

Paulina JAKUBOWSKA, Arkadiusz KŁOZIŃSKI

e-mail: paulina.jakubowska@put.poznan.pl

Zakład Polimerów, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Recykling folii papieropodobnych wytworzonych z kompozytów polimerowych o wysokim stopniu napełnienia węglanem wapnia

Wstęp

Do podstawowych zagadnień ochrony środowiska naturalnego w ostatnich latach należy problematyka recyklingu tworzyw sztucznych. W wielu ośrodkach naukowych prowadzone są badania nad wpływem krotności przetwarzania na właściwości przetwórcze i użytkowe materiałów wykonanych z recyklatów.

Tworzywa polimerowe, takie jak poliolefiny i PVC, w szerokim zakresie wykorzystywane są do wytwarzania folii. Największą ich ilość zużywa przemysł opakowaniowy do jednostkowego pakowania produktów. Znalazły one zastosowanie także w budownictwie, elektrotechnice i innych dziedzinach gospodarki [Stasiak, 2005]. Powszechne stosowanie tych materiałów powoduje powstawanie dużych ilości odpadów poużytkowych. Jedną z możliwości ponownego wykorzystania takich surowców jest stosowanie recyklingu materiałowego, gdzie otrzymywane w procesie wytłaczania jednorodne tworzywo jest granulowane i regranulat można dodawać w ilości 20÷30% jego masy do świeżego tworzywa i zasilać nim urządzenia przetwórcze – wytłaczarki i wtryskarki [Żenkiewicz, 2002]. Możliwe jest również powtórne wytwarzanie z niego folii pokryciowych, przekładkowych, a także folii trójwarstwowej, której warstwy zewnętrzne są z nowego materiału, a wewnętrzne z regranulatu [Błedzi, 1997]. Recykulowane odpady foliowe wykorzystuje się także do wytwarzania materiałów opakowaniowych o mniej wymagającym przeznaczeniu np. jako worki na ziemię ogrodniczą, worki do nawozów, worki na śmieci czy do pakowania opakowań lek- kich [Konieczka i Miszewski, 2001].

Celem pracy jest zbadanie możliwości recyklingu materiałowego folii papieropodobnych oraz charakterystyka właściwości użytkowych końcowego produktu wytworzonego przy użyciu regranulatu

Materiał badawczy

W badaniach wykorzystano następujące materiały wejściowe: polietylen wysokiej gęstości (PE-HD) *Tipelin*, FA 381-10 (*TVK Rt.*), stosowany jako osnowa wytworzonych kompozytów; izotaktyczny polipropylen iPP, *MALEN P* (iPP) F 401 (*PKN Orlen, Polska*) oraz koncentrat na bazie izotaktycznego polipropylenu *FILIOLEN*, FP-0800 (*EXFOLMO Chrostniki S.A.*), zawierający 80 ± 2 % wag. CaCO_3 (modyfikowany kwasem stearynowym), $d_{50} = 3,7 \mu\text{m}$.

Do badań zastosowano trójskładnikowe kompozyty PE-HD/iPP/ CaCO_3 , w których zawartość węglanu wapnia mieściła się w granicach 48÷64 % wag. (składy kompozytów podano w tab. 1). Jako materiał referencyjny zastosowano mieszaninę PE-HD/iPP.

Tab. 1. Składy wytworzonych mieszanin oraz kompozytów

symbol	PE-HD, % wag.	iPP, % wag.	CaCO_3 , % wag.
R1 x n	77	23	-
R2 x n	68	32	-
R3 x n	56	44	-
K1 x n	40	12	48
K2 x n	30	14	56
K3 x n	20	16	64

n = 1÷5 – krotność przetwórstwa

Wytwarzanie mieszaniny PE-HD/iPP oraz kompozytu PE-HD/iPP/ CaCO_3 prowadzono dwuetapowo. W pierwszym etapie, podczas wytłaczania granulatu, dokonano mieszania i ujednorodnienia komponentów, stosując wytłaczarkę jednoślakową z głowicą cylindryczną. W dru-

gim etapie, stosując głowicę płaską szczelinową (szerokość 120 mm), wytłoczono folie. Zastosowanie odciagu typu *chill-roll* pozwoliło wytworzyć orientację folii równoległą do kierunku wytłaczania. Wszystkie wytworzone folie referencyjne oraz papieropodobne poddano ostatecznie procesowi pięciokrotnego recyklingu materiałowego, który przeprowadzono przy użyciu specjalistycznego młyna (młyn do cienkiej folii SGF-29).

