

Dorota CZARNECKA-KOMOROWSKA*, Krzysztof NADOLNY**

* Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, Zakład Tworzyw Sztucznych;
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań; e-mail: Dorota.Czarnecka-Komorowska@put.poznan.pl

** Firma Pulwery – Centino, 62-025 Kostrzyn, Jagodno 22

Ocena właściwości mechanicznych i reologicznych recyklatów polietylenowych uzyskanych w procesie pulweryzacji

Streszczenie: W pracy przeprowadzono badania właściwości proszków z polietylenu PEHD stosowanych do formowania wyrobów technologią odlewania rotacyjnego. Oceniono cechy mechaniczne i reologiczne na podstawie wskaźnika szybkości płynięcia oraz określono wielkość ziaren. Porównano je z oryginalnym proszkiem wykorzystywanym w odlewaniu rotacyjnym. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że dla recyklatów polietylenowych nastąpił korzystny wzrost wytrzymałości na rozciąganie oraz odkształcenie w chwili zerwania, na skutek zachodzących podczas procesu pulweryzacji zmian strukturalnych, takich jak, wzrost średniego ciężaru cząsteczkowego.

EVALUATION OF THE MECHANICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES IN POST-CONSUMER RECYCLED HIGH-DENSITY POLYETHYLENE OBTAINED BY PULVERIZATION PROCESS

Abstract: In this paper of recycled high-density polyethylene properties used in the rotational molding were investigated. The evaluation of their mechanical and rheological properties has been done based on the mass flow index and the size of the particles has been determined. The powder has been compared to the original powder used in the rotational molding process. The results showed that in the case the recycled HDPE powder the tensile strength and elongation at the break have been significant increased, as a result of structural changes such as increase of average molecular weight.

1. WPROWADZENIE

Recykling tworzyw termoplastycznych, w tym poliolefin jest obecnie jedną z priorytetowych technologii materiałowych stosowanych w przemyśle polimerowym. Istota procesu tkwi przede wszystkim w zagospodarowaniu odpadów polimerowych, generowanych w procesach produkcyjnych, jak i użytkowych. Dąży się do zredukowania kosztów wytwarzania wyrobów z surowców wtórnych. Jedną z technik przetwarzania tych odpadów jest recykling materiałowy, polegający na rozdrabnianiu odpadów do postaci proszków o określonej wielkości ziarna [1]. Jednorodna granulacja proszków na poziomie 150-500 µm sprzyja skróceniu czasu produkcji oraz zapewnia niski stopień pylenia. Proces rozdrabniania nazywany pulweryzacją charakteryzuje się większą wydajnością w porównaniu z innymi metodami rozdrabniania tworzyw sztucznych, a jakość produktu wyjściowego, jakim jest recyklat jest znacznie korzystniejsza niż w przypadku innych metod recyklingu [1, 2]. Dzięki pulweryzacji możliwe jest mieszanie różnych polimerów, takich jak polichlorek winylu (PVC), polistyrenu (PS), polietylenu (PE), polipropylenu (PP) i wielu innych [3, 4].

Celem badań było określenie wybranych właściwości fizyko-chemicznych proszków polietylenu (HDPE) oraz wskazanie potencjalnych możliwości aplikacyjnych otrzymanych surowców. Aby zrealizować zaproponowany cel pracy oceniano zmiany cech mechanicznych, takich jak: wytrzymałość na rozciąganie, odkształcenie w chwili zerwania, twardość oraz reologicznych na podstawie wskaźnika szybkości płynięcia (MFI). Wszystkie badania zrealizowano

