

Poliolefiny napełniane odpadami sztywnej pianki poliuretanowej i kompatybilizowane metodą pulweryzacji ścinaniem w stanie stałym podczas wytłaczania*)

Ryszard Steller^{1),**)}, Grażyna Kędziora¹⁾, Grażyna Mitchener²⁾, Katarzyna Fiłon¹⁾, Rafał Kołbuc¹⁾, Karolina Lenart¹⁾, Jakub Sliwiński¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.181](https://doi.org/10.14314/polimery.2017.181)

Streszczenie: Polietylen małej gęstości (PE-LD) i polietylen dużej gęstości (PE-HD) oraz ich mieszaninę w stosunku 1:1, a także polipropylen (PP) napełniono odpadami rozdrobnionej sztywnej pianki poliuretanowo-poliizocyanurowej (PUR-PIR) w ilości do 40 % mas. Składniki kompozycji homogenizowano za pomocą dwuwalcarki, a następnie, po zgranulowaniu, poddawano dodatkowej homogenizacji metodą pulweryzacji ścinaniem w stanie stałym (S3P – *solid-state shear pulverization*) podczas wytłaczania. Próbkę do badań porównawczych formowano metodą wtryskiwania. Oceniano zmiany budowy chemicznej (metodą FT-IR), właściwości mechanicznych (próba rozciągania, uderność), właściwości reologicznych (*MFR*) oraz termicznych (temperatura mięknięcia) badanych kompozycji. Stwierdzono, że pulweryzacja wpływa korzystnie na właściwości otrzymanych układów.

Słowa kluczowe: poliolefiny, odpady sztywnej pianki poliuretanowej, pulweryzacja ścinaniem w stanie stałym, właściwości reologiczne.

Polyolefins filled with waste rigid polyurethane foam and compatibilized by solid-state shear pulverization during extrusion

Abstract: Low density polyethylene (PE-LD), high density polyethylene (PE-HD), PE-LD/PE-HD blend at a ratio of 1:1, and polypropylene (PP) were filled with finely-ground waste of rigid polyurethane-polyisocyanurate (PUR-PIR) foam in an amount up to 40 wt %. The components were homogenized with two-roll-mill and then, after granulation, subjected to additional homogenization using the method of solid-state shear pulverization (so-called S3P process) during extrusion. The specimens for comparative studies were obtained by injection molding. The changes in chemical structure (using FT-IR spectroscopy), mechanical properties (tensile and impact tests), rheological properties (*MFR*, rotational rheometry), and thermal properties (Vicat temperature) of the investigated compositions were determined. It was found that the pulverization has a favorable effect on the characteristics of the examined systems, although the improvement is not significant and clearly depends on the type of matrix polymer and foam content.

Keywords: polyolefins, rigid polyurethane foam waste, solid-state shear pulverization, rheological properties.

Branża tworzyw polimerowych obejmuje producentów tworzyw, przetwórców i producentów maszyn do przetwórstwa. W Europie w branży tej jest zatrudnionych 1,45 mln ludzi w 62 tys. przedsiębiorstwach, generują-

cych obroty na poziomie 350 mld €. Produkcja tworzyw polimerowych co roku się zwiększa, w 2014 r. osiągnęła poziom 311 mln ton ze wzrostem 4 % w stosunku do poziomu roku poprzedniego. Największym producentem tworzyw są Chiny (26 % udziału w rynku). Rosnące zużycie materiałów polimerowych wiąże się ze zwiększeniem ilości generowanych odpadów. W 2014 r. w Europie udział odpadów z tworzyw polimerowych w odpadach konsumenckich stanowił 25,8 mln ton, z czego 29,7 % poddano recyklingowi, 30,8 % – składowaniu na wysypiskach śmieci, a resztę – spalaniu z odzyskiem energii [1]. Samo składowanie zwiększa ryzyko zanieczyszczenia środowiska oraz generuje duże koszty. Recykling tworzyw jest więc niezwykle ważny. Szczególnie dotyczy to dość dro-

¹⁾ Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

²⁾ PolyChemTech Ltd. Cabins, Wenham Road, Copdock, Ipswich, Suffolk, IP8 3EY, United Kingdom.

