

Vegyés polietilén fóliahulladék reológiai tulajdonságai  
Gere Dániel

Accepted for publication in Gép

Published in 2016

DOI:

# VEGYES POLIETILÉN FÓLIAHULLADÉK REOLÓGIAI TULAJDONSÁGAI

## RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MIXED POLYETHYLENE FILM WASTE

*Gere Dániel, MSc hallgató, BME, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék*

### ABSTRACT

In the research, LDPEs with different molecular weight and HDPE-LDPE compounds were analysed by capillary rheometry. Based on the results, it can be concluded that, the viscosity of blends can be estimated if the viscosity of components are known.

### 1. BEVEZETÉS

Napjainkban, a nemzetközi trendeknek megfelelően, a legtöbb műanyagot (36%) a csomagolóipar dolgozza fel. A fröccsöntött termékek gyártása után (31%), legnagyobb mennyiségben fólia típusú termékeket (21%) állítottak elő Magyarországon, 2015-ben. Az előállított fólia termékek alapanyag szerinti megoszlása a következőképpen alakult: kis sűrűségű polietilén (LDPE) 43%, nagy sűrűségű polietilén (HDPE) 13%, polipropilén (PP) 29%, polivinilklorid (PVC) 8%, poli(etilén-tereftalát) (PET) 6%, egyéb 1% [1].

A csomagolóanyagok funkciójukból adódóan, nagyon rövid élettartammal rendelkeznek, emiatt rövid időn belül hulladékként jelentkeznek. Azonban ez a hulladék sokkal értékesebb annál, hogy hulladéklerakóba, szeméttételebe kerüljön, ezért törekedni kell az újrahasznosítására. Az újrafeldolgozás előtt azonban célszerű megismerni a hulladék/regranulátum reológiai tulajdonságait, mivel ezek nagymértékben befolyásolják, szűkítik a lehetséges feldolgozási technológiákat és paramétereiket.

Alapvető reológiai tulajdonság a viszkozitásfüggvény, amely a nyírósebesség függvényében mutatja meg a nyírási viszkozitás értékét. Végtelenül kicsi nyírósebesség esetén a nyírási viszkozitást nullviszkozitásnak szokták a szakirodalomban hívni. Fontos megjegyezni, hogy a nyírási viszkozitás függ a hőmérséklettől, a nyomástól, illetve a molekulatömegtől [2, 3].

#### 1.1. A viszkozitás hőmérséklet függése

Különböző hőmérsékleteken mért homopolimerek és kompatibilis polimer

keverékek viszkozitás függvényei 45°-os tengely mentén eltolhatók idő-hőmérséklet szuperpozícióval, így egy közös görbét (mestergörbe) rajzolnak ki. Ez a trajektóriák menti elmozdulásnak felel meg konstans nyírófeszültség mellett. Az idő-hőmérséklet szuperpozíció előnye, hogy elérhetőek a vizsgálati tartományon kívüli nyírósebességhez vagy frekvenciához tartozó viszkozítások is [2].

Az idő-hőmérséklet szuperpozíció homopolimerek és elegyíthető blendék esetén működik, azonban nem elegyedő keverékek és töltött rendszerek (pl. üvegszállal erősített polimer) esetén nem [2].

#### 1.2. Molekuláris paraméterek hatása a reológiai tulajdonságokra

A polimer ömledékek reológiai tulajdonságait nagymértékben befolyásolják a molekuláris paraméterek: molekulatömeg, molekulatömeg-eloszlás (polidiszperzítás), illetve az elágazás foka (molekuláris topológia). A polimer ömledékek esetében általános, empirikus összefüggés van a (null)viszkozítás, illetve a molekulatömeg között, ami szinte minden polimerre, valamint a koncentrált polimer oldatokra is érvényes [4].

A molekuláris koncepció az, hogy a hosszabb molekulaláncok áthurkolódnak, ami fokozott kölcsönhatást eredményez, és ez felelős a növekvő nullviszkozitásért és molekulatömegért. A molekulatömeg viszkozításra gyakorolt jelentős hatása a feldolgozás során válik nyilvánvalóvá: ha például a polimer degradálódik és ezáltal a molekulatömeg csökken, a viszkozitás és emiatt az extruderben felépített nyomás élesen csökkenhet [2].