Aparatura badawcza

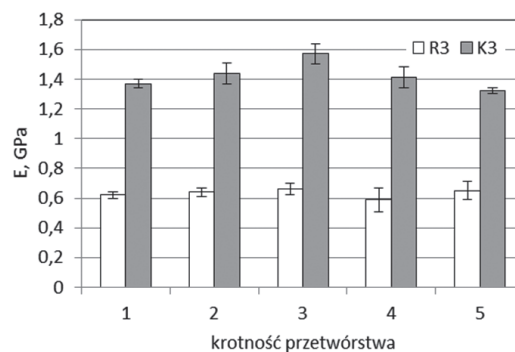
Ocenę właściwości wytrzymałościowych wytworzonych folii przeprowadzono na drodze prób statycznego rozciągania. Pomiary wykonano przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy *Zwick*, model *Roell Z020*, z bezdotykowym ekstensometrem wideo, zaopatrzonej w głowicę pomiarową 100 N. Badania wykonano zgodnie z normą [PN-EN ISO 527-1-3, 1998], przy prędkości posuwu trawersy 100 mm/min. Odporność folii na przebicie określono zgodnie z normą [ASTM D 4649, 2003], przy prędkości posuwu trawersy 10 mm/min. Wytworzone folie poddano również ocenie pod kątem wartości współczynnika tarcia, który wyznaczono przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej i odpowiednio dostosowanej przystawki oraz oceniono wytrzymałości zgrzewów.

Wszystkie prezentowane w pracy wyniki badań stanowią uśrednione wartości z 5 pomiarów wraz z wartością skorygowanego odchylenia standardowego.

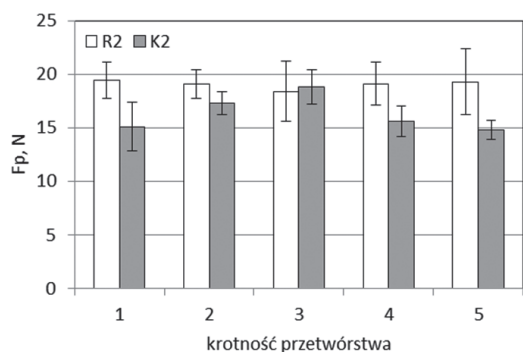
Wyniki badań i ich analiza

Na rys. 1–3 przedstawiono przykładowe wyniki badań modułu sprężystości wzdłużnej, wytrzymałości zgrzewów oraz współczynnika tarcia statycznego uzyskane dla folii referencyjnych oraz papieropodobnych w funkcji krotności przetwórstwa.

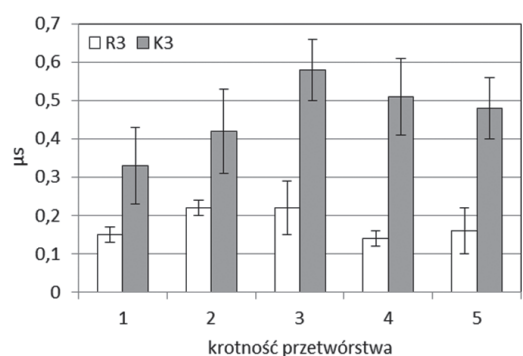
Na rys. 1 zamieszczono wykres zależności modułu sprężystości wzdłużnej od krotności przetwórstwa folii (zarówno referencyjnych, jak i papieropodobnych). Obrazuje on wyniki otrzymane dla mieszaniny odniesienia PE-HD/iPP (56/44 % wag.) (R3) oraz kompozytu PE-HD/iPP/ CaCO_3 (20/16/64 % wag.) (K3). Analizując otrzymane wyniki badań stwierdzono, że moduł *Younga* dla folii bez dodatku napełniacza proszkowego nie zmienia się w funkcji krotności przetwórstwa w znaczny sposób. Otrzymane wyniki badań nie wykazują wyraźnej tendencji wzrostowej ani spadkowej. Zaobserwowano bowiem, że śred-