*) Materiał zawarty w artykule prezentowano na III Konferencji „Polimery–Nauka–Przemysł”, która odbyła się w dniach 19–21 września 2016 r. w miejscowości Lgota Murowana k/Kroczyca.

***) Autor do korespondencji; e-mail: ryszard.steller@pwr.edu.pl

gich materiałów poliuretanowych głównie występujących w postaci pianek. Jedną z metod recyklingu może być ponowne wykorzystanie sztywnych pianek poliuretanowych jako napełniaczy proszkowych w kompozytach polimerowych (recykling materiałowy – mechaniczny). Recykling mechaniczny jest realizowany co najmniej trzema sposobami: prasowania ze środkiem wiążącym, spiekania reaktywnego oraz napełniania [2–4]. W literaturze można znaleźć również przykłady recyklingu chemicznego, w tym procesu glikolizy [5] lub aminolizy połączonej z alkoholizą [6]. Zmielone odpady poliuretanowe są stosowane z powodzeniem jako napełniacze termoplastów. Ich dodatek do nowego surowca wynosi 10–30 % mas. [7]. W pracach [8, 9] Becker i współpr. badali właściwości kompozytów polipropylenu (PP) ze sztywną pianką poliuretanową (PUR) oraz wpływ na nie dodatku kompatybilizatora PP-g-MA (polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym). Dodatek napełniacza powodował pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie, a zwiększenie udziału kompatybilizatora poprawiał tę właściwość. Wykazano, że kompatybilizacja zwiększała adhezję składników kompozytu, dzięki wytworzeniu między nimi wiązań imidowych. Wykorzystanie zmielonej sztywnej pianki poliuretanowej w charakterze napełniacza osnowy polimerowej może więc być jednym ze sposobów utylizacji odpadów PUR. Niniejsza praca jest rozszerzeniem tego typu badań obejmującym większą gamę poliolefin i ich mieszanin. Poprawę kompatybilności uzyskiwano nie za pomocą środków pomocniczych, ale z zastosowaniem techniki tzw. pulweryzacji ścinaniem w stanie stałym, określanej często skrótem S3P (*solid-state shear pulverization*) [10, 11].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Polipropylen PP (MOPLEN HP552N firmy LyondellBasell), wytrzymałość na rozciąganie 34 MPa, MFR 13 g/10 min, temperatura Vicata 93 °C;
- polietylen małej gęstości PE-LD (MALEN E FABS 23D022 firmy Basell Orlen Polyolefins), wytrzymałość na rozciąganie 18 MPa, MFR 1,95 g/10 min, temperatura Vicata 91 °C;
- polietylen dużej gęstości PE-HD (HOSTALEN ACP 9255 PLUS firmy LyondellBasell), wytrzymałość na rozciąganie 37 MPa, MFR 0,4 g/10 min, temperatura Vicata 76 °C;
- zmielona sztywna pianka poliuretanowo-poliizocyanurowa PUR-PIR (odpad z produkcji płyt termoizolacyjnych otrzymany z brytyjskiej firmy PolyChemTech Ltd. UK).

Otrzymywanie kompozycji

Wstępne mieszanie składników, tj. polimeru i zmielonej pianki, w ustalonych proporcjach prowadzono za pomocą dwuwalcarki laboratoryjnej (średnica walców

200 mm, prędkość obrotowa walców 10/17 obr/min, temperatura walców 165/175 °C dla PP oraz 145/155 °C dla PE, czas walcowania 10 min, naważka 250 g). Zastosowana metoda walcowania nie utrudniała dozowania lekkiej pianki, co umożliwiło łatwe zniszczenie jej struktury porowatej połączone z odgazowaniem kompozycji. Produkt walcowania rozdrabniano przy użyciu typowego młynka udarowego firmy Herkules.