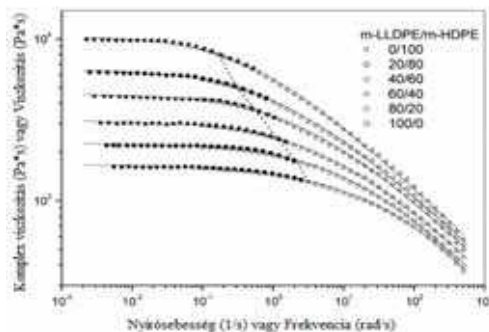
#### 1.3. Keverékek hatása a reológiai tulajdonságokra

A visszagyűjtött, különböző anyag típusú fóliák szétválasztására gyakran sűrűségkülönbségen alapuló módszereket alkalmaznak. A kisméretűre darált fóliaszemcsék közül a polietilén (PE) és a PP a víz felszínén úszik, amíg a polisztirol (PS), a PET és a PVC lesüllyed. Víz és etil-alkohol

50-50 térfogat%-ú keverékében a víznél kisebb sűrűségű poliolefinnek (elsősorban a HDPE és a PP) is szétválaszthatók [5, 6].

Azonban a visszagyűjtés során nehézkes szétválogatni és külön-külön feldolgozni az LDPE-t, illetve a HDPE-t. Emiatt nagyon fontos a különböző keverékek reológiai tulajdonságainak megismerése, mivel ezek jelentős mértékben befolyásolják a későbbi feldolgozási lehetőségeket (pl. extrudálás, fröccsöntés), illetve ezek paramétereit.

Liu és társai [7] metalloccén lineáris, kis sűrűségű polietilén (m-LLDPE) és metalloccén HDPE (m-HDPE), valamint LDPE keverékek reológiai és termikus tulajdonságait vizsgálták. A keverékeket Haake Rheomix600 segítségével 160 °C-on készítették el. A dinamikus és állandó nyírású reológiai méréseket Rheometrics SR 200 dinamikus rotációs reométerrel vizsgálták három különböző hőmérsékleten (160, 180 és 200 °C-on). m-LLDPE és m-HDPE keverékek esetén, azt a következtetést vonták le, hogy a keverékek viszkozitása fokozatosan nő az m-HDPE arányának növekedésével a teljes nyírósebesség tartományon (1. ábra). Ez annak köszönhető, hogy az m-HDPE tömeg szerinti átlagos molekulatömege (83100 g/mol) jóval nagyobb, mint az LLDPE-é (45700 g/mol), amellett, hogy a molekulatömeg-eloszlásuk hasonló.



1. ábra. Különböző arányú m-LLDPE és m-HDPE keverékek viszkozitás görbéi 180 °C-on [7]

Az 1. ábrán a viszkozitás nyírósebesség függését a tele, míg a komplex viszkozitás frekvencia függését a lyukas jelölök mutatják. Az ábrán látható görbék, a mérési eredményekre, a Cross-egyenlet alapján illesztett vonalak. Emellett három különböző hőmérsékleten (160, 180 és 200 °C) vizsgálták az m-HDPE arányában ( $w_{m-HDPE}$ ) a nullviszkozitás ( $\eta_0$ ) változását is. Azt tapasztalták, hogy a mérési pontokra lineáris trendvonal illeszthető.

A szakirodalom áttekintése alapján a cikk célja, hogy elemezze egy vegyes polietilén fóliahulladékból feldolgozott regranulátum

reológiai tulajdonságait. További célja vizsgálni a különböző molekulatömegű (különböző típusú fóliák gyártására ajánlott) LDPE alapanyagok viszkozitásra gyakorolt hatását. Emellett kísérletek elvégzése (modellezve a vegyes polietilén fóliahulladékot), arra vonatkozóan, hogy ismert összetevők alapján megbecsülhető-e egy tetszőleges HDPE-LDPE keverék viszkozitása. A vizsgálatok kapilláris reométerrel lettek elvégezve, mivel ennek a nyírósebesség tartománya (kb. 100-40000 1/s) egybeesik a fröccsöntés, illetve az extrudálás nyírósebesség tartományával.

A mérési eredmények összehasonlíthatóak a dinamikus rotációs reométerrel mértekkel, mivel mindkét módszerrel meghatározható az abszolút viszkozitás [8].

