na skalę przemysłową, chociaż istnieje odpowiednia instalacja badawcza o wydajności ok. 50 t/rok. Instalacja ta znajduje się w Spółce „OK.-Team“ w Warszawie, jedynym w Europie producencie okien i drzwi z profili poliestrowo-szklanych otrzymywanych za pomocą pultruzji. Szczegółowy opis tej metody utylizacji odpadów stanowi przedmiot niniejszego artykułu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Proces utylizacji PWS

Odpady poddawane utylizacji i produkty utylizacji

Do badań procesu utylizacji metodą ekstrakcyjną zastosowano dwa typy odpadów laminatów poliestrowo-szklanych:

— typowe odpady PWS uzyskiwane podczas produkcji laminatów, takich jak łódzie lub przyczepy (najczęściej spotykany rodzaj odpadów);

— odpady PWS uzyskiwane w toku wytwarzania profili okiennych metodą pultruzji.

W obu przypadkach powstają dwa podstawowe produkty:

— produkt włóknisty w postaci sfilcowanych „dredów“ z włókna szklanego sklejonych częścią żywicy;

— proszek żywicy w postaci ziaren o wymiarach ≤ 4 mm, składający się prawie całkowicie z utwardzonego poliestru z niewielką domieszką włókien szklanych.

Zawartość włókna szklanego w odpadach, ilości powstających produktów, a także zawartości włókna szklanego w poszczególnych produktach przedstawia tabela 1.

Produkt włóknisty — po rozdrobieniu go w młynie udarowo-nożowym zaopatrzonym w sita o oczkach 8 i 12 mm — stosowano jako napelniacz włóknisty. Wykorzystywano też zbitą w aglomeraty proszek szklany uzyskany z cyklonu po procesie mielenia. W celu uzyskania bardziej równomiernej postaci, rozdrobnione włókno przed wprowadzeniem do tworzyw termoplastycznych rozfilcowywano w mieszalniku zetowym.

Proszek żywicy przed jego wykorzystaniem mielono w młynie kulowym na jednorodne ziarna o wymiarach $\leq 0,5$ mm.

T a b e l a 1. Charakterystyka dwóch produktów utylizacji laminatów poliestrowo-szklanych

T a b l e 1. Content of glass fibers in waste laminate utilization products

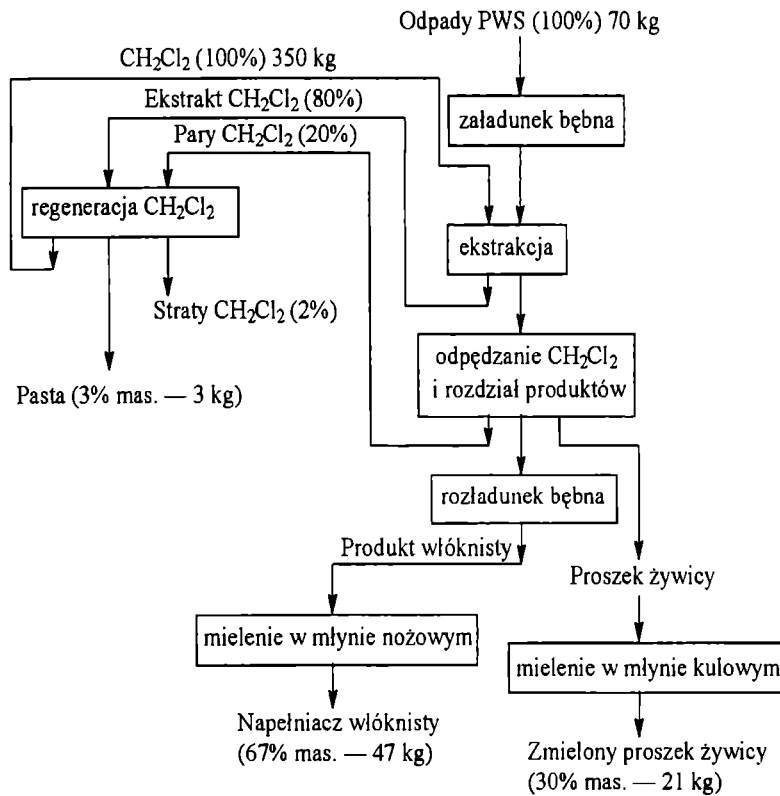
| Cecha | Rodzaj odpadu PWS | |
|--|-------------------|-----------------|
| | Odpad tradycyjny | Profile okienne |
| Zawartość włókna szklanego w odpadzie, % mas. | ~40 | ≤ 80 |
| Ilość powstającego napelniacza włóknistego, % mas. ¹⁾ | 67 | 95 |
| Ilość powstającego proszku żywicy, % mas. ¹⁾ | 30 | 4 |
| Zawartość włókna szklanego w napelniaczu włóknistym, % mas. | 70 | 81 |
| Zawartość włókna szklanego, % mas. | 3,5 | 2 |

¹⁾ Pozostałą część procentową produktów utylizacji odpadów laminatów (3% w przypadku odpadu tradycyjnego, 1% w przypadku profili okiennych) stanowi pasta uzyskana w procesie odzysku CH_2Cl_2 .