W celu poprawy kompatybilności składników mieszanki połowę każdego przemiału poddawano procesowi pulweryzacji za pomocą zmodyfikowanej wytłaczarki jednoślindakowej (średnica ślimaka 25 mm). Dane konstrukcyjne urządzenia oraz sposób prowadzenia procesu omówiono w publikacji [12]. W zależności od rodzaju polimeru osnowy pulweryzację prowadzono z prędkością obrotową ślimaka 6–30 obr/min i w temperaturze I i II strefy grzania oraz strefy chłodzenia w zakresie, odpowiednio, 140–200, 80–140 i 20–40 °C. Otrzymano proszek o średnicy ziarna poniżej 1 mm, z niewielkim udziałem konglomeratów mniejszych fragmentów. Oznaczenia próbek przedstawia tabela 1.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do badań (wioselka i beleczki) otrzymywano metodą wtryskiwania za pomocą wtryskarki Arburg 221M Allrounder (średnica ślimaka 20 mm) w następujących warunkach: dla PP temperatura cylindra 200–240 °C, ciśnienie wtrysku 160 MPa, czas chłodzenia 20 s, temperatura formy 20 °C, dla PE w warunkach ok. 20 °C niższej temperatury cylindra i podobnych wartości innych parametrów.

Metody badań

- Statyczną próbę rozciągania (oceniało wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, moduł Younga) przeprowadzono z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej TIRAtest 2705, zgodnie z normą PN-EN ISO 527:2012;
- udarność metodą Charpy'ego (z karbem lub bez) wyznaczano za pomocą typowego młota udarowego, zgodnie z normą PN-EN ISO 179:2010;
- temperaturę mięknienia wg Vicata mierzono w termostacie szafkowym firmy Heckert, zgodnie z normą PN-EN ISO 306:2014;
- masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR określano przy użyciu plastometru firmy Zwick Materialprüfung 4100, zgodnie z normą PN-EN ISO 1133:2011;
- krzywe lepkości ścinania ustalonego wyznaczano za pomocą reometru naprężeniowego AR-1000 firmy TA Instruments w układzie płytka-płytko lub reometru kapilarnego własnej konstrukcji;
- strukturę kompozycji oceniano na podstawie widm w podczerwieni rejestrowanych spektrometrem Bruker Alpha FT-IR o rozdzielczości 4 cm⁻¹, z zastosowaniem techniki ATR (*attenuated total reflectance*).

T a b e l a 1. Oznaczenie próbek oraz właściwości mechaniczne kompozycji poliolefin z odpadami pianki PUR-PIR**T a b l e 1.** Sample symbols and mechanical properties of polyolefin compositions filled with PUR-PIR foam waste

Symbol próbki	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa		Wydłużenie przy zerwaniu, %		Moduł Younga GPa		Udarność z karbem kJ/m ²	
	n	p	n	p	n	p	n	p
PP/0F	34,9	–	23	–	1,34	–	5,4	–
PP/10F	23,9	25,6	10	30	1,22	1,25	3,2	3,9
PP/20F	18,5	20,5	12	26	1,14	1,23	3,1	2,9
PP/30F	14,1	16,1	12	11	1,12	1,23	2,4	2,3
PP/40F	10,8	13,0	10	9	1,05	1,23	2,1	2,2
PE-HD/0F	26,3	–	63	–	0,81	–	25,2	–
PE-HD/10F	22,4	21,7	24	36	0,61	0,66	10,6	13,2
PE-HD/20F	17,6	17,5	13	24	0,73	0,76	8,3	8,6
PE-HD/30F	15,1	15,0	10	17	0,74	0,79	7,0	7,6
PE-HD/40F	12,1	11,5	8	9	0,73	0,77	5,0	6,2
PE-LD/0F	10,2	–	88	–	0,18	–	nie pęka	–
PE-LD/10F	8,9	8,4	45	33	0,21	0,23	12,1	11,2
PE-LD/20F	6,5	6,1	18	18	0,23	0,23	8,8	8,0
PE-LD/30F	4,9	4,7	17	13	0,25	0,26	6,6	6,5
PE-LD/40F	3,5	3,2	6	8	0,26	0,20	5,2	5,5
PE-LD/PE-HD/0F	17,1	–	61	–	0,51	–	10,6	–
PE-LD/PE-HD/10F	15,2	14,3	28	22	0,56	0,55	4,5	5,3
PE-LD/PE-HD/20F	11,9	11,2	9	17	0,62	0,55	3,8	5,1
PE-LD/PE-HD/30F	9,1	9,1	7	14	0,64	0,58	3,1	4,3
PE-LD/PE-HD/40F	8,9	7,2	7	8	0,64	0,56	3,8	4,6

n/p – niepulweryzowane/pulweryzowane, oznaczenie składu, np. PP/30F: osnowa PP z udziałem 30 % mas. pianki PUR-PIR.

n/p – non-pulverized/pulverized, composition symbol, e.g. PP/30F: PP matrix with 30 wt % foam.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Zmiany struktury badanych próbek polimerów po wprowadzeniu do układu pianki i po pulweryzacji oceniano na podstawie analizy ilościowej widm FT-IR (rys. 1–3).

