

Patrycja PAWŁOWSKA<sup>a)</sup>, Katarzyna GAWDZIŃSKA<sup>a)</sup>, Katarzyna BRYLL<sup>a)</sup>, Marek PIJANOWSKI<sup>a)</sup>, Leszek Chybowski<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup>Instytut Podstawowych Nauk Technicznych, Akademia Morska w Szczecinie, ul. Willowa 2-4, 71-650 Szczecin

<sup>b)</sup>Instytut Eksploatacji Siłowni Okrętowych, Akademia Morska w Szczecinie, ul. Wały Chrobrego 1-2; 70-500 Szczecin

e-mail: patrycja.pawlowska01@gmail.com

## Dobór materiału osnowy na hybrydowe materiały kompozytowe z udziałem recykltów

**Streszczenie:** Wybór odpowiedniej osnowy w procesie wytwarzania laminatów jest bardzo ważnym elementem technologicznym. Prawidłowo dobrana osnowa najczęściej w rozpatrywanym typie kompozytów: żywica powinna spełniać założone cechy wytrzymałościowe, być odporna na działanie czynników zewnętrznych, doskonale pokrywać i scalać fazę umocnienia i być łatwą w przetwarzaniu. Z drugiej strony powinna również spełniać wymagania norm i wytycznych dotyczących środowiska oraz BHP, a jej cena powinna być dostosowana do założonego poziomu ekonomicznego.

W niniejszej pracy przedstawiono najpopularniejsze rodzaje żywic stosowane w technologiach kompozytów wraz z zestawianiem ich wad i zalet. Na podstawie analizy charakterystycznych cech żywic wytypowano różne materiały na osnowę laminatów polimerowych. Celem pracy było opisanie wyników badań dotyczących zagadnień związanych z wpływem materiału osnowy na właściwości kompozytów z recyklatów i hybrydowych kompozytów recyklatowych. Wytworzono kompozyt zawierający recyklatową piankę poliuretanową o osnowie z żywicy poliestrowej i epoksydowej oraz hybrydowy kompozyt wzmacniany recyklatową pianką poliuretanową i włóknem szklanym, o osnowie z żywicy poliestrowej i epoksydowej. Porównano również właściwości fizyko-chemiczne wytwarzanych materiałów.

**Słowa kluczowe:** kompozyty, recyklaty, pianka poliuretanowa, żywice poliestrowe, epoksydowe

### SELECTION OF MATRIX MATERIAL FOR HYBRID COMPOSITES WITH RECYCLED PARTICIPATION

**Abstract:** The choice of proper resin in the manufacture of laminates critical. Properly selected resins should: comply with the assumed strength and fatigue related parameters; be resistant to external factors; perfectly cover the reinforcement phase; be suitable for easy processing. On the other hand, the composite resin should also meet requirements of standards and guidelines relating to the environment and occupational safety, and its price should not exceed an adopted range.

This work presents the most common types of resins, indicating their advantages and disadvantages. Based on the analysis of the characteristics of various resins, those suitable for the matrix material are pointed out. This study aims at analyzing the results of research on the influence of matrix material on properties of recycle composites and hybrid composites. One type of the manufactured composite contained recycled polyurethane foam with the matrix of polyester and epoxy resin, the other was a hybrid composite with recycled polyurethane foam and glass fiber and polyester and epoxy resin matrix. The physico-chemical properties of the materials have been compared.

**Keywords:** composites, recycle, glassfibre, polyurethane foam, polyester resin, epoxy resin

## 1. WPROWADZENIE

Powszechne stosowanie kompozytów o osnowie polimerowej, powoduje wytworzenie kilkaset tys. ton odpadów. Niesie to za sobą

konieczność zagospodarowania odpadów produkcyjnych i użytkowych w sposób ekologicznie dopuszczalny [1-3]. Liczbę odpadów można zmniejszyć, ponownie je wykorzystując np. poprzez recykling materiałowy [2]. Ten

sposób przetworzenia materiału odpadowego powoduje zmniejszenie obciążenia środowiska naturalnego, oraz pozwala na otrzymanie nowych materiałów, które mogą być stosowane do produkcji wyrobów technicznych, zastępując stosowane obecnie materiały pierwotne.

