

Grażyna KĘDZIORA, Ryszard STELLER, Dominika CZYCH, Małgorzata CHOJNACKA, Katarzyna FIŁON, Aneta KUNDYS, Monika SZEWCZYK
Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mail: grazyna.kedziora@pwr.edu.pl

Otrzymywanie i właściwości poliolefin napętnianych wyekstrahowanym przemiałem kawy

Streszczenie: W pracy omówiono otrzymywanie i wybrane właściwości polietylenów małej i dużej gęstości oraz ich mieszaniny (1:1) a także polipropylenu napętnionych zużytym przemiałem kawy ziarnistej w ilości do 40 % wag. Składniki kompozycji homogenizowano na dwuwalcarce, przy czym do jednej części dodawano 2% wag. kompatybilizatora w postaci polietyleny lub polipropylenu szczeniowego bezwodnikiem maleinowym. Próbki do badań porównawczych formowano metodą wtryskiwania i prasowania. Wykonano pomiary właściwości mechanicznych (próba rozciągania i udarność), reologicznych (MFR, krzywe lepkości) oraz termofizycznych (temperatura Vicata, chłonność wody). Stwierdzono, że otrzymane układy mają interesujące właściwości mechaniczne i przetwórcze w zakresie do ok. 30% wag. udziału przemiału, przy którym, jak można przypuszczać, napętniacz zaczyna tworzyć fazę ciągłą wskutek zwiększonego kontaktu między ziarnami.

Słowa kluczowe: polietylen, polipropylen, kawa mielona, kompatybilizacja, właściwości użytkowe

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYOLEFINS FILLED WITH EXTRACTED COFFEE GRIND

Abstract: Preparation and selected properties of low and high density polyethylenes and their blend (1:1) as well as polypropylene filled with extracted coffee grind in amount up to 40 wt% were discussed. Components were homogenized with two-roll-mill, and 2 wt % compatibilizer in form of maleated polyethylene or polypropylene was added into one part of any composition. Specimens for comparative studies were obtained by injection or compression molding. Measurements of mechanical properties (tensile and impact tests), rheological properties (MFR, viscosity curves) and thermophysical properties (Vicat temperature, water uptake) were carried out. It was found that obtained systems have interesting mechanical performance and processability in the range to ca. 30 wt % of grind content. It can be supposed that at this content filler begins to create continuous phase due to increased contact of grains.

Keywords: polyethylene, polypropylene, coffee grind, compatibilization, functional properties

1. WPROWADZENIE

Według danych Amerykańskiego Departamentu Rolnictwa światowa produkcja dwóch podstawowych gatunków kawy, tj. arabiki i robusty, osiągnęła w roku 2015 wielkość 153,3 mln worków (60 kg) czyli prawie 9,2 mln ton. Największymi producentami kawy są: Brazylia (3,3 mln ton), Wietnam (1,6 mln ton), Ameryka Środkowa (1mln ton), Kolumbia (800 tys. ton), Indonezja (600 tys. ton), Etiopia (400 tys. ton) oraz Indie (300 tys. ton). Z kolei najwięk-

szymi importerami kawy są Unia Europejska (2,7 mln ton) oraz Stany Zjednoczone (1,5 mln ton) [1]. Polska na własne potrzeby sprowadza i przetwarza ok. 110 tys. ton, tj. prawie 3kg/osobę, czyli 2–4 razy mniej niż w krajach Europy Zachodniej. Mimo dość małego spożycia, które stale rośnie, wartość polskiego rynku kawy przekracza 5 mld zł [2]. Niezależnie od walorów smakowych kawa zawiera bardzo dużą ilość (co najmniej kilkaset) związków o charakterze węglowodanów (np. polisacharydy, sacharoza), związków azotowych (np. proteiny, kofeina), li-