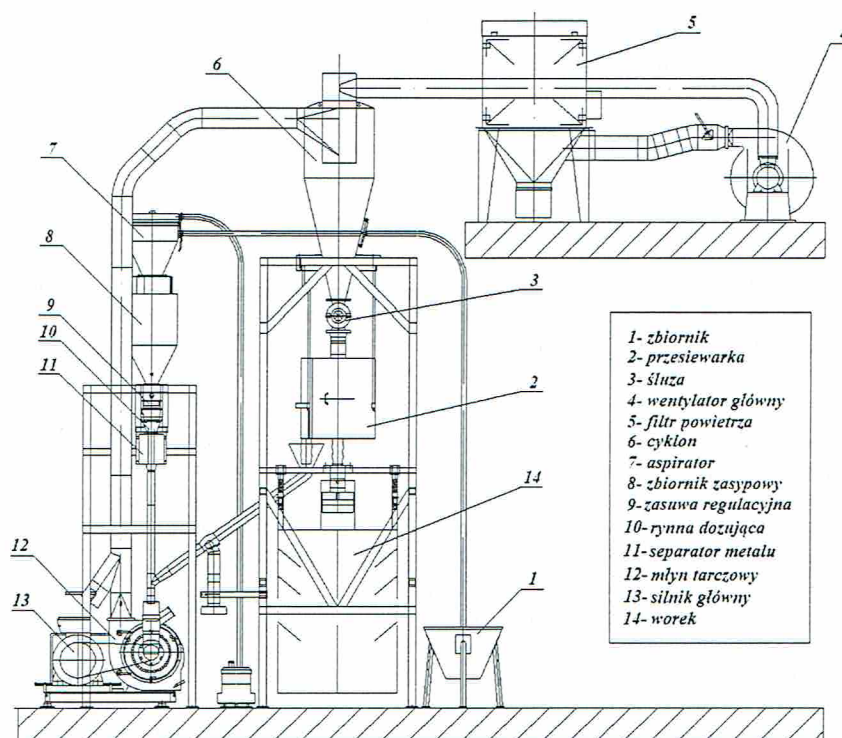
zgodnie z normami PN-EN ISO określającymi dokładne warunki pomiarów.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przedmiotem badań był sproszkowany pierwotny polietylen o wysokiej gęstości (PEHD) powszechnie stosowany w technologii formowania rotacyjnego, prod. Egyptian European Company typu Egeyoptene MD 3804 U o wielkości ziarna wynoszącej 0,28 mm oraz recyklaty o wielkości ziarna 0,40 mm. Wszystkie surowce pochodziły z odpadów powstałych w procesie formowania rotacyjnego oraz z odpadów użytkowych typu kanistry, zbiorniki. Materiały rozdrobiono przy użyciu pulweryzatora typu PKM 600 firmy Pallmann w zakładzie Pulwery – Centino w Kostrzynie Wielkopolskim k/Poznań [5] z wykorzystaniem młyna tarczowego o wydajności 550 kg/h. Schemat działania pulweryzatora przedstawiono na rys. 1, a na rys. 2 zilustrowano układ elementów rozdrabniających.

Próbki do badań mechanicznych uzyskane z proszków wytworzono na Politechnice Poznańskiej w Zakładzie Tworzyw Sztucznych przy użyciu wtryskarki tłokowej, prod. Birmingham Mining and Chemical, stosując następujące parametry przetwarzania: temperatura cylindra 190°C, ciśnienie wtrysku 2,2 bar oraz czas chłodzenia 15 s.

Właściwości mechaniczne określono w próbie statycznego rozciągania, przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej typu INSTRON 4481, prod. angielskiej wyposażonej w oprogramowanie Bluehill 2, umożliwiające pełną analizę krzywych wytrzymałościowych



Rys. 1. Schemat działania pulweryzatora typu PKM 600, firmy Pallmann

Fig. 1. Scheme of grinding system with PolyGrinder, type PKM 600 and granule-and powder conveyor

napężenie w funkcji odkształcenia $\sigma=f(\epsilon)$. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej, stosując stałą szybkość rozciągania wynoszącą 50 mm/min.

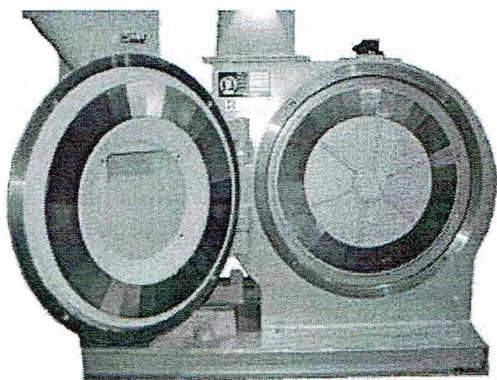
plastomeru obciążnikowego, prod. Dynisco (temperatura pomiaru $190 \pm 0,1$ °C, obciążenie 2,16 kg).

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na wyniki przeprowadzonych w pracy badań składają się wykresy porównawcze naprężenia zrywającego, naprężenia na granicy plastyczności, wydłużenia w chwili zerwania, twardości oraz wskaźnika szybkości płynięcia (MFI), które zostały określone dla pierwotnego (PK) i proszków otrzymanych z tworzyw wtórnych (P1, P2, P3). Poddane badaniom proszki z recyklatów różniły się szybkością podawanego materiału do rozdrabniacza. Jako szybkość podawanego surowca przyjęto pobór prądu przez pulweryzator. Wyniki badań uzyskane dla proszków polietylenowych zestawiono w tabeli 1.

