

TOMASZ RUSIECKI, RYSZARD STELLER

Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny  
Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych  
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

## Badanie procesu pulweryzacji metodą ścinania w stanie stałym w wyciarkarce jednoślismakowej na przykładzie PE-LD

STUDY ON THE SOLID-STATE SHEAR PULVERIZATION PROCESS IN SINGLE SCREW EXTRUDER ILLUSTRATED BY POLYETHYLENE AS AN EXAMPLE

**Summary** — Investigations were carried out in a conventional single-screw extruder equipped with modified heating system of a cylinder, which of the first zone was heated and the other one cooled. Four thermoplastic polymers were the subjects of investigations: PE-HD, PE-LD, PS and PP. From among them only PE-LD undergoes the effective pulverization in the extruder used. The effects of speed of screw rotation as well as temperature of heating of a cylinder conversion zone on size reduction degree of PE-LD pulverized (Fig. 2, Table 1) were determined. It has been stated the fine PE-LD powder formed in the wide ranges of these parameters and energy demand appeared to be relatively small. Second zone of a cylinder (feeding zone) should be intensively cooled because only in such case the polymeric powder was most fine. The use of a special screw tip (Fig. 4) let take it off quickly from the cylinder immediately after the process interruption and, as a consequence, let characterize the solid bed. PE-LD pulverization goes rapidly at narrow temperature range below the temperature of polymer melting.

**Key words:** pulverization, solid state shear extrusion, single-screw extruder, low density polyethylene, temperature of a cylinder, size reduction degree.

Rozdrabnianie polimerów metodą wytłaczania w stanie stałym stanowi najnowszy i najbardziej perspektywiczny sposób proszkowania, którego główne atuty to niewielkie zapotrzebowanie na energię oraz możliwość wspólnego przetwarzania tworzyw niekompatybilnych [1, 2]. Badania tego procesu prowadzi się w dwóch kierunkach. Pierwszy z nich obejmuje budowę aparatury umożliwiającej skuteczne proszkowanie tworzyw i związaną z tym optymalizację parametrów przetwórstwa z uwzględnieniem przejścia do skali przemysłowej. Drugi kierunek badań wiąże się z homogenizacją tworzyw niekompatybilnych i oceną właściwości sporządzanych tą metodą mieszanin, co ma stanowić w przyszłości alternatywę dla wspólnego recyklingu tworzyw masowych.

Żaden z powyższych kierunków nie doprowadził do jednoznacznego określenia mechanizmu pulweryzacji, jakkolwiek w miarę postępu badań tworzy się różne hipotezy próbujące go wyjaśnić. Tak więc stwierdzono, że rozdrabnianie materiału następujące w temperaturze niższej od temperatury jego topnienia (mięknienia) jest związane z nagromadzeniem się w materiale energii

sprężystej pod wpływem wysokiego ciśnienia. Na skutek działania sił ścinających dochodzi do gwałtownego rozproszenia tej energii, w wyniku czego powstaje nowa powierzchnia [3—10]. Przypuszcza się, że omawiane zjawisko stanowi wynik odpowiedniego połączenia trzech czynników: ciśnienia, siły ścinającej i temperatury; skutkiem ich działania jest powstanie w strukturze zestalonego polimeru licznych mikropęknięć, co w konsekwencji prowadzi do rozdrobnienia [11—12].

Kolejne badania w tej dziedzinie [13—18] pozwoliły na wysunięcie innej hipotezy mechanizmu rozdrabniania tworzywa polimerowego w maszynie przetwórczej, według której otrzymywanie proszku wiąże się ze wcześniejszym wytworzeniem cienkiej błony zestalonego polimeru, ulegającej rozdrobnieniu w dalszej części wyciarkarki w wyniku działania wysokiego ciśnienia i siły ścinającej.

Jednoznaczne określenie mechanizmu pulweryzacji jest niezwykle trudne. Efekt proszkowania zależy od wielu czynników, często niezależnych od siebie. Niewątpliwie istotny wpływ wywiera tu konstrukcja wyciarkarki i związana z nią możliwość uzyskiwania pożąda-

nych parametrów procesu, z których trzy podstawowe, tj. temperatura, siła ścinająca oraz ciśnienie, zostały już wspomniane. Niezależnie od tego, kluczową rolę odgrywa rodzaj przetwarzanego tworzywa, zwłaszcza jego właściwości fizykochemiczne, np. stopień krystaliczności, ciężar cząsteczkowy lub polidispersyjność [19–21]. Powszechnie znane jest zjawisko polegające na tym, że polimer, który sam nie ulega pulweryzacji, doskonale przyskokuje się po wymieszaniu go z tworzywem lub mieszaniną tworzyw niekompatybilnych; prowadzi to do utworzenia homogenicznej mieszaniny tych polimerów, nadającej się do dalszych etapów przetwórstwa [22–29].