pidów (np. olejek kawowy, diterpeny), substancji mineralnych (np. związki potasu) oraz różnych innych kwasów i estrów (np. kwas chlorogenowy), które mogą znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach. Skład kawy ulega bardzo istotnym zmianom podczas jej prażenia, co związane jest głównie z pirolizą, degradacją Streckera i reakcją Maillarda. Stąd też skład i właściwości różnych odmian kawy zielonej oraz prażonej były przedmiotem wielu badań omawianych w artykułach i monografiach, np. [3]. Stwierdzono, że odpadowy przemiał kawy prażonej po ekstrakcji podczas parzenia lub produkcji kawy rozpuszczalnej stanowi ponad 50 % wag. wyjściowego wsadu [4], tzn. w skali światowej są to ilości kilku milionów ton. Z tego też względu podjęto badania nad poszukiwaniem nowych zastosowań takiego odpadu, które oprócz znanych, np. kompostowania, ogrodnictwa, produkcji bioenergii lub podłoża do uprawy grzybów, obejmują też produkcję biodiesla, źródło cukrów, prekursorzy do wytwarzania węgla aktywnych lub sorbenty do usuwania jonów metali [5].

Ponieważ zużyty przemiał kawy zawiera duże ilości takich substancji jak kwasy tłuszczowe, lignina, celuloza, hemiceluloza oraz inne polisacharydy, można go traktować jako materiał dość dobrze degradowalny w warunkach otoczenia. Z tego względu w niniejszej pracy podjęto próbę zastosowania takiego przemiału w charakterze napełniacza do poliolefin (mogą być też odpadowe). Badania tego typu nie były dotychczas znane i mogą pozwolić na otrzymanie nowego rodzaju materiałów biorozpraszalnych stanowiąc w ten sposób formę recyklingu materiałowego polimerów.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań zastosowano następujące materiały:

- polipropylen, MOPLEN HP500J firmy Arac Petrochemical Company, Iran (wytrzymałość na rozciąganie 35 MPa, MFR 3 g/10 min, temperatura Vicata 120 °C)
- polietylen małej gęstości, 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, HOSTALEN ACP 9255 PLUS firmy LyondellBasell

(wytrzymałość na rozciąganie 37 MPa, MFR 0,4 g/10 min, temperatura Vicata 76 °C)

- polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym PP-g-MA, Sigma-Aldrich SA
- polietylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym PE-g-MA, Sigma-Aldrich SA
- użytkowy przemiał kawy (fusy) – odpady z punktów sprzedaży napojów kawowych

Bezpośrednio przed homogenizacją z osnową polimerową fusy suszono w temperaturze 100°C przez około 5 godzin. Wstępne mieszanie składników, tj. polimeru i fusów w ustalonych proporcjach, a w przypadku części kompozycji także kompatybilizatorów w ilości 2 % wag. masy napełniacza, przeprowadzono z zastosowaniem dwuwalcarki laboratoryjnej (średnica walców 200 mm, prędkość obrotowa walców 10/17 obr/min, temperatura walców 175/180°C dla PE-HD oraz 180/185°C dla innych polimerów, czas walcowania 10 min, naważka 250 g). Skóry rozdrobniono w typowym młynku udarowym firmy Herkules.

Próbki do badań (wiosetka, beleczi) otrzymywano metodą wtryskiwania na wtryskarce Arburg 221M Allrounder (średnica ślimaka 20 mm) przy parametrach zbliżonych dla wszystkich kompozycji: temperatura cylindra układu uplastyczniającego 170–220°C, ciśnienie wtrysku 140–150 MPa, czas chłodzenia 20–30 s, temperatura formy 30 °C.

