

Dorota CZARNECKA-KOMOROWSKA<sup>a)</sup>, Tomasz GARBACZ<sup>b)</sup>, Kinga MENCEL<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, Zakład Tworzyw Sztucznych, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

<sup>b)</sup>Politechnika Lubelska, Katedra Technologii i Przetwórstwa Tworzyw Polimerowych, Lublin  
e-mail: Dorota.Czarnecka-Komorowska@put.poznan.pl

## Właściwości przetwórcze i cieplne proszków wytworzonych z wtórnego polietylenu

**Streszczenie:** W pracy przeprowadzono badania reologiczne i termiczne proszków z polietylenu (rPE) otrzymanych z odpadów technologią pulweryzacji. Na podstawie badań wyznaczono krzywe lepkości wtórnych proszków, które porównano z pierwotnym proszkiem, stosowanym do odlewania rotacyjnego. Pomiary lepkości wykonano za pomocą reometru kapilarnego typu LCR 7000 Dynisco w zakresie szybkości ścinania  $10 - 10^3 \text{ s}^{-1}$ , a pomiary MFR z zastosowaniem plastometru obciążnikowego, działającego na zasadzie stałego naprężenia stycznego. W wyniku przeprowadzonych badań zaobserwowano istotny wpływ parametrów procesu rozdrabniania na drodze pulweryzacji na cechy reologiczne przetwarzanych materiałów wtórnych. W zakresie niskich szybkości ścinania, stwierdzono obniżenie lepkości i wzrost wskaźnika szybkości płynięcia wtórnego proszku w stosunku do proszku pierwotnego. Analiza DSC wykazała, że proszki z wtórnego PE posiadają znacznie wyższą entalpię topnienia i stopień krystaliczności. Stwierdzono, że pulweryzacja wpływa korzystnie na właściwości otrzymanych proszków wtórnych.

**Słowa kluczowe:** recykling, pulweryzacja, polietylen, lepkość, DSC.

### THE PROCESSING AND THERMAL PROPERTIES OF POWDER MADE FROM RECYCLED POLYETHYLENE

**Abstract:** Rheological and calorimetric studies of recycled polyethylene powders obtained by pulverization were performed. On the basis of the studies, the viscosity and flow curves of the recycled powders were determined which were compared to the virgin powder suitable for rotary molding. Viscosity measurements were made using a LCR 7000 Dynisco capillary rheometer in terms of shear rate and MFR measurements, and with a load cell gravimeter operating on the principle of constant tangential stress. As a result of the research, the influence of the parameters of the pulverizing process on the rheological properties of recycled materials was observed. In the range of low shear rates, the decrease viscosity and an increase in the melt flow index were observed compared to the original powder. DSC analysis has shown that recycled powders have a significantly higher melting enthalpy and the degree of crystallinity.

**Keywords:** recycling, pulverization, polyethylene, viscosity, DSC.

## 1. WPROWADZENIE

Współcześnie obserwuje się wzrastającą konsumpcję tworzyw sztucznych w różnych sektorach gospodarki przemysłowej (na poziomie 50 mln ton w Europie), zwłaszcza dotyczy to olbrzymiej grupy tworzyw zwanych poliolefinami (około 50%), w tym polietylenu dużej gęstości (HDPE) [1]. Produkuje się z niego, m.in. skrzynki i pojemniki, zbiorniki i szamba, bu-

telki (na produkty spożywcze, środki czystości i kosmetyki), pojemniki na żywność, zabawki, kanistry na benzynę, opakowania i folie przemysłowe, rury i artykuły gospodarstwa domowego; itp. [1]. W wyniku czego, średnio rocznie w Europie powstaje około 25 mln poużytkowych odpadów tworzyw sztucznych (w tym, około 10% PE-HD i PE-MD), które poddawane są ponownemu przetwórstwu na drodze recyklingu mechanicznego i chemicznego (~ 30%)

oraz odzyskowi energetycznemu (~40%), pozostała część niezagospodarowanych odpadów w ilości 30% trafia na składowiska odpadów [1].