Występowanie tego rodzaju zjawisk tłumaczy się znacznymi obciążeniami mechanicznymi, występującymi podczas przetwarzania polimerów tą metodą. Zastosowanie odpowiednio dużych sił ścinających powoduje rozrywanie łańcuchów polimerowych i generowanie wolnych rodników w miejscach pęknięcia wiązań chemicznych. Odpowiednia rekombinacja powstałych przy tym centrów aktywnych może prowadzić do powstawania kopolimerów blokowych oraz szczepionych [25, 26].

Przedmiotem naszych badań była ocena możliwości pulweryzacji tworzyw w wylączarce jednoślímakowej oraz próba przybliżenia mechanizmu tego procesu.

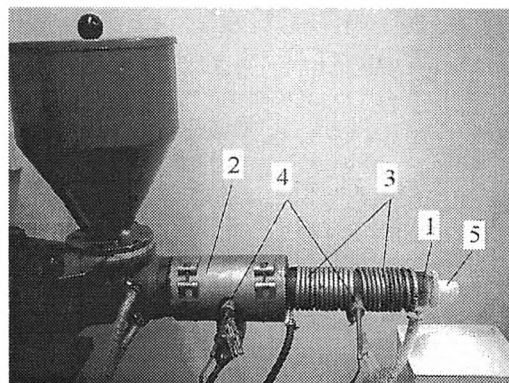
## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Badano przebieg prowadzonych w różnych warunkach prób wytłaczania granulatów PE-LD („Malen E”, prod. PKN Orlen), PE-HD („Liten MB66”, prod. firmy CHEMOPETROL, Czechy), PP („Malen P”, prod. PKN Orlen) oraz PS („Owispol GPPS-525”, prod. firmy Dwory SA).

### Aparatura

W próbach wytłaczania stosowano jednoślímakową wylączarkę laboratoryjną SO 25 (rys. 1), wyprodukowaną w Krakowskiej Fabryce Kabli i Maszyn Kablowych, o stosunku długości części roboczej ślimaka do jego średnicy  $L/D = 24$ , zaopatrzoną w silnik prądu stałego o mocy 3,5 kW (220 V, 18,5 A). Wykorzystywano przy tym ślimak trójstrefowy średnicy 25 mm o strefach jednakowej długości, odpowiadającej ośmiu zwojom ślimaka. Skok zwoju ślimaka był równy jego średnicy, a wysokość kanału w strefach zasilania i dozowania wynosiła, odpowiednio, 5,25 mm i 1,75 mm. Dodatkowo ślimak wylączarki został wyposażony w specjalnie zaprojektowaną końcówkę (5) do mocowania wybijaka, który umożliwiał jego szybkie wyjęcie z cylindra (1) bezpośrednio po zatrzymaniu wylączarki. Pozwalało to na obserwację postaci tworzywa znajdującego się pomiędzy zwojami. Należy tutaj podkreślić, że zastosowana końcówka (5) nie miała wpływu na warunki wytłacza-



Rys. 1. Wylączarka jednoślímakowa użyta do pulweryzacji polimerów; 1 — cylinder, 2 — grzejnik, 3 — węzownica chłodząca, 4 — termopary, 5 — specjalna końcówka

Fig. 1. Single-screw extruder used for the pulverization of polymers: 1 — cylinder, 2 — heater, 3 — cooling coil, 4 — thermocouples, 5 — special tip

nia, gdyż stanowiła jedynie przedłużenie ślimaka już poza układem uplastyczniającym wylączarki, co umożliwiało swobodne osypywanie się rozdrobnionego tworzywa bezpośrednio po opuszczeniu cylindra. Wytłaczanie odbywało się bezpośrednio w otoczeniu, gdyż układ pozbawiony był głowicy. Wylączarka była wyposażona w dwa grzejniki pierścieniowe (2) sprzężone z termoparami mierzącymi temperaturę ściany cylindra (4), rozmieszczonymi odpowiednio w obrębie stref przemiany i dozowania ślimaka. Grzejnik znajdujący się na wysokości strefy dozowania zdemontowano i zastąpiono dwuczęściową miedzianą węzownicą chłodzącą (3), zapewniającą dobre przewodnictwo cieplne. Odpowiednie chłodzenie tej części cylindra było możliwe dzięki regulowanej intensywności przepływu wody przez wspomniany układ chłodzący. Ponadto na końcu wylączarki umiejscowiono termoparę mierzącą temperaturę opuszczającego ją tworzywa.

### Metody oceny produktów pulweryzacji

Ciężar nasypowy proszków mierzono wg normy PN-64/C-89054.

