

ELŻBIETA MŁODZIANOWSKA^{*)}, RYSZARD STELLER

Politechnika Wrocławska

Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Pulweryzacja wybranych mieszanin tworzyw termoplastycznych

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań procesu pulweryzacji mieszanin polimerów termoplastycznych: # PE-LD/PE-HD, PE-LLD/PE-HD, PE-LD/PP, PE-LLD/PP i PE-LD/PS, przy użyciu zmodyfikowanej wylączarki jednoślimakowej ze ślimakiem trójstrefowym. W strefie stapiania cylinder wyposażono w grzejnik otokowy sprzężony z termoparą mierzącą temperaturę ściany cylindra, natomiast na wysokości strefy dozowania umieszczono dwuczęściową miedzianą węzownicę chłodzącą. W wyniku pulweryzacji otrzymano proszki polimerowe o wymiarach ziarna mieszczących się w przedziale 0,1–2 mm. Oceniano właściwości mechaniczne, reologiczne i cieplne zarówno uzyskanych proszków polimerowych, jak i układów przed pulweryzacją. Wykonano także ich zdjęcia mikroskopowe.

Słowa kluczowe: pulweryzacja w przepływie ścinającym w wylączarce, wylączarka jednoślimakowa, mieszaniny polimerów termoplastycznych.

PULVERIZATION OF SELECTED THERMOPLASTIC POLYMER BLENDS

Summary — Investigation results on pulverization process of thermoplastic polymer blends PE-LD/PE-HD, PE-LLD/PE-HD, PE-LD/PP, PE-LLD/PP and PE-LD/PS are presented. Studies were carried out by means of modified single-screw extruder with a three-zone-screw and mixing element. The barrel temperature control system consisted of a band heater at the level of the feed and compression geometric screw zones and a two-part copper coil cooler at the level of metering screw zone. Powders of particle size from 0.1–2.0 mm were obtained as a result of the pulverization process. The mechanical, rheological and thermal properties of the original blends and their corresponding powders after pulverization were evaluated. SEM micrographs of the samples were also performed.

Keywords: solid state shear pulverization, single-screw extruder, thermoplastic blends.

Pulweryzacja mieszanin tworzyw termoplastycznych metodą wylączania ścinającego w stanie stałym (*Solid-State Shear Pulverization, S³P*) to nowatorski proces technologiczny polegający na wstępnym uplastycznieniu tworzywa polimerowego w kanale ślimaka a następnie kontrolowanym jego schłodzeniu w warunkach przepływu ścinającego — w konsekwencji zestalające się tworzywo, w całej masie rozpada się na proszek [1].

Do zalet procesu pulweryzacji zalicza się: energooszczędność, dużą wydajność (w porównaniu z wydajnością innych metod proszkowania), możliwość precyzyjnego kontrolowania wymiarów cząstek w wyniku doboru odpowiedniej charakterystyki geometrycznej ślimaka oraz parametrów procesu a także możliwość wspólnego przetwarzania polimerów niekompatybilnych, stanowiących dużą część odpadów polimerowych [1–4]. Recykling materiałowy wspomnianych odpadów jest najczęściej mało opłacalny. Ponadto większość recyklatów to tworzywa o gorszej jakości niż polimery pierwotne. Ze

względu na występowanie zjawiska separacji faz, efektywna homogenizacja odpadów polimerowych, stanowiących zwykle heterogeniczną mieszaninę polimerów niekompatybilnych, nie zawsze jest możliwa do osiągnięcia typowymi metodami mieszania tworzyw w stanie stopionym. Nowatorski proces przetwórczy, jakim jest pulweryzacja (proszkowanie) w przepływie ścinającym w wylączarce, stanowi perspektywiczną metodę umożliwiającą skuteczną homogenizację mieszanych odpadów polimerów niekompatybilnych bez wcześniejszego ich sortowania. Nowa technologia pozwala ponadto na, wcześniej niemożliwe, wspólne przetwarzanie polimerów o wyraźnie różnej lepkości, np. polietylenu dużej i małej gęstości (PE-HD, PE-LD), polipropylenu (PP), poli(tereftalanu etylenu) (PET), polistyrenu (PS), poli(metakrylanu metylu) (PMMA) bądź poli(chloroku winylu) (PVC) [4, 5]. W procesie tym otrzymuje się homogeniczną mieszaninę sproszkowanych polimerów o lepkości w przybliżeniu równej pośredniej wartości lepkości poszczególnych składników. Uzyskany metodą pulweryzacji proszek może być wykorzystany nie tylko do wylączania lub wtryskiwania (po ewentualnej granulacji) ale

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: elzbieta.mlodzianowska@pwr.wroc.pl

też w technikach, takich jak fluidyzacja, spiekanie i formowanie odśrodkowe [1].