Z badań mechanicznych wynika, że w procesie pulweryzacji odpadów polietylenowych uzyskano proszki o znacznie korzystniejszych cechach niż oryginalny proszek polietylenowy. Proszki z recyklatów posiadają znacznie wyższą wytrzymałość doraźną, a moduł sprężystości wzdłużnej dla proszków uzyskanych w procesie pulweryzacji ma wartości porównywalne z polimerem oryginalnym. Podobnie jest z twardością, która dla wszystkich proszków P1, P2, P3 ma wartości zbliżone do proszku pierwotnego (PK). Na rys. 3 porównano zmiany umownej granicy plastyczności i odkształcenia dla proszków uzyskanych w procesie pulweryzacji z proszkiem pierwotnym.

Na podstawie wyników badań statycznego rozciągania stwierdzono, że proces rozdrabniania tworzyw do



Rys. 2. Widok elementów rozdrabniających pulweryzatora typu PKM 600 firmy Pallmann

Fig. 2. Disc mill of Pallmann pulverizer, type PKM 600

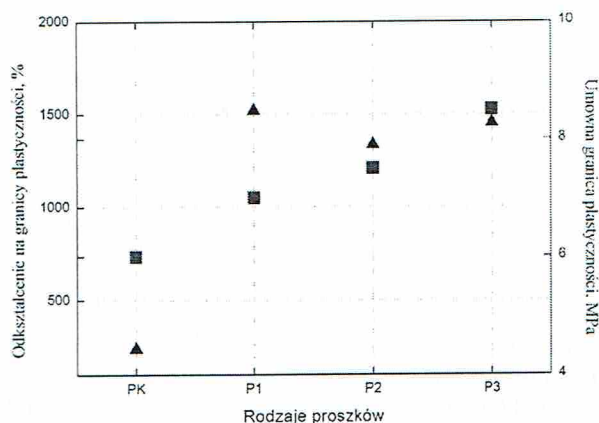
Właściwości proszków uzyskanych w procesie pulweryzacji porównywano z proszkiem pierwotnym. Twardość zbadano metodą kulkową wg PN-EN ISO 2039 stosując aparat Brinella typu KB150R, prod. KB Průfetechnik. Natomiast wskaźnik szybkości płynięcia (MFI), będący umowną cechą określającą właściwości reologiczne polimerów oznaczono wg PN-EN ISO 1133 przy użyciu

Tabela 1. Wyniki badań właściwości fizyko-chemicznych proszków polietylenowych
Table 1. The results of the physical and chemical properties of polyethylene powder

Właściwości	Oznaczenia próbek			
	PK	P1	P2	P3
Wytrzymałość doraźna, MPa	14,1 ± 0,8	21,4 ± 1,1	21,9 ± 2,1	21,1 ± 1,2
Moduł sprężystości wzdłużnej, MPa	295 ± 10	251 ± 16	278 ± 10	272 ± 09
Twardość metodą kulkową, MPa	30,5 ± 1,8	30,5 ± 1,5	30 ± 2,5	29 ± 1,2
Wskaźnik szybkości płynięcia, g/10 min	5,55 ± 0,2	4,0 ± 0,3	3,5 ± 0,5	3,9 ± 1,2

Oznaczenia skrótów: PK – proszek pierwotny uzyskany z granulatu, P1 – proszek uzyskany z recyklatu (prędkość podawania materiału 77 A), P2 – proszek uzyskany z recyklatu (prędkość podawania materiału 92 A), P3 – proszek uzyskany z przesiewacza.

wielkości ziarna wynoszącej 0,33 mm istotnie wpływa na poprawę właściwości mechanicznych proszków polietylenowych. Badania wytrzymałościowe dowodzą, że sproszkowane recyklaty PEHD (proszki oznaczone w tabeli jako P1, P2, P3) wykazują znacznie wyższe naprężenia zrywające (o około 100%) i wyższą zdolność do odkształceń, aniżeli sproszkowany materiał pierwotny (PK), co zilustrowano na rys. 3. Przypuszczalnie spowodowane to może być wzrostem średniego ciężaru cząsteczkowego polietylenu, a co z tym idzie wzrostem lepkości recyklatu na skutek oddziaływania temperatury w procesie roz-