## 2. VIZSGÁLATOK

### 2.1. Felhasznált anyagok

A kísérletek a MOL Petrolkémia Zrt. által gyártott FB 243-51 (0,8 g/10 perc), FC 243-51 (2 g/10 perc), illetve FD 243-51 (4 g/10 perc) típusú LDPE, valamint az Unipetrol (Csehország) által gyártott LITEN MB 71 (8 g/10 perc) típusú HDPE eredeti alapanyagokon lettek elvégezve. Az alapanyag márkanevek után zárójelben a technikai adatlapon megadott folyási mutatószám (MFI) értékek olvashatók 190 °C/2,16 kg mérési paraméterek esetén.

Emellett, a kísérletek során, vegyes polietilén fóliahulladékból készült regranulátum (továbbiakban VPE) reológiai tulajdonságai is meg lettek vizsgálva.

A vegyes polietilén fóliahulladékot modellezve, manuálisan, granulátum formátumban összekevert HDPE-LDPE (25/75, 50/50, 75/25 m%-os) keverékek is elő lettek állítva.

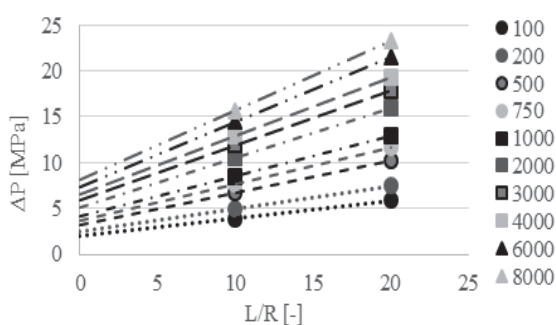
### 2.2. Mérési paraméterek

A méréseket Instron Ceast SR20 kapilláris reométerrel, 170, 190, 210 °C-on végeztem. A viszkozitásokat a 100-10000 1/s-os nyírósebesség tartományon határoztam meg. Az előmelegítés ideje minden esetben 300 s volt. A mérések során alkalmazott kapillárisok geometriai méretei:  $L_1=5$  mm,  $D_1=1$  mm,  $L_2=10$  mm,  $D_2=1$  mm.

### 2.3. Mérési módszerek, mérések kiértékelése

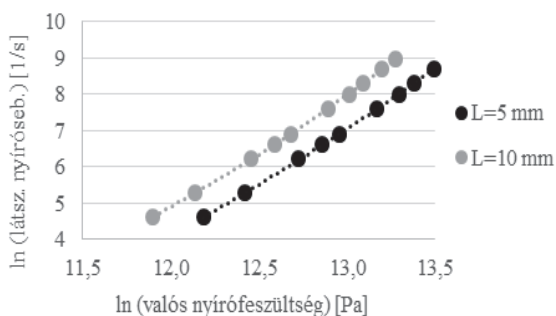
A mérési program lefutása után a keresztfej-sebességéből, valamint a mért erőből a két különböző hosszúságú kapillárisal mért látszólagos viszkozitások kiszámíthatóak.

Ezután a Bagley korrekció segítségével meghatározható a valós nyírófeszültség. A korrekciós tényező a nyírósebesség függvénye is, ezért minden egyes látszólagos nyírósebességnél meg kell határozni az értékét. Ennek meghatározásához a két különböző hosszúságú kapillárisnál kiszámolt nyomáskülönbségeket kell ábrázolni a kapillárisok L/R függvényében (2. ábra). Mindegyik nyírósebességnél egyenest kell illeszteni a diagramon ábrázolt pontokra (2 db pont/nyírósebesség), majd meg kell határozni az egyenesek  $\Delta P$  tengelymetszetét ( $L/R = 0$ ), ez lesz a korrekciós tényező értéke [3]. A Bagley korrekció a polimer ömledék kapillárisba történő belépéskor és kilépéskor fellépő úgynevezett belépési és véghatásokat veszi figyelembe [3, 9].



