

# Recykling polietylenowych materiałów o przeznaczeniu balistycznym – wstęp do badań

Grażyna Redlich, Krystyna Fortuniak

Instytut Technologii Bezpieczeństwa ITB „Moratex”, Łódź

## Wstęp

Znaczący wzrost zapotrzebowania odbiorców specjalnych (policja, wojsko, oddziały paramilitarne) na nowoczesne i bezpieczne kamizelki kulo- i odłamkoodporne spowodował zwiększoną ich produkcję, a tym samym wpłynął na wzrost ilości odpadów miękkich balistycznych wyrobów włókienniczych. Odpady te można sklasyfikować jako [1]:

- pokonfekcyjne: powstające w procesie produkcji kamizelek, wynikające z dużego zróżnicowania zarówno kształtu jak i rozmiarów wyrobów finalnych,
- użytkowe: występujące w postaci miękkich wkładów kamizelek ochronnych wycofywanych z użytkowania po okresie gwarancyjnym lub na skutek zniszczenia w trakcie stosowania.

Miękkie wkłady balistyczne stosowane w konstrukcji kamizelek ochronnych produkowane są z zastosowaniem wyrobów włókienniczych najnowszej generacji o specyficznych właściwościach, tj. tkanin paraaramidowych i polietylenowych wyrobów arkuszowych.

Problem zagospodarowania odpadów z tkanin paraaramidowych został już rozwiązany. Metodą recyklingu mechanicznego uzyskuje się z nich surowce wtórne wykorzystywane do produkcji np. włóknin i tkanin filtracyjnych. Nie rozwiązaniem do tej pory zagadnieniem było przetworzenie multiwarstwowych odpadów z polietylenowego wyrobu arkuszowego.

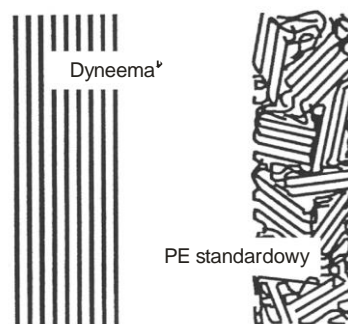
Polietylen „balistyczny” stosowany w konfekcjonowaniu miękkich wkładów kamizelek ochronnych jest oferowany przez jedyne europejskiego producenta – firmę DSM (High Performance Fibers BV) z Holandii.

W 1979 roku firma DSM wdrożyła do produkcji bardzo wytrzymałe włókno polietylenowe o nazwie handlowej Dyneema®. Jako surowiec wyjściowy do jego wytwarzania metodą przedzenia z żelu, zastosowano polietylen o bardzo dużej masie cząsteczkowej (PE-UHMW).

Linioowy polietylen zazwyczaj ma masę cząsteczkową z przedziału 200 000-500 000, jej zwiększenie powyżej  $1 \times 10^6$  wpływa na wyraźną zmianę właściwości polimeru. W porównaniu ze standardowymi odpowiednikami PE-UHMW (Ultra High Molecular

Weight PE) charakteryzuje się korzystniejszymi właściwościami fizyko-mechanicznymi i chemicznymi. Posiada znacznie lepszą odporność na ścieranie, pękanie i udar. Jest mrozoodporny i obojętny fizjologicznie, ma antyadhezyjną powierzchnię i mały współczynnik tarcia. Zachowuje swoje korzystne właściwości w szerokim przedziale temperatur. Jednakże podczas ogrzewania nie płygnie, co jest charakterystyczne dla termoplastów, lecz przechodzi w stan lepko-sprężysty. Jest to przyczyną trudności na etapie jego przetwórstwa, szczególnie dla produktów o masie cząsteczkowej przekraczającej wartość  $3,5 \times 10^6$ , [5] do których należą włókna Dyneema®.

Włókna te charakteryzują się orientacją równoległą łańcuchów polimeru (powyżej 95%) i wysokim poziomem krystaliczności (do 85%) (rys.1).