Kompatybilizacja mieszanin polimerów niemieszalnych od dawna już jest przedmiotem prac badawczych [6, 7]. Badania wykorzystujące klasyczne urządzenia do mieszania tworzyw w stanie stopionym prowadzi się w dwóch kierunkach. Pierwszy z nich uwzględnia dodatek do mieszaniny polimerów kompatybilizatora w postaci kopolimeru blokowego lub szczonego. Drugi kierunek wiąże się z reaktywnym mieszaniem polimerów zawierających grupy funkcyjne. Ponieważ jednak oba rozwiązania mają poważne ograniczenia, to proces wytłaczania w stanie stałym może być odpowiednią dla nich alternatywą.

Dokładny mechanizm pulweryzacji nie jest jeszcze poznany. Uważa się, że głównymi czynnikami odpowiedzialnymi za tworzenie się proszku są duże naprężenia ścinające oraz zmiany temperatury stopionego tworzywa. Podczas proszkowania polimerów metodą wytłaczania w stanie stałym, pod wpływem odpowiednio dużych sił ścinających w połączeniu ze skurczami cieplnymi, dochodzi do pęknięcia łańcuchów polimerowych i tworzenia się wolnych rodników w miejscu zerwania wiązań chemicznych. Wygenerowane w ten sposób rodniki mogą rekombinować prowadząc do powstania kopolimerów blokowych, bądź, w reakcji szczonego, tworzyć kopolimery szczone [5, 8–11]. Produkty tych przemian przyczyniają się do obniżenia napięcia międzyfazowego i wzrostu adhezji pomiędzy składnikami, działając tym samym jako kompatybilizatory *in situ* [12].

Badania dowodzą, że jest możliwa efektywna pulweryzacja mieszanin polimerów wysokokrystalicznych lub amorficznych, podczas gdy w postaci pierwotnej pulweryzują one bardzo trudno. Fakt ten sugeruje, że oprócz powstającego przepływu nieustalonego o charakterze elastycznej turbulencji (pęknięcie stopu) [13], jednym z warunków dobrej pulweryzowalności może być utworzenie struktury dwu- lub wielofazowej, podczas zestalania się stopionego tworzywa, chłodzonego w toku ścinania. Potencjalnie jest to możliwe w procesie pulweryzacji mieszanin polimerów niekompatybilnych, a także polimerów zawierających napętniacze.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie możliwości pulweryzacji mieszanin tworzyw termoplastycznych, łatwo pulweryzowalnych (PE-LD, PE-LLD) i trudno pulweryzowalnych (PE-HD, PS, PP) oraz weryfikacja wspomnianego przypuszczenia, że powstanie wyraźnej struktury fazowej ułatwia pulweryzację.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

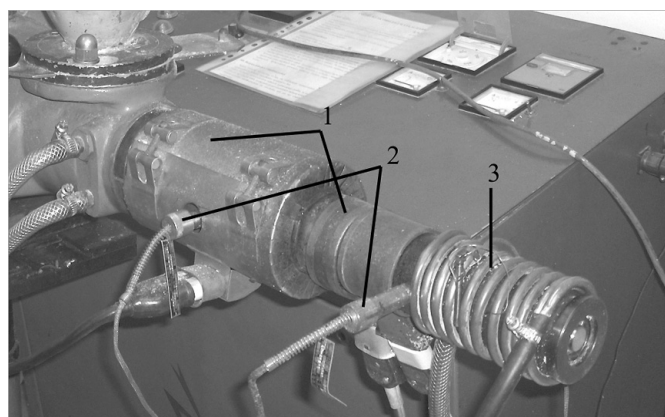
W badaniach wykorzystano następujące materiały:

– dwa rodzaje PE-LD Malen E (FABS 23-D022 oraz GGNX 18-D003), produkcji Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o.,

- PE-HD typu Hostalen (ACP 9255 Plus), produkcji Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o.,
- PE-LLD (LL-118), produkcji brazylijskiej firmy Braskem SA,
- PP typu Malen P (J-400), produkcji Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o.,
- PS (Owispol 525), produkcji Synthos SA.

Aparatura

Badania prowadzono stosując zmodyfikowaną jednoślismakową wytłaczarkę SO25 (rys. 1), wyprodukowaną w Krakowskiej Fabryce Kabli i Maszyn Kablowych o układzie napędowym zawierającym silnik prądu stałego o mocy 3,5 kW (220 V, 18,5 A), wyposażoną w ślimak trójstrefowy o średnicy 25 mm i długości $L/D = 24$ z dodatkowym elementem mieszającym na końcu. Skok zwoju ślimaka był równy jego średnicy, a wysokości kanału w strefach zasilania i dozowania wynosiły, odpowiednio, 5,25 mm i 1,75 mm (stopień sprężania 3). Ponieważ otrzy-