Jednym z trafnych sposobów recyklingu mechanicznego polietylenu jest technologia pulweryzacji, która umożliwia przetwarzanie nieoczyszczonych odpadów w cenny surowiec wtórny w postaci proszku, wykorzystywanego do odlewania rotacyjnego. Proces pulweryzacji jest techniką rozdrabniania w układzie tarczowo-walcowym, gdzie poprzez proces rozłupywania i rozcierania tworzywa uzyskiwany jest proszek. Zespół roboczy stanowią zazwyczaj dwie tarcze, z których jedna jest nieruchoma, druga zaś obraca się z określoną prędkością obrotową [2, 3]. Znane są również techniki pulweryzacji tworzyw metodą wytłaczania ścinającego w stanie stałym (ang. Solid-State Shear Pulverization, SSSP), która polega na uplastycznianiu tworzywa w kanale ślimaka wytłaczarki, a następnie jego schłodzeniu w warunkach przepływu ścinającego [4]. Technologia pulweryzacji ścinaniem w stanie stałym podczas wytłaczania znalazła zastosowanie do wytwarzania, np. mieszanin poliolefin napełnionych rozdrobnioną sztywną pianką poliuretanowo-poliizocjanianową [5] lub mieszanin PE-LD/PE-HD, PE-LLD/PP, polietylen PE-LD/PS [6]. Uzyskane wyniki tych prac dowodzą, że mechano-chemiczne procesy zachodzące podczas pulweryzacji istotnie wpływają na właściwości mechaniczne, reologiczne oraz ciepłe kompozycji PE-LD z pianką PUR-PIR [6].

Do zalet metody proszkowania zalicza się brak konieczności oczyszczania surowca wsadowego, energooszczędność i dużą wydajność procesu w porównaniu z innymi technologiami rozdrabniania, a przede wszystkim możliwość dokładnego kontrolowania wymiarów cząstek proszku za pomocą odpowiedniego doboru geometrii ślimaka i parametrów procesu [6, 7]. Znane liczne prace naukowe dowodzą, że badania procesu cięcia mają kluczowe znaczenie dla efektywności procesów rozdrabniania, a zwłaszcza w przypadku odpadów technologicznych rozdrobnienie do postaci

recyklatów i kolejne przetworzenie ma istotne uzasadnienie ekonomiczne [7, 8, 9]. Dlatego też, w niniejszym artykule zrealizowano prace dotyczące określenia właściwości przetwórczych i cieplnych proszków z odpadowego polietylenu PE-HD otrzymanych w zoptymalizowanym procesie pulweryzacji, którego warunki opisano we wcześniejszych pracach [7, 10, 11].

Znajomość właściwości materiałowych recyklatów polimerowych, a zwłaszcza ich cech reologicznych jest podstawą do prawidłowego projektowania procesów przetwórczych oraz efektywnego i ekonomicznego przetwórstwa [10, 12]. Badania reologiczne można określić na podstawie wskaźnika szybkości płynięcia MFR (ang. Melt Flow Rate) lub zależności lepkości od szybkości ścinania, natomiast szczegółowe charakterystyki reologiczne materiałów polimerowych uzyskiwane są w warunkach in-line [13, 14]. Pomiar reologiczny in-line wykonywane są podczas procesu technologicznego za pomocą odpowiednio oprzyrządowanych maszyn przetwórczych, podczas których możliwa jest ocena stabilności procesu na podstawie analizy dynamicznych zmian ciśnienia, rejestrowanych w trakcie wytłaczania polimeru [14].

