

JANINA PEŁKA, EWA KOWALSKA

Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Modyfikacja tworzyw termoplastycznych włóknami celulozowymi z makulatury

Cz. I. KOMPOZYCJE POLI(CHLORKU WINYLU) Z WŁÓKNAMI CELULOZOWYMI Z MAKULATURY

MODIFICATION OF THERMOPLASTIC POLYMERS WITH SCRAP PAPER CELLULOSE FIBRES. Part I. PVC COMPOSITIONS FILLED WITH SCRAP PAPER CELLULOSE FIBRES

Summary — The process of preparing of PVC compositions filled with scrap paper cellulose fibres has been characterized. Cellulose filler made of scraps of daily papers offers at the same time reutilization of the cellulose material as well as let obtain biodecomposable plastics compositions. The effect of composition formulation (filler content, type and amount of plasticizers, processing modifiers, coupling agent and others) on the mechanical properties, water absorption and structure homogeneity of the compositions has been investigated (tables 1 and 2, figures 3—7). It has been stated that in the range 25—50 weight parts of plasticizer per 100 weight parts of PVC there is possible to introduce maximum up to 60 weight parts of cellulose fibres per 100 weight parts of PVC. Aminosilane appeared to be the most advantageous coupling agent. Polymeric materials obtained characterize high rigidity and hardness, nice surface appearance and good mechanical properties for selected applications (flower pots, buckets, fence elements and other profiles).

Key words: poly(vinyl chloride), cellulose fillers, mechanical properties, processability.

Tworzywa syntetyczne, mimo niezaprzeczalnych zalet, mają też szereg wad; zalicza się do nich np. brak odtwarzalności surowców wyjściowych, niemal zerowa biodegradowalność, duże koszty produkcji, trudności związane z recykulacją. Z drugiej strony istnieje wiele biologicznie odnawialnych (na drodze biosyntezy) i biodegradowalnych polimerów naturalnych, takich jak celuloza, chityna, skrobia i lignina. Celuloza jest najważniejszym pod względem skali występowania odnawialnym polimerem naturalnym. Mimo szerokiego zastosowania celulozy w produkcji włókien naturalnych, papieru, materiałów konstrukcyjnych i różnego typu tworzyw termoplastycznych, jej zasoby nie są w pełni wykorzystywane. Mianowicie, w procesach przeróbki drewna i użytkowania celulozy powstają ogromne ilości odpadów — makulatury, pyłów, mączki drzewnej itp. — ciągle jeszcze odpowiednio niezagospodarowanych. Tematem niniejszego artykułu jest zastosowanie użytkowej celulozy z makulatury jako napełniacza kompozycji na podstawie pierwotnego poli(chlorku winylu) (PVC), jak również recyklatów PVC. Metodą tą otrzymano nowe kompozycje, tańsze od czystych tworzyw sztucznych, o zmienionych, lecz również udosko-

nalonych właściwościach do określonych celów. Wyroby uzyskiwane z takich kompozycji polimerowych są proekologiczne, gdyż otrzymuje się je z surowców wtórnych (makulatura oraz recyklaty PVC) i łatwiejsza staje się biodegradacja części naturalnej kompozycji w porównaniu z rozkładem tradycyjnych tworzyw termoplastycznych.

Celulozę, jako napełniacz kompozycji PVC, stosuje się w ilości 5—300 cz. mas., najczęściej do 60 cz. mas., na 100 cz. mas. PVC [1]. W celu uzyskania korzystnych właściwości tych kompozycji wymagane jest użycie środków zwiększających wzajemne oddziaływanie celuloza — matryca polimerowa. Najlepsze rezultaty osiągnięto stosując w tym celu silany, silany z nadtlenkami, izocyjaniiny, nienasycone kwasy i bezwodniki z nadtlenkami [2—8]. Wprowadzano również dodatki typu kopolimerów [9] (np. etylen/octan winylu lub etylen/octan winylu/chlorek winylu). W niektórych przypadkach nie stosowano żadnych środków sprzęgających [10].

Jako napełniaczy celulozowych do PVC używano surowców pochodzenia drzewnego, takich jak: mączka drzewna, pył ze szlifowania płyt wiórowych

lub sklejkę oraz włókna celulozowe z rozdrobnionej makulatury [2]. Napelniać celulozowy stosowany do modyfikacji PVC wymaga suszenia [11, 12].

W celu uzyskania dużego stopnia napelnienia PVC polimerami naturalnymi oraz równocześnie zadawalających właściwości użytkowych i przetwórczych otrzymywanych kompozycji trzeba w sposób właściwy dobrać pozostałe ich składniki (stabilizatory, smary, plastyfikatory, modyfikatory przetwórstwa i udarnośći itd.) oraz opracować optymalną technologię sporządzania kompozycji [13–15]. Kompozycje PVC z napelniającymi celulozowymi mogą być stosowane do otrzymywania rur [8], płyt [2, 14], taśm [15] i innych profili, np. okiennych [16].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Jako wyjściowe tworzywo stosowano suspensyjny PVC — "Polanwil S-61" plastyfikowany ftalanem

di(2-etyloheksylovym) — "Ergoplastem FDO". Całkowity skład omawianych kompozycji przedstawia tabela 1. Przeprowadzono także próby dodawania włókna celulozowego do odpadów uzyskiwanych w produkcji kabli w celu otrzymania tanich kompozycji przeznaczonych m.in. na wyroby jednorazowe. Do badań tych zastosowano mieszaninę odpadowych polwinitów izolacyjnych i oponowych w postaci różnobarwnej mieszaniny skrawków o wymiarach nieprzekraczających 5 mm (odpad z Fabryki Kabli w Ożarowie). W rozważaniach i obliczeniach prowadzonych w ramach niniejszego artykułu przyjęto następującą przeciętną recepturę kablowych kompozycji PVC (w cz. mas.): PVC S-67 — 100, kreda — 10–30, stabilizatory ołowiane — 4, ftalan dioktylovym — ok. 50, barwnik — 1,6.

