

Arkadiusz KLOZIŃSKI, Paulina JAKUBOWSKA

e-mail: arkadiusz.klozinski@put.poznan.pl

Zakład Polimerów, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

## Ocena zjawiska rozszerzenia strugi polietylenu z dodatkiem recyklatu

### Wstęp

Płyny lepkosprężyste, do których należą uplastycznione materiały polimerowe, posiadają cechy zarówno płynów lepkich, jak i ciał sprężystych. Szczególną cechą płynów lepkosprężystych jest występowanie efektów wynikających z różnic naprężeń normalnych, czyli naprężeń skierowanych prostopadle do przyłożonego odkształcenia – do kierunku ścinania cieczy. Najbardziej charakterystyczne objawy tych różnic to efekt *Weissenberga* oraz efekt *Barusa* [Kembłowski, 1973; Szlezyngier, 1994; Sikora, 1992]. Rozszerzenie strugi, zwane efektem *Barusa*, jest złożonym zjawiskiem reologicznym, wynikającym z lepkosprężystego charakteru stopionych polimerów. Przejawia się ono zwiększeniem średnicy wytłaczanego produktu w stosunku do kanału dyszy, z którego wypływa [Joseph i in., 1987]. Efekt ten ma charakter dość spektakularny i był szeroko badany, przede wszystkim w zakresie korelacji z różnicą naprężeń normalnych oraz z warunkami przepływu.

Wartość liczbowa efektu *Barusa*, zwaną współczynnikiem rozszerzenia strugi  $\beta$ , określa się jako stosunek danej wielkości  $A$  charakteryzującej strumień płynu opuszczającego kanał przepływowy do odpowiadającej jej wielkości  $B$ , charakteryzującej kanał [Szlezyngier, 1994; Sikora, 1992; Wilczyński, 2001, Sikora, 2002, Michaeli, 1984, Wilczyński i in., 1999]:

$$\beta = \frac{A}{B} \cdot 100\% \quad (1)$$

Wartość współczynnika rozszerzenia strugi zależy od wielu czynników: warunków przepływu tworzywa w dyszy (ciśnienie i temperatura) [Sikora, 1992; Wilczyński i in., 1999], wartości szybkości ścinania i naprężenia stycznego, geometrii kanału przepływowego [Yang i Lee, 1987] oraz właściwości i składu tworzywa [Stabik, 2004; Dangtungee i in., 2005]. W przypadku badań mieszanin polimerowych, rozszerzenie strugi zależne jest od udziału objętościowego danego składnika w mieszaninie, jak i właściwości poszczególnych składników mieszaniny [Liang, 1998]. Analogicznych relacji można oczekiwać w stosunku do materiałów polimerowych zawierających w swym składzie dodatek recyklatu. Należy jednak wziąć pod uwagę możliwość występowania w recyklocie zanieczyszczeń, których wpływ na wartość rozszerzenia strugi może być podobny do zależności występujących dla polimerów napełnionych; tzn. wartość rozszerzenia strugi zależy nie tylko od objętościowego udziału napełniacza w polimerze, ale także od jego rodzaju i geometrii jego ziaren [Stabik, 1988; Stabik, 2004].

W prezentowanej pracy przedstawione zostaną wyniki badań oceny zjawiska rozszerzenia strugi polietylenu oraz wpływu dodatku recyklatu na wartość  $\beta$ .

### Charakterystyka badanych materiałów

Badania przeprowadzono przy użyciu polietylenu małej gęstości (*PE-LD Malen E FABS 23-D022*) firmy *Basell Orlen Polyolefines*, o gęstości  $\rho_{(23)} = 0,921 \text{ g/cm}^3$  i wskaźniku szybkości płynięcia  $MFR_{(2,16; 190)} = 2,00 \text{ g/10 min}$ . Jako materiał polimerowy recykulowany zastosowano handlowy regranulat *PE-LD* o gęstości  $\rho_{(23)} = 0,911 \text{ g/cm}^3$  i  $MFR_{(2,16; 190)} = 0,76 \text{ g/10 min}$ . Recyklat cechował się specyficznym zapachem oraz barwą, wynikającą z obecności w nim zanieczyszczeń, charakterystyczną dla materiałów polimerowych odzyskiwanych na drodze recyklingu materiałowego. Przy użyciu powyższych materiałów wytworzono mieszaniny polimerowe zawierające następujące stosunki wagowe *PE-LD/rec.*: 100/0; 95/5; 90/10; 85/15; 80/20; 50/50; 0/100. Mieszaniny zostały wytworzone na dwa różne sposoby:

– poprzez mechaniczne mieszanie granulatu *PE-LD* i recyklatu w mieszalniku dynamicznym o pojemności 5l; oznaczenie *PE-LD/rec.*;

– poprzez mechaniczne mieszanie w mieszalniku dynamicznym (jak powyżej), a następnie homogenizację w stanie stopionym w procesie wytłaczania jednoślismakowego i regranulacji na zimno; oznaczenie *PE-LD/rec.\**.