Przebieg procesu

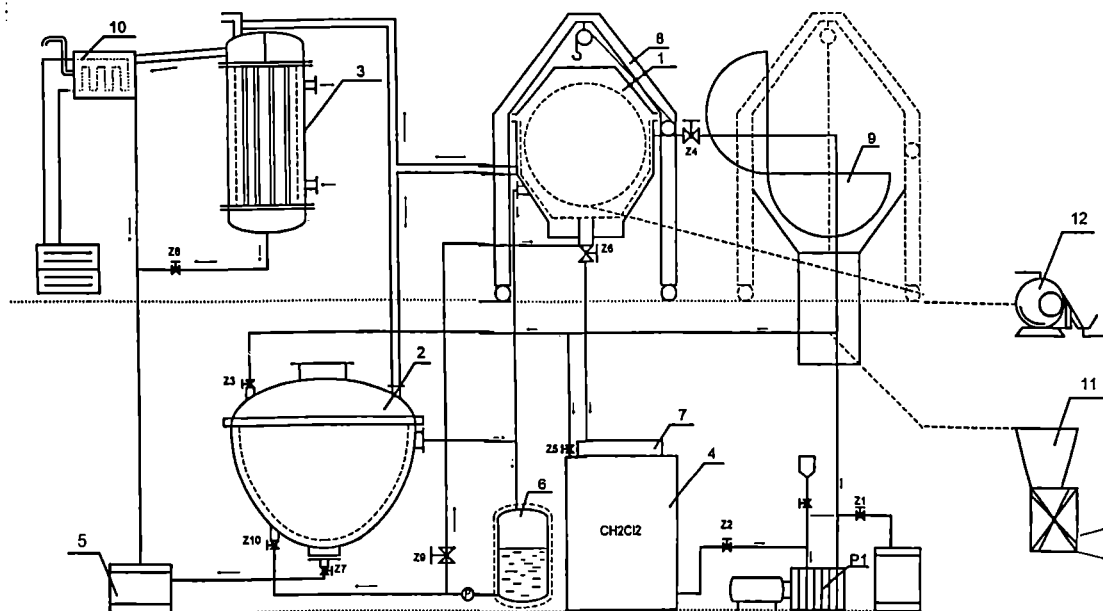
Schemat procesu utylizacji odpadów metodą ekstrakcyjną oraz bilans materiałowy tego procesu przedstawia rys. 1, natomiast rys. 2 przedstawia schemat aparatury stosowanej do tego procesu. Proces utylizacji odpadów laminatów PWS metodą ekstrakcyjną przebiega w sposób następujący:

Do bębna (9) w komorze ekstraktora (1) wprowadza się odpady PWS oraz — za pomocą pompy (P1) — chlorek metylenu. Ekstrakcja i destrukcja odpadów za pomocą chlorku metylenu przebiega dwuetapowo. Pierwszy etap odbywa się w temperaturze pokojowej. Otrzymany roztwór spuszcza się do zbiornika (4) za pomocą zaworu (Z6) poprzez filtr (7). Następnie podgrzewa się ekstraktor gorącą wodą z generatora (6) do temp. 80°C za pomocą pompy wody obiegowej (P). Pozostały w ekstraktorze chlorek metylenu, który na zimno spęczył odpad, wnika teraz w głąb tego odpadu. Jednocześnie następuje odparowanie rozpuszczalnika i destrukcja odpadów — oddzielanie części żywicznej od włókna szklanego. W perforowanym bębnie (9) następuje odwirowywanie żywicy (w postaci proszku o różniących się wymiarami ziarnach) do komory ekstraktora, aż do całkowitego odparowania rozpuszczalnika. Pary rozpuszczalnika przechodzą do chłodnicy wodnej (3), z której oddestylowywany chlorek metylenu spływa do zbiornika (5). W celu zmniejszenia strat zastosowano układ wymrażania par (10). Zużycie chlorku metylenu szacuje się na 2% mas. w stosunku do otrzymywanych produktów. Po ochłodzeniu aparatury i otwarciu pokrywy wyjmuje się (za pomocą odciągu liniowego urządzenia bramowego) bęben z komory ekstraktora i wysypuje się zawarty w nim produkt włóknisty, który następnie rozdrabnia się za pomocą młyna udarowo-nożowego (11) na napelniacz włóknisty. Z komory ekstraktora wydobywa się proszek żywicy, który podaje się mieleniu w młynie kulowym (12). Natomiast ekstrakt (roztwór w chlorku metylenu) jest kilkakrotnie (do 10 razy, aż do osiągnięcia stężenia wyekstrahowa-



