



Nowoczesne materiały polimerowe
i ich przetwórstwo
Część 2

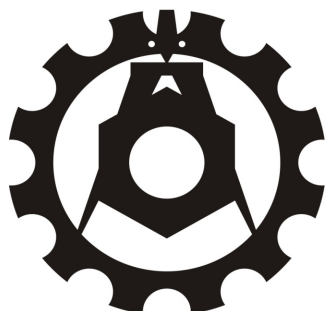
redakcja
Tomasz Klepka

MONOGRAFIE

Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo

Część 2

Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Mechaniczny
ul. Nadbystrzycka 36
20-618 LUBLIN

Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo

Część 2

redakcja
Tomasz Klepka



Politechnika Lubelska
Lublin 2015

Recenzent:

prof. dr. hab. inż. Janusz W. Sikora, Politechnika Lubelska

Autorzy:

Sebastian Białasz

Tomasz Garbacz

Tomasz Jachowicz

Patrycja Kasperska

Arkadiusz Kloziński

Izabela Kruszelnicka

Iwona Michalska-Požoga

Jacek Nabiałek

Ewa Olewnik-Kruszkowska

Bartłomiej Przybyszewski

Bronisław Samujło

Aneta Tor-Świątek

Rafał Zawilski

Ľudmila Dulebová

Dobrochna Ginter-Kramarczyk

Kornelia Kadac

Tomasz Klepka

Volodymyr Krasinskyi

Marek Macko

Michał Michałkiewicz

Jacek Nowaczyk

Paweł Palutkiewicz

Tomasz Rydzkowski

Marek Szostak

Stanisław Zajchowski

Korekta: Anna Pudło

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2015

ISBN: 978-83-7947-171-3

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl

www.biblioteka.pollub.pl

Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

www.agencjatop.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl

Nakład: 100 egz.

SPIS TREŚCI

Wstęp.....	6
Streszczenia.....	9
1. Nowoczesne materiały polimerowe.....	17
1.1. Nowoczesne opakowania wielowarstwowe z warstwą barierową (<i>Tomasz Jachowicz, Bartłomiej Przybyszewski</i>).....	17
1.2. Polimery przewodzące stosowane do budowy ogniw słonecznych (<i>Kornelia Kadac, Jacek Nowaczyk</i>).....	31
2. Innowacyjne metody przetwórstwa tworzyw.....	45
2.1. Technologie wtryskiwania z dynamicznymi zmianami temperatury formy (<i>Marek Szostak, Rafał Zawilski</i>)	45
2.2. Podstawy wytłaczania tarczowego i ślimakowo-tarczowego (<i>Tomasz Rydzkowski, Iwona Michalska-Požoga</i>)	64
2.3. Modelowanie procesu wtryskiwania wspomaganego gazem (<i>Jacek Nabiałek</i>).....	82
2.4. Charakterystyka technologii wytwarzania przyrostowego (<i>Tomasz Klepka, Sebastian Białasz</i>).....	94
3. Maszyny i narzędzia stosowane do nowych technologii	111
3.1. Zgrzewanie folii polimerowych metodą klinową (<i>Tomasz Garbacz, Volodymyr Krasynski</i>).....	111
3.2. Aspekty rozdrabniania w przetwórstwie i recyklingu tworzyw Polimerowych (<i>Marek Macko</i>).....	125
3.3. Badania reologiczne polimerów termoplastycznych– charakterystyka pomiarów (<i>Arkadiusz Kloziński</i>).....	140
3.4. Wybrane aspekty recyklingu tworzyw elastomerowych (<i>Bronisław Samujło, Ludmila Dulebová</i>).....	152
4. Wytwory o specjalnych cechach i właściwościach.....	165
4.1. Kompozyty polimerowo-metalowe, struktura i właściwości (<i>Aneta Tor-Świątek</i>).....	165
4.2. Zastosowanie kompozytów - polimerowo drzewnych jako nośników błony biologicznej w technologii oczyszczania ścieków (<i>Izabela Kruszelnicka, Dobrochna Ginter–Kramarczyk, Michał Michałkiewicz, Stanisław Zajchowski</i>).....	183
4.3. Wpływ warunków przetwórstwa na właściwości wyprasek porowatych (<i>Paweł Palutkiewicz</i>).....	198
4.4. Zachowanie kompozytów polimerowych podczas hydrolizy (<i>Patrycja Kasperska, Ewa Olewnik-Kruszkowska</i>).....	220

Wstęp

NOWOCZESNE MATERIAŁY POLIMEROWE I ICH PRZETWÓRSTWO

W obecnych czasach materiały polimerowe są powszechnie używane w wielu różnych dziedzinach techniki. Tworzywa polimerowe coraz częściej zastępują tradycyjne materiały konstrukcyjne, a dzięki temu można z nich wykonywać elementy maszyn i mechanizmów lub wykorzystywać je jako materiały funkcjonalne. Rosnące zainteresowanie nowoczesnymi materiałami polimerowymi powoduje, że informacje naukowe odniesione do specjalistycznej literatury, dotyczące złożonej struktury chemicznej tworzyw, możliwości modyfikacji ich cech i właściwości podczas przetwórstwa mogą być przydatne dla specjalistów z różnych dziedzin nauki i techniki.

Treść monografii stanowi zbiór aktualnych informacji, które zgrupowano w czterech głównych rozdziałach: nowoczesne materiały polimerowe, metody przetwórstwa tworzyw, maszyny i narzędzia stosowane do nowych technologii oraz wytwory o specjalnych cechach i właściwościach.

W części drugiej szczegółowo opisano i przedstawiono informacje o nowych materiałach wielowarstwowych stosowanych na opakowania, gdzie co najmniej jedna z warstw jest wytworzona z tworzywa polimerowego o dużej barierowości. Scharakteryzowano polimery przewodzące, które są stosowane do budowy fotowoltaicznych ogniw słonecznych. Analizę metod przetwórstwa przeprowadzono na przykładach wtryskiwania opisując proces szybkiego nagrzewania form wtryskowych z wykorzystaniem dynamicznych zmian temperatury formy wtryskowej, w poszczególnych fazach działania maszyny. W następnym rozdziale opisano technologię oraz symulacje MES wtryskiwania wspomaganego gazem. Przedstawiono genezę oraz przegląd wybranych, nietypowych konstrukcji wyłaczarek tarczowych i ślimakowo-tarczowych do przetwórstwa tworzyw polimerowych. Zamieszczono także obszernie informacje, dotyczące niekonwencjonalnych metod wytwarzania, opisując różnorodne odmiany technik wytwarzania przyrostowego, potocznie nazywanych drukiem 3D. W kolejnych rozdziałach opisano przebieg procesu zgrzewania folii polimerowych metodą klinową. Przedstawiono konstrukcję i przebieg procesu rozdrabniania, ze szczególnym uwzględnieniem rozdrabniaczy wielokrawędziowych. Opisano sposoby wyznaczania najbardziej znaczących poprawek reometrycznych w pomiarach właściwości reologicznych polimerów oraz wpływ ich uwzględnienia na przebiegi krzywych płynięcia i lepkości.

Wykorzystanie wytworów o specjalnych właściwościach przedstawiono na przykładach zagospodarowania poużytkowych odpadów z tworzyw elastomerowych w postaci opon samochodowych. Ponadto, opisano i scharakteryzowano właściwości kompozytów polimerowo-metalowych mających różne formy i ilości zbrojenia metalowego w odniesieniu do osnowy polimerowej.

Materiały polimerowe do oczyszczania ścieków przedstawiono na przykładzie wykorzystania ich do budowy ruchomego złoża biologicznego.

Przedstawiono również wyniki badań wybranych właściwości wtryskiwanych wyprasek porowatych oraz zagadnienia degradacji hydro-litycznej polilaktydu i jego kompozytów.

W imieniu własnym oraz autorów poszczególnych rozdziałów zachęcam do zapoznania się z treścią niniejszej monografii.

Tomasz Klepka

NOVEL POLYMERS AND THEIR PROCESSING

At present, polymers are ubiquitous in several fields of technology. More and more frequently, polymers replace traditional materials. Consequently, polymers may form elements of machines and mechanisms or can be used as functional materials. The growing interest as regards novel polymers leads to the emergence of scientific information relating to specialist literature on the complex chemical structure of polymers, the capabilities for modifications in their processing and can play a significant role in the work of specialists representing numerous branches of science and technology.

The monograph constitutes a collection of current pieces of information grouped in four main chapters: novel polymer materials, innovative of polymer processing methods, machines and tools used in new technologies and products with special feature and properties.

The second part provides detailed information about new multi-layer materials used for packaging, wherein at least one of the layers is made of polymer material of low permeability. Conductive polymers which are used in the construction of photovoltaic solar cells are characterised. The analysis of processing methods was conducted on the examples of injection by describing the process of rapid mold heating by means of dynamic temperature changes of the mold and in different phases of operation of the machine. Another chapter describes the technology and FEM simulations of gas-assisted injection. It shows the origins and review of selected non-typical designs of disc and screw-disc extruders for processing of polymeric materials.

The chapter also contains comprehensive information on unconventional methods, describing different varieties of additive manufacturing techniques, commonly known as 3D printing. Another chapters describe the process of welding polymer films using wedge. The design and operation of the shredding process, with particular emphasis on multi-edge shredders are presented.

The methods of determining the most significant rheometric amendments in measurements of rheological properties of polymers and their impact on flow and viscosity curves are characterised. The use of special-property products is shown in the examples of the management of post-consumer plastic waste from elastomer materials in a form of car tires. Moreover, the properties of polymer-metal composites having different forms and amounts of metal reinforcement in relation to the polymer matrix are described and characterized as well. The polymeric materials for the purification of waste water are exemplified by their use in the construction of a moving bio-bed.

The results of selected properties of injection-moulded porous parts are described and the issues of hydrolytic degradation of polylactide and its composites are presented.

On behalf of the authors and myself I wish you fruitful reading.

Tomasz Klepka

Streszczenia

NOWOCZESNE OPAKOWANIA WIELOWARSTWOWE Z WARSTWĄ BARIEROWĄ

INNOVATIVE MULTILAYER PACKAGING WITH A BARRIER LAYER

W rozdziale 1.1. przedstawiono polimerowe materiały konstrukcyjne, które w chwili obecnej mają wiodącą rolę w przemyśle opakowaniowym. Rozwój tworzyw o coraz doskonalszych właściwościach użytkowych oraz nowe metody ich przetwórstwa znalazły odzwierciedlenie w dynamicznym rozwoju branży opakowaniowej. Potrzeba tworzenia nowych opakowań, spowodowała z kolei rozwój technologii wytwarzania nowoczesnych folii i płyt wielowarstwowych. Istotą takiego wytworu polimerowego w postaci materiału wielowarstwowego, jest wykorzystanie kilku tworzyw o odmiennych właściwościach, których warstwy są łączone trwale ze sobą. Przy czym co najmniej jedną z nich wytwarza się z tworzywa polimerowego o dużej barierowości do przepuszczania gazów, w tym głównie tlenu i dwutlenku węgla.

*Dr inż. Tomasz Jachowicz
Katedra Procesów Polimerowych
Politechnika Lubelska
t.jachowicz@pollub.pl*

*Dipl.-Ing. Bartłomiej Przybyszewski
Institut für Leichtbau und Kunststofftechnik
Technische Universität Dresden
bartlomiej.przybyszewski@tu-dresden.de*

POLIMERY PRZEWODZĄCE STOSOWANE DO BUDOWY OGNIW SŁONECZNYCH

CONDUCTING POLYMERS USED IN THE CONSTRUCTION OF SOLAR CELLS

W rozdz. 1.2. zawarto charakterystykę polimerów przewodzących stosowanych do budowy ogniw słonecznych. Zamieszczono krótki opis struktury i właściwości polimerów przewodzących, a także informacje odnośnie elementów budowy, metod wytwarzania i zasady działania polimerowego ogniwa fotowoltaicznego. W rozdziale zwrócono uwagę na konieczność upowszechniania alternatywnych źródeł energii, np. energii słonecznej. Stwierdzono, iż polimery przewodzące stanowią interesującą alternatywę dla półprzewodników nieorganicznych. Ponadto, prezentowany rozdział został wzbogacony licznymi przykładami związków polimerowych współcześnie wykorzystywanych w konstrukcji ogniw słonecznych.

*Mgr Kornelia Kadac
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
w Toruniu
Wydział Chemii
k_kadac@doktorant.umk.pl*

*Dr hab. Jacek Nowaczyk
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
w Toruniu
Wydział Chemii
n_jacek@chem.umk.pl*

TECHNOLOGIE WTRYSKIWANIA Z DYNAMICZNYMI ZMIANAMI TEMPERATURY FORMY

INJECTION TECHNOLOGIES WITH CHANGES OF DYNAMIC MOLD TEMPERATURE

W rozdziale 2.1. przedstawiono metody szybkiego nagrzewania form wtryskowych. Pokazano różnice pomiędzy klasycznym procesem wtryskiwania, a omawianą odmianą, z wykorzystaniem dynamicznych zmian temperatury formy wtryskowej, w poszczególnych fazach działania wtryskarki. Opisano główne wady i zalety tego procesu oraz zjawiska fizyczne zachodzące w procesach cyklicznego nagrzewania gniazd form wtryskowych. Przedstawiono także szczegółową charakterystykę stosowanych obecnie rozwiązań dynamicznego sterowania temperaturą gniazd formujących. Rozdział zamyka podsumowanie, które ukazuje możliwości nowych zastosowań przemysłowych, jakie są dostępne w wyniku zastosowania w procesie przetwórstwa tworzyw polimerowych cyklicznych zmian temperatury formy wtryskowej.

*Dr hab. inż. Marek Szostak, prof. PP
Instytut Technologii Materiałów,
Politechnika Poznańska
marek.szostak@put.poznan.pl*

*Mgr. inż. Rafał Zawilski
Instytut Technologii Materiałów,
Politechnika Poznańska
rafal.zawilski@put.poznan.pl*

PODSTAWY WYTŁACZANIA TARCZOWEGO I ŚLIMAKOWO-TARCZOWEGO

BASICS OF DISC AND SCREW-DISC EXTRUSION

W rozdziale 2.2 przedstawiono genezę oraz przegląd wybranych, nietypowych konstrukcji wytlaczarek do tworzyw polimerowych. Opisano ich oryginalną cechę, polegającą na występowaniu w układzie uplastyczniającym strefy tarczowej lub jednocześnie, strefy ślimakowej i tarczowej. Dzięki takiej konstrukcji układu uplastyczniającego można otrzymywać wysoki stopień ujednorodnienia wytłaczanych tworzyw i ich mieszanin. Szczegółowo przedstawiono opis konstrukcji oraz wyniki rozwiązań teoretycznych, wraz z wynikami badań symulacyjnych, dotyczących wpływu zmian warunków panujących w strefie tarczowej wytłaczarki, na właściwości wytłoczyny. Po przeanalizowaniu przemieszczania się cząsteczek tworzywa w szczelinie strefy tarczowej wytłaczarki stwierdzono, że poprzez odpowiednią zmianę warunków w tej strefie można wpływać na strukturę tworzywa przetwarzanego.

*Dr hab. inż. Tomasz Rydzkowski, prof. UWM
Katedra Technologii Materiałów i Maszyn
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski
w Olsztynie
tomasz.rydzkowski@uwm.edu.pl*

*Dr inż. Iwona Michalska-Požoga
Katedra Procesów i Urządzeń Przemysłu
Spożywczego
Politechnika Koszalińska
iwona.michalska@tu.koszalin.pl*

MODELOWANIE PROCESU WTRYSKIWANIA WSPOMAGANEGO GAZEM

MODELING OF GAS-ASSISTED INJECTION MOLDING PROCESS

W rozdziale 2.3 opisano technologię wtryskiwania wspomaganego gazem, która umożliwia wytwarzanie wyprasek pustych w środku, charakteryzujących się mniejszą masą, niż ich odpowiedniki wytwarzane w procesie wtryskiwania konwencjonalnego. Przedstawiono podstawy tego procesu oraz różne jego odmiany. Na wykonanych modelach wyprasek przeprowadzono obliczenia symulacyjne MES wraz z procedurą prowadzenia procesu z dodatkowym wtryskiwaniem gazu. Badania prowadzono przy częściowym, wstępnym wypełnieniu gniazda formującego oraz przy całkowitym wypełnieniu gniazda formującego. Obliczenia numeryczne pozwoliły na dobranie optymalnego, wstępnego wypełnienia gniazda oraz dobór najlepszego profilu ciśnienia gazu, w celu uzyskania wypraski wtryskowej o wymaganych właściwościach.

Dr inż. Jacek Nabiałek
Zakład Przetwórstwa Polimerów
Politechnika Częstochowska
nabialek@ipp.pcz.pl

CHARAKTERYSTYKA TECHNOLOGII WYTWARZANIA PRZYROSTOWEGO

CHARACTERISTICS OF ADDITIVE MANUFACTURING TECHNOLOGY

W rozdziale 2.3 opisano podstawy technologii przyrostowych, zaliczane do tzw. niekonwencjonalnych metod wytwarzania. Są one najbardziej rozwijającymi się metodami tworzenia przestrzennych wyrobów z tworzyw polimerowych i metali. Przedstawiono podstawy procesu wytwarzania warstwa po warstwie oraz opisano różnorodne odmiany technik wytwarzania przyrostowego, dzięki którym możliwe jest wytwarzanie fizycznego wyrobu wyłącznie na podstawie modelu bryłowego, opracowanego w systemach CAD 3D. Przedstawiono procedurę wykonywania fizycznych obiektów na bazie modeli 3D, opisano materiały, budowę maszyn oraz warunki wytwarzania wyrobów z tworzyw termoplastycznych, w wyniku osadzenie stopionego materiału przy pomocy dyszy modelującej, nanoszenia kolejnych warstw fotopolimeru (żywic akrylowych) wraz z utwardzaniem za pomocą światła UV oraz selektywnego spiekanie laserem.

Dr hab. inż. Tomasz Klepka, prof. PL
Katedra Procesów Polimerowych
Politechnika Lubelska
t.klepka@pollub.pl

Inż. Sebastian Białasz
Koło Naukowe Katedry Procesów
Polimerowych
Politechnika Lubelska
sebastian.bialasz@gmail.com

ZGRZEWANIE FOLII POLIMEROWYCH METODĄ KLINOWĄ

WELDING POLYMER FILMS USED WEDGE METHOD

W rozdziale 3.1 przedstawiono zagadnienia dotyczące zgrzewania folii polimerowych. Opisano wybrane metody zgrzewania folii, stosowane urządzenia i stanowiska technologiczne. Folie te są łączone ze sobą za pomocą zgrzewania rezystancyjnego, najczęściej ze względu na wymiary łączonych elementów: metodą nagrzanego drutu, listwy, nagrzanym klinem, metodami impulsowymi lub indukcyjnymi. W rozdziale przedstawiono przykładowe badania zgrzewania trzech rodzajów folii polimerowych. Opisano przebieg procesu zgrzewania metodą klinową, charakterystykę materiałów, zastosowanych urządzeń oraz opisano zmienne warunki procesu zgrzewania. Otrzymane połączenia zgrzewanych folii polimerowych zostały poddane wybranym badaniom fizykalnym. Stwierdzono, że rodzaj zgrzewanych folii oraz warunki tego procesu, mają wpływ na właściwości wytrzymałościowe otrzymanych połączeń zgrzewanych.

Dr inż. Tomasz Garbacz
Katedra Procesów Polimerowych
Politechnika Lubelska
t.garbacz@pollub.pl

Dr inż. Volodymyr Krasinskyi
Department of Chemical Technology of Plastics
Lviv Polytechnic National University
vkrasinsky82@gmail.com

ASPEKTY ROZDRABNIANIA W PRZETWÓRSTWIE I RECYKLINGU

TWORZYW POLIMEROWYCH

ASPECTS OF GRINDING IN THE PROCESSING AND RECYCLING

OF PLASTICS

W rozdziale 3.2 opisano i wskazano rozdrabnianie, jako ważny proces w technologii przetwórstwa i recyklingu tworzyw polimerowych. Oceniono, że w przypadku podatności tworzyw termoplastycznych na rozdrabnianie, należy uwzględniać właściwości materiału ale również czynniki zewnętrzne. Dokonano krótkiego przeglądu konstrukcji rozdrabniaczy, ze szczególnym uwzględnieniem rozdrabniaczy wielokrawędziowych, w aspekcie rozdrabniania tworzyw polimerowych. Szczególną uwagę poświęcono aspektom zapotrzebowania energetycznego podczas rozdrabniania. Zaprezentowano metodykę badań, oraz zrealizowano badania weryfikujące i dokonano analizy tych wyników. Dzięki zrealizowanym badaniom eksperymentalnym i analizom porównawczym osiągnięto cel badawczy, polegający na doborze i weryfikacji idei rozdrabniacza, oraz doboru elementów konstrukcyjnych zespołów do rozdrabniania przeznaczonych do odpadów z tworzyw polimerowych.

Dr hab. inż. Marek Macko, prof. UMT
Wydział Matematyki, Fizyki i Techniki
Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy
mackomar@ukw.edu.pl

BADANIA REOLOGICZNE POLIMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH, CHARAKTERYSTYKA POMIARÓW

RHEOLOGICAL TESTING OF THERMOPLASTIC POLYMERS, MEASUREMENTS CHARACTERIZATION

W rozdziale 3.3 opisano znaczenie poprawek reometrycznych w pomiarach właściwości reologicznych polimerów termoplastycznych. Przedstawiono sposoby wyznaczania najbardziej znaczących poprawek reometrycznych (poprawki Rabinowitscha, poprawki Bagleya i poprawki Mooneya) oraz wpływ ich uwzględnienia na przebiegi krzywych płynięcia oraz krzywych lepkości. Analiza efektów ubocznych przepływu uplastycznionych polimerów została przeprowadzona dla kompozytów polietylenu małej gęstości (PE-LD) zawierających jako napełniacz węglan wapnia (CaCO_3). Opisane badania zostały przeprowadzone w rzeczywistych warunkach przetwórczych, przy użyciu reometru wytłaczarkowego typu in-line.

*Dr inż. Arkadiusz Kloziński
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Politechnika Poznańska
arkadiusz.klozinski@put.poznan.pl*

WYBRANE ASPEKTY RECYKLINGU TWORZYW ELASTOMEROWYCH SELECTED ASPECTS OF THE RECYCLING OF ELASTOMERIC MATERIALS

W rozdziale 4.1. przedstawiono przykłady zagospodarowania poużytkowych odpadów z tworzyw elastomerowych, zwłaszcza zużytych opon pojazdów samochodowych. Oceniono, że tego typu zużyte wytwory elastomerowe stanowią poważny problem ekologiczny i gospodarczy. W rozdziale przedstawiono analizę stosowanych metod recyklingu tworzyw, podano przykłady recyklingu produktowego, materiałowego, surowcowego oraz opisano jakie są korzyści recyklingu energetycznego.

*Dr inż. Bronisław Samujło
Katedra Procesów Polimerowych
Politechnika Lubelska
b.samujlo@pollub.pl*

*Ing. Ludmila Dulebová, PhD
Katedra Technologii a Materiálov
Technická Univerzita v Košiciach,
ludmila.dulebova@tuke.sk*

KOMPOZYTY POLIMEROWO-METALOWE, STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI

POLYMER-METAL COMPOSITES STRUCTURE AND PROPERTIES

W rozdziale 4.2. opisano i przedstawiono materiały specjalnego zastosowania w postaci kompozytów polimerowo-metalowych. W zależności od budowy oraz rodzaju i ilości zbrojenia metalowego, nadaje im się zwiększone przewodnictwo cieplne i elektryczne. Osnowa polimerowa powoduje zmniejszeniem masy wytworu oraz umożliwia

otrzymanie dowolnych kształtów wytworu. W rozdziale przedstawiono wyniki badań procesu wytwarzania kompozytów polimerowo-metalowych metodą wytlaczenia konwencjonalnego, w którym jako osnowę zastosowano poli(chlorek winylu) plastyfikowany, zaś zbrojenie wykonano z żelaza w postaci proszku. Badania charakterystyki wytłaczania wykazały, że dodanie do tworzywa proszku ma wpływ na wielkości charakteryzujące proces przetwórstwa. Dodatkowo znaczącej zmianie ulegają poszczególne właściwości fizyczne jak i morfologia wytwarzanego wytworu.

Dr inż. Aneta Tor - Świątek
Katedra Procesów Polimerowych
Politechnika Lubelska
a.tor@pollub.pl

ZASTOSOWANIE KOMPOZYTÓW-POLIMEROWO DRZEWNYCH JAKO NOŚNIKÓW BŁONY BIOLOGICZNEJ W TECHNOLOGII OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

THE USE OF WOOD POLYMER COMPOSITES AS A CARRIERS OF BIOFILM IN THE WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGIES

W rozdziale 4.3. przedstawiono informacje, że w technologii oczyszczania ścieków dąży się do minimalizacji objętości reaktorów, zmniejszenia zużycia energii oraz do zwiększenia stopnia usuwania określonego rodzaju zanieczyszczeń. Opisano technologię metodą zawieszonego złoża ruchomego MBBR (*ang. Moving Bed Biofilm Reaktor*). Elementy MBBR zostały zaprojektowane w taki sposób, aby stanowiły jak największą powierzchnię czynną dla błony biologicznej. Przedstawiono wyniki badań dotyczące oczyszczania ścieków z wykorzystaniem ruchomego złoża biologicznego, wykonanego wyłącznie z czystych materiałów polimerowych m. in. polietylenu i polipropylenu. Opisano innowacyjne rozwiązania wykorzystujące do oczyszczania ścieków błony biologicznej z kompozytów polimerowo-drzewnych WPC (*ang. Wood Polymer Composites*) o powierzchni czynnej (powyżej $1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$).

Dr inż. Izabela Kruszelnicka
Zakład Zaopatrzenia w Wodę
i Ochrony Środowiska
Politechnika Poznańska
izabela.kruszelnicka@put.poznan.pl

Dr inż. Dobrochna Ginter-Kramarczyk
Zakład Zaopatrzenia w Wodę
i Ochrony Środowiska
Politechnika Poznańska
dobrochna.ginter-kramarczyk@put.poznan.pl

Dr Michał Michalkiewicz
Zakład Zaopatrzenia w Wodę
i Ochrony Środowiska
Politechnika Poznańska
michał.michalkiewicz@put.poznan.pl

Dr hab. inż. Stanisław Zajchowski, prof. UTP
Zakład Technologii Polimerów
Uniwersytet Techniczno Przyrodniczy
w Bydgoszczy
stanislaw.zajchowski@utp.edu.pl

WPLYW WARUNKÓW PRZETWÓRSTWA NA WŁAŚCIWOŚCI WYPRASEK POROWATYCH

EFFECT OF PROCESSING CONDITIONS FOR POROUS MOLDING PARTS PROPERTIES

W rozdziale 4.4 przedstawiono zagadnienia dotyczące przetwórstwa termoplastycznych tworzyw porowatych metodą wtryskiwania. W pierwszej części pracy opisano wpływ warunków uplastyczniania (ciśnienia uplastyczniania oraz dekompresji po dozowaniu) na właściwości i strukturę wyprasek porowatych. W drugiej części opisano wpływ podstawowych parametrów wtryskiwania: prędkości wtryskiwania, temperatury formy, temperatury wtryskiwania oraz zawartości poroforu na właściwości wyprasek. Przeprowadzono również badania strukturalne w przekroju prostopadłym i równoległym do kierunku przepływu tworzywa w formie. Wykazano, że dodanie 2% poroforu do PE-HD jest wystarczające, w celu otrzymywania wyprasek o dobrej jakości powierzchni i wymaganych właściwościach zbliżonych do właściwości wyprasek litych.

*Dr inż. Paweł Palutkiewicz
Zakład Przetwórstwa Polimerów
Politechnika Częstochowska
palutkiewicz@ipp.pcz.pl*

ZACHOWANIE KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH PODCZAS HYDROLIZY

BEHAVIOUR OF POLYMER COMPOSITES DURING THE HYDROLYSIS

W rozdziale 4.5 omówiono i opisano zagadnienia związane z degradacją hydrolytyczną polilaktydu i jego kompozytów. Wyjaśniono na czym polega proces hydrolyzy oraz jakie czynniki wpływają na tego typu reakcje. Opisano mechanizmy hydrolyzy czystego polilaktydu w zależności od pH środowiska. Omówiono wpływ nanorurek węglowych, tlenków metali oraz gliniek mineralnych na mechanizmy i kinetykę rozkładu osnowy polimerowej. W przypadku wprowadzonych do polilaktydu nanorurek węglowych, czystych i sfunkcjonalizowanych, jak również tlenków metali takich: jak ditlenek krzemu (SiO_2) oraz ditlenek tytanu (TiO_2) następuje przyspieszenie rozkładu polimeru. W takich przypadkach rozkład polimeru rośnie wraz ze wzrostem zawartości napełniacza w badanej próbce. Natomiast hydrolyza kompozytów zawierających krzemiany warstwowe, w dużej mierze zależy od rodzaju napełniacza i jego modyfikacji. Niemodyfikowane napełniacze przyspieszają degradację hydrolytyczną podczas gdy modyfikowane mogą opóźnić przebieg procesu rozkładu polilaktydu.

*Mgr Patrycja Kasperska
Katedra Chemii Fizycznej
i Fizykochemii Polimerów
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
w Toruniu
pkasper@doktorant.umk.pl*

*Dr Ewa Olewnik-Kruszkowska
Katedra Chemii Fizycznej
i Fizykochemii Polimerów
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
w Toruniu
olewnik@umk.pl*

1. Nowoczesne materiały polimerowe

1.1. Nowoczesne opakowania wielowarstwowe z warstwą barierową

Wstęp

Opakowanie zgodnie z definicją, jest to produkt o określonej konstrukcji, którego podstawowym zadaniem jest zabezpieczenie określonej zawartości podczas transportu i przechowywania. Funkcją techniczną opakowania jest umożliwienie ochrony znajdującego się wewnątrz opakowania towaru przed wpływem niekorzystnych czynników zewnętrznych lub wewnętrznych, bądź przeciwnie – zabezpieczenia otoczenia przed oddziaływaniem substancji znajdujących się w opakowaniu, a ponadto dystrybucję i konsumpcję opakowanego towaru. Oprócz funkcji technicznej opakowanie spełnia funkcję estetyczno-marketingową, wynikającą z wartości estetycznej opakowania oraz naniesionych na nim treści informacyjnych, mając zachęcać do nabycia danego towaru. Ponadto opakowanie pełni funkcję ekonomiczną, związaną ze stosunkiem kosztów wytworzenia opakowania do kosztów wytworzenia opakowanego towaru. Według innych opracowań przedstawionych w literaturze [7, 8, 14] opakowania powinny spełniać funkcję: ochronną, logistyczną, informacyjną i promocyjną. Tak więc odpowiadają one w swej istocie funkcjom scharakteryzowanym wcześniej.

Opakowania na produkty żywnościowe należą do grupy wytworów, które swoimi właściwościami muszą sprostać coraz surowszym wymaganiom wynikającym z obowiązujących uregulowań prawnych. Oprócz podstawowego warunku stawianego wytworom, którym jest brak jakiegokolwiek oddziaływania między materiałem (z którego jest ono wykonane) a zapakowanym wewnątrz produktem, opakowanie i wykorzystane do jego wykonania materiały muszą zapewniać właściwą wytrzymałość mechaniczną, szczelność, nieprzepuszczalność gazów oraz pary wodnej. Ponadto, wytwór ten musi zapewniać odporność na działanie mikroorganizmów, związków biologicznych oraz zabezpieczać przed promieniowaniem, głównie widzialnym oraz UV (rys. 1). Wprawdzie obecnie założenie braku interakcji między produktem, a opakowaniem uległo zmianie na skutek wprowadzania tzw. opakowań aktywnych i inteligentnych, których innowacyjną cechą jest zamierzone, korzystne oddziaływanie na produkt spożywczy, na przykład poprzez wpływ na zmianę składu lub cech organoleptycznych żywności. Niemniej jednak konieczność zapewnienia szczelności i zmniejszenia do minimum efektu oddziaływania czynników zewnętrznych nadal jest uważana za funkcję pierwszorzędą.



Rys. 1. „Puszki” z trójwarstwowego tworzywa PET, wykonane w technologii Kortec Klear Kan™ [12]

Materiałami konstrukcyjnymi, które w chwili obecnej mają wiodącą rolę w przemyśle opakowaniowym są tworzywa polimerowe. Historia zastosowania tworzyw jako materiałów opakowaniowych sięga początku XX w., kiedy w 1908r. szwajcarski chemik Jacques E. Brandenberger opracował i opatentował Cellophane® – tworzywo na bazie celulozy. Był on także konstruktorem maszyny do wytwarzania arkuszy folii transparentnej. W latach 1930–1950 odkryto dużą liczbę tworzyw termoplastycznych (PE, PVC, PMMA, PA, PS, PP) oraz opracowano przemysłowe metody ich wytwarzania i przetwórstwa. W efekcie tego opracowano ciekawe wynalazki w branży opakowaniowej, takie jak: taśmy samoprzylepne (1930, Scotch Tape), butelki na produkty kosmetyczne (1945, Squeezy bottle, Monsanto), pudełka na produkty spożywcze (1949, Tupperware), a także i torby na zakupy (1950). Klasyczna foliowa „reklamówka” pojawiła się na początku lat sześćdziesiątych, a masowa produkcja tego rodzaju opakowań rozpoczęła się w latach siedemdziesiątych. W roku 1973 wprowadzono do produkcji butelki z PET. W roku 1988 po raz pierwszy na opakowaniach pojawił się trójkątny znak recyklingu, a od 1990 roku rozpoczęła się produkcja Biopolu – pierwszego tworzywo biodegradowalnego, wytwarzanego na skalę przemysłową.

Rozwój tworzyw polimerowych o coraz doskonalszych właściwościach użytkowych oraz nowe metody ich przetwórstwa znalazły odzwierciedlenie w dynamicznym rozwoju branży opakowaniowej. Ogólnie dostępne informacje wskazują, że światowa produkcja tworzyw osiąga prawie 300 mln ton rocznie, z czego wiodącym producentem są Chiny (ok. 24% udziału) oraz kraje europejskie (około 20% udziału) [1]. Od wielu lat sektor opakowań w odniesieniu do Europy jest największym odbiorcą tworzyw, biorąc na siebie

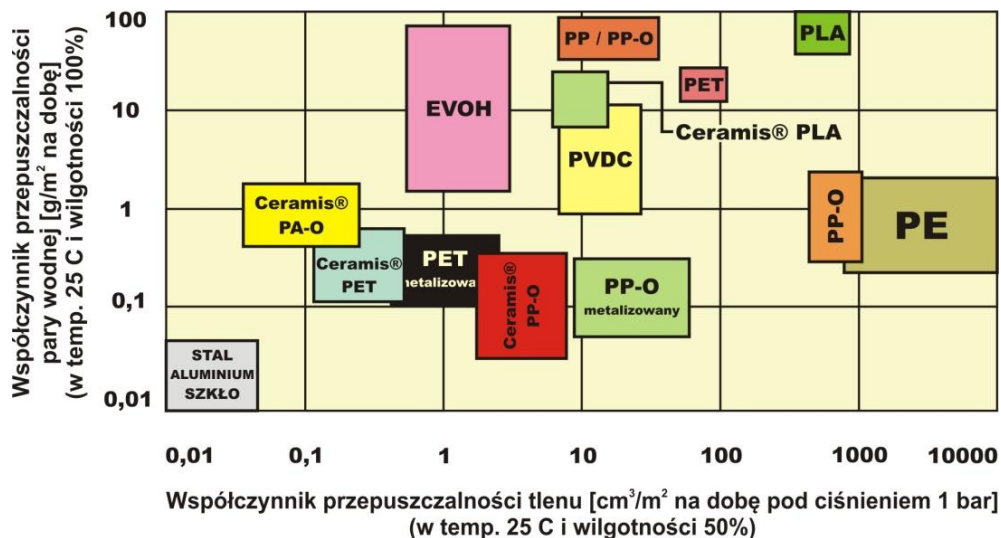
około 40% ogólnego zapotrzebowania na tego rodzaju materiały. W ogólnie rozumianym segmencie opakowaniowym, bez wyszczególniania branży spożywczej, największe wykorzystanie ma polietylen (PE-LD, PE-LLD oraz PE-HD), polipropylen (PP) oraz politereftalan etylenu (PET), dalsze miejsca zajmują polistyren (PS i EPS), poli(chlorek winylu) (PVC) oraz poliamid (PA). W Polsce, podobnie jak w Europie, sektor opakowań jest największym konsumentem tworzyw, osiągając pułap 32% zapotrzebowania. Jest to wartość mniejsza niż w Europie (średnio 39%), natomiast w naszym kraju jest to dział gospodarki wciąż odnotowujący sukcesywny wzrost, na poziomie 3% rocznie. W 2013 r. w Polsce najczęściej używanymi tworzywami do produkcji opakowań były PE-LD, PE-HD, PP oraz PET. Udział poszczególnych materiałów stosowanych na opakowania w skali kraju wygląda następująco: opakowania z tworzyw – 37,3%; opakowania z papieru i tektury – 32,7%; opakowania metalowe – 12,2%; opakowania szklane – 11,3%; opakowania drewniane i inne – 6,5%. Ocenia się, że cztery wiodące segmenty na rynku opakowań z tworzyw mają aktualnie następujące udziały: materiały i opakowania giętkie, przede wszystkim folia polietylenowa – 48%, opakowania formowane różnymi odmianami rozdmuchiwania – 30%, opakowania formowane wtryskowo – 13% oraz opakowania termoformowane sztywne – 9% [1].

Barierowość materiału

O przydatności tworzyw w branży opakowaniowej w głównej mierze decyduje ich przepuszczalność dla par i gazów, przede wszystkim pary wodnej, tlenu oraz dwutlenku węgla. Jednym ze wskaźników opisujących przepuszczalność jest barierowość materiału, którą określa się jako jego zdolność do ograniczania przepuszczalności par i gazów.

Z definicji przepuszczalność pary wodnej to ilość pary określona w gramach, która dyfunduje przez powierzchnię 1m^2 badanej folii, w czasie 1 doby, przy 85% wilgotności, w temperaturze 20°C (zgodnie z PN-EN ISO 15106-1, 2, 3: 2005). Z kolei przepuszczalność gazu to ilość gazu, która w ciągu 1 doby przenika przez 1m^2 folii w określonej temperaturze i przy określonej różnicy ciśnień [PN-EN ISO 4080: 1998/AC: 2000]. Metody badania przepuszczalności gazów opisuje także amerykańska norma ASTM D1434-82(2003). Badanie przenikalności tworzyw w postaci folii i płyt jest szeroko stosowane w celu porównania właściwości barierowych poszczególnych tworzyw i ich przydatności jako materiałów na opakowania [2, 3, 4, 8].

Większość typowych tworzyw konstrukcyjnych, które od lat były wykorzystywane w branży opakowaniowej, charakteryzuje się stosunkowo wysoką przepuszczalnością gazów (tabela 1 i 2). Polietylen małej i dużej gęstości, polistyren i polipropylen są łatwe w przetwórstwie i tanie, ale ich właściwości barierowe są gorsze niż dla poliamidu czy politereftalanu etylenu (rys. 2).



Rys. 2. Porównanie współczynników przepuszczalności tlenu i wody wybranych tworzywa sztucznych stosowanych na opakowania [7]

Z kolei w odniesieniu do przepuszczalności pary wodnej można przytoczyć uogólnione stwierdzenie, że tworzywa poliolefinowe charakteryzują się dobrą barierowością dla pary wodnej ale mają niską przepuszczalność dla gazów i odwrotnie. Przenikalność gazów można ograniczyć przez wzrost stopnia usieciowania lub orientowania folii, zaś przenikalność pary wodnej poprzez wzrost stopnia krystaliczności.

Tabela 1. Przepuszczalność gazów dla wybranych tworzyw [2, 14]

L.p.	Tworzywo	Tlen	Dwutlenek węgla	Azot	Hel
1	PE-LD	8586	b.d.	b.d.	b.d.
2	PS	4030	b.d.	b.d.	b.d.
3	PP orientowany	2526	b.d.	b.d.	b.d.
4	PE-HD	2325	b.d.	b.d.	b.d.
5	PA6 nieorientowany	78,74	b.d.	b.d.	b.d.
6	PET orientowany	35,64	303,9	7,1	2790
7	PA6 orientowany	25,59	102,6	10,8	1798
8	EVAL E	0,935	3,32	0,124	368,9
9	EVAL H	0,395	1,04	0,062	257,3
10	EVAL F	0,2	0,49	0,015	144,1

Wartości podane w cm^3/m^2 po czasie 24 godzin, ciśnieniu 0,1MPa, temperaturze 23°C dla folii o grubości 25 μm

Tabela 2. Przepuszczalność pary wodnej dla wybranych tworzyw [2]

L.p.	Tworzywo	Para wodna
1	PP orientowany dwuosiowo	5,9
2	PE-HD	5,9
3	PP	10,7
4	PE-LD	17,7
5	PET orientowany dwuosiowo	18,6
6	PET	20,2
7	PVC twardy	46,5
8	PS	131,8
9	PA orientowany dwuosiowo	158,1
10	PC	170,5
11	Eval L	124,0
12	Eval F	58,9
13	Eval H	32,6
14	Eval E	21,7

Wartości podane w g/m² po czasie 24 godzin, określone w temperaturze 40°C i wilgotności 90%, dla materiałów w postaci folii o grubości 25 μm

Wraz z rozwojem branży opakowaniowej i nowymi koncepcjami pakowania w tworzywa produktów spożywczych, dla których do tej pory były zarezerwowane wyłącznie opakowania szklane bądź metalowe, pojawiła się potrzeba wprowadzania nowych rozwiązań w tym zakresie [1, 6, 8, 9, 17].