Otrzymane kształtki posłużyły do wykonania pomiarów następujących właściwości:

- wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu wyznaczone w próbie rozciągania na maszynie wytrzymałościowej Heckert FPZ 10/1, w znormalizowanych warunkach,
- udarność metodą Charpy'ego (z karbem lub bez) wykonana na typowym młocie udarowym w znormalizowanych warunkach,
- temperatura Vicata mierzona w termostacie szafkowym firmy Heckert zgodnie z normą,
- masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR

mierzony w warunkach normowych na plastometrze firmy Zwick Materialprufung 4100,

– krzywe lepkości ścinania ustalonego mierzone za pomocą reometru kapilarnego własnej konstrukcji.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

W tabeli 1 podano niektóre właściwości mechaniczne dla niekompatybilizowanych lub kompatybilizowanych (2% wag. PP-g-MA lub PE-g-MA) układów polipropylenu (PP) oraz polietylenu dużej (PE-HD) i/lub małej (PE-LD) gęstości z 0–40% wag. odpadowego przemiału kawy.

Jak wynika z tabeli 1 wzrost zawartości przemiału prowadzi zwykle do pogorszenia właściwości mechanicznych (z wyjątkiem twardości). Zmiany w zakresie do 20% wag. przemiału, są raczej niewielkie, natomiast bardzo wyraźne różnice widoczne są przy największym udziale napełniacza. Zachowania takiego można było oczekiwać z uwagi na wzrost stopnia niejednorodności struktury fizycznej kompozycji zawierającej przemiał kawy. Interesującą obserwacją w tym zakresie jest zaskakująco niewielki wpływ dodatku kompatybilizatora na właściwości mechaniczne badanych kompozycji. Można powiedzieć, że kompatybilizator niejednokrotnie wręcz nieco pogarsza niż poprawia badane ce-

Tabela 1. Właściwości mechaniczne poliolefin z odpadowym przemiałem kawy

Table 1. Mechanical properties of polyolefins with waste coffee grind

Skład	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]		Wydłużenie przy zerwaniu [%]		Twardość Brinella [MPa]		Udarność z karbem [kJ/m ²]	
	K-	K+	K-	K+	K-	K+	K-	K+
PP/0P	35,7	35,3	2,0	1,9	16,4	16,1	4,3	4,5
PP/10P	32,1	31,5	1,4	1,2	15,8	20,4	3,8	3,7
PP/20P	29,4	28,2	1,0	1,0	16,4	20,6	3,7	3,5
PP/30P	25,6	25,2	1,0	0,9	25,7	25,6	3,6	3,5
PP/40P	21,2	21,9	1,0	0,9	27,7	28,3	3,2	3,2
PE-HD/0P	26,8	26,3	24,6	23,7	34,1	33,2	25,9	26,1
PE-HD/10P	24,3	23,7	20,5	20,8	33,0	29,0	13,2	13,3
PE-HD/20P	20,0	29,5	13,9	14,9	32,3	30,5	11,7	11,3
PE-HD/30P	16,4	16,7	11,3	10,9	30,6	31,0	10,6	10,4
PE-HD /40P	15,9	15,6	10,7	10,7	30,4	33,3	10,6	10,1
PE-LD/0P	10,9	10,7	99,3	95,2	16,4	15,8	nie pęka	nie pęka
PE-LD/10P	9,2	9,5	71,6	60,1	15,8	20,4	nie pęka	nie pęka
PE-LD/20P	8,9	9,7	63,4	48,5	16,4	20,6	nie pęka	nie pęka
PE-LD/30P	7,7	9,8	33,3	20,3	25,7	23,6	11,7	6,7
PE-LD/40P	6,0	9,5	18,7	13,4	27,7	28,3	6,4	5,7
PE-LD/HD/0P	16,9	16,2	67,3	65,8	24,9	23,8	20,9	22,1
PE-LD/HD/10P	15,9	15,7	49,0	35,4	25,5	28,0	13,2	12,7
PE-LD/HD/20P	14,2	14,3	29,3	27,8	27,7	28,0	10,8	10,5
PE-LD/HD/30P	11,8	12,4	13,7	11,1	23,7	30,4	10,0	8,3
PE-LD/HD/40P	10,2	10,4	10,7	8,6	18,9	24,3	7,5	6,9

