Wpływ kolejności dozowania surowców oraz sił ścinających na właściwości mieszanin polietylen dużej gęstości/miał gumowy, wytwarzanych przy użyciu współbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej

Krzysztof Formela[1),*)], Magdalena Cysewska[1)], Józef Haponiuk[1)]

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.324

Streszczenie: Kompozycje termoplastyczne polietylenu dużej gęstości (PE-HD) z udziałem 50 % mas. miału gumowego (GTR), wytwarzano przy użyciu współbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej. Scharakteryzowano wpływ kolejności dozowania surowców oraz sił ścinających generowanych podczas intensywnego mieszania na parametry pracy wytłaczarki, wartość masowego wskaźnika szybkości płynięcia, statyczne właściwości mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, twardość, zużycie ścierne), dynamiczne właściwości mechaniczne, właściwości termiczne oraz morfologię uzyskanych produktów. Stwierdzono, że w zastosowanych warunkach kolejność dozowania surowców oraz siły ścinające (ocenione na podstawie szybkości obrotowej) miały wpływ na zmiany momentu obrotowego ślimaków, temperatury stopu na wyjściu z głowicy i masowego wskaźnika szybkości płynięcia wytworzonych kompozycji, natomiast na statyczne właściwości mechaniczne wpłynęły nieznacznie. Analiza termiczna (metodami DMA, DSC, TG) wykazała zbliżony charakter właściwości termicznych badanych kompozycji termoplastycznych. Oceniono, że morfologia powierzchni otrzymywanych kompozycji także zależy od wspomnianych dwóch czynników, co może wynikać z częściowej plastyfikacji plastomeru małocząsteczkowymi produktami regeneracji miału gumowego.

Słowa kluczowe: recykling materiałowy, odpady gumowe, wytłaczanie dwuślimakowe.

The influence of materials dosing order and shear forces on the properties of high density polyethylene/ground tire rubber blends obtained in co-rotating twin screw extruder

Summary: Thermoplastic compositions of high density polyethylene (PE-HD) containing 50 wt % ground tire rubber (GTR) were obtained using co-rotating twin screw extruder. The effects of dosing order of raw materials and shear forces generated during intense mixing on the extruder operating parameters, mass flow rate, static mechanical properties (tensile strength, elongation at break, hardness and abrasion resistance), dynamic mechanical properties, thermal properties and morphology of the obtained products were investigated. It was found that, under the studied conditions, the order of raw materials addition and the shear forces (estimated from the rotational speed) affected the changes in screw torque, melt temperature at the exit of the extrusion die and mass flow rate of the produced blend, whereas they had no significant effect on the static mechanical properties. Thermal analysis using DMA, DSC and TG methods showed similar thermal properties of the studied thermoplastic compositions. It was assessed that the surface morphology of the obtained blends also depends on the two factors mentioned above, which can result from the partial plasticization of the plastomer matrix by low-molecular products of ground tire rubber reclaiming.

Keywords: material recycling, waste rubber, twin screw extrusion.

Wydanie określonych aktów prawnych, m.in. ustawy o odpadach oraz wprowadzenie zasady „poszerzonej odpowiedzialności producentów", stanowiącej podstawę nowoczesnej gospodarki odpadami, zaowocowało zainteresowaniem przemysłu technologiami wykorzystującymi surowce wtórne, w tym także zużyte opony samochodowe. W tabeli 1 zaprezentowano dane dotyczące ilości opon samochodowych wprowadzonych na rynek krajowy oraz poziomu ich odzysku/recyklingu

[1)] Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk.

[*)] Autor do korespondencji, e-mail: kformela.ktp@gmail.com

T a b e l a 1. Poziomy odzysku i recyklingu opon samochodowych wprowadzonych na rynek krajowy w latach 2009—2010
T a b l e 1. Levels of recovery and recycling of car tires introduced to market in 2009—2010

Rok	Ilość wprowadzonych opon, Mg×10^3		Zużyte opony, Mg×10^3		Poziom, %	
	ogółem	obowiązek odzysku lub recyklingu	odzysk	recykling	odzysku	recyklingu
2009	165,8	165,8	122,7	32,9	74,0	19,8
2010	195,1	195,1	160,3	71,3	82,1	36,6

uzyskanego w latach 2009—2010 [1]. W Polsce w 2009 r. poziom odzysku zużytych opon, polegającego głównie na wykorzystaniu ich jako paliwa alternatywnego, wynosił 74,0 %, natomiast recykling materiałowy stanowił wówczas jedynie 19,8 %. W 2010 r. poziom wykorzystania zużytych opon jako substytutu węgla wzrósł do 82,1 %, podczas gdy poziom recyklingu materiałowego wzrósł niemal dwukrotnie — do 36,6 %. Zaprezentowane dane poziomu recyklingu są wartościami zawyżonymi, ponieważ uwzględniają granulat gumowy wyeksportowany za granicę oraz błędnie zaliczają do form recyklingu procesy, zgodnie z polskim prawem przynależące do procesu R-14, będącego inną formą odzysku.

Wykorzystywanie rozdrobnionych odpadów gumowych jako napełniaczy kompozycji polimerowych stanowi atrakcyjny, alternatywny sposób ich wtórnego zagospodarowania, wobec powszechnie stosowanego odzysku energetycznego. Obszerny przegląd literatury na temat użycia odpadów gumowych do wytwarzania kompozycji polimerowych, zaprezentowano niedawno w publikacji [2]. Rozdrobnione odpady gumowe są również surowcem w procesach regeneracji gumy [3—5] oraz pirolizy [6—8].

Wzrost zawartości odpadów gumowych w kompozycjach polimerowych powoduje z reguły pogorszenie ich właściwości użytkowych, będące efektem słabych oddziaływań na granicy faz polimerowej matrycy oraz cząstek rozdrobnionej gumy. Jedną z najprostszych oraz najtańszych metod poprawy właściwości użytkowych materiałów polimerowych jest optymalizacja warunków ich wytwarzania oraz przetwarzania. Na właściwości kompozycji polimerowych, oprócz składu jakościowego mieszanin oraz warunków ich otrzymywania (temperatury, szybkości obrotowej rotorów, konstrukcji rotorów itp.), znaczny wpływ ma również ilość, sposób oraz kolejność dozowania poszczególnych składników kompozycji polimerowej, szczególnie istotne w przypadku ciągłych metod wytwarzania.