Rys. 1. Widok wytłaczarki jednoślismakowej stosowanej do pulweryzacji mieszanin: 1 – grzałki otokowe, 2 – termopary, 3 – węzownica chłodząca

Fig. 1. View of single-screw extruder used for the pulverization of blends: 1 – heaters, 2 – thermocouples, 3 – cooling coil

mywany produkt miał postać proszku, wytłaczarkę pozabawiono głowicy. Fabrycznie wyposażona wytłaczarka miała dwa grzejniki pierścieniowe sprzężone z termoparami mierzącymi temperaturę ściany cylindra. Układ chłodzenia zmodyfikowano zastępując grzejnik strefy dozowania ślimaka dwoma grzejnikami opaskowymi oraz miedzianą węzownicą chłodzącą, dzięki czemu uzyskano odpowiedni rozkład temperatury w cylindrze oraz możliwość stopniowego obniżania temperatury stopionego tworzywa.

Przygotowanie mieszanin i próbek do badań

Metodą konwencjonalnego mieszania za pomocą wytłaczarki jednoślismakowej lub dwuwalcarki otrzymano

mieszaniny polimerów: PE-LD/PE-HD, PE-LLD/PE-HD, PE-LD/PP, PE-LLD/PP o składzie 50/50 % i PE-LD/PS o składzie 40/60 %, które następnie granulowano. Tak przygotowane mieszanki poddawano procesowi pulweryzacji w różnych warunkach, zależnych od rodzaju mieszanki. Dobierano je tak, aby z możliwie największą wydajnością wytworzyć proszek charakteryzujący się największym rozdrobnieniem.

Próbki do badań formowano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki ślimakowej Arburg 221M All-rounder 250-55. Zakres wartości temperatury cylindra wynosił 170–200 °C, ciśnienie wtrysku 150 MPa, czas chłodzenia 20 s.

Metody badań

Właściwości mechaniczne mieszanin oceniano przed i po pulweryzacji stosując typowe, określone normami, urządzenia i warunki pomiarów:

– Wytrzymałość na rozciąganie wg PN-EN ISO 527-1:1998.

– Twardość Brinella wg PN-EN ISO 2039-1:2004.

– Udarność Charpy'ego z karbem wg PN-EN ISO 179-2:2001.

– Temperaturę Vicata oznaczano wg PN-EN ISO 306:2006.

– Lepkość wyznaczono metodą reometrii kapilarnej w temperaturze 190, 200 i 210 °C.

– Masowy wskaźnik szybkości płynięcia badano wg PN-EN ISO 1133:2006 w temp. 190 °C.

– Rozkład wymiarów ziaren wytwarzanych proszków polimerowych określano metodą analizy sitowej, stosując komplet sit z oczkami 0,088, 0,2, 0,5, 0,8, 1,2, 2,0 mm.

– Zdjęcia mikroskopowe proszków wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JMS 5800 LV.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W wyniku pulweryzacji przygotowanych uprzednio mieszanin otrzymano proszki polimerowe. W przypadku mieszanin polietylenu proces pulweryzacji prowadzono dwukrotnie oceniając dodatkowo wpływ krotności pulweryzacji na charakterystykę uzyskanych produktów. Warunki pulweryzacji ustalano indywidualnie dla każdej przetwarzanej kompozycji, w zależności od jej składu, dobierając je, jak już wspomniano, w taki sposób aby z możliwie największą wydajnością uzyskać proszek o jak największym rozdrobnieniu. Temperaturę kolejnych stref regulowano za pomocą układu grzejno-chłodzącego, natomiast szybkość ścinania – prędkością obrotową ślimaka wylączarki.

W tabeli 1 zestawiono warunki procesu pulweryzacji, a także średni wymiar ziaren uzyskanych proszków.

Zaobserwowano, że szczególnie istotna w przebiegu procesu jest temperatura panująca w części chłodzącej

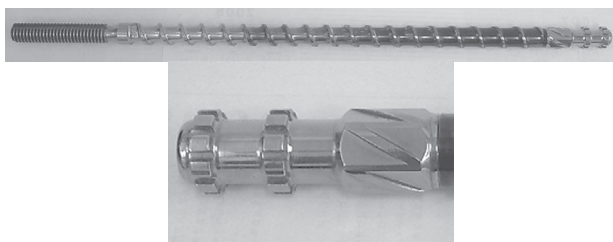
cylindra. Osiągnięta w tej strefie, odpowiednio niska temperatura powoduje zestalanie się tworzywa inicjując tym samym proces pulweryzacji. Stwierdzono, że na przebieg proszkowania w wylączarce ślimakowej wpływają nawet niewielkie zmiany warunków procesu, powodując w efekcie znaczne pogorszenie jakości otrzymwanego proszku polimerowego. I tak, wszelkie próby obniżania temperatury w strefie dozowania powodowały wzrost obciążeń mechanicznych wylączarki, dochodziło więc do przekroczenia znamionowego natężenia prądu i zatrzymania procesu. Dlatego też szybkość ścinania, z jaką prowadzono pulweryzację była mniejsza niż 20 s⁻¹. W celu zwiększenia wydajności procesu oraz optymalizacji jego warunków należałoby zatem zastosować wylączarkę z silnikiem o znacznie większej mocy, gdyż rozdrabnianie polimerów metodą pulweryzacji w wylączarce wymaga wprawdzie mniej energii niż w wielu metodach konwencjonalnych, jednak energia ta musi być dostarczana w sposób bardziej intensywny (z większą szybkością), co określa moc napędu.