Aby wytwarzany kompozyt zawierający recyklat posiadał korzystne właściwości, niezbędne jest dobranie odpowiedniego materiału osnowy. Określenie na samym początku produkcji oczekiwanych cech wytrzymałościowych, zmęczenia, odporności na działanie czynników zewnętrznych, łatwości w przetwarzaniu oraz doskonałym pokryciu i zespoleniu fazy umacniającej kompozyt powoduje optymalne dobranie żywicy do wybranych celów. Dodatkowym kryterium przy wyborze osnowy jest spełnianie przez nią określonych norm, wymagań BHP czy wytycznych dotyczących ochrony środowiska. Kolejnym, aspektem ekonomicznym jest cena żywicy, która powinna być na określonym poziomie [4-6].

Celem pracy jest opisanie wyniki badań dotyczących zagadnień związanych z wpływem materiału osnowy na wytwarzanie kompozytów recyklatowych i hybrydowych kompozytów recyklatowych. Zaprezentowano również właściwości fizyko-chemiczne wytwarzanych materiałów tj. gęstość, nasiąkliwość, udarność oraz wytrzymałość na rozciąganie.

## 2. DOBÓR MATERIAŁU OSNOWY

Obecnie w technice dominują kompozyty o osnowach polimerowych. Wśród kompozytów konstrukcyjnych przeważają obecnie materiały o osnowach duroplastycznych. Najczęściej stosowanymi duroplastami są żywice: poliestrowe (głównie nienasycone), winyloestrowe czy też epoksydowe [5-12].

Wszystkie te materiały mają wiele wspólnych cech, lecz każdy ich typ ma indywidualne charakterystyczne właściwości. Według definicji

Tab. 1. Wady i zalety żywic [6-12]

Tab. 1. Advantages and disadvantages of resin [6-12]

MATERIAŁ	ZALETY	WADY
Żywica epoksydowa	Utwardzona żywica wykazuje doskonałą wytrzymałość zmęczeniową i odporność na mikropęknięcia Bardzo dobre właściwości mechaniczne. Bardzo dobrze przylega do włókien, nie jest wymagany nadmiar żywicy Wysoka odporność na działanie temperatury i wody Mały skurcz materiałowy. Niższe naprężenia wewnętrzne, dłuższe utwardzanie (większych elementów) Brak substancji lotnych	Wyższa cena Utwardzanie oraz dotwardzanie (temp. Ok 50 °C) Stosunek mieszania składników jest parametrem krytycznym Wymagane szkolenie pracowników
Żywica poliestrowa	Niska temperatura oraz szybki czas utwardzania kontrolowany przez ilość akceleratora/katalizatora oraz łatwa w przetwarzaniu Podwyższona odporność na działanie wody żywic izoftalowych Niska cena	Wysoka zawartość styrenu, palność Wysoka podatność na osmozę i absorpcję wody Duży skurcz materiału Umiarkowane właściwości mechaniczne
Żywica winyloestrowa	Wyższe niż żywic poliestrowych właściwości mechaniczne, większa twardość i sprężystość Wyższa niż żywic poliestrowych odporność na działanie wody Wysoka odporność chemiczna/korozyjna Zmienny czas reakcji, krótki czas utwardzania	Wysoka zawartość styrenu (>30%) Cena wyższa niż żywic poliestrowych Duży skurcz materiału Wymaga dotwardzania dla polepszenia właściwości Przyczepność do innych, już utwardzonych elementów dużo poniżej ideału, nie jest idealna dla napraw.

żywica [13] jest to „nierozpuszczalna w wodzie substancja z bezpostaciowymi i/lub cząstkowo krystalicznymi mieszaninami nielotnych związków organicznych- terpenoidów (tzn. kwasów żywicznych i ich pochodnych) oraz związków fenolowych (kwasów fenolowych, fenoli)”.

Na jakość i cechy żywic mają wpływ składniki dodawane na początku produkcji. Wpływają one na sposób w jaki żywica zachowuje się podczas sieciowania oraz jakimi właściwościami będzie charakteryzował utwardzony laminat [6-9].

W tabeli 1 zestawiono najczęściej prezentowane wady i zalety tych materiałów [6-12].

Na podstawie danych literaturowych [6-12] w tabeli 2 przedstawiono porównanie najważniejszych właściwości żywic poliestrowych, epoksydowych i winyloestrowych.

Żywice poliestrowe ze względu na duży skurcz materiału są stosowane przy produkcji form posiadających małą wytrzymałość mechaniczną, przeznaczonych do laminowania ręcznego. Ostatnio na rynku pojawiły się żywice poliestrowe niskoskurczowe, które są przeznaczone do szybkiej produkcji form, tzw. rapid tooling system [7-9].