Materiał polimerowy wielowarstwowy

Rozwój konstrukcji głowic wytłaczarskich i procesu współwytłaczania umożliwił opracowanie technologii wytwarzania folii i płyt wielowarstwowych, natomiast we wtryskiwaniu podobną rolę odegrało wprowadzenie wtryskiwania wieloskładnikowego metodą „sandwich”. Istotą polimerowego materiału wielowarstwowego jest wykorzystanie kilku tworzyw o odmiennych właściwościach, których warstwy są łączone trwale ze sobą w trakcie procesu przetwórstwa. Warstwa zewnętrzna, stykająca się z otoczeniem oraz warstwa wewnętrzna, mająca kontakt z opakowanym towarem są wykonane z tworzywa o odporności na przenikanie pary wodnej, z reguły posiadającego wysoki połysk i odporne na zarysowania. Kolejne warstwy to tworzywo o właściwościach fizycznych zapewniających odpowiednią wytrzymałość mechaniczną opakowania, natomiast warstwę centralną tworzy polimer o wyjątkowo wysokiej barierowości w stosunku do gazów, głównie tlenu i dwutlenku węgla. W zależności od rodzaju i właściwości materiału barierowego pojawia się czasem konieczność wprowadzenia dodatkowej warstwy adhezyjnej łączącej warstwę barierową z warstwą do niej przylegającą [2, 6, 8, 9].

W przypadku folii wielowarstwowych zazwyczaj liczba warstw wynosi od kilku do kilkunastu, niekiedy kilkudziesięciu (z uwagi na rosnące koszty wytwarzania). Duża ich liczba połączona z orientowaniem struktury ma za zadanie zapewnić możliwie jak największą wytrzymałość i odporność na rozdieranie (przy całkowitej grubości typowej folii opakowaniowej rzędu kilkudziesięciu mikrometrów).

W przypadku materiałów wielowarstwowych do kształtowania pojemników warstw jest mniej, najczęściej od trzech do siedmiu, co wynika ze specyfiki zastosowania pojemnika, który ma grubość ścianki wielokrotnie większą od folii, przez co jego wytrzymałość mechaniczna jest z założenia wyższa. W pojemnikach często na materiał stanowiący główną warstwę konstrukcyjną stosuje się tworzywa pochodzące z recykulacji, w celu obniżenia kosztów wytwarzania i wykorzystania tworzyw z recyklingu. Zewnętrzne warstwy stanowi tworzywo o wysokiej estetyce, natomiast warstwa centralna, stosunkowo najcieńsza, to najdroższy materiał polimerowy o bardzo wysokiej barierowości [2, 3, 6, 8].

Polimer o wysokiej barierowości

Opracowanie technologii wytwarzania materiałów wielowarstwowych umożliwiło połączenie korzystnych właściwości poszczególnych tworzyw, wykorzystując dobre właściwości wytrzymałościowe oraz odporność na przenikanie wilgoci jakie mają np. PE-HD, PS i PP z brakiem przepuszczalności gazów przez PET i PA. Kiedy badania dowiodły, że jednowarstwowe i wielowarstwowe opakowania zawierające PET, charakteryzujący się najlepszą barierowością nadal są niewystarczające do zapewnienia właściwych warunków przechowywania, między innymi takich produktów jak piwo i wino, koniecznością stało się zastosowanie materiału polimerowego o wyraźnie wyższej barierowości niż tworzywa wykorzystywane dotychczas [6]. Pierwszym takim tworzywem był kopolimer etylenu i octanu winylu (EVOH), który został opracowany i wprowadzony na rynek w 1972 roku przez japoński koncern Kuraray Co Ltd. pod nazwą handlową EVAL™. Inni producenci tworzyw barierowych na bazie EVOH to Nippon Gohsei oferujący Soarnol™, DuPont produkujący Selar™ oraz Bayer AG, mający w ofercie Levasint™. Kopolimer EVOH ma bardzo dobre właściwości barierowe i zabezpiecza przed przenikaniem gazów, około 10000 lepiej niż warstwa polietylenu o tej samej grubości. Z uwagi na bardzo wysoką cenę na ogół wytwarza się warstwy barierowe z EVOH w przedziale 12-20 μm. Bardzo dobre właściwości barierowe EVOH powodują, że całkowita grubość ścianki pojemnika lub barierowej folii ulega zmniejszeniu, dzięki czemu zmniejsza się masa opakowania. Kopolimer etylenu i octanu winylu występują w kilku odmianach, różniących się stosunkiem zawartości poszczególnych składników. Najwięcej etylenu zawiera EVAL™ L (27 mol%), który ma najlepsze właściwości barierowe i jest stosowany w butelkach. W kolejnych typach: F, J, T, F, C, H

oraz E zawartość etylenu sukcesywnie rośnie i właściwości barierowe obniżają się, aż do typu G (48 mol%), który jest zalecany do wytwarzania folii orientowanych i kurczliwych [2, 3, 4, 6].

Polimer barierowy z nanonapełniaczem

Kolejnym impulsem do otrzymywania polimerów o bardzo wysokiej barierowości stała się nanotechnologia, w której wykorzystano właściwości nanonapełniaczy płytkowych, w tym najbardziej popularnego montmorylonitu (MMT). Warstwowe ułożenie płytkowych nanocząstek zmodyfikowanego chemicznie montmorylonitu w matrycy polimerowej, najczęściej poliamidu (PA6 lub PA66), na skutek efektu labiryntowego powoduje znaczne wydłużenie drogi, jaką ma do pokonania molekula gazu lub pary wodnej. Dzięki temu uzyskuje się bardzo dobry efekt barierowości. Zawartość koncentratu nanokompozytowego w matrycy poliamidowej zawiera się w przedziale od 2 do 8%, przy czym za najbardziej korzystne uważa się napełnienie w zakresie od 2 do 4%, co pozwala na ponad dwukrotne ograniczenie przenikalność pary wodnej i tlenu. Nanokompozyt PA6/MMT o zawartości od 4 do 8% nanocząstek jest określany jako wysokonapełniony, ale dzięki temu barierowość otrzymanego materiału jest od czterech do pięciu razy lepsza niż pierwotnego poliamidu. Przykładami nanokompozytów PA6/MMT są Durethan®, NycoNano™, Aegis™ NC, Nanoblend™, Nanomide™, Ecobesta® oraz Systemer [2, 3, 4, 8].

Materiały tego typu wykazują wystarczająco wysoką barierowość i mogą być stosowane w technologii jednowarstwowej, co znacznie upraszcza zagadnienia związane z przebiegiem procesu wytwarzania opakowań i potrzebnego do tego parku maszynowego, dzięki czemu równoważy się wyższy koszt materiału, w konsekwencji powodując obniżenie ogólnego kosztu wytwarzania pojemnika jednowarstwowego w porównaniu z wielowarstwowym. Zastosowanie odmiany poliamidu (polymetaxylylene adipamide) o symbolu MXD6 jako matrycy dla nanocząstek MMT, pozwoliło otrzymać polimer o nazwie handlowej Imperm®, charakteryzujący się doskonałymi właściwościami barierowymi dla tlenu i dwutlenku węgla (zblizonymi do EVOH). Tworzywo to ma bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe, utrzymywane także w środowisku o dużej wilgotności i w podwyższonej temperaturze. W celu zwiększenia stopnia barierowości, materiały nanokompozytowe stosuje się także w technologiach wielowarstwowych. Przykładem tego mogą być pojemniki – butelki na piwo i soki owocowe wykonane z PET z warstwą barierową z PA6/MMT (firma Eastman).

Innym rozwiązaniem służącym zwiększeniu barierowości opakowań z tworzyw może być dodatek związków chemicznych, mających za zadanie przechwytywanie i neutralizację substancji przenikających z otoczenia bądź substancji wytwarzających się wewnątrz opakowania. Wśród nich występują między innymi pochłaniacze tlenu, dwutlenku węgla i etylenu oraz absorbery zapachów. Przykładami tworzyw zawierających pochłaniacze tlenu (oxygen

scavengers) są: Amosorb™ DFC, Polyshield™, Aegis™ OX, Oxbar™ oraz Bindox™. Do poszczególnych warstw opakowań wprowadza się także substancje oparte na związkach antybakteryjnych, zawierających jony srebra.

Dzięki właściwościom antymikrobiologicznym powodują one zahamowanie wzrostu bakterii, jeśli takie pojawią się w produkcie. Przykładem takiego rozwiązania jest japoński materiał Zeomic®, rozpraszany w matrycy polietylenowej [2, 3, 4, 6, 17].

Metody wytwarzania materiałów wielowarstwowych

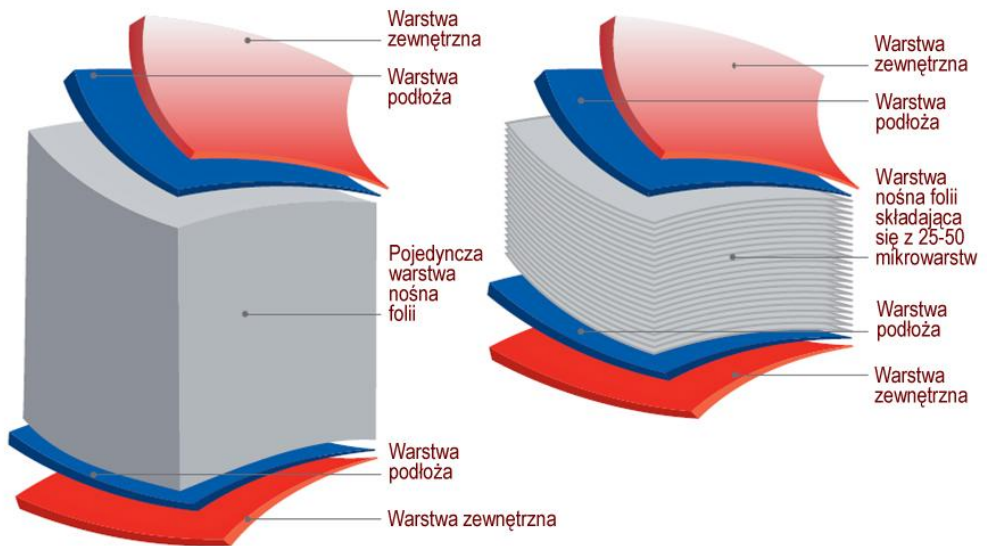
Podstawowe metody przetwórstwa tworzyw, zapewniające otrzymanie materiałów wielowarstwowych wykorzystywanych na opakowania, to różnorodne odmiany współwytłaczania (z rozdmuchiowaniem swobodnym i rozdmuchiowaniem w formie, z kalandrowaniem), wtryskiwanie wieloskładnikowe, a także i wylewanie. Cechą charakterystyczną tych procesów przetwórstwa jest możliwość zastosowania kilku maszyn oraz specjalnego narzędzia, umożliwiającego jednoczesne użycie kilku rodzajów tworzyw o zróżnicowanych właściwościach. Inną cechą jest także to, że możliwe jest wykonanie w jednym procesie technologicznym gotowego wytworu o budowie hybrydowej, mającego zazwyczaj kilka trwale związanych ze sobą warstw o różnej funkcji [5, 8, 9, 10].

Współwytłaczanie z rozdmuchiowaniem swobodnym

Współwytłaczanie z rozdmuchiowaniem swobodnym pozwala na wytwarzanie folii w formie rękawa. Proces ten polega na wytłaczaniu za pomocą głowicy wytłaczarskiej folii rurowej, po czym następuje natychmiastowe jej rozdmuchanie za pomocą powietrza, o nieznacznym ciśnieniu, doprowadzonego przez kanał w głowicy wytłaczarskiej do wnętrza rękawa i wyciągnięciu za pomocą urządzenia odbierającego. W czasie rozdmuchiwania zachodzi przede wszystkim rozciąganie w kierunku poprzecznym, natomiast podczas wyciągania folii następuje jej rozciąganie w kierunku wzdłużnym. Dzięki temu otrzymuje się jednorodny rękaw z folii o szerokości znacznie większej i grubości wielokrotnie mniejszej niż wymiary szczeliny roboczej w głowicy wytłaczarskiej. W tej technologii wyróżnia się wytłaczanie z rozdmuchiowaniem swobodnym pionowo w dół, pionowo w górę (za pomocą głowic krzyżowych) oraz poziomo (za pomocą głowic wzdłużnych). Przy czym najczęściej stosowane jest wytłaczanie z rozdmuchiowaniem swobodnym pionowo w górę. Głowica wytłaczarska do rozdmuchiowania folii wielowarstwowej współpracuje z kilkoma układami uplastyczniającymi (o liczbie nawet do dziewięciu układów, np. firma Battenfeld), a dzięki specjalnej konstrukcji układu kanałów przepływowych pozwala to na otrzymywanie folii o grubości kilkudziesięciu mikrometrów. Zastosowanie specjalnych układów zasilających głowicę wytłaczarską tworzywem, jednocześnie służących do zwielokrotnienia liczby warstw, pozwala na otrzymywanie za pomocą technologii AMF (Advanced

Microlayer Feedblock) folii liczących od kilkudziesięciu do kilkuset mikrowarstw (rys. 3). Zwielokrotnione w ten sposób warstwy składają się z tego samego tworzywa i są umiejscowione w centralnej części przekroju poprzecznego folii, a ich funkcją jest zarówno wzmocnienie efektu barierowego, jak również poprawa wytrzymałości mechanicznej [5, 8, 9, 10, 14].

FOLIA KURCZLIWA MIKROWARSTWOWA



Rys. 3. Porównanie zwykłej folii wielowarstwowej i folii z mikrowarstwami otrzymanej w technologii Micro-Layered [15]

Współwytłaczanie z rodmuchiowaniem w formie

Podczas współwytłaczania z rodmuchiowaniem stosuje się ograniczenie mechaniczne rodmuchiwanego rękawa i wówczas mamy do czynienia z rodmuchiowaniem w formie. W rezultacie takiego procesu otrzymuje się przede wszystkim wielowarstwowe pojemniki z tworzyw termoplastycznych o grubości ścianki od dziesiątych części milimetra do kilku milimetrów, w zależności od wielkości i przeznaczenia otrzymanego pojemnika.

W przypadku opakowań spożywczych są to pojemniki o pojemności od kilkuset mililitrów do kilku litrów, a ilość warstw z reguły nie przekracza siedmiu (rys. 4). Proces technologiczny wytłaczania z rodmuchiowaniem w formie odbywa się przy użyciu stanowisk technologicznych, w których skład wchodzi: wytłaczarka z głowicą wytłaczarską krzyżową, układ odcinająco-podający wytłoczoną w postaci rury, układ formy rodmuchowej oraz urządzenie do odbierania i pozycjonowania pojemników. Wytłaczanie jest

procesem ciągłym, natomiast następujący po nim proces rozdmuchu jest cykliczny, w związku z czym cały proces wytłaczania z rozdmuchiowaniem w formie staje się cykliczny [5, 8, 9, 10].



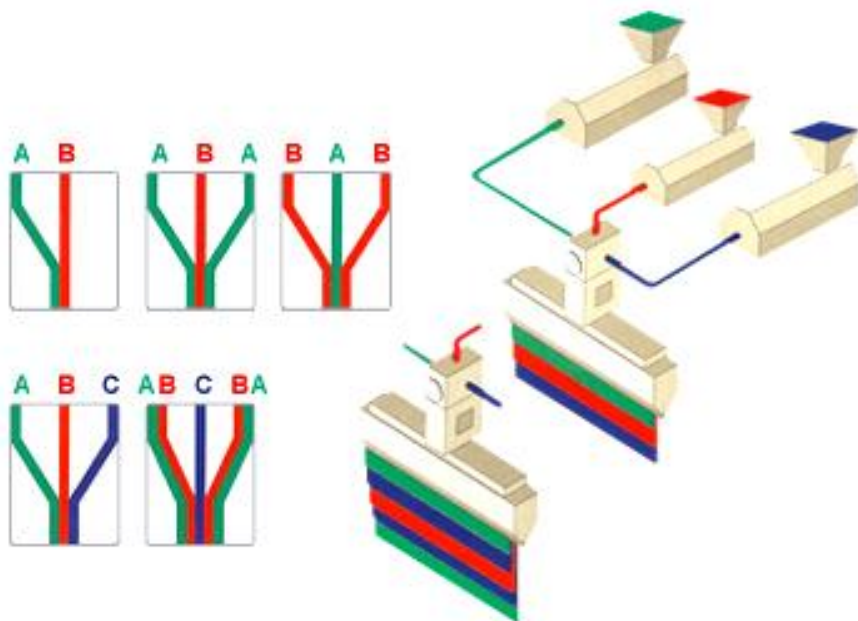
Rys. 4. Układ warstw w typowym pojemniku wielowarstwowym otrzymanym metodą rozdmuchiwania w formie [13]

Podczas wytłaczania z rozdmuchiowaniem w formie, głowicę wytłaczarską opuszcza wytłoczyna z tworzywa w stanie plastycznym, która wprowadzana jest do otwartego gniazda formy rozdmuchowej. Po wprowadzeniu odpowiedniej ilości tworzywa, forma zostaje zamknięta, zamykając wytłoczoną rurę w obszarze szyjki i dna pojemnika, a nadmiar materiału zostaje odcięty jako odpad. Przez trzpień rozdmuchujący umiejscowiony w szyjce pojemnika zostaje podane powietrze pod ciśnieniem, rozdmuchując uplastycznioną wytłoczynę do kształtu i wymiarów gniazda formującego, odpowiadających kształtowi i wymiarom pojemnika. Tworzywo w formie zostaje ochłodzone, po czym formę rozdmuchową otwiera się, a pojemnik usuwa z gniazda. Podczas rozdmuchiowania wytłoczyny rurowej zachodzi przede wszystkim rozciąganie w kierunku poprzecznym oraz w mniejszym stopniu rozciąganie w kierunku wzdłużnym, głównie pod wpływem masy własnej tworzywa znajdującego się w gnieździe. W przypadku mniejszych pojemników trzpień rozdmuchujący wprowadzany jest do formy z góry, natomiast przy otrzymywaniu pojemników większych trzpień wprowadza się od dołu formy. Z uwagi na zróżnicowanie kształtu i wymiarów rozdmuchiwanego pojemnika i wynikającą z tego różną drogę rozciągania w poszczególnych kierunkach, w celu zapewnienia jednakowej grubości ścianki pojemnika należy nadać wytłaczanej rurze z tworzywa różną grubością ścianki. Osiąga się to za pomocą głowic wytłaczarskich o regulowanej szerokości szczeliny w dyszy. W takich

przypadkach wytłoczyna ma większą grubość ścianki tam, gdzie następuje intensywniejsze rozciąganie w kierunku poprzecznym. Istnieje również dwuetapowa odmiana wytłaczania z rozdmuchiwaniem w formie, w której podczas formowania wstępnego otrzymuje się kształtkę wstępną, zwaną prepojemnikiem, o mniejszych wymiarach i grubszej ściance, po czym następuje formowanie zasadnicze, w którym po ustaleniu temperatury prepojemnika jest on rozdmuchiwany w gnieździe formy rozdmuchowej. Podczas tego procesu gdy wysokość pojemnika różni się znacznie od jego pozostałych wymiarów wymagane jest zastosowanie dodatkowego mechanicznego rozciągania wzdłużnego [5, 8, 9, 10].

Współwytłaczanie za pomocą głowicy szczelinowej

Inna odmiana wytłaczania, za pomocą głowicy szczelinowej, umożliwia otrzymywanie folii wielowarstwowej w postaci taśmy lub płyt wielowarstwowych (rys. 5). W tym przypadku głowica wytłaczarska współpracuje z kilkoma układami uplastyczniającymi, z których każdy dostarcza do niej inne tworzywo o odmiennych właściwościach.



Rys. 5. Schemat wytłaczania materiału wielowarstwowego za pomocą głowicy szczelinowej [16]

Odpowiednia konstrukcja układu kanałów przepływowych w głowicy szczelinowej zapewnia równomierny wypływ poszczególnych warstw tworzywa, nakładających się wzajemnie na siebie. Następnie wytłoczona taśma

jest doprowadzana do układu walców urządzenia kalandrującego, gdzie w wyniku różnicy prędkości obrotowej poszczególnych walców (najczęściej od 3 do 8) zostaje rozciągnięta w kierunku wzdłużnym, aż do osiągnięcia założonej grubości. Walce urządzenia kalandrującego różnią się między sobą temperaturą. Pierwszy walec, do którego jest doprowadzana taśma z głowicy wylączarskiej jest najcieplejszy, a na kolejnych temperatura sukcesywnie maleje, aż do zestalenia się tworzywa, kiedy uzyska się oczekiwaną grubość folii.

W przypadku zastosowania odpowiednich urządzeń pomocniczych istnieje możliwość rozciągania folii także w kierunku poprzecznym do kierunku wylączania i nawijania folii. Metodą wylączania przy użyciu głowicy szczelinowej i walcowania za pomocą kalandrów wytwarza się także płyty wielowarstwowe, które mogą mieć również warstwę spienioną. W linii wylączarskiej do płyt zamiast urządzenia do nawijania folii znajdują się transportery rolkowe, gilotyny do cięcia na określoną długość oraz urządzenia do układania i konfekcjonowania otrzymanych płyt. Płyty takie stosowane są później do przetwarzania za pomocą termoformowania-rozciągania próżniowego, w efekcie czego uzyskuje się: pudełka, kubeczki lub tacki [2, 5, 8, 9, 10].

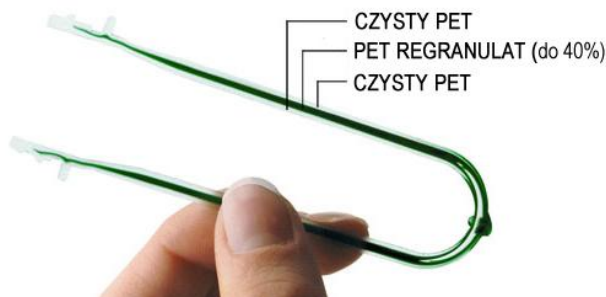
Wylewanie

Folię wielowarstwową w postaci arkuszy otrzymuje się również za pomocą procesu zwanego wylewaniem. Konieczna jest do tego głowica o konstrukcji zapewniającej równomierne podawanie kilku rodzajów tworzyw. Wylewanie polega na wypływie ze stałym natężeniem tworzywa w stanie plastycznym (rzadziej ciekłym) na przesuwające się podłoże. Warstwa tworzywa o określonej grubości, przesuując się wraz z podłożem ulega utwardzeniu, po czym gotowy wytwór może stanowić warstwę tworzywa integralnie związaną z podłożem, bądź w wyniku dodatkowych operacji technologicznych utwardzona warstwa wylanego tworzywa może być oddzielona od podłoża. Wylewanie odbywa się za pomocą maszyn do wylewania, których zasadniczym zespołem jest narzędzie do wylewania, posiadające układ szczelin wylewających o określonym kształcie i wymiarach. Gdy narzędziem jest głowica wylewająca, szczelinę wylewającą nazywa się szczeliną międzyplaszczynową, a proces jest określany jako wylewanie listwowe. Jeśli narzędziem jest układ trzech lub czterech walców, szczelina wylewająca nazywana jest szczeliną międzywalcową, a proces określa się jako wylewanie walcowe [2, 5, 6, 9].

Wtryskiwanie wieloskładnikowe

Wtryskiwanie wieloskładnikowe zamknięte znalazło zastosowanie do wytwarzania pojemników wielowarstwowych w technologii „sandwich” lub „monosandwich”, gdzie otrzymana wypraska wtryskowa składa się z rdzenia i naskórka, wykonanych z tworzyw o różnych cechach użytkowych.

Opakowania takie są zazwyczaj trzywarstwowe, przy czym warstwę zewnętrzną i wewnętrzną (czyli naskórek) stanowi to samo tworzywo polimerowe o dobrych właściwościach wytrzymałościowych, natomiast warstwą środkową jest polimer o bardzo dobrych właściwościach barierowych (rys. 6).



Rys. 6. Przekrój przez trójwarstwowy prepojemnik, wykonany w technologii SurShot, przeznaczony do późniejszego rozdmuchiwania w formie [11]

W branży opakowań z tworzyw metodę wtryskiwania wieloskładnikowego stosuje się głównie do wytwarzania prepojemników z PET, które później są poddawane rozdmuchiwaniu. W takich przypadkach produktem końcowym są butelki z precyzyjnie ukształtowaną szyjką oraz gwintem współpracującym ze szczelną zakrętką. Metodą tą można wytwarzać także gotowe pojemniki, na przykład: puszki lub słoiki, gdzie materiałem naskórka jest polipropylen. Wtryskiwanie wieloskładnikowe wymaga maszyn – wtryskarek o specjalnej konstrukcji dyszy wtryskowej (jedno- lub wielokanałowej) oraz zaawansowanych systemów sterowania synchronizujących działanie dwóch układów uplastyczniających oraz dyszy [5, 6, 8, 9, 10].

Podsumowanie

Rozwój opakowań z tworzyw polimerowych stymuluje z jednej strony oczekiwania konsumentów, na które w miarę skutecznie starają się odpowiadać producenci opakowań, ograniczeni możliwymi do zastosowania technologiami wytwarzania oraz dostępnymi materiałami. Można stwierdzić, że ponad 90% towarów ma swoje opakowania, które w wielu przypadkach stanowią integralną część produktu, chroniąc go przed warunkami zewnętrznymi. Dzięki temu możliwy jest wpływ na jakość i bezpieczeństwo produktu, ułatwienie jego transportu i przechowywania. Opakowanie ma także bardzo ważną rolę marketingową. Zmiany występujące w opakowaniach wynikają z przesłanek ekonomicznych (mniejsze zużycie tworzywa, zużycie energii, niższe koszty surowców, optymalizacja czasu użytkowania i inne), funkcjonalnych (poprawa bezpieczeństwa produktu, zwiększenie estetyki, zmniejszenie całkowitej masy, ułatwienie transportu, interakcja z zawartością w opakowaniach inteligentnych) czy ekologicznych (wzrost wykorzystania tworzyw z recyklingu, stosowanie

tworzyw biodegradowalnych). W obszarze technik wytwarzania opakowań, przede wszystkim są doskonałe znane od lat metody przetwórstwa tworzyw (wytłaczanie, wtryskiwanie i termoformowanie i inne), które pozwalają na modyfikację maszyn i narzędzi przetwórczych, dzięki czemu otrzymuje się produkty w swej istocie podobne (folia, kubek, butelka, kanister), ale znacznie różniące się jakością wykonania, właściwościami i funkcjonalnością.

Wszystkie te działania służą zwiększeniu bezpieczeństwa i trwałości przechowywanych produktów oraz zagwarantowania zdrowia konsumenta. Oprócz tego z uwagi na możliwość druku na powierzchni opakowania treści informacyjnych, możliwe jest wprowadzenie dokładnego opisu, lub zakodowanie danych za pomocą chipu elektronicznego. Poprzez to można uzyskać nowe funkcje opakowania oraz poprawę jego ergonomiczności w tym także nadania innych cech użytkowych, na przykład poprzez możliwość samoczynnego podgrzania przez opakowanie umieszczonej w jego wnętrzu żywności.

Literatura

- [1] Portal branżowy chemia i biznes (www.chemiaibiznes.com.pl).
- [2] Portal branżowy opakowania.com.pl.
- [3] Portal branżowy Packaging Digest (www.packagingdigest.com).
- [4] Portal branżowy Packaging World (www.packworld.com).
- [5] Portal branżowy Plastech (www.plastech.pl).
- [6] Portal branżowy Plastics Technology (www.ptonline.com).
- [7] Rosato D.: *New barrier plastic packaging materials advancing rapidly*, Portal MultiBriefs (www.multibriefs.com).
- [8] Selke S., Culter J., Hernandez R.: *Plastics Packaging. Properties, Processing, Applications and Regulations*. Carl Hanser Verlag, Germany, Munich 2004.
- [9] Sikora R.: *Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993.
- [10] Strona internetowa British Plastics Federation (www.bpf.co.uk).
- [11] Strona internetowa firmy Graham Packaging Company (www.grahampackaging.com).
- [12] Strona internetowa firmy Kortec (www.kortec.com).
- [13] Strona internetowa firmy KYORAKU (www.krk.co.jp).
- [14] Strona internetowa firmy SkyPack (www.5layer.com).
- [15] Strona internetowa firmy TART (www.tart.cz).
- [16] Strona internetowa firmy WON JEE PLASTICS MACHINERY (www.ueng-jyi.com.tw).
- [17] Traczyk I., Walkiewicz A.: *Opakowania żywności. Część 2*, Biuletyn Euro Info 05/2010, Wersja cyfrowa ze strony Enterprise Europe Network (www.een.org.pl).

1.2. Polimery przewodzące stosowane do budowy ogniw słonecznych

Wstęp

W obecnej nauce era tzw. syntetycznych metali, czyli polimerów przewodzących, rozpoczęła się od opublikowania w 1977 roku prac poświęconych poliacetylenowi przez grupę naukową, której głównymi filarami byli japoński chemik Hideki Shirakawa, nowozelandzki chemik Alan G. MacDiarmid oraz amerykański fizyk Alan J. Heege [1, 2]. Materiały należą do klasy związków chemicznych, która łączy typowe właściwości konwencjonalnych tworzyw polimerowych z właściwościami materiałów przewodzących prąd elektryczny. Charakteryzują się one znaczną stabilnością środowiskową i termiczną, wysokim przewodnictwem oraz niewielką przerwą wzbronioną. Cechy te dają możliwości komercyjnego zastosowania opisywanych związków, między innymi jako warstw aktywnych w ogniwach fotowoltaicznych lub w diodach elektro-luminescencyjnych. Współcześnie obserwuje się znaczny rozwój energetyki, polegający na wdrażaniu zmian w istniejących obecnie metodach pozyskiwania energii oraz na popularyzowaniu innowacyjnych jej źródeł.

Główną przyczyną poszukiwania niekonwencjonalnych surowców energetycznych jest zapewnienie ich zapasów oraz wyeliminowanie licznych i powszechnych obecnie obciążeń środowiskowych. Dlatego też energetyce bazującej na odnawialnych źródłach energii przypisuje się miano energetyki alternatywnej. Jednym z jej typów jest energetyka słoneczna, odnosząca się do fotoogniw.

Ogniwa fotowoltaiczne to urządzenia przewodzące, wytwarzające energię elektryczną w procesie naświetlania światłem słonecznym lub sztucznym. Produkowane są w postaci półprzewodnikowych płytek lub błon, dzięki czemu w procesie ich wytwarzania zużywane są jedynie niewielkie ilości materiałów, a one same zajmują stosunkowo nieduże przestrzenie. Konstrukcje zawierające ogniwa jako elementy robocze odznaczają się długim czasem działania, nie posiadają ruchomych części, nie stanowią źródeł hałasu oraz nie wymagają dodatkowego chłodzenia wodą. Ich obsługa i konserwacja jest stosunkowo prosta. Mogą dostarczać energii zarówno w skali miliwatów jak i megawatów, a ich działanie nie jest związane z emisją jakichkolwiek szkodliwych związków. Ponadto ogniwa fotowoltaiczne dobrze harmonizują się z nowoczesnym stylem architektonicznym.

Omawiane ogniwa są układami, w których pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego z zakresu światła widzialnego dochodzi do separacji pary elektron-dziura i wytworzenia różnicy potencjałów, po dwóch przeciwnych stronach materiału elekrowoltaicznego. W ogniwach fotowoltaicznych wykorzystuje się półprzewodniki organiczne zawierające łańcuchy tiofenowe

[3–23], winylenowe [3,4,7,24–29], benzotiadiazolowe [22] w formie zarówno homopolimerów jak i kopolimerów. Istotnym aspektem w tego typu elementach jest odpowiednia budowa komórek fotowoltaicznych oraz opis zjawisk zachodzących w fotoogniwie, zwłaszcza mechanizmu generowania w nich ładunku.

Właściwości półprzewodników polimerowych

Materiały cząsteczkowe (w tym półprzewodniki organiczne) wykazują właściwości półprzewodnikowe, jeżeli w atomach węgla (hybrydyzacja sp^2) budujących cząsteczkę lub łańcuch, występuje wiązanie posiadające wolny orbital p_z . Orbitale p_z tworzą zdelokalizowane orbitale molekularne π i π^* [14]. W materiałach posiadających naprzemienne pojedyncze i podwójne wiązania typu π , czyli takich, w których trzy orbitale hybrydowe sp^2 formują trzy kowalencyjne wiązania: dwa z każdym atomem węgla po obydwu stronach i trzecie z atomem wodoru lub inną grupą podstawników. Wystające ponad płaszczyznę niezhybrydyzowane orbitale p_z tworzą zdelokalizowane wiązanie typu π , które w przypadku polimeru rozciąga się na znaczący obszar łańcucha głównego. Analiza widm FTIR pozwala uzyskać informacje odnośnie rozpiętości sprzężeń. Stwierdzono, iż kluczowy jest stosunek pasm symetrycznych oraz antysymetrycznych drgań rozciągających położonych odpowiednio przy ok. 1460 cm^{-1} i 1510 cm^{-1} [30]. Dla regioregularnych poli(3-alkilotiofenów) wartość ta mieści się w przedziale 6–9, natomiast w przypadku ich statystycznych analogów w zakresie 15–20 [31].

Wiązania te są słabsze w porównaniu z typowymi wiązaniami typu π tworzonymi przez orbitale sp^2 . Dodatkowo elektrony tworzące zdelokalizowany układ wykazują małą energię przenoszenia. Elektrony te uczestniczą w elektronicznych i optycznych właściwościach, podczas gdy orbitale sp^2 są odpowiedzialne za zachowanie struktury molekuly w trakcie wzbudzenia elektronu z orbitalu typu π na antywiązący orbital π^* . Elektroniczne właściwości cząsteczek ze sprzężonym układem elektronów wynikają z nakładania się orbitali p_z . Wzajemne oddziaływania pomiędzy orbitalami dwóch sąsiadujących atomów węgla powodują ich rozdział oraz ukształtowanie sprzężonej pary molekularnych orbitali typu π . Dochodzi do powstawania szerokich pozornie ciągłych pasm energii, analogicznych do pasm podstawowych i przewodnictwa nieorganicznych półprzewodników. W efekcie wzajemnego nakładania się orbitali p_z liczba elektronów uczestniczących w układzie powiększa się, pasma stają się szersze, a energetyczna przerwa obserwowana między nimi ulega zmniejszeniu. W kontekście cząsteczkowych półprzewodników przerwę pasma określa się jako różnicę energii pomiędzy szczytem pasma walencyjnego, a dolną krawędzią pasma przewodnictwa. Jej wartość leży zwykle w przedziale od 1 do 4 eV w zależności od budowy chemicznej i morfologii polimeru przewodzącego. Zmiana wartości przerwy wzbronionej determinuje optoelektroniczne właściwości materiałów ze

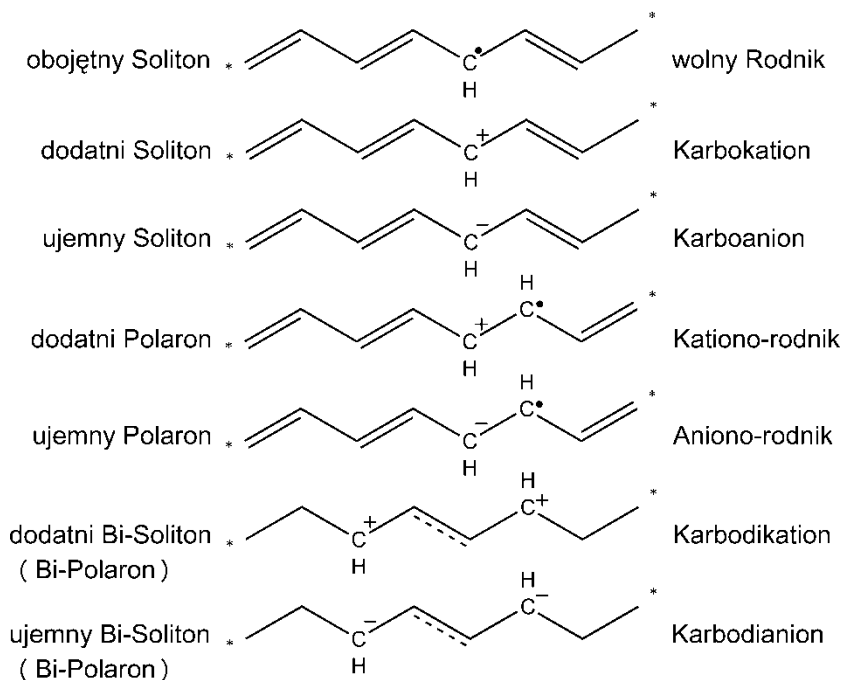
skoniugowanym układem wiązań π . Przejście elektronu z wiążącego do niewiążącego orbitalu odpowiada przeniesieniu elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Elektrony w polimerach skoniugowanych mogą być pobudzone przez absorpcję kwantu światła, w wyniku działania substancji chemicznej, a także na skutek przyłączenia lub usunięcia poszczególnych ładunków przy udziale pola energetycznego.

W realnym łańcuchu polimeru budowa sprzężona rozprzestrzeniona po jego całkowitej długości jest jednak mało prawdopodobna, bowiem pojawiające się niedoskonałości i uszkodzenia przerywają nakładanie się orbitali. Toteż łańcuch polimeru zamiast zawierać identyczne segmenty charakteryzuje się obecnością jednostek składowych o różnej liczbie elementów budulcowych oraz pasm mających przerwy o zmiennej wielkości. Zauważono, iż w wyniku wzrostu długości sprzężonego odcinka zawęża się przerwa wzbroniona między poziomami energii HOMO i LUMO. Ocena długości sprzężenia związana jest z porównaniem optycznych i elektronicznych właściwości głównie oligomerów o łańcuchach odznaczających się jednakową długością. Umożliwia to strukturalną i elektroniczną modyfikację sprzężonych segmentów, podczas kształtowania stanów wzbudzonych. Wartość przerwy energetycznej polimeru przewodzącego wykorzystywanego w ogniwach słonecznych nie powinna przekraczać 2eV. Wielkość ta zależy od: występowania w strukturze makrocząsteczki ugrupowań aromatycznych, długości koniugacji łańcucha, oddziaływań międzycząsteczkowych, a także od wymiany ładunków pomiędzy łańcuchami polimerowymi [10, 14, 22, 28, 32].

Fotoabsorpcja w półprzewodnikach cząsteczkowych wywołuje stan wzbudzony na skutek czego obserwuje się powstawanie zdelokalizowanego ekscytonu [38]. Stan ten bywa traktowany jako naturalny wzbudzony stan cząsteczki, a w opisie półprzewodników jako para sprzężona elektron-dziura [35]. Para elektron-dziura powstaje tu w wyniku kombinacji oddziaływań Coulombowskich i sieciowych. Oddziaływania między elektronem i sprzężoną dziurą są bardzo silne (ponad 0.5 eV), dlatego też w temperaturze pokojowej istnieje niewielkie prawdopodobieństwo rozdzielenia tej pary. Zjawisko separacji ładunku pod wpływem fotonów może zachodzić w różnym otoczeniu, np. na styku półprzewodnik - metal, na powierzchni zanieczyszczeń (np. O_2) bądź na granicy faz między tworzywami o określonej różnicy potencjałów jonizacyjnych i powinowactwa elektronowego. Separacja pary elektron-dziura dokonuje się na drodze dysocjacji heterogennej, zachodzącej pomiędzy dwoma półprzewodnikami cząsteczkowymi dobranymi tak, aby jeden był akceptorem elektronów, a drugi akceptorem dziur elektronowych [14, 32]. Separacja ładunku (często określana jako fotoindukcyjny transfer ładunku) wymaga dostarczenia energii proporcjonalnej do różnicy pomiędzy energią dziury elektronowej (walencyjne pasmo π), a energią elektronu (pasmo przewodnictwa π^*), czyli energii przerwy wzbronionej. Powstałe w ten sposób rozseparowane nośniki ładunku (elektron i dziura) powinny zmierzać w kierunku przeciwnych

elektrod. Fotowoltaiczne urządzenia organiczne posiadające warstwę separacyjną tworzoną z mieszaniny polimerów, umieszczoną w obszarze powstawania ekscytonów, ulegają bez problemów heterodysocjacji. Obserwuje się tu dyfuzję ułatwioną. Podczas analizy polimerów półprzewodzących zauważono, iż mechanizm powstawania oraz transportu swobodnych nośników ładunku opiera się na występowaniu układu sprzężonych wiązań podwójnych [36–38].

Znajomość mechanizmów ruchu nośników ładunku stanowi podstawę do poznania właściwości układów bazujących na materiałach półprzewodnikowych i warunkuje możliwość późniejszego ich zastosowania. Mechanizm transportu nośników zależy oczywiście od struktury energetycznej i szerokości charakterystycznych dla niej pasm, a także od temperatury oraz pola elektrycznego przyłożonego do materiału badanego. Wyróżnia się mechanizm swobodnych nośników ładunku (rys. 1) oraz mechanizm hoppingowy [39].



Rys. 1. Struktury spinowych i bezspinowych nośników ładunków

W polimerach niedomieszkowanych przeważa mechanizm solitonowy (tj. wolny rodnik, karbokation, karboanion). Proces domieszkowania skutkuje zwiększeniem odległości pomiędzy poszczególnymi łańcuchami polimeru, w wyniku wejścia cząsteczek domieszki pomiędzy fragmenty makrocząsteczek. Dlatego też nie obserwuje się zmian morfologii polimeru i jego struktury

krystalicznej. Następnym zwiększaniem stężenia domieszki jest wzrost udziału polaronowego mechanizmu przenoszenia ładunków (tj. kationo-rodnik, aniono-rodnik).

W polimerach silnie domieszkowanych dominuje mechanizm bipolaronowy (karbodikation, katbodianion) [7]. Mechanizm hoppingowy dotyczy natomiast przewodnictwa w złożonych układach półprzewodników zwłaszcza w stanie amorficznym. Obserwuje się tam ruch nośników ładunku zarówno w obrębie pojedynczego łańcucha, jak i między sąsiednimi molekułami oraz całymi fibrylami, toteż rzeczywisty transport stanowi złożenie wszystkich przytoczonych stanów. Prawdopodobieństwo udanych przeskoków pomiędzy łańcuchami czy fibrylami jest zależne od wielkości bariery potencjału międzymolekularnego, ma zatem charakter aktywacyjny i wymaga konkretnych nakładów energetycznych, skutkiem czego nośniki ładunku przemieszczają się z różną szybkością. Model hoppingowy uwzględnia nie tylko półprzewodniki z naturalną barierą potencjału, ale również te z barierą potencjału będącą konsekwencją zdefektowania struktury. Wszystkie opisane procesy na pewien okres czasu lokalizują zależne od nich nośniki ładunku w tzw. minimum potencjału. Na skutek tego zmniejsza się prędkość ich przemieszczania w polu elektrycznym. Przeskoki międzymolekularne mogą odbywać się także w wyniku tunelowania, poprzez bariery potencjału, jeśli są one dostatecznie wąskie. Proces otrzymywania cząsteczek półprzewodników organicznych ze sprzężonym układem elektronów π powszechnie opiera się na syntezie chemicznej z zastosowaniem katalizatorów Zieglera-Natty. Do otrzymywania tego rodzaju katalizatorów zwykle stosuje się metale przejściowe, takie jak: Co, Cr, Mo, Ni, Ti, V lub metale wewnątrzprzejściowe z serii lantanowców: Ce, Gd, Nd, Pr, Yb oraz aktynowców, w tym U. Wykorzystuje się tu halogenki, alkoholany, acetyloacetoniany, karboksylany, a także karbonylki. Aktywatorami są najczęściej $AlEt_3$, $Al(i-Bu)_3$, halogenki alkiloglinowe oraz wodorki glinowe w formie kompleksów z aminą bądź eterem. Stwierdzono także użyteczność katalizatorów, których podstawą są metaloceny oraz metyloaluminio-ksany [40].

