

**Sposób degradacji usieciowanych odpadowych żywic epoksydowych oraz
zastosowanie produktu degradacji usieciowanych odpadowych żywic epoksydowych**

Przedmiotem wynalazku jest sposób degradacji usieciowanych żywic epoksydowych stanowiących uciążliwy odpad a także zastosowanie produktu degradacji usieciowanych odpadowych żywic epoksydowych

Żywice epoksydowe stanowią jedną z najcenniejszych grup konstrukcyjnych tworzyw sztucznych. Wynika to z łatwości formowania z nich gotowych wyrobów oraz z ich wyjątkowo korzystnych parametrów użytkowych. Bardzo wysokie właściwości mechaniczne, odporność termiczna i chemiczna usieciowanych żywic epoksydowych staje się jednak wadą, gdy zachodzi potrzeba utylizacji zużytych wyrobów z tych tworzyw.

Wysoka wytrzymałość mechaniczna, wysoka udarność oraz odporność na działanie wysokiej temperatury, rozpuszczalników i chemikalii powoduje, że znane metody recy-

klingu tworzyw sztucznych takie jak mielenie, piroliza, działanie rozpuszczalników chemicznych okazują się nieefektywne, nieskuteczne bądź koszt ich stosowania przekracza ekonomicznie uzasadnione granice. W celu degradacji odpadów żywic, przykładowo według opisu patentowego US 6465702, stosowano mielenie odpadów do osiągnięcia odpowiedniej średnicy ziaren, a następnie ogrzewanie w tetralinie od 290 do 350° C, przy podnoszeniu temperatury o 10° C co 5 h aż do całkowitego rozpuszczenia żywicy w tetralinie. Podobny proces zastosowano w sposobie według opisu patentowego US 6841710. Liczne są też publikacje opisujące wykorzystanie w tym celu silnie agresywnych odczynników chemicznych, jak kwas azotowy.

Oddzielną grupę sposobów degradacji usieciowanych żywic epoksydowych stanowią techniki wykorzystujące promieniowanie jonizacyjne. Żywice epoksydowe należą jednak do grupy najbardziej odpornych radiacyjnie polimerów. Główną przyczyną tego faktu jest obecność w ich strukturze znaczącej ilości układów (pierścieni) aromatycznych, zdolnych do absorpcji, rozpraszania i konwersji na inne postacie energii (ciepło) promieniowania jonizującego. Radiacyjny rozpad obserwowano dopiero po zastosowaniu dawek rzędu kilku MGy. Tak duże dawki czynią taki proces destrukcji całkowicie nieopłacalnym.

Nieoczekiwanie okazało się, że usieciowane żywice epoksydowe poddane działaniu wodnego roztworu nadtlenu wodoru (H_2O_2), zwłaszcza stężonego, absorbują powoli ten związek z roztworu w znaczących ilościach, nawet do około 8% wagowych początkowej masy żywicy w czasie 1 miesiąca. Tak nasączona żywica staje się bardzo wrażliwa na promieniowanie jonizujące. Napromieniowanie jej dawką na przykład rzędu 200 kGy prowadzi do około czterokrotnego obniżenia jej wytrzymałości mechanicznej. Zależność wytrzymałości na zginanie w funkcji dawki promieniowania jonizującego dostarczonej do próbki przedstawia rysunek 1. Wynika z niego, że największy spadek wytrzymałości mechanicznej tworzywa zachodzi przy zastosowaniu dawki około 200 – 250 kGy. Dawki

rzędu 200 kGy spotyka się w niektórych prowadzonych na masową skalę procesach technologicznych, jak radiacyjne sieciowanie rur i taśm termokurczliwych z poliolefin lub sieciowanie izolacji przewodów elektrycznych. Zastosowanie zbliżonych dawek promieniowania w procesach degradacji odpadów tworzyw epoksydowych jest więc możliwe na dużą skalę zarówno pod względem technicznym jak i ekonomicznym.