Rys. 1. Moduł sprężystości wzdłużnej przy rozciąganiu w funkcji krotności przetwórstwa dla próbek wyciętych w kierunku 45° w stosunku do kierunku wytłaczania; porównanie mieszaniny referencyjnej R3 z kompozytem K3 (wg tab. 1)



Rys. 2. Zależność siły niszczącej zgrzew podczas próby oddzierania od krotności przetwórstwa folii dla K2xn oraz R2xn (wg tab. 1)



Rys. 3. Wykres zależności siły tarcia statycznego folii K3xn i R3xn od krotności przetwórstwa (wg tab. 1)

nie wartości E wszystkich badanych materiałów oscylują wokół wartości 0,65 GPa.

Analiza uzyskanych wartości modułu Younga dla folii papieropodobnych wykazała natomiast tendencję wzrostową wartości E do trzeciego cyklu przetwórstwa, a następnie jej niewielkie obniżenie. Dla kompozytów trzykrotnie przetwarzanych wartość modułu sprężystości wzdłużnej wynosi $1,57 \pm 0,07$ GPa w stosunku do $1,43 \pm 0,05$ GPa dla materiału jednokrotnie przetwarzanego. Wynika to z faktu, że w trzech początkowych cyklach regranulacji decydujący wpływ na właściwości kompozytu wywiera proces mieszania. Kilukrotnie zawracanie i ponowne mieszanie granulatu powoduje lepsze ujednorodnienie mieszaniny. Powstające w osnowie polimerowej aglomeraty proszkowego napelniacza ulegają wówczas rozdrobieniu i lepszemu połączeniu z polimerem. Następuje bardziej równomierny rozkład ziaren proszku w osnowie, co ułatwia jej wypełnienie, a więc lepsze ujednorodnienie kompozytu. Dopiero w czwartym i piątym cyklu przetwórstwa folii papieropodobnych zaobserwowano nieznaczne obniżenie wartości modułu sprężystości wzdłużnej przy rozciąganiu. Prawdopodobnie zaczynają wówczas dominować procesy degradacji mechaniczno-ciepłej osnowy polietylenowej i polipropylenu. Pod wpływem wysokiej temperatury stosowanej podczas przetwórstwa oraz naprężeń ścinających, łańcuchy polimerowe zaczynają ulegać rozrywaniu. Stąd zaobserwowane obniżenie modułu do wartości $1,28 \pm 0,07$ GPa w piątym cyklu przetwórczym. Wartość ta jest jednak zbliżona do uzyskanej w pierwszym cyklu ($1,43 \pm 0,05$ GPa). Można więc stwierdzić, że pięciokrotnemu przetwórstwu nie towarzyszyło znaczące zmniejszenie wartości modułu sprężystości przy rozciąganiu badanych kompozytów foliowych.

Analogiczne zależności odnotowano dla wszystkich folii referencyjnych oraz papieropodobnych niezależnie od stosunku wagowego poszczególnych komponentów.

Z aplikacyjnego punktu widzenia istotną cechą użytkową folii jest możliwość ich zgrzewania oraz wytrzymałość tych zgrzewów. Zastosowane w ramach niniejszej pracy folie polimerowe oraz papieropodobne zgrzane za pomocą zgrzewarki spożywczej, a przeprowadzone próby określenia wytrzymałości zgrzewu wykazały, że oba rodzaje folii, niezależnie od krotności przetwórstwa, charakteryzuje łatwość zgrzewania.

Na rys. 2 przedstawiono zależności wartości siły niszczącej zgrzew folii R2 oraz K2 (wg tab. 1) podczas próby oddzierania od krotności