2. ábra. Bagley korrekció különböző nyírósebességeken

A valós nyírósebesség a Rabinowitsch módszer segítségével határozható meg. A korrekciós tényező meghatározásához a látszólagos nyírósebesség természetes alapú logaritmusát kell ábrázolni a valós nyírófeszültség természetes alapú logaritmusának függvényében. A két különböző hosszúságú kapillárishoz tartozó értékekre görbét kell illeszteni, amelynek meredeksége megadja a korrekciós tényező értékét (3. ábra) [3].



3. ábra. Rabinowitsch módszer alkalmazása különböző kapillárisokon

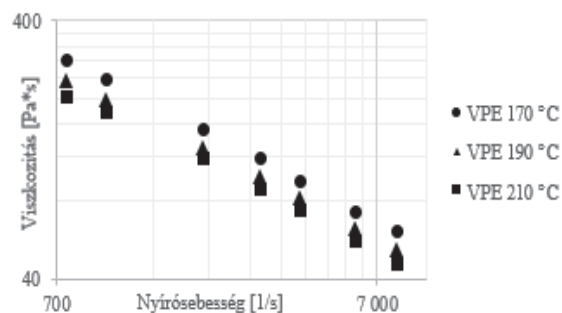
A Rabinowitsch módszer használatára akkor van szükség, ha az áramlás nyírósebesség eloszlása nem egyenletes. Kapilláris reométer esetén a nyírósebesség nagyon eltérő a cső

keresztmetszete mentén, ezért szükséges alkalmazni [3, 9].

### 3. EREDMÉNYEK

#### 3.1. Hőmérséklet hatása

A 4. ábrán a vegyes fóliahulladékból készült regranulátum viszkozitás görbéi láthatók három különböző hőmérsékleten (170 °C, 190 °C, 210 °C).

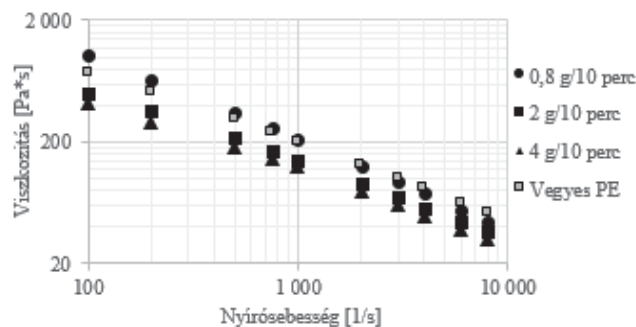


4. ábra. Különböző hőmérsékleteken mért viszkozitásgörbék

Az eredmények a 700-8000  $1/s$  nyírósebesség tartományban vannak ábrázolva. Megfigyelhető, hogy a hőmérséklet növelésével a viszkozitás csökken, tehát az alapanyag folyóképessége nő. Az is jól látszik, hogy a nyírósebesség növekedésével a viszkozitás csökken.

#### 3.2. Molekulatömeg hatása

Az 5. ábrán három különböző molekulatömegű LDPE alapanyag, illetve a VPE viszkozitás görbéi láthatók 190 °C-on. Az eredmények a 100-8000  $1/s$  nyírósebesség tartományban vannak ábrázolva.



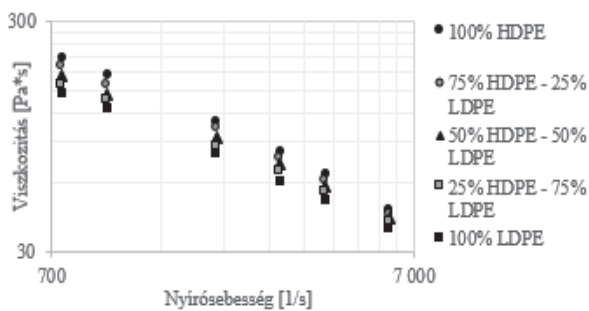
5. ábra. Különböző folyásindexű alapanyagok viszkozitásgörbéi 190°C-on

Megfigyelhető, hogy a molekulatömeg növekedésével, ami kapcsolatban áll az MFI csökkenésével is, a viszkozitás csökken, ez a molekulaláncok számával van kapcsolatban. A kis nyírósebességű tartományban ( $<1000$   $1/s$ )

nagyobb a különbség a viszkozitások között, de a nyírősebesség növekedésével ez egyre jobban csökken. A VPE mért MFI-je 1,1 g/10 perc, ez az érték összhangban van azzal, hogy a viszkozitás görbéje szinte megegyezik a 0,8 g/10 perc MFI-jű LDPE-ével. Azonban ez alapján csak az jelenthető ki, hogy a reológiai tulajdonságaik hasonlóak, viszont az anyag összetételéről más nem állapítható meg.