Badania termiczne nasączonych nadtlakiem wodoru i napromieniowanych próbek żywic epoksydowych wykazały, że zaszły w nich zmiany związane ze znaczącą destrukcją trójwymiarowej sieci przestrzennej, jak to wynika z wykresów różnicowej kalorymetrii skaningowej, przedstawionych na rysunku 2. Ogrzewanie próbek epoksydów poddanych wymienionej wyżej obróbce powoduje dodatkowo rozrywanie wiązań chemicznych i powstanie termoplastycznej masy składającej się z fragmentów o niewielkiej masie cząsteczkowej, która może służyć jako dodatek do napełniania tworzyw i mas bitumicznych.

Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie produktów chemiczno-radiacyjnej degradacji żywic epoksydowych jako napełniaczy w przetwórstwie typowych termoplastów, takich jak poliolefiny, gdyż w temperaturze przetwórstwa są one plastyczne, ulegają dalszemu rozdrobnieniu, uplastycznieniu i mieszają się z matrycą polimerową.

Sposób degradacji odpadów poprodukcyjnych lub użytkowych usieciowanych żywic epoksydowych, także zawierających napełniacze, według wynalazku polega na tym, że odpady usieciowanych żywic epoksydowych moczy się w wodnym roztworze nadtlaku wodoru przez kilka dni do kilku miesięcy a następnie poddaje się działaniu promieniowania jonizującego o dawce od 30 do 2000 kGy po czym rozdrabnia się.

Odpady usieciowanych żywic epoksydowych moczy się w wodnym roztworze nadtlaku wodoru o stężeniu korzystnie od 20 do 40% wagowych.

Korzystnie odpady poddaje się działaniu promieniowania jonizującego o dawce od 100 do 500 kGy, najkorzystniej 200-250 kGy.

Korzystnie odpady poddaje się działaniu promieniowania jonizującego z akceleratora elektronów lub z akceleratora protonów lub z akceleratora jonów.

Korzystnie także odpady poddaje się działaniu promieniowania jonizującego w postaci promieniowania gamma ze źródeł izotopowych.

Korzystnie również odpady poddaje się działaniu promieniowania jonizującego w postaci promieniowania rentgenowskiego.

Napromieniowane odpady rozdrabnia się, korzystnie przez zmielenie, do otrzymania ziaren o średnicy korzystnie poniżej 0,5 mm, korzystniej poniżej 0,3 mm.

Korzystnie napromieniowane odpady przed rozdrabnianiem ogrzewa się w temperaturze od 80°C do 300°C, najkorzystniej od 100°C do 180°C i po schłodzeniu poddaje się je rozdrobnieniu.

Korzystnie z rozdrobnionych odpadów oddziela się elementy metalowe.

Sposobem według wynalazku poddaje się degradacji odpady usieciowanych żywic epoksydowych zarówno poprodukcyjne jak i użytkowe, zwłaszcza pochodzące z przemysłu elektronicznego, komputerowego, samochodowego i/lub przemysłu opakowań. Mogą to być także wyroby z wypełniaczami takimi jak włókno szklane, papier, wypełniacze mineralne, wyroby typu obwodów drukowanych.

Czas moczenia odpadów w roztworze nadtlenu wodoru zależy od grubości ścianek odpadów i od stężenia nadtlenu wodoru

Rozdrabnianie napromienionych, i ewentualnie dodatkowo ogrzewanych, odpadów prowadzi się w typowych urządzeniach do rozdrabniania tworzyw sztucznych, jak młynki tnące lub udarowe lub rozgniatacze walcowe. Z rozdrobnionych odpadów elementy metalowe można oddzielić na przykład przy użyciu separatorów grawitacyjnych i/lub magnetycznych.

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie produktu degradacji usieciowanych odpadów żywic epoksydowych jako napełniaczy do termoplastów, elastomerów, zwłaszcza w przemyśle opon samochodowych oraz do mas bitumicznych, zwłaszcza do mas uszczelniających i/lub izolujących lub mas do nawierzchni drogowych.

Korzystnie rozdrobniony produkt degradacji stosuje się jako napełniacz w ilości od 0,5% do 75 % wagowych w stosunku do masy mieszaniny, najkorzystniej od 1% do 25%.