Rys. 1. Schemat procesu utylizacji laminatów poliestrowo-szklanych

Fig. 1. Flowsheet of utilization of glass fiber-reinforced polyester laminate wastes



Rys. 2. Schemat aparatury do procesu utylizacji laminatów poliestrowo-szklanych: 1 — ekstraktor, 2 — destylator do regeneracji chlorku metylenu, 3 — chłodnica wodna, 4 — zbiornik roztworu chlorku metylenu będącego w obiegu, 5 — zbiornik chlorku metylenu z destylacji, 6 — generator wody do ogrzewania ekstraktora i destylatora, 7 — filtr, 8 — urządzenie do załadunku bębna ekstraktora odpadami laminatów i wyładunku produktu włóknistego, 9 — perforowany bęben, 10 — urządzenie do wymrażania par chlorku metylenu, 11 — młyn udarowo-nożowy, 12 — młyn kulowy

Fig. 2. Process equipment used to utilize polyester—glass fiber laminate wastes: 1 — extractor, 2 — methylene chloride recovering distiller, 3 — water cooler, 4 — methylene chloride circulation tank, 5 — methylene chloride distillate storage tank, 6 — water heater to heat extractor and distiller, 7 — filter, 8 — setup to feed laminate waste to extractor drum and to unload fibrous product, 9 — extractor drum, 10 — methylene chloride vapor freezer, 11 — knife-impact perforated mill, 12 — ball mill

nego produktu wynoszącego kilkanaście procent) uzupełniany chlorkiem metylenu (pochodzącym z destylacji lub świeżym) i zawracany do następnej szarży. Po przeprowadzeniu destylacji tego zbiorczego ekstraktu uzyskuje się pastę. Całkowity czas trwania procesu wynosi ok. 4 h.

Tworzywa modyfikowane produktami utylizacji

Produktami utylizacji odpadów PWS modyfikowano trzy rodzaje tworzyw:

— tworzywa termoplastyczne — polipropylen (PP) „Malen PF 401” produkcji Petrochemii Płock SA i poliamid 6 (PA6) „Tarnamid T-27” produkcji Zakładów Azotowych Tarnów SA;

— tłoczywa termoutwardzalne — tłoczywa fenolowe;
— żywice chemoutwardzalne — żywica epoksydowa „Epidian 5” utwardzana trietylenotetraaminą (TETA) i żywica poliestrowa „Polimal 105” utwardzana układem naftian kobaltu/wodoronadtlenek ketonu metylowoetylowego („Ketonoks”).

Proces otrzymywania kompozycji i przygotowania kształtek do badań

Kompozycje zawierające tworzywa termoplastyczne z napełniaczami włóknistymi były otrzymywane w mieszalniku zetowym w wyniku mieszania granulatu tworzywa z napełniaczem. Następnie z tak uzyskanych mieszanek wykonano granulaty posługując się wyłaczarką ze ślimakiem średnicy 25 mm. W procesie wyłaczania stosowano następującą temperaturę poszczególnych stref wyłaczarki:

- kompozycja PP — 180/200/220°C;
- kompozycja PA6 — 200/220/230°C.

Z wszystkich granulatów otrzymywano metodą wtryskiwania (wtryskarka Arburg) kształtki do badań właściwości mechanicznych. Warunki wtrysku były następujące:

- kompozycja PP — temperatura $\leq 210^\circ\text{C}$, ciśnienie wtrysku i docisku $\leq 13,4$ MPa, prędkość wtrysku $68 \text{ cm}^3/\text{s}$, czas cyklu 30 s;
- kompozycja PA6 — temperatura $\leq 240^\circ\text{C}$, ciśnienie wtrysku i docisku $\leq 13,4$ MPa, prędkość wtrysku $56 \text{ cm}^3/\text{s}$, czas cyklu 40 s.