Tabela 1. Charakterystyka warunków procesu pulweryzacji oraz średni wymiar ziaren sproszkowanych mieszanin

Tabela 1. Pulverization conditions and characteristics of pulverized blends

Krotność pulweryzacji	Temperatura stref, °C		Średnia szybkość ścinania, s ⁻¹	Średni wymiar ziaren, mm
	grzanie	chłodzenie		
PE-LD/PE-HD 50/50				
1	140	40	13,5	1,8
2	150	35	15,7	1,5
PE-LLD/PE-HD 50/50				
1	180	40	9,0	2,1
2	180	40	9,0	2,0
PE-LD/PS 40/60				
1	110	40	4,0	1,1
PE-LD/PP 50/50				
1	175	30	3,7	0,8
PE-LLD/PP 50/50				
1	175	47	3,7	1,5

Efektywność procesu wylączania w stanie stałym oraz kompatybilizacja pulweryzowanych mieszanin zależy w dużej mierze od charakterystyki geometrycznej stosowanego ślimaka. W przypadku pierwotnego polietylenu małej gęstości lub kompozycji z dużym jego udziałem, z powodzeniem można stosować ślimak o klasycznej charakterystyce geometrycznej. Jednak do pulweryzacji mieszanin niekompatybilnych jest konieczne użycie ślimaka o bardziej skomplikowanej charakterystyce geometrycznej, zawierającego specjalną końcówkę mieszającą, na przykład pokazaną na rys. 2. Dodatkowa końcówka pozwala na generowanie dużych naprężeń



Rys. 2. Widok ślimaka pulweryzacyjnego oraz elementu mieszającego

Fig. 2. View of pulverizing screw and mixing element

ściągających oraz umożliwia odpowiedni rozkład niejednorodności w masie mieszaniny.

Z tabeli 1 wynika, że w przypadku różnych mieszanin PE warunki procesu pulweryzacji oraz charakterystyka granulometryczna uzyskiwanych proszków nie zależą w istotnym stopniu od krotności pulweryzacji a głównie od rodzaju składników. Obserwowana jednak pewna tendencja do zmniejszania średniego wymiaru ziaren po powtórnej pulweryzacji może świadczyć o powstawaniu w tym procesie większej ilości mikroniejednorodności struktury.

T a b e l a 2. Właściwości mechaniczne oraz ciepłne mieszanin przed i po pulweryzacji*)

T a b l e 2. Mechanical and thermal properties of original blends and after pulverization

Krotność pulweryzacji	T_S MPa	ε , %	IS kJ/m ²	H_B MPa	T_V , °C
PE-LD/PE-HD 50/50					
0	17,1	113	23,1	26,4	72,2
1	16,8	127	24,9	28,2	71,3
2	16,9	114	23,8	25,5	70,2
PE-LLD/PE-HD 50/50					
0	15,3	207	22,6	28,5	62,2
1	14,9	187	20,6	25,2	65,3
2	14,8	241	23,7	25,1	63,5
PE-LD/PS 40/60					
0	20,5	3	a)	31,8	107,3
1	20,8	4	a)	29,8	105,8
PE-LD/PP 50/50					
0	19,3	21	7,2	21,6	73,7
1	19,9	8	7,5	23,7	72,2
PE-LLD/PP 50/50					
0	b)	b)	12,5	19,2	69,8
1	20,0	14	24,9	26,2	70,0

*) T_S — wytrzymałość na rozciąganie, ε — wydłużenie przy zerwaniu, IS — udarność Charpy'ego, H_B — twardość Brinella, T_V — temperatura Vicata.

Średni błąd pomiaru poszczególnych wielkości wynosi, odpowiednio, T_S — 0,1 MPa, ε — 5 %, IS — 0,5 kJ/m², H_B — 0,7 MPa, T_V — 1 °C.

a) Pomiarów nie wykonano.

b) Próbkę nie uległa zerwaniu.

