

Surowce wtórne w wyrobach kompozytowych w branży automotive

Streszczenie: Od 2018 roku obserwuje się zapaść na rynku surowców objawiający się ograniczoną i niestabilną dostępnością oraz ogólnym wzrostem cen. Dodatkowo Dyrektywy Unii Europejskiej coraz bardziej restrykcyjnie formułują zasady gospodarki odpadami i udziału surowców wtórnych w produktach wprowadzanych na rynek. Odpowiedzią na oba zagadnienia jest zwiększenie udziału recyklingu w procesach produkcyjnych, co w przypadku materiałów niskocząsteczkowych, jak stal, szkło i papier jest już dobrze rozpoznane i wdrożone. Takie praktyki nie stanowią też problemu w przypadku tworzyw termoplastycznych, jak poliolefiny, poliamidy i in. W branży automotive, niezależnie od rodzaju napędu, duży udział w surowcach odpadowych mają też kompozyty i tekstylia. Takie materiały, nie są obecnie recyklowane na szeroką skalę, a odpady z ich zawartością są składowane w glebie lub spalane pirolitycznie z emisją spalin do atmosfery. W artykule przeprowadzono dyskusję o możliwości wdrożenia recyklingu materiałów kompozytowych i tekstylnych w branży automotive oraz przedstawiono próby laboratoryjne obróbki takich surowców odpadowych i wytwarzania kompozytów ze znaczącym udziałem recyklatów.

Abstract: Since 2018, some collapse in the market of raw materials has been observed, which is manifested by limited and volatile availability of products and an overall increase in prices. In addition, European Union Directives more and more restrictively formulate the rules of waste management and the share of secondary raw materials in products placed on the market. The answer to both issues is to increase the share of recycling in production processes, which in the case of low-molecular materials such as steel, glass and paper is already well recognized and implemented. Such practices are also not a problem for thermoplastics such as polyolefins, polyamides, etc. In the automotive industry, regardless of the type of drive, composites and textiles also have a large share in waste materials. Such materials are currently not recycled on a large scale, and the waste with their content is deposited in the soil or pyrolytically burned with the emission of exhaust gases into the atmosphere. (Secondary raw materials in composite products in the automotive industry).

Słowa kluczowe: kompozyty, recykling, gospodarka cyrkularna, przemysł motoryzacyjny

Keywords: composites, recycling, circular economy, automotive

Wstęp

Polimery, tworzywa sztuczne i kompozyty, do lat 70-tych XX wieku, uznawano za materiały nieinżynierskie i w branży automotive stosowane były głównie w detalach wyposażenia, jak paski, węże, uszczelki, podkłady dywanowe, uszczelnienia, kleje, opony itd. – w roli uzupełnienia rozwiązania inżynierskiego, a nie samodzielnego elementu. W ostatnich latach obserwuje się zmianę tego poglądu i trend zastępowania tradycyjnych materiałów tworzywami sztucznymi nawet w bardziej wymagających funkcjach i rozwiązaniach w przemyśle motoryzacyjnym. Tworzywa sztuczne są przy tym surowcem relatywnie tanim i łatwo dostępnym, lekkim i wytrzymałym a jednocześnie zapewniają swobodę projektowania w zakresie bezpieczeństwa, stylu i komfortu [1]. Rewolucja materiałowa w motoryzacji rozpoczęła się od tworzyw termoplastycznych, zwłaszcza ABS, a następnie poliamid, poliacetal i poliwęglan wraz z wprowadzeniem stopów i blend różnych polimerów. Ciągły rozwój zaawansowanych, wysokowydajnych polimerów radykalnie rozpowszechnił ich wykorzystanie. Pierwotnie tworzywa sztuczne wprowadzono do automotive ze względu na dobre właściwości mechaniczne połączone z doskonałym wyglądem, w tym możliwością kolorowania. Obecnie tworzywa sztuczne służą głównie do zwiększania efektywności energetycznej samochodów poprzez: zmniejszenie wagi wraz z zapewnieniem trwałości, odporności na korozję, wytrzymałości, elastyczności, odporności i wysokiej wydajności przy niskich kosztach. Średnie zużycie tworzyw w pojeździe to około 150 kg w porównaniu do 1163 kg żelaza i stali – co stanowi 10-15% całkowitej masy auta.