Rys. 1. Struktura włókna Dyneema® i standardowego PE [2]

Włókna Dyneema® wyróżniają się interesującą kombinacją właściwości. Ze względu na skład chemiczny i wysoce krystaliczną strukturę posiadają dużą odporność na działanie agresywnych związków chemicznych i środowiska zewnętrznego (UV).

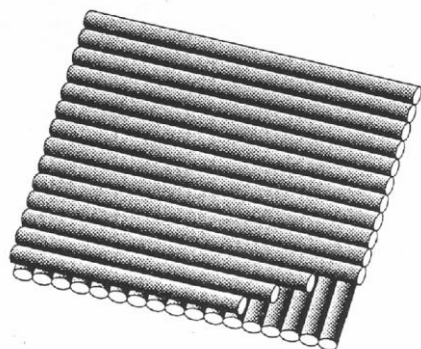
Charakteryzują się gęstością nieco mniejszą niż  $1 \text{ kg/dm}^3$ . Przy poziomie parametru wytrzymałości na zerwanie około 15 razy większym niż wytrzymałość dobrej jakościowo stali posiadają niskie wydłużenie przy zerwaniu, co ma przełożenie na bardzo dużą energię potrzebną do ich zerwania. Bardzo duża prędkość rozchodzenia się dźwięku we włóknach Dyneema® pozwala im absorbować duże ilości energii, co w połączeniu z wcześniej przytoczonymi właściwościami determinuje ich przydatność w zastosowaniach balistycznych.

Włókna Dyneema® są wykorzystywane zarówno w typowych konstrukcjach tkackich, jak i w opracowanych specjalnie dla celów balistycznych materiałach nietkanych tj. arkuszach UD [2,3]. Arkusze UD to wyroby jednokierunkowe, zbudowane z dwóch warstw o orientacji 0°/90°, z których każda składa się z równoległe ułożonych włókien Dyneema®. Warstwy, zgodnie z danymi producenta, połączone są ze sobą za pomocą termoplastycznej matrycy [4] (rys.2).

Wytwarzane są dwa typy wyrobów Dyneema® UD [5]:

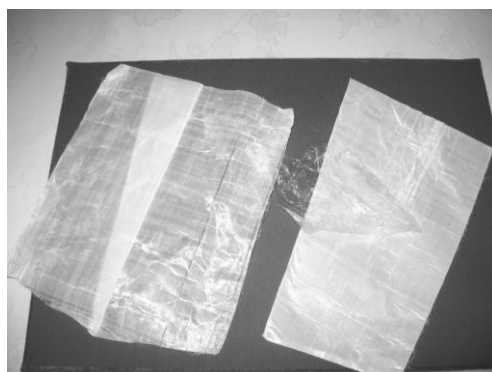
– UD-HB – do zastosowania w twardych ochronach balistycznych takich jak: hełmy, opancerzenia pojazdów oraz wkłady dodatkowe do kamizelek itp.,

– UD-SB – do zastosowania w miękkich ochronach balistycznych, głównie kamizelkach kuloodłamkowych.



Rys. 2. Struktura wyrobu arkuszowego Dyneema® UD [2, 3]

Z polietylenowych wyrobów arkuszowych UD-SB (Rys.3) konfekcjonowane są miękkie wielowarstwowe pakiety ochronne o liczbie warstw zależnej od zakładanego poziomu odporności balistycznej produktu finalnego tj. kamizelki. Ich podstawowe parametry fizyko-mechaniczne przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 3. Polietylenowy wyrób arkuszowy Dyneema® UD-SB 21  
Tabela 1. Wyniki badań laboratoryjnych parametrów fizyko-mechanicznych wyrobu Dyneema® UD - SB 21

L.p.	Wskaźniki	Wynik	Metodyka
------	-----------	-------	----------

		badania	
1	Masa powierzchniowa [g/m <sup>2</sup> ]	140 ± 7	PN-EN ISO 2286-2:1999
2	Grubość [mm]	0,18	PN-EN ISO 2286-3:2000
3	Siła zrywająca [daN] wzdłuż wszerz	638 588	PN-EN ISO 1421:2001
4	Wydłużenie przy zerwaniu [%] wzdłuż wszerz	14 13	
5	Wytrzymałość na rozdzieranie [N]	nie rozdiera się	PN-EN ISO 4674-1:2005