Amorficzne powłoki wykorzystywane w polimerowych układach półprzewodnikowych

Większość polimerów przewodzących wykazuje wysoką amorficzność, pomimo, iż morfologia warstw polimerowych silnie zależy od chemicznej struktury, metody syntezy i sposobu otrzymywania omawianej warstwy. Jednolite amorficzne błony mogą być wytwarzane na wielu podłożach. Fizyczne właściwości organicznych półprzewodników zależą od wielu czynników, począwszy od morfologii (składu, struktury), a na wielkości samych molekuł kończąc. Krystalizacja może prowadzić do wytworzenia małych dziurek w warstwie badanego materiału polimerowego, co z kolei skutkuje powstawaniem obszarów granicznych wzdłuż których następuje dyfuzja zanieczyszczeń. Alternatywą stają się tu amorficzne błony z cząsteczek półprzewodników,

niezwykle przydatne w wytwarzaniu organicznych urządzeń świecących, bowiem charakteryzują się większą ruchliwością nośników ładunku, mogącego tu przeskakiwać pomiędzy sąsiednimi molekułami. Makrocząsteczki polimerów amorficznych tworzą układy nieuporządkowane, przyjmują więc formę kłęбка odznaczającego się dodatkowo słabymi oddziaływaniami energetycznymi. Zgodnie z prawami termodynamiki indywidua takie znajdują się w stanie cieczy przechłodzonej [34, 35].

Metody uzyskiwania cienkich błon polimerów półprzewodzących

Istotnym parametrem przetwórczym każdego polimeru jest zdolność do rozpuszczania oraz formowania jednorodnych, cienkich warstw [6, 21, 24, 25, 41–46]. Cienka warstwa polimeru przewodzącego naniesiona na płaską powierzchnię określana jest mianem błony, cienkiej folii lub filmu. Ogniwa słoneczne zbudowane z cienkich warstw polimerowych charakteryzują się lepszą sprawnością, bowiem grubość błony wpływa na drogę dyfuzji ekscytynu [35, 43]. Ważny jest także sposób uzyskiwania tego typu warstw [23, 40–42, 46]. Wyróżniamy dwie podstawowe metody tworzenia cienkich błon polimerowych: spin-coating oraz dip-coating. Spin-coating jest metodą polegającą na powlekanii płaskich powierzchni cienką, równomierną warstwą substancji o określonych właściwościach, stosując siłę odśrodkową do rozprowadzenia roztworu polimeru. Działanie to jest wykorzystywane w elektronice, mechatronice i mikromechanice. Podstawowym przyrządem w omawianej metodzie jest spin coater (spinner) lub po prostu powlekaacz obrotowy. Pierwszym etapem opisywanego procesu jest naniesienie porcji substancji powlekającej, rozcieńczonej w szybko parującym rozpuszczalniku na powierzchnię docelową odpowiednio umocowaną do wirującego stolika spinera. Po czym następuje przyspieszenie podłoża do wymaganej prędkości obrotowej i wirowanie ze stałą szybkością. Rozpuszczalnik odparowuje. Proces ten może być powtarzany wielokrotnie, w przypadku gdy pożądane jest powstanie struktury wielowarstwowej.

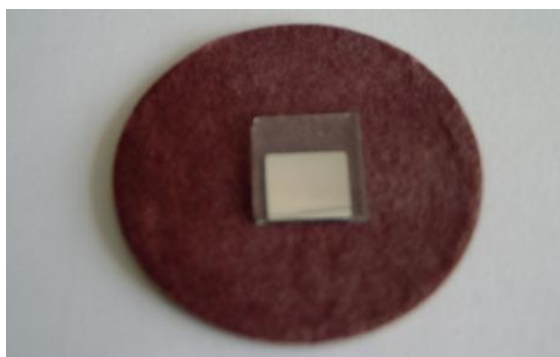
Przykładem materiału, który jest wykorzystywany do formowania cienkich warstw metodą spin coatingu jest MEH-PPV (poli[2-metoksy-5-(2-etyloheksylo)-1,4-fenylenowinylen]), w którym podstawienie łańcuchami alkilowymi pierścieni benzenowych w poli(p-fenyłowinylenie) – PPV powoduje powstawanie materiałów rozpuszczalnych w większości rozpuszczalników organicznych. Ponadto wprowadzenie do łańcucha głównego grup będących donorami lub akceptorami elektronów, umożliwia regulację energii elektronowej badanych materiałów [13, 15, 18, 21, 25, 27, 37, 42].

Dip-coating jest popularnym i zdecydowanie prostszym niż spin coating sposobem otrzymywania cienkich powłok wykorzystywanych następnie w różnego typu rozwiązaniach konstrukcyjnych. Pierwszym etapem opisywanego procesu jest zanurzanie podłoża w roztworze nanoszonego materiału, czego

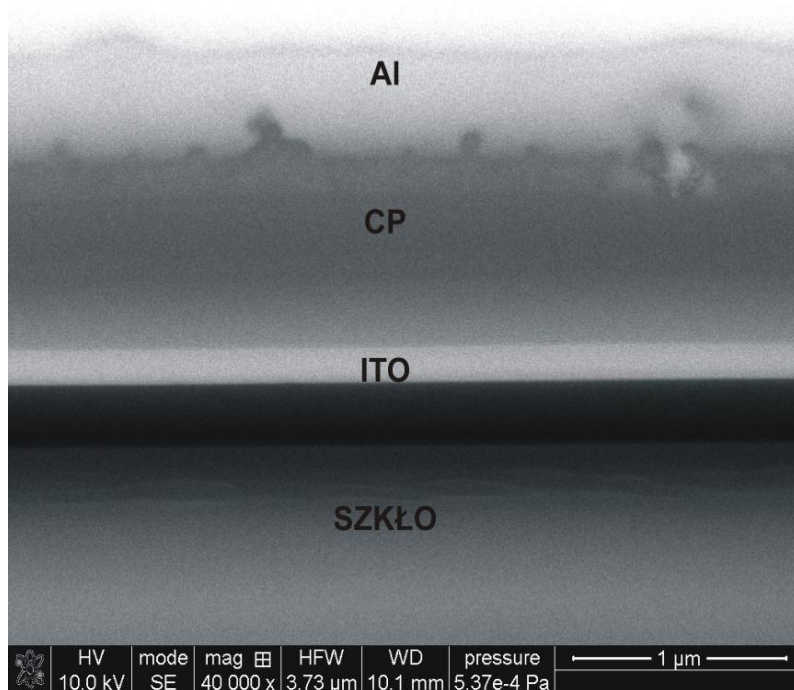
efektem jest osadzanie się na nim warstwy substancji. W kolejnym etapie po odparowaniu rozpuszczalnika tworzy się wymagana cienka warstwa [25, 41].

Elementy budowy ogniw fotowoltaicznych

Ogniwa fotowoltaiczne mają formę struktur wielowarstwowych. Podstawowym elementem ich budowy jest złącze typu p – n, czyli układ dwóch półprzewodników o odmiennych modelach przewodnictwa: p oraz n. W zakresie typu n nośnikami większościowymi są ładunki ujemne – elektrony (donor), natomiast w obszarze typu p tzw. dziury (akceptor) [7]. Głębokość umiejscowienia złącza typu p – n w efektywnie działającym ogniwie słonecznym powinna być mała. Surowce, z których buduje się elektrody dla poszczególnych kontaktów, zwykle oparte są na pierwiastkach: Al, Ag, Au, Ca, oraz Mg. Bezwzględnym warunkiem działania ogniw fotowoltaicznych jest dostęp do co najmniej jednej z elektrod światła, dlatego też musi ona być półprzezroczysta. Wymóg ten jest zwykle osiąganý poprzez zastosowanie szkła lub tworzywa, np. poli(tereftalanu etylenu) – PET, pokrytego cienką warstwą metalu lub tlenków przewodzących np. ITO (z ang. Indium Tin Oxide) [6, 9, 33]. Elektrody półprzezroczyste bazujące na metalach mają warstwy nie przekraczające przedziału grubości od 15 do 20 nm. Natomiast warstwy ITO (rys. 2) stanowią mieszaniny tlenku indy (III) i cyny (IV), w których In_2O_3 stanowi ok. 90%, a SnO_2 ok. 10% całkowitej masy. Tworząc organiczne ogniwa fotowoltaiczne należy uwzględnić: wartość przerwy energetycznej polimeru przewodzącego, jego masę molową oraz polidispersję, regioregularność i konformację łańcuchów, maksimum pasma absorpcji, zdolność do rozpuszczania polimeru w danym rozpuszczalniku oraz stężenie uzyskanego roztworu, grubość i jednorodność warstwy polimerowej. Ważnymi czynnikami wpływającymi na zmiany właściwości fotowoltaicznych polimerowych ogniw fotowoltaicznych są także: rodzaj wykorzystywanej domieszki oraz typ utworzonego złącza [23, 36, 43–46].



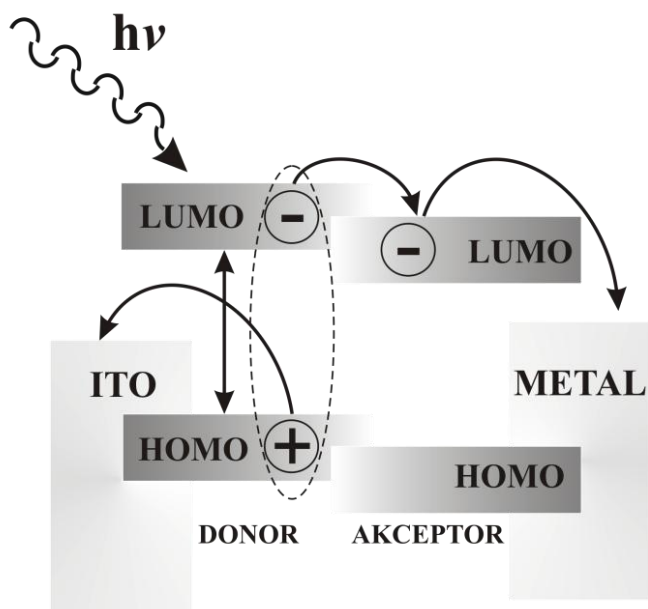
Rys. 2. Przykład ogniwa słonecznego otrzymywanego w skali laboratoryjnej



Rys. 3. Przekrój poprzeczny poprzez warstwy modelowego ogniwa słonecznego (CP – polimer przewodzący)

Zasada działania polimerowego ogniwa słonecznego

W chwili, gdy na ogniwo słoneczne pada kwant światła o energii większej od szerokości pasma zabronionego materiału półprzewodnikowego, dochodzi do jego pochłonięcia oraz utworzenia pary nośników ładunku elektron – dziura, popularnie określanej jako ekscyton, który przemieszcza się wewnątrz warstwy aktywnej i ostatecznie dysocjuje. Dzięki znacznej różnicy potencjałów elektron porusza się następnie w kierunku obszaru typu n. Obserwuje się także „pozorne przemieszczanie” dziury w kierunku obszaru typu p. W ten sposób dochodzi do rozdzielania nośników ładunku i tworzenia siły elektromotorycznej – SEM [3, 8, 11, 12, 24, 25, 36]. Jeżeli grubość błony polimeru przewodzącego jest większa niż długość drogi dyfuzji, jaką może przebyć ekscyton obserwuje się rekombinację pary elektron-dziura, a więc zanik wygenerowanych ładunków (rys. 4).



Rys. 4. Schemat działania polimerowego ogniwa słonecznego

Efektywna praca komórek fotowoltaicznych opiera się na wydajnym rozdzieleniu nośników ładunku, uzyskanych dzięki absorpcji światła. W związku z tym prowadzi się intensywne badania wykorzystujące najnowsze technologie i sposoby techniczne zmierzające do uzyskania najkorzystniejszych struktur wielowarstwowych. Rozwiązaniem szczególnie zasługującym na uwagę jest heterozłącze, będące połączeniem półprzewodników typu n i p. Dowiedziono bowiem, iż rozdzielenie przeciwnych nośników fotogenerowanego ładunku jest skuteczne przy powierzchni międzyfazowej między materiałami półprzewodnikowymi o różnej energii jonizacji i powinowactwa elektronowego. Zjawisko to zostało przedstawione po raz pierwszy na początku lat pięćdziesiątych dwudziestego wieku. Obecnie heterozłącza tego typu są powszechnie wykorzystywane w diodach elektroluminescencyjnych i laserowych. Heterozłącza mogą również znaleźć zastosowanie w opisywanych komórkach fotowoltaicznych. Przykładem tego są struktury dwuwarstwowe separujące ładunek po dwóch przeciwnych stronach, takie jak układy MEH-PPV i CN-PPV (cyjanopolifenylenowinylen). Funkcjonują one dobrze jeżeli światło absorbowane jest na tyle blisko, aby wytworzone ekscytony mogły być dysocjowane i rozpraszane jako jony. Niestety typowy zasięg dyfuzji jest niski w stosunku do grubości warstwy absorbującej światło, dlatego też tylko 10% docierającego światła jest wykorzystywane w tego typu rozwiązaniach [3–5, 7, 25–29, 35].

Na styku materiałów o różnym przewodnictwie tworzy się silne pole elektryczne umożliwiające dysocjację ekscytonu oraz separację ładunków.

Konsekwentnie zatem, obszar przy powierzchni miedzyfazowej heterozłącza spełnia wymogi dogodnego środowiska dla dysocjacji ekscytonu [47]. Typowymi heterozłączami półprzewodnikowymi są układy polimerów przewodzących z fulerenami [9, 17, 44–46], bądź nanokryształami np. TiO_2 [41]. W tym przypadku istnieją dwie zasadnicze korzyści związane z wykorzystaniem heterostruktur. Pierwsza wiąże się z faktem, że odkąd elektrony są niesione do jednego kontaktu przez materiał elektronoakceptorowy, poszczególne rodzaje nośników ładunku są rozdzielane, a ich rekombinacja nie zachodzi. Druga korzyść wynikająca z przyciągania elektronu do warstwy akceptorowej wiąże się z oddalaniem stanu ekscytonu od elektrody, gdzie mogłyby następować niepożądane procesy, związane z jonizacją stanu wzbudzonego, w wyniku przeniesienia elektronu do metalu. W dostępnej literaturze dotyczącej fotowoltaiki sformułowano wiele różnych modeli struktur wielowarstwowych, wśród których wyróżnić można grupy struktur z heterozłączami płaskimi oraz z heterozłączami z elementami geometrii trójwymiarowej [3–5, 9, 15, 17–19, 21, 23–25, 29, 32, 33, 35, 43–46].

Podsumowanie

Następujący w ostatnim stuleciu gwałtowny wzrost znaczenia nauki obejmujący postęp w sferze teoretycznej poparty był rozwojem w zakresie technik doświadczalnych. W okresie tym stwierdzono, że polimery przewodzące stanowią interesującą alternatywę dla półprzewodników nieorganicznych. Dlatego też w wielu współczesnych opracowaniach duże znaczenie ma modyfikacja struktury polimerów lub kopolimerów, tak aby możliwe było otrzymywanie z nich elastycznych warstw o małej wartości przerwy energetycznej, wykazujących wysoką wartość sprawności – *PCE*.

Możliwość poznania natury promieniowania elektromagnetycznego umożliwia budowę dużej liczby urządzeń obejmujących swoim działaniem transformacje związane zarówno z emisją oraz absorpcją kwantu światła jak i jego przetwarzaniem. Na podstawie wyników obecnych badań można prognozować dalsze upowszechnienie idei wykorzystywania alternatywnych źródeł energii w tym ogniach fotowoltaicznych, opartych na materiałach polimerowych. Przewiduje się także, że w kolejnych dziesięcioleciach obserwować będziemy stopniowe transformacje na obszarze stosowanych obecnie źródeł światła. Możliwe, iż pomieszczenia codziennego użytku oświetlać będą elektroluminescencyjne folie polimerowe o dużych rozmiarach, umieszczane we wszelkich dostępnych miejscach. Podobnie rozwijać się będzie technologia polimerowych ogni słonecznych bazujących na elementach tworzywowych o bardzo małej grubości. Pozwoli to na nakładanie ogni pod różnym kątem na elewacje budynków lub na elementy pojazdów mobilnych. Dzięki temu możliwe będzie zbieranie i transformowanie energii słonecznej, potrzebnej do produkcji energii elektrycznej do oświetlenia lub napędu silników

pojazdów hybrydowych. Drogi rozwoju układów opartych na polimerach przewodzących są jednak trudne do przewidzenia i uzależnia się je od konkretnych zapotrzebowań rynku nowych technologii.

Literatura

- [1] Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*, Journal of the Chemical Society Chemical Communications, 1977, vol. 16, s. 578–580.
- [2] Chiang C. K., Fincher C. R., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C., MacDiarmid A. G., *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*, Physical Review Letters, 1977, vol. 39, s. 1098–1101.
- [3] Spanggaard H., Krebs F.C., *A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, vol. 83, s. 125–146.
- [4] Song M. Y., Kim K.-J., Kim D. Y., *Enhancement of photovoltaic characteristics using a PEDOT interlayer in TiO₂/MEH-PPV heterojunction devices*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2005, vol. 85, s. 31–39.
- [5] Inoue J., Yamagishi K., Yamashita M., *Photovoltaic properties of multilayer organic thin films*, Journal of Crystal Growth, 2007, vol. 298, s. 782–786.
- [6] Krebs F. C., Gevorgyan S. A., Alstrup J., *A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies*, “Journal of Materials Chemistry”, 2009, vol. 19, s. 5442–5451.
- [7] Manceau M., Bundgaard E., Carlé J. E., Hagemann O., Helgesen M., Søndergaard R., Jørgensen M., Krebs F. C., *Photochemical stability of p-conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb*, Journal of Materials Chemistry, 2011, vol. 21, s. 4132–4141.
- [8] Persson N.-K., Inganaäs O., *Organic tandem solar cells—modeling and predictions*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, vol. 90, s. 3491–3507.
- [9] Fan B., Wang P., Wang L., Shi G., *Polythiophene/fullerene bulk heterojunction solar cell fabricated via electrochemical co-deposition*, “Solar Energy Materials & Solar Cells”, 2006, vol. 90, s. 3547–3556.
- [10] Bundgaard E., Krebs F. C., *Low band gap polymers for organic photovoltaics*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007, vol. 91, s. 954–985.
- [11] Jørgensen M., Norrman K., Krebs F. C., *Stability/degradation of polymer solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008, vol. 92, s. 686–714.

- [12] Li G., Yang Y., Devine R. A. B., Mayberry C., *Radiation induced damage and recovery in poly(3-hexyl thiophene) based polymer solar cells*, Nanotechnology, 2008, vol. 19, 424014 (1–4).
- [13] Ryu D., Loh K. J., *Strain sensing using photocurrent generated by photoactive P3HT-based nanocomposites*, Smart Materials And Structures, 2012, vol. 21, 065016 (1–9).
- [14] Yu C.-Y., Ko B.-T., Ting C., Chen C.-P., *Two-dimensional regioregular polythiophenes with conjugated side chains for use in organic solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, vol. 93, s. 613–620.
- [15] Ju X., Feng W., Zhang X., Kittichungchit V., Hori T., Moritou H., Fujii A., Ozaki M., *Fabrication of organic photovoltaic cells with double-layer ZnO structure*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, vol. 93, s. 1562–1567.
- [16] Stylianakis M. M., Mikroyannidis J. A., Dong Q., Pei J., Liu Z., Tian W., *Synthesis, photophysical and photovoltaic properties of star-shaped molecules with triphenylamine as core and phenylethenylthiophene or dithienylethylene as arms*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, vol. 93, s. 1952–1958.
- [17] Geiser A., Fan B., Benmansour H., Castro F., Heier J., Keller B., Mayerhofer K.E., Nuesch F., Hany R., *Poly(3-hexylthiophene)/C60 heterojunction solar cells: Implication of morphology on performance and ambipolar charge collection*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008 vol. 92, s. 464–473.
- [18] Nakamura M., Yang C., Tajima K., Hashimoto K., *High-performance polymer photovoltaic devices with inverted structure prepared by thermal lamination*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, vol. 93, s. 1681–1684.
- [19] Blankenburg L., Schultheis K., Schache H., Sensfuss S., Schrodner M., *Reel-to-reel wet coating as an efficient up-scaling technique for the production of bulk-heterojunction polymer solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, vol. 93, s. 476–483.
- [20] Bedeloglua A., Demirb A., Bozkurta Y., Sariciftci N. S., *A flexible textile structure based on polymeric photovoltaics using transparent cathode*, Synthetic Metals, 2009, vol. 159, s. 2043–2048.
- [21] Steirer K. X., Berry J. J., Reese M. O., van Hest M. F.A. M., Miedaner A., Liberatore M. W., Collins R. T., Ginley D. S., *Ultrasonically sprayed and inkjet printed thin film electrodes for organic solar cells*, Thin Solid Films, 2009, vol. 517, s. 2781–2786.
- [22] Colladet K., Nicolas M., Goris L., Lutsen L., Vanderzande D., *Low-band gap polymers for photovoltaic applications*, Thin Solid Films, 2004, vol. 451–452, s. 7–11.

- [23] Günes S., Neugebauer H., Serdar Sariciftci N., *Conjugated polymer-based organic solar cells*, Chemical Reviews, 2007, vol. 107, s. 1324–1338.
- [24] Oey C. C., Djurišić A. B., Wang H., Man K. K. Y., Chan W. K., Xie M. H., Leung Y. H., Pandey A., Nunzi J.–M., Chui P. C., *Polymer – TiO₂ solar cells: TiO₂ interconnected network for improved cell performance*, Nanotechnology, 2006, vol. 17, s. 706–713.
- [25] Fan Q., McQuillin B., Bradley D. D. C., Whitelegg S., Seddon A. B., *A solid state solar cell using sol-gel processed material and a polymer*, Chemical Physics Letters, 2001, vol. 347, s. 325–330.
- [26] Breeze A. J., Schlesinger Z., Carter S. A., *Charge transport in TiO₂/MEH-PPV polymer photovoltaics*, Physical Review B, 2001, vol. 64, s. 125205(1)–125205(9).
- [27] Verma D., Ranga Rao A., Dutta V., *Surfactant-free CdTe nanoparticles mixed MEH-PPV hybrid solar cell deposited by spin coating technique*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, vol. 93, s. 1482–1487.
- [28] Sun J., He Z., Mu L., Hana X., Wang J., Wang B., Liang C., Wang Y., Liu Y., Cao S., *Preliminary photovoltaic response from a polymer containing p-vinylenephenylene amine backbone*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007, vol. 91, s. 1289–1298.
- [29] Gadisa A., Tvingstedt K., Admassie S., Lindell L., Crispin X., Andersson M. R., Salaneck W. R., Inganäs O., *Transparent polymer cathode for organic photovoltaic devices*, Synthetic Metals, 2006, vol. 156, s. 1102–1107.
- [30] Furukawa Y., Akimoto M., Harad I., *Vibrational key bands and electrical conductivity of polythiophene*, Synthetic Metals, 1987, vol. 18, s. 151–156.
- [31] Chen T.-A., Wu X., Rieke R. D., *Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-state Properties*, Journal of the American Chemical Society, 1995, vol. 117, s. 233–244.
- [32] Osasa T., Matsui Y., Matsumura T., Matsumura M., *Determination of photo-active region in organic thin film solar cells with an organic heterojunction*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, vol. 90, s. 3136–3142.
- [33] Mohamad S. A., Yakya R., Ibrahim Z. A., Arof A. K., *Photovoltaic activity in a ZnTe/PEO–chitosan blend electrolyte junction*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007, vol. 91, s. 1194–1198.
- [34] Miller-Chou B. A., Koenig J. L., *A review of polymer dissolution*, Progress in Polymer Science, 2003, vol. 28, s. 1223–1270.

- [35] Moet D. J. D., Lenes M., Kotlarski J. D., Veenstra S. C., Sweelssen J., Koetse M. M., de Boer B., Blom P. W. M., *Impact of molecular weight on charge carrier dissociation in solar cells from a polyfluorene derivative*, *Organic Electronics*, 2009, vol. 10, s. 1275–1281.
- [36] Godlewski J., *Currents and photocurrents in organic materials determined by the interface phenomena*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 116, s. 227–243.
- [37] Chang C., Pai C., Chen W., Jenekhe S. A., *Spin coating of conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications*, *Thin Solid Films*, 2005, vol. 479, s. 254–260.
- [38] Van der Horst J.-W., Bobbert P. A., Pasveer W. F., Michels M. A. J., Brocks G., Kelly P. J., *Communications excitons in conjugated polymers from first principles*, *Computer Physics*, 2002, vol. 147, s. 331–334.
- [39] Rabek J. F., *Współczesna wiedza o polimerach*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008.
- [40] *Clean electricity from photovoltaics*, Archer M. D., Hill R., UK, University of Northumbria, 2005.
- [41] Zumeta I., Espinosa R., Ayllón J. A., Domènech X., Rodríguez-Clemente R., Vigil E., *Comparative study of nanocrystalline TiO₂ photoelectrodes based on characteristics of nanopowder used*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, vol. 76, s. 15–24.
- [42] Krebs F. C., *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, vol. 93, s. 394–412.
- [43] Hadipour A., de Boer B., Blom P. W. M., *Organic tandem and multi-junction solar cells*, *Advanced Functional Materials*, 2008, vol. 18, s. 169–181.
- [44] Blom P. W. M., Mihailetchi V. D., Koster L. J. A., Markov D. E., *Device physics of polymers: fullerene bulk heterojunction solar cells*, *Advanced Materials*, 2007, vol. 19, s. 1551–1566.
- [45] Thompson B.C., Frechet J. M. J., *Polymer-fullerene composite solar cells*, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, vol. 47, s. 58–77.
- [46] Blom P. W. M., Mihailetchi V. D., Koster L. J. A., Markov D. E., *Device physics of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells*, *Advanced Materials*, 2007, vol. 19, s. 1551–1566.
- [47] Godlewski J., *Organiczne ogniwa fotowoltaiczne*, *Elektronika-konstrukcje, technologie, zastosowania*, 2008, vol. 1, s. 77–82.

2. Innowacyjne metody przetwórstwa tworzyw

2.1. Technologie wtryskiwania z dynamicznymi zmianami temperatury formy

Wstęp

Jednym z podstawowych parametrów w procesie wtryskiwania termoplastów jest temperatura tworzywa, a dokładnie charakterystyka jej zmian w poszczególnych fazach cyklu działania wtryskarki. Od przebiegu zmian temperatury tworzywa w układzie uplastyczniającym, a następnie w formie wtryskowej, zależy wiele istotnych cech technologicznych i użytkowych produkowanych wyprasek wtryskowych.

Przetwórcy tworzyw polimerowych coraz częściej rezygnują ze stałej temperatury formy w procesie wtryskiwania na rzecz jej cyklicznych zmian. Wynika to z rozpowszechniania się przekonania, iż wtryskiwanie tworzywa do formy o temperaturze przekraczającej temperaturę zeszklenia lub krystalizacji, a następnie szybkie jej schładzanie przynosi liczne korzyści, zarówno w samym procesie przetwórstwa, jak i w zakresie poprawy istotnych cech wypraski. W związku z tym, rozwiązania te są obecnie spotykane w całym spektrum zastosowań technologii wtryskiwania, od przemysłu motoryzacyjnego, przez opakowaniowy, aż do zastosowań z dziedziny optyki.

Rosnące oczekiwania w stosunku do jakości, estetyki, właściwości wytrzymałościowych i użytkowych wyprasek z tworzyw polimerowych wymagają stosowania w procesie ich produkcji coraz bardziej innowacyjnych rozwiązań technologicznych. Wyzwania stawiane przez niektóre branże (na przykład w przypadku wytwarzania detali optycznych) są niemożliwe do osiągnięcia przy zastosowaniu konwencjonalnych, tradycyjnych technik przetwórstwa. Stosowanie w procesie wtryskiwania wysokiej temperatury form wtryskowych umożliwia produkcję wyprasek o wyjątkowo dużym połysku (rys. 1), np.: obudowy telefonów komórkowych, laptopów i sprzętu audio-video, wyprasek o pożądanym właściwościach mikrostruktury powierzchni, perfekcyjnym odwzorowaniu kształtu i wymiarów gniazda formującego oraz prawie zerowym poziomem szczątkowych naprężeń własnych (ważne między innymi w przypadku produkcji soczewek grubościennych) [1–5].



Rys. 1. Przykład wytworu wykonanego z ABS z użyciem oraz bez techniki cyklicznego nagrzewania gniazd formujących [5]

W nowoczesnych i najczęściej wdrażanych obecnie rozwiązaniach sterowania szybkimi cyklicznymi zmianami temperatury gniazd formujących wykorzystuje się obiegi olejowe, elektryczne grzałki oporowe, przegrzaną parę wodną, a także promienniki podczerwieni i induktory elektromagnetyczne. Stosując technologię wtryskiwania z szybkimi, cyklicznymi zmianami temperatury formy, przetwórcy są w stanie spełnić wymagania dzisiejszego rynku, dotyczące jakości powierzchni wyprasek i dokładności ich wykonania. Co najważniejsze, można te wymagania spełnić z zachowaniem ekonomiki produkcji. Urządzenia i układy sterujące temperaturą działają równolegle w cyklu wtryskiwania, nie tylko nie opóźniając procesu, ale nawet przyczyniając się do jego skrócenia, obniżając w ten sposób koszt wytworzenia wyprasek.

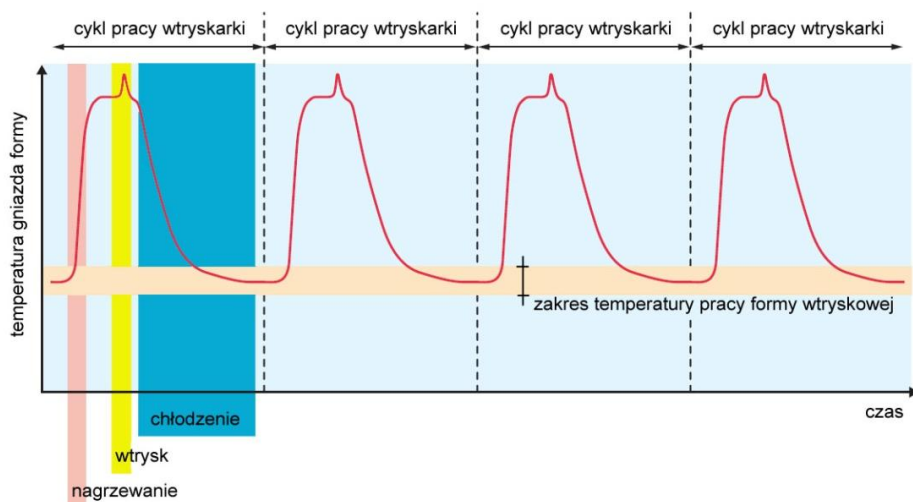
Obecnie najczęściej stosuje się następujące sposoby nagrzewania form wtryskowych:

- parą wodną (np. Rapid Temperature Cycling RTC),
- cieczą (np. Variotherm, Dynamic Mold Temperature Control DMTC),
- indukcją (np. InduMold, Cage System, 3iTech),
- promieniowaniem podczerwonym (np. Variomelt IR),
- grzałkami elektrycznymi (np. Rapid Heating Ceramics RHC).

W metodzie cyklicznej regulacji temperatury gniazd formujących, wysoka temperatura ścianek formy przyczynia się do opóźnienia schładzania wtryskiwanego do formy tworzywa ciekłego i szybkiego tworzenia zestalonej zewnętrznej warstwy wypraski. Dzięki temu w procesie wtryskiwania uzyskuje się wypraski lepiej odwzorowujące powierzchnie gniazd formujących, przy znacząco mniejszym oporze przepływu tworzywa w fazie wypełniania formy. Z kolei podczas fazy docisku występuje lepsza propagacja ciśnienia w całej objętości wypraski. Występują więc mniejsze gradienty ciśnienia pomiędzy punktem wtrysku i najdalej oddalonymi od niego miejscami na drodze przepływu tworzywa. Przekłada się to na obniżenie „zamrożonych” w wyprasce naprężeń oraz mniejsze różnice skurczu w poszczególnych obszarach wypraski. Korzyść ta staje się widoczna szczególnie wtedy, gdy cyklicznym sterowaniem temperaturą gniazd formujących objęte są obie części formy [6–7].

Zasady procesu wtryskiwania z zastosowaniem techniki cyklicznych zmian temperatury powierzchni gniazda formującego

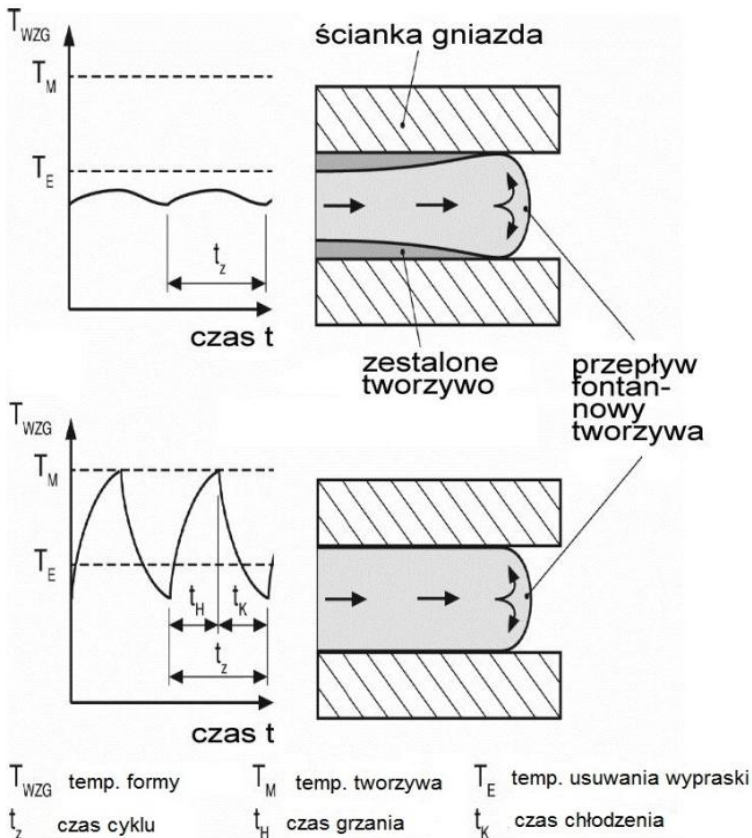
Produkcja wtryskowa detali z termoplastów, w przypadku których wymagane jest dokładne odwzorowanie bardzo drobnych, czasem mierzonych w mikrometrach struktur na powierzchni, wyjątkowego połysku lub jakości powierzchni właściwej dla zastosowań optycznych, stanowiła zawsze wyjątkowo trudne wyzwanie dla przetwórców. Z produkcją tego typu związane były zazwyczaj zwiększone koszty, spowodowane między innymi dużą brakowością i koniecznością stosowania dokładniejszej kontroli jakości wyprasek. Zastosowanie wtrysku tworzywa do gorącej formy pozwoliło uniknąć wielu często spotykanych wad jakościowych detali. Cykliczne nagrzewanie i chłodzenie gniazd formy (rys. 2) pozwala na znaczną poprawę właściwości produkowanych wyprasek przy zachowaniu dużego marginesu bezpieczeństwa, co umożliwi prowadzenie produkcji wielkoseryjnej, a nawet masowej tego typu detali (przykładem mogą być obudowy telefonów komórkowych) [9].



Rys. 2. Przykład przebiegu zmian temperatury gniazda formy w procesie jej cyklicznej regulacji [8]

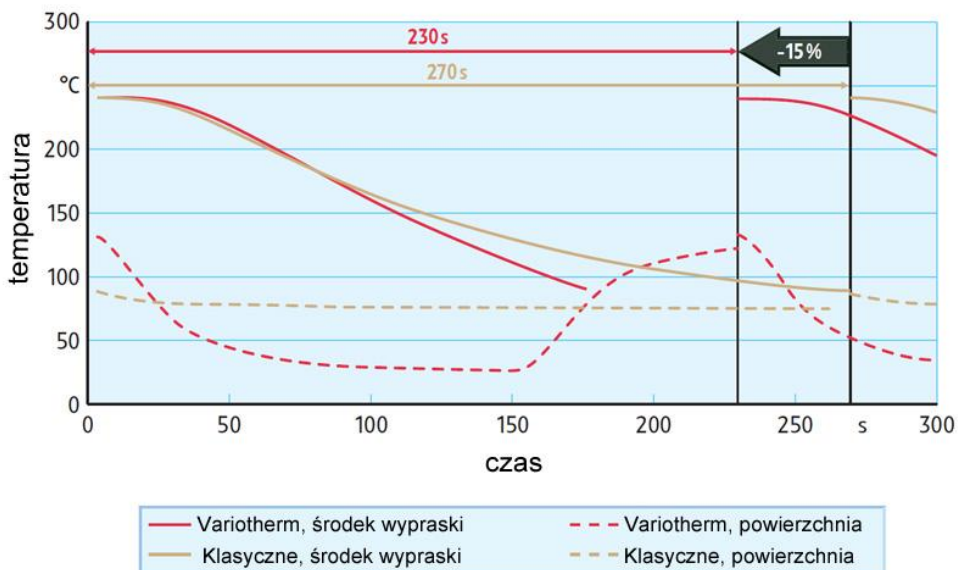
W klasycznym przebiegu procesu wtryskiwania ciekłe tworzywo ma dużo wyższą temperaturę niż ścianki gniazda formy. W związku z tym występuje zjawisko szybkiego zestalania warstwy tworzywa na ściankach gniazda, utrudniające jego przepływ w formie. Dążąc do przezwyciężenia oporów płynięcia zwiększa się temperaturę, ciśnienie i prędkość wtryskiwania. W następstwie pojawiają się dobrze znane przetwórcom wady wyprasek (np.: srebrzyste smugi, przypalenia, degradacja termiczna), a końcowa jakość produkowanych detali jest często wynikiem koniecznego kompromisu.

Techniki cyklicznej regulacji temperatury formy dają przetwórcy możliwość świadomego wpływania na przebieg i rozkład temperatury w gnieździe. Dzięki wysokiej temperaturze formy podczas fazy wtrysku nie występuje zjawisko tworzenia się zestalonej warstwy tworzywa na powierzchni styku z gniazdem formującym, a przepływ fontannowy tworzywa nie ulega zaburzeniu (rys. 3). Możliwe staje się uniknięcie immanentnych wad wyprasek oraz uzyskanie właściwości do tej pory nieosiągalnych w konwencjonalnym przebiegu procesu wtryskiwania. W odróżnieniu od klasycznej metody stabilizacji temperatury formy, w rozwiązaniu tym temperatura na styku ścianki gniazda formującego i wtryskiwanego tworzywa jest wysoka, co opóźnia zestalanie się tworzywa. W zależności od kształtu i powierzchni wypraski można dzięki temu uzyskać jednoczesną zmianę wielu różnych cech charakterystycznych wyrobu.



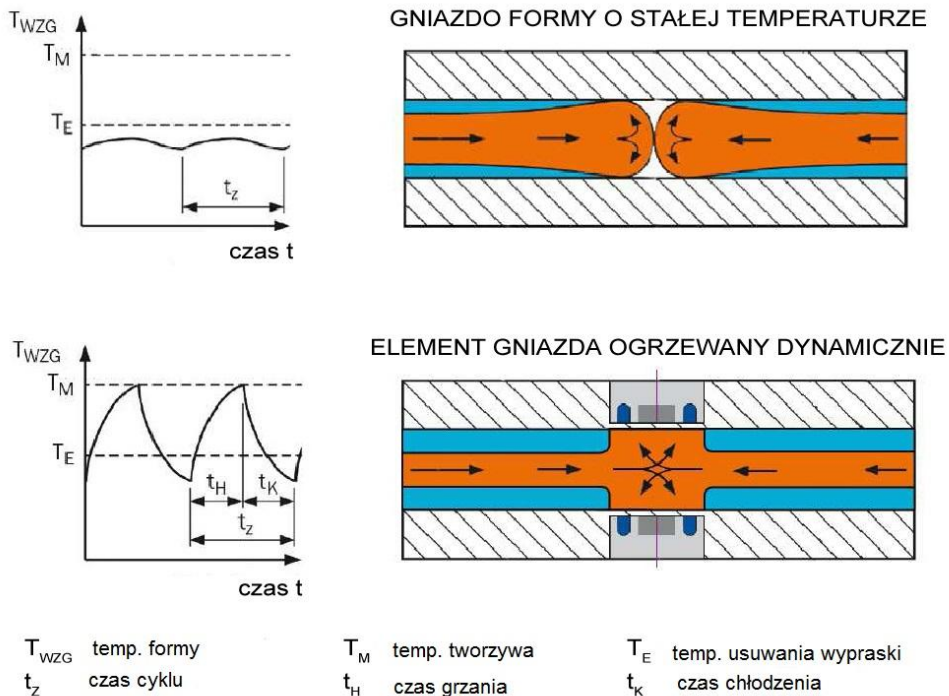
Rys. 3. Schemat wpływu temperatury formy na przepływ strumienia wtryskiwanego tworzywa w procesie: a) wtryskiwania konwencjonalnego, b) wtryskiwania z cyklicznym nagrzewaniem/chłodzeniem formy [5]

Metoda szybkich zmian temperatury gniazda formującego umożliwia niezależne dobranie temperatury do każdej z faz procesu wtryskiwania. Przykładowo podczas fazy chłodzenia temperatura wody może być dużo niższa niż w rozwiązaniu konwencjonalnym, umożliwiając znaczne skrócenie czasu chłodzenia wyprasek grubościennych. Testy przeprowadzone w przypadku produkcji soczewek LED o grubości 11 mm z PMMA wykazały, iż dzięki zastosowaniu metody szybkich zmian temperatury formy możliwe było skrócenie czasu cyklu aż o 15% (rys. 4) (temperatura formy stabilizowanej „klasycznie” wynosiła 75 °C, natomiast zakres szybkich zmian temperatury wynosił 125–25 °C [9]).