W publikacji [9] badano wpływ warunków wytłaczania (temperatury, szybkości obrotowej ślimaków, stosunku ilości dozowanych substratów, sposobu ich wytłaczania) oraz sposobu przetwarzania próbek (prasowanie ciśnieniowe/formowanie poprzez wtryskiwanie) na właściwości mechaniczne kompozycji składającej się z recyklatu odpadowego polietylenu i miału gumowego, otrzymanych za pomocą współbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej (L/d = 35, d = 20). Stwierdzono, że wzrost temperatury cylindra wpływa korzystnie na proces regeneracji odpadów gumowych, a dzięki temu poprawia się kompatybilność wytwarzanych kompozycji. Kowalska [10] badała wpływ rodzaju wytłaczania (jednoślimakowe lub dwuślimakowe współbieżne) oraz kompatybilizatorów w postaci silanów na właściwości kompozycji poliolefinowo-gumowych. Zaobserwowano, że lepsze właściwości mechaniczne uzyskano w przypadku modyfikacji silanami, prowadzonej w wytłaczarce jednoślimakowej, gdzie uplastycznione tworzywo jest poddawane mniejszym siłom ścinającym. W pracy [11] scharakteryzowano wpływ warunków przetwórstwa oraz stopnia regeneracji odpadów gumowych na właściwości kompozycji PE-LD/miał gumowy. Wykazano, że wzrost stopnia regeneracji powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych kompozycji. Mieszaniny PE-LD/miał gumowy wytworzone metodą periodyczną, charakteryzowały się gorszymi właściwościami niż otrzymane metodą ciągłą, przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej, co wynikało z różnego stopnia homogeniczności próbek uzyskanych w różnych warunkach mieszania.

Niniejsza publikacja stanowi kontynuację badań dotyczących kompatybilizacji oraz przetwórstwa kompozycji termoplastycznych napełnianych miałem gumowym [11—14]. Celem pracy było określenie wpływu kolejności dozowania surowców do układu uplastyczniającego oraz sił ścinających kontrolowanych za pomocą szybkości obrotowej ślimaków, na charakterystykę przetwórczą, statyczne i dynamiczne właściwości mechaniczne, właściwości termiczne oraz morfologię wytworzonych kompozycji termoplastycznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Miał gumowy (GTR) o wymiarach cząstek do 1,5 mm, firmy ABC Recykling z Krosna Odrzańskiego, uzyskany ze zużytych opon samochodowych w wyniku mechanicznego rozdrobnienia w temperaturze otoczenia. Charakterystykę miału gumowego przedstawiono w tabeli 2.

Polietylen dużej gęstości (PE-HD) Sabic HDPE M300054 ($MFR_{190\,°C,\ 2,16\,kg}$ = 30 g/10 min; gęstość 0,954 g/cm^3), firmy Sabic Poland Sp. z o.o.

Otrzymywanie kompozycji PE-HD/GTR

Kompozycje PE-HD/miał gumowy wytwarzano za pomocą wytłaczarki dwuślimakowej firmy Leistritz

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

T a b e l a 2. Charakterystyka miału gumowego (GTR)
T a b l e 2. Characteristics of ground tire rubber (GTR)

Rodzaj oznaczenia	% mas.	Metoda oznaczenia
Ekstrakt acetonowy	8,7	PN-92/C 04219
Zawartość substancji pomocniczych	15,3	TGA
Zawartość kauczuków (SBR, NR)	48,7	TGA
Sadza	32,7	TGA
Pozostałość (substancje mineralne)	3,3	TGA
Skład pierwiastkowy	C: 81,35 H: 7,14 N: 0,50 S: 2,06	Analiza elementarna

model ZSE 27HP (d = 27, L/d = 44, d — średnica ślimaka [mm], L/d — stosunek długości ślimaka do jego średnicy). Konstrukcję zastosowanego układu uplastyczniającego z zaznaczonymi miejscami dozowania surowca przedstawia rys. 1. Charakterystykę używanej wytłaczarki, w tym elementów mieszająco-ścinających układu uplastyczniającego omówiono szerzej w publikacji [15]. W procesie wytwarzania kompozycji dozowano miał gumowy oraz PE-HD w stosunku masowym 50:50, ze stałą wydajnością, przy użyciu systemu grawimetrycznego firmy Brabender oraz dwuślimakowego dozownika bocznego. Substraty dozowano do układu uplastyczniającego w różnej kolejności. Profil temperatury w poszczególnych strefach termoregulacyjnych cylindra wytłaczarki był następujący: 80/180/180/180/180/180/180/180/180/180 °C. Szybkość obrotowa ślimaków (n) wynosiła: 50; 100; 150; 200; 250 min^{-1}. Uzyskaną termoplastyczną kompozycję formowano w płyty o grubości 2 mm, metodą prasowania ciśnieniowego w temp. 180 °C i pod ciśnieniem 4,9 MPa. Charakterystykę warunków przetwórstwa badanych kompozycji oraz opis próbek przedstawiono w tabeli 3.

T a b e l a 3. Warunki przetwórstwa kompozycji PE-HD/GTR
T a b l e 3. Processing parameters of PE-HD/GTR compositions

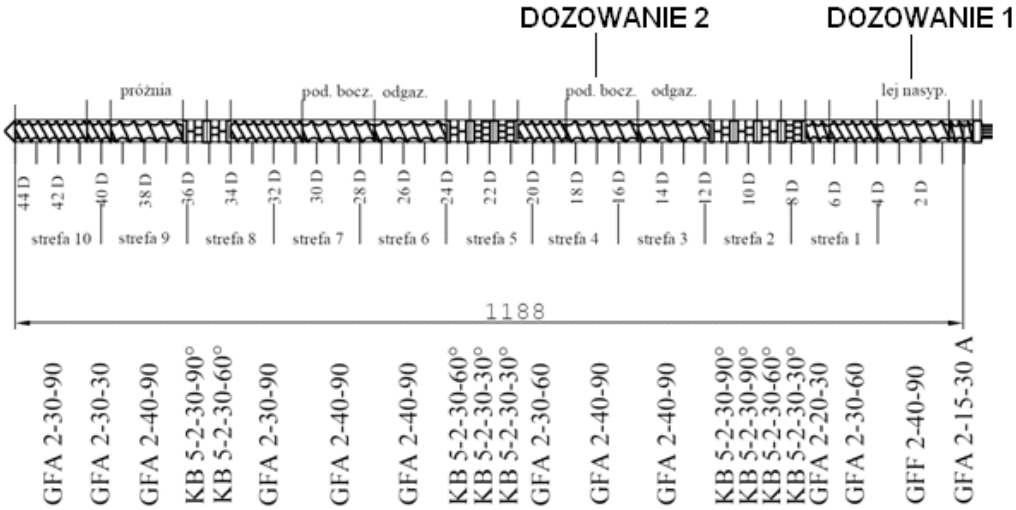
Symbol próbki	n min^{-1}	Miejsce dozowania surowców		M Nm	p MPa	T °C
		PE-HD	GTR			
K1	50	dozowanie 1	dozowanie 1	30	0,5	182
K2	100	dozowanie 1	dozowanie 1	30	0,5	182
K3	150	dozowanie 1	dozowanie 1	30	0,4	183
K4	200	dozowanie 1	dozowanie 1	31	0,5	184
K5	250	dozowanie 1	dozowanie 1	30	0,4	184
K6	50	dozowanie 1	dozowanie 2	25	0,5	189
K7	100	dozowanie 1	dozowanie 2	28	0,4	193
K8	150	dozowanie 1	dozowanie 2	29	0,4	187
K9	200	dozowanie 1	dozowanie 2	29	0,4	194
K10	250	dozowanie 1	dozowanie 2	30	0,5	187
K11	50	dozowanie 2	dozowanie 1	28	0,4	197
K12	100	dozowanie 2	dozowanie 1	24	0,4	197
K13	150	dozowanie 2	dozowanie 1	23	0,4	197
K14	200	dozowanie 2	dozowanie 1	22	0,4	197
K15	250	dozowanie 2	dozowanie 1	22	0,5	195