Badania wprowadzania napełniacza włóknistego do termoutwardzalnych tłoczyw fenolowych prowadzono w Zakładach Tworzyw Sztucznych Pustków zgodnie z recepturą produkowanego w tym Zakładzie tłoczywa z włóknem szklanym typu PF+Sw — „Modofen 100/6p”. Zawartość napełniacza włóknistego we wszystkich badanych tłoczywach wynosiła 28% mas.

Laminaty epoksydowo-szklane i poliestrowo-szklane z napełniaczem włóknistym (bądź z utylizacji, bądź z włókna ciętego) oraz kompozycje żywicy poliestrowej lub epoksydowej z napełniaczem w postaci proszku żywicy otrzymywano na drodze zmieszania żywicy,

utwardzacza i, odpowiednio, napełniacza włóknistego lub proszku żywicy i utwardzenia na zimno w prasie w ramce grubości 4 mm.

Metodyki badawcze

W przypadku kompozycji zawierających PP i PA6 oraz kompozycji z żywicami chemoutwardzalnymi właściwości mechaniczne badano zgodnie z odpowiednimi normami, przedstawionymi w tabeli 2. Tłoczywa

Tabela 2. Właściwości mechaniczne
Table 2. Mechanical property data

| Właściwość | Symbol | Norma ISO |
|---|---------------|------------------|
| Moduł przy zginaniu, MPa | E_s | PN-EN-ISO-178 |
| Naprężenie zginające, MPa | σ_{sf} | PN-EN-ISO-178 |
| Moduł przy rozciąganiu, MPa | E_r | PN-EN-ISO-178 |
| Naprężenie zrywające, MPa | σ_r | PN-EN-ISO-527 |
| Wydłużenie względne przy zerwaniu, % | ϵ_r | PN-EN-ISO-527 |
| Udarowość Izoda, kJ/m^2 | a_k | PN-EN-ISO-180 |
| Udarowość Charpy, kJ/m^2 | a_n | ISO-179/1993 |
| Masowy wskaźnik szybkości płynięcia, g/10 min | MFR | ISO 1133/1997 |
| Temperatura ugięcia wg Martensa, °C | | PN-90/C-89025 |
| Twardość Shore'a, skala D | H | — |
| Twardość metodą wciskania kulki | | PN-93/C-89030/01 |

fenolowe z włóknem szklanym oceniano w Zakładach Tworzyw Sztucznych Pustków zgodnie z normami dotyczącymi tłoczywa „Modofen 100/6p”.

Do badań udarności laminatów poliestrowo-szklanych, epoksydowo-szklanych oraz kompozycji żywicy poliestrowych lub epoksydowych z napełniaczem proszkowym (z utylizacji) stosowano kształtki otrzymywane w wyniku cięcia laminatów lub płytek za pomocą piły diamentowej.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Określiśmy wpływ dodatku dwóch podstawowych produktów procesu utylizacji odpadów laminatów poliestrowo-szklanych, czyli napełniacza włóknistego i proszku żywicy, na właściwości tworzyw termoplastycznych (PP i PA6). Badane przez nas kompozycje PP zawierały łącznie 20% mas. napełniacza (tabela 3) lub 40% mas. napełniacza (tabela 4). Określiśmy przy tym właściwości kompozycji zawierających wyłącznie napełniacz typowy [standardowe włókno szklane (WS), talk (T) lub kredę (Kr)], wyłącznie napełniacz z utylizacji (włóknisty lub proszkowy) albo mieszaniny napełniacza typowego i z utylizacji.

Tabela 5 przedstawia podobne zależności dotyczące kompozycji PA6 zawierających łącznie 25% mas. napełniaczy. We wszystkich przypadkach stosowano

T a b e l a 3. Wpływ składu napełniacza (użytego w ilości 20% mas.) na właściwości mechaniczne i przetwórcze kompozycji PP modyfikowanych produktami utylizacji laminatów poliestrowo-szkłanych