## 2. METODYKA BADAŃ

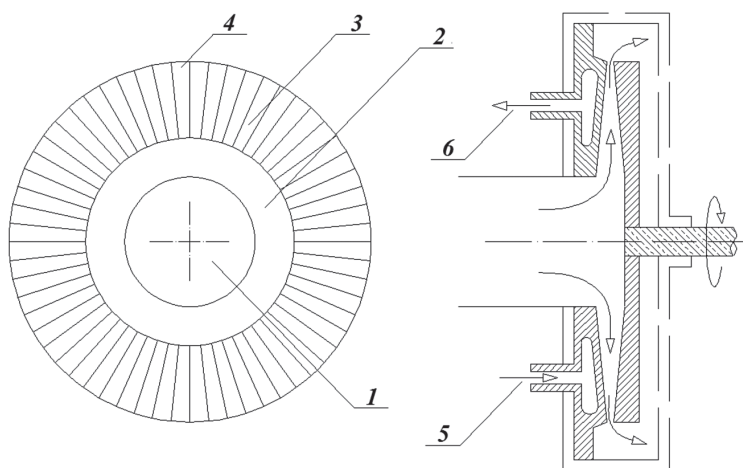
### 2.1. MATERIAŁY

Przedmiotem badań były proszki odpadów sztywnych z polietylenu (ozn. rPE), wytworzone przy użyciu pulweryzatora firmy Pallmann [15] oraz polietylen pierwotny (ozn. P0) typu Egeyoptene MD 3804 U (MFR=4 g/10 min,  $\rho=0,94$  g/cm<sup>3</sup>), prod. Egyptian European Company. Do rozdrabniania zastosowano młyn tarczowy [rys. 1] o mocy 75 kW, zbudowany z dwóch tarczy, z których każda składała się z 60 pasków ryflowanych. Prędkość obrotowa tarczy pasków ryflowanych wynosiła 2960 min<sup>-1</sup>. Surowiec rozdrabniano ze zmienną prędkością podawania materiału (natężenie przepływu prądu), w za-

kresie od około 50 do 100 A. Każdorazowo na wyjściu z młyna tarczowego rejestrowano temperaturę otrzymanego proszku. Do badań wybrano następujące proszki:

- P0, proszek pierwotny,
- rPE1, proszek z recyklatu (natężenie prądu 47 A,  $T=30^{\circ}\text{C}$ ),
- rPE2, proszek z recyklatu (natężenie prądu 62 A,  $T=40^{\circ}\text{C}$ ),
- rPE3, proszek z recyklatu (natężenie prądu 77 A,  $T=45^{\circ}\text{C}$ ),
- rPE4, proszek z recyklatu (natężenie prądu 92 A,  $T=50^{\circ}\text{C}$ ).

wego (DSC 204 F1 Phoenix, Netzsch TA Instruments) skalibrowanego przy użyciu indu. Próbkę o masie około 5 mg umieszczono w zamkniętych tyglach aluminiowych, które ogrzewano z szybkością 20 K/min w zakresie temperatury od 20 do 220°C. Pomiar prowadzono w atmosferze azotu (150 ml/min). Procedurę powtórzono dwukrotnie w celu usunięcia historii termicznej materiału. Krzywe DSC rejestrowano podczas pierwszego ogrzewania, chłodzenia i drugiego ogrzewania. Wyniki DSC w postaci termogramów rejestrowano przy użyciu programu komputerowego (New



Rys. 1. Schemat młyna tarczowego: 1 - strefa zasypu, 2 - strefa przejścia, 3 - strefa transportowa, 4 - strefa rozdrabniania, 5 - wejście chłodziwa, 6 - wyjście chłodziwa [16-17]

Fig. 1. Scheme of typical vertical mill grinding plates for plastic powders: 1- product inlet, 2- transition zone, 3- transporting zone, 4-grinding, 4-teeth, 5- cooling water in, 6-cooling water out [16-17]

## 2.2. METODY BADAŃ

Pomiary lepkości proszków przeprowadzono za pomocą reometru kapilarnego (Dynisco LCR seria 7000, MA USA) w zakresie szybkości ścinania  $10^1 - 10^3 \text{ s}^{-1}$ , a badania wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) wykonano z użyciem plastometru obciążnikowego Dynisco model LMI 4003 (średnica znormalizowanej kapilary  $d=2,095 \text{ mm}$ , długość kapilary  $l=8,0 \text{ mm}$ ), prod. Dynisco Testing (wg PN-EN ISO 1133: 2002 w temperaturze  $190^{\circ}\text{C}$ ; przy obciążeniu 2,16 kg) [18].

Analizę termiczną próbek wykonano przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningo-

Proteus® Software Version 6.2.0), współpracującego z urządzeniem pomiarowym.

Zawartość fazy krystalicznej ( $X_c$ ) oraz temperaturę topnienia ( $T_m$ ) wyznaczano na podstawie krzywej DSC, zarejestrowanej podczas drugiego ogrzewania próbek. Stopień krystaliczności ( $X_c$ ) próbek obliczano na podstawie wzoru 1:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (1)$$

gdzie:  $\Delta H_m$  – entalpia topnienia badanej próbki (J/g),  $\Delta H_m^0$  – entalpia topnienia polimeru całkowicie krystalicznego, dla polietyleny ( $\Delta H_m^0 = 289 \text{ J/g}$ ) [19].