Metodyka badań

— Masowy wskaźnik szybkości płynięcia określano w temperaturze 190 °C pod obciążeniem 2,16 kg, za pomocą plastometru firmy ZWICK, model Mflow, zgodnie z normą ISO 1133.

— Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu oznaczano stosując prędkość 50 mm/min, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy ZWICK model Z020, zgodnie z normą PN-ISO 527.

— Twardość Shore'a D, wyznaczano twardościomierzem firmy ZWICK model 3131, zgodnie z normą PN-ISO 868.



Rys. 1. Konfiguracja ślimaków
Fig. 1. Schematic view of screw configuration

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

— Pomiar odporności na ścieranie wykonano zgodnie z normą PN-69/C-89081, za pomocą urządzenia firmy Gibitre Instruments.

— Dynamiczne właściwości mechaniczne określano przy użyciu analizatora marki TA Instruments, model DMA Q800. Próbki o wymiarach 40 × 10 × 2 (mm) poddawano sinusoidalnie zmiennemu odkształcaniu w trybie jednoosiowego zginania o częstotliwości 1 Hz i z szybkością narastania temperatury 4 °C/min, w przedziale -100—100 °C.

— Analizę termograwimetryczną wykonano z wykorzystaniem urządzenia firmy Mettler Toledo, model TGA/DSC 1, w atmosferze powietrza, w przedziale temperatury 25—900 °C i z szybkością ogrzewania 10 °C/min.

— Badanie metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej realizowano przy użyciu urządzenia firmy Mettler Toledo, model TGA/DSC 1. Badanie próbek o masie 30 mg prowadzono w atmosferze azotu (prędkość przepływu 60 cm^3/min), w przedziale temperatury 30—220 °C, z szybkością ogrzewania/chłodzenia 10 °C/min.

— Oceny morfologii próbek po zerwaniu dokonano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego, firmy LEO Electron Microscopy Ltd., model 1430 VP. Próbki do badań mikroskopowych napylano cienką warstwą złota. W przypadku wybranych właściwości, jako próbkę odniesienia przyjęto stosowany polietylen dużej gęstości. W analizie porównawczej właściwości mechanicznych wykorzystano wartości podawane przez producenta w karcie charakterystyki produktu.

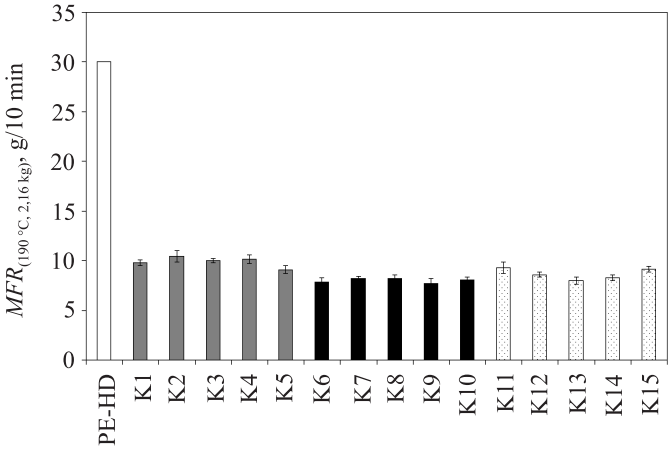
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Parametry pracy wytłaczarki

Charakterystykę warunków sporządzania kompozycji termoplastycznych przedstawiono w tabeli 3. Wzrost szybkości obrotowej ślimaków (*n*), w przypadku dozowania miału gumowego oraz PE-HD bezpośrednio do leja zasypowego wytłaczarki (dozowanie 1), nie wpłynął w istotnym stopniu na zmiany wartości momentu obrotowego ślimaków (*M*), temperatury (*T*) oraz ciśnienia stopu (*p*) przy wyjściu z głowicy wytłaczarskiej. W przypadku, gdy najpierw dozowano PE-HD (dozowanie 1), a następnie, przy użyciu dozownika bocznego, miał gumowy (dozowanie 2), zaobserwowano wzrost momentu obrotowego ślimaków wraz ze wzrostem szybkości obrotowej, co było skutkiem dozowania usieciowanego miału gumowego do stopu plastomeru. Zastosowanie odwrotnej kolejności dozowania (GTR — dozowanie 1 a następnie PE-HD — dozowanie 2) potwierdziło te przypuszczenia. Wstępna termomechaniczna regeneracja GTR oraz ścinanie materiału wewnątrz układu uplastyczniającego spowodowały wydzielenie ciepła, na skutek czego nastąpił znaczny wzrost temperatury stopu (o ok. 15 °C) na wyjściu z głowicy wytłaczarskiej oraz zmniejszenie momentu obrotowego ślimaków z 30 Nm do 22 Nm.