T a b l e 3. The mechanical and processing properties of PP compositions modified with 20 wt. % filler prepared from waste laminate utilization product in relation to filler composition

| Symbol ¹⁾ | W20 | T20 | K1 | K2 | K3 | K4 |
|---|------|------|------|------|------|------|
| Właściwość | | | | | | |
| Moduł przy zginaniu (E_g), MPa | 3340 | 2560 | 3140 | 3030 | 2560 | 2450 |
| Wytrzymałość na zginanie (σ_g), MPa | 35,0 | 30,4 | 46,0 | 45,3 | 36,7 | 33,9 |
| Moduł sprężystości przy rozciąganiu (E_t), MPa | 3390 | — | 3770 | 3450 | 3470 | 2700 |
| Naprężenie zrywające (σ_r), MPa | 20 | 21,4 | 28,3 | 27 | 26,2 | 29,1 |
| Wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_r), MPa | 3 | 80 | 10 | 10,3 | 6,5 | 6,2 |
| Udarność Izoda (a_k), kJ/m ² | 4,55 | 3,6 | 4,1 | 5 | 10,3 | 3,7 |
| Twardość H | — | 71 | 71 | 72 | 70,5 | 71 |
| Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR), g/10 min | 0,9 | 5,73 | 1,38 | 1,9 | 2,37 | 2,34 |

¹⁾ Skład napełniacza: W20 — 20% mas. standardowego włókna szklanego (WS), T20 — 20% talku (T), K1 — 20% mas. napełniacza włóknistego (NW) (walcowanie), K2 — 20% mas. NW (rozfilcowywanie), K3 — 10% mas. T + 10% mas. proszku żywicy (PŻ), K4 — 10% mas. T + 10% mas. NW

T a b e l a 4. Wpływ składu napełniacza (użytego w ilości 40% mas.) na właściwości mechaniczne i przetwórcze kompozycji PP modyfikowanych produktami utylizacji laminatów poliestrowo-szkłanych

T a b l e 4. The mechanical and processing properties of PP compositions modified with 40 wt. % filler prepared from waste laminate utilization product in relation to filler composition

| Symbol ¹⁾ | T40 | Kr40 | K5 | K6 | K7 |
|---|------|------|------|------|------|
| Właściwość | | | | | |
| Moduł przy zginaniu (E_g), MPa | 3930 | 1820 | 3820 | 3260 | 3970 |
| Wytrzymałość na zginanie (σ_g), MPa | 50,8 | 29,6 | 52,8 | 51,7 | 54,7 |
| Moduł sprężystości przy rozciąganiu (E_t), MPa | — | — | 4030 | 3820 | 3890 |
| Naprężenie zrywające (σ_r), MPa | 27,7 | 17,6 | 21,4 | 28 | 20,8 |
| Wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_r), MPa | 7,6 | 80 | 7,1 | 7,5 | 8,5 |
| Udarność Izoda (a_k), kJ/m ² | 2,3 | 3,4 | 5,7 | 2,3 | 6,3 |
| Twardość H | — | 70 | 71,5 | 72 | 72 |
| Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR), g/10 min | 1,23 | 1,23 | 1,25 | 1,18 | 1,14 |

¹⁾ Skład napełniacza: T40 — 40% mas. T; Kr40 — 40% mas. kredy (Kr); K5 — 20% mas. NW + 20% mas. P6; K6 — 20% mas. T + 20% mas. NW; K7 — 20% mas. T + 20% mas. P6

napełniacz włóknisty z utylizacji otrzymywany na sicie w młynie nożowym o oczkach 8 mm. Na podstawie tych wyników stwierdziliśmy, że napełniacz włóknisty z utylizacji zastępujący w PP całkowicie lub częściowo napełniacz mineralny (WS, T lub Kr) powoduje polepszenie większości właściwości wytrzymałościowych w porównaniu z samym napełniaczem mineralnym, zwłaszcza z WS. Również proszek żywicy może być za-

T a b e l a 5. Wpływ składu napełniacza (użytego w ilości 25% mas.) na właściwości mechaniczne i przetwórcze kompozycji PA6 modyfikowanych produktami utylizacji laminatów poliestrowo-szkłanych

T a b l e 5. The mechanical and processing properties of PA6 compositions modified with 25 wt. % filler prepared from waste laminate utilization product in relation to filler composition

| Symbol ¹⁾ | It25 | K8 | K9 | K10 | K11 |
|---|------|-------|------|-------|-------|
| Właściwość | | | | | |
| Moduł przy zginaniu (E_g), MPa | 5380 | 4100 | 4340 | 5220 | 5860 |
| Wytrzymałość na zginanie (σ_g), MPa | 142 | 111,9 | 87,7 | 146,2 | 148,8 |
| Moduł sprężystości przy rozciąganiu (E_t), MPa | 5380 | 4638 | 4560 | 5920 | 6450 |
| Naprężenie zrywające (σ_r), MPa | 100 | 62,4 | 62,8 | 97 | 110,9 |
| Wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_r), MPa | 4,7 | 2,64 | 2,9 | 7,6 | 5,8 |
| Udarność Izoda (a_k), kJ/m ² | 6,0 | 2,64 | 2,9 | 7,6 | 5,8 |
| Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR), g/10 min. | 1,89 | 0,736 | 1,77 | 2,88 | 3,2 |