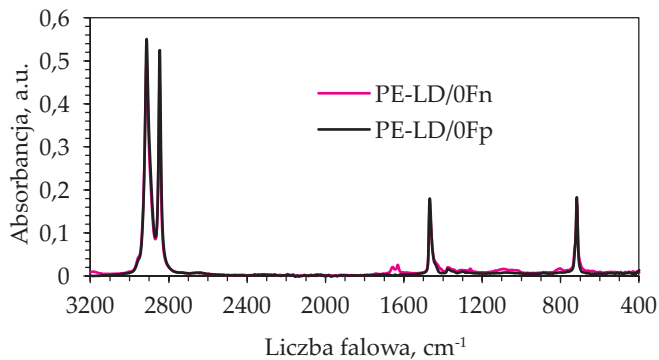
W widmie PE-LD poddanego pulweryzacji (rys. 1) nie obserwuje się występowania nowych pasm ani też istotnych zmian intensywności czterech pasm absorpcji charakterystycznych dla PE, związanych z różnymi drganiami grup metylenowych. Interesującym zjawiskiem świadczącym o przebiegu procesów mechanochemicznych podczas pulweryzacji jest zanik słabego pasma przy ok. 1640 cm⁻¹, przypisanego obecności wiązań podwójnych w pierwotnym PE. Niewielka liczba takich wiązań może powstawać w czasie polimeryzacji rodnikowej PE, np. wskutek reakcji dysproporcjonowania makrorodników. W toku pulweryzacji wiązania te mogą pękać w wyniku reakcji z rodnikami generowanymi pod wpływem naprężeń w procesach mechanochemicznych. Wyniki innych badań wskazują też [11], że podczas pulweryzacji zmianie może ulegać rozkład ciężarów cząsteczkowych, jako efekt procesów mechanochemicznych takich jak pękanie łańcuchów i reakcje szczypania, co zwykle istotnie wpływa na zmiany lepkości polimeru. Udział produktów tych procesów jest

jednak zbyt mały, aby pasmo od nich pochodzące można było dostrzec w widmach FT-IR.

Widma FT-IR pulweryzowanej i niepulweryzowanej kompozycji PE-LD z udziałem 30 % mas. pianki PUR-PIR (F) dowodzą (rys. 2), że pulweryzacja prowadzi do niewielkiego wzrostu intensywności pasm absorpcji związanych z pianką, zwłaszcza w zakresie liczb falowych 1150–1750 cm⁻¹, oraz zmniejszenia intensywności pasm związanych z PE. Ponadto, w tym zakresie, np. przy 1420 cm⁻¹, po pulweryzacji pojawiły się nowe pasma wtórne, które mogą świadczyć o indukowanych mechanochemicznie reakcjach między składnikami kompozycji. Ze względu na liczbę potencjalnie możliwych reakcji trudno jednak jednoznacznie przypisać te pasma do określonego produktu.

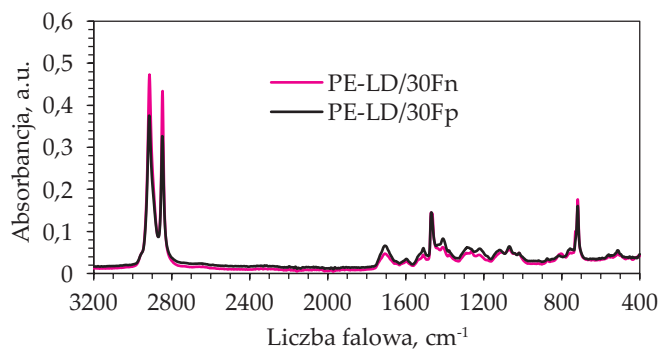
Bardzo podobne jakościowo, ale większe ilościowo zmiany w widmach uzyskano w wypadku niepulweryzowanej kompozycji PE-LD o rosnącej zawartości pianki (rys. 3).