Wskaźnik szybkości płynięcia

Na rys. 2 przedstawiono oznaczone wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia (*MFR*) wytworzonych kompozycji termoplastycznych. Dodatek 50 % mas. miału gumowego do PE-HD o dużej wartości *MFR* (30 g/10 min), spowodował wyraźne zmniejszenie wartości tego parametru (do wartości 8—10 g/10 min), co wynikało z usieciowanej struktury użytych odpadów gumowych. Jednocześnie, dozowanie miału gumowego z PE-HD do leja zasypowego (dozowanie 1) wpłynęło na wzrost wartości *MFR* w porównaniu z wartością *MFR* kompozycji termoplastycznych otrzymywanych w wyniku przetwórstwa substratów dozowanych osobno. Zwiększenie szybkości obrotowej ślimaków w toku wytwarzania próbek K1—K5 zmieniło nieznacznie wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia. Jak można zauważyć, wartość *MFR* w istotnym stopniu zależy od kolejności dozowania PE-HD i GTR. Największe zmniejszenie wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia (średnio o ok. 2 g/10 min) w stosunku do *MFR* próbek K1—K5 obserwowano, gdy PE-HD dozowano jako pierwszy (próbki K6—K10). Wynika to prawdopodobnie z różnego stopnia termomechanicznej regeneracji miału gumowego. Zastosowane w badanym zakresie zmiany szybkości obrotowej nie wywarły wyraźnego wpływu na wartości *MFR* próbek K6—K10. Dozowanie do leja zasypowego, jako pierwszego, GTR (próbki K11—K15) spowodowało również zmniejszenie wartości *MFR* w stosunku do *MFR* próbek K1—K5, przy czym uzyskane wartości były nieco większe niż *MFR* próbek K6—K10. W zakresie mniejszych szybkości obrotowych zaobser-



Rys. 2. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia otrzymanych kompozycji PE-HD/GTR

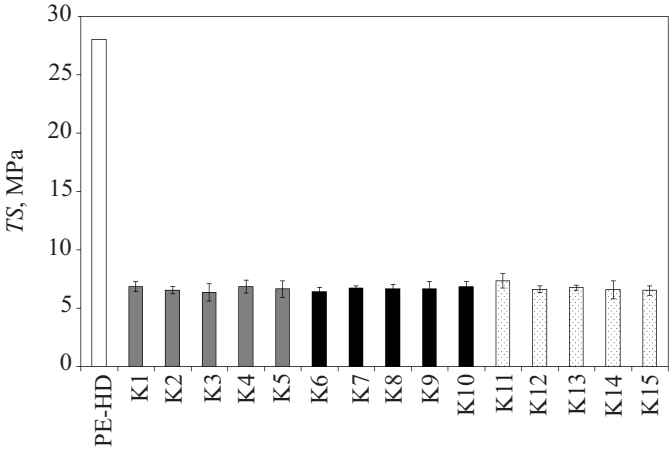
Fig. 2. Mass flow rate of thermoplastic compositions PE-HD/GTR

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

wowano nieznaczne zmniejszenie wartości tego parametru, co może wynikać z niższego stopnia regeneracji odpadów gumowych, a także zachodzących równolegle reakcji m.in. cyklizacji kauczuku butadienowo-styrenowego [16], zwiększających gęstość usieciowania kompozycji. W zakresie większych szybkości obrotowych ślimaków, wartości *MFR* próbek K14 i K15 nieznacznie rosną, co prawdopodobnie wynika z wyższego stopnia regeneracji miału gumowego w takich warunkach [17, 18].

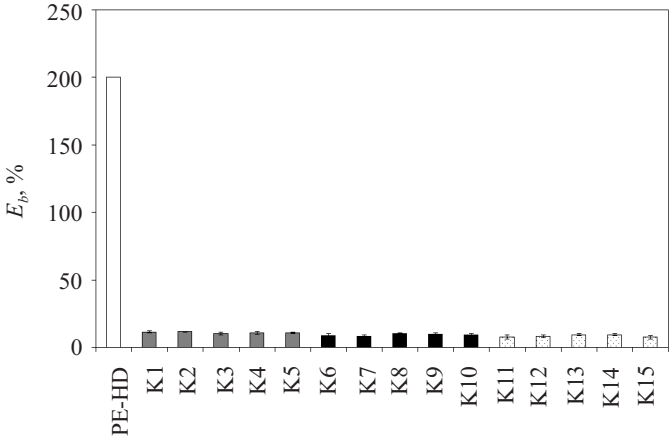
Statyczne właściwości mechaniczne

Na rys. 3—5 przedstawiono oznaczone statyczne właściwości mechaniczne wytwarzanych kompozycji termoplastycznych. Dodatek miału gumowego w ilości 50 % mas. do polietylenu dużej gęstości wpłynął na 4-krotne zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie (*TS*), z 28 MPa do ok. 7 MPa (rys. 3), 20-krotne zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu (E_b) (rys. 4) oraz obniżenie twardości (*H*) o 26 °Sh D w stosunku do odpowiednich wartości czystego PE-HD. W zastosowanych warunkach kolejność dozowania substratów oraz wzrost szybkości obrotowej ślimaków podczas wytwarzania kompozycji termoplastycznych nie wpłynęły w istotnym stopniu na zmiany wartości *TS*, E_b oraz *H* produktów. Wyniki wskazują, że w przypadku kompozycji termoplastycznych napełnianych miałem gumowym, głównym czynnikiem determinującym właściwości mechaniczne jest matryca plastomerowa [9]. Rys. 6 przedstawia zużycie ścierne (*A*) otrzymanych kompozycji termoplastycznych. Właściwości ścierne kompozycji uległy pogorszeniu wraz ze wzrostem szybkości obrotowej ślimaków. Niezależnie jednak od sposobu dozowania substratów, w przypadku zastosowania szybkości obrotowej równej 250 min^{-1}, wartość zużycia ściernego wytworzonych materiałów drastycznie rosła, co może być skutkiem wzrostu stopnia regeneracji miału gumowego [18].



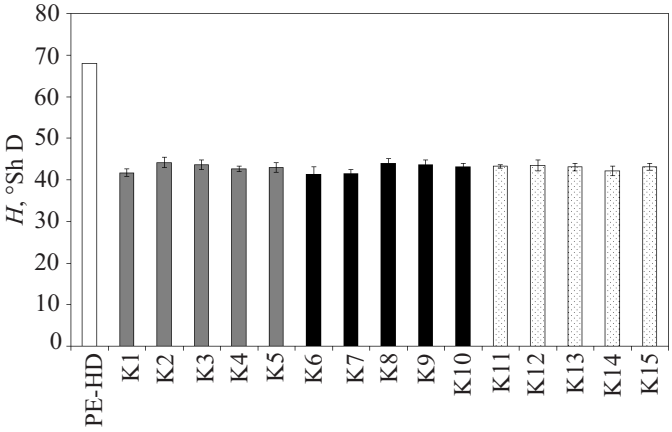
Rys. 3. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanych kompozycji PE-HD/GTR