Żywice i żelkoty winyloestrowe w porównaniu z poliestrowymi, wyróżniają się lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi i dużo mniejszym skurczem. Łączą one w sobie cechy żywic poliestrowych tj. dobrej zwilżalności wypełniaczy mineralnych, dobrej przesycalności maty szklanej, łatwości w przetwarzaniu oraz epoksydowych tj. wysokiej chemoodporności na działanie różnych środowisk. Dzięki tym właściwościom winyloestry wykorzystuje się do wytwarzania form do wyrobów o większej dokładności wymiarowej [7].

Porównując żywice winyloestrowe i poliestrowe z żywicami i żelkotami epoksydowymi można stwierdzić, że po utwardzeniu posiadają one korzystne właściwości tj.: wyższa odporność na działanie rozmaitych czynników chemicznych, właściwości elektryczne i wytrzymałościowe, minimalny skurcz technologiczny. Dlatego najczęściej są one wykorzystywane do budowy form do wyrobów o dużej dokładności wykonania. Dodatkowo do produkcji form wykorzystywanych w procesach wysokotemperaturowych (technologie: infuzji, RTM) i przystosowanych do dużej liczby formowań wykorzystuje się żywice epoksydowe [7,10].

Tab. 2. Właściwości żywic[6-12]

Tab. 2. Properties of resin [6-12]

Cecha użytkowa	Poliestrowa	Winyloestrowa	Epoksydowa
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	35 - 80	50 - 80	40 - 130
Sztwność (GPa)	2,0 - 4,0	3,0 - 3,5	3,0 - 4,0
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	80 - 130	120 - 140	110 - 130
Zakres temperaturowy (C)	55 - 100	95 - 130	120+
Skurcz liniowy materiału (%)	do 9	do 7	do 2
Lepkość (mPas) 25°C	100 - 400+ (regulowana przez zawartość styrenu)	200 - 500+ (regulowana, styren)	300 - 1500+
Łatwość przetwarzania	+++*	++	+
Zapach	Silny (styren)	Silny	Słaby (aminy)
Absorpcja wody	+	++	+++
Podatność na osmozę	-	++	+++
Cena	Najtańsza	Średnia	Najdroższa

\*+++ najlepsza,++ średnia,+ najgorsza

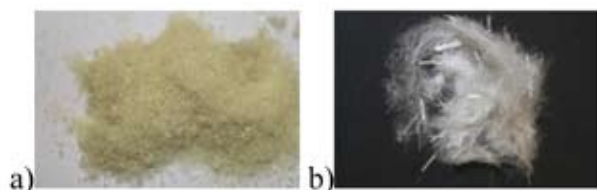
### 3. MATERIAŁ BADAWCZY

Do wytworzenia kompozytów z udziałem recyklatów jako materiał osnowy zastosowano:

- żywicę epoksydową Epidian 5 wraz z utwardzaczem Z1, w proporcjach 10:1;
- żywicę poliestrową Polimal 1094 wraz z utwardzaczem Metox 50W, w proporcjach 100:1.

Jako napełniacz (umocnienie) zastosowano:

- twardą piankę poliuretanową (PUR) - pozyskaną w wyniku demontażu frakcji lekkiej z kompozytów typu sandwich pochodzących z przemysłu morskiego (postać proszku (rys. 1a));
- cięte włókno szklane, długość ok. 3 cm (rys. 1b).



Rys. 1. Faza umocnienia badanych materiałów kompozytowych: a) PUR, b) włókno szklane

Fig. 1. Reinforced for recycle hybrid composites: a) PUR, b) fiberglass

Wytworzono kompozyt o osnowie z żywicy poliestrowej zawierający recyklatową piankę poliuretanową oraz hybrydowy kompozyt o osnowie z żywicy poliestrowej wzmocniany recyklatową pianką poliuretanową i włóknem

szklanym. Skład badanych materiałów oraz rodzaj zastosowanej żywicy przedstawiono w tabeli 1.

Do wytworzenia materiału badawczego zastosowano metodę mieszania z równoczesnym wprowadzeniem cząstek napełniacza do ciekłego materiału, a następnie w sposób grawitacyjny zalano formy silikonowe.