W widmach jest widoczny również wpływ miejsca pobrania próbki do badań FT-IR. W widmach próbek pobranych z powierzchniowej warstwy kształtki (wiosełka) pasma absorpcji związane z pianką wykazują zwykle nieco mniejszą intensywność niż pasma te w widmach próbek pochodzących z wewnętrznych, centralnych warstw kształtki. Efekt ten jest jednak słabiej widoczny



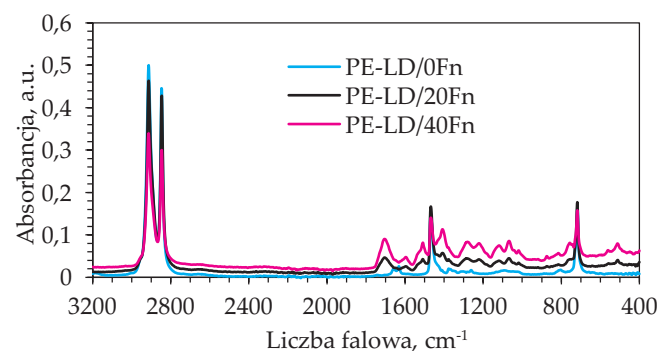
Rys. 1. Widmo FT-IR PE-LD pierwotnego, przed pulweryzacją i po niej

Fig. 1. FT-IR spectrum of virgin PE-LD before and after pulverization



Rys. 2. Widmo FT-IR kompozycji PE-LD z udziałem 30 % mas. pianki PUR-PIR, przed pulweryzacją i po niej

Fig. 2. FT-IR spectrum of PE-LD composition containing 30 wt % PUR-PIR foam before and after pulverization



Rys. 3. Widma FT-IR niepulweryzowanych kompozycji PE-LD z różnym udziałem pianki

Fig. 3. FT-IR spectra of non-pulverized PE-LD compositions with different foam content

niż pozostałe, spowodowane pulweryzacją i koncentracją pianki.

Opisane zjawiska można wyjaśnić większym rozdrobnieniem pianki PUR-PIR po procesie pulweryzacji, ułatwiającym absorpcję promieniowania, a także zwiększeniem zawartości pianki. Rozdrobnienia napełniacza

podczas pulweryzacji dowodzą także wyniki badań innych układów, np. PE-LD napełnianego kredą [12].

Trzeci, najsłabiej widoczny w widmie FT-IR efekt, wynikający z różnego położenia miejsca poboru próbki, można tłumaczyć tendencją cząstek napełniacza do separacji podczas przepływu (obserwowaną również w wypadku innych kompozytów [13]). W czasie przepływu w kanałach formy wtryskowej lub w głowicy wytłaczarki cząstki napełniacza są „wypychane” ze stref o bardziej intensywnym ścinaniu do stref o ścinaniu mniej intensywnym. Zjawisko to zmienia lokalną koncentrację cząstek napełniacza (pianki) – ich udział w strefach mniejszego ścinania rośnie.

Mechanochemiczne procesy zachodzące podczas pulweryzacji mają wpływ na właściwości mechaniczne, reologiczne oraz cieplne kompozycji PE-LD z pianką PUR-PIR.

Tabela 1 przedstawia wybrane właściwości mechaniczne niepulweryzowanych i pulweryzowanych kompozycji polipropylenu oraz polietylenu dużej i małej gęstości (PE-LD/PE-HD = 1:1) z udziałem do 40 % mas. pianki odpadowej PUR-PIR. W tabeli nie podano charakterystyki mechanicznej pulweryzowanych polimerów pierwotnych, ponieważ PP i PE-HD bez dodatków bardzo trudno poddaje się pulweryzacji w przeciwieństwie do PE-LD, mieszanin polimerów oraz polimerów z udziałem napełniaczy, w tym poliolefin zawierających pianki PUR-PIR. Wynika to z mechanizmu pulweryzacji, omawianego np. w [11, 12]. Wzrost udziału pianki PUR-PIR zwykle prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych kompozytu, co można tłumaczyć wzrostem stopnia niejednorodności struktury fizycznej, zarówno w skali makro, jak i mikro. Należy podkreślić, że pulweryzacja na ogół prowadzi do stosunkowo niewielkiej poprawy niemal wszystkich właściwości mechanicznych badanych układów. Szczególnie wyraźnie jest to widoczne w wypadku kompozycji na podstawie PP lub PE-HD. Ze względu na przejrzystość tabel nie podano błędów oznaczeń poszczególnych średnich. Wobec dość długich serii pomiarowych (zwykle ok. 10 próbek) błędy te są na tyle małe, że podane w tabelach wartości są statystycznie różne niemal we wszystkich wypadkach, tzn. obserwowane trendy są odzwierciedlone prawidłowo.