Fig. 3. Tensile strength of thermoplastic compositions PE-HD/GTR



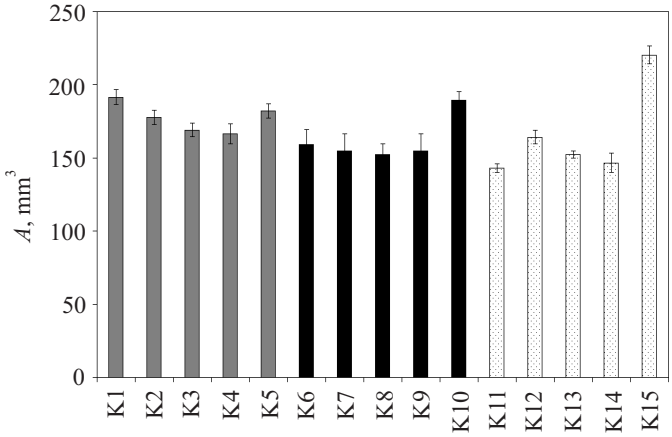
Rys. 4. Wydłużenie przy zerwaniu otrzymanych kompozycji PE-HD/GTR

Fig. 4. Elongation at break of thermoplastic compositions PE-HD/GTR



Rys. 5. Twardość otrzymanych kompozycji PE-HD/GTR

Fig. 5. Hardness of thermoplastic compositions PE-HD/GTR



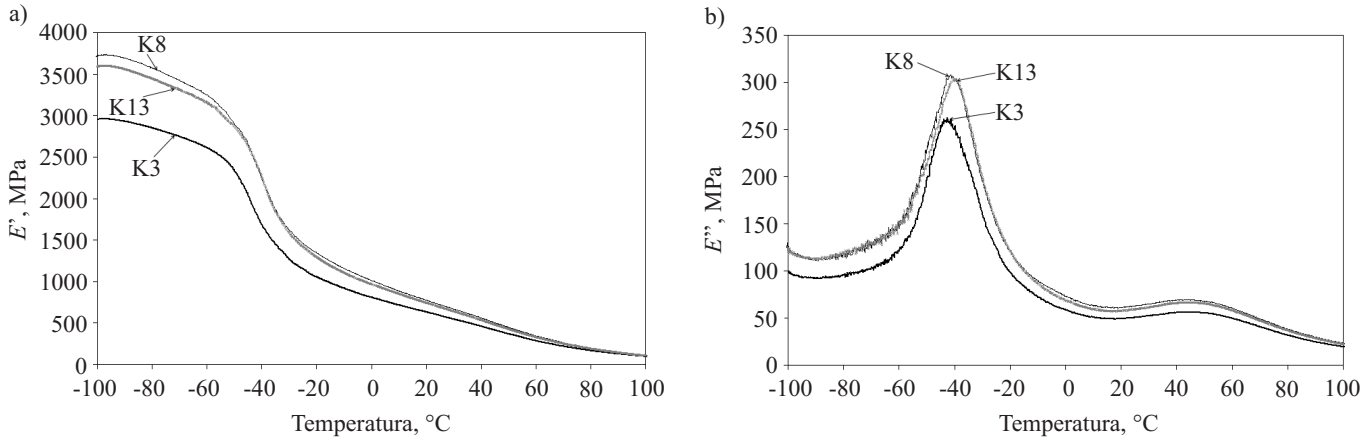
Rys. 6. Zużycie ścierne otrzymanych kompozycji PE-HD/GTR

Fig. 6. Abrasive wear of thermoplastic compositions PE-HD/GTR

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

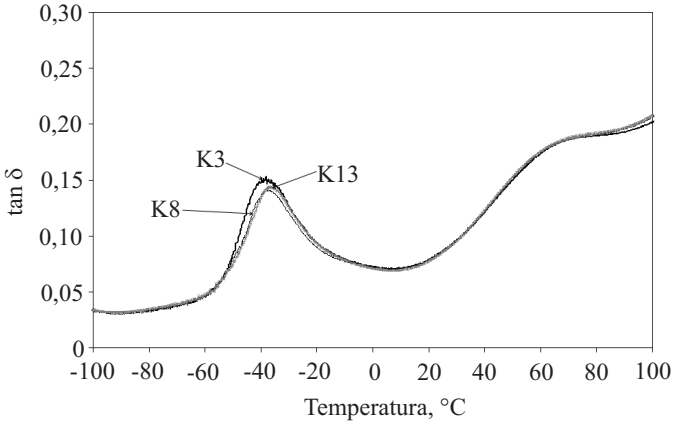
Dynamiczne właściwości mechaniczne

Rys. 7 i 8 przedstawiają wyznaczone dynamiczne właściwości mechaniczne kompozycji wytwarzanych z szybkością obrotową ślimaków 150 min^{-1}. Zaobserwowano wyraźny wpływ kolejności dozowania na wartość modułu zachowawczego (*E′*), w przypadku osobnego dozowania składników do wytłaczarki. Maksima na krzywych modułu stratności (*E″*) oraz maksima tangensów kąta stratności (rys. 8) uległy w takim przypadku przesunięciu w kierunku wyższych wartości temperatury. Przesunięcie maksimów może wynikać z mniejszego stopnia regeneracji usieciowanego miału gumowego (GTR podawany dozownikiem 2), częściowego odparowania małocząsteczkowych substancji zawartych w miale gumowym oraz zachodzących równolegle reakcji wtórnego sieciowania miału gumowego podczas przetwórstwa w temp. 180 °C (GTR podawany przez dozownik 1). Od kolejności dozowania substratów podczas wytłaczania nie zależy natomiast w istotnym stopniu przesunięcie temperatury przemiany alfa polietylenu (maksimum w temp. ok. 50 °C na krzywej modułu stratności — rys. 7), ściśle związanej ze stopniem krystaliczności PE-HD [19].