¹⁾ Skład napełniacza: It25 — Itamid 25, poliamid 6 + 25% mas. WS (Spółdzielnia „Xenon”, Łódź); K8 — 25% mas. NW (bez rozfilcowywania); K9 — 25% mas. NW; K10 — 10% mas. standardowego WS + 15% mas. NW; K11 — 15% mas. standardowego WS + 10% mas. NW

stosowany w PP jako częściowy zamiennik napełniaczy mineralnych, ponieważ nie powoduje on istotnych zmian właściwości wytrzymałościowych kompozycji.

W poliamidzie 6 częściowe zastąpienie standardowego WS włóknistym napełniaczem z utylizacji nie wywiera wyraźnego wpływu na właściwości wytrzymałościowe.

Wpływ dodatku napełniacza włóknistego o różnym stopniu rozdrobnienia na właściwości mechaniczne tłoczyw fenolowych przedstawiono w trzech ostatnich kolumnach tabeli 6 (tłoczywa K12, K13, K14). Pozostałe kolumny tej tabeli dotyczą wymagań, które muszą spełniać tłoczywa fenolowe zawierające różne rodzaje napełniaczy (wymagania według PN-81/C-89270).

Na podstawie tych danych można stwierdzić, że tłoczywa fenolowe zawierające napełniacz włóknisty z utylizacji jako zamiennik mączki drzewnej lub mineralnej spełniają wymagania stawiane tego rodzaju produktom. Niektóre właściwości (udarność, temperatura ugięcia) są nawet lepsze.

Badaliśmy też możliwości wykorzystania produktów utylizacji w żywicach poliestrowych i epoksydowych. Stosowane receptury oraz twardość metodą wciskania kulki i udarność wg Charpy uzyskanych laminatów przedstawiono w tabelach 7 i 8. W tabelach tych zamieściliśmy dane dotyczące zarówno laminatów z włóknem szklanym z utylizacji (WOK8), jak i ze standardowym ciętym WS (długości 4 mm). Tak więc, napełniacz włóknisty z utylizacji może być z powodzeniem stosowany w laminatach epoksydowo-szkłanych i poliestrowo-szkłanych.

Określiśmy również możliwość wykorzystania proszku żywicy z utylizacji (PŻ) jako dodatku do żywic

T a b e l a 6. Właściwości tworzyw fenolowych z różnymi napełniaczami (wymagania wg PN-81/C-89270) i wyniki własne
T a b l e 6. Mechanical property data on variously filled phenol molding compounds

| Symbol tłoczywa i skład napełniacza | Wymagania | | | | | | Wyniki własne | | |
|--|----------------|----------------|----------------------------|----------------------------|------------------|------------------------------|---|---|---|
| | PF + Sw | PF + D | PF + DN | PF + DG | PF + N | PF + NG | K12 | K13 | K14 |
| | włókno szklane | mączka drzewna | mączka drzewna i mineralna | mączka drzewna i grafitowa | mączka mineralna | mączka mineralna i grafitowa | WOK 12 (oczko sita młyńskiego nożowego 12 mm) | WOK 8 (oczko sita młyńskiego nożowego 8 mm) | proszek szklany (pozostałość po mieleniu) |
| Właściwości | | | | | | | | | |
| Barwa | naturalna | naturalna | naturalna | naturalna | naturalna | naturalna | naturalna | naturalna | naturalna |
| Plastyczność prasownicza wg Reshiga, mm | 50—180 | 50—180 | 50—180 | 50—180 | 50—180 | 50—180 | 192 | 200 | 192 |
| Gęstość metodą hydrostatyczną, g/cm ³ | <1,9 | <1,5 | <1,5 | <1,4 | <1,9 | <1,9 | 1,46 | 1,51 | 1,33 |
| Udarność Charpy, kJ/m ² | >20 | 4,0—4,5 | >4,5 | >4,0 | 3,5—5,0 | >2,0 | 10,6 | 10,5 | 4,5 |
| Wytrzymałość na zginanie, MPa | >90 | >50 | >60 | >60 | >50 | >40 | 42 | 49 | 39 |
| Temperatura ugięcia wg Martensa, °C | >180 | >110 | >100 | >130 | >150 | >140 | 159 | 173 | 90 |