Poprawa właściwości mechanicznych pulweryzowanych układów świadczy o zwiększeniu ich jednorodności i kompatybilności. Podczas pulweryzacji, jak już wspomniano, następuje nie tylko intensywne dyspergowanie mechaniczne, lecz także mogą zachodzić reakcje rodnikowe poprawiające adhezję międzyfazową składników [11]. Pośrednim tego potwierdzeniem są też dość duże zmiany odporności termicznej (temp. wg Vicata) i płynności (*MFR*), zwłaszcza kompozycji na podstawie PP i PE-HD (tabela 2). Należy zaznaczyć, że pomiary *MFR* układów z PP wykonywano w temp. 190 °C przy obciążeniu 5 kg, podczas gdy pozostałe układy przy takim samym obciążeniu wymagały temp. 230 °C, aby wartość płynięcia była mierzalna (*MFR*).

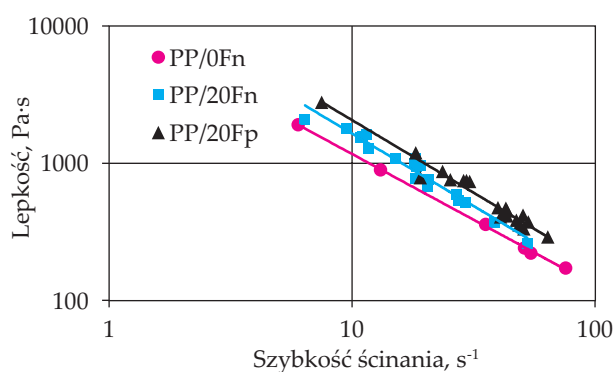
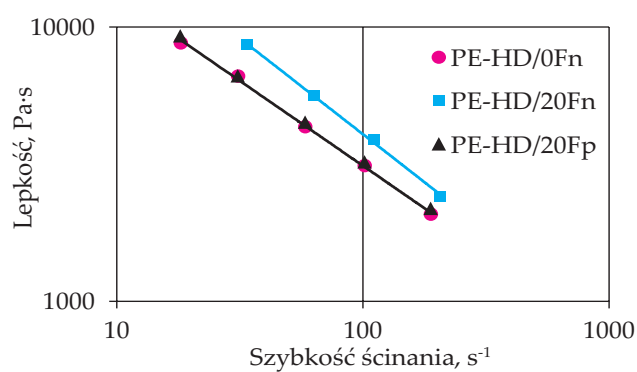
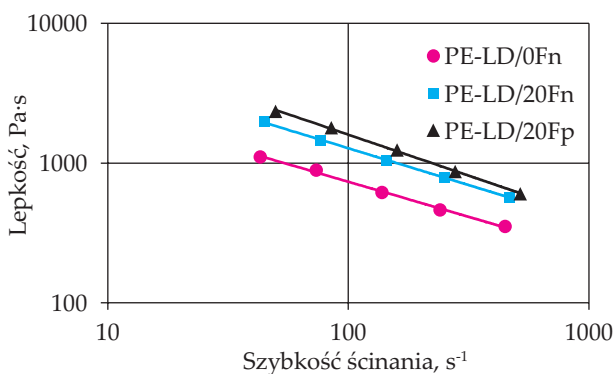
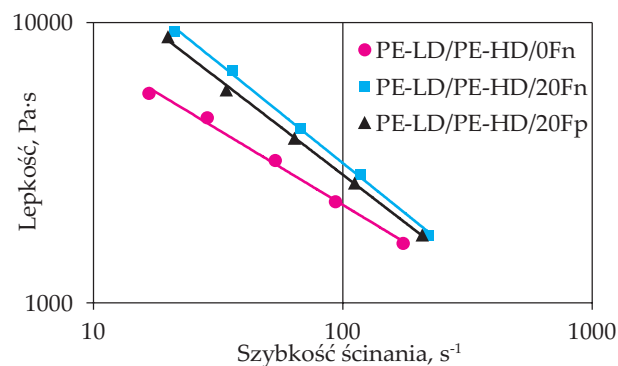
T a b e l a 2. Właściwości cieplne i reologiczne kompozycji poliolefin z udziałem odpadowej pianki PUR-PIR