Rys. 7. Wpływ kolejności dozowania składników na moduł zachowawczy (*E′*) i moduł stratności (*E″*) kompozycji termoplastycznych K3, K8 oraz K13. Oznaczenia próbek por. tabela 3

Fig. 7. Effect of dosing order of the components on the storage (*E′*) and loss (*E″*) moduli as a function of temperature for thermoplastic compositions K3, K8 and K13. Sample designations as in Table 3

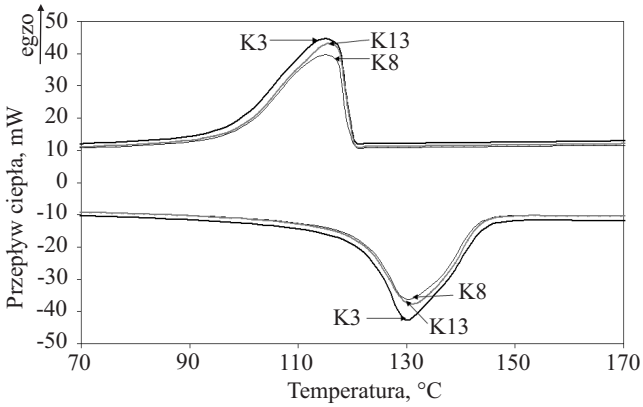


Rys. 8. Wpływ kolejności dozowania składników na tangens stratności kompozycji termoplastycznych K3, K8 oraz K13. Oznaczenia próbek por. tabela 3

Fig. 8. Effect of dosing order of the components on the loss tangent as a function of temperature for thermoplastic compositions K3, K8 and K13. Sample designations as in Table 3

Skaningowa kalorymetria różnicowa

Na rys. 9 przedstawiono krzywe DSC próbek K3, K8 oraz K13. W badanych warunkach sposób oraz kolejność



Rys. 9. Krzywe DSC próbek K3, K8, K13. Oznaczenia próbek por. tabela 3

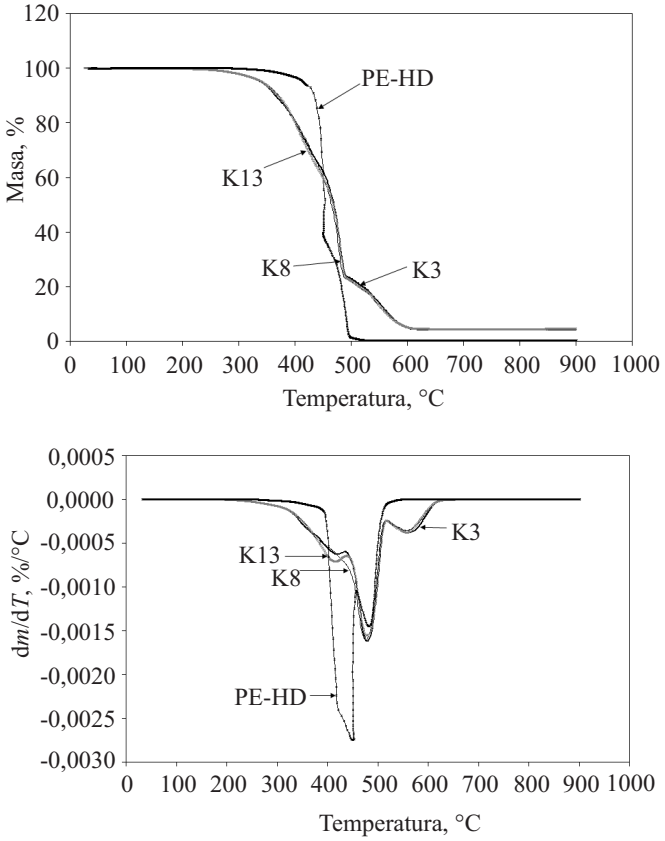
Fig. 9. DSC curves for samples K3, K8, K13. Sample designations as in Table 3

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

dozowania użytych składników nie wpłynęły w sposób istotny na zmianę temperatury topnienia oraz krystalizacji polietylenu dużej gęstości. Wynika to prawdopodobnie z małego ciężaru cząsteczkowego (duże wartości *MFR*) zastosowanego PE-HD. Mały ciężar cząsteczkowy plastomeru może zwiększać jego stabilność (niższy poziom degradacji) podczas obróbki termomechanicznej w zmiennych warunkach wytłaczania.

Analiza termograwimetryczna

Rys. 10 przedstawia krzywą termograwimetryczną próbek K3, K8 oraz K13. Jak można zaobserwować, zbliżony charakter rozkładu termicznego wytworzonych kompozycji termoplastycznych, różni się w istotnym stopniu od rozkładu czystego PE-HD. Rozkład kompozycji PE-HD/GTR zaczyna się w temp. ok. 220 °C, natomiast rozkład termiczny czystego PE-HD — w temp. ok. 410 °C. Wyraźna różnica przebiegu krzywych rozkładu PE- HD oraz GTR wynika z odporności termicznej elastomerów (głównie kauczuku naturalnego i kauczuku butadienowo-styrenowego) stosowanych w produkcji opon samochodowych. W zakresie temperatury 480—600 °C na krzywych DTG zaobserwowano maksimum wynikające z reakcji utleniania sadzy zawartej w stosowanym miale gumowym. Masowy udział sadzy w mieszankach gumowych wykorzystywanych do produkcji opon samochodowych z reguły wynosi ok. 30 % (patrz tabela 2). Maksimum w temp. 450 °C na krzywych czystego PE-HD odpowiada maksymalnemu ubytkowi masy polietylenu, po przekroczeniu temp. 450 °C wraz ze wzrostem temperatury, masa PE-HD liniowo maleje.