### 3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

#### 3.1. WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE

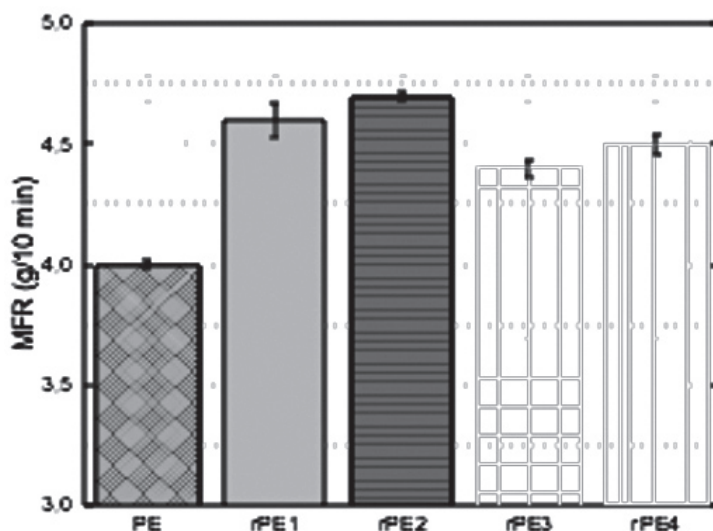
Ocenę właściwości przetwórczych proszków pierwotnych i wtórnych dokonano na podstawie wskaźnika szybkości płynięcia (MFR), który jest pośrednią miarą lepkości materiałów polimerowych, bardzo często stosowaną w praktyce przemysłowej. Uzyskane wyniki pomiarów MFR przedstawiono na rys. 2.

Jak widać na rys. 2 wszystkie pulweryzowane proszki z recyklatów polietylenowych wykazują nieznacznie wyższy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) w stosunku do proszku z pierwotnego polietylenu (P0), co może wskazywać, że w proszkach tych nastąpiły częściowe zmiany strukturalne na skutek procesów degradacji termo-mechanicznej. Natomiast widoczna jest pewna różnica pomiędzy samymi surowcami wtórnymi, pulweryzowanymi w różnych warunkach temperaturowych (zakres od 30-50°C). Dla surowców (rPE1 i rPE2) poddanych pulweryzacji (rozdrabnianiu) w niskich temperaturach obserwuje się stosunkowo nie-

znaczny wzrost płynięcia tych polimerów. Natomiast w przypadku pozostałych wtórnych proszków PE-HD (rPE3 i PE4), pulweryzowanych w wyższej temperaturze (około 50°C) można zaobserwować nieznaczny spadek płynności. Generalnie stwierdzono, że wszystkie recyklaty PE poddane procesowi pulweryzacji cechują się wyższą płynnością w stosunku do materiału polimerowego nie poddanego pulweryzacji, będącego efektem reakcji pękania łańcuchów polimerowych.

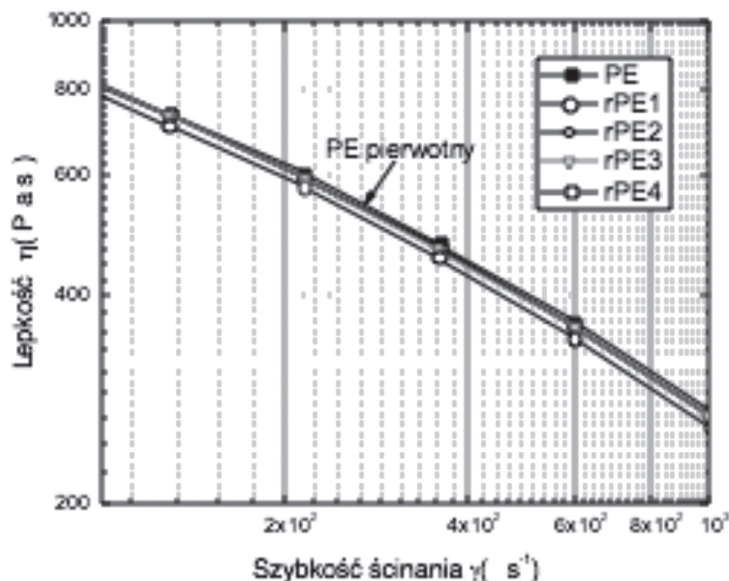
Jak widać z powyższych rozważań wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) traktowany jako wskaźnik przetwarzalności, w ograniczonym stopniu charakteryzuje wtórny materiał polimerowy. Pełniejszą charakterystykę materiałową możemy określić na podstawie lepkości polimeru wyznaczonej w szerokim zakresie szybkości ścinania (na podstawie krzywych płynięcia i lepkości), przy użyciu reometrów [20].