Jako napelniać stosowano włókna celulozowe z makulatury z gazet, otrzymywane w procesie defibrylizacji makulatury [17]. Proces ten polega na poddaniu działaniu dużych sił ścinających w mieszalniku szybkoobrotowym (do 5 000 obr./min.) wstępnie rozdrobnionej (za pomocą niszczarki) makulatury gazetowej w obecności odpowiednio dobranej ilości czynnika zwilża-

T a b e l a 1. Skład (w cz. mas.) kompozycji PVC z włóknem celulozowym z makulatury¹⁾

T a b l e 1. Formulations of PVC compositions filled with scrap paper cellulose fibres

Symbol	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₅	G ₆	G _{6a}	G ₇	G ₈	G ₉	G ₁₀	G ₁₁	G ₁₂	G ₁₃	G ₁₄	G ₁₅	G ₁₆
PVC S-61	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Włókna celulozowe	50,0	48,75	47,5	45,0	45,0	44,875	44,875	44,875	44,875	48,75	48,75	48,75	48,75	48,75	48,75	48,75	48,75
Stabilizator ołowiany ²⁾	3,5	3,5	3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OTGO ³⁾	—	—	—	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
"Ergoplast FDO" ⁴⁾	25	25	25	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	30,0
Stearyna	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
"Ergoplast ES" ⁵⁾	—	—	—	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
"Ergowax GS" ⁶⁾	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0
Wosk A ⁷⁾	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	1,0	—	—	0,6	0,6
Aminosilan ⁸⁾	—	1,25	—	—	—	1,125	1,125	1,125	1,125	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Polikol 300 ⁹⁾	—	—	2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wosk WP-1 ¹⁰⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	—	—	—	1,0	—	—	—
Wosk WP-2 ¹⁰⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	1,2	1,2
Wosk E ¹¹⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	—	0,4	0,4	—	—
"Irgawax 280" ¹²⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	—	—	—	—	—	—
K 120 N ¹³⁾	—	—	—	—	4,0	—	—	4,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nadtlenek benzoilu	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	2,0

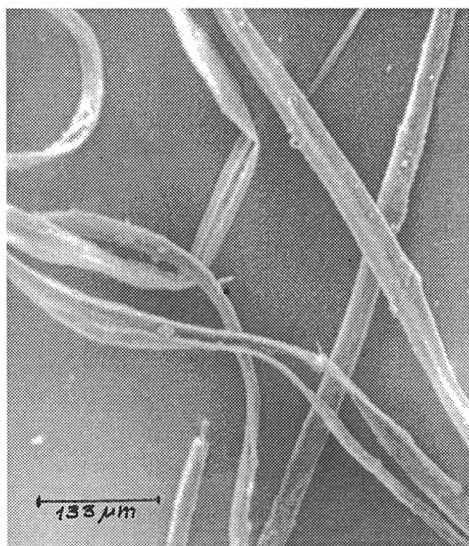
¹⁾ Kompozycja G_{2a} była sporządzana w mieszalniku dwusłimakowym DSK firmy "Branbender", a wszystkie pozostałe w wytłaczarce jednoślimakowej tej firmy. ²⁾ Stabilizator ołowiany — mieszanina trójsadowego siarczianu ołowiu i dwusadowego stearynianu ołowiu (firmy Akros).

³⁾ "Ergoterm OTGO" — stabilizator cynoorganiczny (Boryszew SA, Sochaczew). ⁴⁾ "Ergoplast FDO" — ftalan di(2-etyloheksylovym) (Boryszew SA).

⁵⁾ "Ergoplast ES" — epoksydowany olej sojowy (Boryszew SA). ⁶⁾ "Ergowax GS" — monostearynian gliceryny (Boryszew SA). ⁷⁾ Wosk A — wosk parafinowy (Rafineria Glimar SA). ⁸⁾ γ-Aminopropylotrimetoksylsilan "Silquest A-1110 Silane" (firmy Witco). ⁹⁾ "Polikol 300" — oligomer poli(tlenku etylenu) (ZPO Rokita, Brzeg Dolny). ¹⁰⁾ Wosk WP-1 i WP-2 — woski polietylenowe różniące się ciężarami cząsteczkowymi (ZCh Blachownia).

¹¹⁾ Wosk E — wosk typu Montana (firmy Hoechst). ¹²⁾ "Irgawax 280" — etylenodistearamid (firmy Ciba-Geigy). ¹³⁾ "Paraloid K 120 N" — modyfikator płynięcia (firmy Rohm and Haas).

jącego. Opisana metoda defibrylizacji makulatury umożliwia równoczesne pokrywanie włókien celulozowych środkami modyfikującymi ich powierzchnię, pod warunkiem, że środki te są ciekłe lub rozpuszczalne w czynniku zwilżającym. Wilgotne włókna celulozowe po procesie defibrylizacji suszy się na powietrzu lub w suszarce (najlepiej z obiegiem powietrza) w temperaturze nieprzekraczającej 80°C. Strukturę włókien celulozowych otrzymanych tą metodą przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Struktura włókna celulozowego z makulatury
Fig. 1. Structure of scrap paper cellulose fibres

W przypadku odpadów PVC z produkcji kabli, jako napelniaacz, oprócz włókien celulozowych z makulatury, stosowano również makulaturę w postaci pociętych pasków uzyskanych bezpośrednio z niszczarki papieru.

Do badanych kompozycji PVC wprowadzano także następujące środki zwiększające siłę wzajemnego oddziaływania pomiędzy hydrofilowym napelniaaczem naturalnym a hydrofobową matrycą polimerową (tzw. dodatki kompatybilizujące lub sprzęgające):

- epoksydowany olej sojowy — "Ergoplast ES";
- oligomery tlenku etylenu — "Polikol 300";
- γ -aminopropylotrimetoksylan "Silquest A-1110 Silane".