Rys. 10. Krzywe DTG próbek K3, K8, K13. Oznaczenia próbek por. tabela 3

Fig. 10. DTG curves for samples K3, K8, K13. Sample designations as in Table 3

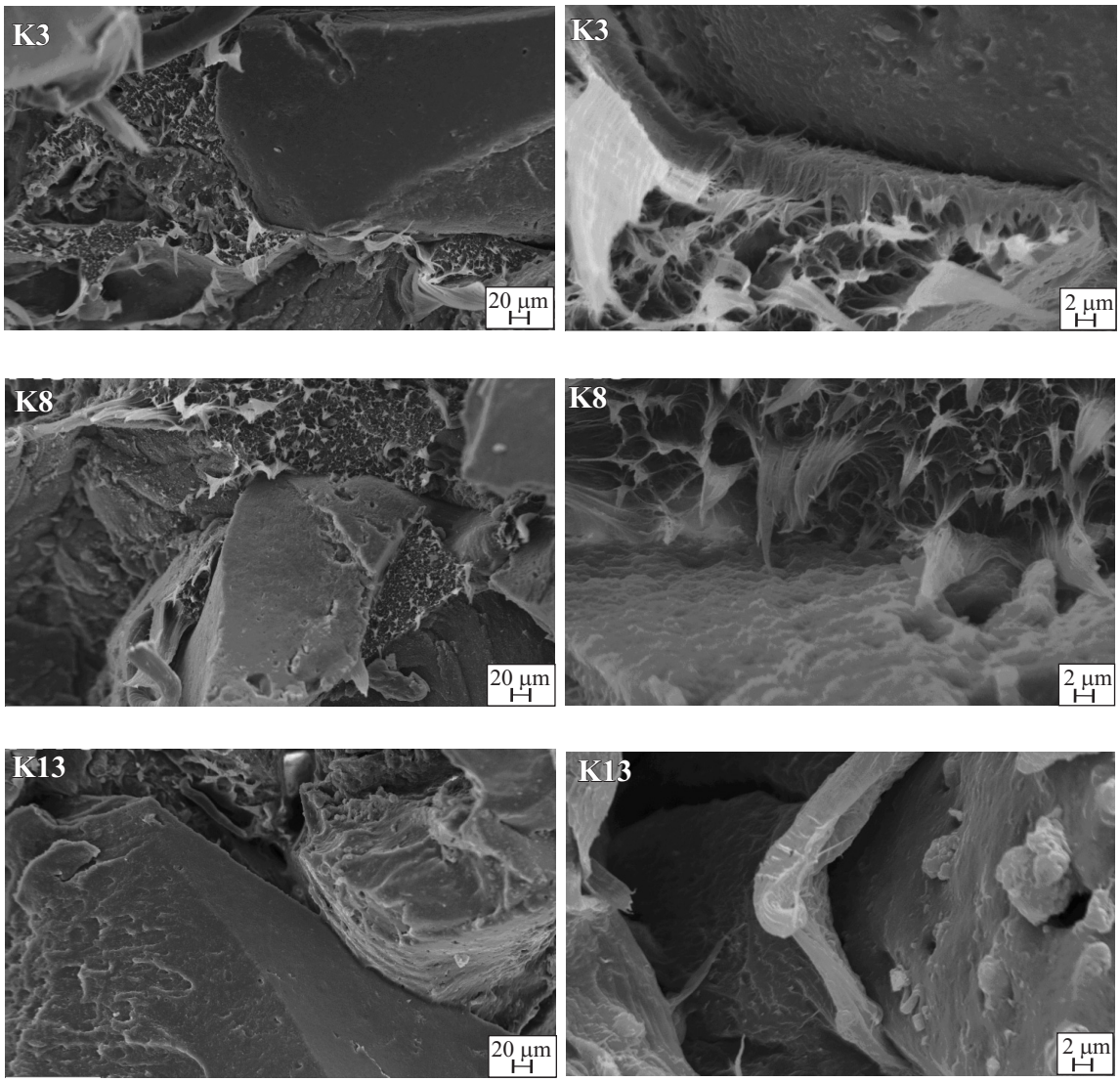
Morfologia

Morfologię próbek kompozytów K3, K8 i K13 poddanych statycznemu rozciąganiu z prędkością 50 mm/min obrazuje rys. 11. Zdjęcia przedstawiają powierzchnię prostopadłą do kierunku przyłożenia siły rozciągającej, utworzoną podczas zrywania próbek. Powierzchnie zerwania próbek K3 oraz K8 charakteryzują się postrzępionymi obszarami fazy plastomeru, powierzchnia po zerwaniu próbki K13 jest natomiast znacznie gładsza. Zmiana morfologii powierzchni zerwania próbki K13 [otrzymywano ją poddając miał gumowy do leja zasypowego (dozowanie 1), polietylen natomiast do dwuślimakowego podajnika bocznego (dozowanie 2)], może wynikać z częściowej plastyfikacji matrycy plastomeru małocząsteczkowymi produktami termomechanicznej regeneracji miału gumowego. W przeciwieństwie do danych literaturowych stwierdzono, że wstępna regeneracja odpadów gumowych [20, 21] w badanych warunkach wytłaczania (GTR podawany dozowaniem 1) nie wpłynęła w istotny sposób na właściwości otrzymanych kompozycji. Może to wynikać m.in. z małego ciężaru cząsteczkowego zastosowanego PE-HD (*MFR* — 30 g/10 min), zbyt niskiego stopnia regeneracji miału gumowego w badanych warunkach oraz plastyfikacji matrycy plastomeru małocząsteczkowymi produktami regeneracji. Przedmiotem obecnie prowadzonych prac badawczych jest wpływ masowego wskaźnika szybkości płynięcia użytego plastomeru oraz warunków mieszania na właściwości kompozycji polimerowych napełnianych odpadami gumowymi.

PODSUMOWANIE

Wyniki badań potwierdziły istotny wpływ sposobu dozowania składników kompozycji termoplastycznej (miału gumowego oraz polietylenu dużej gęstości) na jej właściwości przetwórcze. Zaobserwowano wyraźną zależność momentu obrotowego ślimaków (obciążenie wytłaczarki) od sposobu dozowania — najkorzystniejsze rezultaty uzyskano w przypadku, gdy miał gumowy dozowano jako pierwszy (zmniejszenie wartości momentu z 30 Nm do 22 Nm). Wówczas, gdy surowce dozowano osobno, następował spadek masowego wskaźnika szybkości płynięcia, wynikający z różnego stopnia termomechanicznej regeneracji miału gumowego podczas wytłaczania. Nie zaobserwowano wyraźnych zmian wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia przy zerwaniu oraz twardości wytwarzanych kompozycji termoplastycz-

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rys. 11. Zdjęcia SEM powierzchni próbek K3, K8 oraz K13 poddanych statycznemu zrywaniu. Oznaczenia próbek por. tabela 3
Fig. 11. SEM images of the surface of samples K3, K8 and K13 after static tensile testing. Sample designations as in Table 3

nych wraz ze zmianą sposobu dozowania składników oraz szybkości obrotowej ślimaków. Zużycie ścierne otrzymanych kompozycji, niezależnie od sposobu dozowania substratów podczas wytłaczania, drastycznie rosło w zakresie szybkości obrotowej 250 min^{-1}, co prawdopodobnie wynika z różnego stopnia regeneracji miału gumowego.

Metodami analizy termograwimetrycznej oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej wykazano zbliżone właściwości termiczne badanych kompozycji termoplastycznych. Wyznaczone dynamiczne właściwości mechaniczne, a także wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia potwierdzają różny stopień regeneracji miału gumowego w zależności od kolejności dozowania substratów podczas wytłaczania. Na podstawie analizy DSC i DMA nie stwierdzono wpływu warunków wytłaczania na strukturę krystaliczną przetwarzanego polietylenu dużej gęstości. Obrazy morfologii próbek poddanych statycznemu rozciąganiu sugerują częściową plastyfikację matrycy polietylenowej małocząsteczkowymi produktami termomechanicznej regeneracji miału gumowego, w przypadku gdy miał gumowy dozowano jako pierwszy.

W prowadzonych badaniach nie obserwowano kompatybilizacji otrzymywanych kompozycji na drodze regeneracji termomechanicznej miału gumowego.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczo-rozwojowego RX-03/46/2011 dofinansowanego przez WFOŚiGW w Gdańsku.