Tabela 2 przedstawia właściwości mechaniczne oraz ciepłne mieszanin oznaczone przed i po pulweryzacji. Jak widać, pulweryzacja nie wpływa w sposób istotny na wytrzymałość na rozciąganie (T_S) kompozycji. W przypadku mieszanin PE-LD/PE-HD i PE-LLD/PE-HD można zauważyć jedynie pewną tendencję spadkową wartości T_S , natomiast w odniesieniu do PE-LD/PP i PE-LD/PS jest zauważalna tendencja wzrostowa. Może to wskazywać na poprawę kompatybilności tych ostatnich mieszanin. Wydłużenie przy zerwaniu mieszanin polietylenów jakościowo zmienia się bardzo podobnie, jak twardość i udarność. W przypadku kompozycji PE-LD/PP wydłużenie przy zerwaniu oraz temperatura Vicata po pulweryzacji maleją, udarność zaś i twardość rosną. Podobnie zachowuje się mieszanina PE-LLD/PP. Wzrost wydłużenia przy zerwaniu i spadek twardości oraz temperatury Vicata obserwuje się natomiast w odniesieniu do mieszaniny PE-LD/PS. Kompozycja PE-LD/PE-HD, niezależnie od krotności procesu, wykazuje po pulweryzacji większą udarność, niższą temperaturę Vicata i nieco większą twardość. Wzrost temperatury Vicata oraz spadek twardości następuje natomiast po pulweryzacji mieszaniny PE-LLD/PE-HD. Udarność po jednokrotnej pulweryzacji jest w tym przypadku mniejsza, natomiast po dwukrotnej — obserwuje się jej wzrost. Przedstawione dane świadczą o zwiększonej prawdopodobnie jednorodności mieszanin po pulweryzacji, co może wskazywać na obecność tworzących się *in situ* kopolimerów.

T a b e l a 3. Stałe materiałowe prawa potęgowego oraz wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) mieszanin przed i po pulweryzacji

T a b l e 3. Power law material constants and melt mass-flow rate of original blends and after pulverization

Krotność pulweryzacji	190 °C		200 °C		210 °C		MFR , g/10 min
	k kPa·s ^{n}	n	k kPa·s ^{n}	n	k kPa·s ^{n}	n	
PE-LD/PE-HD 50/50							
0	40,7	0,40	34,1	0,42	26,2	0,45	3,6
1	34,8	0,43	27,3	0,46	22,3	0,48	4,0
2	33,5	0,43	26,8	0,46	19,8	0,50	4,2
PE-LLD/PE-HD 50/50							
0	22,0	0,54	20,3	0,55	33,9	0,42	3,7
1	23,6	0,53	19,3	0,56	35,4	0,40	3,8
2	25,5	0,51	13,4	0,64	34,4	0,41	4,3
PE-LD/PS 40/60							
0	29,7	0,39	24,0	0,40	23,5	0,38	2,3
1	31,4	0,37	24,9	0,39	10,4	0,43	2,7
PE-LD/PP 50/50							
0	5,8	0,60	3,9	0,68	4,1	0,64	10,1
1	15,6	0,53	12,6	0,54	11,4	0,53	5,0
PE-LLD/PP 50/50							
0	6,1	0,55	3,0	0,69	2,2	0,72	17,2
1	13,4	0,52	11,4	0,52	9,3	0,55	3,3

Oznaczenia wskaźnika szybkości płynięcia (tabela 3) dowodzą zwiększenia płynności mieszanin PE-LD/PE-HD, PE-LLD/PE-HD oraz PE-LD/PS po procesie pulweryzacji, będącego prawdopodobnie efektem reakcji pęknięcia łańcuchów polimerowych i zmniejszania się ciężaru cząsteczkowego podczas procesu. Pulweryzowane kompozycje PE-LD/PP i PE-LLD/PP wykazują tendencję przeciwną, co może wskazywać na poprawę kompatybilności tych mieszanin dzięki obecności kopolimerów powstających *in situ* wskutek reakcji rodnikowych.

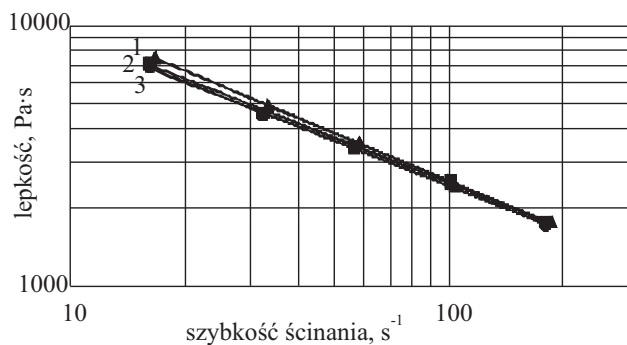
Charakterystykę reologiczną przeprowadzono za pomocą reometru kapilarnego. Na podstawie analizy krzywych płynięcia w temp. 190, 200 i 210 °C, mieszanin przed i po pulweryzacji, sformułowano ogólną zależność opisaną równaniem potęgowym:

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n \quad (1)$$

gdzie: τ – napężenie ścinające, $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania, k oraz n – stałe materiałowe.