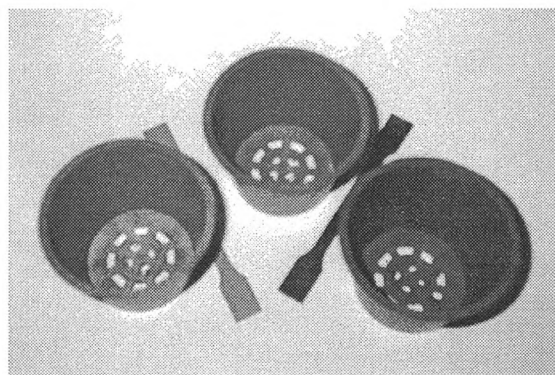
Sporządzanie kompozycji PVC z napelniaaczem celulozowym oraz ich przetwórstwo

Proces otrzymywania kompozycji PVC z włóknem celulozowym był prowadzony dwuetapowo. W mieszalniku fluidalnym (3800 obr/min, temperatura końca mieszania ok. 115°C) sporządzano mieszanki (typu "dry blend") polimeru ze stabilizatorami, smarami, plastyfikatorami itp. oraz włóknem celulozowym (dodatki sprzęgające PVC z napelniaaczami celulozowymi wprowadzano już uprzednio, w procesie defibrylizacji makulatury). Następnie, w temp. < 175°C, otrzymywano gra-

natul, stosując przy tym 3 typy wytłaczarek: jedno- i dwuślimakową firmy Brabender oraz przemysłową wytłaczarkę W 32 Tb produkcji Metalchemu. Należy tu zaznaczyć, że zasilanie wytłaczarki mieszanką "dry blend" przy użyciu grawitacyjnego podajnika tworzywa przebiega z trudnością, korzystne więc byłoby zastosowanie specjalnego dozownika z wymuszonym podawaniem tworzywa.

W przypadku wykorzystania odpadowego (w postaci skrawków) PVC z produkcji kabli do wprowadzania napelniaacza celulozowego użyto dwuwalcarki; temperatura walców wynosiła 170–175°C. Jak już wspomniano, aby dodatkowo zmniejszyć koszt kompozycji z odpadów kablowych PVC, do ich napelnienia zastosowano również makulaturę z gazet w postaci pasków z niszczarki papieru. Proces rozwłóknienia makulatury zachodził podczas jej wprowadzania do matrycy polimerowej pod wpływem dużych sił ścinających, jakie występują w procesie walcowania. Po procesie walcowania uzyskane "skóry" były mielone na granulaty.

Otrzymany granulaty był przetwarzany metodą wtryskiwania na kształtki do badań i doniczki ogrodnicze. Ze względu na wrażliwość napelniaacza celulozowego na podwyższoną temperaturę stosowano możliwie łagodne parametry przetwórstwa: temperatura $\leq 170^\circ\text{C}$, ciśnienie wtrysku i dołaczania $\leq 12\text{ MPa}$, prędkość wtrysku średnią lub dużą do 65 m/s i czas cyklu do 40 s. Proces wtryskiwania nieskomplikowanych kształtek do badań przebiegał prawidłowo, natomiast podczas otrzymywania doniczek zaobserwowano pewne trudności z uzyskaniem pełnych kształtek. Wynika to przede wszystkim z kształtu wtryskiwanego wyrobu, który jest wysoki i cienkościenny, oraz z dużego stopnia napelnienia tworzywa (do 30% mas.), a także z konstrukcji formy. Kompozycje PVC z włóknem celulozowym wymagają specjalnej konstrukcji kanałów doprowadzających, przewężeń i kanałów odpowietrzających. Jednakże, po odpowiednim doborze parametrów, z wszystkich sprawdzanych kompozycji uzyskaliśmy prawidłowe wyroby (rys. 2).



Rys. 2. Wyroby z kompozycji PVC napelnianej włóknem celulozowym z makulatury

Fig. 2. Article made of PVC—scrap paper cellulose fibre compositions

Przeprowadzono też próby wytłaczania na płaskie listewki granulatów wybranych kompozycji na podstawie PVC pierwotnego oraz odpadowego z produkcji kabli. Stosowano przy tym temperaturę 150/160/170°C. Procesy wytłaczania przebiegały stabilnie. Należy podkreślić, że stosując metodę wytłaczania można wykorzystywać bezpośrednio mieszankę "dry blend", z pominięciem etapu granulacji.

Metodyka badań kompozycji

Określane były następujące właściwości kompozycji PVC z napelniającymi celulozowymi:

Ocena przetwarzalności — w wyniku obserwacji zachowania się badanych kompozycji w poszczególnych operacjach ich otrzymywania (walcowanie lub wytłaczanie) i następnego dalszego przetwarzania na kształtki do badań lub na konkretne wyroby (prasowanie, wtryskiwanie lub powtórne wytłaczanie).

Właściwości mechaniczne, zgodnie z odpowiednimi normami:

- moduł przy zginaniu, E_g , wg PN-82/C-89051;
- naprężenie zginające, σ_{gf} , wg PN-79/C-89027;
- moduł przy rozciąganiu, E_r , wg PN-82/C-89051;
- granica plastyczności, σ_s , wg PN-82/C-89051;
- wydłużenie względne przy granicy plastyczności, ε_s , wg PN-81/C-89034;
- naprężenie przy zerwaniu, σ_r , wg PN-81/C-89034;

— wydłużenie względne przy zerwaniu, ε_r , wg PN-81/C-89034;

— uderność wg Izoda, a_k , wg PN-85/C-89050.

Struktura (przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego BS-53).

Twardość wg Shore'a, skala D zgodnie z PN-80/C-04238.

Chłonność wody (ze względu na specyfikę napelnia-cza) po 1, 7 i 14 dobach zgodnie z PN-81/C-89032.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W doborze optymalnych receptur kompozycji PVC z włóknem celulozowym z makulatury brano pod uwagę ich właściwości mechaniczne, wodochłonność, jednorodność oraz przewidywane późniejsze zastosowanie kompozycji. Tabela 2 oraz rys. 3 i 4 przedstawiają wpływ następujących czynników na właściwości kompozycji PVC z włóknem celulozowym:

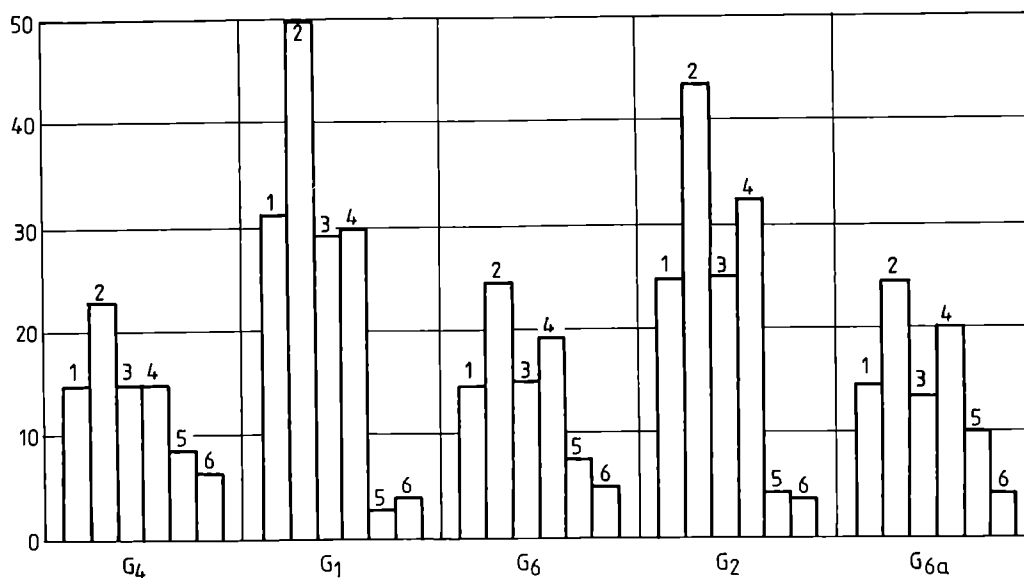
- ilości włókna celulozowego, jaką można wprowadzić do kompozycji;
- ilości plastyfikatora;
- dodatków sprzęgających;
- modyfikatora płynięcia PVC;
- rodzaju i ilości smaru;
- rodzaju wytłaczarki stosowanej podczas granulacji kompozycji.

T a b e l a 2. Właściwości kompozycji PVC z włóknem celulozowym z makulatury

T a b l e 2. Properties of PVC compositions filled with scrap paper cellulose fibres

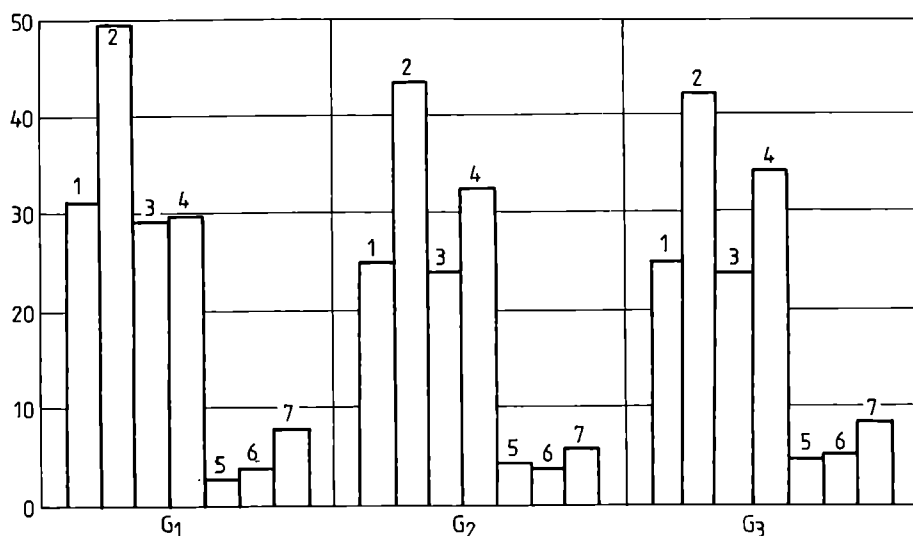
Właściwości		Jednostka	Nr kompozycji ^{*)}																
			G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₅	G ₆	G _{6a}	G ₇	G ₈	G ₉	G ₁₀	G ₁₁	G ₁₂	G ₁₃	G ₁₄	G ₁₅	G ₁₆
Twardość, D		°Sh	64	62	62	60	62	60	61	62	63	—	—	—	—	—	—	61	53
Wodochłonność	24 h	%	2,38	1,54	2,58	3,03	2,62	2,54	1,98	2,49	2,09	2,8	2,9	3,3	3,4				
	24 h	mg/cm ²	2,17	1,41	2,38	2,42	2,25	2,11	1,60	2,04	1,86	1,9	2,0	2,3	2,5				
	7 dób	%	6,09	4,37	6,96	6,64	6,34	5,92	5,16	5,99	4,86	6,4	7,0	7,3	7,9				
	7 dób	mg/cm ²	5,55	4,04	6,41	5,30	5,44	4,93	4,18	4,96	4,33	4,6	4,9	5,4	5,9				
	14 dób	%	7,84	6,1	8,94	8,04	8,03	7,31	6,81	7,50	6,30	7,2	7,8	7,9	8,4				
	14 dób	mg/cm ²	7,15	5,64	8,29	6,41	6,90	6,08	5,61	6,21	5,61	5,2	5,5	5,8	6,3				
E _s		MPa	3120	2470	2470	1460	1720	1450	1450	1750	1560							1705	760
σ _{gf}		MPa	49,5	43,4	42,1	22,8	28,1	24,5	24,5	27,7	23,8							27,0	14,5
E _r		MPa	2920	2410	2370	1500	1740	1470	1340	1760	1530							1876	1027
σ _s		MPa	29,9	—	—	17,2	19,0	20,3	21,4	20,7	25,1							21,8	17,0
ε _s		%	2,64	—	—	5,2	3,5	5,7	8,2	4,2	10,6							5,4	8,3
σ _r		MPa	29,7	32,4	34,1	14,7	16,3	19,1	20,1	18,5	23,8							21,3	16,3
ε _r		%	2,76	4,27	4,48	8,5	6,8	7,5	9,8	7,3	12,1							6,1	10,0
a _k		kJ/m ²	3,92	3,72	4,07	6,43	4,5	4,84	4,17	4,96	4,66							7,4	9,7

^{*)} Nr kompozycji wg tabeli 1.