Rys. 4. Wykres zależności zmian temperatury w funkcji czasu. Efekt skrócenia całkowitego czasu cyklu wtryskiwania dzięki zastosowaniu metody szybkich zmian temperatury gniazda formy [9]

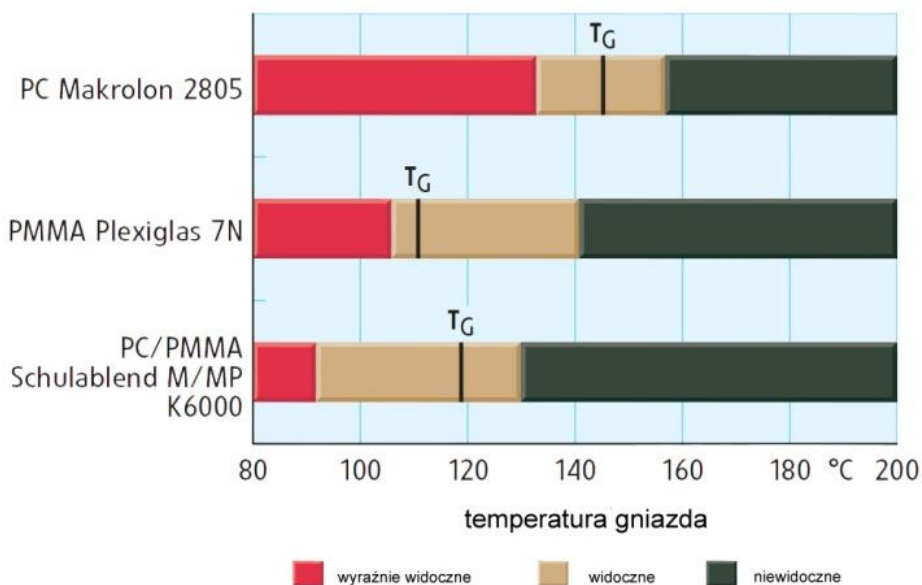
W celu poprawy właściwości wyprasek (na przykład niedopuszczenie do powstawania obszarów łączenia strumieni tworzywa) w zależności od tworzywa stosowana jest temperatura nieco przekraczająca temperaturę zeszklenia tworzywa T_g lub temperaturę krystalizacji T_k . Ale już nawet krótkotrwałe osiągnięta temperatura poniżej T_g lub T_k może w istotny sposób poprawić właściwości wytwarzanego detalu. Sposób łączenia strug tworzywa i zmian temperatury płynącego tworzywa przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat eliminacji linii łączenia się strug tworzywa przez cykliczne nagrzewanie gniazda formy w miejscu, w którym może powstawać wada w wyrobie [5]

Wiadomo od ponad 20 lat, że metodą na uniknięcie linii łączenia się strug tworzywa w wyprasce jest podgrzanie gniazda formującego podczas wypełniania formy do temperatury zbliżonej do wartości temperatury zeszklenia lub krystalizacji tworzywa (rys. 6).

Odtworzenie struktur na powierzchni o wielkości rzędu 70–100 nm, koniecznych przykładowo przy produkcji powłok antyrefleksyjnych, wymaga nagrzania formy do temperatury przewyższającej temperaturę zeszklenia przetwarzanego tworzywa. Jest to wielkość struktur od trzech do pięciu razy mniejsza od występujących na powierzchni płyty DVD. Jednak w zakresie temperatury formy powyżej temperatury zeszklenia usunięcie wypraski z gniazda formującego jest możliwe dopiero po dłuższym czasie chłodzenia.



Rys. 6 . Wykres oceny subiektywnej występowania linii łączenia strug tworzywa na podstawie ich widoczności na powierzchni wypraski (obudowa telefonu komórkowego) w zależności od temperatury gniazda formującego [9]

Chłodzenie ma więc nadal podstawowe znaczenie dla ekonomiki procesu i najczęściej realizowane jest w sposób klasyczny, tj. przy pomocy obiegów wodnych. Tylko w przypadku uzyskania optymalnej relacji pomiędzy systemem nagrzewającym gniazdo, a systemem jego chłodzenia można osiągnąć krótki czas całkowity cyklu procesu wtryskiwania. Oznacza to konieczność zastosowania bardzo wydajnego systemu chłodzenia, szczególnie sprawnego w obszarach formy poddawanych skokowym zmianom temperatury. Istotne jest również to, by elementy stalowe formy wtryskowej poddawane tym zmianom miały jak najmniejszą masę i objętość.

Przy okazji badań i wdrożeń związanych z wykorzystaniem tego zjawiska, odkrywano kolejne zalety i kolejne obszary zastosowań metody wtrysku do formy, której ścianki mają wysoką temperaturę. Korzyści te można przedstawić następująco [9]:

- poprawa jakości i właściwości wizualnych powierzchni wyprasek,
- bardzo dobre odwzorowanie na powierzchni wyprasek struktur w skali mikro i nano,
- brak występowania linii płynięcia i linii łączenia się strug tworzywa,
- ze względu na brak efektu wychładzania strugi, możliwość wypełniania gniazda tworzywem przy obniżonym ciśnieniu,

- możliwa dłuższa droga płynięcia tworzywa, co pozwala na ograniczenie liczby punktów wtrysku,
- brak występowania wciągnięć, jam i zapadnięć,
- możliwość produkcji detali optycznych (np. grubościennych soczewek) o perfekcyjnych geometriach i wysokiej jakości powierzchniach (dobre odwzorowanie powierzchni w miejscach pocienień, małe naprężenia w wyprasce, krótkie cykle wtryskiwania),
- możliwość produkcji detali o powierzchniach odpornych na zarysowania (np. szkiełka telefonów komórkowych),
- możliwość rezygnacji z drogich systemów wtryskiwania sekwencyjnego oraz kaskadowego i zastąpienia ich klasycznym systemem gorąco-kanalowym.

Jedną z najważniejszych, podstawowych korzyści związanych ze stosowaniem tej technologii jest możliwość dłuższego wywierania ciśnienia docisku na zestalające się tworzywo, nawet w obszarach najdalej oddalonych od punktu wtrysku. Dzięki obniżeniu wymaganego ciśnienia i możliwości zwiększenia stosunku długości płynięcia tworzywa do grubości wypraski, stało się możliwe produkowanie wyprasek cienkościennych o grubościach ścianek mniejszych od 400 mikrometrów. Ciśnienie w fazie docisku jest bardziej równomierne w całej objętości wypraski i może mieć dużo mniejszą wartość, co przekłada się na możliwość prowadzenia procesu na wtryskarkach o mniejszej sile zamykania formy, a to oznacza tańsze maszyny, tańsze formy i w efekcie tańsze wypraski.

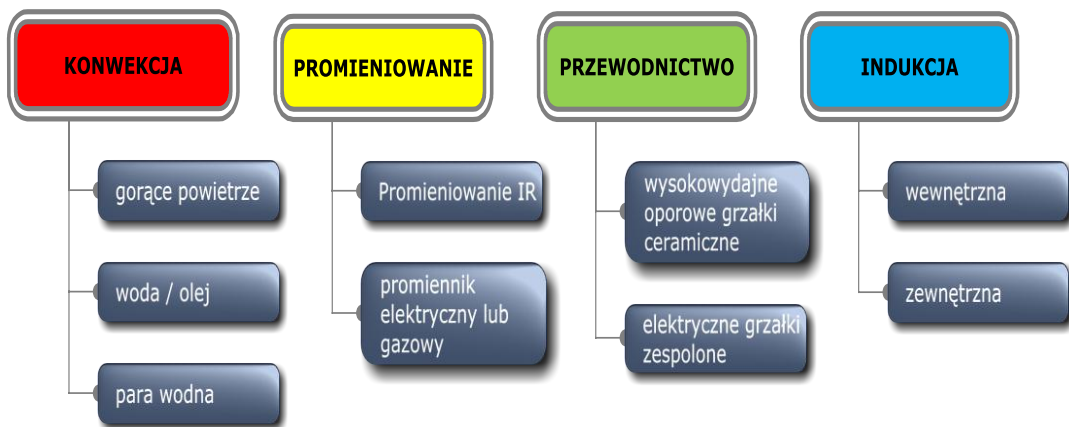
Należy również wspomnieć o wadach, których zasadniczo nie ma zbyt wiele i są one stopniowo eliminowane dzięki rozwojowi tej technologii. Do głównych wad zaliczyć można:

- ryzyko wydłużenia czasu cyklu w przypadku wyprasek cienkościennych,
- brak możliwości zastosowania tej technologii we wszystkich przypadkach (czynnikiem ograniczającym jest najczęściej kształt geometryczny wypraski),
- możliwość szybszego zużywania się i awarii elementów ruchomych formy (wypychacze, suwaki, szczęki),
- brak możliwości łatwej adaptacji tej technologii w istniejących formach,
- na pozór skomplikowany know-how odstraszaający potencjalnych użytkowników,
- wyższy koszt formy i urządzeń peryferyjnych.

Do nagrzewania gniazd formujących wykorzystuje się następujące metody, niektóre wykorzystywane w przemyśle od dłuższego czasu i w związku z tym dobrze znane:

- ciecze stosowane jako media przekazujące ciepło do formy (woda, olej),
- grzałki oporowe (patronowe, kartridże, powłoki oporowe),
- lampy na podczerwień,
- wewnętrzne i zewnętrzne grzałki indukcyjne.

Z uwagi na zachodzące zjawiska fizyczne i ciepłne, a także osiąganą szybkość nagrzewania, w obecnie stosowanych procesach cyklicznego nagrzewania gniazd form wykorzystywane są zjawiska fizyczne, przedstawione na rys. 7.



Rys. 7. Schemat podziału technologii nagrzewania gniazd formy wtryskowej z uwagi na sposób dostarczania ciepła [8]

Ogrzewanie gniazda formującego z wykorzystaniem zjawiska konwekcji ciepła

Jedną z czterech obecnie stosowanych metod nagrzewania gniazd formy jest metoda konwekcyjna. Możliwe są dwa warianty ogrzewania konwekcyjnego powierzchni gniazda formy: bezpośrednia i pośrednia. W pierwszym, stosunkowo rzadko spotykanym wypadku, gorące powietrze wdmuchiwane jest do wnętrza formy i w ten sposób nagrzewa powierzchnie formujące. Natomiast w metodach pośrednich wykorzystywane są bądź tradycyjne kanały chłodzące, bądź kanały grzewcze, specjalnie w tym celu wykonane w formie. Jako nośnik ciepła wykorzystuje się najczęściej wodę, olej lub przegrzaną parę wodną. Obecnie jednym z największych obszarów zastosowań tej metody jest produkcja detali estetycznych, np. takich jak pozbawione wszelkich wad i o bardzo wysokim połysku ramy do paneli LCD [2, 4].

Podstawową wadą związaną z zastosowaniem wody lub oleju jest mała dynamika zmian temperatury formy i bardzo duża bezwładność procesu. Z drugiej jednak strony media te są względnie łatwe w użyciu. Przewaga pary wodnej w stosunku do wody wynika z nieco bardziej intensywnej i równomiernej wymiany ciepła z formą.

Zmiana pomiędzy fazami grzania i chłodzenia formy w przypadku zastosowania cieczy jako medium może być realizowana dwoma sposobami:

- gorące i zimne medium przepuszczane są naprzemiennie przez ten sam kanał w formie,
- dla gorącego i zimnego medium przewidziane są oddzielne (dwa lub więcej) obiegi.

Dostępne są różne systemy sterowania temperatury formy z wykorzystaniem zjawiska konwekcji. Przykładowo firma Werkzeugbau Siegfried Hoffman GmbH opatentowała i wprowadziła na rynek system termostatowania Variotherm, pozwalający na uzyskanie bardzo dobrych jakościowo wyprasek w procesie o dużej dynamice zmiany temperatury formy (prędkość grzania powierzchni formujących 20K/s, prędkość chłodzenia 8 – 10K/s). Z kolei firma ONI-Temperiertechnik Rhytemper GmbH proponuje system impulsowej regulacji temperatury formy opatentowaną technologią Rhytemper, w której wykorzystane są klasyczne procesy cieplne, zachodzące w formie wtryskowej. W czasie, gdy forma jest otwarta oraz podczas fazy wtrysku forma nie jest termostatowana, co prowadzi do szybkiego ogrzania ścianek gniazda formy przez wtryskiwane tworzywo. Bezpośrednio po zakończeniu fazy wtrysku lub fazy docisku rozpoczyna się chłodzenie impulsowe.

W przypadku wykorzystania do nagrzewania zjawiska konwekcji stosuje się najczęściej następujące układy mediów:

- nagrzewanie – olej / chłodzenie – olej,
- nagrzewanie – gorąca woda / chłodzenie – zimna woda,
- nagrzewanie – para wodna / chłodzenie – zimna woda.

Ogrzewanie gniazda formującego z zastosowaniem promienników podczerwieni

W metodzie tej wykorzystuje się fale elektromagnetyczne w zakresie podczerwieni. Zdolność absorpcji promieniowania zależy od rodzaju materiału, z którego wykonane jest gniazdo formujące oraz sposobu wykończenia jego powierzchni. Przykładowo polerowana powierzchnia stalowa odbija dużą część padającego promieniowania świetlnego, w tym także podczerwonego, w przeciwieństwie do powierzchni matowej, która je pochłania.

Promienniki podczerwieni najczęściej emitują szerokie spektrum promieniowania z jednym wyraźnym maksimum długości fali elektromagnetycznej. Na podstawie tej wartości charakteryzuje się i klasyfikuje promienniki, dzieląc je na krótkofalowe ($\lambda \leq 2\mu\text{m}$), średniofalowe ($2\mu\text{m} < \lambda \leq 3,5\mu\text{m}$) oraz długofalowe ($\lambda > 3,5\mu\text{m}$).

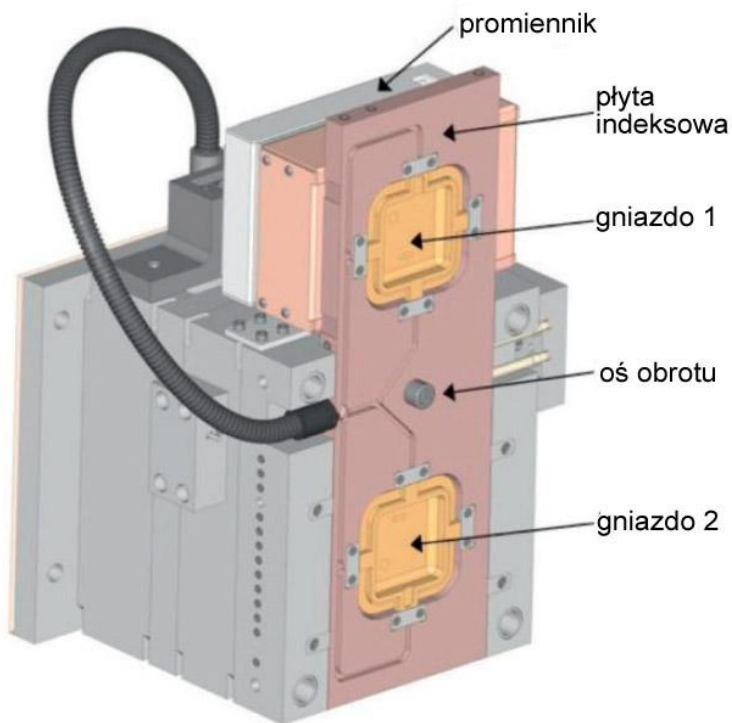
Zaprojektowanie efektywnie działającego układu wykorzystującego tę metodę nagrzewania wymaga znajomości właściwości absorpcyjnych materiału formy. Na tej podstawie dobiera się długość fali emitowanej przez promiennik. Przykładowo do stali preferowane są promienniki pracujące w krótkofalowym

zakresie podczerwieni. Firma ENGEL na targach K2007 jako pierwsza przedstawiła technologię i urządzenia oparte na tej właśnie metodzie, służące do wytwarzania korpusów telefonów komórkowych o bardzo wysokim połysku (tzw. „piano black”) [9].

Sprawność nagrzewania tą metodą można podnieść w sposób dwojaki. Po pierwsze poprzez zwiększenie absorpcji promieniowania podczerwonego przez powierzchnię dzięki wytworzeniu na niej odpowiedniej powłoki. Powłoki takie mogą znacznie poprawić zdolność pochłaniania ciepła przez powierzchnię, skracając tym samym wymagany czas nagrzewania. Osiągana obecnie szybkość przyrostów temperatury wynosi 10–13K/s, lecz prowadzone są badania nad nowymi powłokami dającymi jeszcze lepsze rezultaty. Pod względem dynamiki nagrzewanie promieniowaniem podczerwonym porównywalne jest z metodą nagrzewania parą wodną.

Zaletami nagrzewania podczerwienią są niskie koszty inwestycyjne, krótki czas chłodzenia (np. w przypadku stosowania rozwiązania separacji gniazda szczeliną powietrzną), brak górnej granicy temperatury (w odróżnieniu od nagrzewania cieczami czy parą), stabilność i powtarzalność procesu, brak konieczności stosowania chłodzenia impulsowego lub opróżniania kanałów chłodzących przed nagrzewaniem.

Podstawowym mankamentem jest możliwość nagrzewania wyłącznie przy formie otwartej. Problem ten można rozwiązać poprzez zwiększenie liczby gniazd formujących i zastosowanie obrotowej płyty indeksowej. Nagrzewanie drugiego gniazda formy odbywa się wówczas jednocześnie z fazą chłodzenia wypraski w pierwszym gnieździe, co nie powoduje wydłużenia cyklu wtryskiwania. Poprzez zabudowanie promiennika w formie eliminuje się konieczność stosowania dodatkowego manipulatora. Nagrzewanie następuje od tylnej strony gniazda, dzięki czemu nie ma konieczności nakładania powłoki na ogrzewaną powierzchnię formującą. Przykładowym rozwiązaniem pokazanym na rysunku 8 jest forma dwugniazdowa, w której zastosowano chłodzenie jednego gniazda z jednoczesnym grzaniem drugiego. W czasie, gdy w dolnym gnieździe następuje wtrysk, górne gniazdo jest nagrzewane promieniowaniem podczerwonym. Po zakończeniu cyklu wtryskiwania płyta indeksowa obraca się o 180 stopni. W tym rozwiązaniu płyty formujące są chłodzone w sposób ciągły. Ze względu na zamkniętą przestrzeń grzewczą oraz odizolowanie nagrzewanego gniazda od chłodzenia formy proces jest wyjątkowo wydajny pod względem energetycznym. Wg opinii przetwórców to rozwiązanie techniczne zapewnia dobrą powtarzalność produkcji oraz szybką amortyzację inwestycji w nieco droższe narzędzie.



Rys. 8. Przykładowe rozwiązanie zintegrowania promiennika podczerwieni z formą wtryskową [9]

Ogrzewanie gniazda formującego z wykorzystaniem zjawiska przewodnictwa cieplnego

W kolejnej metodzie nagrzewania gniazda wykorzystuje się zjawisko wytwarzania ciepła podczas przepływu prądu elektrycznego przez elementy oporowe (np. grzałki oporowe). Choć jest to relatywnie tania metoda, nie rozpowszechniła się do tej pory ze względu na wiele wad, takich jak problemy z ukierunkowywaniem strumienia ciepła, niedokładne sterowanie oraz krótką żywotność grzałek. Dopiero pojawienie się ceramiki przewodzącej prąd elektryczny zwiększyło potencjał zastosowań tej metody. Uzyskuje się dzięki tym materiałom dużą gęstość mocy sięgającą 150 W/cm^2 oraz szybkość przyrostu temperatury na powierzchni wypraski na poziomie 20K/s [5].

Elementy oporowe umieszcza się jak najbliżej powierzchni gniazda, ponieważ wytwarzane przez nie ciepło przekazywane jest poprzez przewodnictwo do ścianek gniazda formującego. W idealnym rozwiązaniu elementy te stanowią fragment powierzchni gniazda formującego. Sama koncepcja nie jest nowa, przykładowo grzałki patronowe stosowane są

w przetwórstwie tworzyw polimerowych już od dłuższego czasu. Grzałki tego typu nie są dobrym rozwiązaniem w przypadku cyklicznego sterowania temperaturą formy ze względu na to, że każdy taki element stanowi odrębne, punktowe źródło ciepła. Położenie i liczba tych grzałek wpływa więc na rozkład temperatury w formie i trudno jest uzyskać jednorodny jej rozkład.

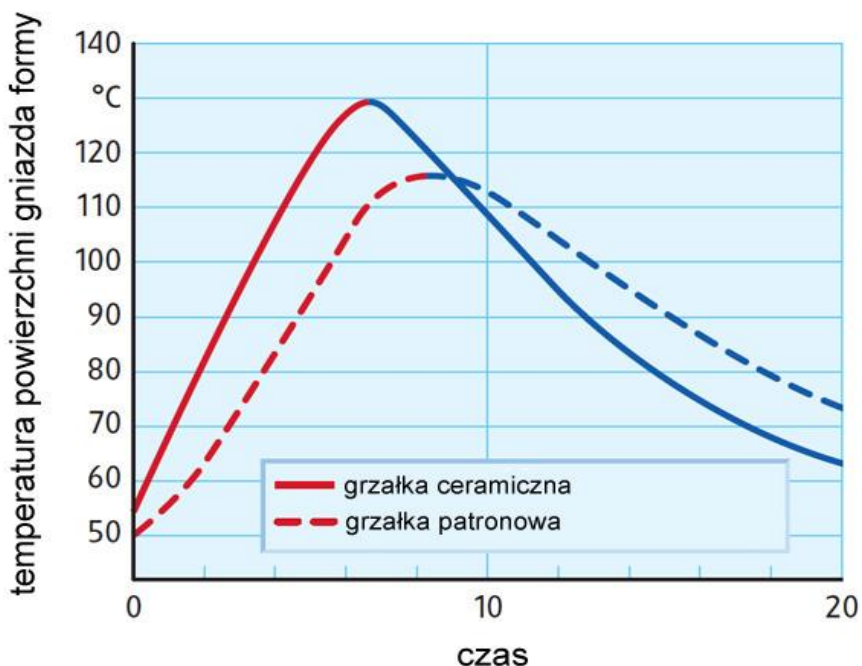
Pod względem równomierności rozkładu temperatury dużo lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie ceramicznych grzałek oporowych (oferowanych przykładowo przez firmę GWK). Z reguły elementy te umieszczane są bezpośrednio pod powierzchnią gniazda formującego. Zbudowane są one z dwóch różnych materiałów – materiału o bardzo dobrym współczynniku przewodnictwa cieplnego (50–60 W/mK) otoczonego materiałem o właściwościach izolacyjnych termicznie [6].

Grzałki ceramiczne w postaci wstawek do form stosowane są bardzo często do ogrzewania miejscowego pewnych fragmentów wypraski. Wysoka moc tych grzałek wynosząca ponad 100 W/m², pozwala błyskawicznie nagrzać strefy gniazda, w których na wyprasce mogą pojawiać się np. linie łączenia strug tworzywa [10]. Należy jednak pamiętać, iż grzałki te mogą osiągać maksymalne temperatury zbliżone do 1000°C, co przy złym prowadzeniu procesu może prowadzić nie tylko do destrukcji tworzywa, ale również uszkodzenia formy.

Możliwe do uzyskania szybkości nagrzewania są dość wysokie i wynoszą około 25 K/s. Ciepło odprowadzane jest kanałami chłodzącymi umieszczonymi w formie bezpośrednio pod ceramiczną grzałką oporową. Ponieważ przewodnictwo cieplne wysokostopowej stali (14–40 W/mK) jest nieco niższe od przewodnictwa cieplnego elementu ceramicznego, przy odpowiednim ustawieniu procesu udaje się uzyskać na ściankach gniazda zarówno szybki wzrost, jak i spadek temperatury.

Grzałki ceramiczne znalazły szczególnie zastosowanie w produkcji soczewek z poliwęglanu lub poli (metakrylanu metylu). W przypadku PC ścianki formy przed wtryskiem nagrzewane są do temperatury 135°C, a wypraska jest usuwana z formy o temperaturze 70–90°C. Wartości temperatury w przypadku PMMA są niższe i wynoszą odpowiednio 110°C oraz 60–70°C [10].

Grzałki patronowe, przy gęstości mocy 60 W/cm², osiągają temperaturę na powierzchni 900°C po około 30 sekundach. Grzałki ceramiczne wykazują większą gęstość mocy rzędu 100 W/cm², a temperaturę rzędu 1000°C uzyskują już po 7 sekundach (rys. 9).



Rys. 9. Schemat porównania sprawności grzałek patronowych i ceramicznych na wykresie w układzie czas-temperatura [10]

Wadą grzałek ceramicznych jest ich duża wrażliwość na naprężenia zginające oraz kruchość. Grzałek tych nie można obrabiać w trzech wymiarach, co ogranicza ich zastosowanie do produkcji detali płaskich. Bardzo dobrym materiałem do produkcji wysokowydajnych grzałek oporowych okazała się przewodząca ceramika. Może być ona ukształtowana zgodnie z zarysem wypraski, umieszczona tuż pod powierzchnią gniazda, umożliwiając regulację temperatury wybranych obszarów gniazda. Możliwa do osiągnięcia tą metodą temperatura wynosi 500°C. Kanały chłodzenia mogą zostać poprowadzone również we wnętrzu elementu z ceramiki. Do realizacji sterowania umieszcza się w pętli sprzężenia zwrotnego czujniki temperatury, montując je w formie blisko powierzchni gniazda formującego. Ceramika przewodząca umożliwia dynamiczne i sprawne regulowanie temperatury form i ich gniazd formujących. Wynika to między innymi z umiejscowienia grzałki w bezpośredniej bliskości powierzchni gniazda formującego oraz stosunkowo niewielkiej masy materiału podlegającej nagrzewaniu (regulowana jest zasadniczo temperatura powierzchni gniazda, a nie całej objętości formy). Temperaturą można sterować przy zastosowaniu klasycznego sterownika do dysz gorąco-kanałowych (obecnie jest to standardowe wyposażenie nowoczesnej wtryskarki).

Ogrzewanie gniazda formującego z wykorzystaniem zjawiska indukcji elektromagnetycznej

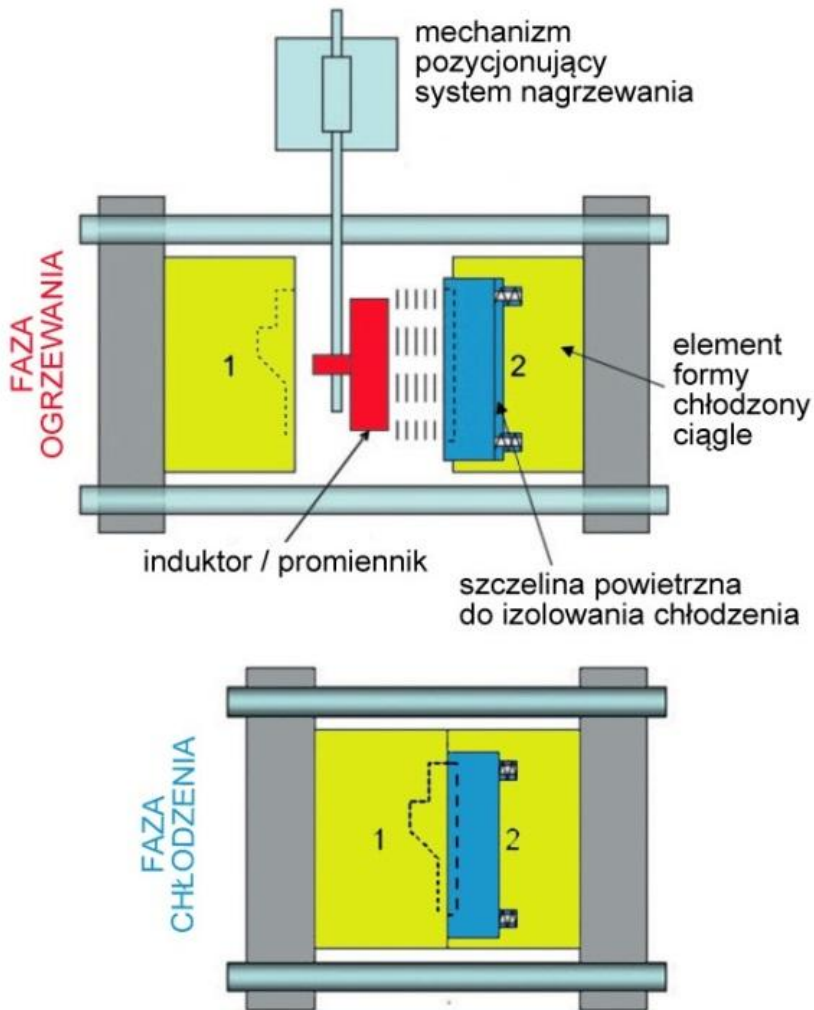
Nagrzewanie indukcyjne w uproszczeniu wykorzystuje zasadę pracy transformatora. Induktor, przez który płynie prąd zmienny o wysokiej częstotliwości, otoczony jest zmiennym polem elektromagnetycznym. Jeśli umieszcza się w tym zmiennym polu element przewodzący prąd elektryczny, na jego powierzchni będą indukowały się prądy wirowe, z których przepływem związane jest wydzielanie się ciepła związanego ze zjawiskiem histerezy magnetycznej. Induktor również się nagrzewa, dlatego najczęściej jest on wykonany z przewodów w formie rurek, przez które przepływa medium chłodzące.

Metoda ta zapewnia dużą szybkość nagrzewania, przekraczającą 50K/s. Przykładem tej technologii może być opatentowane przez Kunststoff – Institut Lüdenscheidt rozwiązanie „InduMold”, w którym dzięki zastosowaniu szybkiego nagrzewania indukcyjnego gniazd formujących udało się wyeliminować wady wyprasek, niemożliwe do usunięcia w klasycznym procesie wtryskiwania, takie jak zmatowienia powierzchni, czy widoczne linie łączenia strumieni tworzywa. Zjawisko ogrzewania zachodzi w wyniku indukcji elektromagnetycznej i wynika z powstawania strat mocy czynnej indukowanych prądów wirowych, uzyskiwanych w wyniku oddziaływania zmiennego pola elektromagnetycznego na elementy formy wtryskowej. Ciepło generowane jest bezpośrednio w ściankach narzędzia, umożliwiając uzyskanie bardzo dużych szybkości przyrostu temperatury na powierzchniach gniazd formujących, od 20–60K/s [11].

Możliwe są zasadniczo dwa rozwiązania techniczne. Induktor może być wprowadzany jako odrębne, zewnętrzne urządzenie pomiędzy podzespoły otwartej formy bądź induktor może zostać wbudowany do wnętrza formy.

Zjawisko indukcji własnej powoduje dość korzystny rozkład gęstości prądów wirowych w formie, w wyniku którego maksymalnemu nagrzewaniu poddawane są warstwy powierzchniowe narzędzia, podczas gdy wewnątrz formy nagrzewa się nieznacznie. W większości przypadków formy grzane indukcyjnie są przez cały czas poddawane chłodzeniu (medium chłodzące krąży nieprzerwanie w kanałach formy). Problemem jest jednoczesne chłodzenie i nagrzewanie. W zależności od sposobu poprowadzenia kanałów chłodzących powierzchnia gniazda może nagrzewać się w sposób nierównomierny. W przypadku induktorów wprowadzanych z zewnątrz występują duże spadki temperatury w okresie pomiędzy rozpoczęciem usuwania induktora z otwartej formy, a wtryskiem tworzywa. W związku z tym przyjmuje się poprawkę i zwiększa zadaną temperaturę powierzchni gniazda o wartość około 100K. Konieczność stosowania tej poprawki pogarsza bilans energetyczny całego procesu. Negatywnym skutkiem może być również wydłużenie czasu cyklu wtryskiwania (podobny problem

występuje również w przypadku promienników podczerwieni). Pewnym usprawnieniem może być odizolowanie ogrzewanej płyty formującej od pozostałej części formy za pomocą szczeliny powietrznej, gdyż skutecznie izoluje ona ogrzewane gniazdo od chłodzonego korpusu formy (rys.10).



Rys. 10. Przykład zapobiegania stratom ciepła podczas ogrzewania formy przez zastosowanie szczeliny izolacyjnej [9]

W przypadku induktorów zintegrowanych z formą wtryskową narzędzie jest ogrzewane od wewnątrz formy, w związku z tym maksymalna temperatura nie występuje na powierzchni gniazda formującego, lecz na powierzchni styku induktora z formą. Ciepło musi w związku z tym zostać przekazane do

powierzchni formujących poprzez odpowiednie elementy przewodzące. W porównaniu z induktorami zewnętrznymi zabudowanie induktorów w formie wtryskowej znacząco podnosi koszt wykonania narzędzia oraz wymaga zastosowania w produkcji termostatów pracujących w trybie impulsowym.

Nagrzewanie indukcyjne bardzo dobrze sprawdza się w przypadku produkcji detali z tworzyw porowatych. Dzięki tej technologii uzyskuje się grubościennie detale o bardzo gładkiej i błyszczącej powierzchni, pozbawione rys, zapadnięć i jam, jakości niemożliwej do uzyskania przy klasycznym prowadzeniu procesu wtryskiwania, w którym był to zawsze kompromis pomiędzy występowaniem wciągów lub porowatej powierzchni, spowodowanej dodatkiem poroforów. Pomimo wielu zalet związanych z wykorzystywaniem tworzyw porowatych (brak zapadnięć, mniejsze zużycie materiału, krótsze cykle, tańsze formy) nie były one nigdy stosowane do produkcji detali dekoracyjnych. W razie konieczności stosowano obniżające znacznie ekonomikę produkcji rozwiązania, takie jak podwyższanie temperatury formy i wydłużanie cykli, malowanie czy dotryskiwanie cienkiej warstwy zewnętrznej. Dopiero zastosowanie technologii sterowania temperaturą gniazd wtryskowych, umożliwiło poprawę właściwości powierzchni wyprasek porowatych i zwiększyło zakres ich stosowania [11].

Podsumowanie

Stosowanie metody cyklicznych zmian temperatury gniazd formujących przynosi wiele korzyści, znacząco poprawiając jakość produkowanych detali. Jest to technologia nowa, nie stosowana powszechnie przez przetwórców. Tylko około 20% ankietowanych firm zajmujących się przetwórstwem tworzyw polimerowych w Niemczech deklaruje posiadanie lub chęć jej wdrożenia [1, 4].

Systemy nagrzewania oparte o ciekłe media, takie jak woda czy olej, stają się powoli standardem. Główną ich wadą jest bardzo mała sprawność, ze względu na straty ciepła w liniach zasilających oraz bardzo dużą bezwładność procesu. Przykładowo zmiana temperatury formy z 60°C na 130°C może wydłużyć czas cyklu wtryskiwania aż o 15 sekund. Górny zakres możliwej do osiągnięcia temperatury jest zależny od zastosowanego medium, w przypadku zastosowania wody z wiadomych względów jest on ograniczony. W przypadku wodnej instalacji wysokociśnieniowej maksymalne osiągalne temperatury wynoszą 160–200°C.

Lampy i nagrzewnice działające na zasadzie emisji promieniowania podczerwonego, po wprowadzeniu ich w obszar otwartej formy wtryskowej, podnoszą temperaturę gniazda formującego, ale ich skuteczność nagrzewania jest mała, ze względu na posiadaną przez stal dużą zdolność obijania promieni, szczególnie w przypadku powierzchni formujących o wysokim połysku. Dynamika nagrzewania i osiągalne temperatury maksymalne uzależnione są od mocy i wielkości stosowanych promienników. Niestety proces nagrzewania tą metodą cechuje się jeszcze większą bezwładnością, niż miało to miejsce w przypadku rozwiązań z zastosowaniem medium ciekłego.

Podobnie niską dynamiką nagrzewania charakteryzują się konwencjonalne grzałki oporowe. Są one tanim i nie najlepszym rozwiązaniem, ze względu na ograniczoną moc grzewczą w relacji do powierzchni. Ze względu na brak możliwości obrabiania i dostosowania ich kształtu do powierzchni formującej, nie nadają się do wyprasek o bardziej skomplikowanym kształcie.

Systemy nagrzewania oparte o zjawisko indukcji elektromagnetycznej zapewniają osiągnięcie imponującej dynamiki procesu nagrzewania. Niestety nie można zastosować tego rozwiązania w każdym przypadku, a ograniczeniem bywa zwykle kształt wypraski. Technologia ta znakomicie sprawdza się w przypadku wyprasek płaskich, natomiast jej skuteczność maleje w przypadku wyprasek o złożonym kształcie. Istotną wadą tego rozwiązania jest również jego bardzo wysoki koszt.

W zakresie chłodzenia form stosowanych technik jest niewiele. Ze względu na niskie koszty stosuje się w formach klasyczne wodne obiegi chłodzące. Bardzo rzadko spotyka się układy chłodzenia wykorzystujące zmiany fazowe medium, takiego jak dwutlenek węgla czy freon.

Wiele czynników wskazuje na to, iż technologia szybkich zmian temperatury pracy form wtryskowych ma przed sobą dużą przyszłość. Przykłady podane w niniejszej pracy to tylko niewielki wycinek obszaru możliwych jej zastosowań. Wszędzie tam, gdzie krótkotrwały wzrost temperatury na powierzchni granicznej pomiędzy formą a wypraską jest korzystny dla procesu bądź właściwości detalu, technologia ta oferuje rozsądny kompromis pomiędzy jakością i optymalnym czasem cyklu wtryskiwania. Przykładowo możliwe jest w procesie wtryskiwania wielokomponentowego, celowe wpływanie na właściwości adhezyjne poszczególnych tworzyw składowych wypraski, które to w lasycznych rozwiązaniach zazwyczaj trudno wiążą się ze sobą, ze względu na wychłodzenie warstw stykających się ze ściankami formy. Możliwe stało się również zastosowanie opisywanych metod zmiany temperatury formy do wytwarzania wyprasek cienkościennych, o grubościach ścianek wyrażanych w mikrometrach, takich jak np. wtryskiwane folie lub warstwy zewnętrzne (naskórki). Proces cyklicznych zmian temperatury formy wtryskowej otwiera przed branżą przetwórstwa tworzyw polimerowych szerokie możliwości nowych zastosowań przemysłowych, które do tej pory realizowane były wyłącznie w skali laboratoryjnej.

Techniki te nie są oczywiście dobre na wszystko. Zastanawiając się nad ich wdrożeniem, przetwórca powinien przeanalizować z osobna każdy przypadek odnosząc spodziewane korzyści do kosztu ich uzyskania. Tylko wtedy można dokonać racjonalnego wyboru technologii, prowadzącego do uzyskania zadowolającej klienta jakości w ekonomicznie uzasadnionych realiach.

Literatura

- [1] Giessauf J., Pillwein G., Steinbichler G., *Variotherm Temperature Control Is Fit for Production*, Kunststoffe International 8/2008, Carl Hanser Verlag, München 2008.
- [2] Hinzpeter U., *Heiße Werkzeugoberflächen lassen Formteile erstrahlen*, Kunststoffe 1/2009, Carl Hanser Verlag, München 2009.
- [3] Jaroschek Ch., Cernjak D., *Hot and Cold Molds*, Kunststoffe International 4/2010, Carl Hanser Verlag, München 2010.
- [4] Ridder H., Heim P. et al, *Möglichkeiten und Grenzen variabler Werkzeug Stemperierung*, Kunststoffe 5/2009, Carl Hanser Verlag, München 2009.
- [5] Gas Injection Worldwide Ltd., Materiały informacyjne: *Rapid Temperature Cycling Solutions RTC*, FAKUMA, Friedrichshafen 2008.
- [6] Gesellschaft Wärme Kälte mbH., Materiały informacyjne: *Dynamische Formnesttemperierung. Direkt beheizte Hochleistungswerkzeuge*, FAKUMA, Friedrichshafen 2009.
- [7] Schröbel S. et al, *Scratch Resistant in One Step*, Kunststoffe International 1/2010, Carl Hanser Verlag, München 2010.
- [8] Zawilski R., *Technologie wtrysku z zastosowaniem systemów sterowania cyklicznymi zmianami temperatury ścianek gniazd formujących*, Praca końcowa na Studiach Podyplomowych „Przetwórstwo Tworzyw Sztucznych i Gumy”, Politechnika Poznańska, Poznań, 2010.
- [9] Materiały informacyjne firmy ENGEL, *Rapid Temperature Cycling*, Schwertberg, Austria, 2010.
- [10] Fachhochschule Bielefeld, Materiały informacyjne, *Rapid Ceramic Heating*, Bielefeld, Germany, 2009.
- [11] Lautard A, InduMold and 3iTech technology. Materiały informacyjne firmy “Roctool”, Le Bourget du Lac, Francja, 2009.

2.2. Podstawy wytłaczania tarczowego i ślimakowo-tarczowego

Wstęp

Wytłaczanie jest nadal najbardziej popularnym procesem przetwórstwa tworzyw polimerowych. W związku z tym w zakresie wytłaczania naukowcy przez cały czas poszukują nowych rozwiązań konstrukcyjnych maszyn, pozwalających uzyskiwać większe wydajności procesu, a także wytwory o lepszej strukturze i poprawionych właściwościach. W szczególności dotyczy to przetwórstwa tworzyw pochodzących z recyklingu. Przedstawienie genezy i ewolucji konstrukcji wytłaczarek tarczowych i ślimakowo-tarczowych, wraz z analizą ich konstrukcji i zjawisk występujących w warunkach wytłaczania ślimakowo-tarczowego, umożliwia dokładne poznanie oraz przebieg tego procesu.