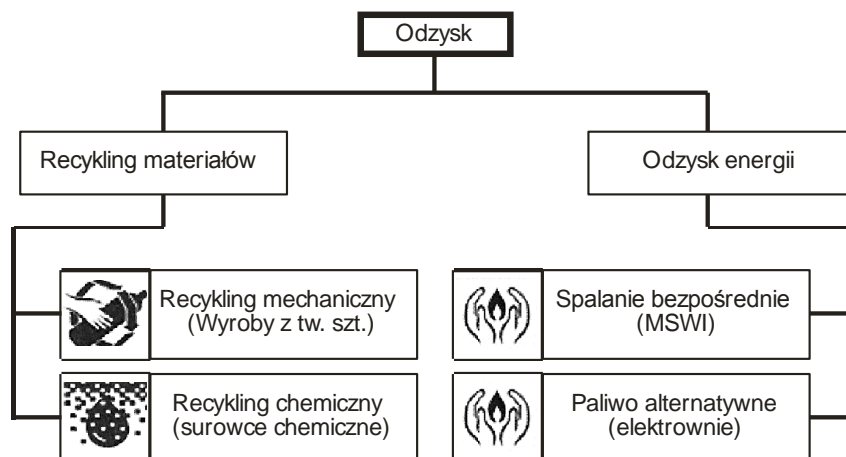
Wzrost zapotrzebowania na kamizelki ochronne, w tym wytwarzane z wielowarstwowych pakietów wyrobów arkuszowych Dyneema® UD-SB uzmysłowił producentom europejskim istnienie problemu związanego z zagospodarowaniem rosnącej ilości takich nietypowych odpadów. Ich nietypowość wynika przede wszystkim ze specyficznych cech samego wyrobu jakim jest Dyneema® UD-SB skumulowanych w multiwarstwowych strukturach przestrzennych o nieprzewidywalnym kształcie, grubości i spójności. Dlatego też na wstępie badań uznano za słuszne przeprowadzenie konsultacji zarówno z przedstawicielami europejskiego producenta polietylenowych wyrobów arkuszowych o przeznaczeniu balistycznym jak i z konfekcjonerami wyrobów ochronnych. Celem tych konsultacji było zapoznanie się ze sposobami zagospodarowania odpadów przedmiotowych wyrobów „funkcjonującymi” w tych przedsiębiorstwach. Okazało się, że firma DSM z Holandii stosuje bonifikaty cenowe na ten produkt, „przesuwając” tym samym ciężar odpowiedzialności za zagospodarowanie odpadów lub ich utylizację na konfekcjonerów kamizelek. Ci natomiast, nie mając do wyboru innych możliwości przekazują je na wysypiska śmieci.

Polietylen, zawierający makrocząsteczki zbudowane jedynie z atomów węgla i wodoru jest nie tylko obojętny fizjologicznie, lecz również czysty ekologicznie. Naturalna degradacja odpadów polietylenowych na składowiskach to wprawdzie najprostsza i najczęściej stosowana dotychczas metoda ich likwidacji, lecz najmniej ekonomiczna, a przy tym długotrwała oraz wymagająca dużych powierzchni [6]. Należy również mieć na uwadze fakt, że ze względu na konieczność wypełniania zaleceń i dyrektyw UE [7, 8, 9, 10, 11] w zakresie gospodarki odpadami takie rozwiązanie, dla odpadów polimerowych (w tym polietylenowych) stanie się w najbliższym czasie niedopuszczalne. Nadzieją na poprawę aktualnej sytuacji, coraz trudniej wpisującej się w pojęcie zrównoważonego rozwoju, jest wzrost

stopnia odzysku odpadów poprzez ich użyteczne zagospodarowanie. Działania takie powinny przynieść korzyści nie tylko ekologiczne, ale również ekonomiczne.

Istnieje wiele możliwości odzysku tworzyw sztucznych, w tym polietylenu. Schematycznie przedstawiono je na rys. 4 [12].