Rozkład wymiarów ziaren proszków polimerowych określano metodą analizy sitowej, stosując komplet sit z oczkami 75, 200, 500, 750, 1200 i 2000  $\mu\text{m}$ . Dobór sit był wynikiem wstępnej analizy wymiarów ziaren na podstawie obserwacji mikroskopowych. Próbkę sproszkowanego polimeru o znanej masie umieszczano w górnym sicie (o największym wymiarze oczek) i wytrząsano mechanicznie w ciągu 30 min, po czym ważono frakcje zbierające się na kolejnych sitach.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

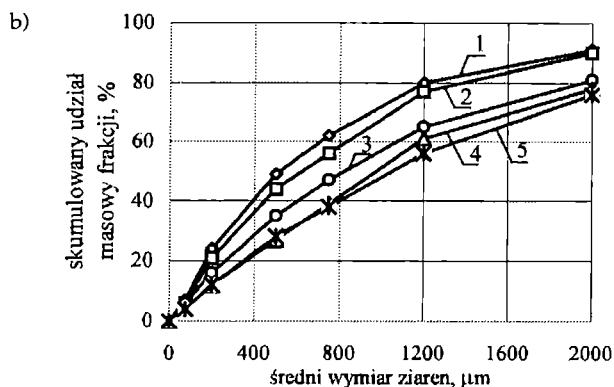
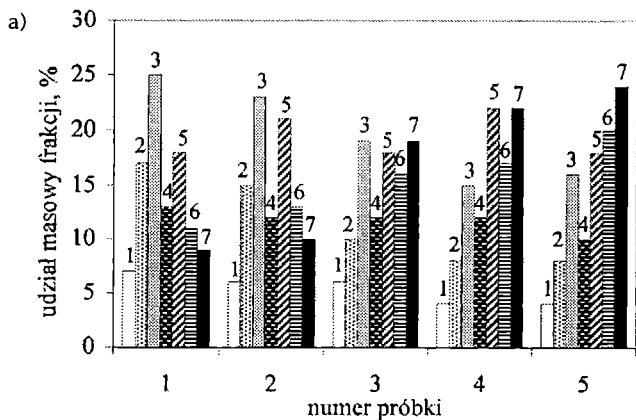
Zadowolające rezultaty proszkowania w wylączarce uzyskaliśmy tylko w procesie pulweryzacji PE-LD, nato-

miast w przypadku PE-HD i PP zamiast proszku otrzymywaliśmy śrubową wytłoczną odwzorowującą kształt kanału ślimaka. Dodatkowo, w całej masie takiej wytłoczyny można było zaobserwować liczne rozwarstwienia i włókniste struktury nieregularne. Wspomniane struktury otrzymywaliśmy w warunkach dużego poboru prądu (ok. 20 A) przez silnik elektryczny wytłaczarki, który przekraczał swój znamionowy obszar pracy.

Drugim problemem, jaki stwarzało przetwórstwo tych tworzyw, było korkowanie zestalonym tworzywem polimerowym końca wytłaczarki z jednoczesną cyrkulacją uplastycznionego tworzywa w strefie przemiany i części strefy dozowania. To niekorzystne zjawisko prowadziło do silnej degradacji termomechanicznej polimeru, na co wskazywało ciemnobrązowe zabarwienie wytłoczyny otrzymywanej po „odkorkowaniu” układu.

W przypadku PS jakiegokolwiek próby obniżenia temperatury przetwórstwa do wartości zbliżonej do temperatury mięknięcia polimeru kończyły się niemal natychmiastowym zatrzymaniem procesu z powodu nieodpuszczalnego wzrostu obciążeń mechanicznych wytłaczarki. Wydaje się więc, że do pulweryzacji PE-HD, PP oraz PS należy zastosować silnik o większej mocy.

Korzystne wyniki sproszkowania PE-LD metodą wytłaczania najprawdopodobniej wiążą się z jego specyficzną semikrystaliczną strukturą [19, 21]. Tym nie mniej, w zależności od warunków, w jakich przetwarzaliśmy ten polimer, uzyskaliśmy różny stopień jego sproszkowania, określony na podstawie analizy sitowej, której wyniki ilustrują rys. 2a i 2b.