T a b e l a 7. Receptury i właściwości laminatów epoksydowo-szklanych

T a b l e 7. Formulations of, and mechanical property data on, epoxide-glass fiber laminates

| Składniki i właściwości | Jednostka | Laminaty z napełniaczem standardowym | | Laminaty z napełniaczem z utylizacji | |
|------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|--------|--------------------------------------|--------|
| | | % mas. | % mas. | % mas. | % mas. |
| Epidian 5 + TETA ¹⁾ | % mas. | 66,7 | 50 | 66,7 | 50 |
| Standardowe włókno szklane | % mas. | — | — | 33,3 | 50 |
| Włókno szklane WOK8 (z utylizacji) | % mas. | 33,3 | 50 | — | — |
| Twardość metodą wciśnięcia kulki | MPa | 103,5 | 132 | 93,4 | 98,2 |
| Udarność wg Charpy | kJ/m ² | 5,85 | 7,17 | 3,83 | 6,42 |

¹⁾ Na 100 g Epidianu 5 stosowano 10 g TETA (trietylenotetraaminy).

T a b e l a 8. Receptury i właściwości laminatów poliestrowo-szklanych

T a b l e 8. Formulations of, and mechanical property data on, polyester-glass fiber laminates

| Składniki i właściwości | Jednostka | Laminaty z napełniaczem standardowym | | Laminaty z napełniaczem z utylizacji | |
|--|-------------------|--------------------------------------|--------|--------------------------------------|--------|
| | | % mas. | % mas. | % mas. | % mas. |
| Polimal 105 z utwardzaczem ¹⁾ | % mas. | 66,7 | 50 | 66,7 | 50 |
| Standardowe włókno szklane | % mas. | — | — | 33,3 | 50 |
| Włókno szklane WOK8 (z utylizacji) | % mas. | 33,3 | 50 | — | — |
| Twardość metodą wciśnięcia kulki | MPa | 109,4 | 119,4 | 69,6 | 106,2 |
| Udarność wg Charpy | kJ/m ² | 7,55 | 9,38 | 5,69 | 7,25 |

¹⁾ Na 100 g Polimalu 105 stosowano 1,0 g ketonoksu i 0,3 g naftenianu kobaltu.

poliestrowych i epoksydowych. Receptury oraz niektóre właściwości mechaniczne tych kompozycji zawierają

T a b e l a 9. Receptury i właściwości kompozycji żywicy epoksydowej napełnionej proszkiem żywicy z utylizacji (PŻ)

T a b l e 9. Formulations of, and mechanical property data on, epoxide-glass fiber laminates filled with resin powder prepared from waste laminate utilization product

| Składniki i właściwości | Jednostka | Charakterystyka kompozycji | | | |
|----------------------------------|-------------------|----------------------------|--------|--------|--------|
| | | % mas. | % mas. | % mas. | % mas. |
| Epidian 5 + TETA ¹⁾ | % mas. | 41,5 | 50 | 60 | 70 |
| PŻ | % mas. | 58,5 | 50 | 40 | 30 |
| Twardość metodą wciśnięcia kulki | MPa | 112,6 | 109,4 | 95,7 | 81,5 |
| Udarność wg Charpy | kJ/m ² | 0,79 | 0,82 | 0,90 | 0,99 |

¹⁾ Na 100 g Epidianu 5 stosowano 10 g TECZA (trietylenotetraaminy).

T a b e l a 10. Receptury i właściwości kompozycji żywicy poliestrowej napełnionej proszkiem żywicy z utylizacji (PŻ)

T a b l e 10. Formulations of, and mechanical property data on, polyester-glass fiber laminates filled with resin powder prepared from waste laminate utilization product

| Składniki i właściwości | Jednostka | Charakterystyka kompozycji | | | |
|--|-------------------|----------------------------|--------|--------|--------|
| | | % mas. | % mas. | % mas. | % mas. |
| Polimal 105 z utwardzaczem ¹⁾ | % mas. | 46,5 | 50 | 60 | 70 |
| PŻ | % mas. | 53,4 | 50 | 40 | 30 |
| Twardość metodą wciśnięcia kulki | MPa | 100,7 | 98,7 | 89,0 | 66,0 |
| Udarność wg Charpy | kJ/m ² | 1,01 | 1,11 | 1,31 | 1,47 |

¹⁾ Na 100 g Polimalu 105 stosowano 1,0 g ketonoksu i 0,3 g naftenianu kobaltu.

tabele 9 i 10. Ustaliliśmy, że PŻ dobrze rozprawdza się zarówno w żywicy poliestrowej (do ok. 50% mas.), jak i epoksydowej (do ok. 60% mas.). Kompozycje są jednorodne, nie kruszą się, a ich twardość jest wprost proporcjonalna do zawartości napełniacza. Mogą one znaleźć zastosowanie jako różnego typu kity i szpachlówki.