Konstrukcje wytłaczarek tarczowych

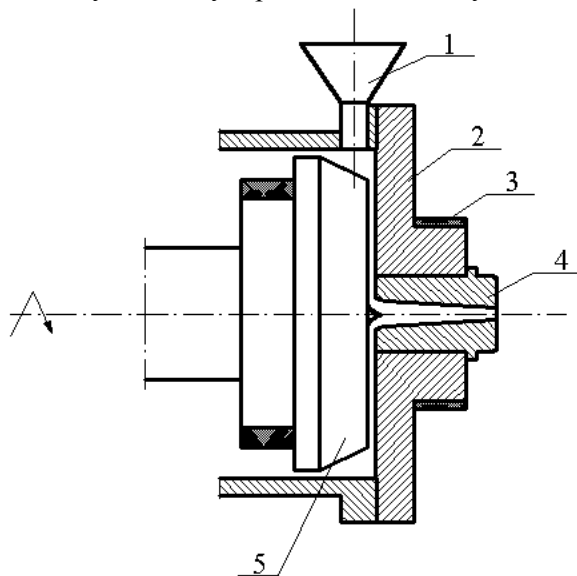
Pośród nielicznych publikacji dotyczących układów tarczowych i wytłaczania tarczowego, wymienić należy opracowania B. B. Maxwella i A. J. Scalora [15], A. N. Prokunina [21, 22], A. I. Leonova [12], J. E. Lukacza [14] czy V. L. Kocherova [10, 11] oraz H. Kato i Y. Tomity [8, 45]. W bazach literaturowych znaleziono także wzmianki o patentach dotyczących wytłaczarki tarczowej zgłoszonych we Francji w roku 1978 (patent francuski nr PT68659) [9, 47], a także w Niemczech w roku 1978 (patent niemiecki nr DE2732173) [43, 47] i w 1986 (patent niemiecki nr DE2759878) [44, 47]. Określane one były jako urządzenia do przetwórstwa szczególnie wiskotycznych tworzyw. Wytłaczarki tarczowe określano w naszym kraju jako wytłaczarki dyskowe (patent polski nr PL83102 z 1976) [46, 48].

Jedną z teorii tworzącej podwaliny pod wytłaczanie tarczowe przedstawił w swoich pracach A. N. Prokunin. W swojej teorii zastosował on cylindryczny układ współrzędnych, w którym opisuje tarczowy układ generujący przepływ w oparciu o efekt Weissenberga [21]. Układ w oparciu o teorię Prokunina był stworzony i eksperymentalnie zbadany na przełomie lat 50 i 60 przez B. B. Maxwella i A. J. Scalora [15]. Składał się on z nieruchomej płaskiej tarczy oraz części obrotowej złożonej z: ruchomej czaszy i połączonego z nią płaskiego pierścienia. W górnej części ruchomej czaszy znajdowała się dysza, przez którą wydostawało się uplastycznione tworzywo.

A. N. Prokunin na podstawie analizy ruchu materiału w układzie tarczowym oraz jego właściwości reologicznych sformułował równania opisujące średnie ciśnienie i natężenie przepływu tworzywa w dyszy. Przeprowadzone analizy wykazały, że możliwe jest konstruowanie tarczowych układów wytłaczarek

działających w oparciu o efekt Weissenberga. Jednak wartości ciśnień i wydajności uzyskiwane w urządzeniach o takich konstrukcjach są bardzo małe, co nie dawało szans na przemysłowe ich zastosowanie [22]. Kolejnym zagadnieniem rozważanym przez zespół Prokunin, Zadvornykh i Sysoev, związanym z układami tarczowymi, była analiza zmian temperatury i naprężeń ścinających, powstających w cieczy znajdującej się pomiędzy dwiema płaskimi tarczami: ruchomą i nieruchomą. Górna tarcza jest sztywno połączona z nieruchomym cylindrem. W tarczy tej, w jej osi, znajduje się otwór. Cylinder jest częściowo wypełniony uplastycznionym tworzywem, a reszta objętości to woda. W wyniku tych rozważań stwierdzono, że przy ustalonej liczbie obrotów dolnej tarczy i danych promieniach dysku nieruchomego i ruchomego, a także określonym promieniu otworu tarczy nieruchomej, przy zwiększaniu wymiaru szczeliny i temperatury tarczy następuje znaczne zmniejszenie wartości ciśnienia w strefie wypełnionej wodą i momentu skręcającego. Analizy te pozwoliły na potwierdzenie możliwości generowania ciepła wskutek tarcia wewnętrznego tworzywa [22].

Najprostszą konstrukcję wylączarki tarczowej, zgodną z rozważaniami A. N. Prokunina, przedstawiono na rysunku 1 [39, 40]. W konstrukcji tej zasobnik (1) umieszczony był bezpośrednio nad strefą tarczową, a wylączanie polegało na bezpośrednim dostarczeniu tworzywa do strefy tarczowej, pomiędzy tarczę obrotową (5) a nieruchomą przeciwtarczę (2) (obudowa wylączarki). Pod wpływem wytworzonego pomiędzy tarczami ciśnienia, uplastycznione tworzywo wydostawało się na zewnątrz przez umieszczoną centralnie dyszę (4).



Rys.1. Tarczowy układ uplastyczniający: 1 – zasobnik, 2 – przeciwtarcza, 3 – grzejnik, 4 – dysza, 5 – tarcza obrotowa [39, 40]

Cechą charakterystyczną tego typu wytłaczania jest to, że odbywa się ono na skutek ruchu obrotowego elementów kołowych o stosunku L/D kilkadziesiąt razy mniejszym niż stosunek L/D klasycznej wytłaczarki ślimakowej.

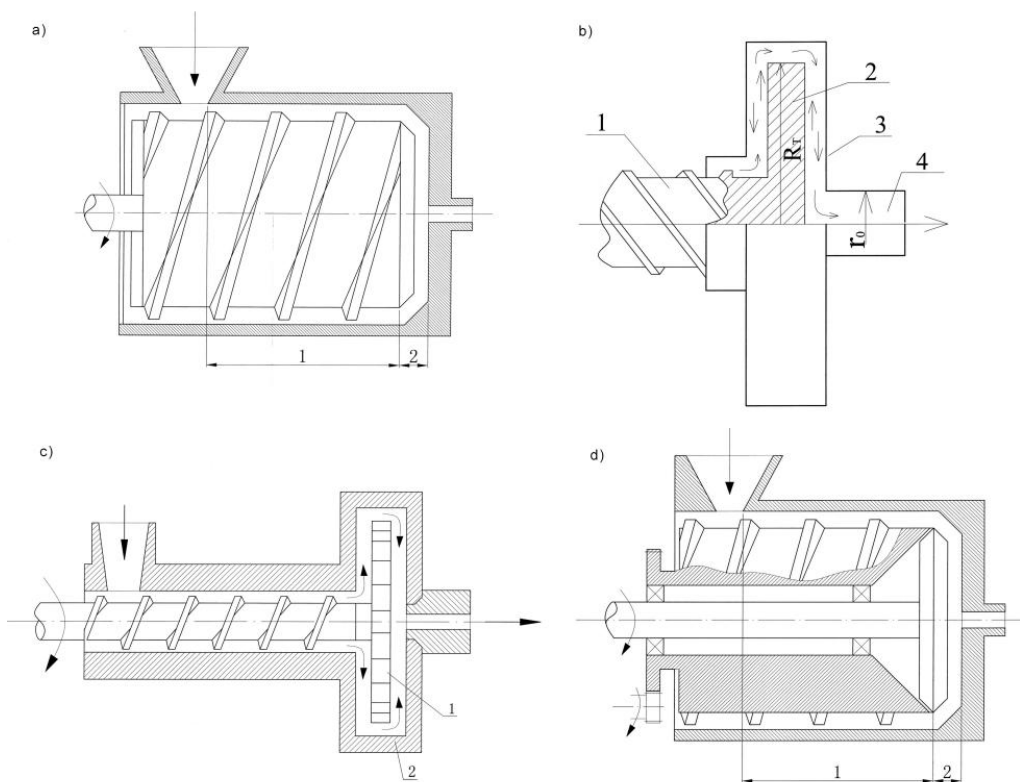
Za ruch tworzywa w strefie tarczowej wytłaczarki, a także jego homogenizację i ujednorodnienie, odpowiada efekt Weissenberga. W trakcie ruchu obrotowego tarczy względem nieruchomej obudowy (przeciwtarcza) następuje przemieszczanie się uplastycznionego i zhomogenizowanego tworzywa wbrew sile odśrodkowej, ku otworowi umieszczonemu w osi tarczy. Tarcza wytwarza własne ciśnienie poprzez zwijanie długich łańcuchów polimerowych, co powoduje zasysanie tworzywa do części centralnej tarczy i wypychanie go poprzez kanał dyszy na zewnątrz. Zaletą takiego układu jest możliwość wpływania na stopień ujednorodnienia tworzywa. Ujednorodnianie w strefie tarczowej wytłaczarki następuje dzięki temu, że pojedyncze strumienie z całego obwodu tarczy, czyli z dużej średnicy, łączą się na małej średnicy przy ustniku wytłaczarki. Jednak wadą jest uzyskiwanie niskiego ciśnienia, a w konsekwencji małego natężenia przepływu. Konsekwencją tego jest ograniczone przemysłowe zastosowanie tego typu wytłaczarek [23, 24, 39].

Zaczęto poszukiwać rozwiązań pozwalających na polepszenie warunków procesu wytłaczania. Szersze, techniczne zastosowanie wytłaczarek tarczowych stało się możliwe dopiero wtedy, gdy zaczęto łączyć układy tarczowe ze ślimakowymi. Stwierdzono, że lepsze efekty procesu uzyska się przez połączenie strefy ślimakowej ze strefą tarczową uzyskując w ten sposób ślimakowo-tarczowy układ uplastyczniający, łączący w sobie właściwości transportujące i sprężające układu ślimakowego i uplastyczniająco-homogenizująco-ujednorodniającego układu tarczowego. W literaturze te układy uplastyczniające zalicza się do grupy uplastyczniania mieszanego [39].

Konstrukcje wytłaczarek ślimakowo-tarczowych

W ślimakowo-tarczowym układzie uplastyczniającym w strefie ślimakowej miało następować wstępne uplastycznienie i sprężanie tworzywa, zaś w strefie tarczowej miało zachodzić ostateczne uplastycznienie oraz homogenizacja tworzywa [10, 30, 41, 42]. Poniższe rysunki przedstawiają przykładowe konstrukcje wytłaczarek ślimakowo - tarczowych (rys. 1-5) [10, 14, 39].

Rysunki 2a, 2b, 2c przedstawiają konstrukcję posiadającą wspólny napęd dla ślimaka i tarczy, natomiast na rysunku 2d przedstawiona jest konstrukcja posiadająca dwa odrębne napędy, dla ślimaka i dla tarczy. Połączenie tych dwóch stref stworzyło możliwość uzyskania wysokiego ciśnienia wytłaczania i wysokiego stopnia homogenizacji.



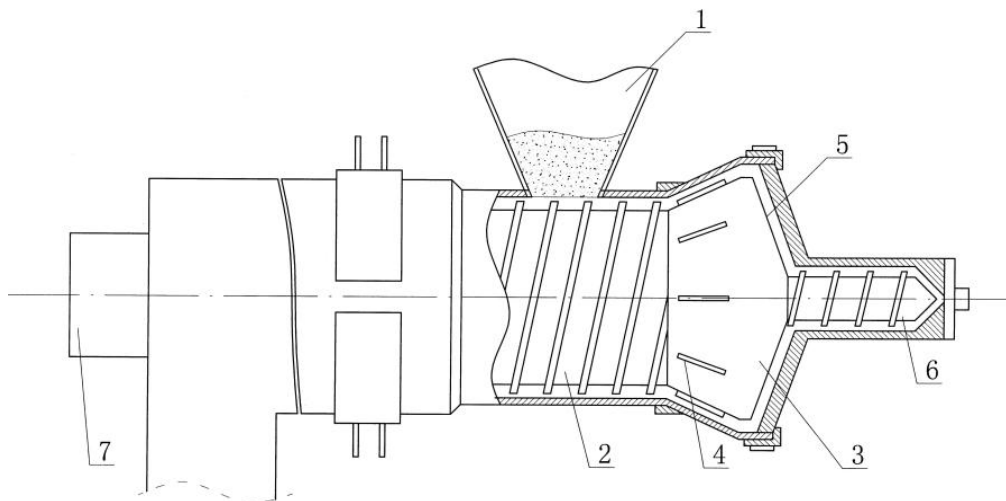
Rys. 2. Schemat konstrukcji układów uplastyczniających ślimakowo-tarczowych:
 a) – c) wspólny napęd ślimaka i tarczy, d) odrębny napęd ślimaka i tarczy; 1 – strefa ślimaka, 2 – strefa tarczy, 3 – korpus, 4 – przeciwtarcza z dyszą, r_0 – promień głowicy, R_r – promień tarczy [10, 14]

Pierwsze informacje o działających konstrukcjach wylączarek ślimakowo-tarczowych ukazywały się w literaturze w końcu lat sześćdziesiątych i w latach siedemdziesiątych. W tym okresie zagadnieniem wylączarek ślimakowo-tarczowych zainteresowali się badacze z Politechniki Kijowskiej.

Pierwsze konstrukcje wylączarek ślimakowo-tarczowych zaprezentowane w latach '76 i '78 charakteryzowały się występującymi po sobie liniowo lub kontowo obszarami uplastycznienia ślimakowego i tarczowego, gdzie: uplastycznianie wstępne realizowano przez układ ślimakowy, uplastycznianie zasadnicze realizowano przez układ tarczowy i końcowe uplastycznianie realizowano poprzez układ ślimakowy (rys. 3 i 4)

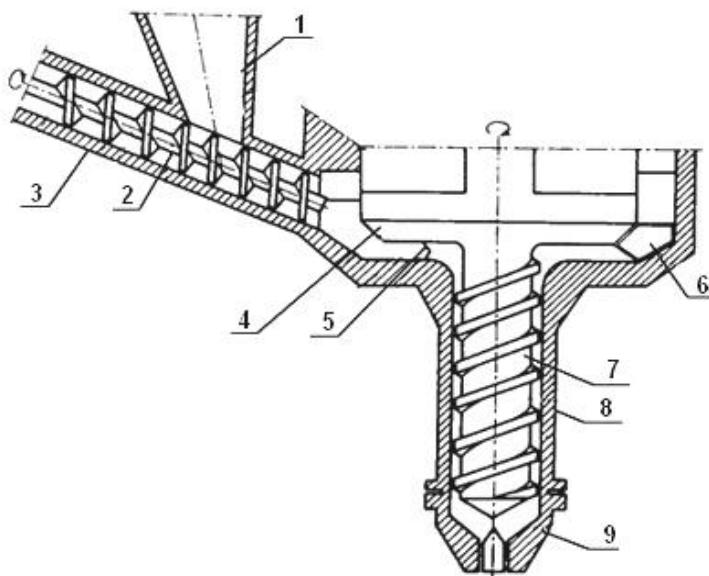
W roku 1976 zaprezentowano konstrukcję liniowego ślimakowo-tarczowego układu uplastyczniającego (rys. 3), w którym konstrukcyjnie występowały dwa ślimaki i tarcza.

Pierwszy ślimak (2) znajdujący się przed tarczą (pod zasobnikiem) charakteryzował się dużą średnicą, bardzo małym stosunkiem L/D i bardzo małym skokiem zwoju ślimaka. W tym układzie pełnił on rolę sprężająco-transportującą tworzywo. Natomiast drugi ślimak (6) znajdujący się za tarczą charakteryzował się małym stosunkiem L/D i służył do ostatecznego uplastyczniania tworzywa i wytwarzania ciśnienia, pozwalającego na wypchnięcie materiału na zewnątrz wylączarki. Natomiast tarcza (3), jako trzeci element tego układu, pełniła rolę elementu uplastyczniającego tworzywo (uplastycznianie zasadnicze). Tarcza była wyposażona w przegrody obwodowe (4) ułatwiające przedostawanie się tworzywa do szczeliny tarczowej.



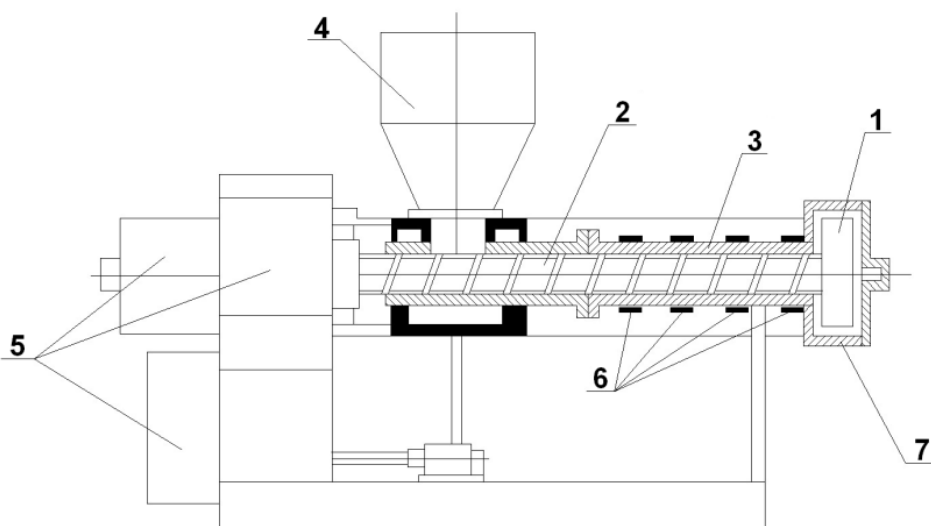
Rys. 3. Liniowy uplastyczniający układ ślimakowo-tarczowy: 1 – zasobnik, 2 – ślimak uplastyczniania wstępnego, 3 – tarcza, 4 – przegrody obwodowe, 5 – szczelina tarczowa, 6 – ślimak uplastyczniania ostatecznego, 7 – napęd [39]

Kolejna zaprezentowana konstrukcja to kątowy ślimakowo-tarczowy układ uplastyczniający z roku 1977 (rys. 4). W tym układzie występują dwa ślimaki, z których pierwszy (pod zasobnikiem) (2) pełnił rolę podawczą, a drugi ślimak (7) usytuowany za tarczą (4) wytwarzał ciśnienie potrzebne do wypchnięcia tworzywa na zewnątrz. Tarcza w tym przypadku, podobnie jak w konstrukcji przedstawionej na rys. 2.3, pełniła rolę uplastyczniania wylączanego tworzywa. Różnica między tą konstrukcją a opisanymi powyżej jest taka, że nie zachodzi tu klasyczny efekt Weissenberga, ponieważ szczelina w tym układzie jest szeroka i tarcza posiada wyprofilowane zgarniacze tworzywa (6) [39].



Rys. 4. Kątowy uplastyczniający układ ślimakowo-tarczowy: 1 – zasobnik, 2 – ślimak uplastyczniania wstępnego, 3 – cylinder uplastyczniania wstępnego, 4 – tarcza uplastyczniania zasadniczego, 5 – wyprofilowania tarczy, 6 – zgarniacz tworzywa, 7 – ślimak uplastyczniania ostatecznego, 8 – cylinder uplastyczniania ostatecznego, 9 – dysza [39, 40]

Konstrukcja wylączarki przedstawionej na rysunku 5, w odróżnieniu od przedstawionych wcześniej (rys. 3 i 4), posiadała jeden ślimak oraz tarczę. W układzie ślimakowym w tej konstrukcji wydzielono dwie charakterystyczne strefy, a mianowicie: strefę zasilania i strefę przemiany, natomiast strefa tarczowa była strefą homogenizacji tworzywa [14].



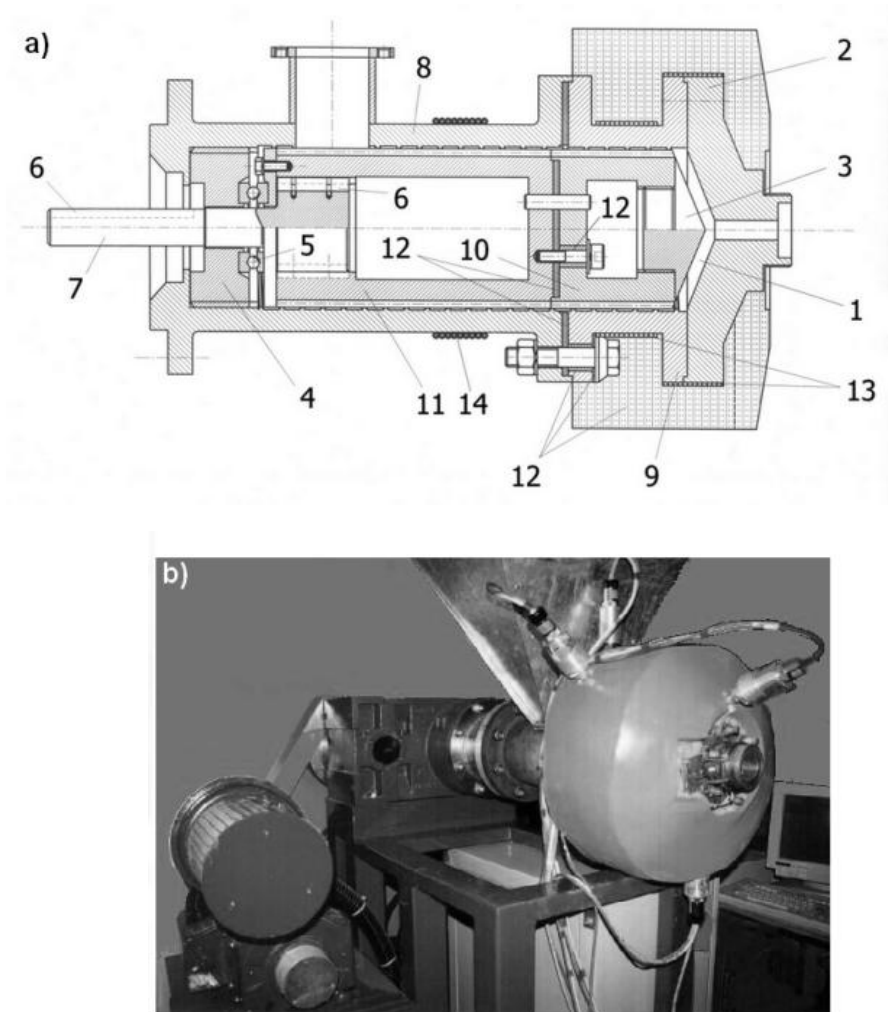
Rys. 5. Schemat wytłaczarki ślimakowo – tarczowej: 1 – tarcza, 2 – ślimak, 3 – cylinder, 4 – zasobnik, 5 – układ napędowy, 6 – grzejniki, 7 – korpus [14]

Charakterystyczne w tym układzie są typowe cechy geometryczne ślimaka, natomiast średnica tarczy jest wielokrotnością średnicy ślimaka. W układzie tym ślimak wytłaczarki odpowiada za transport tworzywa i jego uplastycznianie, natomiast tarcza pełni rolę ujednorodniającą homogenizującą.

Wstępne wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły wnioski teoretycznych rozważań, że uplastycznianie tworzywa przy użyciu wytłaczarki ślimakowo-tarczowej umożliwia uzyskiwanie wytłoczyny o korzystniejszych właściwościach użytkowych [10, 13]. Mimo zadawalających wyników eksperymentalnych, konstrukcje te nie znalazły szerokiego zastosowania w przemyśle.

Na podstawie doświadczeń wcześniejszych naukowców i własnych rozważań symulacyjno- optymalizacyjnych w Katedrze Inżynierii Spożywczej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Koszalińskiej w roku 1995 powstała konstrukcja łącząca w sobie, w odmienny sposób niż w poprzednich rozwiązaniach, strefę ślimakową i tarczową. Powstała ona jako rezultat analiz teoretycznych J. Diakuna [1], na podstawie których dokonano analizy konstrukcji i parametrów pracy wytłaczarki oraz przeprowadzono badania optymalizacyjne obejmujące cechy konstrukcyjne, bilanse energetyczne, ciśnienia i temperatury panujące w układzie uplastyczniającym. Bazując na uzyskanych wynikach, określono cechy geometryczne wytłaczarki przeznaczonej do przetwórstwa poliolefin. Prace badawcze w ramach projektu badawczego KBN nr 7.S204.005.05 doprowadziły do zbudowania eksperymentalnej wytłaczarki ślimakowo-tarczowej. Konstrukcję ślimakowo-tarczowego układu uplastyczniającego opatentowano w 1989 roku (patent polski nr PL150688) (rys. 6). Jest ona

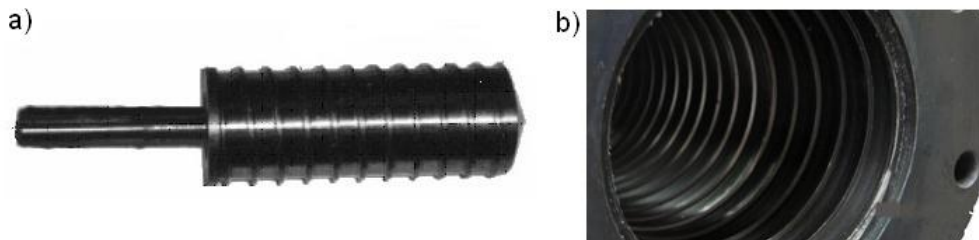
oryginalnym rozwiązaniem konstrukcyjnym, opartym na przeprowadzonych obliczeniach optymalizacyjnych i symulacyjnych J. Diakuna i T. Bila z Politechniki Koszalińskiej [2].



Rys. 6. Schemat i wygląd konstrukcji układu: a) Przekrój układu uplastyczniającego wylączarki ślimakowo-tarczowej: 1 – szczelina strefy tarczowej, 2 – pokrywa cylindra, 3 – czoło ślimaka, 4 - tuleja, 5 – łożysko, 6 – wpust, 7 – wał napędowy, 8 – zimna strefa cylindra, 9 – gorąca strefa cylindra, 10 – zimna strefa ślimaka, 11 – gorąca strefa ślimaka, 12 – azbestowa izolacja termiczna, 13 – grzałki, 14 – opaska chłodząca; b) widok układu uplastyczniającego z zespołem napędowym [18, 33]

Eksperymentalna wylączarka ślimakowo-tarczowa (rys. 6) składa się z układu uplastyczniającego i zespołu napędowego. Układ uplastyczniający

zawiera ślimak (rys.7a) o średnicy $D=130$ mm i długości roboczej wynoszącej $L=260$ mm ($L/D=2$). Ślimak charakteryzuje się stałym skokiem na całej długości, wynoszącym $0,03$ m ($S/D=0,23$). Jego prędkość obrotowa zawiera się w granicach od 12 do 40 obr/min, co odpowiada prędkości obwodowej od 0,08 do 0,27 m/s. Głębokość rowka uwzględniająca ściśliwość tworzywa zmienia się od 5,0 mm w strefie zasypu do 3,5 mm na końcu ślimaka. Ślimak znajduje się wewnątrz rowkowanego cylindra. Cylinder na całej długości ma wykonany rowek skrętny o stałym skoku $0,03$ m ($tg\alpha=20$) i głębokości 2 mm (rys.7b).



Rys. 7. Widok elementów konstrukcyjnych wylączarki ślimakowo-tarczowej: a) ślimak, b) cylinder z widocznym wewnętrznym rowkiem

Dzięki zastosowaniu śruby oporowej, za pomocą której można przesuwając poosiowo ślimak, uzyskano możliwość zmiany wymiaru szczeliny (poz. 1 na rys. 6a) występującej między czołem ślimaka (tarcza ruchoma) (poz. 3 na rys. 6a) a tarczą nieruchomą (pokrywa cylindra - poz. 2 na rys. 6a) bez demontażu konstrukcji. Nastawianie wartości szerokości szczeliny możliwe jest w zakresie od 0 do 4 mm [29]. Zarówno cylinder jak i ślimak posiadają część zimną stanowiącą około 2/3 długości (poz. 8 i 10 na rys. 6a) i część gorącą (poz. 9 i 11 na rys. 6a). Na powierzchni części gorącej cylindra zainstalowane są dwa elektryczne grzejniki otokowe (poz. 13 na rys. 6a). Używane są one do wstępnego rozgrzania układu do temperatury, przy której rozpoczyna się wytłaczanie. Część zimna i gorąca ślimaka i cylindra oddzielone są od siebie warstwą izolacji termicznej (poz. 12 na rys. 6a) w celu zmniejszenia przepływu ciepła między nimi. Część zimna układu uplastyczniającego chłodzona jest za pomocą opaski wykonanej z rury mosiężnej, w której wewnątrz przepływa woda (poz. 14 na rys. 6a). Zespół napędowy stanowi silnik prądu stałego o mocy 18 kW, reduktor i układ sterujący (rys. 6b).

Wylączarka ze ślimakowo-tarczowym układem uplastyczniającym przy określonych parametrach procesu może pracować w warunkach auto-termiczności [20, 30–31].

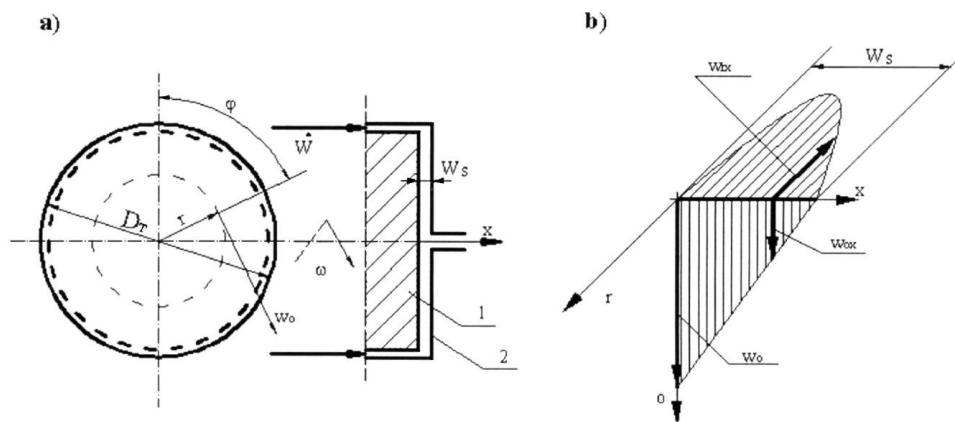
Wylączarkę tą przebadano w zakresie jej przydatności do mieszania różnych tworzyw [23–25, 27, 28, 34], wpływu ślimakowo-tarczowego układu uplastyczniającego na właściwości uzyskiwanej wycłoczyny [5, 16–18, 32, 35, 37]

oraz przydatności do recyklingu i tworzenia kompozytów polimerowo-drzewnych (WPC – wood plastic composites) [30, 32–34]. Ponadto dokonano wielu analiz numerycznych dotyczących warunków panujących w strefie tarczowej wylączarki oraz wyznaczono trajektorie ruchu cząstek tworzywa oraz ich wpływ na budowę konformacyjną makrocząsteczek polimerów [4, 6, 19, 36]

Ruch tworzywa w strefie tarczowej wylączarki ślimakowo-tarczowej

Na charakter ruchu tworzywa w strefie tarczowej wylączarki ślimakowo-tarczowej wpływa wiele czynników. Uplastycznione w strefie tarczowej tworzywo, w trakcie procesu wylączania, znajduje się pomiędzy stożkowym końcem obracającego się ślimaka (poz. 3 rys. 6a) i nieruchomą stożkową tarczą pokrywy cylindra (poz. 2 rys. 6a). Strefa tarczowa wylączarki ślimakowo-tarczowej zastąpiła dwie strefy wylączarki klasycznej, a mianowicie strefę przemiany i homogenizacji. Zatem warunki i rodzaj przepływu tworzywa w strefie tarczowej układu ślimakowo-tarczowego są całkowicie inne niż w przypadku konstrukcji klasycznej.

W strefie tarczowej tworzywo przepływa w kierunku promieniowym r , tj. od zewnętrznej średnicy tarczy D_T do centralnie usytuowanego otworu (rys. 8a).



Rys. 8. Strefa tarczowa wylączarki ślimakowo-tarczowej: a) schemat, b) rozkład prędkości w szczeliny tarczowej; 1 – tarcza obrotowa, 2 – pokrywa cylindra (tarcza nieruchoma), w_{rx} – wektor prędkość strumienia ciśnieniowego, w_{ox} – prędkość strumienia wlezonego, o – kierunek obwodowy, r – kierunek promieniowy, W_s – szczelina strefy tarczowej, D_T – średnica tarczy, w_o – wektor prędkość w kierunku obwodowym, \dot{W} – wydajność [3, 4, 38]

Ruch tworzywa w strefie tarczowej wylączarki ślimakowo-tarczowej wynika z superpozycji dwóch strumieni: strumienia ciśnieniowego i strumienia wlezonego (rys. 8b) [4, 6, 18, 36].

Strumień ciśnieniowy jest skutkiem przepływu tworzywa wymuszonego ciśnieniem wytworzonym przez układ ślimakowy wylączarki. Rozkład prędkości tego strumienia ma charakter paraboliczny w_{rx} (rys. 8b), a wartość prędkości wynika z wydajności i zmienia się wraz z promieniem tarczy r . Wzór określający rozkład prędkości w_{rx} tworzywa w kierunku promieniowym, na promieniu r oraz na głębokości w szczelinie x ma postać równania 1:

$$w_{rx} = \frac{3}{\pi} \cdot \frac{\dot{W}}{r \cdot W_s^3} (W_s \cdot x - x^2) \quad (1)$$

Natomiast strumień wleczony wynika ze ruchu obracającej się tarczy (czoło ślimaka) (poz. 1 na rys. 8a) względem nieruchomej obudowy (poz. 2 na rys. 8a). Cząstki tworzywa przy tarczy ruchomej posiadają prędkość tarczy. Prędkość zmniejsza się w kierunku x do nieruchomej obudowy, przy której cząstki mają prędkość zbliżoną do zera. Rozkład ma charakter liniowy w_{ox} (rys. 8b). Wzór 2 określa rozkład prędkości strumienia wlezonego:

$$w_{ox} = r\omega \left(1 - \frac{x}{W_s}\right) \quad (2)$$

a prędkość kątową przemieszczania się cząstek tworzywa wzór 3:

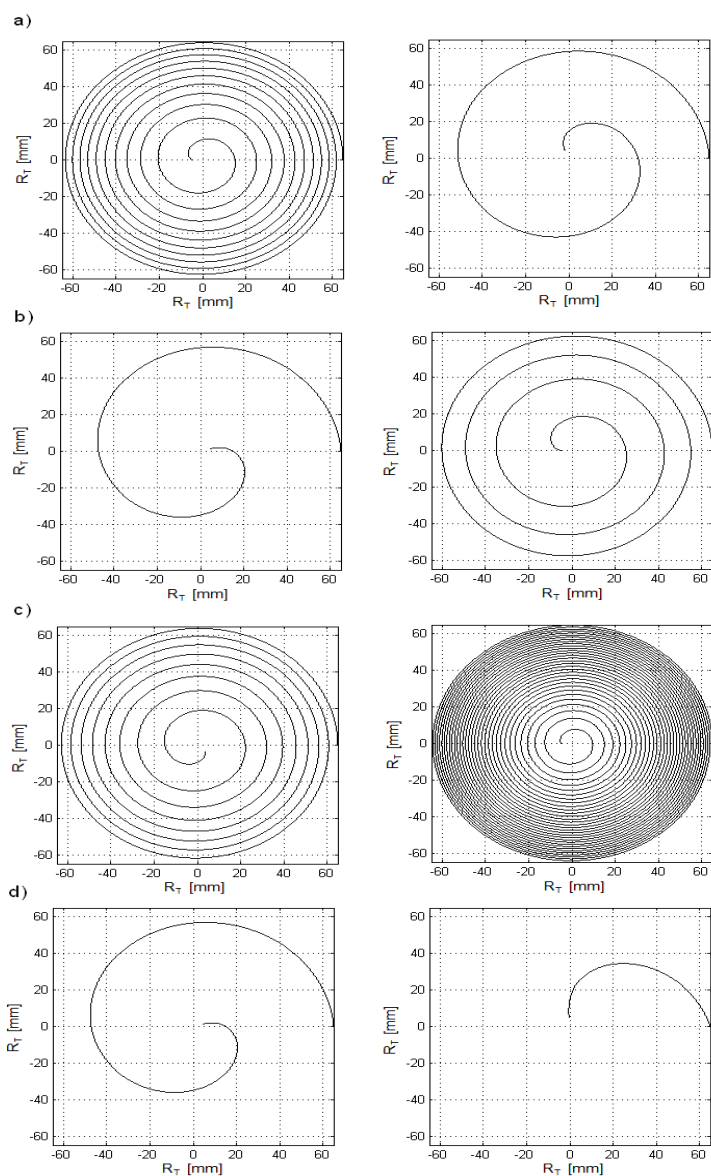
$$\omega_{ox} = \omega \left(1 - \frac{x}{W_s}\right) \quad (3)$$

Kierunki prędkości strumieni ciśnieniowego i wlezonego są względem siebie prostopadłe (rys. 8b). Wzory opisujące trajektorię ruchu tworzywa w szczelinie tarczowej we współrzędnych biegunowych (r, φ) , przedstawiają się następująco: równanie opisujące promień, na którym znajduje się cząsteczka tworzywa (4), kąt odpowiadający promieniowi r (5) [4]:

$$r = \frac{D_T}{2} - \int w_{rx} dt \quad (4)$$

$$\varphi = \int \omega_{ox} dt \quad (5)$$

Superpozycja tych dwóch strumieni powoduje powstawanie spiralnego ruchu cząstek tworzywa w szczelinie strefy tarczowej wylączarki ślimakowo-tarczowej. Z obserwacji wynika, że charakter trajektorii cząstek tworzywa zależy od: wydajności \dot{W} (rys. 9a), szerokości szczeliny W_s (rys. 9b), prędkości kątowej ω (rys. 9c) i miejsca położenia cząstki w szczelinie tarczowej x (bliżej lub dalej tarczy ruchomej) – rys. 9d.

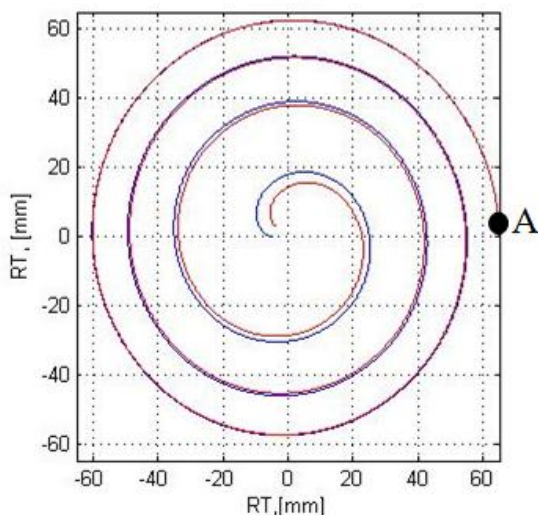


Rys. 9. Trajektorie ruchu cząstki w ślimakowo-tarczowym układzie uplastyczniającym: a) dla różnych wartości wydajności, b) dla różnej szerokości szczeliny strefy tarczowej, c) dla różnej wartości prędkości kątowej, d) dla różnego położenia w szczelinie tarczowej

Odmienne charakter ruchu cząstki w wylączarce ślimakowo-tarczowej, w porównaniu z klasycznymi układami uplastyczniającymi pozwolił na

założenie, że układ ślimakowo-tarczowy, a w szczególności strefa tarczowa, będzie w odmienny sposób oddziaływał na naturalnie skłębione łańcuchy polimeru.

Na podstawie badań P. J. Flory'ego [7] oszacowano średnią długość konformacyjną cząsteczki polietylenu małej gęstości PE-LD ($l_k = 60$ nm) [4]. Na podstawie posiadanych informacji przeprowadzono symulację przemieszczania się w strefie tarczowej dwóch punktów odległych od siebie, na szerokości szczeliny tarczowej, o wyliczoną wartość długości konformacyjnej l_k cząsteczki. W trakcie przemieszczania się tych punktów od zewnętrznej średnicy tarczy po promieniu $R_T = 65$ mm (punkt A na rys. 10) do krawędzi otworu wylotowego o średnicy $d = 10$ mm, następuje widoczne zróżnicowanie toru ruchu analizowanych punktów.



Rys. 10. Trajektoria przemieszczania się dwóch punktów odległych od siebie, na szerokości szczeliny strefy tarczowej o długości konformacyjną cząsteczki PE-LD [36]

Wyniki symulacji potwierdzają, że podczas przebywania tworzywa w polu oddziaływania sił strefy tarczowej wylączarki może występować częściowe rozprostowywanie skłębionych łańcuchów polimeru. Efekt rozwijania naturalnie zwiniętego łańcucha polimerowego uzyskuje się dzięki występowaniu dużego, zmiennego gradientu prędkości, który wpływa na znaczne zróżnicowanie trajektorii ruchu końców łańcuchów polimerowych (rys. 10). Prowadzi to do dobrego ujednorodnienia tworzywa, zwiększenia długości konformacyjnej od kilku do kilkudziesięciu razy, czego konsekwencją może być porządkowanie struktury nadcząsteczkowej tworzywa polimerowego, co powinno wpłynąć na właściwości użytkowe wytworu [4, 6, 18]. Stwierdzono, że największe oddziaływanie na rozwijanie łańcuchów polimerowych i na zmianę struktury

nadcząsteczkowej ma wartość szczeliny strefy tarczowej. Mały wymiar szerokości szczeliny tarczowej W_s powoduje duże naprężenia ścinające, natomiast duża jej szerokość powoduje małe wartości naprężeń ścinających, co powoduje odmienny charakter oddziaływania na łańcuchy polimerowe. Wynika to z występujących w tym obszarze szybkości ścinania i związanych z tym naprężeń ścinających.

Podsumowanie

Uzyskane wyniki badań i ich analiza pozwoliły na sformułowanie kilku stwierdzeń dotyczących wycłaczarek ślimakowo-tarczowych:

- postępująca ewolucja wycłaczarek tarczowych i ślimakowo-tarczowych potwierdza zainteresowanie konstrukcjami o większej wydajności i pozytywnym oddziaływaniu na przetwarzany materiał, zwłaszcza pochodzący z recyklingu;
- dzięki badaniom analitycznym i symulacyjnym uzyskano zwartą i kompaktową budowę układu uplastyczniającego wycłaczarki (mały stosunek L/D);
- zmniejszenie długości układu uplastyczniającego nie spowodowało zmniejszenia wydajności procesu w stosunku do klasycznych układów uplastyczniających;
- przy określonych parametrach procesu stosując odpowiednie zmiany konstrukcyjn, uzyskano możliwość pracy w warunkach autotermiczności;
- poprzez odpowiedni dobór szerokości szczeliny strefy tarczowej i prędkości obrotowej ślimaka można wytwarzać wycłoczoną charakteryzującą się lepszymi właściwościami mechanicznymi od uzyskiwanej na drodze klasycznego wycłaczenia ślimakowego, a także można w szerokim zakresie zmieniać warunki ścinania tworzywa i poprzez to wpływać na rozdrobnienie składników mieszanin polimerowych;
- unikalne zjawiska zachodzące w strefie tarczowej wycłaczarki ślimakowo-tarczowej (zmniejszanie niektórych efektów użytkowej degradacji tworzywa) predysponują ją do przetworstwa tworzyw polimerowych pochodzących z recyklingu;
- w wycłaczarce ślimakowo-tarczowej możliwe jest wytwarzanie wycłorów z mieszanin różnorodnych recyklatów polimerowych oraz wysoko-napełnionych kompozytów polimerowo-drzewnych, co jest bardzo istotne w recyklingu kompozytów i trudnych do wydzielenia tworzyw.

Literatura

- [1] Diakun J., *Podstawy uaktywnienia strefy zasilania w konstrukcji strefy ślimakowej*, Koszalin, Wydawnictwo Uczelniane Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie, 1991.
- [2] Diakun J., *Eksperymentalna, autotermiczna wylączarka ślimakowo – tarczowa jako wynik obliczeń optymalizacyjnych i symulacyjnych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Krakowskiej Kraków, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 1997, s. 75–81.
- [3] Diakun J., *The way of microcomponent distribution in the worm and disk system of a screw-extruder*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 2002 vol. 41, s. 45–46.
- [4] Diakun J., Michalska-Požoga I., *Symulacja przemieszczania się cząstki PE w strefie tarczowej wylączarki*, Polimery 2004 vol. 49, s. 42–48.
- [5] Diakun J., Michalska-Požoga I., *Wylączanie konwencjonalne ślimakowe i autotermiczne ślimakowo-tarczowe a właściwości fizyczne PE, Materiały polimerowe i ich przetwórstwo*, pod red. J. Koszkula, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2004, s. 49–55.
- [6] Diakun J., Michalska-Požoga I., *Symulacja obliczeniowa ekstremalnych warunków i miejsc degradacji PE w strefie tarczowej wylączarki*, Zeszyty Naukowe Politechniki Krakowskiej Kraków, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2003, s. 131–136.
- [7] Flory P.J., *Nauka o makrocząsteczkach*, Polimery, 1987 vol. 32, s. 346–361.
- [8] Kato H., *A study on to elastodynamic pump*, 2nd Report: Pump performance, Bulletin JSME, 1967 10, 39.
- [9] KG Eng Labor., Disc machine. *Francuzki Urząd Patentowy*. Patent PT 68659, Zatwierdzony: 1.11.1978.
- [10] Kocherov V.L., *Formowanie polimerów przez wylączanie ślimakowo - tarczowe i perspektywy rozwoju tego procesu*, Materiały V Seminarium Naukowo Technicznego, Warszawa, 2002.
- [11] Kocherov V.L., Lukach J.E., Sporyagin E.A., Vinogradov G.V., *Flow of polymer melts in a disk – type extruder and in rotation devices of the “cone – plate” and “plate – plate” type*, Polymer Engineering Science, 1973 vol. 13, s. 194–201.
- [12] Leonov A.I., Lipkina E.Kh., Paskhin E.D., Prokunin A.N., *Theoretical and experimental investigation of the flow of a viscoelastic fluid in the gap between two rotating disks*, Fluid Dynamics, 1976 vol. 11, s. 196– 201.

- [13] Lebedeva E. D., Melyaneikova I. A., Akutin M.S., Muraveva E.V., Kocherov V. L., Olukhovskii V. S.: *Plenka na osnove PEND spovyshennymi prochnostnymi kharakteristikami*, *Plastmassy* 1989 vol. 9, s. 26–30.
- [14] Lukacz J. E. i inni, *Oborudowanie dla proizvodstwa polimernych plenok*, Moskwa, Maszinostrojenije, 1981.
- [15] Maxwell B.B, Scalor A.J., *The elastic melt extruder – works without screw*, "Modern Plastics", 1959 vol. 37, s. 107–114.
- [16] Michalska-Požoga I., *Wpływ tarczowego mechanizmu uplastyczniania w wylączarce ślimakowo – tarczowej na właściwości mechaniczne wylóczyny*, Rozprawa doktorska, Politechnika Koszalińska, 2006.
- [17] Michalska-Požoga I., *Wpływ procesu starzenia na właściwości mechaniczne PE-LD poddanego wielokrotnej recyrkulacji w układzie ślimakowym i ślimakowo-tarczowym*, *Przetwórstwo tworzyw*, 2014 vol. 158, s. 145–153.
- [18] Michalska-Požoga I., Diakun J., *The influence of the disc zone of a screw-disc extruder on the structure and properties of low-density polyethylene (PE-LD) extrudate*, *Polimery*, 2014 vol. 59, s. 845–850.
- [19] Michalska-Požoga I., Jakubowski M., *Analiza CFD ruchu cząstki i charakteru przepływu tworzywa polimerowego w strefie tarczowej wylączarki ślimakowo-tarczowej*, *Przemysł Chemiczny*, 2012 vol. 91, s. 1808–1812.
- [20] Michalska-Požoga I., Rydzkowski T., *Metody pomiaru i oceny autotermiczności wylączarki ślimakowo-tarczowej*, *Pomiar, Automatyka, Kontrola*, 2010 vol. 56, s. 487–490.
- [21] Prokunin A.N., *The theory of the disc extrusion of polymers*, *Fluid Dynamics*, 1972 vol. 7, s. 153–159.
- [22] Prokunin A.N, Zadvornyykh V.N., Sysoev V.I., *Shear flow of elastoviscous medium on self-heating between two disks*, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 1990 vol. 58, s. 46–53.
- [23] Radomski G., *Mechanizm ujednorodniania tworzywa w strefie tarczowej*, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2003 vol. 42, s. 132–133.
- [24] Radomski G., *Ujednorodnianie tworzywa w wylączarce ślimakowo-tarczowej*, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2005 vol. 44, s. 48–50.
- [25] Radomski G., *Konstrukcja strefy homogenizacji wylączarki ślimakowej*. *Zeszyty Naukowe Politechniki Krakowskiej*, Kraków, Wydawnictwo politechnika Krakowska, 1994, s. 313–317.
- [26] Radomski G., *Porównanie ujednorodniania przy wylączaniu w wylączarce ślimakowej i ślimakowo – tarczowej*, *Polimery*, 2005 vol. 50, s. 374–378.
- [27] Radomski G., *Wizyjna metoda oceny rozprowadzenia składnika w kanale ślimaka wylączarki*, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2002 vol. 41, s. 109–110,

- [28] Radomski G., Diakun J., Rydzkowski T., *Ocena jednorodności wytłaczania granulatu*, Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej, T. XXV, z. 1–3, OWPW Warszawa 1999.
- [29] Rydzkowski T., *Identyfikacja zakresu parametrów procesu wytłaczania autotermicznego wytłaczarką ślimakowo – tarczową*. Praca doktorska, Politechnika Koszalińska. Koszalin 2001
- [30] Rydzkowski T., *Teoretyczne i doświadczalne podstawy efektywnego wytłaczania ślimakowo-tarczowego w recyklingu materiałów i kompozytów polimerowych*, Koszalin, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, 2012.
- [31] Rydzkowski T., *Stopień uplastycznienia wytłoczyny uzyskiwanej w warunkach autotermicznej pracy wytłaczarki ślimakowo-tarczowej*, Polimery, 2009 vol. 54, s. 377–381.
- [32] Rydzkowski T., *Właściwości mieszanin recyklatów otrzymywanych w procesie wytłaczania ślimakowo-tarczowego*, Polimery, 2011 vol. 54, s. 135–139.
- [33] Rydzkowski T., Michalska-Požoga I., *Effective screw-disc extrusion in processing of recycled polymers and its composites*, Recycled Polymers: Chemistry and Processing, Volume 1, Wielka Brytania, Smithers RAPRA, str. 115–160.
- [34] Rydzkowski T., Radomski G., *Mixing ratios obtained using screw-disk-type and screw extruders; selected properties of regranulate and the original material mixtures*, Plastic, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering, 2008 vol. 37, s. 376–380.
- [35] Rydzkowski T., Michalska-Požoga I., *Zmiana właściwości LDPE w wyniku wielokrotnego wytłaczania na podstawie badań DSC, Materiały polimerowe i ich przetwórstwo*, pod red. J. Koszkula i E. Bociągi, Częstochowa, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2004, s. 259–264.
- [36] Rydzkowski T., Michalska-Požoga I., *A study on polymer particle flow in a disk zone of a screw-disk extruder*, Chemical and Process Engineering, 2014 vol. 35, s. 121–135.
- [37] Rydzkowski T., Michalska-Požoga I., *Wytłaczarka ślimakowo-tarczowa; Wpływ szczeliny tarczowej na stopień ujednorodnienia i wybrane właściwości mechaniczne mieszaniny LDPE*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 2010 vol. 49, s. 99–100.
- [38] Rydzkowski T., Michalska-Požoga I., *Ruch cząsteczek tworzywa w strefie tarczowej wytłaczarki ślimakowo-tarczowej*, Zeszyty Naukowe: Mechanika 3, Kraków, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2009, s. 273–279.
- [39] Sikora R., *Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych*, Warszawa, Wydawnictwo Edukacyjne, 1993.

- [40] Sikora R., *Leksykon Naukowo-techniczny. Wprowadzenie do Przetwórstwo tworzyw polimerowych*, Lublin, Wadim Plast sp.j., 2002.
- [41] Tadmor Z., Klein I., *Engineering Principles of Plasticating Extrusion*, New York, Van Nostrand Reinhold Book Co., 1970.
- [42] Tadmor Z., Gogos G.C., *Principles of Polymer Processing, 2rd Edition*, New Jersey, John Wiley and Sons, Inc., Publication, 2006.
- [43] Tadmor Z., Method and a machine for processing polymeric materials which are or become in the course of processing viscous liquids, *Niemiecki Urząd Patentowy*. Patent DE2732173 (1978).
- [44] Tadmor Z., Method and a machine for processing polymeric materials which are or become in the course of processing viscous liquids, *Niemiecki Urząd Patentowy*. Patent DE2759878 (1986).
- [45] Tomita Y., Kato H., *A study on to elastodynamic pump*, 1st Report: Normal stress effect, *Bulletin JSME*, 1967, 10, 39.
- [46] Wytłaczarka tarczowa do polimerów. Autor nieznanym *Urząd Patentowy PRL*. PL83102 (1976).
- [47] Web, <http://register.epo.org/regviewer> (European Patent Register) [dostęp 12 sierpnia 2015].
- [48] Web, <http://tech.money.pl/przemysl/patenty/szukaj> [dostęp 12 sierpnia 2015].

2.3. Modelowanie procesu wtryskiwania wspomaganego gazem

Wstęp

Znanych jest wiele rodzajów (metod) procesu wtryskiwania, umożliwiających wytwarzanie wyprasek o specyficznych właściwościach. Odnosi się to na przykład do jakości warstwy wierzchniej wyprasek, właściwości mechanicznych, optycznych, cieplnych i innych. Do metod tych często nazywanych niekonwencjonalnymi zalicza się między innymi wtryskiwanie wieloskładnikowe, dekoracyjne, otryskiwanie zaprasek, mat, folii wspomagane gazem lub wodą, wtryskiwanie z rozdmuchiwaniami, porujące i mikroporujące, pulsacyjne, wibracyjne, sekwencyjne, kaskadowe i wiele innych. Technologia wtryskiwania wspomaganego gazem umożliwia wytwarzanie wyprasek pustych w środku, charakteryzujących się mniejszą masą niż ich odpowiedniki wytwarzane w procesie wtryskiwania konwencjonalnego. Ponadto wypraski wytworzone w procesie wtryskiwania z gazem charakteryzują się wysoką sztywnością oraz korzystnymi parametrami jakościowymi i wytrzymałościowymi.

Technologia ta stosowana już ponad dwadzieścia lat ma obecnie różnorodne odmiany. Są one coraz częściej stosowane ze względu na swe walory. Dodając pewne urządzenia oraz przerabiając nieco dotychczas stosowane formy i wtryskarki, uzyskuje się duże korzyści prowadzące do: zmniejszenia kosztów produkcji, zwiększenia wydajności, ale przede wszystkim uzyskania powierzchni bez zapadnięć. Pojęciem "formowanie wtryskowe wspomagane gazem" "Gas Assisted Injection Molding – GAIM", można w bardzo szerokim znaczeniu objąć również inne technologie, np. starszą metodę wtrysku spienionych tworzyw termoplastycznych.

Podstawy procesu

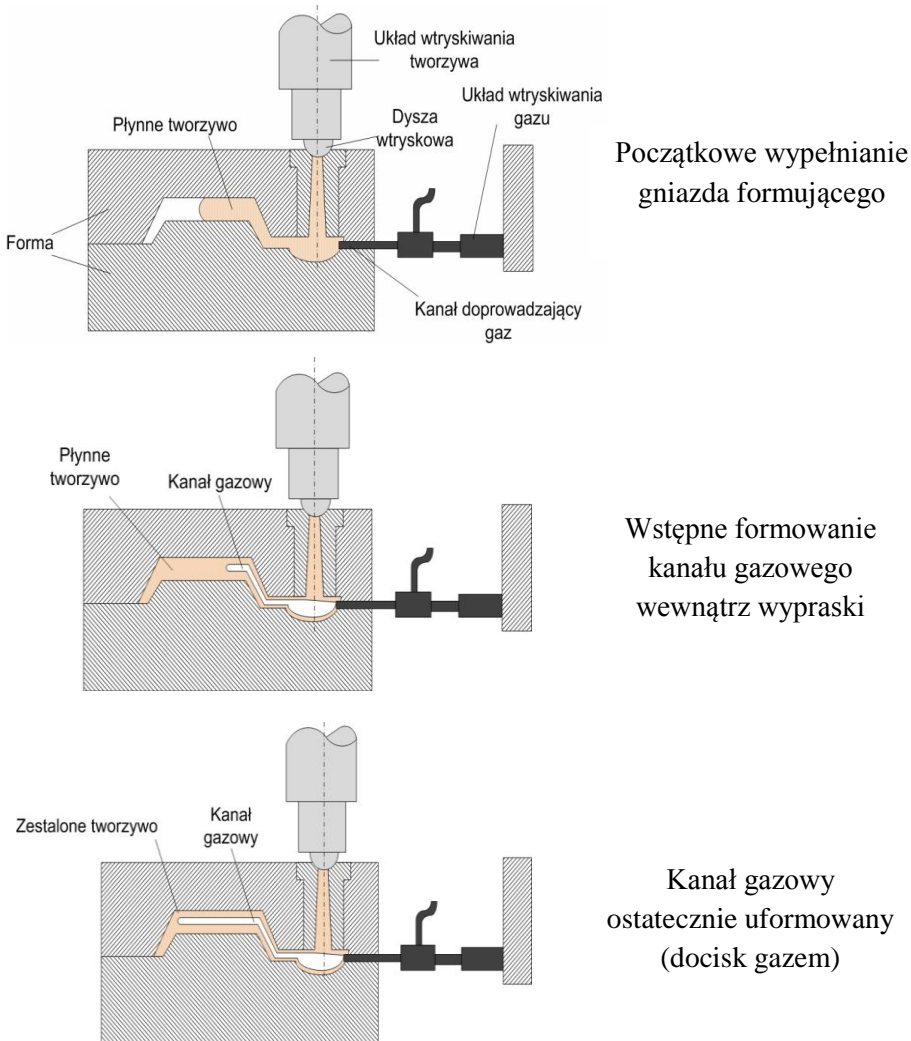
Wdrożenie procesu wtryskiwania wspomaganego gazem nie wymaga zazwyczaj wielkich inwestycji. Można w niej stosować (w większości przypadków) klasyczne wtryskarki. Mimo to, ustawienie procesu oraz konstrukcja formy do wtrysku z gazem może sprawić przetwórcy sporo kłopotów. Dostępne są specjalistyczne programy komputerowe przeznaczone do symulacji zjawisk zachodzących w procesach różnych rodzajów wtryskiwania, w tym wtrysku z gazem. Wyniki takich symulacji dają pełny opis przebiegu przetwórstwa i pozwalają uniknąć błędów w ustawieniach procesu oraz w konstrukcji narzędzi (form).

Od kilku lat programy takie umożliwiają prowadzenie obliczeń dla modeli przestrzennych, które są niezbędne do modelowania procesów, takich jak wtryskiwanie wspomagane gazem. Poprzednio używane modele powierzchniowe nie umożliwiały symulacji dystrybucji gazu we wnętrzu wypraski.

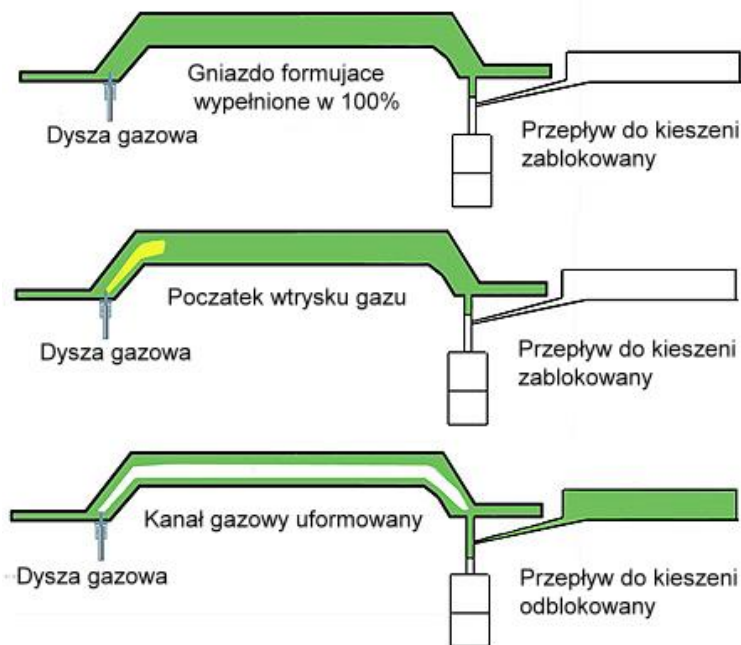
Poniżej przedstawiono przykładowe wyniki symulacji procesu wtryskiwania wspomaganego gazem. Opisano modelowanie dwóch metod wtrysku z gazem:

- przy częściowym wstępnym wypełnieniu gniazda formującego,
- przy całkowitym wypełnieniu gniazda formującego (z kieszeniami bocznymi).

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono w sposób schematyczny procedurę prowadzenia wtryskiwania z gazem dla wymienionych powyżej dwóch metod.



Rys. 1. Wtryskiwanie wspomagane gazem metodą częściowego wypełnienia gniazda formującego

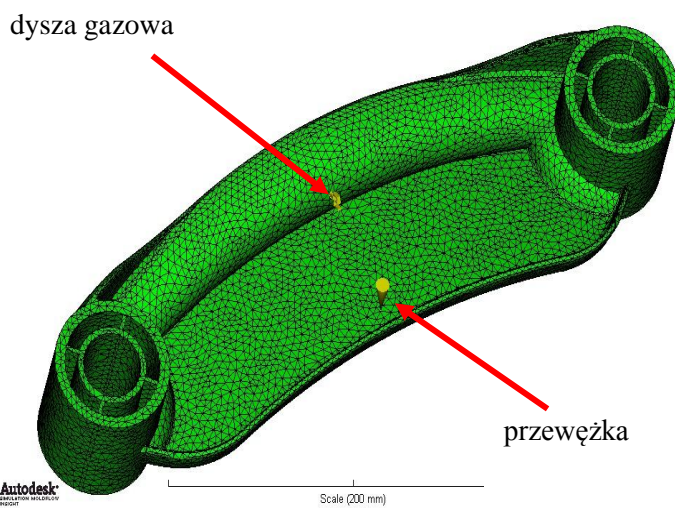
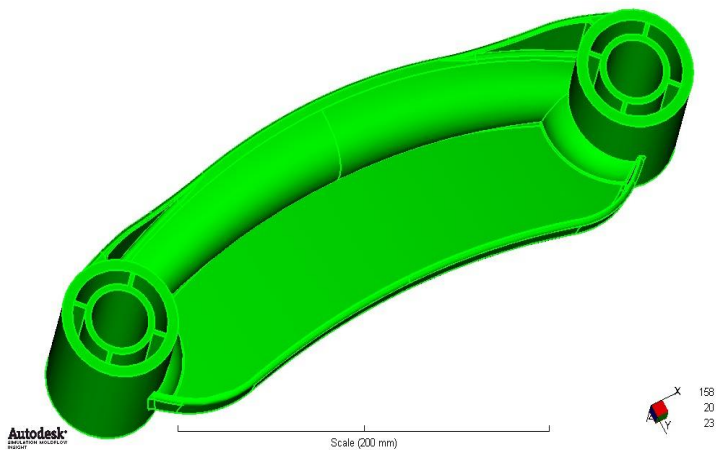


Rys. 2. Wtryskiwanie wspomaganie gazem metodą całkowitego wypełnienia gniazda formującego (z kieszeniami bocznymi)

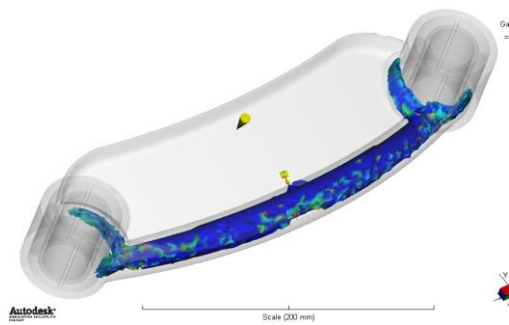
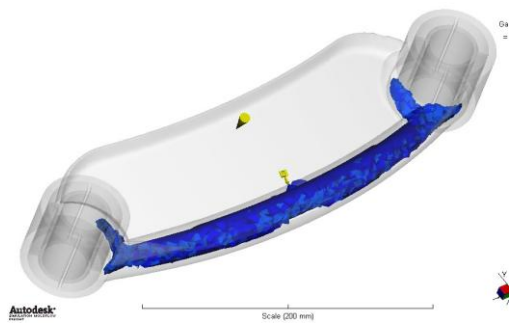
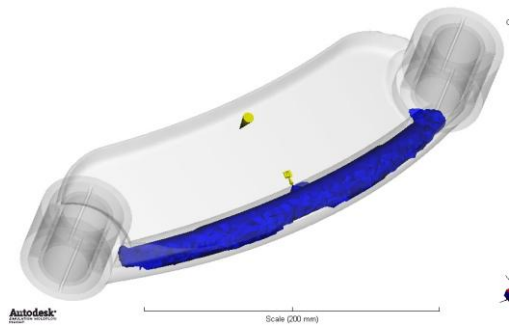
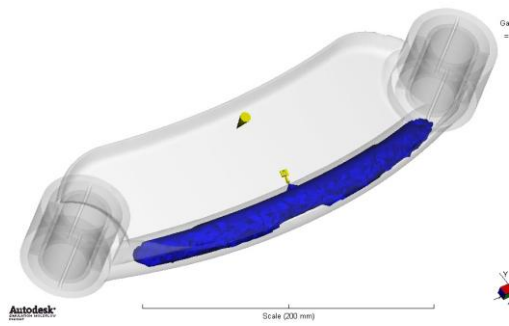
Symulacja procesu wtryskiwania wspomaganego gazem metodą częściowego wypełnienia gniazda formującego

Do przeprowadzenia symulacji konieczne jest wykonanie modelu przestrzennego wypraski, a następnie rozpięcie na nim siatki elementów skończonych (MES). Wykorzystuje się do tego celu elementy tetrahedralne (czworościenne). Na rysunku 3 przedstawiono model 3D wypraski oraz model MES przygotowany do symulacji. Wypraska ma w swojej środkowej części region grubościenny, który ciężko było wtryskiwać metodą klasyczną. W tym właśnie regionie powinien zostać uformowany kanał gazowy.

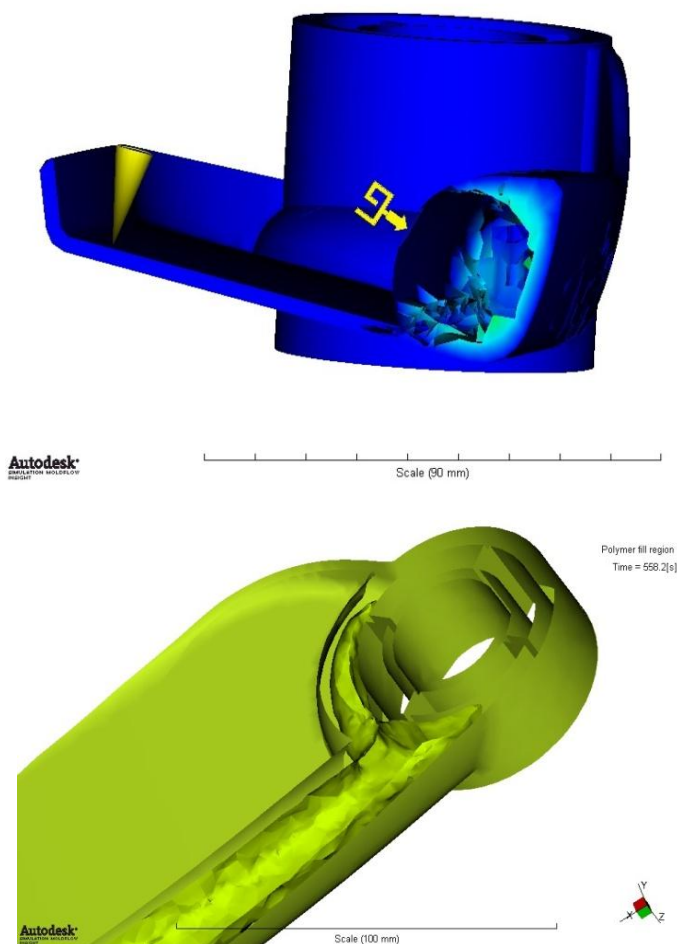
Na rysunku 4 przedstawiono wyniki symulacji formowania się kanału gazowego dla rozpatrywanej wypraski. Kształt i rozmiary kanału zależą od wielu czynników, z których najważniejsze to: stopień wstępnego wypełnienia gniazda formującego, temperatura wtryskiwania, temperatura formy oraz profil ciśnienia gazu. Na rysunku 5 przedstawiono kształt kanału gazowego w dwóch przekrojach.



Rys. 3. Model przestrzenny wypraski oraz model MES



Rys. 4. Wyniki symulacji formowania się kanału gazowego

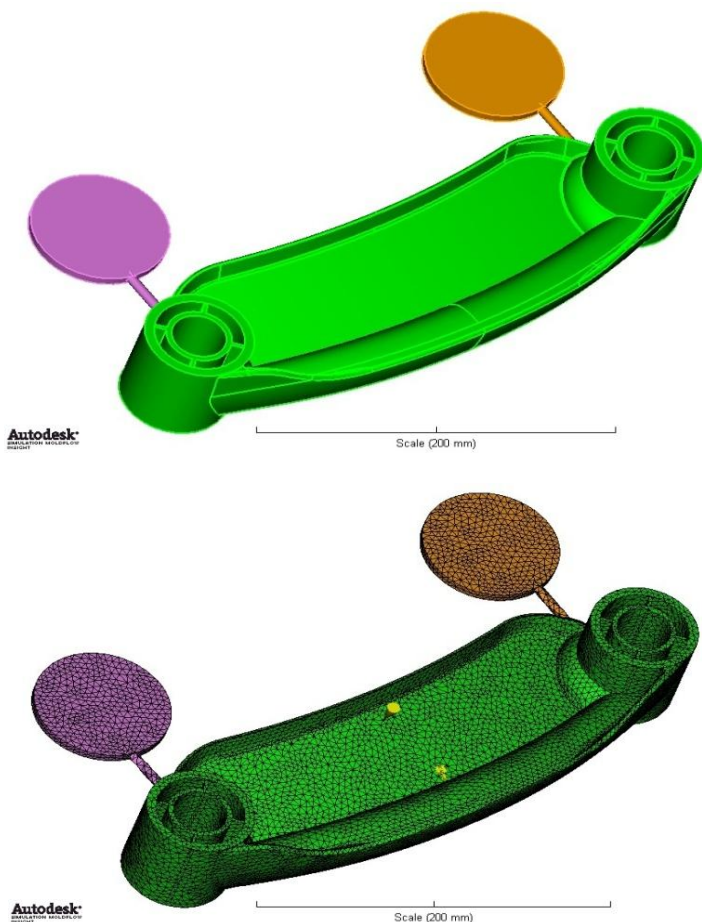


Rys. 5. Kształt kanału gazowego w dwóch głównych przekrojach

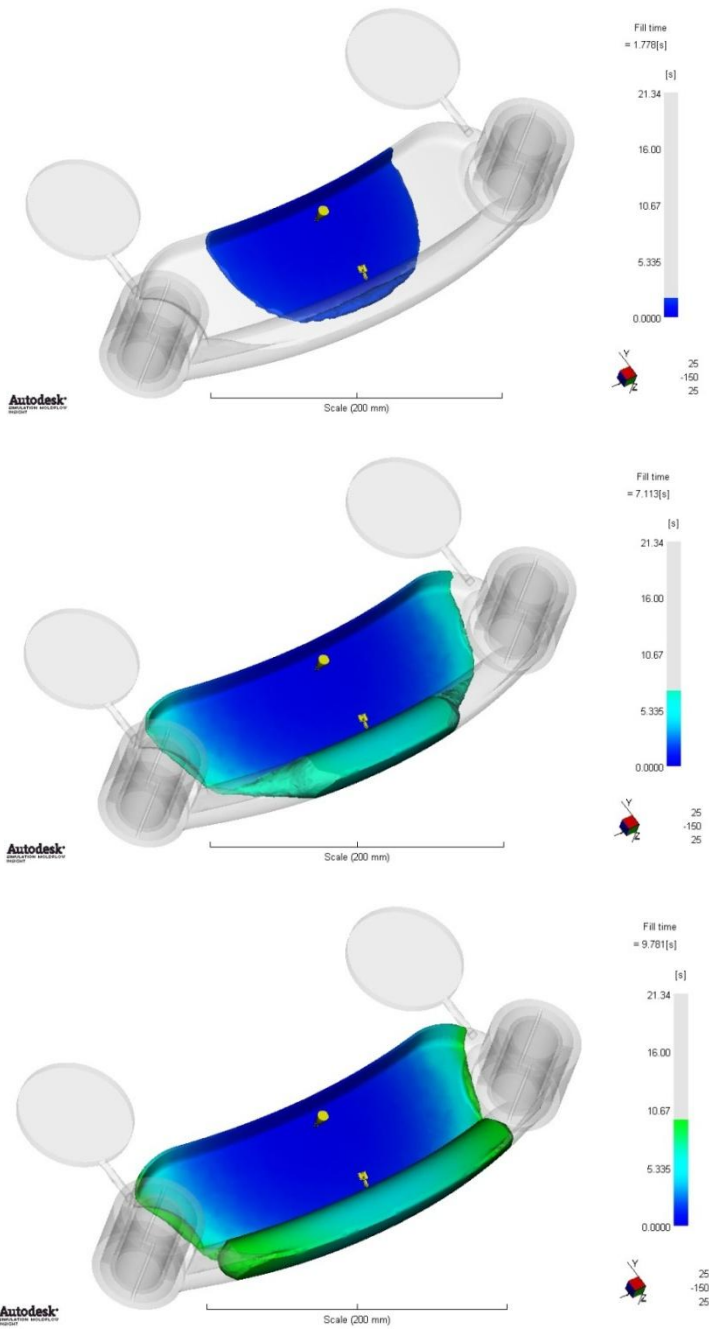
Wyniki symulacji dają bardzo obszerny materiał poznawczy. W niniejszej publikacji zaprezentowano jedynie wąski wycinek tego materiału. Obliczenia numeryczne pozwalają w tym przypadku na dobranie optymalnego wstępnego wypełnienia gniazda oraz dobór najlepszego profilu ciśnienia gazu. Analizując wyniki pokazane na rysunku 4, można wyciągnąć wniosek, iż wstępne wypełnienie było zbyt małe lub ciśnienie gazu zbyt wysokie. Efektem tego jest penetracja gazu w regiony cienkościenne wypraski, co nie było założone.

Symulacja procesu wtryskiwania wspomaganego gazem metodą całkowitego wypełnienia gniazda formującego

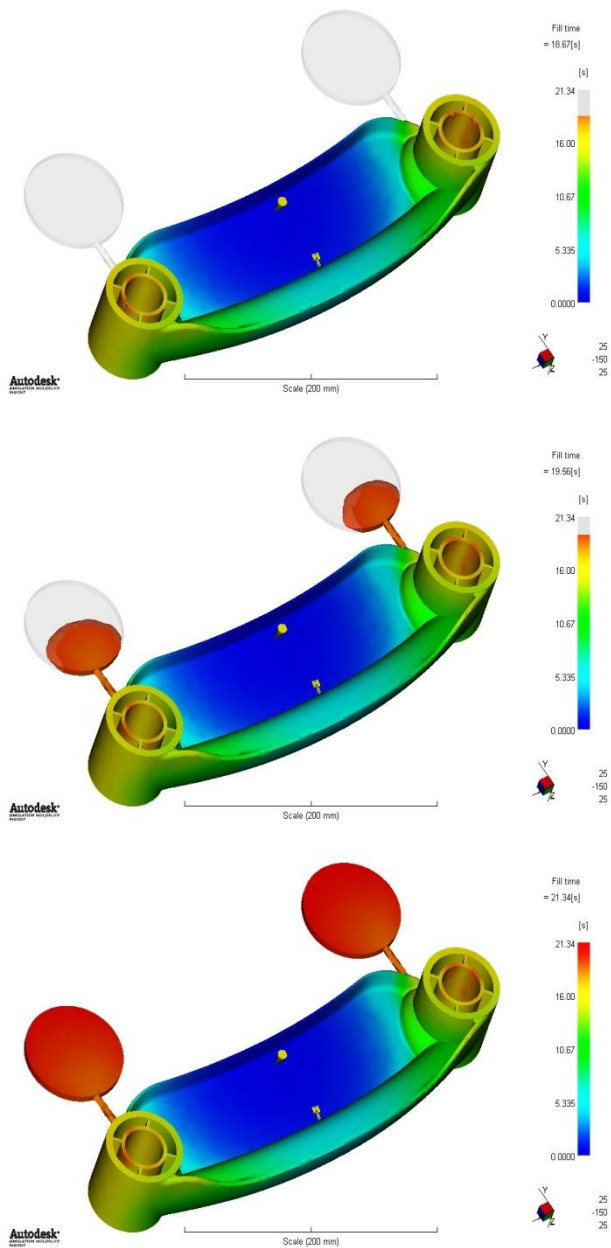
Na rysunku 6 przedstawiono model 3D wypraski oraz model MES przygotowany do symulacji tej metody wtryskiwania z gazem. Do modelu opisanego powyżej dodano dwie kieszenie boczne na wypchnięte przez gaz tworzywo oraz dwa zawory normalnie zamknięte do sterowania przepływem tworzywa do kieszeni (elementy belkowe). Położenie przewężki i dyszy gazowej pozostały niezmienione.



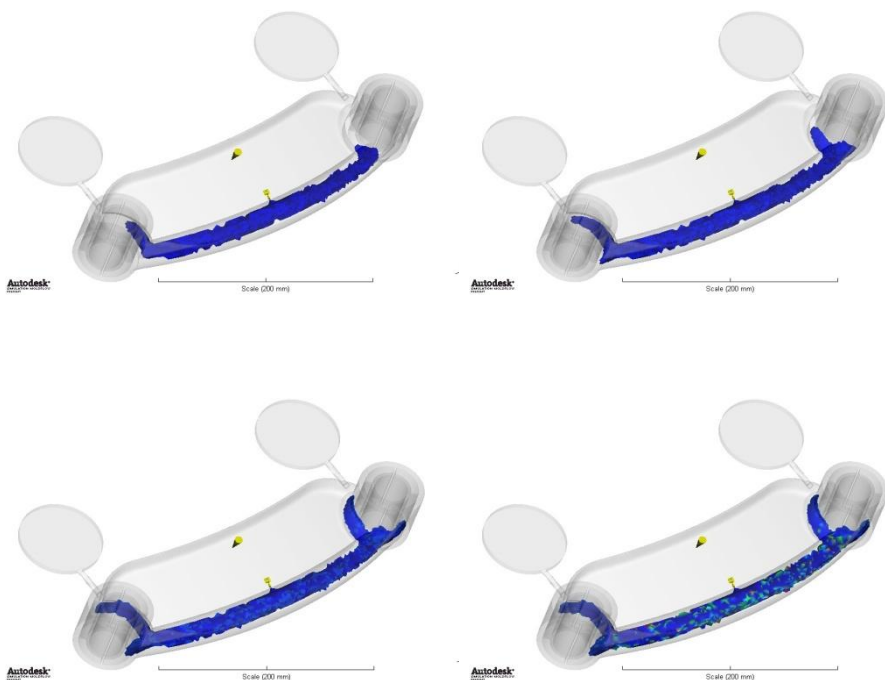
Rys. 6. Model przestrzenny wypraski oraz model MES



Rys. 7. Wyniki symulacji wypełniania gniazda formującego



Rys. 7. Wyniki symulacji wypełniania gniazda formującego – cd.

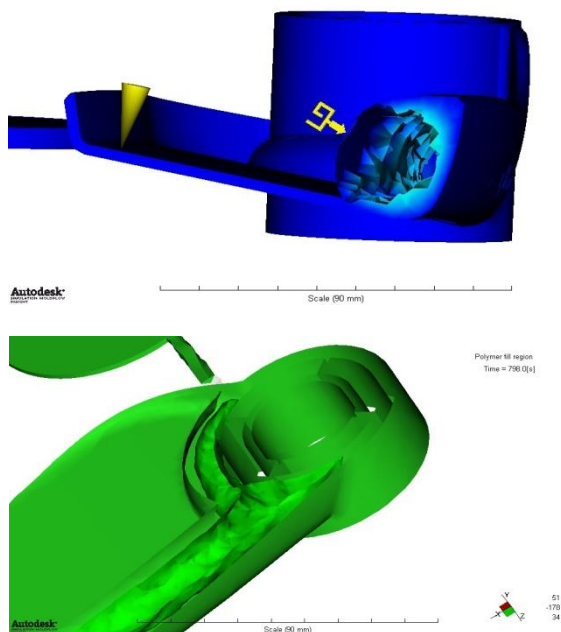


Rys. 8. Wyniki symulacji formowania się kanału gazowego

Na rysunku 7 przedstawiono wyniki symulacji wypełniania gniazda formy. Należy zwrócić uwagę na fakt, iż kieszenie boczne są nie dostępne dla tworzywa wtryskiwanego do pustego gniazda formującego. Przepływ do kieszeni jest możliwy po otwarciu zaworów, co następuje dopiero po całkowitym wypełnieniu gniazda oraz rozpoczęciu wtrysku gazu (dwie ostatnie ilustracje na rysunku 7).

Rysunek 8 to prezentacja modelowania procesu tworzenia się kanału gazowego dla tej metody wtryskiwania. W trakcie formowania się tego kanału tworzywo wypierane przez gaz o dużym ciśnieniu, gromadzi się w otwartych kieszeniach bocznych. Symulacja tej metody wtryskiwania ma na celu optymalizację warunków prowadzenia procesu oraz prawidłowy dobór objętości kieszeni bocznych. Objętość tych kieszeni decyduje o gramaturze wypraski oraz wielkości i kształcie kanału gazowego. Błędnie dobrana wielkość kieszeni może doprowadzić z jednej strony do przebicia frontu strumienia tworzywa i uwolnienie gazu, a z drugiej strony do zbyt małej penetracji gazu, nadmiernej masy wypraski oraz małej skuteczności docisku gazem.

Na rysunku 9 przedstawiono przewidywania kształtu kanału gazowego dla rozpatrywanego przypadku w dwóch głównych przekrojach.



Rys. 9. Kształt kanału gazowego w dwóch głównych przekrojach

Podsumowanie

Wtryskiwanie tworzyw polimerowych wspomagane gazem jest nowoczesną technologią otrzymywania wyprasek. W naszym kraju ten sposób wytwarzania zyskał już spore uznanie i coraz więcej zakładów decyduje się na wdrożenie takiej technologii. Różnorodność odmian wtryskiwania wspomaganego gazem gwarantuje możliwość zastosowania najbardziej optymalnej metody do wyprodukowania zamierzonej wypraski. Przydatność różnych wariantów metody GAIM rozpatrywać należy indywidualnie dla każdego przypadku, ale zalety z jej stosowania takie jak: obniżenie kosztów wytwarzania, poprawa jakości warstwy wierzchniej wytworów oraz większa swoboda w projektowaniu wyprasek, przekonać powinny rodzimych przetwórców do stosunkowo niewielkich inwestycji związanych z wdrożeniem tej technologii.

Symulacje komputerowe opisywanego procesu są niezastąpionym narzędziem w fazie projektowania narzędzi przetwórczych oraz przewidywania efektów planowanego procesu przetwórstwa. Pozwalają one uniknąć wielu błędów konstrukcyjnych i technologicznych oraz przyspieszają wdrożenie nowych wytworów do produkcji. Obserwuje się coraz większą ilość instalacji oprogramowania symulacyjnego, co świadczy o rosnącym zaufaniu przemysłu do wyników analiz numerycznych dotyczących procesów przetwórstwa tworzyw polimerowych.