T a b e l a 1. Charakterystyka sproszkowanych próbek PE-LD i warunków procesu pulweryzacji

T a b l e 1. Characteristic of PE-LD pulverized samples and the conditions of a pulverization process

Nr próbki (wg rys. 2)	Średnie wymiary ziaren		Temperatura °C		Szybkość obr. ślimaka s <sup>-1</sup>	Pobór prądu A	Wydajność masowa kg/h
	średnia (mediana) μm	średnia ważona geometryczna μm	strefa przemiany (T <sub>1</sub> )	strefa dozowania (T <sub>2</sub> )			
1	514	440	110	30	0,25	4—6	0,65
2	620	496	120	30	0,25	4—6	0,65
3	824	634	120	30	0,17	6—8	0,51
4	971	762	120	30	0,42	6—7	0,94
5	1045	786	120	80	0,25	4	0,70

Charakterystykę próbek z rys. 2 uporządkowanych według malejącego stopnia sproszkowania, wraz z warunkami procesu pulweryzacji, zawiera tabela 1. Badaliśmy wpływ zmiany temperatury i szybkości ścinania, czyli dwóch (obok ciśnienia) kluczowych parametrów procesu. Temperaturę regulowano za pomocą wspomnianego układu grzewczo-chłodzącego, a szybkość ścinania — prędkością obrotową ślimaka wytłaczarki. W celu regulacji ciśnienia panującego w układzie uplastyczniającym należałoby zastosować na końcu wytłaczarki głowicę, co niewątpliwie wiązałoby się z niepożądanym wzrostem oporów wytłaczania.

Stwierdziliśmy, że najważniejszym parametrem decydującym o wynikach sproszkowania tworzywa jest odpowiednio niska temperatura T<sub>2</sub> cylindra, umożliwiająca chłodzenie tworzywa uplastycznionego do temperatury niższej od jego temperatury mięknięcia (topnienia fazy krystalicznej). Zastosowanie intensywnego chłodzenia strefy dozowania umożliwiłoby otrzymywanie proszku PE-LD niezależnie od szybkości obrotów ślimaka wytłaczarki oraz od temperatury pierwszej, ogrzewanej strefy (T<sub>1</sub>). Możliwość stosowania tak szerokiego przedziału tych dwóch ostatnich parametrów wytłaczania nasuwa analogię do właściwości roztworów buforowych, powszechnie znanych i stosowanych w chemii.

Ponadto zaobserwowaliśmy, że istnieje określona szybkość obrotów i związana z nią szybkość ścinania,

Rys. 2. Wyniki analizy sitowej sproszkowanego PE-LD; a — rozkład średnich wymiarów ziaren (w μm): 1 — <75, 2 — od 75 do 200, 3 — od 200 do 500, 4 — od 500 do 750, 5 — od 750 do 1200, 6 — od 1200 do 2000, 7 — >2000; b) krzywe całkowite, numery próbek wg rys. 2a

Fig. 2. Results of pulverized PE-LD sieve analysis: a) average grain diameter distribution (μm): 1 — <75, 2 — 75 to 200, 3 — 200 to 500, 4 — 500 to 750, 5 — 750 to 1200, 6 — 1200 to 2000, 7 — >2000; b) integral curves, samples numbers as in Fig. 2a

warunkująca uzyskiwanie najwyższego stopnia rozdrobnienia tworzywa (rys. 2). Próbkę 2—4 otrzymywano w warunkach stałych nastawów temperatury cylindra, wynoszącej  $T_1 = 120\text{ }^\circ\text{C}$  i  $T_2 = 30\text{ }^\circ\text{C}$ , a zmienianym parametrem była szybkość obrotów ślimaka ( $n$ ). Próbkę 2 wytłaczano stosując szybkość obrotową ślimaka  $0,25\text{ s}^{-1}$ , próbkę 3 —  $0,17\text{ s}^{-1}$  i próbkę 4 —  $0,42\text{ s}^{-1}$ . Odpowiadające tym szybkościom wydajności wytłaczania wynosiły, odpowiednio:  $0,65\text{ kg/h}$ ,  $0,51\text{ kg/h}$  i  $0,94\text{ kg/h}$  (por. tabela 1).

Istnienie określonej szybkości obrotów ślimaka wytłaczarki powodującej najlepsze rozdrobnienie tworzywa (próbka 2) można tłumaczyć rozkładem prędkości w jego kanale, wynikającym z istnienia dwóch rodzajów przepływu — wleczonego i ciśnieniowego. W miarę zwiększania tarcia, które w tym przypadku stanowi opór wytłaczania w strefie dozowania, zwiększa się udział przepływu ciśnieniowego, działającego w przeciwnym kierunku do przepływu wleczonego. Taka sytuacja powoduje, że na pewnej wysokości kanału sumaryczna prędkość uplastycznionego tworzywa, wynikająca z superpozycji dwóch rodzajów przepływu, osiąga ekstremum (maksimum lub minimum) [30]. W tym miejscu lokalna szybkość ścinania jest równa zeru. Możliwe, że to zjawisko jest odpowiedzialne za rozkład wymiarów ziaren otrzymywanego proszku, z których te największe prawdopodobnie powstały w polu najmniejszych wartości szybkości ścinania (naprężeń ścinających). Przypuszczenie to po części potwierdzają wyniki doświadczeń, w wyniku których proszek otrzymywany z zastosowaniem szybkości obrotowej ślimaka równej  $0,25\text{ s}^{-1}$  i towarzyszącemu jej poborowi prądu przez silnik wytłaczarki wahającym się w przedziale 4—6 A był lepiej rozdrobniony od uzyskiwanego w warunkach szybszych i powolniejszych obrotów ślimaka, ale z większym poborem prądu (6—8 A, próbki 3 i 4). Zwiększone zapotrzebowanie na energię jednoznacznie wiąże się ze zwiększeniem oporów wytłaczania i wynikającym z tego większym tarciem powodowanym przepływem tworzywa.