Rys. 3. Wpływ zawartości zdefibrylizowanego włókna z makulatury oraz rodzaju wytłaczarki stosowanej do otrzymywania granulatu na właściwości kompozycji PVC (symbole i skład kompozycji wg tabeli 1): 1 — $E_s \cdot 10^{-2}$, MPa; 2 — σ_{gf} , MPa; 3 — $E_r \cdot 10^{-2}$, MPa; 4 — σ_r , MPa; 5 — ϵ_r , %; 6 — α_k , kJ/m²

Fig. 3. The effect of the amount of defibrillated scrap paper fibres and extruder type used to make granulates on the PVC compositions properties (symbols and formulations as in table 1)



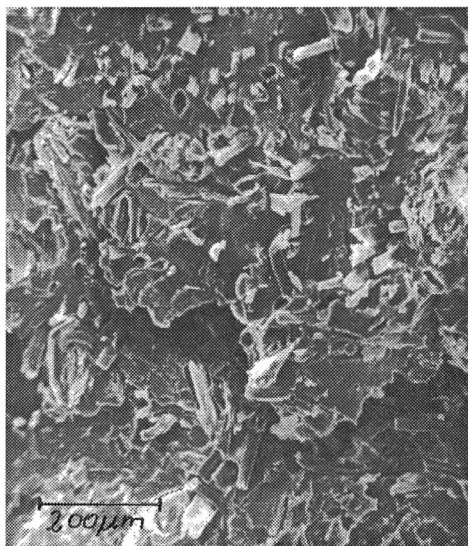
Rys. 4. Wpływ rodzaju dodatku sprzęgającego na właściwości kompozycji PVC ze zdefibrylizowanym włóknem celulozowym z makulatury (symbole i skład kompozycji wg tabeli 1); słupki 1—6 jak na rys. 3, 7 — chłonność wody w %

Fig. 4. The effect of coupling agent type on the properties of PVC compositions containing defibrillated scrap paper cellulose fibres; (symbols and formulations as in table 1); posts 1—6 as on Fig. 3, 7 — water absorption, %

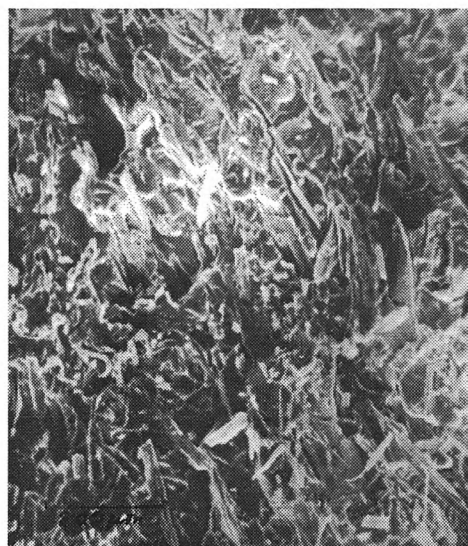
Stwierdzono, że w badanym zakresie zawartości plastifikatora do kompozycji PVC można wprowadzić do 50 cz. mas. zdefibrylizowanego włókna celulozowego z makulatury na 100 cz. mas. PVC, co odpowiada 30-proc. zawartości tego napelnacza w kompozycji. Wzrost zawartości napelnacza celulozowego w kompozycjach (por. G₁ i G₄ oraz G₂ i G₆) (podobnie zresztą jak wzrost zawartości napelnacza mineralnego) powoduje zwiększenie twardości, modułów przy rozciąganiu i zginaniu, naprężenia zginającego i naprężenia przy zerwaniu oraz zmniejszenie wydłużenia względnego przy zerwaniu i uderzeniowości (tabela 2, rys. 3).

Zastosowane dodatki sprzęgające — "Silan A-1110" i "Polikol 300" — korzystnie wpływają na właściwości mechaniczne kompozycji G₂ i G₃ (tabela 2, rys. 4); ponadto dodatek aminosilanu zmniejsza, a "Polikolu 300" wyraźnie zwiększa wodochłonność kompozycji. Zastosowanie aminosilanu A-1110 zdecydowanie zwiększa jednorodność kompozycji, co potwierdziły badania ich struktury (rys. 5 i 6).

Porównując właściwości kompozycji zawierających różne ilości plastifikatorów (sumarycznie "Ergoplastu FDO" i "Ergoplastu ES") — 25,0 cz. mas. (G₁₅) i 32,5 cz. mas. (G₁₆) — można stwierdzić, że podobnie jak w



Rys. 5. Kompozycja G4 (45 cz. mas. włókna celulozowego z makulatury bez aminosilanu, wylączarka jednoślismakowa)
Fig. 5. Composition G4 (with 45 weight parts of scrap paper cellulose fibres, no aminosilane; single-screw extruder)



Rys. 6. Kompozycja G6 (45 cz. mas. włókna celulozowego z makulatury z aminosilanem, wylączarka jednoślismakowa)
Fig. 6. Composition G6 (with 45 weight parts of scrap paper cellulose fibres, and aminosilane; single-screw extruder)

przypadku konwencjonalnych kompozycji PVC (bez wypełniaczy celulozowych) kompozycja o mniejszej zawartości plastyfikatora (G_{15}) jest bardziej sztywna, tzn. ma większą twardość, większe moduły przy zginaniu i rozciąganiu oraz naprężenie zginające i naprężenie przy zerwaniu, natomiast mniejsze wydłużenie przy zerwaniu i mniejszą udarność (tabela 2). Ilość plastyfikatora w kompozycji zależy od jej późniejszego zastosowania. W pracy przedstawionej w niniejszym artykule do wytłaczania listewek zastosowano kompozycję twardszą (G_{15}), a do przetwarzania metodą wtryskiwania na jednorazowe doniczki ogrodnicze — kompozycję o większej zawartości plastyfikatora (G_{16}).

Próby zastosowania dodatku modyfikującego płynięcie tworzywa — "Paraloidu K 120 N" (kompozycje G_5 , G_7) — wykazały, że modyfikator ten nie wywiera zasadniczego wpływu na właściwości mechaniczne i przetwarzalność kompozycji, natomiast zwiększa ich cenę.

W celu poprawy właściwości przetwórczych oraz wyglądu kształtek i profili dodawano do kompozycji różne smary zarówno o działaniu wewnętrznym, jak i zewnętrznym (ocena wpływu na podstawie wyglądu zewnętrznego wytłaczanej kształtki i przetwarzalności kompozycji). Stwierdzono, że wygląd powierzchni kompozycji poprawia jedynie dodatek wosków polietylenowych WP-1 lub WP-2 (kompozycje G_9 , G_{13} i G_{14}).

Na podstawie wyników badań wodochłonności kompozycji zawierających różne typy smarów stwierdzono, że dodatek wosku polietylenowego lub smaru — "Irgawaxu 280" czyli etylenodistearamidu (kompozycja G_{10}) — wpływa korzystnie na zmniejszenie wodochłonności wody, natomiast duży dodatek smarów typu wosku parafinowego (wosk A, kompozycja G_{12}) powoduje jej zwiększenie.