T a b l e 2. Thermal and rheological properties of polyolefin compositions containing PUR-PIR foam waste

Symbol próbki	Temperatura mięknięcia wg Vicata °C		Wskaźnik szybkości płynięcia, g/10 min		Symbol próbki	Temperatura mięknięcia wg Vicata °C		Wskaźnik szybkości płynięcia, g/10 min	
	n	p	n	p		n	p	n	p
PP/0F	100	–	14,1	–	PE-LD/0F	103	–	5,1	–
PP/10F	92	98	11,5	14,4	PE-LD/10F	103	102	3,1	3,1
PP/20F	80	98	11,0	15,4	PE-LD/20F	99	99	1,8	1,7
PP/30F	76	92	9,0	15,1	PE-LD/30F	97	97	1,1	1,1
PP/40F	60	76	7,9	8,7	PE-LD/40F	90	90	0,8	0,8
PE-HD/0F	87	–	0,6	–	PE-LD/PE-HD/0F	123	–	1,0	–
PE-HD/10F	83	80	0,5	0,8	PE-LD/PE-HD/10F	121	116	0,7	2,5
PE-HD/20F	79	71	0,4	0,7	PE-LD/PE-HD/20F	117	115	0,7	1,8
PE-HD/30F	76	66	0,2	0,7	PE-LD/PE-HD/30F	117	115	0,5	1,6
PE-HD/40F	70	63	0,2	0,6	PE-LD/PE-HD/40F	119	114	0,2	0,5

Oznaczenia analogiczne jak w tabeli 1.

Symbols analogous to those in table 1.

Rys. 4. Krzywe lepkości pierwotnego PP i kompozycji PP z udziałem 20 % mas. pianki PUR-PIR, przed pulweryzacją i po niej
Fig. 4. Viscosity curves of virgin PP and PP composition containing 20 wt % PUR-PIR foam before and after pulverizationRys. 5. Krzywe lepkości PE-HD i kompozycji PE-HD z udziałem 20 % mas. pianki PUR-PIR, przed pulweryzacją i po niej
Fig. 5. Viscosity curves of PE-HD and PE-HD composition containing 20 wt % PUR-PIR foam before and after pulverizationRys. 6. Krzywe lepkości pierwotnego PE-LD i kompozycji PE-LD z udziałem 20 % mas. pianki PUR-PIR, przed pulweryzacją i po niej
Fig. 6. Viscosity curves of PE-LD and PE-LD composition containing 20 wt % PUR-PIR foam before and after pulverizationRys. 7. Krzywe lepkości PE-LD/PE-HD (1:1) i kompozycji PE-LD/PE-HD z udziałem 20 % mas. pianki PUR-PIR, przed pulweryzacją i po niej
Fig. 7. Viscosity curves of PE-LD/PE-HD (1:1) and PE-LD/PE-HD composition containing 20 wt % PUR-PIR foam before and after pulverization

Zmiany lepkości badanych kompozycji w wyniku procesu pulweryzacji przedstawiają rys. 4–7. Badane kompozycje w temperaturze pomiaru lepkości są silnie pseudoplastyczne, a ich lepkość dobrze opisuje równanie potęgowe – świadczy o tym prostoliniowy przebieg krzywych regresji w układzie podwójnie logarytmicznym.

Dodatek pianki PUR-PIR do osnowy polipropylenowej zwiększa jej lepkość, która zwiększa się również w wyniku procesu pulweryzacji. Jest to możliwe wtedy, gdy cząstki pianki ulegają zdyspergowaniu i zwiększa się adhezja składników kompozycji (rys. 4).

Na rys. 5 pokazano krzywe lepkości układów analogicznych do omówionych poprzednio, ale opartych na PE-HD. W tym i w innych wypadkach pomiary wykonywano w temp. 210 °C, ze względu na większą płynność kompozycji z PP.