### 4. METODYKA I WYNIKI BADAŃ

Gęstość wytworzonych kompozytów oznaczono za pomocą metody hydrostatycznej wg. normy PN-EN ISO 1183-1:2013-06. Badanie przeprowadzono w temperaturze 23°C. Oznaczenie absorpcji wody przeprowadzono metodą wagową. Metodę tę wybrano z racji jej szerokiego rozpowszechnienia w literaturze światowej, a także krajowej oraz uznanej jako metodę właściwą (rekomendowaną) do prowadzenia badań porównawczych dla różnych materiałów. Jest to metoda objęta normą PN-EN ISO 62:2008. Skurcz pierwotny określono metodą objętościową zgodnie z PN-EN ISO 3521:2002. Oznaczenie udarności metodą Charpy przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2010. Oznaczenie wykonano, dla próbek bez karbu w postaci belek typu 2. Oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1,2:2016. Zestawienie uśrednionych wyników dla wytwarzanych materiałów przedstawiono w tab. 2.

Tab. 3. Skład badanych materiałów

Tab. 3. Composition of tested materials

Lp	Rodzaj zastosowanej żywicy	Zawartość żywicy [% wag.]	Zawartość pianki poliuretanowej [% wag.]	Zawartość włókna szklanego [% wag.]	Oznaczenie
1	Epoksydowa	100	-	-	E0
2	Epoksydowa	95	5	-	KE5
3	Epoksydowa	95	2,5	2,5	HE5
4	Poliestrowa	100	-	-	P0
5	Poliestrowa	95	5	-	KP5
6	Poliestrowa	95	2,5	2,5	HP5

Tab. 4. Zestawienie właściwości przykładowych materiałów kompozytowych zgodnie z [14-18]

Tab. 4. Comparison of properties of exemplary composite materials according to [14-18]

Lp.	Właściwości	Jedn.	E0	KE5	HE5	P0	KP5	HP5
1	Gęstość	g/cm <sup>3</sup>	1,18±0,01	1,06±0,02	1,11±0,02	1,14±0,03	1,07±0,02	1,09±0,01
2	Nasiąkliwość	%	0,291±0,004	0,375±0,014	0,424±0,006	0,742±0,009	0,814±0,007	0,831±0,012
3	Udarność	J/cm <sup>2</sup>	1,33±0,02	0,99±0,03	1,31±0,01	1,00±0,03	0,72±0,02	0,97±0,01
4	Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	45±3	23±2	52±3	35±4	17±2	41±4
5	Skurcz	%	1,92±0,08	1,82±0,09	1,74±0,11	7,31±0,23	6,83±0,22	6,74±0,21

Dodatek 5% wag. wtórnego poliuretanu do żywicy niezależnie od materiału osnowy powoduje obniżenie gęstości. To korzystne zjawisko pozwala na zmniejszenie masy produkowanych elementów o ok. 10% dla żywicy epoksydowej oraz o ok. 6% dla żywicy poliestrowej, wynika to z bardzo niskiej masy właściwej poliuretanów. Widać też, że wprowadzenie do materiału osnowy dodatków w postaci pianki PUR oraz włókna szklanego sprzyja absorpcji wody, spowodowane jest to najprawdopodobniej brakiem koherencji granicy międzyfazowej. Jednak ze względu na charakter żywicy poliestrowej, kompozyty na jego bazie charakteryzuje się większą nasiąkliwością od kompozytów o osnowie epoksydowej. Wartości wytrzymałości na rozciąganie, która w przypadku większości zastosowań ma kluczowe znaczenie uległy obniżeniu wraz z dodaniem recyklatu PUR, zarówno dla żywicy epoksydowej (o 48%), jak i poliestrowej (o 52%). Jednocześnie zmalała udarność o 22% dla kompozytu o osnowie epoksydowej oraz o 25% dla poliestrowej. Jednak w przypadku kompozytu hybrydowego, zawierającego 5% wag. wtórnej pianki PUR oraz włókna szklanego, dodatek ceramiki częściowo kompensuje pogorszenie właściwości wynikające z zastosowania tylko recyklatu PUR.

Porównując wytrzymałość właściwą (wytrzymałość na rozciąganie odniesioną do gęstości materiału) można zaobserwować ponad 20% wzrost tego parametru dla kompozytu hy-

brydowego w porównaniu do czystej żywicy zarówno epoksydowej jak i poliestrowej. Zaobserwowano również, że dodanie do materiału osnowy włókna szklanego lub pianki poliuretanowej zmniejsza skurcz materiału nawet o ok 8%.