Rys. 3. Porównanie umownej granicy plastyczności i odkształcenia na granicy plastyczności recyklatów polietylenowych (P1, P2, P3) uzyskanych w procesie pulweryzacji z proszkiem pierwotnym HDPE (PK)
Fig. 3. Comparison of yield stress and elongation at yield of PE recycled (P1, P2, P3) obtained in pulverization process with virgin HDPE powder (PK)

drabniania. Bowiem wiadomo, że rozdrabnianie tworzyw związane jest generowaniem energii cieplnej wpływającej na zmianę struktury polimerów [6, 7, 10]. Potwierdzeniem zaistniałych zmian strukturalnych są stwierdzone niższe wartości wskaźnika szybkości płynięcia (MFI) dla recyklatów polietylenowych. W celu pełniejszego opisu zachodzących zjawisk podczas pulweryzacji polietylenu zakłada się przeprowadzenie pełnej analizy reologicznej.

Z punktu widzenia potencjalnych aplikacji, dzięki zrealizowanym badaniom udało się wskazać trafne zastosowanie sproszkowanych recyklatów polietylenowych do wytwarzania osadników gnilnych technologią formowania rotacyjnego [8, 9].

4. PODSUMOWANIE

- Przeprowadzone badania wykazały, że w procesie pulweryzacji uzyskano proszki polietylenowe z odpadów o wyższej wytrzymałości doraźnej i odkształcalności niż pierwotny proszek polietylenowy.
- Zastosowana innowacyjna metoda pulweryzacji wpływa na poprawę w/w cech wytrzymałościowych produktów uzyskiwanych w procesie pulweryzacji, nie wpływa natomiast na zmianę twardości i sztywności proszków powstałych z odpadów.
- Otrzymane w procesie pulweryzacji materiały polimerowe wykazują niższe wartości wskaźnika szybkości płynięcia, a co z tym idzie wskazują na większą lepkość uzyskanych surowców wtórnych.
- Z punktu widzenia uzyskanych cech produktu wyjściowego, jaki i ochrony środowiska zaproponowana technologia wytwarzania proszków jest korzystną metodą zagospodarowania odpadów polimerowych.
- Z przeprowadzonej analizy wyników badań mechanicznych stwierdzono, że uzyskane proszki z odpadów polietylenowych spełniają wymagania stawiane materiałom polimerowym stosownym do wytwarzania osadników gnilnych technologią formowania rotacyjnego [8, 9].
- W dalszych pracach przewiduje się przeprowadzenie badań reologicznych i strukturalnych, w tym średniego ciężaru cząsteczkowego proszków uzyskanych w procesie pulweryzacji.

LITERATURA

- [1] Khait K., Carr S., Mack M.H., Solid-State Shear Pulverization: A new polymer processing and powder technology, Technomic Pub co inc., CRC Press, 2001.
- [2] Khait K., Torkelson J.M., Solid-state shear pulverization of plastics: a green recycling process, Polym.-Plast. Technol. Eng. 38 (3), pp. 445–457, 1999.

- [3] Khait K., Carr S. H., Mixed polyolefin powders recycled via solid-state shear pulverization process, SPE ANTEC 56, p. 2533, 1998.
- [4] Lebovitz A.H., Khait K., Torkelson J.M., Stabilization of Dispersed Phase to Static Coarsening: Polymer Blend Compatibilization via Solid-State Shear Pulverization, *Macromolecules* 2002, 35, 8672.
- [5] Witryna internetowa: <http://pulwery.centino.pl/>, dostęp czerwiec 2012
- [6] Roy J. Crawford R. J., Throne J. L., Rotational Molding Technology, *Plastics design Library*, William Andrew Publishing, Norwich, New York, 2002
- [7] Ganglani M., Torkelson J. M., Carr S. H., Khait K., Trace levels of mechanochemical effects in pulverized polyolefins, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 80, 671–679.
- [8] Carvani M., Mondini F., Romboli E., Rotation Moulding theory and practice, *Association of Rotational Moulders Australasia*, Brisbane, 2008
- [9] Szostak M., Trzeciak M., Wpływ parametrów przetwórstwa na właściwości wyrobów odlewanych rotacyjnie, *Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej* 2007, 4, pp. 261-266.
- [10] Czarnecka-Komorowska D., Janicki M., Przetwórstwo Tworzyw, *Ocena właściwości polipropylenu (PP) pochodzącego obudów akumulatorów ołowiowych*, 2011, 143, no. 5.