Dodatek pianki PUR-PIR również zwiększa lepkość kompozycji na osnowie PE-HD, jednak jej pulweryzacja nie zmienia lepkości układu (rys. 5). Z tego względu nie wyznaczono odpowiedniej prostej regresji. Można to zjawisko tłumaczyć prawdopodobną silniejszą degradacją termomechaniczną łańcuchów PE-HD w wyniku pulweryzacji, co nie wyklucza dyspergowania oraz wzrostu adhezji międzyfazowej – świadczą o tym korzystne zmiany właściwości mechanicznych (tabela 1).

Zachowanie reologiczne kompozycji na osnowie PE-LD jest identyczne, jak kompozycji z udziałem PP, zarówno dodatek pianki PUR-PIR, jak i przeprowadzona pulweryzacja zwiększają ich lepkość (rys. 6). Ze względu na znaczne różnice w budowie chemicznej PP i PE-LD trudno stwierdzić, że podobieństwo to jest skutkiem tych samych procesów zachodzących podczas przetwarzania obu układów.

Rysunek 7 przedstawia krzywe lepkości układów na osnowie mieszaniny PE-LD/PE-HD (w stosunku 1:1). Dodatek pianki PUR-PIR zwiększa lepkość mieszaniny (jak w wypadku PE-LD), ale przeprowadzona pulweryzacja wpływa na jej niewielkie zmniejszenie (jak w wypadku PE-HD).

PODSUMOWANIE

Stwierdzono, że zmieszanie odpadowej sproszkowanej pianki PUR-PIR z poliolefinami podczas wytłaczania przy użyciu techniki pulweryzacji, pozwala na uzyskanie materiałów o korzystnych właściwościach użytkowych i przetwórczych, bez konieczności stosowania środków pomocniczych. Większy niż 10 % mas. udział pianki zwykle pogarsza właściwości mechaniczne polimerowej osnowy. Jednak kompozycje homogenizowane za pomocą dwuwalcarki, a następnie pulweryzowane w wytłaczarce wykazują na ogół lepsze właściwości

niż kompozycje poddane tylko walcowaniu. Dotyczy to zwłaszcza kompozycji na osnowie PP oraz PE-HD zawierających piankę PUR-PIR w ilości 20–30 % mas. Wyjaśnienie mechanizmu rozdrabniania cząstek napelnacza podczas pulweryzacji, wpływu ciągłości fazy poliuretanowej oraz warunków homogenizacji i formowania próbek na właściwości gotowych kompozycji, wymaga jednak dalszych badań.

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

LITERATURA

- [1] Raport: „Tworzywa sztuczne – Fakty 2015. Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie”. http://www.plasticseurope.org/documents/document/20151123112635-fakty_o_tworzywach_2015_pl.pdf
- [2] Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J.: „Materiały poliuretanowe”, PWN, Warszawa 2014.
- [3] „Recykling materiałów polimerowych” (red. Błędzki A.K.), WNT, Warszawa 1997.
- [4] „Podstawy recyklingu materiałów polimerowych” (red. Kozłowski M.), Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998.
- [5] Paciorek-Sadowska J.: *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* **2010**, 49, 93.
- [6] Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J., Czupryńska J.: *Polimery* **2002**, 47, 104.
- [7] Ryszkowska J., Markiewicz B.: *Polimery* **2002**, 47, 273.
- [8] Becker D., Roeder J., Oliveira R.V.B. i in.: *Polymer Testing* **2003**, 22, 225. [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00086-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00086-7)
- [9] Roeder J., Oliveira R.V.B., Becker D. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 90, 481. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymerdegradstab.2005.04.008>
- [10] Khait K., Carr S.H.: “Solid-state shear pulverization: A new polymer processing and powder technology”, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania 2001. <http://dx.doi.org/10.1201/9781420015010>
- [11] Młodzianowska E., Steller R.: *Polimery* **2011**, 56, 317.
- [12] Steller R., Skomro A., Meissner W., Kędziora G.: *Przetwórstwo Tworzyw* **2012**, 150, 653.
- [13] Rides M.: “Rheological characterization of filled materials: a review”, NPL Report DPEC-MPR 013, Teddington, UK 2005.

Otrzymano 8 VII 2016 r.