Bardziej intensywne mieszanie — występujące podczas wytłaczania w wylączarce dwuślismakowej w porównaniu z wytłaczaniem w wylączarce jednoślismakowej — nie wywiera zasadniczego wpływu na właściwości mechaniczne kompozycji (kompozycje G_6 i G_{6a}), uzyskuje się jednak bardziej jednorodną strukturę (rys. 6 i 7).

Gdy do sporządzania kompozycji wykorzystuje się odpadowy PVC z produkcji kabli, maksymalna możliwa do wprowadzenia ilość napełniacza celulozowego wynosi 25% mas. i to zarówno w przypadku włókna celulozowego, jak i pasków makulatury z niszczarki; zgodnie z przedstawioną uprzednio recepturą odpadowego PVC odpowiada to w przybliżeniu 58 cz. mas. włókna celulozowego na 100 cz. mas. PVC.



Rys. 7. Kompozycja G6a (45 cz. mas. włókna celulozowego z makulatury z aminosilanem, wylączarka dwuślismakowa)
Fig. 7. Composition G6a (with 45 weight parts of scrap paper cellulose fibres, and aminosilane; double-screw extruder)

Oceniając te kompozycje, można je porównywać jedynie między sobą, a nie z kompozycjami G_1 — G_{16} , ze względu na całkowicie inne zawartości plastyfikatora (FDO) i napelniaczy (włókno celulozowe i kreda). Zastosowanie w kompozycji na podstawie odpadów kablowych PVC pasków makulatury z niszczarki jako napelniacza powoduje jej usztywnienie w porównaniu z odpowiednią kompozycją zawierającą jako napelniacz włókna celulozowe. Świadczy to o mniejszym rozwłóknieniu makulatury w procesie walcowania niż wcześniej zdefibrylizowanego włókna z makulatury i następnie dalej jeszcze rozdrabnianego na drodze walcowania. Należy przy tym zaznaczyć, że sztywność ta nie utrudnia dalszych procesów przetwórczych, lecz wręcz przeciwnie — może być korzystna w przypadku niektórych uzyskiwanych z kompozycji wyrobów (np. doniczek).

WNIOSKI

Na podstawie przedstawionych wyników badań właściwości mechanicznych oraz oceny procesów sporządzania kompozycji i ich dalszego przetwórstwa można stwierdzić, że:

— Kompozycje z pierwotnego PVC zawierające jako napelniacz zdefibrylizowane włókno celulozowe z makulatury wykonuje się w konwencjonalny sposób, tzn. dwuetapowo na drodze sporządzania mieszanek typu "dry blend", a następnie wytłaczania ich i przerobu na granulaty do dalszego przetwórstwa. Do wytłaczania tych mieszanek korzystne byłoby zastosowanie specjalnego dozownika z wymuszonym podawaniem. Kompozycje z recyklatu PVC oraz kompozycje z wypełniaczem celulozowym w postaci pasków makulatury z niszczarki papieru wykonuje się przy użyciu dwuwalcarki. Zdjęte z niej skóry mieły się w młynie nożowym na granulaty.

— Właściwości mechaniczne i przetwórcze kompozycji PVC z napelniaczem celulozowym mogą być w pewnym zakresie regulowane poprzez odpowiedni dobór ich składu. Zwiększenie ilości napelniacza celulozowego w kompozycjach powoduje znaczny wzrost modułów przy rozciąganiu i zginaniu, wzrost naprężenia zginającego, naprężenia przy zerwaniu i twardości oraz zmniejszenie wydłużenia względnego przy zerwaniu. Analogiczny kierunek zmian właściwości kompozycji obserwuje się w przypadku zmniejszania zawartości plastyfikatora. W badanym zakresie ilości plastyfikatorów (od 25 do 50 cz. mas. na 100 cz. mas. PVC) wprowadzono maksymalnie odpowiednio od 50 do 58 cz. mas. napelniacza celulozowego na 100 cz. mas. PVC. Zastosowanie w kompozycjach z PVC dodatków sprzęgających wpływa korzystnie na właściwości mechaniczne tych kompozycji. Najlepszym środkiem sprzęgającym jest aminosilan, ponieważ dodatkowo zmniejsza chłonność wody i poprawia jednorodność kompozycji.

— Półtechniczne próby wytłaczania cienkich listewek i wtryskiwania doniczek ogrodniczych z kompozycji pierwotnego PVC zawierających włókna celulozowe z makulatury oraz z kompozycji odpadowego PVC z przemysłu kablowego zawierających paski makulatury z niszczarki papieru pozwalają na stwierdzenie, że omawiane kompozycje nie stwarzają istotnych problemów w procesach przetwórstwa metodami wytłaczania oraz wtryskiwania i mogą być zastosowane na konkretnych wyrobach.

— Z wstępnej analizy ekonomicznej wynika, że najtańsze są kompozycje recyklatu PVC z napelniaczem celulozowym w postaci pociętych pasków makulatury lub włókna celulozowego z makulatury. Cena takich kompozycji jest co najmniej czterokrotnie niższa od ceny kompozycji z pierwotnego PVC. W przypadku stosowania kompozycji z pierwotnego PVC zawierających włókna celulozowe z makulatury cena granulatu jest porównywalna z ceną kompozycji PVC z taką samą zawartością najtańszej kredy. Aminosilan jako dodatek sprzęgający należy stosować jedynie w kompozycjach do specjalnych celów, uwzględniając przy tym jego dodatni wpływ na właściwości mechaniczne w stosunku do wzrostu ceny, jaką ten związek powoduje (5—10%).

LITERATURA

1. *Pat. jap.* 56 120 747 (1981).
2. Youngquist J. A., Myers G. E., Muekl J. H., Krzysik A. M., Clemons G. M.: "Composites recycled wood and plastics", VSDA Products Laboratory, USA, 1990—1993.
3. Błędzki A. K., Gassan J.: Materiały konferencyjne "Polimery i kompozyty konstrukcyjne", Ustroń, 6—9 października 1998 r., t. 1., str. 1—16.
4. *Pat. W. Brytanii* 2 192 397 (1988).
5. Matuana L. M., Woodhacus R. I., Balatincez J. J., Park C. B.: *Polym. Compos.* 1998, 19, nr 4, 446.
6. *Pat. W. Brytanii* 2 192 398 (1988).
7. Kokta B. V., Maldas D., Daneault C., Belanol P.: *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1990, 29, nr 1—2, 87.
8. Lloyd A. G.: *Polym. Compos.* 1983, 4, nr 4, 249.
9. *Pat. jap.* 56 120 747 (1981).
10. *Pat. USA* 4 851 458 (1989).
11. Matuana-Malanda L., Park C. B., Balatincez J. J.: *J. Cell. Plast.* 1996, 32, nr 5, 449.
12. Woodhams R. T., Thomas C., Rodgers D. K.: *Polym. Eng. Sci.* 1984, 24, nr 15, 1166.
13. Kokta B. V., Maldas D., Daneault C., Beland C.: *J. Vinyl Technol.* 1990, 12, nr 3, 146.
14. Kokta B. V., Maldas D., Deneault C., Beland C.: *Polym. Compos.* 1990, 11, nr 2, 84.
15. *Pat. USA* 4 851 458 (1989).
16. *Pat. europ.* 807 510 (1987).
17. Polskie zgłosz. pat. P-338 279 (2000).