### 3.3. Keverékek reológiája

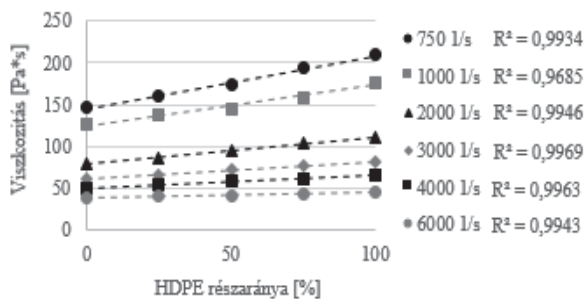
A 6. ábrán HDPE és LDPE 0/100, 25/75, 50/50, 75/25, illetve 100/0 tömeg%-ú keverékeinek viszkozitás görbéi láthatók 190 °C-on. Az eredmények a 700-8000 1/s nyírősebesség tartományban vannak ábrázolva.



6. ábra. HDPE-LDPE keverékek viszkozitás görbéi

Megfigyelhető, hogy a keverékek viszkozitása egyenesen nő a HDPE arányának növekedésével a teljes nyírősebesség tartományban. A mérési eredmények alapján kijelenthető, hogy a mérési tartományban tetszőleges arányú keverék viszkozitása megbecsülhető, ugyanezen összetevők esetén.

A 7. ábrán a HDPE arányában vannak ábrázolva a különböző nyírősebességekhez tartozó viszkozitások.



7. ábra. Viszkozitás a HDPE részarányában

A diagram alapján kijelenthető, hogy a mérési pontok egyenessel közelíthetők, mivel a determinációs együtthatók ( $R^2$ ) 0,9685 és 0,9969 közé esnek. Megfigyelhető az is, hogy a

nyírősebesség növekedésével az illeszthető egyenes meredeksége csökken.

## 4. ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatás során vegyes polietilén fóliahulladékból készült regranulátum, valamint különböző polietilének viszkozitás görbéit vizsgáltam. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy a regranulátum viszkozitásgörbéje az FB 243-51 típusú eredeti LDPE alapanyaghoz nagyon hasonló. A HDPE-LDPE keverékek viszkozitás görbéi alapján megállapítható, hogy ismert összetevők esetén, a viszkozitásgörbe alapján a keverék összetétele megbecsülhető.

## 5. IRODALOM

- [1] L. Buzási: Magyarország műanyagipara 2015-ben. Polimerek, 2, 200-209, 2016.
- [2] K. Kohlgrüber: Co-rotating twin-screw extruders fundamentals, technology, and applications. Hanser Publishers, Munich, 2008.
- [3] P. J. Carreau, D. C. R. De Kee, R. P. Chhabra: Rheology of polymeric systems principles and applications. Hanser Publishers, Munich, 1997.
- [4] J. D. Ferry: Viscoelastic properties of polymers. John Wiley & Sons, New Jersey, 1980.
- [5] F. Ronkay, K. Dobrovsky, A. Toldy: Műanyagok újrahasznosítása. Egyetemi Jegyzet, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Kar, Budapest, 2015.
- [6] S. Pongstabodee, N. Kunachitpimol, S. Damronglerd: Combination of three-stage sink-float method and selective flotation technique for separation of mixed post-consumer plastic waste. Waste Management, 28, 475-483, 2008.
- [7] C. Liu, J. Wang, J. He: Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE. Polymer, 43, 3811-3818, 2002.
- [8] Z. Huszár: A műanyag-feldolgozást segítő reométerek. Műanyagipari Szemle, 5, 7-12, 2004.
- [9] T. Á. Bánhegyiné: Kaucukok és hőre lágyuló műanyagok reológiai vizsgálata. Műanyagipari Szemle, 1, 23-32 (2003).

## 6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerző köszönettel tartozik a Jász-Plasztik Kft.-nek az ömledékviszkozitás mérések elvégzéséhez biztosított laboratóriumi háttérért. A kutatás az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA K 109224) által biztosított forrásból valósult meg.