Ważną rolę odgrywają również wzmocnione żywice chemo- i termoutwardzalne. Znacząco wzrosło zużycie epoksydów, poliestrów i poliuretanów wzmocnianych włóknami w produkcji zewnętrznych paneli nadwozia i systemów zderzaków [2].

Deski rozdzielcze stanowią pewnego rodzaju wielokomponentowe konsole, a oprócz funkcyjności i

ergonomii, ich cechą nadrzędną jest estetyka. Do ich produkcji stosuje się różne materiały wielkocząsteczkowe, w tym termoplasty, tworzywa termo- i chemoutwardzalne oraz blendy i kompozyty. Szttywne deski rozdzielcze wykonane są z polipropylenu (poliolefiny) z dodatkiem talku i wypełniaczy elastomerowych lub kopolimerów akrylowo-butadienowo-styrenowy (ABS) i poliwęglanu (PC). Materiał polipropylenowy jest tańszy i ma doskonałe właściwości, takie jak nieprzezroczystość, formowalność i afoniczność. Deska rozdzielcza z osłoną była początkowo laminowana PVC (polichlorek winylu), obecnie większe znaczenie mają poliolefiny termoplastyczne (TPO). W wypełnieniu deski rozdzielczej używa się spienionych poliuretanów termoutwardzalnych (mieszanina polioli i izocyjanianów). Jako wzmocnienia w tych aplikacjach używa się głównie włókna szklanego z racji wysokiej udamności i dobrze zrównoważonej sztywności, i to również przy stosunkowo niskich kosztach produkcji. W deskach rozdzielczych stosuje się też kauczuki różnego pochodzenia oraz kompozyty, kopolimery i blendy (np.: terpolimer etylen-propylen, polietylen o ultrawysokiej masie cząsteczkowej UHMWPE). Kopolimer octanu (EVA) o wysokiej zawartości octanu winylu (HVA) jest stosowany w miejscach narażonych na hałas, polipropylen wzmocniany i ekspandowany (EFPP) jest używany m.in. na profile sztywne drzwi lub pianki jako izolacja, amortyzacja i zabezpieczenie [3]. Tworzywa sztuczne wzmocnione włóknem węglowym (CFRP) w przemyśle motoryzacyjnym to materiały szeroko stosowane. CFRP mają lepszą i wyjątkową sztywność właściwą, specyficzną wytrzymałość i właściwości zmęczeniowe porównywalną z konwencjonalnymi metalami. Dzięki temu nadają się do zastosowania w wymaganej konstrukcji nośnej. W przemyśle motoryzacyjnym zalety CFRP to zmniejszenie masy, integracja i redukcja części, odporność na zderzenia, trwałość i wytrzymałość, a także estetyka. Istnieją jednak pewne kwestie, które utrudniają stosowanie CFRP, takie jak koszt materiału, technologia produkcji, a także możliwość recyklingu. Przemysł motoryzacyjny w 2012 roku odnotował