Otrzymano 14 I 2000 r.

ARTYKUŁ PROMOCYJNY (COMMERCIAL PAPER)

Polietylen małej gęstości w PKN ORLEN SA



Produkcja krajowych poliolefin wytwarzanych z surowców petrochemicznych niemal w całości jest skupiona w Polskim Koncernie Naftowym ORLEN SA.

Obecne zdolności produkcyjne Koncernu w zakresie poliolefin odpowiadają możliwościom wytwarzania ok. 145 tys. ton polietylenu małej gęstości (PE-LD) i ok. 115 tys. ton polipropylenu rocznie.

W niniejszym artykule przedstawiono charakterystykę stosowanych w Koncernie technologii wytwarzania polietylenu małej gęstości, sposoby oznaczenia produkowanych odmian PE-LD i kierunki ich zastosowań.

CHARAKTERYSTYKA STOSOWANYCH W PKN ORLEN SA TECHNOLOGII WYTWARZANIA POLIETYLENU

Proces autoklawowy ICI

Produkcję PE-LD podjęto w Płocku w roku 1970 stosując licencyjny proces ICI. Zgodnie z tą technologią, polietylen wytwarza się w procesie rodnikowej polimerizacji etylenu, prowadzonej w reaktorach autoklawowych. Wymagane warunki polimerizacji zależą od typu produkowanego polietylenu, przy czym ciśnienie procesowe odpowiada zakresowi 130–180 MPa, a temperatura polimerizacji wynosi 200–280°C. Inicjatorami polimerizacji są nadtlenki organiczne. Uzyskiwany stopień konwersji etylenu wynosi ok. 17%; nieprzereagowany monomer oddziela się w separatorze i po sprężeniu ponownie kieruje do reaktora. Wytworzony polimer, stanowiący ciekłą masę o dużej lepkości, granuluje się za pomocą wytłaczarki jednoślismakowej, a następnie uśredniony na drodze wymieszania granulatu jest podawany badaniom odbiorowym i ekspediovany w 25-kilogramowych workach polietylenowych, z formowaniem produktu w jednostki ładunkowe, na paletach. Granulat PE-LD może być również dostarczany luzem w autocysternach i w cysternach kolejowych.

Proces rurowy ATO CHIMIE

Uruchomiona w roku 1980 licencyjna instalacja do produkcji PE-LD, w której stosowany jest proces rurowy firmy ATO CHIMIE, pozwala na wytwarzanie produktu o właściwościach znacznie korzystniejszych od właściwości produktu z autoklawowego procesu ICI. Ciśnienie procesowe jest tu wyższe i w zależności od typu produkowanego polietylenu odpowiada wartościom 220–250 MPa, natomiast profil temperaturowy reaktora rurowego mieści się w przedziale 90–300°C.

Inicjatorem polimerizacji jest tlen dozowany w niewielkich ilościach do reaktora rurowego; stopień polimerizacji produktu reguluje się dodatkiem frakcji propano-wo-butanowej do etylenu.

Dzięki możliwościom uzyskiwania w instalacji wg procesu rurowego wyższych ciśnień niż w procesie autoklawowym, otrzymywany produkt charakteryzuje się bardziej uporządkowaną budową łańcuchów (większą gęstością), co zapewnia korzystniejsze właściwości mechaniczne tworzywa. Zastosowanie do granulacji wytłaczarki dwuślismakowej oraz pomocniczej wytłaczarki do podawania dodatków (dozowanych precyzyjnymi podajnikami wagowymi) zapewnia bardzo wysoki stopień homogenizacji tworzywa i możliwość modyfikacji jego właściwości dzięki wprowadzaniu przeciwutleniaczy, absorberów UV, środków poślizgowych, antyblokujących oraz innych dodatków modyfikujących.

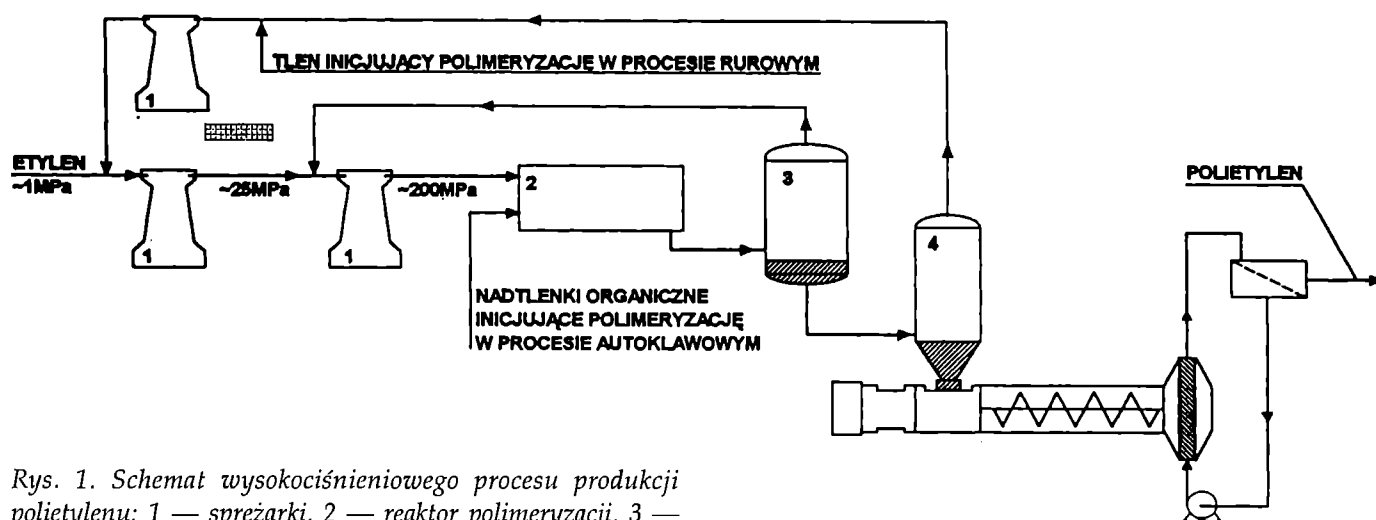
Rysunek 1 ilustruje schematycznie obydwie przedstawione powyżej procesy produkcji PE-LD w PKN ORLEN SA.

