

Arkadiusz KLOZIŃSKI, Paulina JAKUBOWSKA

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

Zakład Polimerów, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Folie wytwarzane z dodatkiem recyklatów – przetwórstwo, właściwości

Wstęp

Folie stanowią obecnie jeden z najbardziej rozwijających się kierunków zastosowania tworzyw polimerowych. Dynamiczny rozwój dotyczy wzrostu ilości i różnorodności ich zastosowania, przede wszystkim w przemyśle opakowaniowym, budownictwie, elektronice, rolnictwie i innych dziedzinach gospodarki; jak również przekłada się na postęp w zakresie technologii i urządzeń do wytłaczania folii [1–4]. Folie polimerowe wytwarza się głównie metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniem swobodnym oraz podczas wytłaczania z użyciem dyszy szczelinowej płaskiej (tzw. folie płaskie). Opis powyższych technik wytłaczania został szczegółowo przedstawiony w publikacjach [1–3, 5, 6]. Najczęściej stosowanymi tworzywami polimerowymi do produkcji folii są: polietylen liniowy małej gęstości, polietylen małej i dużej gęstości, polipropylen, polistyren, poli(chlorek winylu), poli(tereftalan etylenu), poliamid, kopolimery etylenu z octanem winylu i alkoholem winylowym [1, 4]. Polimery te wytłaczane są w postaci folii jedno lub wielowarstwowych (proces współwytłaczania). Folie stosowane w przemyśle opakowaniowym spożywczym (bezpośredni kontakt z żywnością) lub medycznym spełniać muszą najwyższe standardy jakości oraz wymogi norm dla danego wyrobu [7], które zapewnić może jedynie użycie handlowego polimeru pierwszego gatunku, a stosowanie materiałów recykulowanych jest ograniczone lub niemożliwe. Istnieją jednak zastosowania folii polimerowych np. w rolnictwie, w budownictwie, czy gospodarstwach domowych (worki na odpady), umożliwiające stosowanie dodatku recyklatu (np. warstwa wewnętrzna – folie trójwarstwowe), bądź też recyklatu jako pełnego surowca do wytworzenia folii. W takich przypadkach najczęściej ograniczenie stanowią tylko wymagania w zakresie parametrów wytrzymałościowych [8].

Polimerowy materiał recykulowany ma zazwyczaj odmienne właściwości fizyczne i przetwórcze w odniesieniu do materiału wyjściowego, dotyczy to szczególnie recyklingu materiałowego drugiego stopnia. Dla poliolefin dodatek recyklatu do surowca pierwotnego w zakresie 10–25% wag. nie wywołuje zakłóceń w działaniu układów uplastyczniających urządzeń przetwórczych i zmian właściwości wyrobu [9, 10]. Zmiany takie mogą pojawić się w przypadku folii, a obejmują one przede wszystkim pogorszenie parametrów wytrzymałościowych, wynikające z obecności zanieczyszczeń powodujących efekt osłabiającego karbu.

Celem pracy są wyniki badań zmiennych przetwórstwa oraz właściwości wytrzymałościowych folii wytwarzanych z dodatkiem recyklatu.

Charakterystyka badanych materiałów

W badaniach zastosowany został polietylen małej gęstości (*PE-LD Malen E FABS 23-D022*) firmy *Basell Orlen Polyolefines*, o gęstości $\rho_{(23)} = 0,920 \text{ g/cm}^3$ i wskaźniku szybkości płynięcia $MFR_{(2,16; 190)} = 2,03 \text{ g/10 min}$. Jako materiał polimerowy recykulowany zastosowano handlowy regranulat *PE-LD* o gęstości $\rho_{(23)} = 0,925 \text{ g/cm}^3$ i $MFR_{(2,16; 190)} = 0,79 \text{ g/10 min}$. Recyklat cechował się zapachem oraz barwą charakterystyczną dla materiałów polimerowych odzyskiwanych na drodze recyklingu materiałowego (efekt spowodowany obecnością zanieczyszczeń). Na bazie powyższych materiałów wytworzono mieszaniny polimerowe o następujących stosunkach wagowych PE-LD/recyklatu: 100/0; 95/5; 90/10; 85/15; 80/20; 50/50; 0/100. Mieszaniny zostały wytworzone na dwa różne sposoby:

– poprzez mieszanie przez okres 15 min granulatu *PE-LD* i recyklatu w mieszalniku dynamicznym o pojemności 5 l;

– poprzez mieszanie w mieszalniku dynamicznym (jak powyżej), a następnie homogenizację w stanie stopionym w procesie wytłaczania jednoślismakowego i regranulacji.