Składamy serdeczne podziękowania dr. inż. Jerzemu Korolowi z Głównego Instytutu Górnictwa za pomoc, cenne rady i wskazówki podczas prowadzonych prac badawczych.

LITERATURA

[1] „Sprawozdanie z realizacji krajowego planu gospodarki odpadami 2010 za okres od dnia 1 stycznia 2009 r. do dnia 31 grudnia 2010 r.", Ministerstwo Środowiska, Warszawa, grudzień 2011 r.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

[2] Karger-Kocsis J., Mészáros L., Bárány T.: *J. Mater. Sci*. **2013**, *48*, 1, http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-6564-2

[3] Dubkov K.A., Semikolenov S.V., Ivanov D.P., Babushkin D.E., Panov G.I., Parmon V.N.: *Polym. Degrad. Stab*. **2012**, *97*, 1123, http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.006

[4] Wang X., Shi C., Zhang L., Zhang Y.: *J. Appl. Polym. Sci*. **2013**, *130*, 1845, DOI: 10.1002/app.39253

[5] Formela K., Cysewska M., Haponiuk J., Stasiek A.: *Polimery* **2013**, *58*, 906, http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.906

[6] Karthikeyan S., Sathiskumar C., Moorthy R.S.: *J. Sci. Ind. Res*. **2012**, *71*, 309.

[7] Januszewicz K., Klugmann-Radziemska E.: *Przem. Chem*. **2012**, *91*, 108.

[8] Januszewicz K., Klein M., Klugmann-Radziemska E.: *Ecol. Chem. Eng. S*. **2012**, *19*, 451, http://dx.doi.org/10.2478/v10216-011-0035-6

[9] Scaffaro R., Dintcheva N.T., Nocilla M.A., La Mantia F.P.: *Polym. Degrad. Stab*. **2005**, *90*, 281, http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.022

[10] Kowalska E.: *Przem. Chem*. **2003**, *82*, 911.

[11] Formela K., Stankiewicz P., Kołacka K., Piszczyk Ł., Haponiuk J.: *Przem. Chem*. **2012**, *91*, 1762.

[12] Formela K., Haponiuk J., Stankiewicz P., Ryl J., Końska K.: *Przem. Chem*. **2013**, *92*, 444.

[13] Formela K., Haponiuk J., Piszczyk Ł., Ciecholewska P.: *Elastomery* **2012**, *16*, 15.

[14] Formela K., Haponiuk J.: *J. Vinyl Addit. Techn*., w druku.

[15] Korol J., Lenża J., Burchart-Korol D., Bajer K.: *Przem. Chem*. **2012**, *91*, 2196.

[16] Hacaloglu J., Ersen T., Ertugrul N., Fares M.M., Suzer S.: *Eur. Polym. J*. **1997**, *2*, 199, http://dx.doi.org/10.1016-S0014-3057(96)00068-7

[17] Si H., Chen T., Zhang Y.: *J. Appl. Polym. Sci*. **2013**, *128*, 2307, http://dx.doi.org/10.1002/app.38170

[18] Formela K., Kołacka K., Stankiewicz P., Haponiuk J., Stasiek A.: *Przem. Chem*. **2012**, *91*, 1770.

[19] Peacock A.J.: „Handbook of polyethylene: structure, properites and applications", Mercel Dekker Inc., 2000.

[20] Grigoryeva O., Fainleib A., Tolstov A., Starostenko O., Lievena E., Karger-Kocsis J.: *J. Appl. Polymer Sci*. **2005**, *95*, 659, http://dx.doi.org/10.1002/app.21177

[21] Zhang X., Lu C., Liang M.: *J. Polymer Res*. **2009**, *16*, 411, http://dx.doi.org/10.1007/s10965-008-9243-x

Otrzymano 7 I 2013 r.

Zakład Przetwórstwa Polimerów Instytutu Technologii Mechanicznych Politechniki Częstochowskiej oraz Towarzystwo Przetwórców Tworzyw Polimerowych SIMP

zapraszają do udziału w

II Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej

POLIMERY – NAUKA – PRZEMYSŁ 2014

Częstochowa, Stok k. Bełchatowa, 22—24 września 2014 r.

Przewodnicząca Komitetu Naukowego: prof. dr hab. inż. Elżbieta Bociąga

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego: dr hab. inż. Dariusz Kwiatkowski, prof. PCz

Tematyka Konferencji obejmuje:

- Tworzywa polimerowe, napełniacze, środki pomocnicze, zastosowanie,
- Przetwórstwo tworzyw polimerowych,
- Maszyny, narzędzia, oprzyrządowanie technologiczne do przetwórstwa,
- Problematyka zapewnienia jakości w przetwórstwie,
- Metody badań i oceny cech jakościowych i użytkowych wytworów z tworzyw.

Zapraszamy do udziału w konferencji pracowników naukowych uczelni i placówek badawczych oraz przedstawicieli przemysłu.

Zgłoszenia uczestnictwa w konferencji oraz teksty wystąpień prosimy przesyłać na adres ipp@ipp.pcz.pl lub poprzez stronę internetową do **1 czerwca 2014 r.**

Nadesłane prace, po zrecenzowaniu, zostaną wydrukowane w czasopiśmie „Przetwórstwo Tworzyw". Wytyczne przygotowania publikacji są dostępne na stronie internetowej konferencji.

Prace wybrane przez Komitet Naukowy zostaną opublikowane w czasopiśmie „Polimery".

Opłata konferencyjna do 30 czerwca 2014 r.: 1150 zł netto — uczelnie i jednostki badawcze; 1400 zł netto — firmy. Opłata po terminie — odpowiednio, 1250 zł i 1500 zł.

W przypadku zgłoszenia z firm większej liczby uczestników — każda kolejna osoba 15 % rabatu.

Opłata konferencyjna obejmuje: nocleg w pokoju 2-osobowym, materiały konferencyjne, wyżywienie oraz udział w imprezach towarzyszących, parking. Dopłata do pokoju jednoosobowego — 200 zł/os. (dotyczy całego pobytu).

Prosimy o wniesienie opłaty konferencyjnej na konto: Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Mechaników Polskich SIMP PKO BP SA Oddział nr 2 w Częstochowie, Nr rachunku 63 1020 1664 0000 3202 0136 1492

Koszt promocji firmy w formie wkładki reklamowej formatu A4 w materiałach konferencyjnych 850 zł netto (w kolorze) lub stoiska promocyjnego na sali konferencyjnej 1800 zł netto.

Informacje: Sekretariat: mgr Olga Motyka, tel.: 34 325 05 09

http://ipp.pcz.pl/psi

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl