

JANUSZ ZIELIŃSKI, ELŻBIETA GURDZIŃSKA, BLANDYNA OSOWIECKA,  
BARBARA LISZYŃSKA, TATIANA BRZOZOWSKA, WIESŁAWA CIESIŃSKA

Politechnika Warszawska

Instytut Chemii

ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock

e-mail: jzielinski@pw.plock.pl

## Zagospodarowanie odpadów tworzyw termoplastycznych w środowisku bitumów naftowych

**Streszczenie** — Opracowano nowe materiały oparte na kompozycjach bitumiczno-polimerowych z zastosowaniem odpadów termoplastycznych tworzyw polimerowych oraz ciężkich frakcji z przerobu ropy naftowej. Ustalono parametry sporządzania jednorodnych i stabilnych kompozycji (tabela 3) zawierających wytypowane odpady termoplastów: polietylenu (PE), polipropylenu (PP), polistyrenu (PS), poliwęglanu (PC) i wtórne bitumy naftowe takie jak oleje: sklarowany, popirolityczny i zużyty z silników samochodowych oraz ekstrakt furfurołowy. Otrzymane dwuskładnikowe kompozycje poddano kompleksowym badaniom właściwości termomechanicznych i reologicznych w celu ustalenia ich przydatności jako lepiszczy w materiałach użytkowych. Opracowano receptury nowych materiałów, takich jak: masy zalewowe, kity uszczelniające, roztwory gruntujące, lepiki, masy szpachlowe oraz wykonano pełen zakres badań ich właściwości w kontekście obowiązujących norm przedmiotowych. Oceniono również możliwość zagospodarowania odpadów polimerowych w środowisku bitumów wtórnych w warunkach destrukcyjnych. Uzyskane produkty procesu termolizy mogą być wykorzystane, m.in. do brykietowania paliw stałych, modyfikacji właściwości asfaltów naftowych i otrzymywania mas izolacyjnych dla budownictwa.

**Słowa kluczowe:** recykling polimerów, odpady termoplastów, bitum naftowy, mieszanie.

### UTILIZATION OF THERMOPLASTIC POLYMER WASTE IN BLENDS WITH PETROLEUM BITUMEN FRACTIONS

**Summary** — New polymer-bitumen compositions based on thermoplastic polymers and heavy fractions from crude-oil processing have been developed. The parameters for the preparation of homogeneous and stable composites (Table 3) containing particular types of thermoplastic wastes of PE, PP, PS, PC (Table 1) and secondary bitumen oils such as clarified, pirolytic, used engine oils or furfurool extract (Table 2) have also been established. The obtained dual-content compositions underwent comprehensive thermomechanical and rheological tests in order to determine their applicability as binding agents in consumer products (Table 4, Figs. 1, 2). A preparation method developed for application of the new consumer materials for use as the joint sealants, seal mastics, asphalt primer solutions and asphalt-polymer adhesives was established and a full range of tests performed in accordance with current regulations (Tables 5–9, Figs. 3, 4) performed on them. The possibility of utilizing the waste polymers in the secondary bitumen environment in extreme conditions (Table 10, Fig. 5) was evaluated. The obtained thermolysis products can be used in the briquetting of solid fuels, modification of the properties of petroleum asphalt and the preparation of sealing components for the construction industry.

**Keywords:** polymer recycling, thermoplastic wastes, oil bitumen, blending.

Problem zagospodarowania odpadów tworzyw polimerowych (OTS), ze względu zarówno na skalę ich produkcji, jak i dynamikę jej wzrostu stanowi jeden z głównych problemów w obszarze ochrony środowiska. Znane z literatury sposoby utylizacji OTS, zwłaszcza procesy materiałowego i surowcowego recyklingu, nie zapewniają globalnego rozwiązania tej kwestii [1–4]. Szczegól-

nie interesujące są procesy, w których nie jest konieczne precyzyjne sortowanie odpadów, ich mycie itp., ale jest możliwe ich bezpośrednie wykorzystanie w postaci rozdrobnionej w charakterze wartościowych dodatków modyfikujących. Jednym z nowych rozwiązań technicznych jest komponowanie OTS z pozostałościowymi frakcjami naftowymi oraz pakiem węglowym. W literaturze znale-

ziono nieliczne prace z zakresu zagospodarowania odpadów tworzyw polimerowych (innych niż guma) w asfaltach naftowych [5]. Powszechnie znane są natomiast mieszaniny bitumiczno-polimerowe z asfaltów naftowych i dodatków pełnowartościowych polimerów (termoelastomerów i termoplastów).

Celowe jest poszukiwanie nowych i tanich surowców stosowanych jako składniki lepszych bitumicznych. W tym aspekcie wykorzystanie wtórnych bitumów i odpadów tworzyw polimerowych wydaje się w pełni uzasadnione. Wtórne bitumy pochodzenia naftowego, tj. produkty po destylacji atmosferycznej i próżniowej ropy naftowej, odasfaltowania pozostałości po termicznej przeróbce surowców ropnych oraz pozostałości poekstrakcyjne (np. olej popirolityczny lub ekstrakt furfurolowy), mogą stanowić dobry zamiennik, np. asfaltów bądź paków.

Przedmiotem naszej pracy było opracowanie nowych materiałów opartych na kompozycjach bitumiczno-polimerowych z zastosowaniem odpadów polimerowych tworzyw termoplastycznych oraz ciężkich frakcji z przerobu ropy naftowej i węgla kamiennego. Badania obejmowały:

- wytypowanie surowców z grupy OTS, głównie termoplastycznych, i ciężkich frakcji naftowych, tzw. bitumów wtórnych;

- opracowanie sposobu otrzymywania stabilnych i jednorodnych kompozycji zawierających bitum wtórny i odpad TS oraz kompozycji: asfalt naftowy/bitum wtórny/odpad TS oraz określenie ich właściwości zarówno fizykochemicznych, jak i reologicznych;

- wykorzystanie uzyskanych kompozycji dwu- i trójskładnikowych odznaczających się określonymi właściwościami termoreologicznymi do wytwarzania nowych bitumiczno-polimerowych materiałów użytkowych o charakterze izolacyjno-uszczelniającym.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

- Odpady tworzyw polimerowych (OTS): polietylen dużej gęstości (PE-HD), polietylen z chłodni kominowych (PEK), polipropylenu (PP), polistyrenu (PS), poliwęglanu (PC), poli(tereftalanu etylenu) (PET) w postaci przemiałów odpadów poprodukcyjnych i użytkowych (Drewnex Recycling Plastics, Dąbrowa Górnicza) (tabela 1); odpady polistyrenu spienionego (EPS) o gęstości 0,012–0,020 g/cm<sup>3</sup> (Budrox Sp. z o.o., Gostynin).

- Bitumy wtórne: olej popirolityczny (OP), ekstrakt furfurolowy (EF), olej sklarowany (OS) (PKN Orlen SA) oraz olej pochodzący z wymiany oleju w silnikach samochodowych (OZ) o składzie chemicznym określonym chromatograficznie wg ASTM D-4124-01 oraz właściwościach fizykochemicznych przedstawionych w tabeli 2.

- Pak węglowy (Zakłady Chemiczne Blachownia Holding SA) zgodny z normą PN-C-97035:1981.

### Tabela 1. Właściwości odpadów tworzyw polimerowych pochodzących z firmy Drewnex Recycling Plastics

#### Tabela 1. Properties of the studied waste polymers from Drewnex Recycling Plastics

Rodzaj odpadu	Masowy wskaźnik szybkości płynięcia g/10 min	Temperatura mięknięcia wg Vicata, °C	Twardość HB 5/62,5
PE-HD	1,130 (190 °C, 5,0 kg)	138,0	5,7
PEK	0,383 (190 °C, 5,0 kg)	134,5	5,5
PP	10,641 (230 °C, 2,16 kg)	148,8	5,8
PS	3,616 (200 °C, 5,0 kg)	107,4	16,6
PC	14,328 (280 °C, 1,2 kg)	157,7	15,9
PET	40,470 (260 °C, 1,05 kg)	257,0	–

### Tabela 2. Skład węglowodorowy i właściwości fizykochemiczne wtórnych bitumów naftowych

#### Tabela 2. Hydrocarbon compositions and physicochemical properties of secondary petroleum bitumen

Właściwości	Rodzaj bitumu				
	OP	OPF	OS	EF	OZ
Lepkość kinematyczna w 100 °C, mm <sup>2</sup> /s	4,4	5,7	11,7	30,0	40,4
Gęstość w 15 °C, g/cm <sup>3</sup>	1,036	0,998	1,081	0,976	0,900
Temperatura zapłonu, °C	96	62	188	254	171
Skład grupowy, % mas.:					
– związki nierozpuszczalne w <i>n</i> -heptanie	9,31	10,76	1,74	2,83	1,37
– węglowodory nasycone	7,47	5,42	26,69	15,60	67,00
– węglowodory aromatyczne	56,16	47,35	46,62	47,31	1,02
– węglowodory aromatyczne polarne	21,04	17,00	18,65	26,70	3,10

- Asfalty drogowe: 50/70 i 160/220, zgodne z normą PN-EN 12591:2009, oraz asfalt utleniony 80/15 (L) zgodny z normą PN-EN 13304:2009 (PKN Orlen Asphalt Sp. z o.o., Płock).

- Napelnicze: mączka wapienna (MW), kreda techniczna (KT), talk techniczny (TT), krzemionka koloidalna Arsil (KKA) i napelnicze celulozowy (NC).

- Modyfikatory: kauczuk termoplastyczny Kraton D1161P (KD, Inter Stomil Sp. z o.o.), Teramin 14 (T14, Chemical Reduction Sp. z o.o.), Rokafenol N8 (RN8, PCC Rokita SA), Farbasol (F, PKN Orlen SA).

### Sporządzanie kompozycji

- Kompozycje dwuskładnikowe złożone z ciężkiej frakcji naftowej i OTS otrzymywano w wyniku homogenizacji składników na drodze ich mieszania z równoczesnym ogrzewaniem. W podobny sposób wytwarzano kompozycje trójskładnikowe zawierające dodatkowo asfalt naftowy. W celu uzyskania jednorodnych i stabilnych kompozycji konieczne było ustalenie, w zależności od rodzaju odpadu, indywidualnych parametrów homogeniza-

cji, tj. temperatury, czasu (tabela 3) i szybkości obrotów mieszadła (150 obr./min), przy czym założono, że mieszanie będzie się odbywało w możliwej najniższej temperaturze i w jak najkrótszym czasie. Kompozycje trójskładnikowe otrzymywano w temp. 190 °C w ciągu 60 min.

**T a b e l a 3.** Parametry sporządzania kompozycji bitum wtórny/odpad TS i parametry termolizy OTS

**T a b l e 3.** Parameters for the preparation of homogeneous secondary bitumen/plastic waste blends and for the thermolysis of waste plastics

Rodzaj odpadu	Kompozycje dwuskładnikowe bitum/OTS		Termoliza OTS w bitumach	
	temperatura, °C	czas, h	temperatura, °C	czas, h
PE-HD	170–180	1–2	340–350	1–2
PEK	180–190	1–3	–	–
PP	180	1,5	–	–
PS	140–170	1–2	240–270	2–3
PC	220	1	300–350	2–3
PET	–	–	350	2–3
mieszanina OTS	–	–	240–350	1–3

– Materiały użytkowe sporządzano z wytworzonych kompozycji dwu- lub trójskładnikowych mieszając je z napelniającymi i modyfikatorami.

– Temolizaty z odpadów tworzyw polimerowych w bitumach wtórnych lub w paku węglowym otrzymywano mieszając stopione składniki w środowisku azotu, nie odbierając produktów ciekłych (tabela 3).

### Metodyka badań

Badania właściwości kompozycji dwu- i trójskładnikowych oraz termolizatów obejmowały oznaczenia:

– temperatury mięknięcia metodą „Pierścień i Kula” ( $T_{PiK}$ ) wg PN-EN 1427:2007 oraz metodą Vicata ( $T_{VST}$ ) wg PN-EN ISO 306:2006;

– temperatury topnienia wg PN-C-04513:1976;

– temperatury łamliwości metodą Fraassa ( $T_L$ ) wg PN-EN 12593:2004;

– penetracji wg PN-EN 1426:2007;

– ciągliwości wg PN-EN 12594:2005;

– twardości aparatem Brinella wg PN-EN ISO 2039-1:2002;

– udarności za pomocą aparatu Dynstat wg PN-C-89028:1968;

– właściwości wytrzymałościowych podczas rozciągania wg PN-EN ISO 527-1:1998;

– masowego wskaźnika szybkości płynięcia wg PN-EN ISO 1133:2006;

– skurczu liniowego;

– właściwości reologicznych przy użyciu reometru AR 2000, w trybie płynięcia w stanie ustalonym i w trybie oscylacji w funkcji temperatury;

– lepkości dynamicznej zgodnie z normą PN-EN 13702-2:2005.

Właściwości mas użytkowych określano według odpowiednich norm przedmiotowych, tj.: mas zalewowych wg PN-B-24005:1997, kitów uszczelniających wg PN-B-30175:1974, lepików stosowanych na gorąco wg PN-B-24625:1998, lepików, mas asfaltowych i szpachlowych oraz roztworów gruntujących stosowanych na zimno wg PN-B-24620:1988+Az1:2004.

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Sposób otrzymywania jednorodnej i stabilnej mieszaniny bitumu z polimerem nienaruszający równowagi koloidalnej bitumu, był uwarunkowany właściwościami i strukturą polimeru, a także składem chemicznym bitumu i strukturą węglowodorów w nim występujących. Istotną rolę odgrywał przy tym stosunek udziałów węglowodorów aromatycznych, naftenowych i parafinowych.

**T a b e l a 4.** Właściwości fizykochemiczne wybranych kompozycji dwuskładnikowych

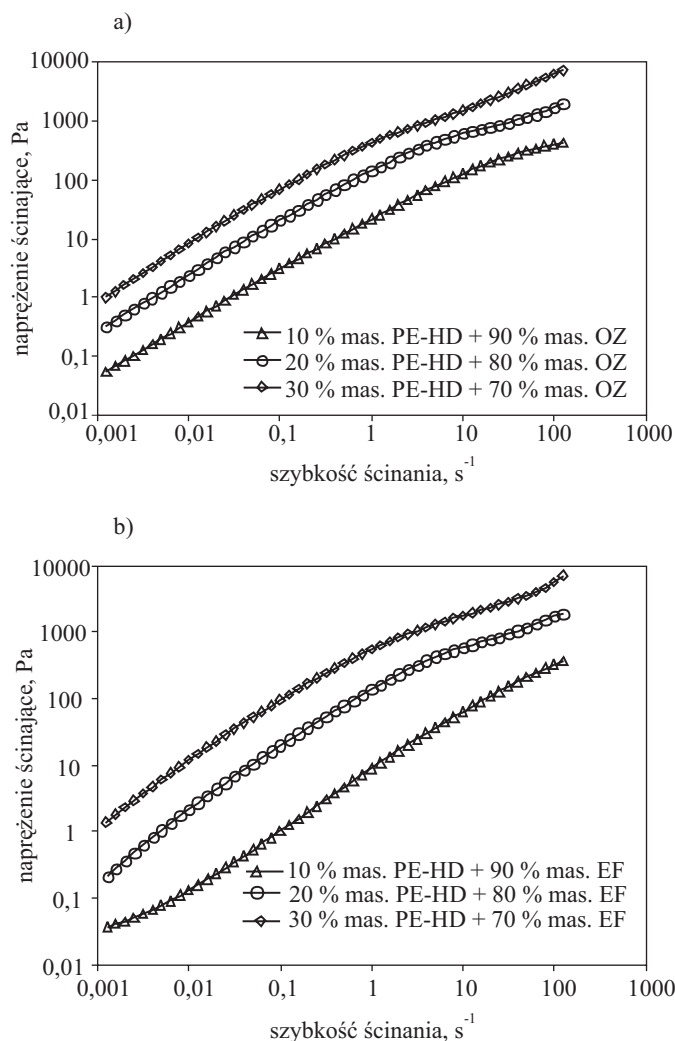
**T a b l e 4.** Physicochemical properties of selected bitumen/plastic waste compositions

Rodzaj i zawartość bitumu wtórnego, % mas.	Temperatura mięknięcia $PiK$ , °C	Penetracja w 25 °C 0,1 mm	Twardość HB 5/62,5	Ciągliwość w 25 °C cm
Odpad PE-HD				
OZ (95–70)	116–134	3–173	0,02–2,80	1,0–2,1
EF (90–70)	120–138	3–35	0,06–0,26	2,7–13,7
Odpad PEK				
OZ (95–80)	113–136	81–160	0,08–0,23	0,9–2,8
EF (95–80)	114–127	17–176	0,06–0,18	0,5–3,2
Odpad PP				
OZ (95–45)	132–162	14–>250	do 0,09	0,5–1,5
EF (95–50)	136–165	10–>250	do 0,21	0,2–4,3
Odpad PS				
OP (90–50)	do 93	1–250	–	–
OS (95–50)	do 116	0–>250	do 0,42	–
EF (75–45)	103–137	0–2	0,01–3,91	–
Odpad EPS				
OP (90–40)	28–104	14–>250	0,02–0,28	>100
OS (95–60)	79–88	1–8	0,03–0,16	10,7–16,2
EF (75–65)	98–104	–	0,30–0,36	0,2–0,3
Odpad PC				
OP (70–30)	do 105	0	0,10–11,83	–
OS (70–40)	103–133	0	3,69–17,42	–

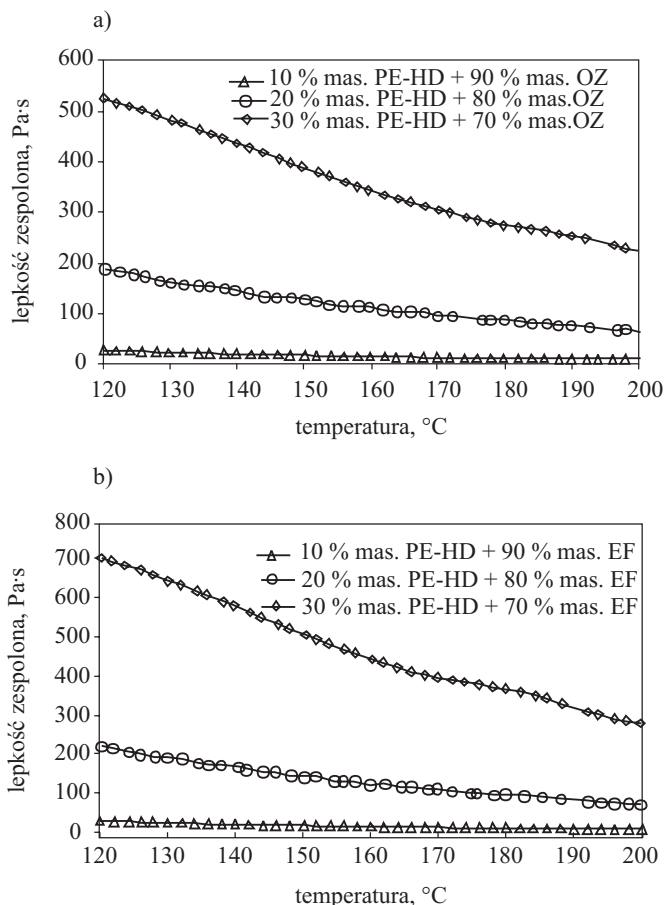
Właściwości fizykochemiczne jednorodnych i stabilnych kompozycji dwuskładnikowych, zawierających poszczególne OTS oraz bitumy wtórne zestawiono w tabeli 4. Zwiększenie zawartości OTS we wtórnych bitu-

mach naftowych powodowało poprawę ich odporności termicznej, objawiającej się wzrostem temperatury mięknięcia i twardości oraz zmniejszeniem penetracji. Najlepszą odpornością termiczną na działanie wysokiej temperatury odznaczały się kompozycje zawierające odpady PP w ekstrakcie furfurolowym [6, 7].

Kompozycje dwuskładnikowe poddano także badaniom reologicznym w celu oceny ich zachowań w warunkach zmiennej temperatury i zmiennych obciążeń, co jest istotne w przypadku wykorzystania tych kompozycji jako lepszyczy w materiałach użytkowych. Wykazano, że badane kompozycje można zaliczyć do płynów nienuwtonowskich rozrzedzanych ścinaniem, z granicą płynięcia. Przykładową krzywą płynięcia ilustruje rys. 1. Większa ilość dodanego do bitumów wtórnych odpadu tworzywa powodowała wzrost odporności na działające naprężenia. Największą odpornością odznaczały się układy zawierające odpad PE-HD. Pomiarzy pozwoliły również na wyznaczenie wartości lepkości zespolonej



Rys. 1. Krzywe płynięcia (w temp. 180 °C) kompozycji: a) PE-HD/OZ, b) PE-HD/EF  
Fig. 1. Flow curves determined at 180°C for: PE-HD/OZ (a) and PE-HD/EF (b) composites



Rys. 2. Lepkość zespolona w funkcji temperatury kompozycji: a) PE-HD/OZ, b) PE-HD/EF

Fig. 2. Complex viscosity vs. temperature curves for: PE-HD/OZ (a) and PE-HD/EF (b) composites

kompozycji w funkcji temperatury. Przykładowy przebieg krzywych przedstawiono na rys. 2. Zwiększenie zawartości odpadu w bitumie wtórnym skutkowało wzrostem wartości lepkości zespolonej w całym zadanym zakresie temperatury.

Modyfikacja asfaltu 50/70 kompozycjami dwuskładnikowymi PE-HD/EF wpływała na wzrost temperatury mięknięcia, obniżenie temperatury łamliwości i zmniejszenie ciągliwości. Kompozycje te odznaczały się zwiększoną odpornością termiczną zarówno w wysokiej, jak i niskiej temperaturze. Zmiana właściwości była proporcjonalna do zawartości odpadu polimerowego w układzie (tabela 5). Zaobserwowano również wzrost lepkości dynamicznej modyfikowanego asfaltu. Odnotowane zmiany lepkości, w stosunku do lepkości asfaltu wyjściowego, rosły ze wzrostem udziału odpadu w układzie oraz malały w miarę obniżania temperatury pomiaru (rys. 3a). Podobny efekt uzyskano wykorzystując do modyfikacji kompozycje PP/EF (rys. 3b). W układzie, w którym ilość bitumu wtórnego była większa od ilości odpadu, ujawniał się głównie plastyfikujący wpływ bitumu wtórnego. Odnotowany wzrost lepkości asfaltu modyfikowanego był korzystny z punktu widzenia jego zastosowań. Energia aktywacji przepływu lepkiego ( $E_a$ ), obliczo-

na z równania Arrheniusa, była mniejsza w przypadku asfaltu modyfikowanego niż asfaltu wyjściowego (tabela 5), fakt ten wskazuje na większą zdolność przetwórczą kompozycji. Dodatek odpadów polimerowych i bitumów wtórnych do asfaltu wpływał na zmianę jego struktury fizycznej i mniejszą wrażliwość temperaturową, na co wskazywał wzrost wartości indeksu penetracji ( $PI$ ) [8].

**T a b e l a 5.** Właściwości asfaltu drogowego 50/70 modyfikowanego kompozycjami PE-HD/EF i PP/EF<sup>\*)</sup>

**T a b l e 5.** Properties of 50/70 paving bitumen modified with PE-HD/EF and PP/EF blends

Skład kompozycji % mas.			$T_{PIK}$ °C	$T_L$ °C	Ciagliwość w 25 °C cm	$PI$	$E_a$ J/mol
asfalt 50/70	PE-HD/ EF**)	PP/ EF***)					
100	—	—	47,0	-12	>100	1,32	87970
95	5	—	48,6	-13,0	85,2	3,04	85884
90	10	—	51,3	-14,5	17,4	2,25	79898
85	15	—	67,5	<-20	10,8	8,75	80064
80	20	—	115,5	<-20	2,7	7,14	79440
85	—	15	64,0	-14	27,1	-0,77	80737
80	—	20	79,0	<-20	11,5	1,54	79474
75	—	25	158,1	<-20	6,3	1,32	68516
70	—	30	165,5	<-20	3,4	1,76	82375

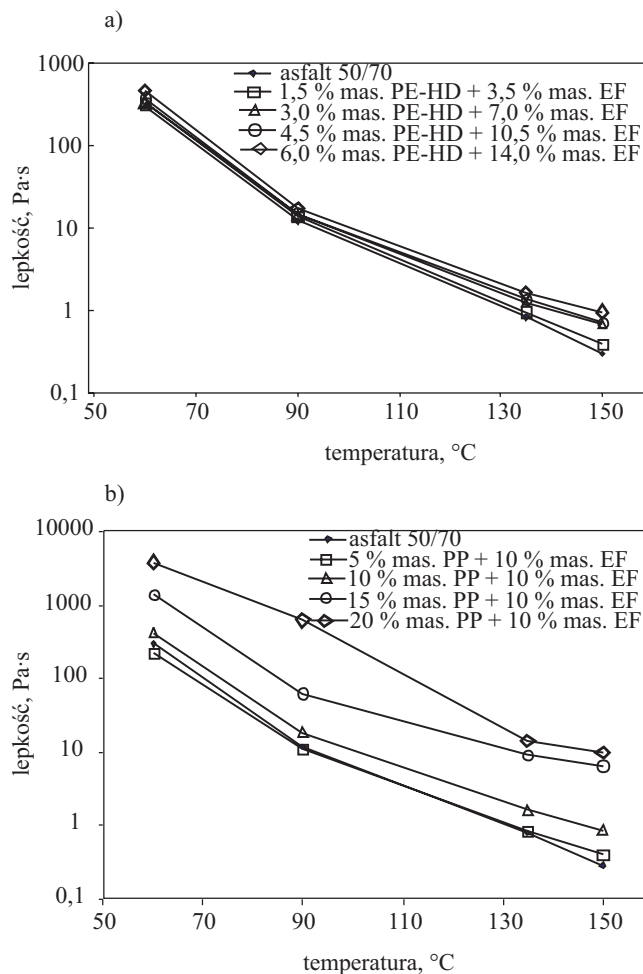
<sup>\*)</sup>  $T_{PIK}$  — temperatura mięknięcia,  $T_L$  — temperatura łamliwości,  $PI$  — indeks penetracji,  $E_a$  — energia aktywacji przepływu lepkiego.

<sup>\*\*)</sup> Zawartość EF 3,5–14,0 % mas.

<sup>\*\*\*)</sup> Zawartość EF 10 % mas.

Kompozycje z udziałem odpadów poliolefin i polistyrenu spienionego, wtórnych bitumów naftowych (oleju zużytego i ekstraktu furfurolowego) i asfaltu naftowego, charakteryzujące się dobrymi właściwościami termoreologicznymi, zastosowano do sporządzania mas izolacyjnych do stosowania na gorąco, np. kitów uszczelniających, lepików asfaltowych i mas zalewowych. Receptury mas przedstawiono w tabeli 6, ich właściwości zaś w tabelach 7, 8 oraz na rys. 4.

Kity uszczelniające były jednorodny, łatwo urabialne i odznaczały się dobrą ciągliwością. W zależności od za-



**Rys. 3.** Zależność lepkości od temperatury pomiaru asfaltu drogowego 50/70 modyfikowanego kompozycjami: a) PE-HD/EF, b) PP/EF

**Fig. 3.** Relationship of viscosity vs. temperature for 50/70 paving bitumen modified with PE-HD/EF (a) and PP/EF (b) compositions

wartości mączki wapiennej (MW), gęstość pozorna kompozycji mieściła się w przedziale 1,09–1,14 g/cm<sup>3</sup> (tabela 7), temperatura mięknięcia zaś w przedziale 121–156 °C. Obecne w masach odpady tworzyw polimerowych zwiększały te wartości o 11–59 °C w stosunku do temperatury określonej w normie (95–110 °C). Oznaczenia spływności mas potwierdziły ich dużą odporność ter-

**T a b e l a 6.** Skład bitumiczny-polimerowych mas izolacyjnych stosowanych na gorąco

**T a b l e 6.** Preparation parameters of asphalt-polymer insulation masses for applications at elevated temperatures

Rodzaj masy	Skład kompozycji, % mas.											
	50/70	160/220	OZ	EF	PE-HD	PP	EPS	KD	MW	KT	TT	KKA
Masa zalewowa	—	30–55	20–45	—	0–55	0–10	—	0–2	0–16	—	0–20	0–5
	—	28–50	—	18–40	0–6	0–10	—	0–2	0–20	—	0–20	0–5
Kit uszczelniający	5–9	44–58	8–14	—	—	8–10	—	—	0–14	0–18	0–5	4–6
	—	58–64	—	12–18	0–2	5–8	1–2	—	0–11	0–11	0–3	4–8
Lepik na gorąco	0–8	42–50	10–15	—	0–7	0–10	—	—	0–30	0–17	0–6	0–6
	8–12	35–42	—	10–14	0–2	6–9	—	—	0–25	0–18	0–6	0–6

T a b e l a 7. Skład i właściwości kitów uszczelniających

T a b l e 7. Preparation parameters and properties of asphalt seal mastic

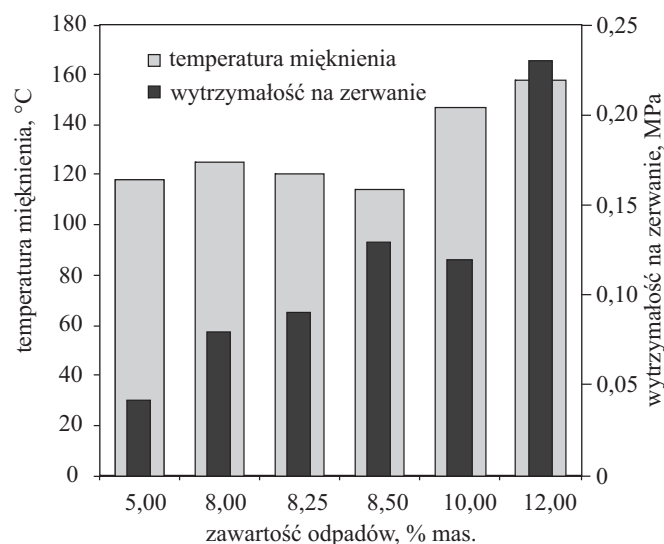
Skład kompozycji, % mas.					Penetracja stożkiem w 20 °C, 0,1 mm	Temperatura mięknięcia $T_{PiK}$ , °C	Wydłużenie przy zerwaniu mm	Siła przy zerwaniu, N	Gęstość pozorna g/cm <sup>3</sup>
PP	PE-HD	OZ	EF	inne składniki					
10	—	12	—	78	56,3	156,0	98,0	130,0	1,13
9	1	11	—	79	47,0	153,5	76,0	140,0	1,14
9	1	12	—	78	51,7	154,0	79,0	151,0	1,14
9	1	14	—	76	60,0	154,0	105,0	150,4	1,12
7	2	—	12	79	52,3	143,0	367,0	100,8	1,13
7	2	—	15	76	58,7	121,0	307,0	110,4	1,09

miczną. Kity wykazywały również bardzo dobrą odporność na niską temperaturę, dobrą ciągliwość przekraczającą 3,5–18,5 razy wartości określone normą (>20 mm), bardzo dobrą przyczepność do betonu oraz zerwanie kohezyjne. Siła przy zerwaniu mieszcząca się w zakresie 100–150 N świadczy o dużej zdolności masy do uszczelniania elementów ruchomych.

Lepiki stosowane na gorąco były jednorodne, połyskliwe, gęste i bez zanieczyszczeń. Masy łatwo rozprowadzały się po podłożu betonowym i po papie (tabela 8). W temperaturze pokojowej największą ciągliwość wykazywał lepik zawierający 10 % mas. odpadu PP. Kompozycje odznaczały się bardzo dobrą odpornością na działanie wysokiej temperatury (147–156 °C). Próbkę papy pokryte tymi masami, poddane działaniu temperatury -15 °C i -20 °C nie pękały w cienkiej warstwie, podczas oznaczania giętkości. Nie odnotowano również wycieków masy bitumiczno-polimerowej sklejującej warstwę papy oraz papy z podłożem betonowym. Kompozycje charakteryzowały się bardzo dużymi, znacznie przewyższającymi wymagania normy, zdolnościami klejenia (>280 N). W odniesieniu do tego typu mas obserwowano jeden rodzaj zniszczeń próbek – zerwanie w papie.

W przypadku mas zalewowych największą trudność stanowiło otrzymanie kompozycji o właściwościach zerwania kohezyjnego i równocześnie wytrzymałości na zerwanie nie mniejszej niż 0,1 MPa. Większy udział odpadów polimerowych w masie wpływał na wzrost

wytrzymałości na zerwanie (rys. 4). Wszystkie sporządzone masy zalewowe odznaczały się brakiem spływności. Temperatura mięknięcia większości mas z udziałem PE-HD i PP przekraczała 100 °C (rys. 4).



Rys. 4. Temperatura mięknięcia i wytrzymałość na zerwanie mas zalewowych w funkcji sumarycznej zawartości odpadów PE-HD i PP

Fig. 4. Effect of PE-HD and PP waste content in joint sealants on their softening point and break strength

T a b e l a 8. Skład i właściwości lepików stosowanych na gorąco

T a b l e 8. Preparation parameters and properties of filled asphalt-polymer adhesives for applications at elevated temperatures (hot-melt/spray)

Skład kompozycji, % mas.					Temperatura mięknięcia $T_{PiK}$ , °C	Zdolność klejenia papy do papy (siła), N	Giętkość w temperaturze	
PP	PE-HD	OZ	EF	inne składniki			-15 °C	-20 °C
10,0	—	11,0	—	79,0	155,5	451	brak rys i pęknięć	brak rys i pęknięć
8,5	1,5	11,0	—	79,0	155,5	364		
8,5	—	—	11,0	80,5	156,5	455		
7,0	1,5	—	11,0	80,5	147,0	420		
8,5	—	—	10,0	81,5	156,5	361		
7,0	1,5	10,0	—	81,5	147,0	42		

Konsystencja wszystkich sporządzonych mas pozwoliła na wypełnienie 20 mm szczeliny. W wyniku zamiany oleju zużytego ekstraktem furfurolowym następowało zmniejszenie rozlewności, penetracji i temperatury mięknięcia, a także utrudnienie wypełnienia 5 mm szczeliny. Masy zalewowe niezawierające asfaltu wykazywały brak adhezji do betonu. Kompozycje mas zalewowych z udziałem odpadu polipropylenu, w porównaniu z masami, w skład których wchodził odpad polietylenu dużej gęstości, odznaczały się mniejszą wytrzymałością na zerwanie, ale większą przyczepnością do betonu. Wprowadzenie do receptury masy zalewowej kauczuku termoplastycznego (KD), umożliwiło uzyskanie kompozycji o wymaganej wartości zerwania kohezynego.

Wytworzone materiały użytkowe, tj. masy zalewowe odmian I (do szczelin o szerokości 10 do 40 mm) i odmian II (do szczelin o szerokości 5 do 10 mm), kity asfaltowe uszczelniające rodzaju szkło-beton oraz rodzaju fugowe, a także lepiki asfaltowo-polimerowe stosowane na gorąco spełniały wymagania odpowiednich norm przedmiotowych.

Opracowano również receptury (tabela 9) i technologie sporządzania materiałów izolacyjnych stosowanych na zimno, tj. roztworów gruntujących, mas asfaltowych i szpachlowych oraz lepików bitumiczno-polimerowych.

Lepiki bitumiczno-polimerowe przeznaczone do klejenia pap asfaltowych do podłoża betonowych, były jednorodne, barwy czarnej. Wykazywały wymaganą spływność w temp. 60 °C oraz giętkość w temp. -5 °C. Zdolność klejenia warstw papy przekraczała 150 N (szerokość sklejenia 50 mm) [9].

W IZOLBET Sp. J. w Golankach Górnych przeprowadzono przemysłowe próby otrzymania partii wielkości 2 ton roztworu gruntującego i 2 ton lepiku bitumiczno-polimerowego. Określone właściwości sporządzonego roztworu i lepiku spełniały wymagania normy przedmiotowej.

Podjęto także próbę termopreparacji OTS połączonej z częściowym odgazowaniem oraz destrukcją strukturalną odpadów w wybranych bitumach naftowych oraz w paku węglowym. W celu uzyskania produktów topliwych zoptymalizowano proces termolizy ustalając zakres mieszalności składników (przy założeniu wykorzystania jak największej ilości OTS), temperaturę i czas jego trwania. Wtórne bitumy z przerobu ropy naftowej (OP, EF, OS) oraz pak węglowy okazały się przydatne jako środowisko termolizy większości odpadów tworzyw polimerowych (PE-HD, PS, PET, PC) stosowanych odrębnie lub w mieszaninach. Właściwości termomechaniczne termolizatów PET/bitum przedstawiono w tabeli 10.

**T a b e l a 9.** Składy bitumiczno-polimerowych mas izolacyjnych stosowanych na zimno

**T a b l e 9.** Preparation parameters of asphalt-polymer masses for application at ambient temperatures

Rodzaj masy	Skład kompozycji, % mas.								
	L	OS	EF	PS	KD	F	RN8	MW	NC
Masa asfaltowa	6–10	—	20–32	10–15	1–2	27–36	1–2	18–25	—
Lepik	7–9	15–43	—	8–14	1–2	17–35	1–2	22–30	—
	6–9	—	15–20	6–17	1–4	33–38	1–2	19–30	—
Roztwór gruntujący	6–10	24–32	—	8–14	—	48–55	1–2	—	—
	6–10	—	25–34	8–12	—	48–56	1–2	—	—
Masa szpachlowa	—	40–52	—	16–22	—	26–32	0–2	—	8–12
	—	—	40–50	17–20	—	26–32	0–2	—	8–12

Do otrzymania tych mas wykorzystano odpady polistyrenu wraz z bitumami wtórnymi, ekstraktem furfurolowym i olejem sklarowanym.

Roztwory gruntujące stosowane do zabezpieczenia betonów i tynków były jednorodnymi cieczami barwy czarnej, o lepkości umownej 55–70 s, temperaturze zapłonu 48–50 °C i czasie wysychania 2,8–3,6 h. Roztwory, po naniesieniu na podłoże betonowe, tworzyły gładkie, szczelne i połyskliwe powłoki.

Wytworzone masy asfaltowe wykorzystywane do konserwacji pokryć dachowych i masy szpachlowe używane do renowacji podłoża pod właściwe hydroizolacje, były kompozycjami jednorodnymi, łatwo rozprzodającymi się. Nie wykazywały spływności z papy asfaltowej w temp. 60 °C, charakteryzowały się wymaganą giętkością w temp. -5 °C i temperaturą zapłonu 34–36 °C.

Proces termolizy oraz wprowadzenie bitumów naftowych lub paku węglowego do odpadu PET w niewielkim tylko stopniu zmieniały właściwości termiczne polimeru. Największy wpływ na temperaturę mięknięcia oraz topnienia, widoczny w łatwiejszym przejściu termolizatów ze stanu lepkosprężystego w lepkopłynny, miał dodatek paku węglowego, następnie wtórnych bitumów naftowych w kolejności OS, OP i EF. Duża kruchość termolizatów umożliwiała ich rozdrobnienie metodą udarową.

Analogiczne badania przeprowadzone w przypadku pozostałych rodzajów odpadów polimerowych wykazały, że można otrzymać jednorodne i rozlewne mieszaniny odpadów polietylenu, poliwęglanu lub polistyrenu z olejem popirolitycznym, bądź ekstraktem furfurolowym, bądź też olejem sklarowanym oraz pakiem węglowym w ilości  $\geq 5$  % mas. bitumu, wygrzewając je w temperaturze

T a b e l a 10. Właściwości termomechaniczne termolizatów PET/bitum

T a b l e 10. Thermomechanical properties of PET/bitumen thermolizates

Skład kompozycji, % mas.					Twardość HB 5/62,5	Udarność wg Dynstata kJ/m <sup>2</sup>	Skurcz liniowy %	Temperatura mięknienia, °C		Temperatura topnienia °C
PET	OP	OS	EF	pak				T <sub>PIK</sub>	T <sub>VST</sub>	
100	—	—	—	—	12,2	2,88	—	240	266	245,0
95	5	—	—	—	31,5	0,61	13,8	254	84	244,5
90	10	—	—	—	kruchy	0,84	12,1	248	79	244,5
85	15	—	—	—	kruchy	1,05	11,2	248	64	232,5
80	20	—	—	—	42,8	0,72	10,5	246	61	237,5
95	—	5	—	—	10,3	0,40	1,0	248	182	235,5
90	—	10	—	—	9,7	0,40	4,8	242	166	233,0
85	—	15	—	—	10,2	0,30	7,0	240	172	231,5
80	—	20	—	—	8,5	0,50	7,0	236	172	232,0
95	—	—	5	—	11,8	0,40	2,7	254	215	245,0
90	—	—	10	—	11,4	0,40	16,7	255	205	242,0
85	—	—	15	—	9,7	0,30	12,1	255	177	239,0
80	—	—	20	—	9,2	0,20	9,2	246	189	235,0
95	—	—	—	5	kruchy	kruchy	9,0	>250	190	236,0
90	—	—	—	10	kruchy	kruchy	10,0	230	188	221,0
85	—	—	—	15	kruchy	kruchy	12,0	206	189	212,0
80	—	—	—	20	kruchy	kruchy	8,0	240	146	238,0

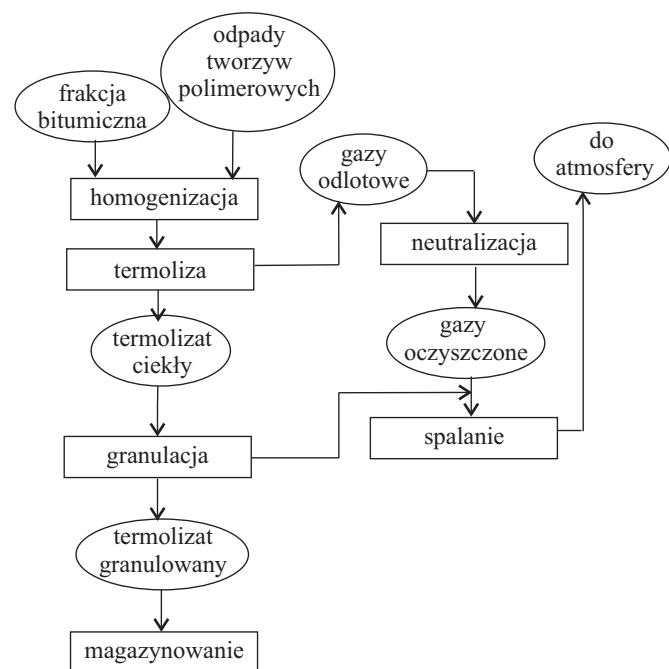
poniżej 350 °C w ciągu 1–3 h. Uzyskano produkty odznaczające się korzystnymi właściwościami (temperatura mięknienia wg Vicata 50–215 °C, udarność wg Dynstata 0,1–6,1 kJ/m<sup>2</sup>, skurcz liniowy 2–32 %, twardość

wg Brinella 1–42 HB), zależnymi od składu wyjściowej mieszaniny oraz warunków procesu. Ustalono, że niezależnie od rodzaju i ilości frakcji bitumicznych w odpadach, po procesie termolizy, mieszaniny te można przetwarzać metodą prasowania.