Tak przygotowane dwa typy mieszanin poddano ocenie zjawiska rozszerzenia strugi przy użyciu plastometru obciążnikowego.

### Metodyka badań

Pomiar wartości współczynnika rozszerzenia strugi przeprowadzono przy użyciu plastometru obciążnikowego firmy *Dynisco, model LM4004*, w temperaturze  $190^\circ\text{C}$ . Zmiana wydatku objętościowego tworzywa wypływającego z kapilary plastometru oraz ocena stopnia rozszerzenia strugi i jego zależność od:  $\tau_w$ ,  $\dot{\gamma}_w$ ,  $MFI$ ,  $\Delta p$  uzyskiwane były w wyniku działania różnego nacisku (obciążenia) na tłok, co zbliżyło pracę plastometru do pracy reometru kapilarnego. Podczas pomiarów zastosowano pięć różnych obciążeń tłoka, o masach nominalnych wynoszących: 0,994; 2,160; 3,054; 5,00 i 7,160 kg; dla obciążeń tych uzyskano następujące wartości naprężenia stycznego przy ścianie kanału dyszy: 0,91; 1,97; 2,79; 4,57; i 6,46 kPa.

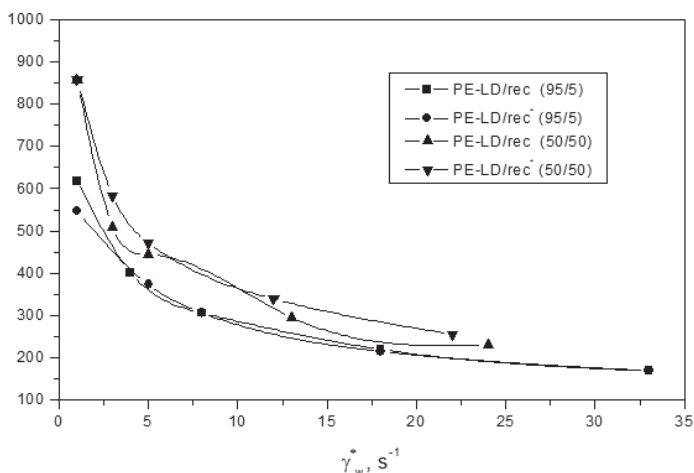
Do oceny zjawiska rozszerzenia strugi zastosowano system wizyjnej rejestracji obrazu z wykorzystaniem kamery CCD firmy *Videotronic – Infosystem model TRI-Q-2230 FP* i obiektywów o ogniskowych: 1,4/25 i 2,8/120. W badaniu zastosowano dyszę o przekroju kołowym, dlatego analiza geometrii strugi polimeru mogła zostać przeprowadzona w układzie współrzędnych  $x$  i  $y$ , w oparciu o obraz 2D. Uzyskano obraz o rozdzielczości  $320 \times 240$  pikseli, który poddano analizie za pomocą autorskiego programu *BARUS 2002*. Dokładny opis działania powyższego programu został przedstawiony we wcześniejszej pracy [Kloziński i Sterzyński, 2003]. Współczynnik rozszerzenia strugi został wyznaczony na podstawie uśrednianej wartości z 5 pomiarów wraz z wartością skorygowanego odchylenia standardowego.

### Wyniki badań

Dodatek recyklatu wpłynął bezpośrednio na barwę mieszanin, im większa zawartość recyklatu, tym ciemniejsza barwa mieszaniny, spowodował on również zmianę właściwości przetwórczych mieszanin (lepkość, *MFR*). Wzrostowi zawartości recyklatu w mieszaninie towarzyszył spadek wartości *MFR*, stanowiący konsekwencję zróżnicowania wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia *PE-LD* (2,00 g/10 min) i recyklatu (0,76 g/10 min).