Recykling (*ang. recycling*) – w rozumieniu ustawy o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r. (art. 3 ust. 3 pkt. 14 Dz.U. Nr 62, poz. 628) – to taki odzysk, który polega na powtórным przetwarzaniu substancji lub materiałów zawartych w odpadach w procesie produkcyjnym w celu uzyskania substancji lub materiału o przeznaczeniu pierwotnym lub o innym przeznaczeniu, dotyczy to też recyklingu organicznego, z wyjątkiem odzysku energii.



Rys. 8. Możliwości odzysku tworzyw sztucznych

Wyróżnia się dwie główne metody recyklingu [13,14]:

1. recykling mechaniczny (materiałowy) jest ponownym przetworzeniem odpadów tworzyw sztucznych bez stosowania procesów chemicznych, z uzyskaniem materiału stanowiącego pełnowartościowy surowiec do dalszego przetwarzania,

2. recykling chemiczny (surowcowy) polega na degradacji makrocząstek we frakcje o mniejszej masie cząsteczkowej, np. metodą hydrolizy, alkoholizy, uwodornienia czy pirolizy, które mogą być ponownie użyte jako monomery lub surowce do wytwarzania innych lub takich samych produktów chemicznych.

Utylizacja odpadów polietylenowych o małej masie cząsteczkowej nie stwarza problemów. Mogą one być poddawane praktycznie wszystkim rodzajom destrukcji, w ich wyniku pozostawiają ostatecznie w środowisku jedynie dwutlenek węgla i wodę. Jednym z rodzajów utylizacji odpadów polietylenowych jest recykling chemiczny, który prowadzi do otrzymania użytecznych produktów chemicznych. Odpady polietylenowe można w sposób kontrolowany degradować do oligomerów, które znajdują częste zastosowanie, m.in. jako dodatki smarowe do olejów silnikowych. Ponadto, w procesach termicznego rozkładu, takich jak: zgazowanie, koksowanie, piroliza czy hydrokraking; z odpadów tych można otrzymać użyteczne gazy, oleje i smary [6].

Inną metodą odzysku odpadów polietylenowych jest ich spalanie. Likwidowane w ten sposób odpady

są źródłem większej ilości energii w porównaniu nie tylko z innymi tworzywami, ale szczególnie z innymi materiałami odpadowymi (węgiel, drewno). Ten rodzaj odzysku wpływa na poprawę bilansu ekonomicznego utylizowanych odpadów, lecz przyczynia się do niekorzystnego zwiększenia emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery [6].

Bezspornie najlepszą metodą utylizacji odpadów polimerowych jest recykling mechaniczny, czyli ponowne wykorzystanie tworzywa w procesie przetwórstwa do otrzymania nowego wyrobu. Polietylen to tworzywo szczególnie zalecane do tej metody utylizacji, głównie ze względu na właściwości termoplastyczne umożliwiające wielokrotne przetwarzanie oraz dużą odporność – w przypadku użycia dodatków stabilizujących – na degradację w warunkach przetwórstwa [6]. Tworzywa regenerowane mają najczęściej zastosowanie na opakowania, rury, włókna, taśmy, płyty i materiały budowlane.

Również metodą recyklingu mechanicznego postanowiono rozwiązać problem utylizacji odpadów, zarówno pokonfekcyjnych jak i poużytkowych multiwarstwowych polietylenowych wyrobów arkuszowych wykorzystywanych do produkcji miękkich wkładów ochron balistycznych. Do tej pory zagadnienie to nie zostało rozwiązane. Wynikało to ze specyficznej budowy przedmiotowych odpadów i ich szczególnych właściwości charakterystycznych dla polietylenu o bardzo dużej masie cząsteczkowej (PE-UHMW).