5% (2150 ton) światowego zużycia włókna węglowego i nadal rośnie w kolejnych latach, ponieważ producenci samochodów poszukują obecnie włókna węglowego do produkcji samochodu o niskiej wadze, mniejszym zużyciu paliwa i mniejszej emisji dwutlenku węgla. Według prognoz wzrost wykorzystania włókien węglowych w przemyśle motoryzacyjnym w latach 20-tych XXI w. wyniesie około 34% rocznie i osiągnie prawie 23000 ton [4]. Dążenie do mniejszych, lżejszych i bardziej energooszczędnych pojazdów trwa nadal ponieważ konsumenci naciskają na bardziej ekologiczne – ale niekoniecznie mniejsze – pojazdy, podczas gdy regulacje rządowe i unijne wyznaczają coraz wyższe osiągi w zakresie oszczędności paliwa i niższej emisji dwutlenku węgla (CO₂). Z tego względu coraz większą rolę w przemyśle samochodowym odgrywają wzmocnione tworzywa sztuczne i materiały kompozytowe, które zapewniają lepszą funkcjonalność (w tym konstrukcję) w motoryzacji przy oszczędności masy 30-40% w porównaniu z elementami metalowymi. Jednocześnie, materiały takie mogą zapewnić oszczędność kosztów 30-50% poprzez zintegrowanie oddzielnych części w moduły. Poliamidy poliestry z wysokim poziomem wzmocnienia włóknem szklanym 50-60% coraz częściej zastępują komponenty metalowe, w tym ramy i inne części konstrukcyjne. Fotele produkowane są z poliamidów oraz ekspandowanego (pionionego) polietylenu lub poliuretanu. Kompozyt wzmocniony włóknem szklanym eliminuje często potrzebę stosowania ram stalowych, które wcześniej były używane w siedzeniach, spełniając wymagania zderzeniowe. [5]. Zastosowanie lekkich tworzyw sztucznych i materiałów kompozytowych w przemyśle motoryzacyjnym wzrasta w ostatnich latach ze względu na wymagania prawne i konsumenckie dotyczące lżejszych i oszczędnych pojazdów. Zastosowanie tych materiałów przypisuje się obniżeniu średniej masy pojazdu o 200 kg. W niektórych przypadkach tworzywa sztuczne zastępują cięższe materiały żelazne, podczas gdy w innych dodaje się tworzywa sztuczne i kompozyty, aby zapewnić konsumentom wygodę. Materiały te są jednocześnie trwałe i łatwe do formowania. Zastąpienie cięższych materiałów tworzywami sztucznymi prowadzi do całkowitej redukcji masy, przy czym redukcja masy o 10% skutkuje 3% - 7% poprawą efektywności paliwowej [6].

Postęp technologii i inżynierii materiałowej niesie za sobą negatywny skutek wzrostu obciążenia środowiska odpadami produkcyjnymi z fazy wytwarzania samochodu oraz poeksploatacyjnymi z fazy użytkowania (serwisowe) i wycofania z użycia (utylicacji) samochodu. O ile, dzięki zaletom funkcyjnym – emisyjnym, stosowanie tworzyw sztucznych w sektorze motoryzacyjnym można naprawdę uznać za zrównoważoną opcję, to uwagę należy zwrócić na zagospodarowanie trudnych, często wielokomponentowych i stale przyrastających odpadów. W Europie i Japonii duży nacisk kładzie się na zarządzanie produktami wycofanymi z eksploatacji (EOUP) lub pojazdami powszechnie nazywanymi ELV (ang. End-of-Life Vehicles). Dyrektywa ELV powoduje intensywne badania i optymalizacje technologiczne związane z odzyskiem i recyklingiem ELV w celu zwiększenia współczynnika odzysku materiałów z ELV do 95% (wagowo) do 2015 roku. Stosowane materiały kompozytowe oparte są na różnych rodzajach żywic. Recykling dużej liczby różnych żywic zwiększa koszty demontażu, a tym samym zmniejsza wartość odzysku samochodu. Żyvice te nie są powszechnie poddawane recyklingowi, zamiast tego są składowane jako pozostałości z rozdrabniaczy samochodowych (ASR), co obniża ogólną zawartość recyklingu w samochodzie stalowym. Tworzywa termoplastyczne są bardziej podatne na recykling w porównaniu do termoutwardzalnych, mimo że ich