K-/K+ – niekompatybilizowane/kompatybilizowane, oznaczenie składu, np. PP/30P: osnowa PP z 30% wag. przemiału

chy. Jest to zjawisko korzystne z punktu widzenia preparatyki i ceny tych materiałów. Jedną z przyczyn takiego zachowania może być silnie rozwinięta powierzchnia oraz porowata struktura przemiału, która ułatwia zakotwiczenie polimeru na powierzchni ziarna, a więc poprawia adhezję mechaniczną na granicy faz. W takim przypadku dodatek kompatybilizatora nie musi być efektywny. Wydaje się jednak, że kompatybilizator może mieć pewien korzystny wpływ na właściwości przetwórcze, gdyż takie kompozycje przetwarzają się nieco stabilniej.

napełniacza. Przyczyny takiego zachowania są niejasne, chociaż należy przypuszczać że opisane zmiany, podobnie jak zmiany niektórych właściwości mechanicznych, są spowodowane zmianą struktury fazowej kompozycji. W wielu kompozycjach napełnianych przy udziale sztywnego napełniacza zbliżonym do 30% wag. osiągany jest próg perkolacji [6], tzn. napełniacz pierwotnie rozproszony w matrycy zaczyna tworzyć fazę ciągłą wskutek rosnącego kontaktu ziaren. Potwierdzenie tego faktu wymagałoby dodatkowych badań.

Tabela 2. Właściwości cieplne i reologiczne poliolefin z odpadowym przemiałem kawy

Table 2. Thermal and rheological properties of polyolefins with waste coffee grind

Skład	Temperatura mięknięcia Vicata [°C]		Wskaźnik szybkości płynięcia [g/10 min]		Skład	Temperatura mięknięcia Vicata [°C]		Wskaźnik szybkości płynięcia [g/10 min]	
	K-	K+	K-	K+		K-	K+	K-	K+
PP/0P	99	100	3,6	3,8	PE-LD/0P	102	101	2,8	2,9
PP/10P	99	103	3,7	3,7	PE-LD/10P	103	103	2,3	2,0
PP/20P	101	101	3,6	3,6	PE-LD/20P	100	103	2,3	2,1
PP/30P	90	87	3,6	3,2	PE-LD/30P	99	106	2,2	2,3
PP/40P	90	93	3,6	3,0	PE-LD/40P	98	106	1,6	2,2
PE-HD/0P	83	82	1,6	1,7	PE-LD/HD/0P	69	68	1,3	1,4
PE-HD/10P	86	81	1,7	1,3	PE-LD/HD/10P	67	66	1,2	1,1
PE-HD/20P	78	77	1,4	1,2	PE-LD/HD/20P	63	66	1,1	1,1
PE-HD/30P	69	66	1,0	0,9	PE-LD/HD/30P	59	66	0,9	0,9
PE-HD/40P	64	65	1,1	1,0	PE-LD/HD/40P	55	62	1,0	1,0