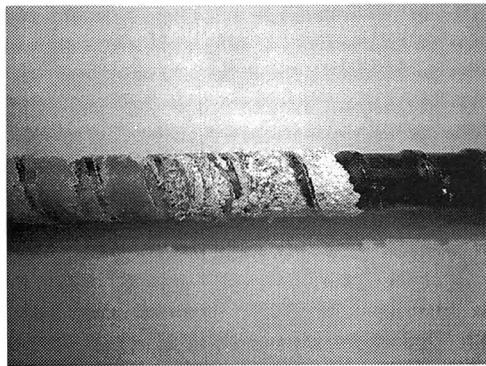
W przeciwieństwie do wyraźnie określonej szybkości obrotowej ślimaka i proporcjonalnej do niej prędkości wytłaczania, temperatura pierwszej, ogrzewanej strefy cylindra ( $T_1$ ), powinna być jak najniższa. Najniższą temperaturę przetwórstwa limituje temperatura konieczna do przeprowadzenia tworzywa w stan uplastyczniony, co, jak się wydaje, jest niezbędne dla uzyskania efektu pulweryzacji. Próba wytłaczania PE-LD na zimno nie dała pozytywnych wyników, gdyż wytłaczarkę opuszczały wyłącznie pojedyncze, sprasowane ziarna granulatu. Towarzyszący temu pobór prądu przez silnik wytłaczarki był większy od 20 A, co znacznie przekraczało jego znamionowy obszar pracy. Najniższa temperatura  $T_1$ , jaką udało się nam nastawić, wynosiła  $110\text{ }^\circ\text{C}$ ; próba dalszego jej obniżania powodowała niedopuszczalny wzrost oporów wytłaczania, a z kolei podwyższanie tej temperatury odzwierciedlało się pogorszeniem jakości otrzymywanego produktu. Proszek stawał się bardziej

gruboziarnisty, niezależnie od tego, że w intensywnie chłodzonej drugiej strefie cylindra wytłaczarki panowała stała temperatura wynosząca  $T_2 = 30\text{ }^\circ\text{C}$ . W skrajnym przypadku, gdy  $T_1 = 180\text{ }^\circ\text{C}$ , a  $T_2 = 30\text{ }^\circ\text{C}$ , otrzymywanemu proszkowi towarzyszyły lite fragmenty nierozdrobnionego tworzywa o wymiarach znacznie przekraczających 10 mm, odwzorowujące swoim kształtem śrubowy kształt kanału ślimaka.

Uprzywilejowanie niższej temperatury przetwórstwa w przypadku porównywania próbki 1 ( $T_1 = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ) i próbki 2 ( $T_1 = 120\text{ }^\circ\text{C}$ ) może być związane z promieniowym, oprócz wzdłużnego, gradientem temperatury. Na podstawie dotychczasowych obserwacji można wysunąć przypuszczenie, że rozdrobnienie tworzywa następuje w stosunkowo wąskim przedziale temperatury; sugeruje to niska temperatura przetwórstwa i jednoczesna konieczność przeprowadzenia tworzywa w stan uplastyczniony. W przypadku intensywnego ogrzewania tworzywa w pierwszej strefie cylindra, w początkowej części strefy chłodzenia najprawdopodobniej występuje bardzo duży gradient temperatury wzdłuż wysokości kanału ślimaka. Z jednej strony mamy wówczas schłodzoną, wewnętrzną powierzchnię ściany cylindra, a z drugiej — rozgrzaną w wyniku wcześniejszego kontaktu z uplastycznionym tworzywem i jednocześnie dobrze izolowaną powierzchnię ślimaka. Na skutek cyrkulacyjnego przepływu wzdłuż prostopadłej do osi kanału ślimaka, tworzywo ma przemiennie kontakt z tymi powierzchniami, co najprawdopodobniej powoduje jego wielokrotne uplastycznianie i zestalanie. Związane z drugim procesem skurcze cieplne w połączeniu z odpowiednio dużymi siłami ścinającymi mogą powodować dezintegrację ochłodzonych partii tworzywa. Jednocześnie obszary tworzywa o wyższej temperaturze nie muszą ulegać rozdrobnieniu w analogicznych warunkach, co może być związane z szybszą relaksacją naprężeń ścinających.