właściwości ulegają z czasem pogorszeniu. Niemniej jednak podatność tworzyw termoplastycznych na wielokrotne termoformowanie stanowi ich zaletę. Tymczasem wysokie frakcje gęstych włókien węglowych mogą zmniejszać zdolność do recyklingu. Rozdrabnianie wycofanego z eksploatacji materiału i wysyłanie go na składowisko odpadów jest mało atrakcyjne ze względu na niedegradowalność termoutwardzalnych materiałów węglowych oraz związane z nimi zagrożenia dla zdrowia i bezpieczeństwa. Co więcej, energia zawarta w CFRP jest jedną z najwyższych w porównaniu z innymi materiałami, jak pokazano w Tabeli 1. Energia zawarta jest zdefiniowana jako całkowita energia wymagana do wytworzenia każdego materiału składowego, w tym włókien i żywic. Włókno węglowe jest bardziej energochłonne ze względu na wysokie temperatury wymagane do grafityzacji. Jeśli chodzi o żywicę, zawarta energia jest pośrednia pomiędzy włóknami szklanymi i węglowymi. Dlatego też recykling żywic w sposób przyjazny dla środowiska może być również obszarem, na który należy zwrócić uwagę. W ankiecie przeprowadzonej przez Instytut Badań Transportu Uniwersytetu Michigan w przemyśle motoryzacyjnym, jedną z głównych barier w stosowaniu materiałów kompozytowych w elementach pojazdów jest możliwość ich recyklingu. Gdy zastosowania kompozytów są wystarczająco liczne, aby generować duże ilości materiału do utylizacji, recykling rzeczywiście pojawi się na dużą skalę [5].

Tabela 1: Energochłonność surowców kompozytowych i porównawczo materiałów niskocząsteczkowych [5]

Surowiec	Energochłonność [MJ/kg]
Roving węglowy	183-286
Roving szklany	13-32
Żywica poliestrowa	63-78
Żywica epoksydowa	76-80
Stopy aluminium	196-257
Stal nierdzewna	110-210

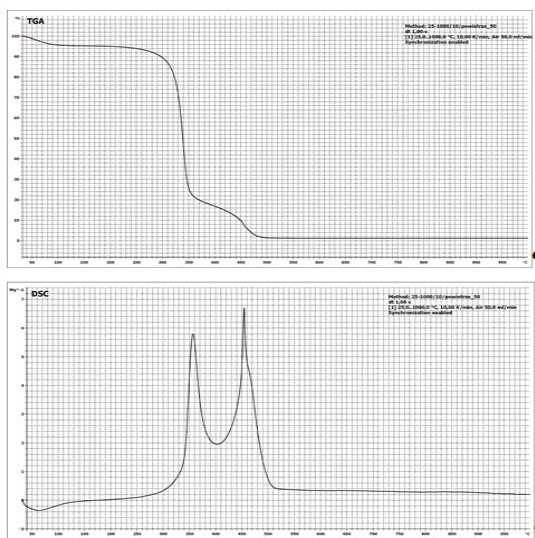
2. Prace laboratoryjne

Wykorzystanie tworzyw sztucznych, kompozytów, blend i materiałów warstwowych jest w automotive coraz powszechniejsze. Dodatkowo materiały te są bardzo zróżnicowane bod kątem składu surowcowego, struktury i metod przetwórczych. O ile mniejszym problemem są odpady poeksploatacyjne termoplastyczne – nadające się do wielokrotnego przetwarzania przez uplastycznienie, o tyle materiały wielokomponentowe, zwłaszcza na bazie tworzyw chemo- i termoutwardzalnych oraz pionionych, a także z udziałem wzmocnienia włóknistego lub tekstyliów, nie są obecnie zwracane do wtórnego użycia na szeroką skalę, co powoduje stały przyrost i obciążenie środowiska takim odpadem. Z tego względu autorzy artykułu podjęli próbę mechanicznej obróbki surowca odpadowego różnego rodzaju polimerów i kompozytów termo- i chemoutwardzalnych oraz jego ponownego wykorzystania do wytwarzania materiałów wielokomponentowych. Jako matrycę kompozytów z re-surowców użyto dwóch żywic chemoutwardzalnych: żywicę poliestrową (P) dwuskładnikową Boll U262-DOWK-COOR-TMWD oraz żywicę epoksydową (E) sieciowaną bezwodnikiem Vilepox KT – 6.