Literatura

- [1] Yokoi H., Takematsu S., *Visualization of Burning Phenomena during Cavity Filling Process*, PPS 18.
- [2] Yang S. Y., Nian S. C., Sun I. C., *Flow Visualization of Filling Process during Micro-Injection Molding*, International Polymer Processing, Hanser Verlag, XVII, 2002.
- [3] Banasiak A., Sterzynski T., *The assessment of flow in the injection's mould of polymer with plate filler as marker*, Polimery 49, Issue 6, s. 442–448.
- [4] Banasiak A., Bledzki A., Sterzynski T., *Flow lines visualization by injection molding of a model system PE + talc*, PPS Athens 2003, Proceedings, 93.
- [5] Hasegawa S., Yokoi H., Murata Y., *Dynamic Visualization of Cavity Filling Process in Ultra-high Speed and Thin Wall Injection Molding*, PPS 2003.
- [6] Nabialek J., Koszkul J., *The influence of input data on the results of injection molding process simulation*, 13-th International Scientific Conference AMME'2005, Gliwice, 2005, s.455–458.
- [7] Koszkul J., Nabialek J., *The Influence of Viscosity Model on the Results of Injection Molding Process Simulation*. 9-th International Scientific Conference AMME'2000, Gliwice – Sopot – Gdańsk, 2000, s. 311–314.
- [8] Lee K., Mackley M. R., *The significance of slip in matching polyethylene processing data with numerical simulation*, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 94, no. 2–3, 2000, s. 159–177.
- [9] Shen Y. K., Huang S. T., Chen C. J., Yu S.: *Study on flow visualization of flip chip encapsulation process for numerical simulation*, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Vol. 33, No. 2, 2006, s. 151–157.
- [10] Özdemir A., Uluer O., Güldas A., *Flow front advancement of molten thermoplastic materials during filling stage of a mold cavity*, *Polymer Testing*, Vol. 23, No. 8, 2004, s. 957–966.
- [11] Pantani R., *Validation of a model to predict birefringence in injection Molding*, *European Polymer Journal*, vol. 41, no. 7, 2005, s. 1484–1492.
- [12] Wilczyński K., *CADMOULD-3D – computer modeling of polymers injection process – simulation of filling stage*, *Polymers*, vol. 44, no. 6, 1999, s. 407–412 (in Polish).
- [13] Kennedy P., *Flow Analysis of Injection Molds*, Hanser–Gardner, 1995.
- [14] Gordon G. V., Shaw M. T., *Computer Programs for Rheologist*, Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1994.

2.4. Charakterystyka technologii wytwarzania przyrostowego

Wstęp

Tworzenie przestrzennych, fizycznych przedmiotów na podstawie cyfrowego modelu geometrycznego CAD jest możliwe w wyniku technologii przyrostowych, addytywnych, potocznie nazywanych drukiem 3D. W tym przypadku wytwór jest tworzony warstwa po warstwie, w odpowiednim układzie, najczęściej wzdłuż osi Z.

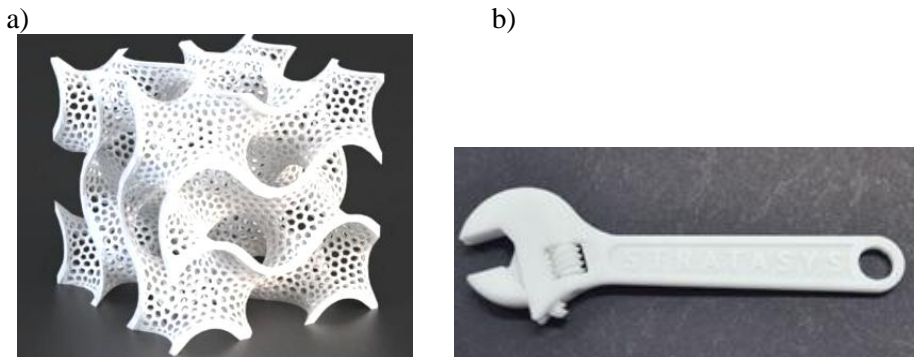
W zależności od rodzaju wybranej techniki wytwarzania, produkt może być wykonywany w kierunku narastania poszczególnych warstw od dołu do góry lub od góry do dołu. Materiałem wejściowym, z którego wytwarzane się wyroby metodą przyrostową, są głównie tworzywa polimerowe, niekiedy z dodatkowymi składnikami naturalnymi (drewno), mineralnymi (kreda, talk), lub z proszkami metalu. Istnieją również metody, w których materiałem spajającym są metale. Technologia wytwarzania tego rodzaju wytworów jest ściśle związana z technikami znanymi w literaturze angielskojęzycznej jako: *rapid prototyping*, *rapid tooling* oraz *rapid manufacturing*.

Wraz z rozwojem nowych materiałów polimerowych i zwiększeniem dokładności tworzenia warstw, a także zmniejszeniem kosztów wytwarzania, techniki te są wykorzystywane nie tylko przez zakłady przemysłowe, ale również coraz częściej przez użytkowników indywidualnych [2, 3, 4].

Istotą wyrobów wytwarzanych tą techniką jest zmniejszenie czasu oraz zmniejszenie kosztów, przy wytwarzaniu przedmiotów pojedynczych-prototypowych, których produkcja klasycznymi metodami z wykorzystaniem maszyn do produkcji masowej i wielkoseryjnej (wtryskarek, wylączarek) byłaby zbyt kosztowna.

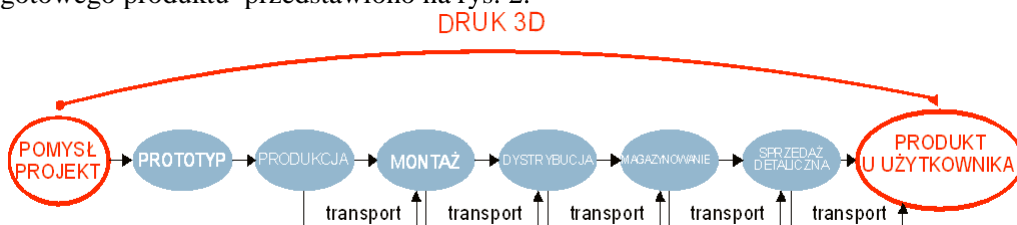
Obecnie techniki te znajdują zastosowanie w wielu różnych dziedzinach przemysłu, od medycyny, motoryzacji i lotnictwa, po wydruki na potrzeby osób prywatnych. Dodatkowo technika wytwarzania przyrostowego zapewnia możliwość tworzenia elementów o skomplikowanych geometrycznie kształtach, których produkcja klasyczna musiałaby zostać rozłożona na wyprodukowanie kilku elementów i łączenia ich ze sobą lub niekiedy byłaby niemożliwa (przykład na rys. 1.a.).

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że techniką tą można tworzyć przedmioty z elementami ruchomymi, zamkniętymi w ich wnętrzu w postaci łożysk, zespołów kół zębatych itp. Przykład takiego wyrobu został przedstawiony na rys 1.b.



Rys. 1. Przykłady wytworów wykonane metoda przyrostową: a) skomplikowana bryła geometryczna, b) klucz francuski z elementami ruchomymi [2].

Metody wytwarzania przyrostowego są rozwijane w kierunku opracowania urządzeń na potrzeby wydruków osobistych. Dzięki temu, w przypadku pojedynczych wytworów, możliwe jest wykonaniu wytworu w kilka godzin, dysponując jego rysunkiem bryłowym. Tworzenie gotowych wytworów tą techniką pozwala na wyeliminowanie kosztów transportu pomiędzy poszczególnymi etapami, które obok kosztów produkcji, znacznie wpływają na cenę jednostkową wytworu. Schemat optymalizacji czasu wytwarzania od projektu do gotowego produktu przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat optymalizacja kosztów transportu podczas wytwarzania przyrostowego

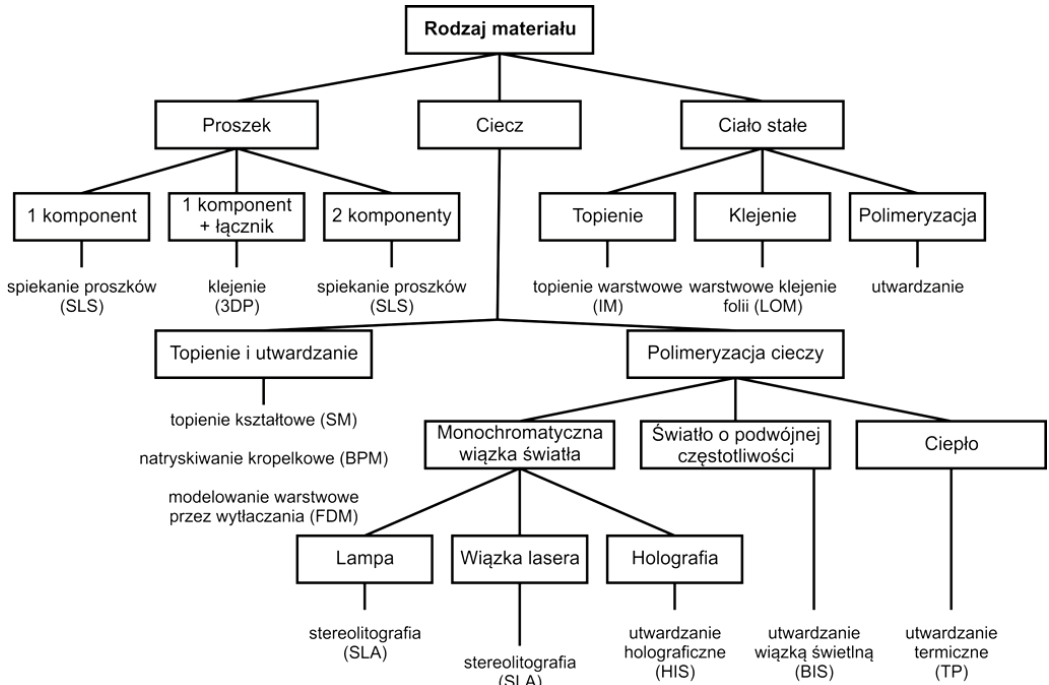
Klasyfikacja metod przyrostowych

Obecnie dostępnych jest wiele metod wytwarzania przyrostowego (tabela 1), które uzależnione są od wykorzystywanych materiałów oraz sposobu ich przetwarzania. W rozwiązaniach z zakresu przyrostowych technik warstwowych, wykorzystuje się głównie trzy sposoby spajania materiałów. Pierwsza grupa urządzeń oparta jest na zjawiskach wiązań chemicznych (np. FDM, FFF, SMM, DMD, BPM, TSF, SDM) oraz fotoutwardzania (np. SLA, STEREOS, SGC). Druga grupa wykorzystuje zjawisko spiekania materiału (np. SLS, CAM-LEM, EOSNIT, FPM). Trzecia grupa opiera się na zasadach spajania materiału (np. 3DP, SOLID CENTER, LOM, JP5) [3,4,6].

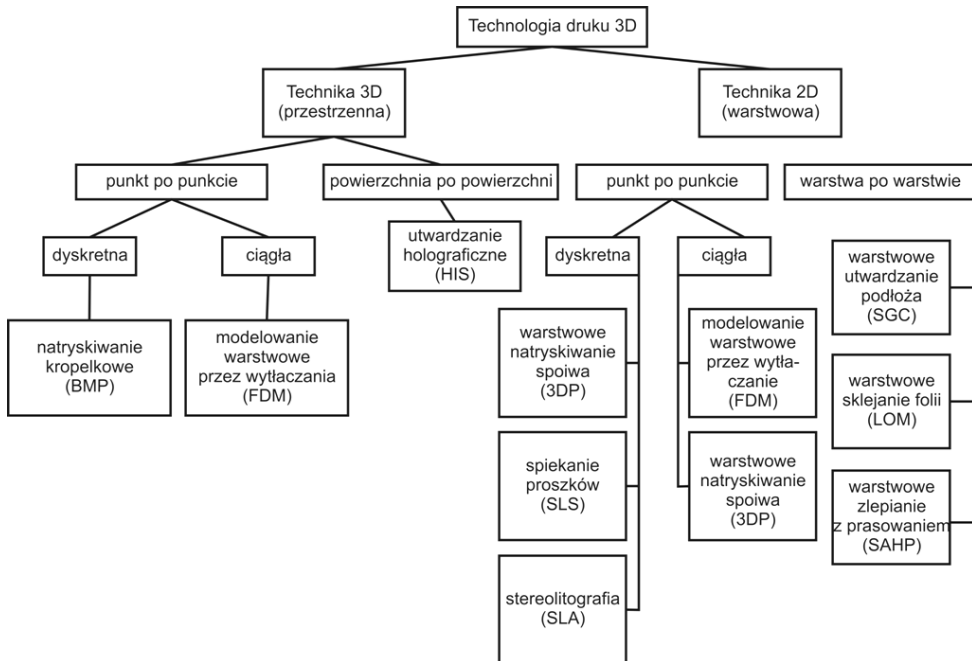
Tabela 1. Zestawienie najczęściej stosowanych w technice metod wytwarzania przyrostowego [3, 4, 6].

Istota metody	Nazwa	Symbol
Modelowanie poprzez osadzanie topionego materiału	Fused Deposition Modeling	FDM
Modelowanie za pomocą topionego drutu polimerowego	Fused Filament Fabrication	FFF
Drukowanie spoiwem łączącym proszek	3D Printing	3DP
Drukowanie żywicą utrwalaną promieniami UV	Film Transfer Imaging	FTI
Wytwarzanie prototypów przez natryskiwanie kropeł materiału	Ballistic Particle Manufacturing	BPM
Stereolitografia	Stereolithography	STL
Powierzchniowe naświetlanie i zestalanie ciekłego materiału za pomocą lampy UV	Solid Ground Curing	SGC
Wytwarzania przez kształtowanie osadzeniem	Shape Deposition Manufacturing	SDM
Selektywne spiekanie proszków	Selective Laser Sintering	SLS
Wykonywanie wyrobu z wycinanych na ploterze tnącym arkuszy	JP5 System	JP5
Laserowe spiekanie	Direct Laser Forming	DLF
Natryskiwanie warstw z żywic światłoczułych	PolyJet	PolyJet
Przyrostowe nanoszenie stopionego fotopolimeru akrylowego przez głowicę wielodyskową.	Multi-Jet Modeling	MJM

Metody przyrostowe można również sklasyfikować, w oparciu o rodzaj stosowanego materiału (rys. 3). Wyróżnić można także inny podział metod wytwarzania, z uwagi na sposób budowy wytworu. Podział ten przedstawiono na rys.4.



Rys. 3. Klasyfikacja metod przyrostowych z uwagi na zastosowane materiały [4]



Rys. 4. Klasyfikacja metod przyrostowych z uwagi na sposób budowy wytworu

Wszystkie wymienione techniki powinny być poprzedzone odpowiednimi zabiegami przygotowawczymi, które można przedstawić w kilku etapach (tabela 2) wspólnych także dla różnych metod wytwarzania [8, 10].

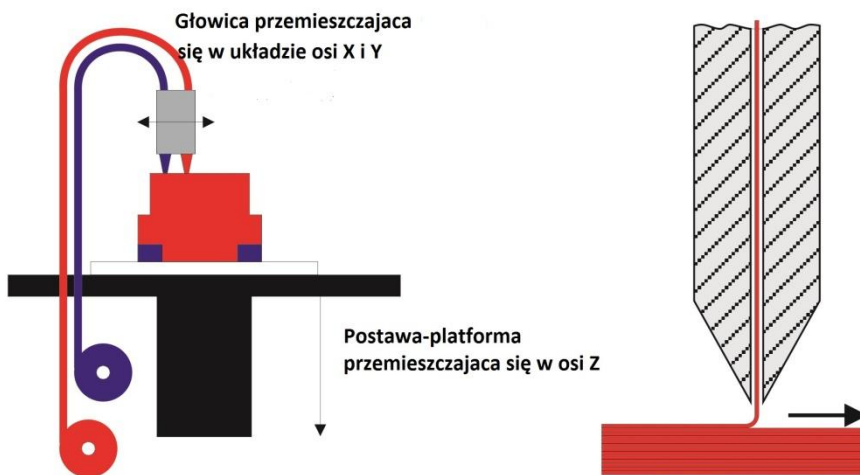
Tabela 2. Etapy (zadania) podczas wytwarzania wytworów metodami przerostowymi

ETAP (Zadanie)	Cel	Narzędzie
Przygotowanie geometrii wytworu	cyfrowy opis wytworu CAD	oprogramowania typu CAD, skaner 3D
Zapis pliku w formacie STL	aproxymacja trójkątami modelu CAD trójkątami (tzw. tesalacja)	oprogramowanie CAD
Przeniesienie przygotowanego pliku do maszyny	instalacja projektu STL w jednostce sterującej maszyny	nośnik pamięci, np. pendrive, dysk sieciowy, itp.
Ustalenie położenia podczas wytwarzania	odpowiednia orientacja przestrzenna modelu w układzie "XYZ"	software maszyny, oprogramowanie specjalistyczne
Stworzenie elementów pomocniczych podpór stabilizujących	doprowadzenia materiału roboczego do wewnętrznych i zewnętrznych obszarów oraz zapewnienie stabilności obiektu podczas druku.	software maszyny, oprogramowanie specjalistyczne
Podział modelu CAD na warstwy	podział poszczególnych warstwy obiektu wzdłuż osi "Z"	software maszyny, oprogramowanie specjalistyczne
Określenie ostatecznych rozmiarów tworzonego obiektu	ustalenie grubości poszczególnych warstw oraz dobór materiału	software maszyny, oprogramowanie specjalistyczne
Tworzenie wytworu	wydruk obiektu	sterownik głowicy drukującej maszyny
Oczyszczenie przedmiotu	usunięcie niepotrzebnych podpór i nieutrwalonego tworzywa	obróbka mechaniczno-chemiczna
Obróbka wykańczająca	poprawa jakości powierzchni wierzchniej oraz właściwości wytrzymałościowych przedmiotu	obróbka mechaniczno-chemiczna
Weryfikacja kształtów i wymiarów wyrobu	sprawdzenie zgodności wytworu z modelem CAD	pomiary metrologiczne

Charakterystyka poszczególnych metod wytwarzania

Obecnie najczęściej stosowanymi metodami przyrostowymi są te, które oparte są wytwarzaniu wytworów z tworzyw poprzez: osadzanie stopionego materiału termoplastycznego przy pomocy dyszy, nanoszeniu warstw fotopolimeru (żywic akrylowych) a następnie jego utwardzaniu za pomocą światła UV, selektywnego spiekania proszków tworzywa laserem lub za pomocą cieczy zespalającej. Opis poszczególnych metod: FDM, 3DP, SLS, FTI, SLA oraz Poly Jet, charakterystykę oraz schemat działania maszyny przedstawiono poniżej.

Metoda FDM (ang. *Fusem Deposition Modelling*) polega na budowaniu obiektu przyrostowo poprzez nanoszenie kolejnych warstw uplastycznzonego tworzywa termoplastycznego za pomocą sterowanej dyszy [2, 3, 10, 11]. Schemat wykonywania wyrobu tą techniką przedstawiono na rys. 5. Dysze są możliwe do wymiany i pełnią dwie główne funkcje: uplastycznienia tworzywa oraz nanoszenia go na ściankę wytwarzanego wytworu.

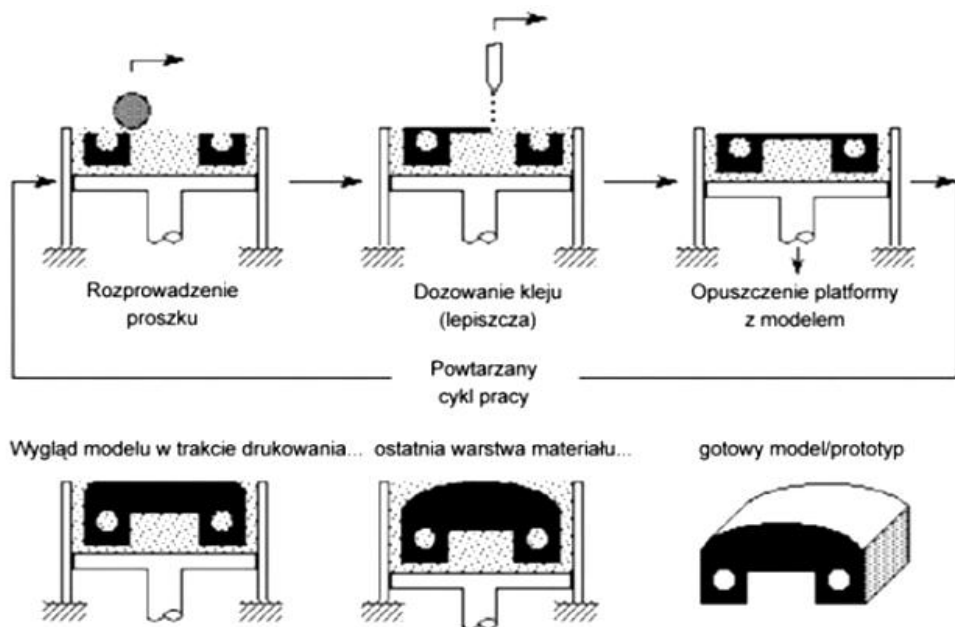


Rys. 5. Schemat wytwarzania elementów techniką FDM oraz powiększony fragmenty dyszy podczas nanoszenia pojedynczej warstwy [2]

Charakterystyczne dla tej metody jest to, że materiał w postaci pręta jest nawinięty na bęben, umieszczony w odpowiedniej odległości od dyszy drukującej. Pręt jest doprowadzany do głowicy, w której po uplastycznieniu tworzy się z niego wymagana warstwa. Po naniesieniu warstwy stół wraz z drukowanym przedmiotem obniża się o odległość równą grubości nanoszonej warstwy. Istnieją również rozwiązania głowic metodą FDM umożliwiające tworzenie warstw z kilku materiałów jednocześnie. Otrzymane tą metodą wyroby charakteryzują się małą szybkością wytwarzania oraz stosunkowo dużą

chropowatością powierzchni zewnętrznej. Do głównych zalet tej metody należą: niskie koszty maszyny, jak i materiałów wejściowych. Wytworzone elementy nie muszą być poddawane dodatkowym zabiegom oczyszczania lub utrwalania.

Metoda 3DP (ang. *Three Dimensional Printing*) polega na warstwowym spajaniu materiału w postaci proszku, za pomocą spoiwa наносzonego przez głowicę drukującą (rys. 6). Na platformie maszyny rozprowadzane jest tworzywo w postaci proszku, a następnie jego cząsteczki są sklejaone odpowiednim spoiwem, w miejscu odpowiadającym kształtowi przekroju poprzecznego ścianki wytworu. W zależności od stopnia dokładności odwzorowania i skomplikowania wytwarzanego elementu grubości nakładanych warstw dobiera się w zakresie od 0,01 do 0,2 mm. Do metody 3DP można wykorzystać każdy materiał, który można sproszkować, a następnie spoić, a największą trudność stanowi trwałe spojenie proszku. Wytwory tego typu wykonywane są najczęściej z proszku skrobi, gipsu oraz proszku różnych mas plastycznych, a także wosk, celulozę, dekstran. Wyroby wykonane tą metodą charakteryzują się małą wytrzymałością, nie mogą być stosowane na części maszyn i najczęściej wykorzystywane są jako prototypy pokazowe.



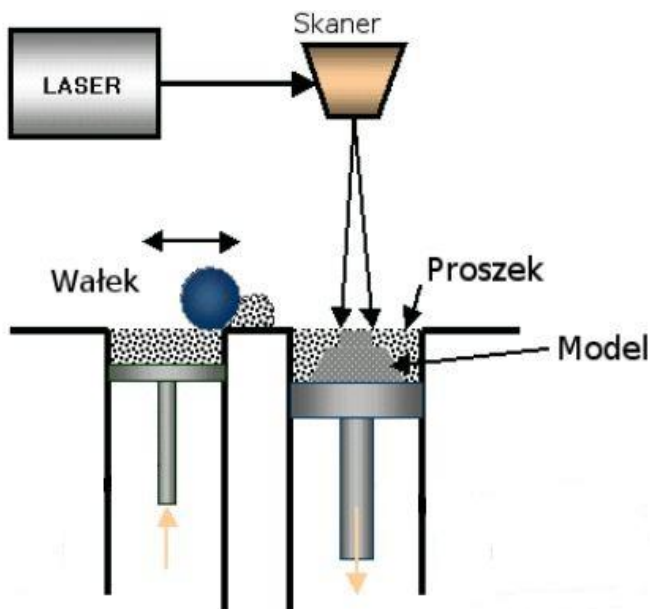
Rys. 6. Schemat przebiegu formowania wyrobu metodą 3D Printing [11]

Proces wytwarzania wyrobu (nie wliczając w to przygotowania projektu) metodą 3DP przebiega następująco:

- na powierzchnię platformy podmodelowej zostaje naniesiona warstwa proszku z zasobnika,
- na przygotowane podłoże nadrukowywane jest spoiwo, które formuje pierwszą warstwę (w przekroju poprzecznym) wyrobu. W miejscu nadrukowania spoiwa, uzyskuje się połączenie klejowe wymaganych cząstek proszku. Pozostały proszek, który nie został spojony, nie zmieniając swojej postaci, jest wykorzystywany do wspierania budowanego wyrobu.
- po wykonaniu przekroju poprzecznego pojedynczej warstwy, platforma wraz z wykonanym na niej fragmentem wyrobu, zostaje obniżona o wysokość równą grubości warstwy tworzonego wyrobu.
- naniesiona zostaje kolejna warstwa proszku, a proces nadrukowywania spoiwa jest powtarzany.

Cykl ten powtarzany jest, aż do wykonania całego wyrobu. Po ukończeniu budowy następuje podniesienie platformy oraz odprowadzenie niespojonego proszku, który może być wykorzystany do kolejnych wyrobów [3, 11, 12].

Metoda SLS (ang. *Selective Laser Sintering*) została opracowana na Uniwersytecie Teksas w Austin, USA. W metodzie tej (rys. 7), za pomocą wałka rozprowadzana jest na platformie roboczej urządzenia warstwa proszku, która następnie jest miejscowo spiekana wiązką lasera CO₂ lub Nd: YAG (z zakresu podczerwieni 10.6–1.06μm).

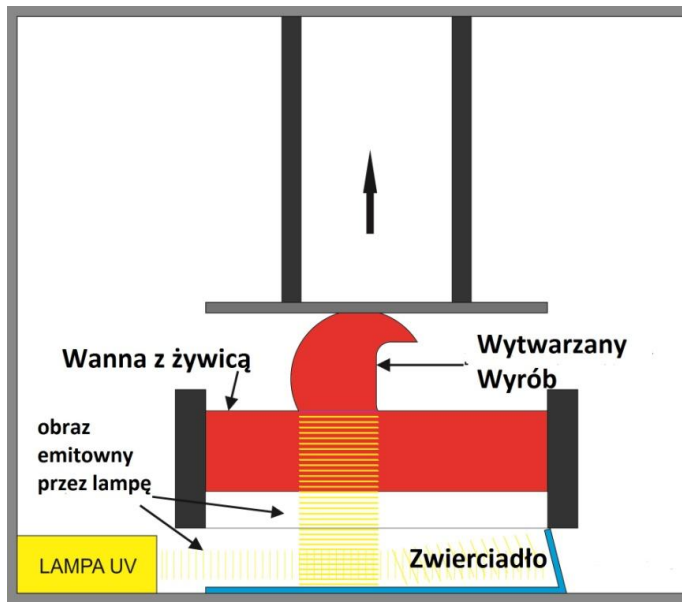


Rys. 7. Schemat i zasada działania maszyny do wytwarzania wyrobów metodą SLS [7]

Za pomocą lasera oraz zespołu lusterek skanera, następuje selektywne spiekanie ze sobą kolejnych warstw materiału. Wiązka lasera powoduje spiekanie wyznaczonych obszarów danej warstwy proszku, przy czym jednocześnie następuje również topienie warstwy poprzedniej, w efekcie tego uzyskuje się jednolitą ściankę wytworu. Metoda tą mogą być wytwarzane wyroby z różnych materiałów: z nylonu, włókna węglowego, elastomeru, kompozytu, wosków, ceramiki, a także z proszków metalu.

Zaletą opisywanej metody jest brak konieczności stosowania elementów podpierających wyrób, gdyż materiał nie stopiony przez wiązkę lasera, usztywnia tworzoną ściankę wyrobu. Po zakończeniu spiekania następuje usunięcie niewykorzystanego proszku z obszaru roboczego. Kolejną zaletą tej metody jest to, że powstały wyrób nie wymaga dodatkowych czynności utwardzających i może być poddany obróbce mechanicznej np. lakierowania bezpośrednio po wyjęciu z maszyny. Wadą metody SLS jest mała dokładność i jakość uzyskanej powierzchni oraz duża porowatość struktury ścianki. Metodą tą możliwe jest wytwarzanie elementów części maszyn, a także narzędzi produkcyjnych, takich jak matryce, gniazda do form wtryskowych, itp [3, 7, 12].

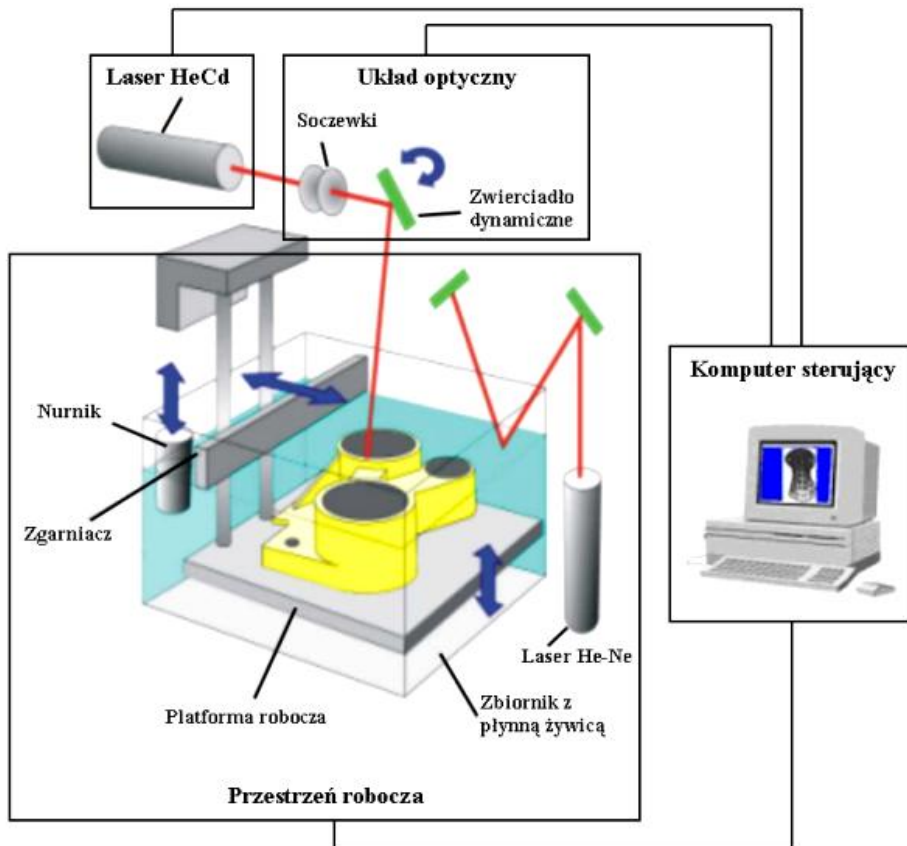
Metoda FTI (ang. *Film Transfer Imaging*) jest stosowana wyłącznie w urządzeniach ProJet 1000 oraz 1500 firmy 3DSystems. Zestalenie materiału odbywa się poprzez naświetlanie lampą UV obszaru odpowiadającego przekrojoowi w danej warstwie (rys. 8).



Rys.8. Schemat procesu wykonywania warstw metodą FTI

Warstwa już utrwalona ma kontakt z płynną żywicą, znajdującą się w wannie, a w wyniku naświetlenia lampą UV tworzona jest warstwa kolejna. Stół wraz z wyrobem przesuwa się w górę o wysokości odpowiadającej grubości warstwy, następnie proces odbywa się od nowa, aż do zakończenia wydruku. Metoda ta umożliwia wykonywanie wyrobów w stosunkowo krótkim czasie z dobrym odwzorowaniem szczegółów, przy zachowaniu wysokiej jakości powierzchni. Każda warstwa wyrobu ma grubość ok. 102 μm , dzięki czemu uzyskuje się gładką powierzchnię, która nie wymaga dodatkowej obróbki wykańczającej. Dodatkowo dzięki automatycznie generowanym podporom w postaci cienkich słupków (z tego samego materiału) można wykonywać wyroby o skomplikowanych elementach geometrycznych i nietypowych kształtach.

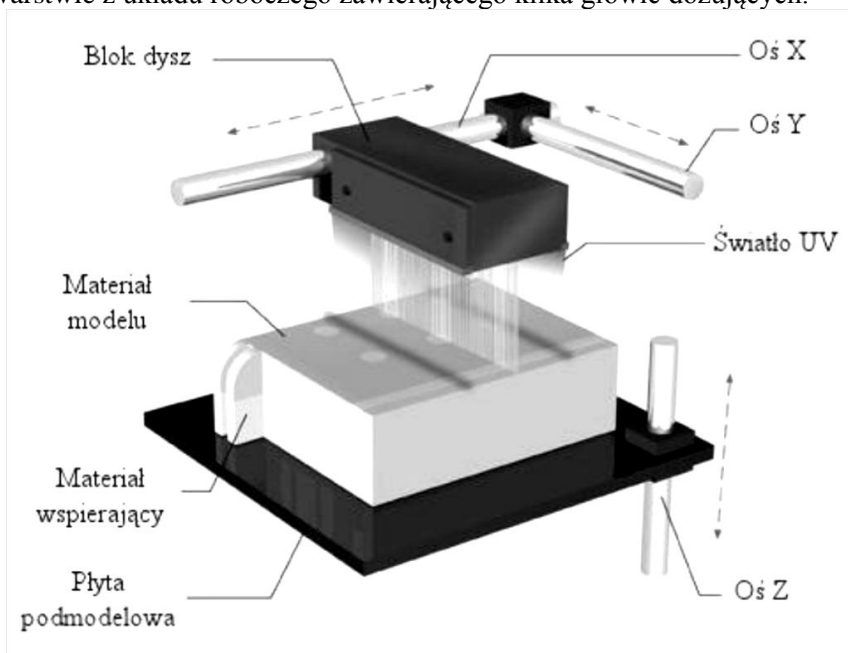
Metoda SLA (ang. *Stereolithography*) polega na lokalnej zmianie stanu fazowego jednorodnego ośrodka (zmianie ciec w ciało stałe) pod działaniem promieni UV lasera ultrafioletowego - HeCd o mocy od 20 mW do 1W (rys. 9).



Rys. 9. Schemat metody opartej na stereolitografii [3]

Proces zmiany płynnej żywicy (epoksydowej lub akrylowej) w zestaloną pod wpływem promieniowania, nosi nazwę fotopolimeryzacji. Istota inicjowania fotopolimeryzacji polega na stworzeniu przez światło lasera rodników polimeryzacji, które wzajemnie oddziałują z cząsteczkami monomeru, a następnie inicjują wzrost łańcuchów polimerowych. Tor wiązki lasera sterowany jest poprzez zwierciadło dynamiczne za pośrednictwem komputera sterującego. Polimeryzacja przebiega tylko w obszarze naświetlania promieniem lasera w ściśle określonej objętości. Stąd też metoda ta charakteryzuje się stosunkowo dużą dokładnością. Wytwarzany wyrób zatopiony jest w ciekłym tworzywie i przemieszczany jest podczas wytwarzania w kierunku osi Z o około 0,1mm. Po nałożeniu i utwardzeniu jednej warstwy proces jest powtarzany dla kolejnej i tak aż do wyprodukowania całego wyrobu. Przed każdą fazą naświetlania kolejnej warstwy następuje wyrównanie poziomu tworzywa za pomocą tzw. zgarniacza, aby na całej powierzchni naświetlana warstwa miała taką samą wysokość. Po zakończeniu procesu utwardzania całego przedmiotu, jest on wyjmowany z ciekłego polimeru, przemywany za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika, a następnie dodatkowo utwardzany za pomocą światła ultrafioletowego [3, 7, 11, 12].

PolyJet jest połączeniem stereolitografii oraz metody ink-jet printing (rys. 10). Istota metody polega na nanoszeniu płynnego fotopolimeru warstwa po warstwie z układu roboczego zawierającego kilka głowic dozujących.



Rys.10. Zasada wytwarzania wyrobów metodą PolyJet [11]

Każda z głowic składa się z dużej liczby małych otworów, z których materiał polimerowy wystrzeliwany jest z prędkością kilku tysięcy kropeł na sekundę. Głowice przemieszczają się w układzie osi X i Y nakładając każdą warstwę w dwóch przejściach. W następnym etapie stół roboczy jest obniżany o grubość kolejnej warstwy. Po obu stronach stołu roboczego znajdują się dwie lampy UV, których zadaniem jest utwardzanie fotopolimeru natychmiast po jego nałożeniu na ściankę wyrobu. W technice PolyJet niezbędne jest stosowanie materiałów wspierających nakładanych równocześnie z materiałem podstawowym. Stosuje się go jako podparcie dla elementów geometrycznych, usztywnienia oraz wypełnienia pustych przestrzeni modelu. Zasadę tworzenia wyrobu techniką PolyJet zaprezentowano na rys. 10.

Materiały wykorzystywane w poszczególnych metodach

Wraz z rozwojem metod wytwarzana przyrostowego istnieje potrzeba wykorzystywania coraz to nowych rodzajów tworzyw. Obecnie do tego celu są wykorzystywane różnego rodzaju żywice (akrylowe, epoksydowe), tworzywa takie jak ABS, PLA, Nylon, kompozyty polimerów z ceramiką, gipsem, metalami oraz różnego rodzaju proszki wraz z substancjami wiążącymi. Przykładowe materiały wykorzystywane w opisywanych metodach wytwarzania przyrostowego przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Materiały wykorzystywane w poszczególnych metodach druku 3D.

Nazwa metody	Skrót	Rodzaj materiału	Postać materiału	Stosowane materiały
Fused Deposition Modeling	FDM	Ciało stałe	Pręt	-ABS -PLA -Nylon -HIPS -PC -PVA -Woski -Kompozyty (z dod. drewna, metalu lub wapna)
Three Dimensional Printing	3DP	Ciało stałe + ciecz	Proszek + klej	-Proszek: gips, skrobia, masa plastyczna, inne mieszanki -Kleje cyjanoakrylowe, -Żywice sikonowe, epoksydowe,

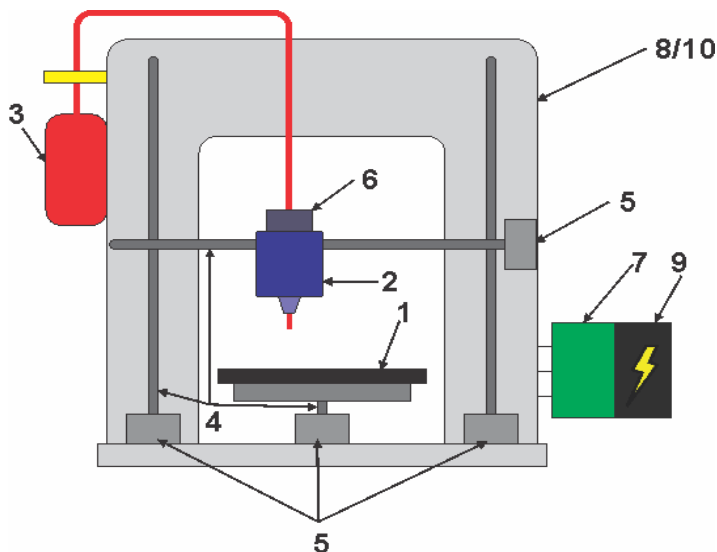
Nazwa metody	Skrót	Rodzaj materiału	Postać materiału	Stosowane materiały
Selective Laser Sintering	SLS	Ciało stałe	Proszek	-Tworzywa termoplastyczne (głównie semikrystaliczne): -PA11 oraz PA12 -PS -woski -Metale -Kompozyty metali i ceramiki
Film Transfer Imaging	FTI	Ciecz	Ciecz	-Żywice epoksydowe VisiJet
Stereolitografia	SLA	Ciecz	Ciecz	-Żywice fotopolimerowe
Laminated Object Manufacturing	LOM	Ciało stałe	Folia	-Folia polimerowa -Papier samoprzylepny
PolyJet	PJ	Ciecz	Ciecz	-Żywice akrylowe

Budowa maszyn

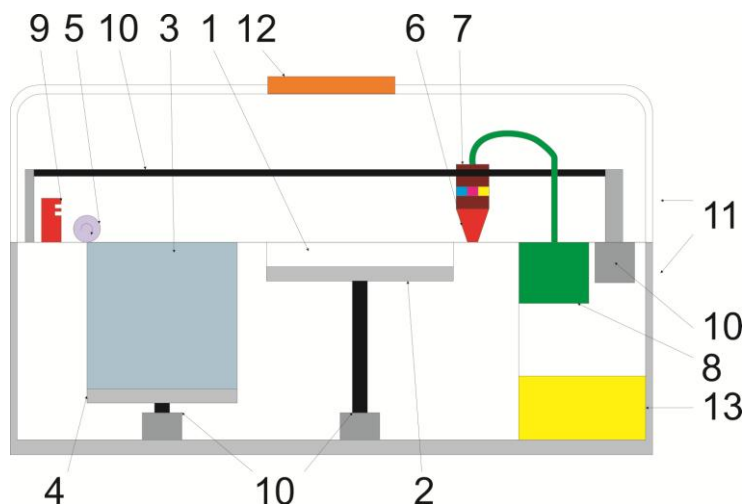
W skład maszyn do wytwarzania wyrobów metodą przyrostową wchodzi trzy podstawowe podzespoły. Są to układ prowadnic zapewniających ruch głowicy w kierunku osi XYZ, mikroprocesorowa jednostka sterująca (komputer) oraz układ narzędziowy z głowicą drukującą tworzywem lub emitującą promieniowanie.

Rozwiązania konstrukcyjne poszczególnych maszyn mogą nieznacznie się różnić w zależności od idei producenta. Na rysunkach 11–14 przedstawiono ogólne schematy opisujące budowę maszyn do przyrostowego wytwarzania.