Polietylenowy wyrób arkuszowy charakteryzuje się bardzo wysoką pracą dezintegracji. Cecha ta ulega zwielokrotnieniu w miękkich wkładach kamizelek kuloodpornych, ponieważ wkłady te są multiwarstwową kompozycją powstającą na bazie polietylenowego wyrobu arkuszowego. Tym samym odpady powstające przy konfekcjonowaniu kamizelek są również wielowarstwowymi kompozycjami polietylenowego wyrobu arkuszowego i posiadają ich budowę oraz specyficzne właściwości. Próby rozdrobnienia przedmiotowych odpadów na znanych maszynach nie powiodły się. Wysoka koncentracja energii cieplnej w miejscach rozrywania tworzywa i niedostateczne przewodnictwo ciepłe narzędzi realizujących proces powodowały wzrost ich temperatury, uplastycznianie się polimeru i zaklejanie mechanizmów nożowych, co prowadziło do zatrzymania i unieruchomienia maszyny, a nawet jej awarii.

W związku z tym zagadnienie to wymagało poznania i zbadania od podstaw. Wiązało się toz koniecznością opracowania nowego agregatu rozdrabniającego do tego specyficznego rodzaju wielowarstwowch odpadów włókienniczych.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2009 jako projekt badawczy rozwojowy.

### Literatura

1. Andrzej Moraczewski, Marek Wiśniewski, Jan Wojtysiak, *Recykling tekstyliów, Przegląd – WOS*, 2007 r., nr 4, s. 51-52
2. Andre Wouters, Piotr Kwiecień, (DSM High Performance), *Tworzywo Dyneema w zastosowaniach balistycznych*, „Techniczne Wyroby Włókiennicze”, 1996 r., nr 4, s. 118-121
3. M. J. N. Jacobs, J. L. J. van Dingenen, *Ballistic protection mechanisms in personal armour*, „Journal of Materials Science”, 2001, No 36, 3137-3142
4. Jadwiga Polak, *Kamizelki kuloodporne z Dyneemy*, „Techniczne Wyroby Włókiennicze”, 1997 r., nr 1 s. 5-9
5. [www.dsm.com](http://www.dsm.com)
6. Krystyna Czaja, *Poliolefiny*, WNT, Warszawa 2005
7. *Dyrektywa Ramowa w sprawie odpadów (75/442/EEC, skodyfikowana 2006/12/EC)*
8. *Dyrektywa w sprawie składowania odpadów (1999/31/EC)*
9. *Dyrektywa w sprawie spalania odpadów (2000/76/EC)*
10. *Dyrektywa w sprawie odpadów opakowaniowych (94/62/EC)*
11. Andrzej Moraczewski, Marek Wiśniewski, Jan Wojtysiak, *Recykling odpadów i zużytków tekstylnych*, *Recykling*, 2006 r., nr 1, s. 16-18
12. *Praca zbiorowa pod redakcją Marka Kozłowskiego: Recykling tworzyw sztucznych w Europie*, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław 2006
13. *Praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Andrzeja K. Błędzkiego, Recykling materiałów polimerowych*, WNT, Warszawa 1997
14. *Praca zbiorowa pod redakcją dr hab. inż. Józefa T. Haponiuka, Tworzywa sztuczne w praktyce*, *Verlang Dashofer*, Warszawa 2008

## Projektowanie włóknistych wyrobów nietkanych, przeznaczonych na warstwy przeciwuderzeniowe

Elżbieta Maklewska

Instytut Technologii Bezpieczeństwa „Moratex”, Łódź

### Wprowadzenie

Narastający problem urazowości w sporcie, zarówno uprawianym tak rekreacyjnie jak i wyczynowo, nabiera z roku na rok coraz większego znaczenia. Wynika to z zakresu tego zjawiska, przynoszącego w skali globalnej ogromne straty materialne i niemożliwe do oszacowania skutki

społeczne. Corocznie, na świecie, aż 75 milionów ludzi ulega różnego rodzaju urazom „sportowym”, przy czym ponad 10% z nich ginie lub doznaje trwałego inwalidztwa. Statystyki dotyczące urazów w sporcie były, między innymi powodem ogłoszenia przez Sekretarza Generalnego Organizacji Narodów Zjednoczonych, Koffi Annana dekady 2000-2010 – dekadą profilaktyki urazów.