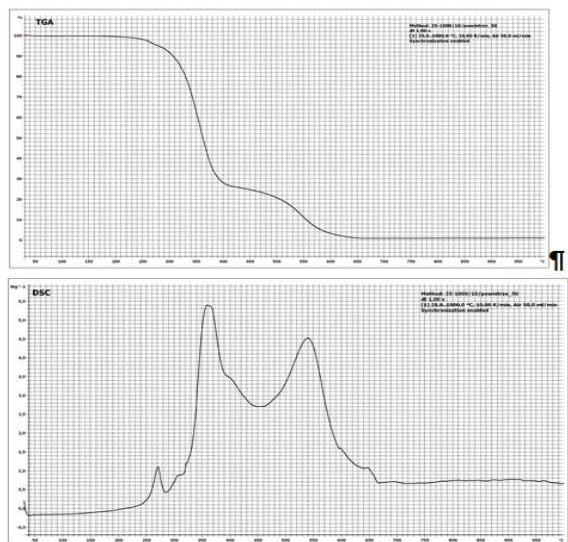
Surowce odpadowe wyprane jako reprezentatywne dla grup i typów materiałów: bawełna dziewiarska, pianka poliuretanowa, odpad wielokomponentowy tapicerski poddano obróbce mechanicznej na sekwencyjnej linii technologicznej recyklingu mechanicznego do uzyskania powtarzalnych recyklatów o cząstkach w min. 1 wymiarze nieprzekraczających 1 cm. Recyklaty do badań oznaczono:

bawełniany (B), poliuretanowy (PU), wielokomponentowy (M)

Recyklaty przebadano metodami analizy termicznej TG/DSC na aparacie Mettler Toledo Star1e pod kątem ciepłoodporności i składu ilościowego, stosując program pomiarowy 25 – 1000 °C, narost temperatury 10 °C/min i atmosferę powietrza.



Rys. 1. Termogram TG/DSC recyklatu bawełnianego

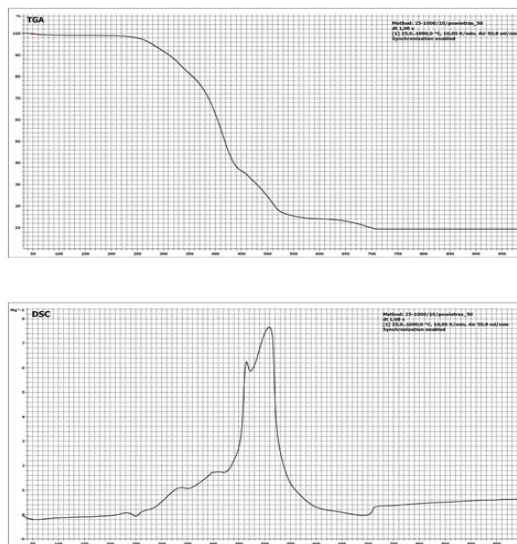


Rys. 2. Termogram TG/DSC recyklatu poliuretanowego

Z zestawień wyników analizy termicznej odczytano temperaturę degradacji poszczególnych recyklatów, która w każdym przypadku jest nie niższa niż 200°C, co kwalifikuje je do użytkowania w kompozytach do automotive, ponieważ temperatura pracy takich materiałów nie przekroczy tej wartości. Recyklaty znacząco różnią się pod względem zawartości wilgoci, której najwięcej znajduje się w recyklocie (B) pochodzenia naturalnego – bawełnie. Z przebiegu DSC widać też wielokomponentowość recyklatu (M), co może znacząco wpływać na jego reaktywność, jako surowca wtórnego. Parametry materiałowe recyklatów zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Parametry materiałowe recyklatów