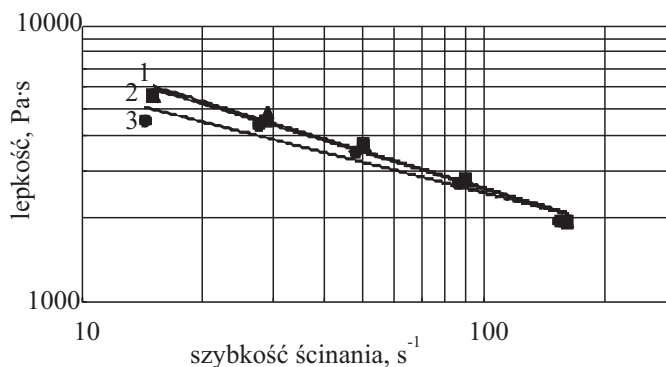
W tabeli 3 zestawiono stałe materiałowe k oraz n równania potęgowego (1) odpowiadające badanym w różnej temperaturze mieszaninom polimerów przed i po pulweryzacji.

Jak widać na rys. 3–5, w przypadku poddanych pulweryzacji mieszanin PE-LD/PE-HD, PE-LLD/PE-HD oraz PE-LD/PS obserwuje się stosunkowo nieznaczny spadek lepkości, zwiększający się wraz z krotnością procesu. Towarzyszy temu bardziej płaski przebieg krzywej lepkości, co wskazuje, że pulweryzowane kompozycje zyskują bardziej newtonowski charakter płynięcia. Wyniki te pozostają w bardzo dobrej zgodności jakościowej z wartościami *MFR* (por. tabela 3). Należy podkreślić, że krotność pulweryzacji ma niewielki wpływ na otrzymane wyniki. Stosunkowo niewielki spadek lepkości bądź poprawę płynności pulweryzowanych układów należy przypisać pewnej degradacji łańcuchów polimerowych, na co wskazywały też, omawiane wcześniej, wyniki badań mechanicznych i cieplnych.



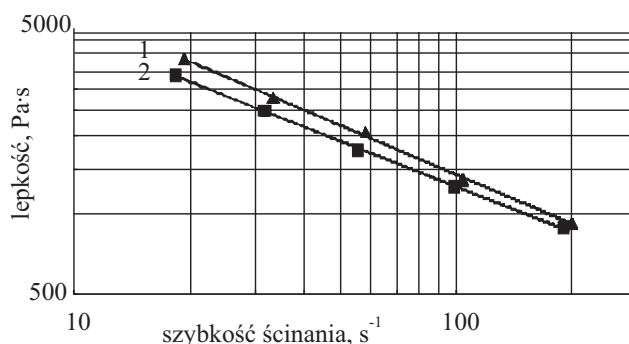
Rys. 3. Krzywe lepkości w temp. 190 °C mieszaniny PE-LD/PE-HD 50/50 %: 1 – przed pulweryzacją, 2 – po I pulweryzacji, 3 – po II pulweryzacji

Fig. 3. Viscosity curves of PE-LD/PE-HD 50/50 % at 190 °C: 1 – before pulverization, 2 – after the first pulverization, 3 – after the second pulverization



Rys. 4. Krzywe lepkości w temp. 200 °C mieszaniny PE-LLD/PE-HD 50/50 %: oznaczenie krzywych jak na rys. 3

Fig. 4. Viscosity curves of PE-LLD/PE-HD 50/50 % at 200 °C: 1 – before pulverization, 2 – after the first pulverization, 3 – after the second pulverization



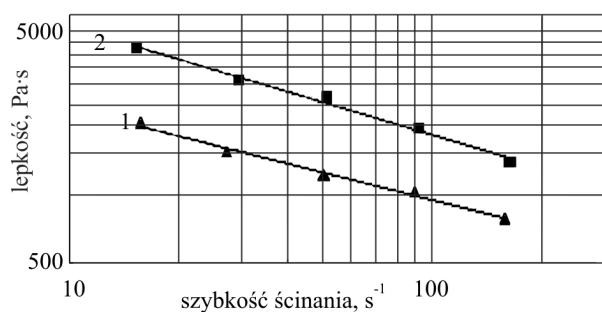
Rys. 5. Krzywe lepkości w temp. 210 °C mieszaniny PE-LD/PS 40/60 %: 1 – przed pulweryzacją, 2 – po pulweryzacji

Fig. 5. Viscosity curves of PE-LD/PS 40/60 % at 210 °C: 1 – before pulverization, 2 – after pulverization