przetwórstwa. Analizując otrzymane wyniki badań zauważono, że dla folii polimerowych PE-HD/ iPP wartość F_p maleje wraz ze wzrostem zawartości polipropylenu w osnowie polietylenowej. Sugeruje to, że w wyniku pięciokrotnego przetwarzania w/w mieszaniny zachodzi częściowa degradacja mechaniczno-ciepła polimerów, która bezpośrednio przekłada się na pogorszenie wytrzymałości zgrzewu gotowego wyrobu. Inną, ciekawą zależność odnotowano dla folii kompozytowych (K2, wg tab. 1). Zauważono bowiem, że wartość F_p wzrasta wraz z krotnością przetwórstwa kompozytu do trzeciego cyklu przetwórczego, a następnie do piątego cyklu obniża się. Przykładowo dla folii K2x1 wynosi $15,1 \pm 2,25$ N, dla K2x3 $18,8 \pm 1,59$ N, a dla K2x5 $14,8 \pm 0,869$ N. Uzyskane wyniki potwierdzają wcześniej wysunięte przypuszczenie, że w przypadku kompozytów o wysokim stopniu napełnienia węglanem wapnia do trzeciego cyklu przetwórczego decydujący wpływ na właściwości gotowego wyrobu mają procesy mieszania, a dopiero od czwartego cyklu degradacja mechaniczno-ciepła materiałów wejściowych.

Podobnie jak w przypadku badań wytrzymałości folii przy statycznym rozciąganiu analogiczne zależności odnotowano dla wszystkich folii referencyjnych oraz papieropodobnych niezależnie od stosunku wagowego poszczególnych komponentów.

Na rys. 3 przedstawiono wartości współczynnika tarcia statycznego zarejestrowane dla folii referencyjnych oraz papieropodobnych w funkcji ich krotności przetwarzania (R3, K3 wg. tab. 1). Z analizy wynika, że folie papieropodobne wykazują oczekiwane znacznie większe wartości sił tarcia statycznego niż folie referencyjne. Ponadto wykazują wzrost obu wartości do trzeciego cyklu przetwórczego oraz następujący jej spadek po cyklu piątym. Analogicznie, jak w poprzednich badaniach, również i tutaj wykazano zatem nadrzędny wpływ trzeciego cyklu przetwórczego, ponieważ do tego cyklu dominują procesy mieszania i/lub degradacji modyfikatora CaCO₃. Przykładowo wartość współczynnika tarcia statycznego dla K3x1 wynosi $0,33 \pm 0,1$ N, dla K3x3 $0,58 \pm 0,08$ N i dla K3x5 $0,48 \pm 0,08$ N.

W tym miejscu należy jeszcze zwrócić uwagę na fakt, iż wartość siły tarcia stanowi informację o jakości powierzchni badanych folii. Analizując wyniki badań stwierdzono, że największą chropowatością powierzchni charakteryzują się folie powstałe na bazie recyklatu z trzeciego cyklu przetwórczego.

Analogiczne zależności, podobnie jak we wszystkich wcześniej opisanych badaniach, odnotowano dla wszystkich folii referencyjnych oraz papieropodobnych niezależnie od stosunku wagowego poszczególnych komponentów.

Wnioski

Przeprowadzone badania w sposób jednoznaczny wykazały, że możliwy jest pięciokrotne przetwórstwo odpadowych folii papieropodobnych bez wyraźnego pogorszenia ich właściwości wytrzymałościowych.

Powstałe regranulaty można wykorzystywać dalej jako dodatek do świeżego tworzywa lub w całości przerabiać na nowy, gotowy produkt.

LITERATURA

- ASTM D 4649, 2003 – rozdz. 3 A5. *Określenie odporności cienkich folii na przebiecie*
- Błędzki A., 1997. *Recykling materiałów polimerowych*, WNT, Warszawa
- Konieczka R., Miszewski S., 2001. *Zesz. Nauk. ATR – Mechanika* 50, (233), 323-327
- PN-EN ISO 527-1-3, 1998. *Wytrzymałość na rozciąganie*
- Stasiek J., 2005. Współczesne technologie i urządzenia do wytłaczania folii metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniem. Cz. I. Wytłaczanie z rozdmuchiwaniem folii z tworzyw polimerowych. *Polimery*, 50, 169-175
- Żenkiewicz M., 2002. *Przetwórstwo tworzyw wielkokształeczkowych. Charakterystyka – podstawy fizyczne – metody*. WAB, Bydgoszcz

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego numer N N209 106837.

Autorzy składają serdeczne podziękowania mgr inż. Agnieszce Wieland oraz inż. Ewelinie Rudnickiej za pomoc w realizacji badań przedstawionych w niniejszej pracy.