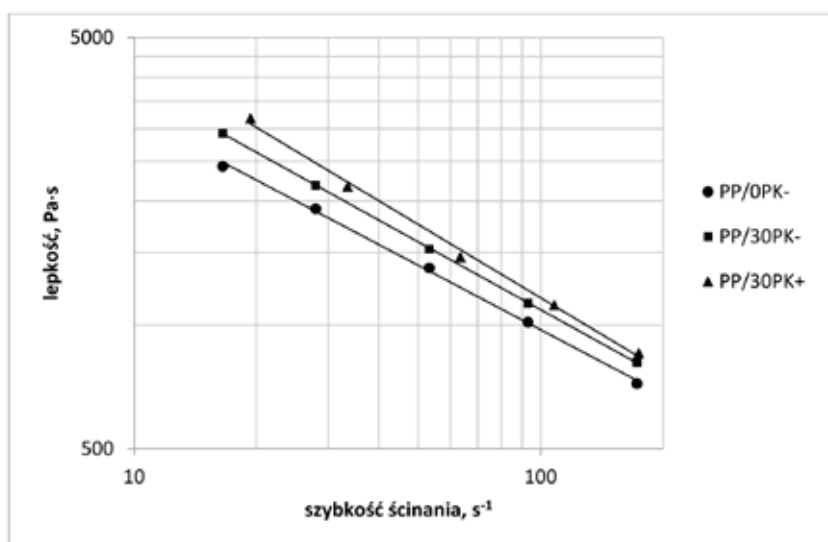
Oznaczenia analogiczne jak w tabeli 1

W tabeli 2 zestawiono wartości temperatury Vicata oraz masowego wskaźnika szybkości płynięcia dla badanych kompozycji. Również i w tym przypadku potwierdza się obserwacja, że dodatek kompatybilizatora wywiera nieznaczny wpływ na obie właściwości. Podkreślić należy dwie cechy zachowania. Po pierwsze, dla układów z PP i PE-HD następuje duży spadek odporności termicznej przy udziale napełniacza powyżej 30% wag. Po drugie, wzrost udziału napełniacza nieznacznie zmienia płynność większości kompozycji, zwłaszcza niekompatybilizowanych, zawierających poniżej 30% wag.

Scharakteryzowane za pomocą MFR zmiany właściwości reologicznych badanych kompozycji uwiadcniają się wyraźniej dzięki pomiarom krzywych lepkości wykonanych za pomocą viskozymetru kapilarnego w temperaturze 200°C, które zobrazowano na rys. 1–3. Zamieszczono wyniki jedynie dla osnowy z czystych polimerów, gdyż w przypadku mieszaniny obu polietylenów uzyskano podobne zależności. Dla zachowania czytelności przedstawiono tylko krzywe lepkości dla czystych polimerów oraz kompozycji zawierających 30 % wag. przemiału kawy z kompatybilizatorem lub bez kompa-

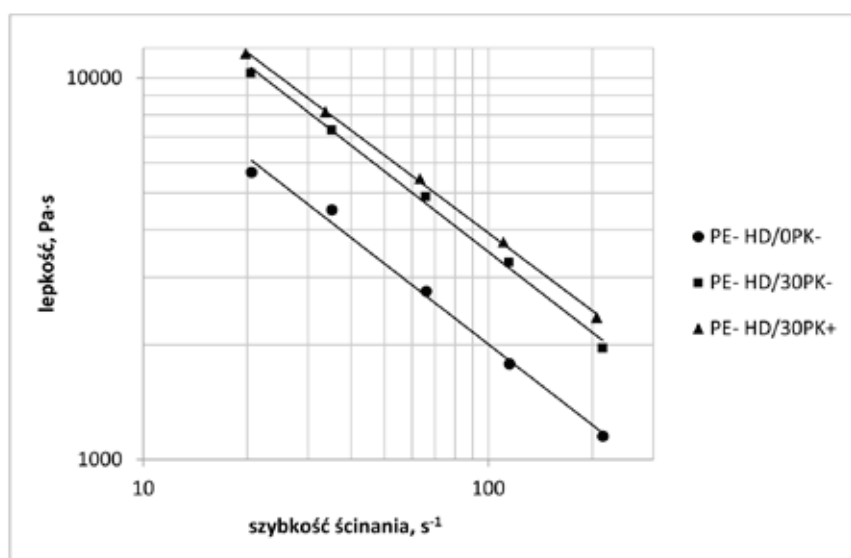
tybilizatora. Z rys. 1–3 wynika, że zachowanie wszystkich układów jest jakościowo podobne. Krzywe lepkości wszystkich kompozycji można opisać równaniem potęgowym, o czym świadczy ich prostoliniowy przebieg w układzie podwójnie logarytmicznym. Spadek lepkości wraz ze wzrostem szybkości ścinania wskazuje ponadto na ich pseudoplastyczny charakter, który najsilniej uwidocznia się w przypadku PE-HD. Widać też, że wzrost udziału napelnacza zwiększa lepkość, co jest typowe dla polimerów napel-