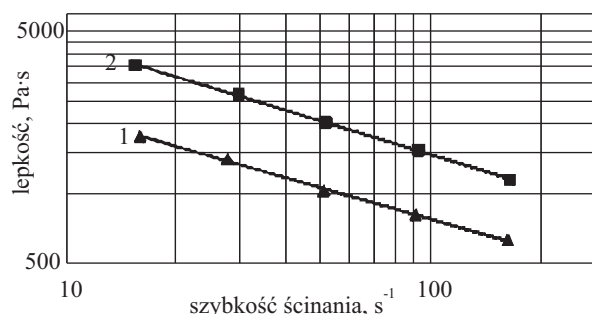
Na tej podstawie można przypuszczać, że podczas pulweryzacji procesy szczepienia wywołane przez powstające rodniki nie są bardzo intensywne, co może wynikać z dość dużej odporności składników mieszanin (PE-LD, PE-HD, PE-LLD, PS) na działanie rodników [14].

Zupełnie odmiennie, zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym zachowują się mieszaniny zawierające PP. W przypadku układów PE-LD/PP i PE-LLD/PP po pulweryzacji obserwuje się duży wzrost lepkości bądź spadek *MFR*, prawdopodobnie spowodowany intensywnym pękaniem łańcuchów polimerowych i tworzeniem się makrorodników prowadzących, w wyniku reakcji następczych, do powstania kopolimerów blokowych, bądź kopolimerów szczepionych. Dotyczy to zwłaszcza polipropylenu, który jest polimerem mało odpornym na działanie wolnych rodników [14]. Dzięki obniżeniu napięcia międzyfazowego i wzrostu adhezji pomiędzy składnikami uzyskuje się mieszaninę o lepszej homogeniczności (rys. 6, 7).

Na fotografiach wytworzonych proszków, uzyskanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, widać bardzo nieregularną i popękaną strukturę



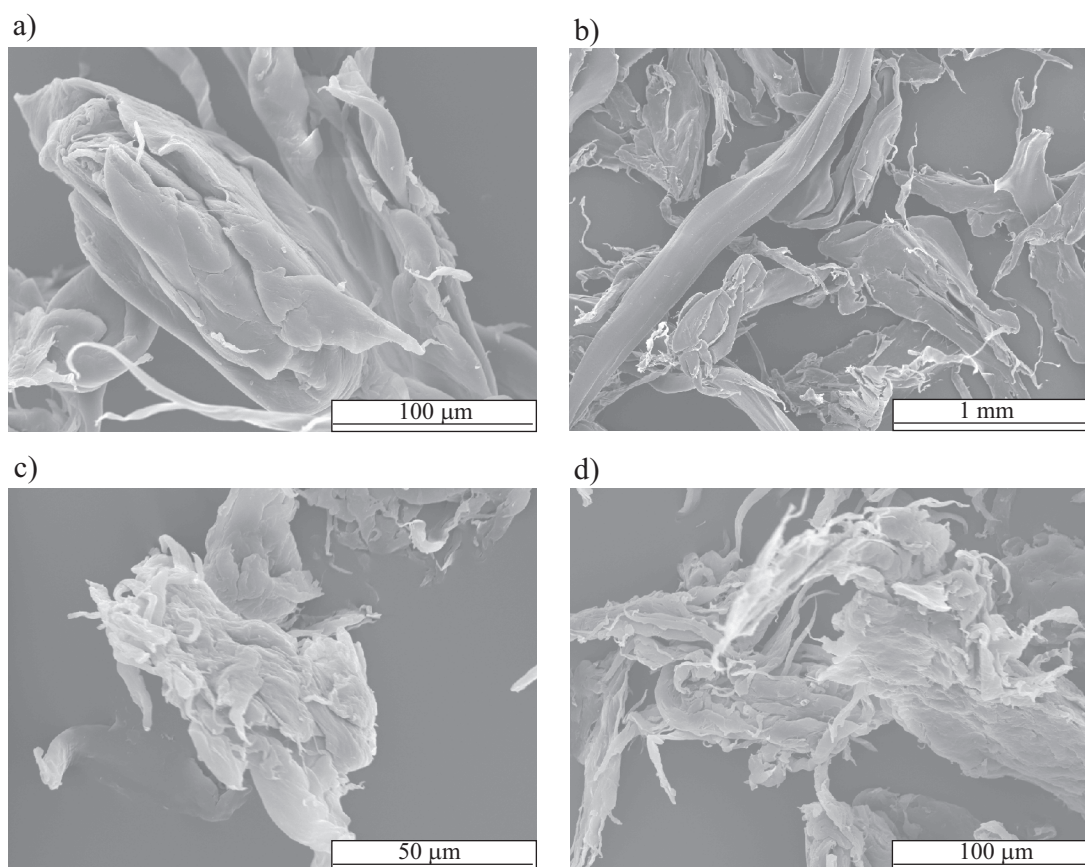
Rys. 6. Krzywe lepkości w temp. 190 °C mieszaniny PE-LD/PP 50/50 %: oznaczenie krzywych jak na rys. 5
Fig. 6. Viscosity curves of PE-LD/PP 50/50 % at 190 °C: 1 — before pulverization, 2 — after pulverization