RECYKLAT	TEMPERATURA DEGRADACJI [°C]	ZAWARTOŚĆ WILGOCI [%]
B	250	5
PU	200	0.5
M	250	1



Rys. 3. Termogram TG/DSC recyklatu wielokomponentowego

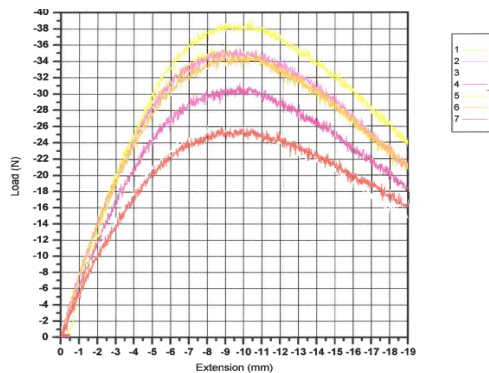
Wszystkie trzy recyklaty wprowadzono do matrycy poliestrowej (P) sieciowanej w temperaturze otoczenia i epoksydowej (E) sieciowanej w programie temperaturowym 80/110/130 °C. Skład ilościowy – stopień wypełnienia matrycy recyklatem, ustalono empirycznie na 12 %wag na podstawie stopnia zagęszczenia kompozycji i wzrostu lepkości przy zastosowaniu recyklatu wielokomponentowego (M). Kompozycje mieszano ręcznie ze względu na postać fizyczną recyklatów. Jako podstawowy parametr weryfikujący możliwości aplikacyjne kompozytów, przyjęto wytrzymałość mechaniczną na zginanie – pomiary wykonano w oparciu o normę PN-EN ISO 178:2011, wyniki zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Wytrzymałość mechaniczna kompozytów z udziałem recyklatów

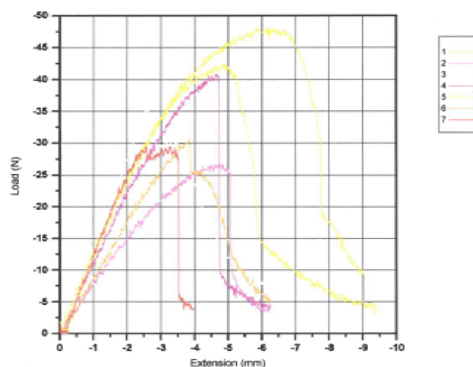
Nazwa próbki	Średnia [MPa]	Odchylenie standardowe [MPa]
P	-25.16	3.87
P M	-23.69	4.27
P PU	-12	7.82
P B	-27.56	1.88
E	-121.59	20.79
E M	-41.01	5.21
E PU	-45.44	18.01
E B	-55.01	9.70

Dodatek recyklatów we wszystkich kompozytach z matrycą epoksydową kilkukrotnie obniża wytrzymałość mechaniczną, co jednoznacznie dyskredytuje te materiały w dalszych badaniach. W przypadku matrycy poliestrowej, po wprowadzeniu recyklatu bawełnianego obserwuje się 9% wzrost wytrzymałości mechanicznej, co jest najwyższym osiągnięciem opisanych prób wstępnych i predestynuje kompozyt P-B do dalszych badań – optymalizacji wielkości cząstek recyklatu, jego udziału w kompozycje oraz metody homogenizacji. Jako potencjalny, ale wymagający dopracowania uznano też kompozyt P_M zawierający recyklat wielokomponentowy P_M, ponieważ pogorszenie właściwości mechanicznych wyniosło 6%, co można zniwelować technologicznie, a ważny jest w tym przypadku aspekt zawrócenia do wtórnego użycia niezwykle uciążliwego, wieloskładnikowego nierecyklowalnego surowca odpadowego. Dla 3 wybranych materiałów – niewypełniona matryca poliestrowa P i 2 wyróżnione kompozyty P_M i P_B załączono wynik graficzny próby zginania – rys. 4-6, na których zaobserwować można wpływ obecności

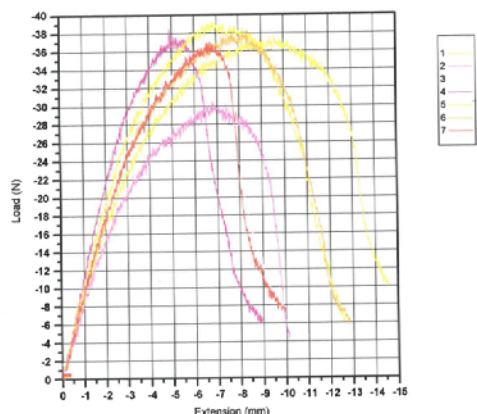
wypełnienia recyklingowego na mechanizm pęknięcia. Zmniejszeniu ulega zniekształcenie próbki.