nianych [6]. Największe zmiany względne obserwuje się także dla PE-HD, co pozostaje w dobrej zgodności z wielkością względnych zmian MFR (tab.2). Na podstawie Rys. 1–3 można stwierdzić ponadto, że wprowadzenie kompatybilizatora prowadzi do niewielkiego wzrostu lepkości w porównaniu z kompozycją bez kompatybilizatora. Efekt ten jest widoczny także w przypadku pomiarów MFR, które mają jednak charakter punktowy (tj. dla jednej wartości szybkości ścinania) i stąd są mniej miarodajne.



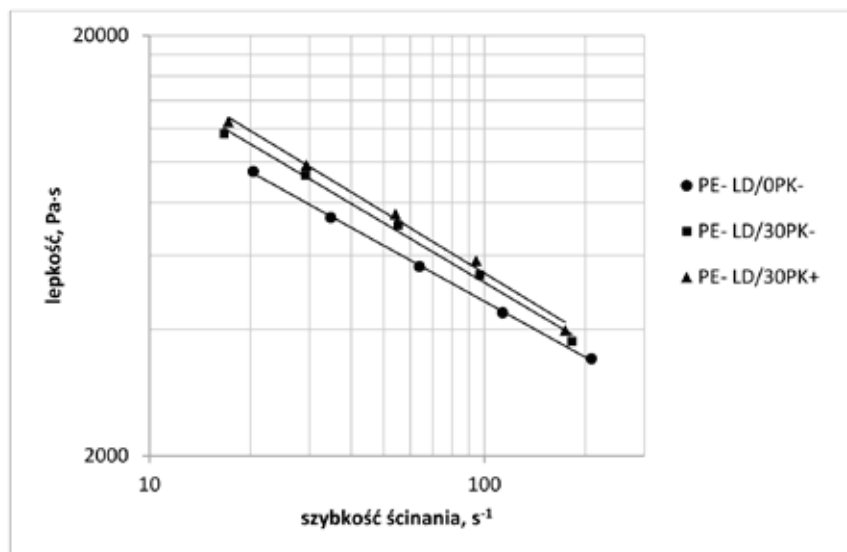
Rys. 1. Krzywe lepkości PP oraz jego kompozycji z 30 % wag. przemiału i z/bez PP-g-MA

Fig. 1. Viscosity curves of PP and its compositions with 30 wt.% of grind with/without PP-g-MA



Rys. 2. Krzywe lepkości PE-HD oraz jego kompozycji z 30 % wag. przemiału i z/bez PE-g-MA

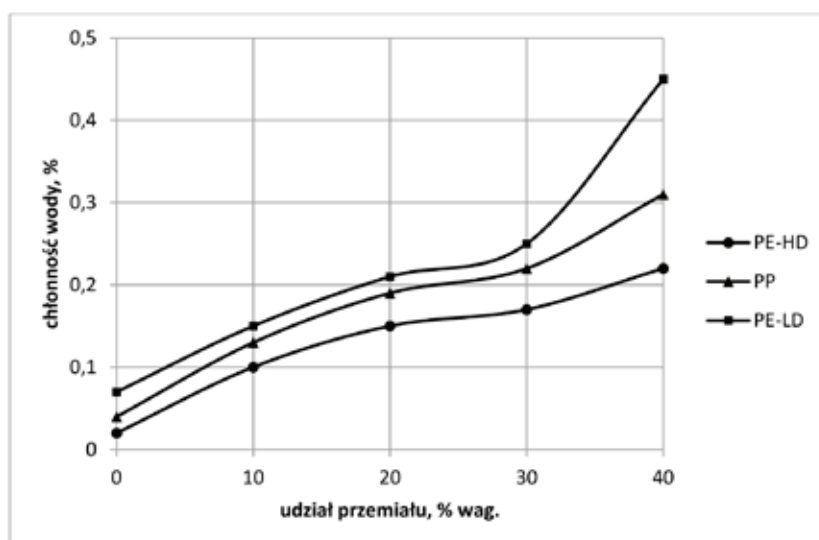
Fig. 2. Viscosity curves of PE-HD and its compositions with 30 wt.% of grind with/without PE-g-MA