## 5. PODSUMOWANIE

Analizując otrzymane wyniki, można stwierdzić, iż:

- jest możliwe wykonanie, o zadowalającej spójności i dobrej jakości kompozytów ze składników wtórnych o osnowie z żywicy (poliestrowej i epoksydowej);
- materiał odpadowy można zastosować jako napełniacz do hybrydowych materiałów kompozytowych;
- dodanie odpadów w postaci pianki (PUR) znacznie zmniejsza masę produkowanych elementów;
- rodzaj osnowy wpływa na właściwości fizyko-chemiczne (gęstość, nasiąkliwość, udarność, wytrzymałość na rozciąganie, skurcz), zarówno kompozytów zawierających tylko piankę recyklingową, jak i materiałów hybrydowych;
- najlepszymi właściwościami mechanicznymi (wytrzymałość na rozciąganie i udarność) spośród badanych kompozytów cechują się kompozyt hybrydowy na osnowie żywicy epoksydowej;
- dodanie napełniacza w postaci pyłu z pianki PUR zmniejsza skurcz materiału;

- hybrydowe materiały kompozytowe wytwarzane na bazie obu żywic wykazują zadowalające właściwości użytkowe.

## BIBLIOGRAFIA

1. Błędzki A, Gorący K., Urbaniak M.; *Możliwości recyklingu i utylizacji materiałów polimerowych i wyrobów kompozytowych*, Polimery 2012, 57, nr 9 s. 620-626
2. *Recykling i odzysk materiałów polimerowych materiały-technologie-utylizacja*; red. Błędzki A. K., Tartakowski Z.; Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2010.
3. Tomaszewska J., Zajchowski S.; *Właściwości mechaniczne i struktura mieszanin recyklatów polietylenu i poli(chlorku winylu) napełnionych mączką drzewną*; Polimery 2013, nr 2, 106
4. Ashiby M.F.: *Dobór materiałów w projektowaniu inżynierskim*, WNT, Warszawa, 1998.
5. Hodgkinson J.M.; *Mechanical testing of advanced fibre composites*, Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, 2000.
6. Kozioł M.; *Wpływ osnowy polimerowej na właściwości mechaniczne laminatów wzmocnionych włóknem szklanym*; Kompozyty 10: 4 (2010); s. 317 – 321.
7. Czarnańska-Banaś U., Stasiewicz P., Mrówczyńska J.; *Formy kompozytowe*; <http://www.konstrukcjeinzynierskie.pl>; (dostęp: 25.06.2017).
8. Kłosowska-Wońkiewicz Z., Królikowski W., Penczek P.; *Żywice i laminaty poliestrowe*; Wydawnictwo Naukowo -Techniczne, Warszawa 1986.
9. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.; *Żywice epoksydowe*; Wydawnictwo Naukowo -Techniczne, Warszawa 1982.
10. Piesowicz E., Irska I., Bryll K., Gawdzińska K., Bratychak M., *Poly(butylene terephthalate/carbon nanotubes nanocomposites, Part II, Structure and properties*, Polimery 2016,1, 24.
11. Cwalina M., *Żywice epoksydowe*; Composites Review I-III 2013; s. 30 – 32.
12. Pijanowski M. *Wytrzymałość na zginanie epoksydowych kompozytów hybrydowych*, Przetwórstwo Tworzyw 2011, 17(5), 351-355.
13. Alicja Szweykowska, Jerzy Szweykowski (red.): *Słownik botaniczny*. Warszawa: Wiedza Powszechna, 2003, s. 1057. ISBN 83-214-1305-6.
14. PN-EN ISO 1183-1:2013-06: *Tworzywa sztuczne - Metody oznaczania gęstości tworzyw sztucznych nieporowatych*.
15. PN-EN ISO 3521:2002: *Tworzywa sztuczne - Żywice poliestrowe nienasycone i epoksydowe - Oznaczanie całkowitego skurczu objętościowego*.
16. PN - EN ISO 62:2008. *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie absorpcji wody*.
17. PN-EN ISO 527-1,2:2016 *Tworzywa sztuczne. Oznaczenie cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu*.
18. PN- EN ISO 179-1:2010. *Tworzywa sztuczne – Oznaczenie udarności metodą Charpy – Część 1: Nieinstrumentalne badanie udarności*.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 24-07-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 24-07-2017