Przebadana w skali laboratoryjnej technologia termicznej destrukcji odpadów tworzyw polimerowych z bitumami wtórnymi, stanowiła podstawę do opracowania procesu przemysłowego, rozwiązującego problem utylizacji uciążliwych odpadów z tworzyw polimerowych w sposób ekologicznie akceptowalny i rynkowo uzasadniony, w wyniku którego mogą one znaleźć zastosowanie do wytwarzania tanich spoiw i lepiszczy. W procesie termolizy nie stawia się szczególnych wymagań dotyczących składu OTS, nie jest także konieczna wstępna selekcja przerabianych odpadów, proces można prowadzić okresowo w typowych reaktorach typu mieszalnikowego, ogrzewanych zewnętrznie w układzie częściowej hermetyzacji (rys. 5).

#### PODSUMOWANIE

Wykazano możliwość wykorzystania odpadów tworzyw polimerowych jako modyfikatorów substancji bitumicznych różnego pochodzenia. Dodatek OTS korzystnie zmienia właściwości kompozycji z naftowymi bitumami wtórnymi. Zwiększenie ilości odpadów powodowało podwyższenie temperatury mięknienia i zwiększenie twardości oraz obniżenie temperatury łamliwości i zmniejszenie penetracji.



Rys. 5. Ideowy schemat wytwarzania termolizatów OTS

Fig. 5. Schematic diagram of production of waste plastic thermolizates



Modyfikacja asfaltu kompozycjami dwuskładnikowymi, zawierającymi odpady poliolefin prowadziła do zmniejszenia jego wrażliwości termicznej i wzrostu lepkości, co było korzystne z punktu widzenia aplikacji, oraz do spadku wartości energii aktywacji przepływu lepkiego, co z kolei zwiększało podatność przetwórczą kompozycji.

Wyroby aplikowane na zimno, tj. lepiki asfaltowe, roztwory gruntujące, masy asfaltowe i szpachlowe zawierały odpad polistyrenu oraz kompatybilne z nim oleje: sklarowany lub ekstrakt furfurolowy. Masy użytkowe do stosowania na gorąco, tj. asfaltowe kity uszczelniające, masy zalewowe i lepiki asfaltowo-polimerowe sporządzano z wykorzystaniem odpadów poliolefin, polistyrenu spienionego wraz z olejem zużyтым i ekstraktem furfurolowym.

Materiały użytkowe zawierające odpady tworzyw polimerowych i wtórne bitumy naftowe, otrzymane na podstawie receptur optymalnych, spełniały wymagania odpowiednich norm przedmiotowych.

Technologie sporządzania lepeków asfaltowo-polimerowych do stosowania na zimno oraz roztworów gruntujących opracowane w warunkach laboratoryjnych, sprawdziły się w skali przemysłowej.

Termoliza odpadowych tworzyw polimerowych z ciężkimi frakcjami ropy naftowej lub pakiem węglowym umożliwiła utylizację odpadów z pominięciem ich wstępnej segregacji i mycia. Uzyskane termolizaty mogą być wykorzystane jako lepiszcze do brykietowania paliw

stałych lub do wytwarzania mas bitumicznych dla budownictwa.

*Praca wykonana w ramach PBZ-MNiSW-5/3/2006.*

#### LITERATURA

1. Kowalska E.: *Przem. Chem.* 2007, **87**, 171.
2. Kijeński J., Polaczek J.: *Polimery* 2004, **49**, 669.
3. Walczak K.: *Środowisko* 2007, **352**, 14.
4. Karczmarek M.: *Plast. Rev.* 2004, **44**, 50.
5. Zieliński J., Gurdzińska E., Liszyńska B., Osowiecka B., Ciesińska W., Brzozowska T.: *Przem. Chem.* 2009, **88**, 172.
6. Gurdzińska E., Zieliński J., Liszyńska B., Brzozowska T., Osowiecka B., Ciesińska W.: *Polimery* 2010, **55**, 139.
7. Gurdzińska E., Zieliński J., Liszyńska B., Osowiecka B., Brzozowska T., Ciesińska W.: 7. Środkowo-Europejska Konferencja „Recykling i odzysk materiałów polimerowych. Nauka—Przemysł”, Międzyzdroje—Kopenhaga, 13–16 października 2008, *Mat. Konf.*, str. 109–112.
8. Liszyńska B., Zieliński J., Gurdzińska E., Brzozowska T., Osowiecka B., Ciesińska W., Makomaski G.: XIX Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Wrocław — Karczowiska, 20–23 września 2009, *Mat. Konf.*, str. 405–408.
9. Zieliński J., Gurdzińska E., Liszyńska B., Brzozowska T., Osowiecka B., Ciesińska W., Makomaski G.: 8. Środkowo-Europejska Konferencja „Recykling i odzysk materiałów polimerowych. Nauka—Przemysł”, Ustroń Jaszowiec, 4–6 listopada 2009, *Mat. Konf.*, str. 153–155.

---

## Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, **wyłącznie w języku angielskim, krótkie** (3–4 strony maszynopisu z podwójną interlinią i ewentualnie 2–3 rysunki lub 1–2 tabele) **prace oryginalne**, którym gwarantujemy szybką ścieżkę druku, co oznacza, że pojawią się one w czasopiśmie w okresie nieprzekraczającym 5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez redakcję. Artykuł należy przygotować jak zwykle wg wytycznych zamieszczonych we wskazówkach dla Autorów.