Charakterystykę reologiczną proszków przeprowadzono w oparciu o krzywe lepkości  $h = f(\dot{\gamma})$  wyznaczone w stałych warunkach obciążeń tłoka  $N=2,16$  kg i w stałej temperaturze  $T = 190^\circ\text{C}$  zilustrowano rys. 3.



Rys. 2. Porównanie wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) proszku przed pulweryzacją (PE0) i recyklatów rPE ( $T=190^\circ\text{C}$ ; 2,16 kg) po pulweryzacji  
 Fig. 2. Comparison of Mass Flow Rate (MFR) for virgin PE and recycled powder (rPE) ( $T=190^\circ\text{C}$ ; 2,16 kg) after pulverization





Rys. 3. Krzywe lepkości pierwotnego polietylenu (PE) i wtórnego rPE po pulweryzacji ( $T=190^{\circ}\text{C}$ )

Fig. 3. Viscosity curves of virgin polyethylene (PE) and recycled rPE after pulverization ( $T=190^{\circ}\text{C}$ )

Na rys. 3 przedstawiono zmiany lepkości w funkcji szybkości ścinania proszków wtórnych w odniesieniu do polietylenu pierwotnego. Jak widać badane proszki w temperaturze pomiaru  $190^{\circ}\text{C}$  są silnie pseudoplastyczne, a ich lepkość opisuje równanie potęgowe, świadczy o tym prostoliniowy przebieg krzywych regresji w układzie logarytmicznym. Należy zauważyć, że procesy przetwórcze realizowane są w warunkach przepływów nienewtonowskich, gdy  $\tau = 10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Stwierdzono, że proces pulweryzacji prowadzony w badanych warunkach temperaturowych wpływa istotnie na spadek lepkości (o około 25%) wtórnego proszku (rPE1-PE4) w stosunku do proszku pierwotnego (P0). Jest to możliwe, gdy cząstki polietylenu ulegają lepszemu zdyspergowaniu i zwiększa się adhezja między nimi, o czym świadczą korzystne zmiany właściwości mechanicznych (znaczny wzrost naprężenia zrywającego i wydłużenia) [10]. Wiadomo bowiem, że rozdrabnianie tworzyw związane jest z generowaniem energii cieplnej wpływającej na zmianę struktury polimerów, a w konsekwencji na poprawę ich właściwości [8]. Wydzielające się ciepło podczas procesu pulweryzacji jest wynikiem zachodzącego wewnątrz procesu tarcia. Zmiany cech wytrzyma-

łościowych opisano w poprzednich publikacjach [7, 10]. Podobne rezultaty uzyskano stosując proces pulweryzacji SSP dla kompozycji PE-LD z udziałem pianek PUR-PIR [5]. 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.