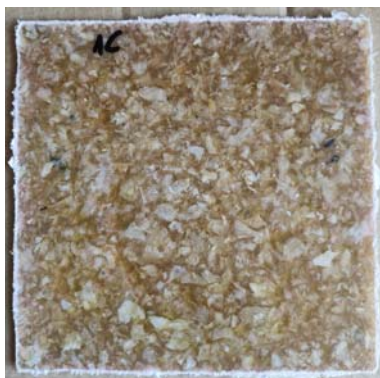
Rys. 4. Pomiar wytrzymałości na zginanie żywicy poliestrowej P



Rys. 5. Pomiar wytrzymałości na zginanie kompozytu P_B



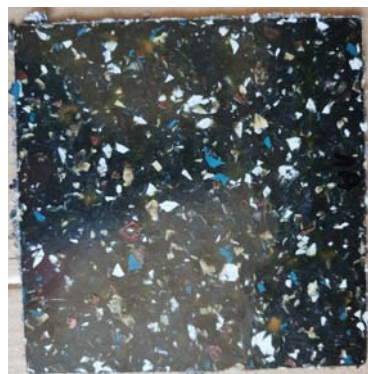
Rys. 6. Pomiar wytrzymałości na zginanie kompozytu P_M



Rys. 7. Wygląd kompozytu P_B

Dla wskazanych kompozytów przedstawiono również zdjęcia na rys. 7-8. Na zdjęciach widoczna jest zmiana barwy matrycy, co świadczy o pewnej rozpuszczalności

lub/i reaktywności recyklatów w ciekłej matrycy. Może to po odpowiednim dopracowaniu składu i technologii wytwarzania kompozytów i wpływać na zwiększenie kompatybilności składników kompozytu i siłę ich wzajemnego oddziaływania. Dodatkowo regulowany rozmiar cząstek recyklatów będzie wpływał na parametry użytkowe kompozytów, ale też estetykę wyrobów końcowych.



Rys. 8. Wygląd kompozytu P_M

3. Podsumowanie

Przeprowadzone literaturowe rozeznanie rodzaju odpadu wielkocząsteczkowego oraz próby laboratoryjne jego zagospodarowania w automotive dały podstawy do oceny aplikacyjności poszczególnych surowców i kompozytów z nich wytwarzanych oraz perspektywy dalszego kierunku prac. Do dalszych prac przyjęto matrycę epoksydową z wypełnieniem bawełnianym oraz wielokomponentowym. Dla rzetelnej oceny aplikacyjności takich kompozytów konieczne jest wykonanie optymalizacji technologicznej oraz poszerzenie programu badań i wykonanie przyspieszonych badań starzeniowych. Ważnym aspektem poparcia pracy jest obniżenie ilości odpadów do składowania lub/i utylizacji oraz obniżenie kosztów surowców produkcyjnych poprzez zwiększenie udziału surowców wtórnych.

LITERATURA

1. Kalyan Sehanobish, Engineering Plastics and Plastic Composites in Automotive Applications, Society of Automotive Engineering, 2009, ISBN:9780768056464, DOI: 10.4271/T-122
2. Katarína SZETEIOVÁ, 'Automotive Materials Plastics In Automotive Markets Today', Institute of Production Technologies, Machine Technologies and Materials, Faculty of Material Science and Technology in Trnava, Slovak University of Technology Bratislava
3. Nitin Girdhar Shinde and Dilip Mangesh Patel, A Short Review on Automobile Dashboard Materials, 2020 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 810 01203
4. Rozaini Othman, Noor Iswadi Ismail, Muhammad Arif Ab Hamid Pahmi, Mahamad Hisyam Mahamad Basri, Hazim Sharudin, Abdul Rahman Hemdi, APPLICATION OF CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS IN AUTOMOTIVE INDUSTRY: A REVIEW, Journal of Mechanical Manufacturing (J-MFac) Vol 1, 2018, p144-154
5. Automotive composites offer lighter solutions, REINFORCED plastics MARCH/APRIL 2010 0034-3617/10, 2010 Elsevier
6. Lindsay Miller, Katie Soulliere, Susan Sawyer-Beaulieu, Simon Tseng, Edwin Tam, Waste Management and Valorization, Challenges and Alternatives to Plastics Recycling in the Automotive Sector, 2016, Apple Academic Press, ISBN 9781315362521