Z tak przygotowanych mieszanin wytłoczono folie przy użyciu głowicy szczelinowej płaskiej (szerokość robocza ustnika 120 mm, wysokość szczeliny $h = 0,5 \text{ mm}$) oraz urządzenia odciągającego typu *chill roll*. Szczegółowy opis laboratoryjnego stanowiska wytłaczania folii został opisany we wcześniejszej publikacji [11]. W przyjętych warunkach procesu (prędkość obrotowa ślimaka wytłaczarki wynosząca: 25 obr/min; temperatura głowicy 210°C; prędkość liniowa odciagu: 0,011 m/s; temperatura bębna chłodzącego: 35°C) wytworzono folie o grubości około 58 μm i szerokości 900 mm. Folie następnie poddano ocenie: właściwości mechanicznych podczas prób statycznego rozciągania, odporności na przebicie oraz współczynnika tarcia.

Metodyka badań

Pomiar wartości wskaźnika szybkości płynięcia (*MFR*) zastosowanych w badaniach mieszanin polimerowych przeprowadzono zgodnie z normą (PN-EN ISO 1133), przy użyciu plastometru firmy *Dynisco*, model LM4004, w temperaturze 190°C i przy obciążeniu 2,16 kg.

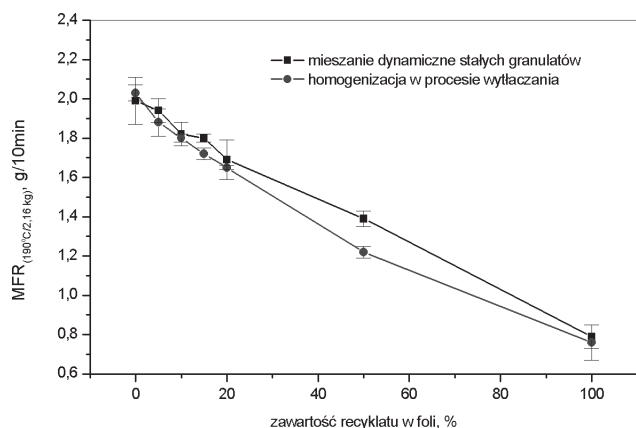
Ocenę właściwości wytrzymałościowych, wytworzonych folii, przeprowadzono na drodze prób statycznego rozciągania. Pomiary wykonano przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy *Zwick*, model *Roell Z020*, z bezdotykowym ekstensometrem wideo, zaopatrzonej w głowicę pomiarową 100 N. Badania wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1-3, przy prędkości posuwu trawersy 100 mm/min. Odporność folii na przebicie określono zgodnie z normą ASTM D 4649, 2003 (rozdział 3 A5) – *Określenie odporności cienkich folii na przebicie*; przy prędkości posuwu trawersy 10 mm/min. Wytworzone folie poddano również ocenie współczynnika tarcia, który wyznaczono przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej oraz odpowiednio dostosowanej przystawki.

Wyniki badań

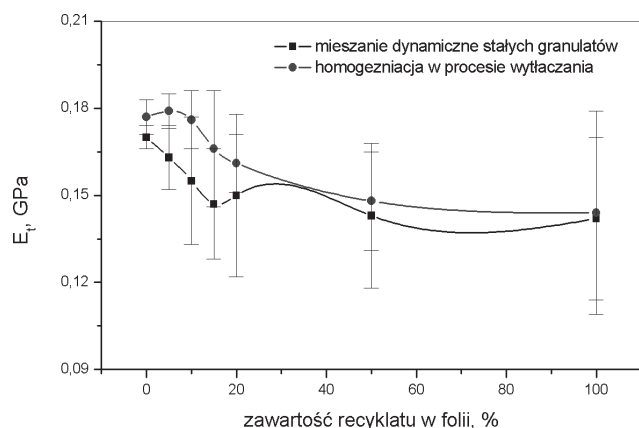
Analiza *MFR* oraz wyznaczonych parametrów wytrzymałościowych, takich jak: moduł *Younga* (E), wytrzymałość przy sile maksymalnej (σ_M) oraz wydłużenie przy zerwaniu (ϵ_B), wykazała wpływ dodatku recyklatu oraz sposobu przygotowania mieszaniny polimerowej na uzyskane wartości wyników.