Pogorszenie przetwarzalności polietylenu, wraz ze wzrostem zawartości recyklatu w układzie, potwierdzają również wyznaczone przebiegi krzywych lepkości. W przyjętych warunkach pomiaru lepkość *PE-LD* mieściła się w zakresie od 526 do 155 Pa·s, dla szybkości ścinania od 2 do  $42 \text{ s}^{-1}$ ; natomiast dla recyklatu lepkość wynosiła od 1337 do 432 Pa·s, dla szybkości ścinania od 1 do  $15 \text{ s}^{-1}$ .

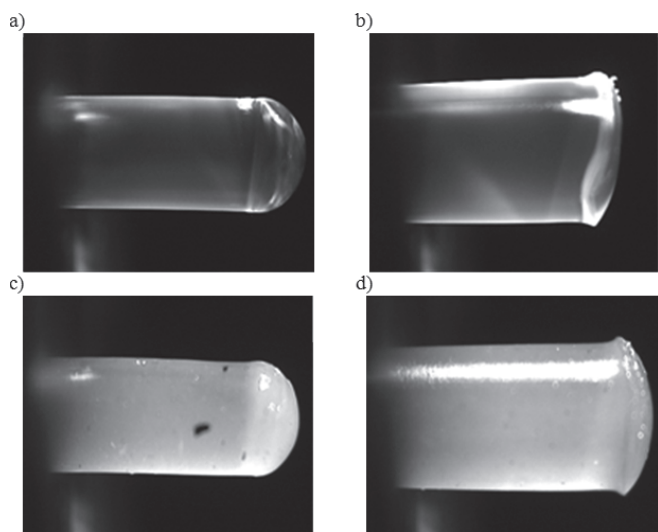
Wzrost zawartości recyklatu powodował przesunięcie krzywej lepkości – zwiększenie lepkości skorygowanej ( $\eta_w$ ) mieszaniny, co przedstawiono na rys. 1. Z przebiegu krzywych lepkości wynika również, że na lepkość mieszaniny wpływa bezpośrednio sposób jej przygotowania. Jednak wpływ ten widoczny był dla mieszanin o zawartości recyklatu 20, 50% wag. oraz samego recyklatu. W tym przypadku uzyskiwano większą lepkość układów poddanych homogenizacji w procesie wytłaczania z granulacją na zimno, w stosunku do mieszanin stałych granulatów. Różnice te widoczne były również w wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia, którego wartość zmalała dla mieszanin dodatkowo ujednorodnionych w procesie wytłaczania, w stosunku do mieszanin o takim samym składzie, ale wytworzonych w wyniku mieszania stałych granulatów. Dla *PE-LD* oraz mieszanin o zawartości re-



Rys. 1. Krzywe lepkości skorygowanej mieszanin zawierających 5 i 50% wag. dodatku recyklatu, wytworzonych w procesie dynamicznego mieszania stałych granulatów (PE-LD/rec (95/5); PE-LD/rec (50/50)) oraz w wyniku homogenizacji w procesie wytłaczania (PE-LD/rec\* (95/5); PE-LD/rec\* (50/50))

cyklatu 5, 10 i 15% wag. nie odnotowano wpływu wstępnego procesu przygotowania mieszaniny na zmianę jej właściwości przetwórczych.

Wartość współczynnika rozszerzenia strugi analizowanych materiałów polimerowych rosła wraz ze wzrostem wartości naprężenia stycznego oraz szybkości ścinania. Dla PE-LD wartość  $\beta$  mieściła się w zakresie od 147 do 187%, a dla recyklatu w zakresie od 150 do 190%. Przykładowy obraz wypływającej strugi PE-LD i recyklatu, przy zastosowaniu różnych obciążeń tłoka plastometru, przedstawiono na rys. 2. Widoczne na rys. 2c zanieczyszczenia występujące licznie w zastosowanym recyklocie, mogą powodować obniżenie stopnia rozszerzenia jego strugi, działając podobnie jak dodatek napelniaacza.



Rys. 2. Obraz wytłocznin: a) PE-LD dla obciążenia 0,994 kg; b) PE-LD dla obciążenia 7,060 kg; c) recyklat dla obciążenia 0,994 kg; d) recyklat dla obciążenia 7,060 kg