Rys. 3. Krzywe lepkości PE-LD oraz jego kompozycji z 30% wag. przemiału i z/bez PE-g-MA
 Fig. 3. Viscosity curves of PE-LD and its compositions with 30 wt.% of grind with/without PE-g-MA

Na rys. 4 zilustrowano zmiany chłonności wody badanych układów (bez mieszaniny polietylenów wskutek błędu przy pomiarach). Zmiany te mogą być jednym z pośrednich kryteriów umożliwiającą ocenę biorozpraszalności kompozycji. Wynika to z faktu, że większe pochłanianie wody świadczy o większej dostępności łatwo degradowalnej fazy przemiału, co w konsekwencji powinno prowadzić do szybszego rozpadu struktury kompozytu. Z rysunku wynika, że chłonność wody zwięk-

sza się ze wzrostem udziału fazy napełniacza, jak można było oczekiwać. Największe zmiany widoczne są w przypadku materiałów zawierających powyżej 30% wag. przemiału, co jest również skutkiem wspomnianej zmiany struktury fazowej kompozycji w kierunku tworzenia się układu dwóch faz ciągłych. Najmniejszą chłonność wody mają kompozyty z osnową PE-HD, który jest polimerem o największej krystaliczności i gęstości, co utrudnia migrację cząsteczek wody.



Rys. 4. Chłonność wody poliolefin napełnianych przemiałem kawy
 Fig. 4. Water uptake of polyolefins filled with coffee grind

4. PODSUMOWANIE

Przedstawione w artykule wyniki badań właściwości poliolefin napełnianych odpadowym przemiałem kawy ziarnistej pozwalają stwierdzić, że poekstrakcyjne odpady kawy mogą stanowić interesujący napełniacz, który potencjalnie zapewnia biorozpraszalność otrzymanym kompozytom. Uzyskane wyniki wskazują, że najciekawsze właściwości użytkowe i przetwórcze mają układy zawierające 20–30% wag. przemiału, w których, jak można przypuszczać, zaczyna on tworzyć fazę ciągłą. Wymaga to potwierdzenia w dalszych badaniach. Celowe jest również wyjaśnienie kilku innych kwestii technologicznych i poznawczych, np. wpływu wielkości rozdrobnienia przemiału na właściwości, zjawiska rozdrabniania przemiału podczas przetwarzania, biodegradowalności oraz biorozpraszalności kompozycji poliolefina – przemiał w warunkach naturalnych, itp.

LITERATURA

1. Coffee: World Markets and Trade, <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/coffee.pdf>
2. Krupa P., Obraz polskiego rynku kawy, <https://www.msp.gov.pl/pl/przekształcenia/serwis-gospodarczy/wiadomosci-gospodarcze/28456,Obraz-polskiego-rynku-kawy.print>
3. Farah, A. (2012) Coffee Constituents, in Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention (ed Y.-F. Chu), Wiley-Blackwell, Oxford, UK. doi: 10.1002/9781119949893.ch2
4. Tsai, W.T., Liu, S.C., Hsieh, C.H., Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2012, 93, 63–67
5. Pujol D. et al., The chemical composition of exhausted coffee waste, *Industrial Crops and Products*, 2013, 50, 423–429
6. Shenoy A.V., *Rheology of filled polymer systems*, Kluwer, Dordrecht, 1999

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

Data przyjęcia publikacji do druku: 10–07–16