Z przebiegu krzywych przedstawionych na rys. 1 wynika, że wzrost zawartości recyklatu w mieszaninie, powoduje zmniejszenie wartości *MFR* układu. Wynika to, że zróżnicowania wartości *MFR* wejściowych materiałów polimerowych (informacja zawarta w charakterystyce badanych materiałów). Na właściwości przetwórcze mieszanin wpływa również sposób ich wytworzenia, co potwierdza różnica w przebiegu krzywej wyznaczonej dla mieszanin wytworzonych na drodze mieszania dynamicznego granulatu, w stosunku do krzywej wyznaczonej dla mieszanin wytworzonych w procesie wytłaczania. Dla mieszanin poddanych homogenizacji w procesie wytłaczania uzyskano mniejsze wartości *MFR*, w odniesieniu do mieszanin granulatu. W przypadku *PE-LD FABS 23-D022* regranulacja spowodowała wzrost wartości *MFR*, co wynikać może z degradacji materiału polimerowego zachodzącej w wyniku krotności przetwórstwa. Jednak różnica ta jest bardzo mała i mieści się w zakresie błędów pomiarowych.

Wyznaczona podczas prób statycznego rozciągania wartość modułu *Younga* (Rys. 2) wykazała bezpośredni wpływ dodatku recyklatu oraz



Rys. 1. Wykres zależności MFR w funkcji zawartości recyklatu, wyznaczony dla różnych sposobów wytworzenia mieszaniny polimerowej – opis na rysunku

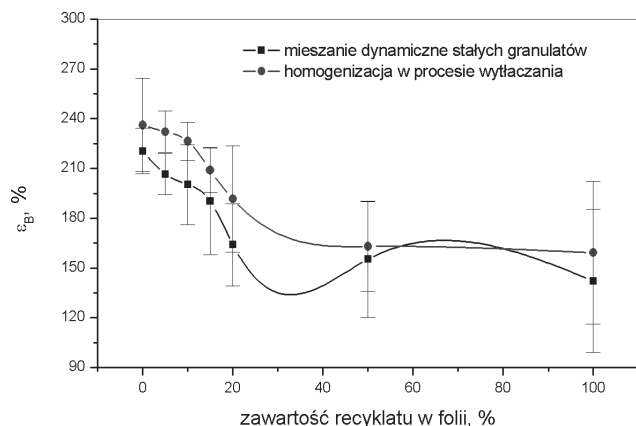


Rys. 2. Wykres zależności modułu Younga w funkcji zawartości recyklatu, wyznaczony dla różnych sposobów wytworzenia mieszaniny polimerowej – opis na rysunku

sposobu wytworzenia mieszaniny polimerowej na sztywność wytworzonych folii.

Moduł Younga maleje wraz ze wzrostem procentowej zawartości recyklatu. Wynika to najprawdopodobniej z faktu występowania wtrąceń (zanieczyszczeń) w strukturze folii (około 53 wtrącenia na 10 cm², dla mieszaniny 50/50 % wag.), których wielkość bardzo często przekracza grubość folii. Tym samym powoduje to powstawanie specyficznych oddziaływań w obszarze polimer – wtrącenie, mogących pogarszać sztywność wyrobu. Dodatkowa homogenizacja mieszaniny w procesie wytłaczania, przyczynia się do wzrost modułu sprężystości wzdłużnej produktu. Jednakże wyznaczone wartości modułu Younga obarczone są dość wysokim błędem pomiaru.