Autorzy publikacji [31, 32], zajmujący się doskonale układów jednoślindakowych mających umożliwić otrzymywanie jak najbardziej drobnego proszku, również badali efekt proszkowania w wytłaczarce jednoślindakowej. W jednej ze swoich hipotez stwierdzili, że rozdrobnienie tworzywa (tu kauczuku) następuje stopniowo, w trakcie jego transportowania przez strefę chłodzenia cylindra.

Przeprowadzone w ramach niniejszej pracy badania umożliwiły weryfikację powyższej hipotezy w przypadku wytłaczania PE-LD, który w odróżnieniu od amorficznego kauczuku jest materiałem o strukturze semikrystalicznej. Odpowiednia adaptacja końcówki ślimaka umożliwiała jego wyjęcie bezpośrednio po zatrzymaniu ustabilizowanego procesu wytłaczania. Ślimak był wybijany w kierunku chłodzonej części cylindra, co zamrażało kształt i postać znajdującego się w kanale tworzywa. Wyniki obserwacji jednoznacznie wskazują na zjawisko nagłego i następującego w całej masie rozpadu tego materiału.



Rys. 3. Ślimak wyjęty z wylączarki bezpośrednio po zatrzymaniu pulweryzacji (interpretacja w tekście)

Fig. 3. Screw taken out from the extruder just after pulverization interruption (interpretation in the text)

Rysunek 3 przedstawia ślimak wyjęty z wylączarki zaraz po zatrzymaniu procesu prowadzonego w warunkach, w których uzyskiwaliśmy najlepsze rozdrobnienie tworzywa (próbka 1,  $T_1 = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 30\text{ }^\circ\text{C}$  oraz  $n = 0,25\text{ s}^{-1}$ ). Dokładna obserwacja ślimaka wskazuje, że rozdrobnienie tworzywa następuje w obszarze jednego do dwóch zwojów, stanowiących początek jego strefy dozowania, co potwierdza przypuszczenie stosunkowo wąskiego zakresu temperatury, w którym następuje pulweryzacja. Ponadto dezintegracja tworzywa jest inicjowana po pasywnej stronie zwoju, co obserwuje się w postaci mleczno-białych struktur, mających tendencję do rozpadu. Wspomniane struktury stanowią granicę pomiędzy rozdrobnionym tworzywem znajdującym się po pasywnej stronie zwoju, a litym tworzywem znajdującym się z przeciwnej (aktywnej) strony poprzedniego zwoju w strefie dozowania. W obrębie jednego do dwóch zwojów wspomniana granica przesuwana się coraz bardziej w kierunku ich aktywnej strony i w końcu zanika. Obszary ślimaka niepokryte tworzywem widoczne na rys. 3 to strefa, w której znajdowało się tworzywo sproszkowane.

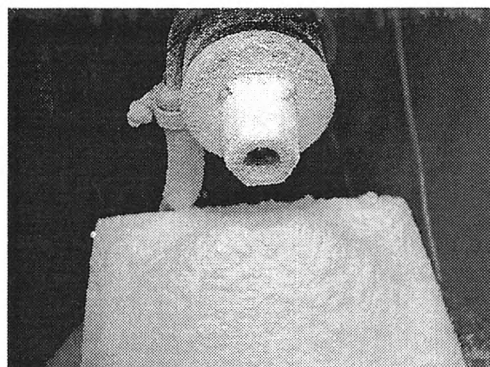
Mechanizm rozdrabniania nasuwa analogię do mechanizmu uplastyczniania z tą jednak różnicą, że jego zapoczątkowanie następuje po pasywnej (a nie aktywnej) stronie zwoju. Przebiegające w taki sposób zjawisko można prawdopodobnie tłumaczyć niewielkim spadkiem ciśnienia i obniżeniem temperatury występującym w tym rejonie. Lokalne spadki ciśnienia oraz powiązane z odpowiednim profilem temperatury skurcze cieplne mogą powodować gwałtowne uwolnienie nagromadzonej w tworzywie energii sprężystej. Uwolnienie to następuje pod wpływem działającej na materiał i limitowanej szybkością obrotów ślimaka siły ścinającej, co w konsekwencji prowadzi do otrzymania proszku. W skrajnym przypadku proces uplastyczniania i następujące po nim sproszkowanie tworzywa zachodziły w obszarze czterech kolejnych zwojów ślimaka.