Otrzymany po degradacji i rozdrobnieniu granulaty nadaje się jako napełniacz typowych tworzyw termoplastycznych, jak polipropylen używany w przemyśle opakowań, jako napełniacz w przemyśle gumowym, może być także mieszany z masami asfaltowymi stosowanymi do wykonywania nawierzchni drogowych, warstw izolacyjnych i uszczelniających. Badania mechaniczne i termiczne oraz badania struktury napełniaczy i ich kompozytów otrzymanych sposobem według wynalazku wykazały ich dobrą mieszalność z wieloma polimerami termoplastycznymi w szerokim zakresie stosunków wagowych. Tak napełnione tworzywa termoplastyczne charakteryzowały się praktycznie nie zmienioną wytrzymałością na rozciąganie i obniżonym o kilkanaście procent wydłużeniem przy zerwaniu i spełniały wymagania na materiały do produkcji opakowań, rur drenażowych i innych wyrobów. Otrzymane sposobem według wynalazku napełniacze, dodane do mieszanek gumowych, zwiększają ich odporność na ścieranie, przyczepność do podłoża i poprawiają adhezję do kordu. Dodane do mas asfaltowych i smołowych poprawiają ich odporność na przenikanie wody i zwiększają adhezję do napełniaczy żwirowych oraz obniżają zużycie przez ścieranie.

Sposób według wynalazku jest pozbawiony poważnej niedogodności, którą mają znane sposoby degradacji i recyklingu odpadów usieciowanych żywic epoksydowych, wynikającej z ich właściwości mechanicznych i znacznej odporności termicznej, a mianowicie

cie wysokiego zużycia energii w procesie rozdrabniania oraz konieczności stosowania silnie agresywnych odczynników chemicznych i wysokich temperatur.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I.

Odpady wyrobów z usieciowanych żywic epoksydowych pochodzące z przemysłu motoryzacyjnego o średniej grubości ścianek 2 – 3 mm moczo w 30% wodnym roztworze H_2O_2 , a następnie napromieniowano dawką 300 kGy w akceleratorze elektronów. Po napromienieniu kruche odpady rozdrobniono w młynku udarowym na ziarna o średnicy poniżej 0,2 mm.

Przykład II.

Odpady wyrobów z usieciowanych żywic epoksydowych pochodzące z przemysłu elektronicznego, jak płytki drukowane, kondensatory, cewki, moczo w 30 % wodnym roztworze H_2O_2 przez 14 dni, a następnie napromieniowano dawką 500 kGy ze źródła α o topowego zawierającego izotop kobaltu. Napromieniowane odpady mielono w młynku udarowym I na przesiewaczu grawitacyjnym oddzielono części metalowe od zdegradowanych odpadów żywicy epoksydowej.

Przykład III.


Odpady wyrobów z usieciowanych żywic epoksydowych pochodzące z przemysłu motoryzacyjnego i/lub opakowań i pojemników o średniej grubości ścianek 2 – 5 mm moczo w 30% wodnym roztworze H_2O_2 , po czym napromieniowano dawką 100 kGy w akceleratorze elektronów, a następnie ogrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 160 °C. Silnie zdegradowany polimer po ochłodzeniu do temperatury otoczenia rozdrabniano na kruszarkach walcowych na ziarna o średnicy poniżej 0,1 mm.

Przykład IV.

Zdegradowany i rozdrobniony produkt otrzymany według przykładu III dodano jako napełniacz w ilości 15% wagowych do polipropylenu wtryskowego stosowanego do wytwarzania opakowań. Polimer wraz z dodatkiem zgranulowano na typowej linii produkcyjnej z wylączarką dwuślimakową. Przetworzony wtryskowo granulat miał wytrzymałość na zerwanie 35 – 40 MPa i wydłużenie przy zerwaniu 500 – 700%.

Przykład V.

Produkt degradacji otrzymany według przykładu I zmieszano w ilości 25% wagowych z masą asfaltową przeznaczoną do wykonywania podłoży drogowych. Stwierdzono 10%-owe zmniejszenie przenikalności wody przez takie podłoże.

PEŁNOMOCNIK INSTYTUTU
Chemii Przemysłowej
RZECZNIK PATENTOWY

mgr Anna Królikowska