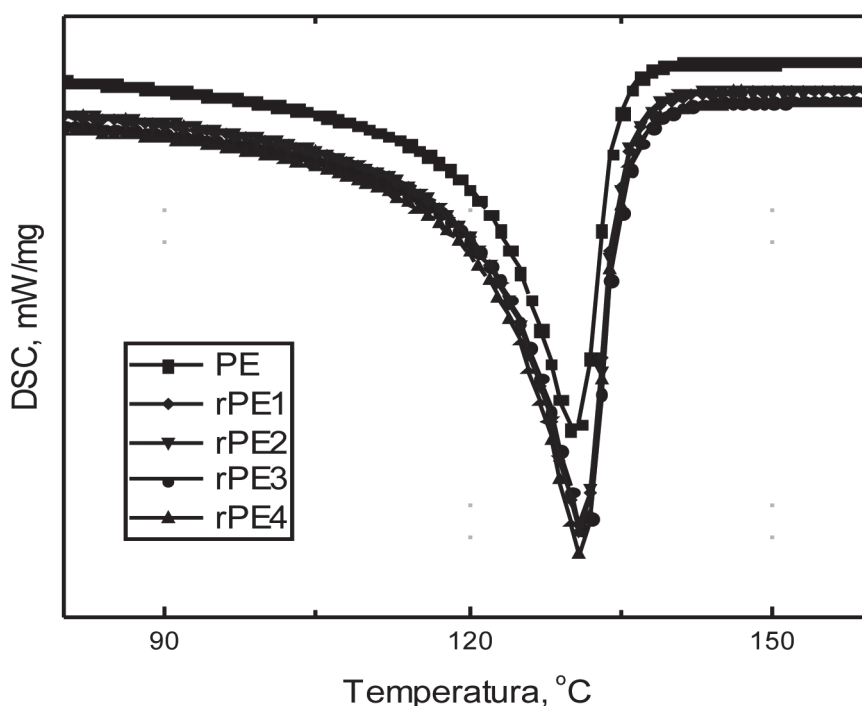
### 3.2. WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNE (DSC)

Na podstawie przeprowadzonych badań DSC wyznaczono krzywe endotermiczne (rys. 4), z których odczytano entalpię topnienia ( $\Delta H_m$ ) i temperaturę topnienia ( $T_m$ ) oraz obliczono stopień krystaliczności proszków pochodzących z recyklatów (rPE) i polietylenu pierwotnego (P0). Wyniki badań zestawiono w tabeli 1.

Jak widać na rys. 4 dla wszystkich badanych materiałów występują tylko pojedyncze maksimum w temperaturze ok  $130^{\circ}\text{C}$  odpowiadające temperaturze topnienia ( $T_m$ ) polietylenu (PE-HD). Temperatura topnienia dla recyklatów (rPE) wzrosła nieznacznie (o około  $3^{\circ}\text{C}$ ) w stosunku do temperatury polietylenu wysokiej gę-

stości podanej, określonej na 128°C. Potwierdza to złożoność procesu pulweryzacji, a mianowicie wydzielenie się ciepła podczas rozdrabniania. Ciepło wytworzone w procesie powoduje częściowe uporządkowanie fazy krystalicznej polimerów, o czym świadczy wzrost zawartości fazy krystalicznej w recyklatkach polimerowych. Na podstawie wyników zawartych w tabeli 1 można zauważyć istotny wzrost stopnia krystaliczności w stosunku do polietylenu pierwotnego (z 50 do 70%). Stopień krystaliczności proszków z recyklatów wzrósł o około 25% w porównaniu z polietylenem pierwotnym. Zwiększenie udziału fazy

krystalicznej w regranulatach PE-HD, powoduje łatwiejsze płynięcie uplastycznionego materiału, co pozostaje w dużej zgodności z wynikami wskaźnika szybkości płynięcia (MFR). Podobne wnioski uzyskano w przypadku pulweryzacji wtórnego PET i PE-LD. Zauważono, że ciepło pochodzące z tarcia zarówno wzajemnego, jak i z narzędziem rozdrabniającym powoduje dwuetapowe powstawanie fazy krystalicznej. W pierwszym etapie ogrzewania proszku następuje rekryształizacja, a w drugim etapie swobodnego schładzania, następuje formowanie się fazy krystalicznej [21].



Rys. 4. Krzywe DSC topnienia dla czystego PE i recyklatów PE po pulweryzacji  
Fig. 4. DSC curves melting for pure polyethylene and recycled PE after pulverization

Tab. 1. Wyniki badań DSC dla pierwotnego polietylenu (PE) i wtórnego rPE po pulweryzacji  
Tab. 1. Results of DSC for virgin polyethylene (PE) and recycled rPE after pulverization

Material	Entalpia topnienia $DH_m$ , J/g	Temperatura topnienia $T_m$ , °C	Stopień krystaliczności, $X_c$ , %
PE	-127,5	128,5	44
rPE1	-166,8	131,4	54
rPE2	-161,0	131,1	55
rPE3	-162,5	130,1	56
rPE4	-168,2	130,1	58