W przypadku analizy  $\beta$  zauważono istotne znaczenie wstępnych procesów przetwórczych dla wszystkich analizowanych układów. Wytworzenie mieszanin polimerowych w procesie wytłaczania oraz poddanie dodatkowemu procesowi wytłaczania PE-LD i recyklatu, przed oceną zjawiska rozszerzenia strugi, powoduje obniżenie  $\beta$  w stosunku do materiałów nie poddanych procesowi homogenizacji (Rys. 3). Obniżenie rozszerzenia strugi PE-LD\*, w stosunku do wyjściowego granulatu, mieściło się na poziomie około 2%. Różnica ta odnosiła się do wszystkich zastosowanych w pomiarach obciążeń tłoka. Można wnioskować, że zmiany te stanowią następstwo procesów degradacji polimeru. Z przebiegu krzywych przedstawionych na rys. 3, nie można jednoznacznie określić wpływu dodatku recyklatu na wartość współczynnika rozszerzenia strugi dla mieszanin stałych granulatów zawierających 5, 10 oraz 15 % wag. recyklatu. Wyraźne zwiększenie  $\beta$ , w stosunku do PE-LD,

zachodzi dla dodatku recyklatu w ilości 20 i 50%; jednakże wartości te porównywalne są do rozszerzenia strugi wypływającego recyklatu. W przypadku mieszanin wytworzonych w procesie wytłaczania obserwuje się spadek wartości  $\beta$ , w stosunku do PE-LD, wraz ze wzrostem zawartości recyklatu w mieszaninie.



Rys. 3. Zależność współczynnika rozszerzenia strugi ( $\beta$ ) od zawartości recyklatu w mieszaninie, przy obciążeniu tłoka plastometru 2,16 kg – 1,97 kPa

## Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały wpływ dodatku recyklatu na wartość  $\beta$  polietylenu oraz sposobu przygotowania mieszaniny polimerowej na zjawisko rozszerzenia strugi.

Określenie jednoznacznych zależności w zakresie zmian efektu Barusa jest bardzo utrudnione ze względu na specyfikę właściwości materiałów polimerowych recykulowanych, charakteryzujących się dużą niestabilnością właściwości mechanicznych, reologicznych, cieplnych itd. oraz obecnością w nich zanieczyszczeń.

## LITERATURA

- Dangtungee R., Yun J., Supaphol P., 2005. Melt rheology and extrudate swell of calcium carbonate nanoparticle-filled isotactic polypropylene. *Polym. Tes.*, **24**, nr 1, 2-11. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2004.08.006
- Garcia-Rejon A., DiRaddo R.W., Ryan M. E., 1995. Effect of die geometry and flow characteristics on viscoelastic annular swell. *J. Non-New. Fluid. Mech.*, **60**, nr 2-3, 107-128. DOI: 10.1016/0377-0257(95)01384-X
- Joseph D.D., Matta J.E., Chen K., 1987. Delayed die swell. *Non-Newtonian Fluid Mech.*, **24**, nr 1, 31-65. DOI: 10.1016/0377-0257(87)85003-6
- Kemblowski Z., 1973. *Reometria płynów nienuetonowskich*. WNT, Warszawa.
- Kłodziński A., Sterzyński T., 2003: The estimation of the extrudate swell by a visualization technique. *Technomer 2003, 18. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren*. Institut für Print- und Medientechnik, Technische Universität, Chemnitz.
- Liang J.-Z., 1998. The melt die-swell behaviour during capillary extrusion of LDPE/PP blends. *Polym. Test.*, **17**, nr 3, 179-189. DOI: 10.1016/S0142-9418(97)00034-2
- Michaeli W., 1984. *Extrusion dies: design and engineering*, wyd. Carl Hanser Verlag, Munich
- Sikora R., 1992. *Podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych*. Wyd. Pol. Lub., Lublin
- Sikora R., 2002. *Leksykon naukowo-techniczny. Wprowadzenie do przetwórstwa tworzyw polimerowych*. Wadim Plast Sp. J., Lublin
- Stabik J., 1988. Rozszerzenie strugi polietylenu wypełnionego kredą, talkiem i mikroferami. *III Międzynarodowa Konferencja SIMPLAST – 88*, Kozubnik – Gliwice, 414.
- Stabik J., 2004. Influence of filler particle geometry on die swell. *Inter. Polym. Proc.*, **19**, nr 4, 350-355
- Szlezyngier W., 1994. *Podstawy reologii polimerów*, Wyd. Pol. Rzesz., Rzeszów
- Wilczyński K., Łączyński B., Szymaniak Z., 1999. Modelowanie zjawiska rozszerzenia strugi polimerów za pomocą systemu POLYFLOW. *Polimery*, **44**, nr 10, 683-689.
- Wilczyński K., 2001. *Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych*. WNT, Warszawa.
- Yang B., Lee L.J., 1987. Effect of die temperature on the flow of polymer melts. Part II: Extrudate swell. *Polym Eng. Sci.*, **27**, nr 14, 1088-1094. DOI: 10.1002/pen.760271409