Rys. 7. Krzywe lepkości w temp. 190 °C mieszaniny PE-LLD/PP 50/50 %: oznaczenie krzywych jak na rys. 5
Fig. 7. Viscosity curves of PE-LLD/PP 50/50 % at 190 °C: 1 — before pulverization, 2 — after pulverization

ziaren (rys. 8), liczne aglomeraty oraz ich rozwarstwienie, mogące prowadzić do dalszego rozpadu na mniejsze fragmenty. Potwierdzają to liczne próby rozdrabniania mechanicznego przez rozcieranie (nawet między palcami). Można zatem sądzić, że lepsze rozdrobnienie proszków, związane głównie z rozpadem aglomeratów, jest możliwe w wyniku zmiany w konstrukcji układu pulwe-

ryzującego, zwłaszcza zaś zmiany warunków chłodzenia ślimaka w strefie pulweryzacji. Analiza sitowa wskazuje też na duży rozrzut wymiarów ziaren (aglomeratów), zależnych od rodzaju i składu pulweryzowanej mieszaniny. Kompozycje zawierające wysokokrystaliczny PE-HD tworzą proszki o wymiarach średnio 1,5 mm, natomiast mieszaniny z udziałem PP lub PS — średnio 1,0 mm.



Rys. 8. Struktura proszku polimerowego otrzymanego w procesie pulweryzacji o podanym średnim rozmiarze ziaren (mm): a) PE-LD/PE-HD od 0,088 do 0,2 (powiększenie 500×), b) PE-LLD/PE-HD od 0,2 do 0,5 (powiększenie 50×), c) PE-LD/PP <0,088 (powiększenie 1000×), d) PE-LD/PP od 0,088 do 0,2 (powiększenie 500×)
Fig. 8. Structure of the powders obtained in the pulverization process and their average grain diameter (mm) distribution: PE-LD/PE-HD from 0.088 — 0.2 (500× magnification), b) PE-LLD/PE-HD from 0.2 — 0.5 mm (50× magnification), c) PE-LD/PP <0.088 (1000× magnification), d) PE-LD/PP from 0.088 — 0.2 (500× magnification)

Prawdopodobnie przyczyną tych różnic jest tworzenie się większych niejednorodności podczas zestalania się stopu w czasie chłodzenia, w układach zawierających PP bądź PS.

WNIOSKI

Efektywny proces pulweryzacji mieszanin można realizować za pomocą przystosowanej do tego celu konwencjonalnej wylączarki jednoślismakowej, tj. stosując ślimak o odpowiedniej charakterystyce geometrycznej a także montując na cylindrze węzownicę chłodzącą. Dobierając optymalne warunki procesu jest możliwe wspólne przetwarzanie polimerów niekompatybilnych i otrzymywanie proszku polimerowego dobrej jakości – o dobrze rozwiniętej powierzchni i zbliżonym rozkładzie wielkości ziaren.

Przebieg i skuteczność proszkowania zarówno mieszanin, jak i polimerów pierwotnych, zależą przede wszystkim od odpowiedniej temperatury i szybkości ścinania, a jednym z istotnych warunków dobrej pulweryzowalności jest powstawanie struktury fazowej w czasie zestalania się stopionego tworzywa. Potwierdzeniem tej tezy jest udana pulweryzacja mieszanin zawierających aż 50 % polimerów, takich jak PE-HD, PS i PP, które w stanie

pierwotnym, praktycznie biorąc, nie ulegają pulweryzacji.

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. Rusiecki T., Steller R.: *Polimery* 2004, **49**, 203.
4. Khait K., Torkelson J. M.: *Int. Polym. Proc.* 2000, **15**, 343.
5. Furgieue N. i in.: *Polym. Eng. Sci.* 2000, **40**, 1447.
6. Koning C. i in.: *Prog. Polym. Sci.* 1998, **23**, 707.
7. Litmanovich A. D., Plate N. A., Kudryavtsev Y. V.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, **27**, 915.
8. Nesarikar A. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **63**, 1179.
9. Ahn D., Khait K., Petrich M. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **55**, 1431.
10. Furgieue N. i in.: *Macromolecules* 2000, **33**, 225.
11. Ganglani M. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **80**, 671.
12. Roe R. J., Kuo C. M.: *Macromolecules* 1990, **23**, 4635.
13. Rusiecki T.: Rozprawa doktorska „Pulweryzacja polimerów metodą wylączania”, PWr., Wrocław 2006.
14. Rado R.: „Reakcje polimerów inicjowane przez nadtlarki”, WNT, Warszawa 1974.

Otrzymano 22 III 2010 r.