#### 4. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono istotny wpływ parametrów (np. temperatury) procesu pulweryzacji na właściwości cieplne i przetwórcze proszków pozyskiwanych z surowców wtórnych. Efektywny proces pulweryzacji realizowany jest w temperaturze około 40°C, co zapewnia wytwarzania materiału o niższej lepkości i wyższym stopniu krystaliczności niż materiał pierwotny. Stwierdzono, że w przypadku proszku rPE3 i rPE4 ciepło nie zmienia lepkości układu, co można tłumaczyć degradacją łańcucha, w wyniku rozdrabniania, co nie wyklucza dyspergowania i wzrostu adhezji, o czym świadczą dobre właściwości mechaniczne proszków z wtórnego PE. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na silną zależność właściwości proszku od czasu trwania procesu (wygrzewania tworzywa), a wydzielające się ciepło podczas procesu pulweryzacji (powstające w wyniku tarcia), ułatwia krystalizację tworzyw, a w konsekwencji wpływa na poprawę wskaźników jakościowych.

#### BIBLIOGRAFIA

1. www.Plasticseurope.pl. Plastics – the Facts 2016, An analysis of European plastics, production, demand and waste data (dostęp 12.07.2017)
2. Macko M., Tyszczyk K., Badania użyteczności rozdrabniacza wielokrawędziowego i żyłkowego. Inż. Ap. Chem. 52(2), 2013. S. 47-48.
3. Flizikowski J., Bieliński K., Nowicki M. Research and development of plastic wastes grinding in recycling. Inż. Ap. Chem. 51(5), 2012, S. 216-218.
4. Khait K., Carr S.H., Mack M.H., Solid-State Shear Pulverization. Technomic Publishing Co. Inc., 2001, USA.
5. Steller R., Kędziora G., Mitchener G., Fiłon K., Kołbuc R., Lenart K., Śliwiński J.: Poliolefiny napełniane odpadami sztywnej pianki poliuretanowej i kompatybilizowane metodą pulweryzacji ścinaniem w stanie stałym podczas wytłaczania, Polimery 2017, 62, 3, s. 181-186.
6. Młodzianowska E., Steller R., Pulweryzacja wybranych mieszanin tworzyw termoplastycznych, Polimery 2011, 56, nr 4, s. 317-323.
7. Czarnecka-Komorowska D.: Technologia pulweryzacji i właściwości proszków otrzymanych z odpadów polietylenowych. Inż. Ap. Chem., 2016, 55, 4, 128-129 (dostęp 12.07.2017)
8. Sykutera D., Recykling mechaniczny porowatego polietylenu małej gęstości. Przetwórstwo Tworzyw, 2011, 17, nr 5, 409-412
9. Sykutera D., Blomberg S. Podajnik do precyzyjnego dozowania materiałów w badaniach procesu cięcia tworzyw polimerowych, Inż. Ap. Chem. 2012, 51, 3, 73-75
10. Czarnecka-Komorowska, D., Nadolny, K.: Ocena właściwości mechanicznych i reologicznych recyklatów polietylenowych uzyskanych w procesie pulweryzacji, Przetwórstwo Tworzyw, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Farb i Tworzyw, 2012, 18, nr 6, 564-567.
11. Ugarenko S., Praca dyplomowa, WBMiZ Politechniki Poznańskiej 2012
12. Wilczyński K.J., Wyznaczenie krzywych lepkości na podstawie ograniczonej liczby pomiarów reometrycznych, Polimery 2017, 62, nr 6, s. 441-446.
13. Klozinski A., Application of in-line measurement technique for evaluation of rheological properties of polyethylene/calcium carbonate composites, Polimery 61, 11-12, p. 788-798.
14. Barczewski M., Flow instabilities in polymer melt extrusions Part II. Instabilities suppression and evaluation methods, Polimery 2016, 61, 4, s. 248-254.
15. www.pallman., 2016
16. Crawford J., Mark P. Kearns P., Practical Guide to Rotational Moulding, Rapla TL, 2003
17. Crawford Roy J., Throne James L., Rotation Molding Technology, PDL, New York, 2002.
18. PN-EN ISO 1133: 2002, Tworzywa sztuczne - Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych -Część 1: Metoda standardowa
19. Wunderlich B., Thermal Analysis, Academic Press, 1990, pp. 417-431.
20. Ferguson J., Kembłowski Z., Reologia stosowana płynów. Wyd. MARCUS sc., Łódź, 1995.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 20-10-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 05-11-2017