Wzrost zawartości recyklatu w mieszaninie, tym samy wzrost liczby wtrąceń w strukturze folii przekłada się bezpośrednio na zmniejszenie



Rys. 3. Wykres zależności wydłużenia w funkcji zawartości recyklatu, wyznaczony dla różnych sposobów wytworzenia mieszaniny polimerowej – opis na rysunku

wydłużenia folii, określonego podczas prób statycznego rozciągania (Rys. 3). Stanowi to konsekwencję występowania efektu oczkowania folii oraz powstawania osłabień, nieciągłości (karów) na obrzeżach próbki pomiarowej w miejscach występowania wtrąceń. Wymieszanie składników mieszaniny w procesie wytłaczania (granulacja na zimno) zmniejsza ilość wtrąceń o około 10%, w konsekwencji poprawia się wartość ϵ_B folii. Zmniejszenie ilości wtrąceń dotyczy zapewne zanieczyszczeń pochodzenia polimerowego (np.: PE-MD), które uległy redukcji w wyniku dodatkowego procesu homogenizacji w stanie uplastycznionym, w warunkach wytłaczania.

Dodatek recyklatu powoduje również zmiany właściwości wytrzymałościowych folii określanych prostopadłe do jej płaszczyzny (próba przebicia). Odporność na przebicie jest odwrotnie proporcjonalna do sztywności folii, czyli maleje wraz ze wzrostem wartości modułu Younga. Zależność ta potwierdziła się w przypadku wytworzonych folii, tzn. największą odpornością na przebicie charakteryzowały się folie wytworzone z recyklatu. Odporność na przebicie wyrażana jako stosunek siły potrzebnej do uszkodzenia folii do jej grubości (F/h), wynosił w przypadku folii z recyklatu około 26 N/mm, przy wartości modułu Younga równej 0,14 GPa. Dla folii wytworzonej przy użyciu PE-LD FABS 23-D022 odporność na przebicie wynosiła około 19 N/mm, przy wartości E_t równej 0,18 GPa. Nieznacznie wyższą odporność na przebicie cechowała folie, dla których materiał wyjściowy został wytworzony w warunkach mieszania dynamicznego stałych granulatów.

Wpływ dodatku recyklatu oraz sposób wytworzenia mieszaniny polimerowej wywołał również zmiany w powierzchni folii (wyczuwalne w ocenie dotykowej nierówności – wtrącenia), które liczbowo określone zostały za pomocą dynamicznego współczynnika tarcia (μ_d). Wartość μ_d wzrasta wraz z dodatkiem recyklatu, zmienia się w zakresie od około 0,07 do około 0,14. Przy czym większe tarcie towarzyszyło pomiarom prowadzonym dla folii wytworzonych przy użyciu mieszaniny polimerowej wytworzonej w wyniku mieszania stałych granulatów (większa ilość wtrąceń).

Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały istotny wpływ dodatku recyklatu na wybrane właściwości przetwórcze (MFR), wytrzymałościowe (E_t , σ_M , ϵ_B) oraz użytkowe (odporność na przebicie, współczynnik tarcia) folii płaskich. O powyższych wielkościach decyduje również sposób przygotowania mieszaniny polimerowej poddawanej przetwórstwu. W większości rozpatrywanych w artykule przypadków korzystnym jest wprowadzenie dodatkowego procesu technologicznego, jakim jest homogenizacja w stanie uplastycznionym materiału polimerowego, która wprowadza poprawę właściwości produktu końcowego, w tym przypadku folii.

LITERATURA

- [1] J. Stasiak: Polimery, **50**, 170 (2005).
- [2] J. Stasiak: Polimery, **50**, 329 (2005).
- [3] R. Sikora: Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych. WE, Warszawa 1993.
- [4] B. Czerniawski: Polimery, **52**, 811 (2007).
- [5] K. Wilczyński: Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych. WPW, Warszawa 2002.
- [6] H. Saechtling: Tworzywa sztuczne. Poradnik. WNT, Warszawa 2000.
- [7] PN-C-89258-1: Tworzywa sztuczne. Folie opakowaniowe. Metody badań. 1997.
- [8] PN-EN 13592+A1: 2007/AC: Opakowania. Worki z tworzyw sztucznych na odpady z gospodarstwa domowego. Typy, wymagania i metody badań. 2008.
- [9] M. Kozłowski: Podstawy recyklingu tworzyw sztucznych. WPW, Warszawa 1998.
- [10] A. K. Błędzki: Recykling materiałów polimerowych. WNT, Warszawa 1997.
- [11] P. Jakubowska, T. Sterzyński, B. Królikowski: Journal of Applied Polymer Science, **109**, 1993 (2008).

Praca finansowana z BW 32-069/2010.