Z przeprowadzonej przez nas analizy ekonomicznej wynika, że omawiane produkty utylizacji są tanie.

Napełniacz włóknisty jest ponad 2 razy tańszy od najtańszego włókna szklanego, a cena proszku żywicy jest porównywalna z ceną napełniaczy mineralnych.

PODSUMOWANIE

— Opisany w niniejszym artykule proces utylizacji laminatów poliestrowo-szklanych pozwala na przerób rozmaitych odpadów PWS — zarówno poprodukcyjnych, jak i użytkowych — różniących się zawartością włókna szklanego. Uzyskuje się tu dwa podstawowe produkty: napełniacz włóknisty (zawierający 70—80% mas. włókna szklanego) i proszek żywicy.

Napełniacz włóknisty może:

— w tworzywach termoplastycznych częściowo (do 50% mas.) zastąpić włókna szklane bez istotnego pogorszenia właściwości wytrzymałościowych bądź też stanowić całkowity albo częściowy zamiennik napełniaczy mineralnych powodując polepszenie niektórych właściwości wytrzymałościowych tych materiałów;

— odegrać rolę zamiennika mączki drzewnej lub mineralnej w tłoczywach fenolowych poprawiając ich właściwości mechaniczne;

— być użyty jako dodatek do włókna szklanego w żywicach poliestrowych i epoksydowych nie zmieniając, praktycznie biorąc, charakterystyki użytkowej uzyskiwanych laminatów.

Pochodzący z utylizacji proszek żywicy może być wprowadzony do tworzyw termoplastycznych jako częściowy zamiennik napełniaczy mineralnych (w mieszaninie z napełniaczem włóknistym lub napełniaczem mineralnym) nie zmieniając właściwości wytrzymałościowych tych tworzyw. Zawierające taki proszek kompozycje na podstawie żywic poliestrowych lub epoksydowych można stosować jako kity i szpachlówki.

Analiza ekonomiczna omawianych produktów utylizacji wskazuje na opłacalność ich użytkowania.

Uruchomienie przemysłowej linii do ekstrakcji laminatów poliestrowo-szklanych pozwoli na uzyskanie

wielu wymiernych korzyści, albowiem zapobiegnie gromadzeniu nierozkładalnych odpadów laminatów (a więc będzie sprzyjać ochronie środowiska), oraz pozwoli na uzyskanie tanich zamienników napełniaczy stosowanych dotychczas do modyfikacji tworzyw termoplastycznych, tłoczyw fenolowych a także żywic poliestrowych i epoksydowych.

LITERATURA

1. Directive 94/62/EC of December 1994 on packaging and packaging waste.
2. Directive 91/156/EEC of 18 March 1991 amending Directive 75/442/EECV on waste.
3. Directive 75/442/EEC of 15 July 1975 on waste.
4. Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej Nr 96 z dnia 13 sierpnia 1997 r., Ustawa z dnia 27 czerwca 1997 r. o odpadach.
5. Pełka J., Kowalska E.: *Polimery* 2001, 46, 201.
6. Kowalska E., Pełka J.: *Polimery* 2001, 46, 268.
7. Pickering S. J., Kelly R. M., Kennerley J. R., Rudd C. D., Fenwick N. J.: *Compos. Sci. Techn.* 2000, 16, 509.
8. Kennerley J. R., Fenwick N. J., Pickering S. J., Rudd C. D.: *J. Vinyl Addit. Technol.* 1997, 3, 1, 58; CA. 1997, 127, 35247.
9. Baliko S.: „Hazard ous Waste: Detection, Control, Treatment”, Proc. World Conf. (1988), Meeting Date 1987, Volume Pt. B, 1325—33, CA. 1989, 110, 10969.
10. Baliko S.: *Energiagazdalkodas* 1987, 28, 496; CA. 1988, 108, 61883.
11. *Pat. jap.* 53 014 833 (1978).
12. *Pat. szwedzki* 392 064 (1977).
13. Informacja handlowa firmy Ercom Composite Recycling GmbH (RFN).
14. Nowaczek W.: *Polimery* 1999, 44, 758.
15. *Pat. polski* 173 394 (1994).

Otrzymano 12 I 2001 r.