Zmniejszenie intensywności chłodzenia cylindra i tym samym wzrost temperatury  $T_2$ , mierzony w obrębie strefy dozowania ślimaka, nie powoduje zmiany me-

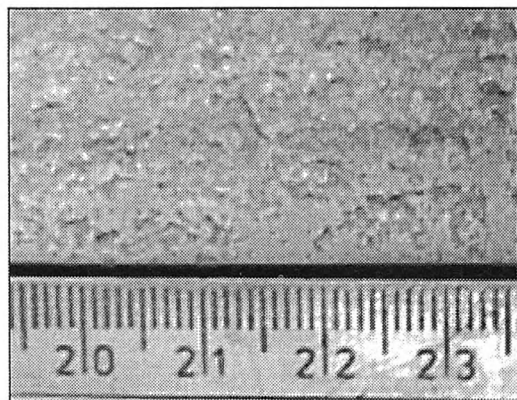
chanizmu rozdrabniania. W granicznym przypadku tworzywo było sproszkowane w obszarze dwóch ostatnich zwojów ślimaka podczas wylączania w warunkach szybkości obrotowej ślimaka  $0,25\text{ s}^{-1}$  oraz  $T_1 = 120\text{ }^\circ\text{C}$  i  $T_2 = 80\text{ }^\circ\text{C}$  (próbka 5). Dodatkowo zmierzaliśmy temperaturę proszku osypującego się z wylączarki; wynosiła ona  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . W tych warunkach uzyskiwaliśmy proszek z wydajnością  $0,70\text{ kg/h}$  z jednoczesnym poborem prądu przez silnik wylączarki równym  $4\text{ A}$ . Należy tutaj wspomnieć, że pobór prądu podczas wylączania wyłącznie tworzywa uplastycznionego oscyluje w granicach  $2\text{ A}$ . Niestety, otrzymywany w tych warunkach proszek jest gorszej jakości od uzyskiwanego w analogicznych warunkach z zastosowaniem intensywnego chłodzenia (próbka 2, por. tabela 1). Fakt ten potwierdza prawdziwość przedstawionej powyżej hipotezy z publikacji [31]. Należy jednak podkreślić, że sproszkowanie (pulweryzacja) tworzywa w wylączarce następuje nagle i w całej jego masie znajdującej się w obszarach intensywnego ścinania.

Dodatkowo, na drodze stopniowego podwyższania temperatury  $T_2$  podczas wylączania tworzywa w warunkach analogicznych do tych, w jakich otrzymywaliśmy próbkę 5 i pomiaru temperatury osypującego się proszku, ustaliliśmy maksymalną temperaturę sproszkowania PE-LD wynoszącą  $104\text{ }^\circ\text{C}$ . W tej temperaturze wylączarkę opuszczał jeszcze proszek polietylenowy równocześnie z częściowo uplastycznionymi elementami tworzywa litego. W temperaturze o  $1\text{ }^\circ\text{C}$  wyższej wylączarkę stanowiło wyłącznie częściowo uplastycznione tworzywo odwzorowujące swoim kształtem światło kanału ślimaka. Należy zauważyć, że maksymalna temperatura PE-LD, w której powstawał proszek, odpowiada dolnej granicy topnienia fazy krystalicznej tego polimeru, wynoszącej  $105\text{ }^\circ\text{C}$ ; sugeruje to, że rozdrobnienie tworzywa wiąże się ze wspomnianą już jego specyficzną strukturą semikrystaliczną.

Niezależnie od warunków wylączania, otrzymywany proszek ( $<2000\text{ }\mu\text{m}$ ) zawsze charakteryzował się małym ciężarem nasypowym, tylko nieznacznie przekraczającym  $20\text{ g}/100\text{ ml}$ . Przyczyną tego jest nieregularny



Rys. 4. Widok końcówki cylindra i wylączanego PE-LD  
Fig. 4. View of a cylinder head and PE-LD powder extruded



Rys. 5. Sproszkowany PE-LD otrzymany metodą pulweryzacji (podziałka w cm)

Fig. 5. Pulverized PE-LD

kształt otrzymywanych tą metodą ziaren. Potwierdzają to obserwacje wizualne (rys. 4 i 5), z których wynika, że proszek ma najczęściej postać nieregularnych płytek o nierównej powierzchni.

#### PODSUMOWANIE

Nasze badania dowodzą, że metoda wytłaczania w stanie stałym w wytłaczarce prawdopodobnie nie jest odpowiednia do pulweryzacji wszystkich rodzajów tworzyw. Jedyne tworzywo spośród czterech badanych, które uległo intensywnemu sproszkowaniu, stanowił PE-LD, co można przypisać jego semikrystalicznej strukturze. Rozdrobnienie tego polimeru w kanale ślimaka następuje nagle i w całej masie pod wpływem odpowiedniego połączenia oddziaływania trzech czynników, mianowicie temperatury, ścinania i ciśnienia; towarzyszy temu stosunkowo niewielkie zapotrzebowanie na energię. Dlatego też ta metoda rozdrabniania może stać się w przyszłości konkurencyjna w stosunku do metod obecnie stosowanych — znacznie droższych ze względu na konieczność stosowania innego niż woda czynnika chłodzącego (najczęściej ciekłego azotu). Zanim jednak do tego dojdzie, należy oczywiście przejść od skali laboratoryjnej do przemysłowej; będzie się to wiązać z rozwojem konstrukcji wytłaczarek oraz potrzebą dalszego, nie tylko jakościowego, wnikliwego poznania mechanizmu procesu. Złożoność zjawisk zachodzących podczas przetwarzania tworzyw tą metodą powoduje, że pełne zrozumienie mechanizmu pulweryzacji wymaga dalszych intensywnych badań zarówno teoretycznych, jak i doświadczalnych.