SPOSÓB OZNACZENIA I CHARAKTERYSTYKA WYTWARZANYCH ASORTYMENTÓW POLIETYLENU

Ze względu na asortymentowe zróżnicowanie wytwarzanych w PKN ORLEN SA polietylenów małej gęstości, do oznaczenia poszczególnych typów polietylenu stosuje się system kodowania pozwalający na określenie zarówno zaleconego kierunku stosowania, jak i podstawowych właściwości polimeru.

Wszystkie wytwarzane przez PKN ORLEN SA odmiany PE-LD mają nazwę handlową **Malen E** podawaną przed literowo-cyfrowym oznaczeniem danego typu. Pierwsza litera w stosowanym oznaczeniu określa kierunek stosowania, przy czym litera "F" odpowiada odmianom do zastosowań foliowych, "M" — przeznaczaniu do przetwórstwa wtryskowego, "K" — odmianom kablowym, "G" — odmianom polietylenu ogólnego przeznaczenia.

Trzy następne litery w bloku symboli literowych określają postać polimeru i rodzaj stosowanych dodatków. Litera "G" jest w tym przypadku informacją o produkcji polietylenu w postaci granulatu, litera "A" informuje o wprowadzeniu przeciwutleniacza, "B" — o obecności środka przeciwblokującego, "S" — o dodaniu środka poślizgowego, litera "N" stanowi informację o wytwarzaniu polietylenu niezawierającego żadnych dodatków (polietylen naturalny, niebarwiony).



Rys. 1. Schemat wysokociśnieniowego procesu produkcji polietylenu: 1 — sprężarki, 2 — reaktor polimeryzacji, 3 — oddzielacz, 4 — wylączarka z granulatorem

Fig. 1. Scheme of high pressure process of polyethylene production: 1 — compressors, 2 — polymerization reactor, 3 — separator, 4 — extruder with granulator

Dwie kolejne cyfry występujące po bloku oznaczeń literowych określają zakres gęstości polietylenu, mianowicie:

18: 0,917—0,921 g/cm³

23: 0,922—0,925 g/cm³

27: 0,926—0,930 g/cm³

33: 0,931—0,936 g/cm³

Litera "D" po oznaczeniu zakresu gęstości informuje, że pomiar masowego wskaźnika szybkości płynięcia wytwarzanych odmian polietylenu odbywa się w standardowych warunkach: temp. 190°C, obciążenie 21,19 N.

Trzy cyfry po literowym oznaczeniu warunków wykonywania tego pomiaru określają zakres masowego wskaźnika szybkości płynięcia w sposób następujący:

003: 0,21—0,40 g/10 min

006: 0,41—0,80 g/10 min

012: 0,81—1,50 g/10 min

022: 1,51—3,00 g/10 min

Tak więc, na przykład, oznaczenie **Malen E FABS, 23—D022** dotyczy polietylenu małej gęstości do wytwarzania folii, zawierającego przeciwutleniacz, środek przeciwblokingowy i środek poślizgowy, o gęstości w zakresie 0,922—0,925 g/cm³ i o masowym wskaźniku szybkości płynięcia oznaczanym w warunkach standardowych, mieszczącym się w przedziale 1,51—3,00 g/10 min.

ZAKRES STOSOWANIA WYTWARZANYCH ODMIAN PE-LD

Główne kierunki stosowania polietylenu małej gęstości wiążą się z jego przeznaczeniem do produkcji folii i wyrobów wylączanych, takich jak rury, płyty, kable, profile, a także do wytwarzania pojemników metodą wylączania z rozdmuchiwaniem. PE-LD stosuje się również do przetwórstwa wtryskowego.

Polietyleny z procesu autoklawowego określane jako odmiany ogólnego zastosowania doskonale nadają się do przetwórstwa na folie techniczne, do produkcji worków transportowych, folii termokurczliwych i wytwarzania pojemników. Do przetwórstwa wtryskowego przeznaczone są odmiany o poszerzonym zakresie masowego wskaźnika szybkości płynięcia.

Znacznie większe możliwości asortymentowe stwarza instalacja do produkcji PE-LD w procesie rurowym. Poza wielkotonażową produkcją standardowych odmian foliowych do celów opakowaniowych, odmian ogólnego zastosowania i przetwórstwa wtryskowego wdrożono do produkcji odmiany polietylenu o charakterystyce dostosowanej do wymagań określonych odbiorców rynkowych. Tak więc PKN ORLEN SA wytwarza specjalne odmiany polietylenów na folie do laminowania o zwiększonej adhezyjności i zróżnicowanym stopniu poślizgu, odmiany polietylenów z zestawem dodatków wymaganych w produkcji folii do pakowania mleka, polietyleny o zwiększonej trwałości i odporności na promieniowanie UV przeznaczone na folie ogrodnicze.

Na podstawie własnych rozwiązań PKN ORLEN SA wytwarza też specjalne odmiany polietylenów kablowych o charakterystyce dostosowanej do specyfiki tej grupy odbiorców. Dla potrzeb rynku farmaceutycznego została wprowadzona do produkcji odmiana polietylenu medycznego, charakteryzująca się zwiększoną sztywnością i odpornością cieplną, co umożliwia termiczną sterylizację napełnionych opakowań.

PKN ORLEN SA jest otwarty na wszelką współpracę w zakresie wdrażania do produkcji nowych odmian polietylenów o właściwościach odpowiadających zapotrzebowaniu rynkowemu.

Lech Stolarski, Maria Kurkowska,
Lech Karpiński
Polski Koncern Naftowy ORLEN SA