#### LITERATURA

1. Khait K., Carr S. H.: „Solid-State Shear Pulverization: A New Polymer Processing and Powder Technology”, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania 2001.

2. Rusiecki T., Steller R.: *Polimery* 2002, 47, 175.
3. Volfson S., Khait K., Dienst M.: *Mod. Plast.* 1994, 71, nr 2, 63.
4. Bridgman P. W.: *Physical Rev.* 1935, 48, 825.
5. Enikolopyan N. S.: *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 1707.
6. Enikolopyan N. S.: *Macromol. Chem.* 1984, Suppl. nr 8, 109.
7. Enikolopyan N. S.: International Recycling Congress, Genewa, Szwajcaria, styczeń 1993.
8. Enikolopyan N. S., Fridman M. L.: *J. Phys. Chem. (Russ)* 1986, 60, 379.
9. Enikolopyan N. S., Akopyan E. L., Nikolskii V. G.: *Macromol. Chem.* 1984, Suppl. nr 6, 316.
10. Schocke D., Arastoopour H., Bernstein B.: *Powder Technol.* 1999, 102, 207.
11. Volfson S. A., Nikolskii V. G.: *Polym. Sci. USSR — Series B* 1994 (wersja ang.), 36, 861.
12. Volfson S. A., Nikolskii V. G.: *Polym. Eng. Sci.* 1997, 37, 1294.
13. Shutov F., Ivanov O. K., Volfson S.: AICHe Annual Meeting 1992, T-56 (187E).
14. Shutov F., Ivanov O. K., Arastoopour H., Volfson S.: *Am. Chem. Soc. Prep. Polym. Mater. Sci. Eng.* 1992, 67, 112.
15. Arastoopour H., Ivanov O. K., Shutov F.: 2nd International Conference on Cellular Polymers, RAPRA, Edynburg, Paper 18 (1993).
16. Riahi A., Ivanov G. K., Shutov F.: AICHe Annual Meeting 1994, 199g.
17. Venkatasanthanam S., Ivanov O. K., Shutov F.: AICHe Annual Meeting 1994, 209b.
18. Riahi A., Arastoopour H., Ivanov O. K., Shutov F.: AICHe-First Int. Particle Technology Forum 1994, Cz. II, 172.
19. Enikolopyan N. S., Fridman M. L., Karmilov A.: „Elasto-Deformational Crinding of Mixtures of Thermoplastic Polymers”, Plenum Publishing Corp., Londyn 1988, 834—837.
20. Enikolopyan N. S., Fridman M. L.: „Mechanism of Elasto-Deformational Grinding of Polymeric Materials”, Plenum Publishing Corp., Londyn 1987, 817—820.
21. Enikolopyan N. S., Akopyan Ye. L., Kechekyan A. S., Nikolskii V. G.: *Polym. Sci. USSR* 1984 (wersja ang.), 26, 2640.
22. Khait K., Torkelson J. M.: *Int. Polym. Proc.* 2000, XV, 15, 343.
23. Furgiele N., Lebovitz A. H., Khait K., Torkelson J. M.: *Polym. Eng. Sci.* 2000, 40, 1447.
24. Lebovitz A. H., Khait K., Torkelson J. M.: *Polymer* 2003, 44, 199.
25. Ahn D., Khait K., Petrich M. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 55, 1431.
26. Nesarikar A. R., Carr S. H., Khait K., Mirabella F. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 63, 1179.
27. Furgiele N., Lebovitz A. H., Khait K., Torkelson J. M.: *Macromolecules* 2000, 33, 225.
28. Ganglani M., Torkelson J. M., Carr S. H., Khait K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 80, 671.
29. Lebovitz A. H., Khait K., Torkelson J. M.: *Macromolecules* 2002, 35, 8672.
30. Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1993.
31. Bilgili E., Arastoopour H., Bernstein B.: *Powder Technol.* 2001, 115, 265.
32. Bilgili E., Arastoopour H., Bernstein B.: *Powder Technol.* 2001, 115, 277.

Otrzymano 5 V 2003 r.