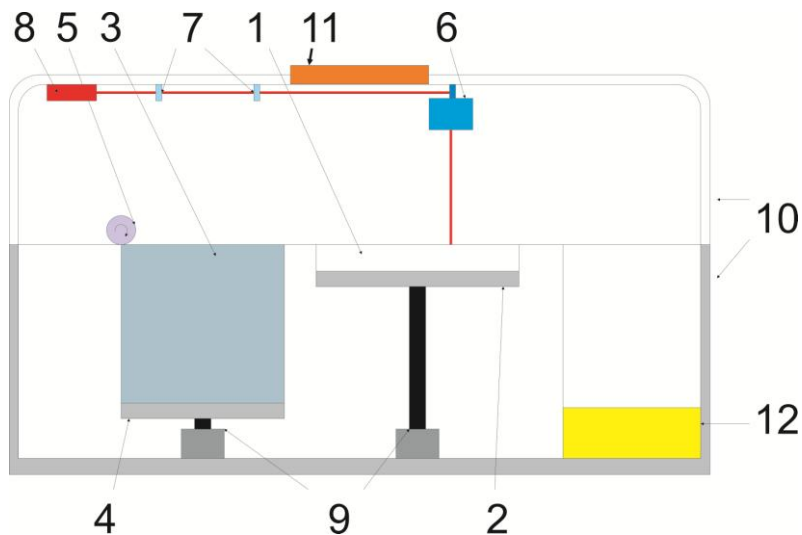
W zależności od techniki łączenia poszczególnych warstw, maszyny zawierają dodatkowe elementy takie jak: wanna do mycia wyrobów, piec do utrwalania wyrobu, systemy do recyklingu niewykorzystanego materiału budulcowego oraz elementy umożliwiające obróbkę wykańczającą. Między innymi miejsce do polerowania, malowania, woskowania.



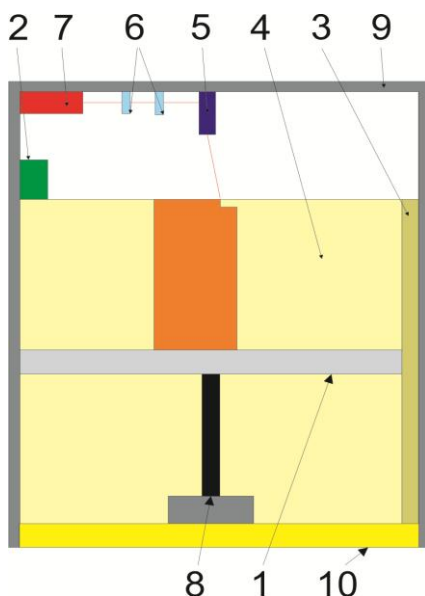
Rys. 11. Schemat budowy drukarki FDM: 1– stół roboczy (gorący lub zimny), 2– głowica drukująca (pojedyncza lub podwójna), 3–bęben lub komora z materiałem drukującym, 4 – prowadnice głowicy i stołu, 5– napęd prowadnic głowicy i stołu, 6–system podawania materiału do głowicy, 7– sterownik drukarki, 8– belki konstrukcyjne, 9–zasilanie, 10–obudowa



Rys. 12. Schemat budowy drukarki 3DP: 1– obszar drukowania (komora), 2–platforma podmodelowa, 3–zasobnik z proszkiem, 4– platforma pod proszek, 5– rolka rozprowadzająca proszek, 6– głowica drukująca, 7– opcjonalnie kartridż, 8– zasobnik ze spoiwem, 9–element grzejący, 10– prowadnice i napędy prowadnic, 11– obudowa, 12– panel sterowania, 13–zasilanie wraz ze sterownikiem



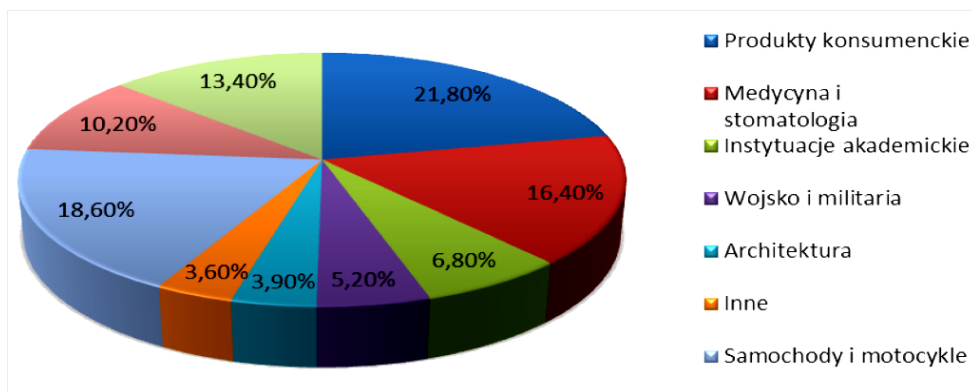
Rys.13. Schemat budowy drukarki SLS: 1–obszar drukowania (komora), 2–platforma budująca, 3–zbiornik z proszkiem, 4–platforma podająca proszek, 5–walec wyrównujący, 6–soczewka skupiająca promień lasera (obracająca się wzdłuż 2 osi), 7–układ optyczny (luster i soczewek), 8–laser CO2, 9–przewodnice i napędy przewodnic, 10– obudowa, 11– panel sterowania, 12– zasilanie wraz ze sterownikiem



Rys.14. Schemat budowy drukarki SLA: 1–platforma; 2–zgarniacz, 3–układu poziomu ciecicy, 4–komora robocza z ciekłym polimerem, 5–lustro (obrotowe wzdłuż 2 osi), 6–układ soczewek, 7–laser, 8–przewodnica platformy wraz z napędem, 9–obudowa, 10–zasilanie

Podsumowanie

Wyroby otrzymywane metodami przyrostowymi – technologią druku 3D, znajdują swoje zastosowania w wielu dziedzinach techniki. Metoda ta ma wiele zalet, ale także pewne ograniczenia. Początkowo głównym przeznaczeniem maszyn tego typu było wykonywanie prototypów, jednak swoje zastosowania znalazły także w technice, gdzie wymagane jest tworzenie konstrukcji w postaci przestrzennych brył, trudnych do otrzymania tradycyjnymi metodami przetwórstwa. Dzięki prężnemu rozwojowi różnych metod przyrostowych obecnie wyroby tego rodzaju znajdują zastosowanie w praktycznie każdej możliwej gałęzi przemysłu. Diagram prezentujący podział zastosowań opisywanych metod, według badań przeprowadzonych przez Wohlers Associates przedstawiono na rys. 15.



Rys. 15. Schemat przedstawiający wykorzystanie technik przyrostowych w poszczególnych dziedzinach przemysłu [1]

Technologie przyrostową wykorzystuje się przy produkcji elementów i części maszyn, pojazdów samochodowych, motorów, a także samolotów. Dużą liczbę wyrobów ok 16% wykonuje się na potrzeby medyczne. Technika tą wykonywane są protezy, implanty, replikowane kości na podstawie danych z tomografu komputerowego, także elementy tkanek, naczyń krwionośnych oraz komórek macierzystych.

Kolejnym istotnym zastosowaniem tych metod jest produkcja elementów designerskich, jak nietypowe wzory użytkowe np. wazony, lampy, czy przedmioty codziennego użytku, które wcześniej, ze względu na złożoność kształtu, nie były możliwe do wytworzenia. Innym ważnym zastosowaniem są także wizualizacje projektów architektonicznych, wcześniej możliwe do

przedstawienia jedynie w formie cyfrowej. Obecnie za pomocą przemysłowych maszyn – mobilnych drukarek oraz szybkoschnących cementów, możliwe jest przyrostowe wytwarzanie ścian nośnych budynków [3, 5, 9, 10, 14].

Literatura

- [1] Brown A.S., *A big forecast for 3-D printers*, Mechanical engineering 2014, 2, 26-28.
- [2] Bubicz M., *Drukowanie...nożem? Przegląd współczesnych technologii szybkiego prototypowania cz. I*, wydanie 1, 11, 2010.
- [3] Canessa E., Fonda C., Zennaro M. (red.), *Low-cost 3D printing for science, education and sustainable development*, The Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics, Trieste, 2013.
- [4] Chlebus E. (red.), *Innowacyjne technologie rapid prototyping – rapid tooling w rozwoju produktu*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2003.
- [5] Kaur S., *How is “Internet of the 3D Printed Products” Going to Affect Our Lives?*, IETE Technical Review 2012, 29, 5, s. 360–363.
- [6] Siemiński P., Tomczuk M., *Badanie wytrzymałości na rozciąganie próbek wykonywanych wybranymi metodami szybkiego prototypowania*, XI Forum Inżynierskie ProCAX, Sosnowiec, 2012.
- [7] Valkenaers H., Verheecke W., Voet A., Vogeler F., *An Initial Study of Aerosol Jet Printed Interconnections on Extrusion-Based 3D-Printed Substrates*, Journal of Mechanical Engineering 2013, 50, 11, s. 689–696.
- [8] Wai Hon Wah, *Introduction to STL format*, 1999.
- [9] Web, blog.techvortal.pl/ – 07.05.2014.
- [10] Web, http://joannabaron.pl/materialy/prezentacje/drukarki_3d.pdf (07.05.2014).
- [11] Web, www.centrumdruku3d.pl – 12.10.2014.
- [12] Web, www.omni3d.com/ograniczenia-technologiei-fdm/ – 02.05.2014.
- [13] Web, www.plastech.pl – 24.09.2014.
- [14] Web, www.wikipedia.org – 10.07.2014.
- [15] Web, Materiały informacyjne firmy 3DSYSTEMS.
- [16] Web, Materiały informacyjne firmy Omni3D.

3. Maszyny i narzędzia stosowane do nowych technologii

3.1. Zgrzewanie folii polimerowych metodą klinową

Wstęp

Technologia zgrzewania folii termoplastycznych jest w ostatnich latach jedną z szybciej rozwijających się metod przetwórstwa tych materiałów. Nowe możliwości zastosowania oraz konieczność podwyższania jakości wytwarzanych folii sprawiają, że konstruktorzy udoskonalają proces ich wytwarzania, zarówno przez zmiany technologiczne w procesie wytwarzania [1, 2, 3], jak również poprzez modyfikację struktury tworzywa [3, 4, 5]. W celu uzyskania połączeń zgrzewanych o odpowiednich, wymaganych właściwościach fizycznych oraz użytkowych modyfikuje się właściwości wytwarzanej folii poprzez zastosowanie odpowiedniego tworzywa lub wprowadzenie do wytwarzanej folii napelnaczy włóknistych, warstw wzmacniających, polepszających właściwości wytrzymałościowe [3, 4, 6, 7]. Folie polimerowe zgrzewane są kilkoma metodami, z których największe znaczenie mają metody zgrzewania przedstawione poniżej.

Zgrzewanie za pomocą nagrzanego drutu polega na uplastycznieniu i stopieniu tworzywa elementów łączonych w miejscu docisku wywieranego nagrzaną rezystancyjnie listwą (drutem, taśmą) i ochłodzeniu złącza.



Rys. 1. Przykłady zgrzewarek rezystancyjnych zgrzewających za pomocą nagrzanego drutu, taśmy; zgrzewarka ZGL 800, zgrzewarka FRT 1100 [9, 10]

Rozgrzany drut przechodzi przez zgrzewane folie powodując ich stopienie i rozcięcie na drodze przejścia drutu. Stopiony materiał powoduje powstanie charakterystycznego nadlewu, który wzmacnia połączenie folii w zgrzewie. Ten sposób zgrzewania może być stosowany tylko w przypadku, gdy ma być wykonane połączenie z jednoczesnym przecięciem. Stosuje się głównie do zgrzewania toreb, woreczków i opakowań z folii PE [3, 6].

Zgrzewanie impulsowe polega na ściśnięciu i uplastycznieniu tworzywa łączonych elementów między szybko nagrzewającymi się i następnie ochładzanymi listwami. Podobnie jak w zgrzewaniu kontaktowym, ciepło dopływa od elementu grzejnego poprzez folie do miejsca spojenia, z tym że element jest ogrzewany nie w sposób ciągły, lecz przez krótki impuls prądu elektrycznego o dużej mocy. Zaletą metody zgrzewania impulsowego jest chłodzenie złącza pod dociskiem (przy zwartych listwach ściskających), co eliminuje możliwość jego uszkodzenia przed całkowitym schłodzeniem np. w czasie napełniania świeżo uformowanego opakowania. Przy zgrzewaniu jednostronnym możemy zgrzewać impulsowo folie o grubości do 0,2 mm, a przy dwustronnym do 0,5 mm. Proces zgrzewania impulsowego znajduje zastosowanie głównie w produkcji opakowań z jednoczesnym ich napełnieniem [2, 3, 5].



Rys. 2. Przykłady zgrzewarek impulsowych; Hacoma –320, Magneta MG 321 [11, 12]

Zgrzewanie indukcyjne jest to zgrzewanie elektryczne polegające na generacji ciepła przy przepływie prądów wirowych wywołanych zjawiskiem indukcji elektromagnetycznej w elementach sprzężonych magnetycznie. Indukcyjny układ grzejny tworzą następujące elementy:

- wzbudnik, czyli odpowiednio ukształtowany przewodnik lub zespół przewodników zasilany ze źródła pola elektromagnetycznego (odpowiednik pierwotnego uzwojenia w transformatorze),
- poddawany nagrzewaniu wsad (uzwojenie wtórne),
- ewentualne wyposażenia służące polepszeniu sprzężenia magnetycznego wzbudnika ze wsadem (magnetowody – rdzenie lub boczniki magnetyczne, koncentratory).

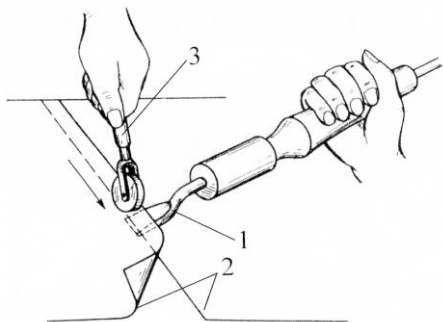
Jedną z podstawowych wielkości charakteryzujących nagrzewanie indukcyjne jest głębokość wnikania przy padaniu fali płaskiej na półprzestrzeń przewodzącą. Magnetowody są stosowane zwłaszcza przy małych częstotliwościach i trasują drogę strumienia magnetycznego. Boczniki magnetyczne to rdzenie otwarte umieszczone w stosunku do wzbudnika i wsadu w sposób zmniejszający strumień rozproszenia. Koncentratory służą do kierowania strumienia magnetycznego na określony fragment powierzchni wsadu przy jego lokalnym nagrzewaniu [3, 6].



Rys. 3. Przykłady zgrzewarek indukcyjnych; zgrzewarka R2, zgrzewarka Enercon Super Seal [11, 13]

Charakterystyka procesu zgrzewania klinowego

Folie polimerowe są wytwarzane z wielu rodzajów tworzyw, między innymi z polietylenu, polipropylenu, poli(chloroku winylu). Jednym z rodzajów folii polimerowych są tak zwane folie plandekowe wytwarzane najczęściej z PVC oraz wzmocniane tkaniną. Są one stosowane do wytwarzania pokrycia hal namiotowych, a w transporcie jako pokrycia naczep ciężarówek oraz przyczep. Folie te są łączone ze sobą za pomocą zgrzewania rezystancyjnego, najczęściej ze względu na gabaryty zgrzewanych folii, metodą zgrzewania nagrzanym klinem [3, 9, 10]. Proces ten odbywa się przy zastosowaniu zgrzewarek ręcznych lub automatycznych, w których narzędziem jest nagrzewany rezystancyjnie klin.



Rys. 4. Zgrzewanie folii nagrzanym klinem; zasada: 1 – nagrzaný klin, 2 – folia zgrzewana, 3 – rolka dociskająca, przykład zgrzewarki ręcznej Herz Rion [4, 14]

Zgrzewanie to polega na uplastycznieniu elementów łączonych poprzez kontakt z nagrzanym klinem, przesuwany wzdłuż miejsca łączenia, a następnie docisku do siebie elementów łączonych, np. za pomocą rolki. Klin zgrzewarki pokryty jest materiałem antyadhezyjnym, np. teflonem w celu wyeliminowania przywierania klina do zgrzewanych materiałów [3, 9]. W metodzie tej wykonuje się złącza zakładkowe, a docisk jest wykonywany najczęściej przy użyciu rolki. Metodę tę najczęściej stosuje się do łączenia płyt o małej grubości oraz folii z tworzyw polimerowych, między innymi PE-LD, PE-HD, PP, PVC, PMMA [1, 10, 11].



Rys. 5. Przykłady zgrzewarek klinowych; zgrzewarka Leister VARIMAT V2, zgrzewarka Leister Uniplan S [19]

Proces zgrzewania klinowego możemy podzielić na cztery fazy, które obejmują następujące czynności:

Faza nakładania materiału

W początkowej fazie zgrzewania folii PVC materiały nakładana są na siebie tworząc zakładkę. W zależności od potrzeby wykonania konkretnego zgrzewu, operator dobiera odpowiednią szerokość zakładu, która jest ograniczona wielkością rolki dociskowej, która może powodować konieczność wykonania dwustronnego zgrzewu w celu połączenia ze sobą całego dobranego zgrzewu. Materiał jest bardziej wytrzymały dzięki większej powierzchni zgrzewu.

Faza nagrzewania

Materiały połączone są ze sobą trwale i skutecznie dzięki elementowi grzejnemu, który wsuwany jest pomiędzy złożone materiały. Powoduje on rozgrzanie materiałów do takiego stopnia, że struktury molekularne mogą przez siebie przenikać. Wsuwanie gorącego klina pomiędzy folie odbywa się ręcznie i wymaga ogromnej precyzji od operatora, ponieważ mogłoby dojść do uszkodzenia materiału.

Faza zgrzewania

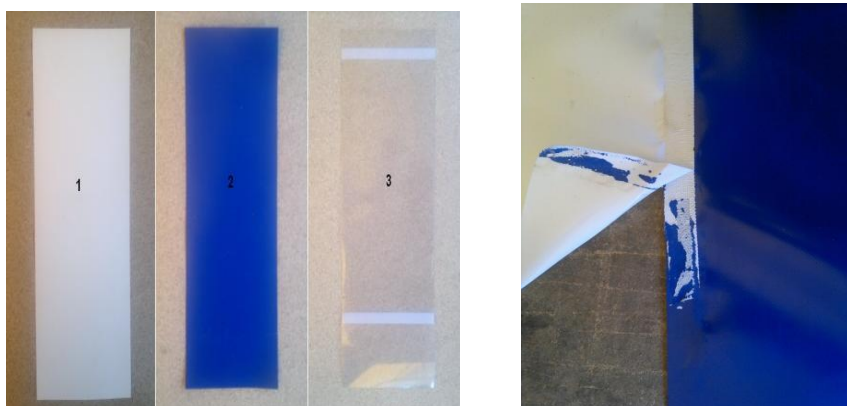
Podczas tej fazy rolka wprowadzana jest w ruch poprzez włączenie przez operatora automatycznego posuwu. Ruch ten powoduje docisk rozgrzanego materiału umożliwiając trwałe połączenie struktur molekularnych i wykonanie odpowiedniej jakości zgrzewu.

Faza chłodzenia

Ostatnią fazą jest faza chłodzenia. Podczas tego etapu zgrzeina po dociśnięciu zastyga i ostatecznie formuje materiał do odpowiedniej postaci zgrzewu oraz wytrzymałości.

Charakterystyka badań procesu zgrzewania

W prowadzonych badaniach procesu zgrzewania zastosowano folie wykonane z poli(chloroku winylu) plastyfikowanego o nazwie handlowej "Plandeks". Zgodnie z danymi uzyskanymi z przedsiębiorstwa Plastics Group są to folie stosowane do produkcji wykładzin dachowych, plandek ochronnych. W badaniach zastosowano trzy rodzaje folii o grubości 0,9 mm, folię transparentną (przezroczysta bez wzmocnienia), folię ze wzmocnieniem pojedynczym (w kolorze niebieskim) oraz folię ze wzmocnieniem podwójnym (w kolorze białym) (rys. 6). Wzmocnienia folii wykonane są z tkaniny poliestrowej z opłotem siatkowym.



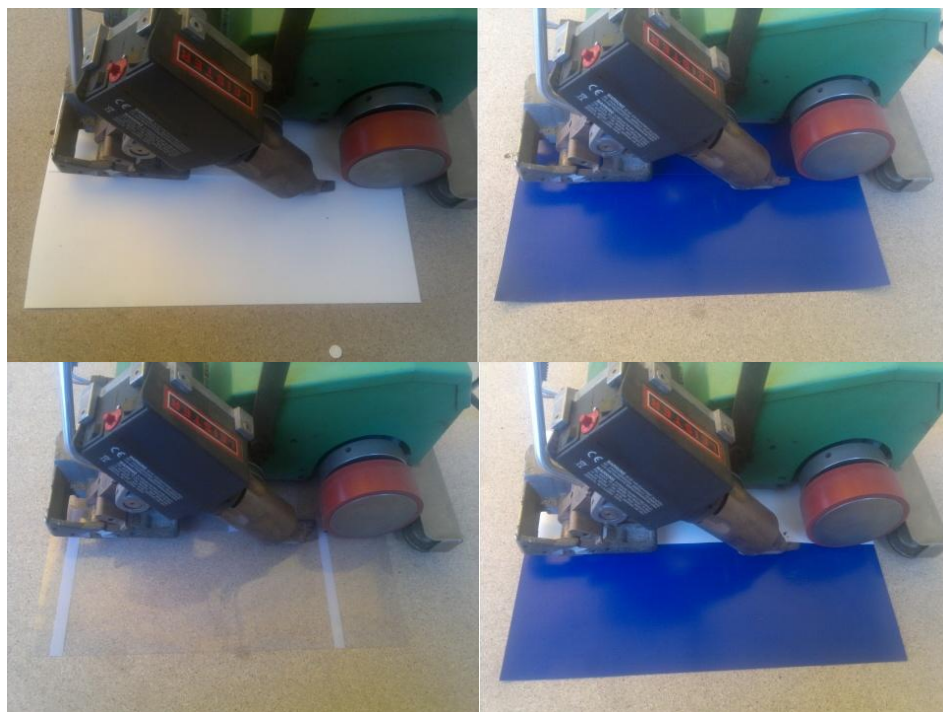
Rys. 6. Fragmenty próbek trzech rodzajów folii oraz wygląd połączenia pary próbek 1–2 podczas zgrzewania

Proces zgrzewania przeprowadzono metodą zgrzewania klinowego, dobranego w zależności od charakterystyki zgrzewanych folii. Maszyna wykorzystana do wykonania połączeń zgrzewanych to zgrzewarka automatyczna LEISTER Uniplan Standard (rys.7). Zgodnie z danymi producenta zgrzewarka charakteryzuje się temperaturą zgrzewania od 20 do 600 °C, prędkością zgrzewania od 63 do 120 mm/s, regulowaną dla 5 wartości. Rolka dociskowa znajdująca się w przedniej części urządzenia jest ruchoma pozwala na wykonanie manewrów skreću w lewo bądź w prawo.

W prowadzonych badaniach procesu zgrzewania czynnikami zmiennymi były:

- temperatura procesu zgrzewania, wynosi odpowiednio: 400, 500, 600°C,
- prędkość zgrzewania: 82, 93, 106, 120 mm/s,
- szerokość połączenia zgrzewanego: 15, 30 mm,
- rodzaj materiału: 3 rodzaje folii.

Proces zgrzewania przeprowadzany w temperaturze 400°C, przy prędkości zgrzewania 93, 106 oraz 120 mm/s nie skutkował utworzeniem trwałego połączenia, łącząc zgrzewane folie jedynie powierzchniowo. Natomiast w wyniku procesu zgrzewania wykonanego przy prędkości 82 mm/s uzyskano wymagany stan uplastycznienia materiałów łączonych, a w efekcie utworzono trwałe połączenie zgrzewane.



Rys.7. Wygląd zgrzewarki klinowej podczas wykonywania połączeń zgrzewanych trzech rodzajów folii

Proces zgrzewania przeprowadzony w temperaturze 500°C przy prędkości zgrzewania 82 oraz 93 mm/s spowodował powstanie trwałego połączenia zgrzewanego, niezależnie czy zgrzewano folie bez wzmocnienia czy z jedną oraz dwiema warstwami wzmocniającymi. Zastosowanie większych prędkości zgrzewania spowodowało niedogrzanie folii i w efekcie uzyskanie niewłaściwych połączeń zgrzewanych. Trzecią temperaturą w której przeprowadzono proces zgrzewania było 600°C. Dla prędkości zgrzewania 120 mm/s nie zostało utworzone połączenie zgrzewane, trwale łączące struktury molekularnej materiałów badanych. Zostało ono uzyskane stosując prędkość o wartości 106 mm/s. Ustalone parametry procesu spowodowały odpowiednie uplastycznienie folii dzięki czemu nastąpiło skuteczne powiązanie struktur molekularnych materiałów zgrzewanych. Zastosowanie prędkości 93 mm/s dla temperatury 600°C spowodowało podobnie jak przy temperatury 500°C i prędkości 82 mm/s przegrzanie materiałów i obniżenie estetyki wykonanego połączenia zgrzewanego. Zastosowanie prędkości zgrzewania 82 mm/s przy temperaturze 600°C spowodowało nieodwracalne uszkodzenie materiału w postaci zwęglenia się zgrzewanych folii.

Charakterystyka badań wytrzymałościowych

Otrzymane połączenia zgrzewane folii polimerowych zostały poddane badaniom wytrzymałościowym. Ze względu na to, że część połączeń zgrzewanych wykonanych w temperaturze 400 oraz 600°C była niewłaściwa (brak połączenia, przegrzania, przypalenia), do badań wytrzymałości na rozciąganie zastosowano próbki wykonane z połączeń zgrzewanych wykonanych w temperaturze 500°C. Rodzaje badanych połączeń zgrzewanych folii polimerowych zestawiono w tabeli 1.

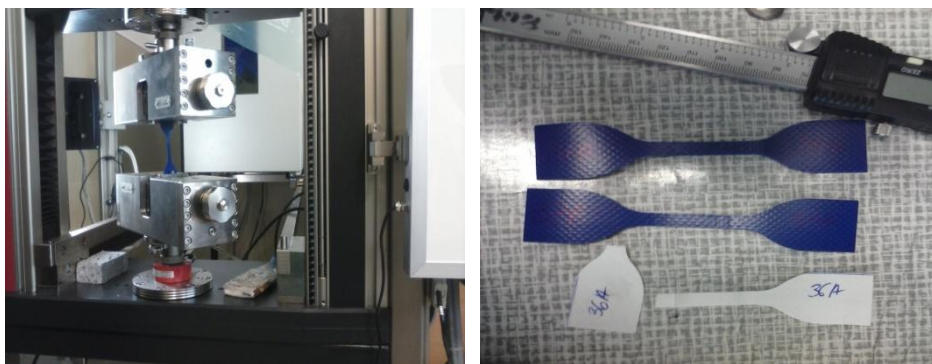
Tabela 1. Charakterystyka badanych połączeń zgrzewanych folii polimerowych

	Warunki procesu		Warunki procesu		Warunki procesu		Warunki procesu
A1	temp.: 500 °C	A2	temp.: 500 °C	A3	temp.: 500 °C	A4	temp.: 500 °C
B1	prędkość 82 mm/s	B2	prędkość: 93 mm/s	B3	prędkość: 82 mm/s	B4	prędkość: 93 mm/s
C1	szerokość połączenia 15mm	C2	szerokość połączenia 15 mm	C3	szerokość połączenia 30 mm	C4	szerokość połączenia 30 mm
D1		D2		D3		D4	
E1		E2		E3		E4	

Rodzaje połączeń zgrzewanych:

- A– połączenie dwóch folii ze wzmocnieniem pojedynczym
- B– połączenie dwóch folii ze wzmocnieniem podwójnym
- C– połączenie dwóch folii transparentnych bez wzmocnienia
- D– połączenie folii transparentnej bez wzmocnienia oraz folii ze wzmocnieniem podwójnym
- E– połączenie folii transparentnej bez wzmocnienia oraz folii ze wzmocnieniem pojedynczym

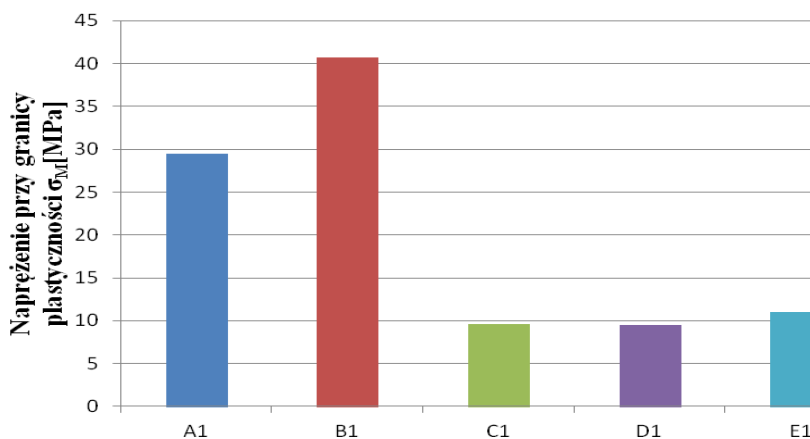
Wytrzymałość na rozciąganie połączeń zgrzewanych z folii polimerowych została określona na podstawie pomiarów oraz badań naprężenia przy granicy plastyczności oraz naprężenia przy zerwaniu i wydłużeniu względnym materiałów podczas prowadzonych prób. Badania zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu maszyny wytrzymałościowej Zwick Z010 z ekstensometrem. Badania prowadzono przy prędkości rozciągania 50 mm/min oraz zastosowaniu układu mocującego właściwego dla charakterystyki badanych materiałów (rys. 8). Próbki do badań zostały wycięte przy pomocy praski do wycinania próbek Zwick ZCP 020 z wykrojnikiem do próbek o kształcie wioselko typu I oraz wymiarach zgodnych z odpowiednią normą [8].



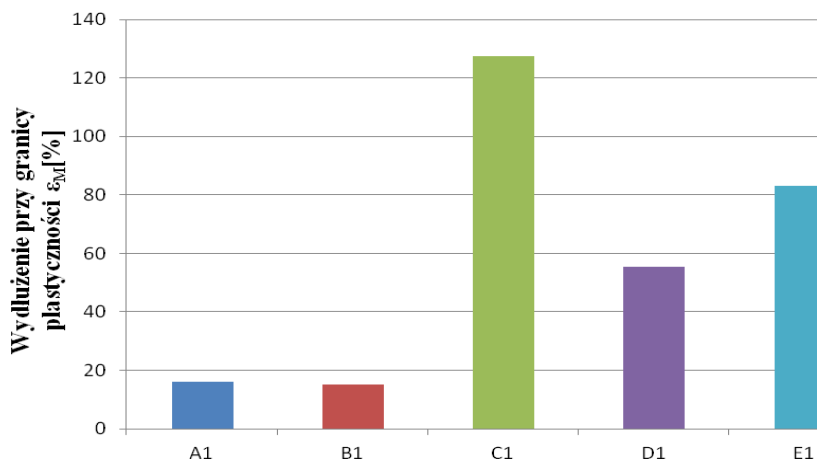
Rys. 8. Wygląd układu pomiarowego maszyny Zwick Z010 wraz z badanymi próbkami folii zgrzewanych

Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie połączeń zgrzewanych folii polimerowych zestawiono w tabeli 2, zaś przykładowe interpretacje graficzne wyników prowadzonych badań pokazano na rysunkach 9–14.

Wytrzymałość mechaniczna otrzymanych połączeń zgrzewanych, folii transparentnych oraz folii wzmocnionych tkaniną zależy głównie od rodzaju zgrzewanych folii. Największą wytrzymałością charakteryzują się połączenia zgrzewane z folii wzmocnionych jedną oraz dwiema warstwami tkaniny o szerokości połączenia 15 mm, niezależnie od prędkości zgrzewania.

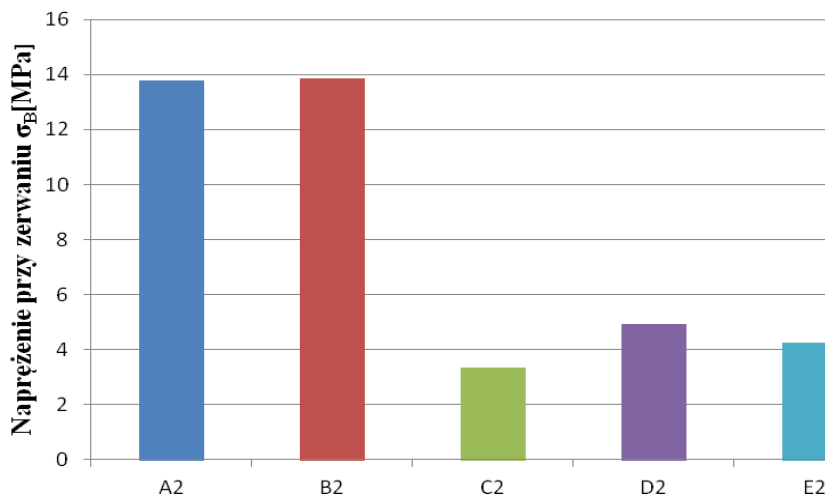


Rys. 9. Zależność naprężenia przy granicy plastyczności połączeń zgrzewanych, przy prędkości posuwu 82 mm/s oraz szerokości zgrzeiny 15 mm



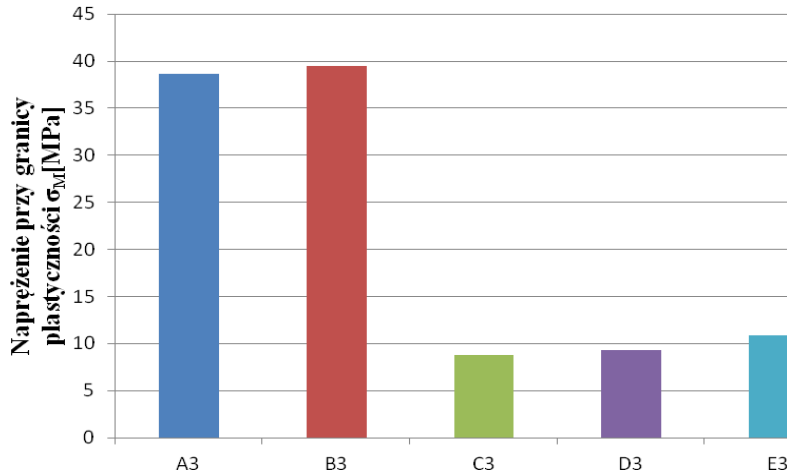
Rys. 10. Zależność wydłużenia przy granicy plastyczności połączeń zgrzewanych, przy prędkości posuwu 82 mm/s oraz szerokości zgrzeiny 15 mm.

Wykonane połączenia zgrzewane z folii wzmocnionych, mają dużą wytrzymałość mechaniczną przy rozciąganiu w zakresie 15–16 MPa oraz charakteryzują się niewielkim wydłużeniem względnym przy zerwaniu i granicy plastyczności od 14 do 18 %.

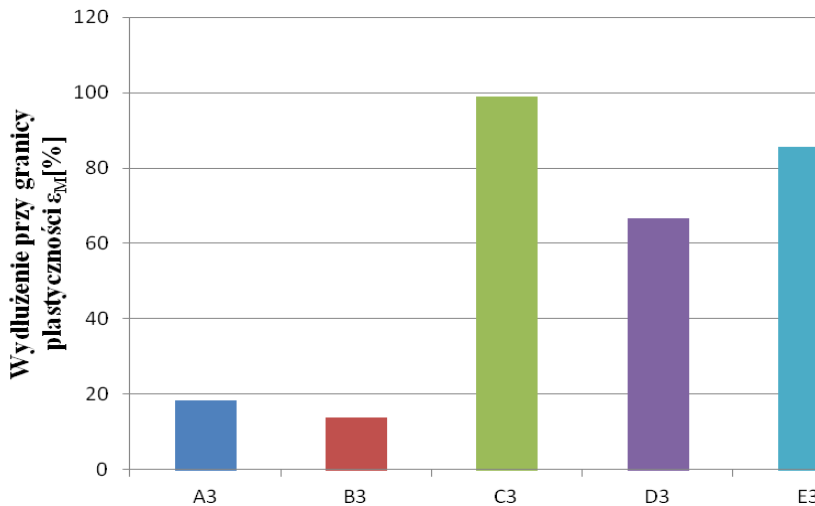


Rys. 11. Zależność naprężenia przy zerwaniu połączeń zgrzewanych, przy prędkości posuwu 93 mm/s oraz szerokości zgrzeiny 15 mm

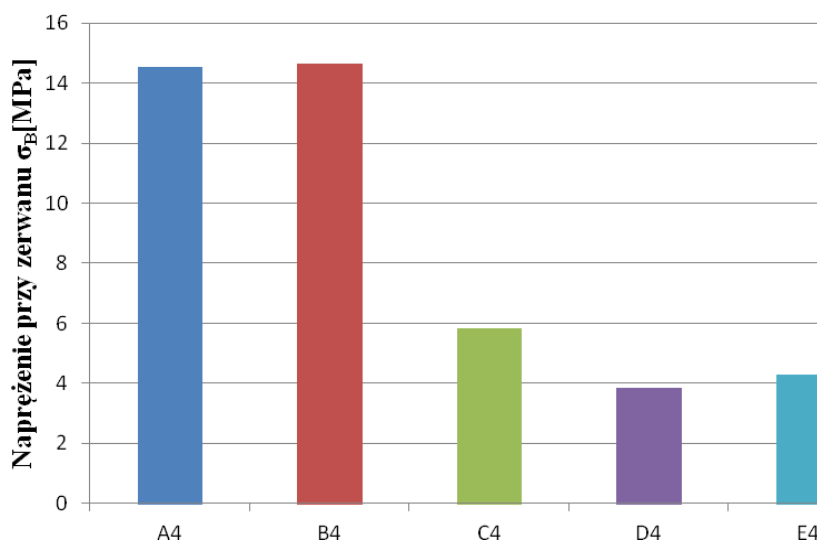
Połączenia zgrzewane o szerokości 30 mm mają wytrzymałość mechaniczną rzędu 13–15 MPa. Obniżenie wytrzymałości mechanicznej połączeń o większej szerokości może wynikać z mniejszej ilości ciepła dostarczanej przez nagrany klin i generowanej w zgrzeinie.



Rys. 12. Zależność napężenia przy granicy plastyczności połączeń zgrzewanych, przy prędkości posuwu 82 mm/s oraz szerokości zgrzeiny 30 mm



Rys. 13. Zależność wydłużenia przy granicy plastyczności połączeń zgrzewanych, przy prędkości posuwu 82 mm/s oraz szerokości zgrzeiny 30 mm



Rys. 14. Zależność wydłużenia przy granicy plastyczności połączeń zgrzewanych, przy prędkości posuwu 93 mm/s oraz szerokości zgrzeiny 30 mm.

Najmniejszą wytrzymałość mechaniczną mają połączenia zgrzewane wykonane z dwóch różnych rodzajów folii. Połączenia z folii transparentnej oraz połączenia folia transparentna–folia ze wzmocnieniem jedną lub dwiema warstwami tkaniny, mają wytrzymałość w zakresie 3–6 MPa, a więc kilkakrotnie mniejszą od połączeń zgrzewanych folii wzmocnionych jednego rodzaju. Wydłużenie przy rozciąganiu połączeń zgrzewanych jest największe dla folii transparentnej 120–127%, otrzymanej przy prędkości zgrzewania 82 mm/s oraz wynosi 82–99% dla połączeń zgrzewanych przy prędkości 93 mm/s. Połączenia wykonane z folii wzmocnionej jedną oraz dwoma warstwami tkaniny mają wydłużenie względne w zakresie 55–80%, zależnie od warunków procesu zgrzewania.

Podsumowanie i wnioski

Podstawowymi warunkami, dzięki którym możemy określić mechanizm zgrzewania elementów z tworzyw są: temperatura, czas zgrzewania, nacisk oraz czas i warunki ochładzania otrzymanej zgrzeiny. Wybór właściwej metody zgrzewania wykonuje się głównie w zależności od odmiany tworzywa z którego są wykonane elementy zgrzewane. Jedną z nich jest metoda zgrzewania rezystancyjnego za pomocą klina, nazywana zgrzewaniem klinowym, stosowana do zgrzewania materiałów polimerowych w postaci folii, mat, wykładzin, brezentów, plandek.

Ważniejsze wnioski i ustalenia z przeprowadzonego procesu zgrzewania folii polimerowych oraz badań właściwości wytrzymałościowych połączeń zgrzewanych są następujące. Proces zgrzewania trzech rodzajów folii polimerowych wykonanych z poli(chlorku winylu) PVC, folii bez wzmocnienia, folii z jedną warstwą wzmacniającą oraz folii z dwiema warstwami wzmacniającymi, został przeprowadzony metodą zgrzewania zewnętrznym elementem grzejnym, gorącym klinem. Przeprowadzone badania wykazały, że stosunkowo wysoka temperatura 300°C nie jest wystarczająca, aby wykonać trwałe połączenie zgrzewane badanych materiałów. Dopiero temperatury od 400°C poprzez 500°C do 600°C w ustalonych konfiguracjach prędkości umożliwiają wykonanie właściwego połączenia zgrzewanego.

Stwierdzono również, że zbyt duża wartość prędkości zgrzewania przy każdej z temperatur powoduje iż nie zostanie wykonane odpowiednie połączenie, a jedynie połączenie powierzchniowe, które nie zapewnia odpowiedniego zgrzania się ze sobą struktur molekularnych i nie wiąże trwale materiałów. Natomiast zbyt niska wartość prędkości zgrzewania przy odpowiednich temperaturach powoduje przegrzanie się materiałów oraz ich zniszczenie poprzez zwęglenie się folii. Przegrzanie materiału nie skutkuje jego uszkodzeniem, a jedynie wpływa na estetykę wykonanego połączenia. natomiast zwęglenie powoduje nieodwracalne uszkodzenie i taki materiał nie może być już wykorzystany.

Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanych poprawnie przy określonej temperaturze procesu prędkości zgrzewania oraz szerokości zgrzeiny połączeń zgrzewanych, zależy głównie od właściwości zgrzewanych folii. Połączenia zgrzewane wykonane z folii wzmacnianych jedną lub dwoma warstwami tkaniny, charakteryzują się dużą wytrzymałością na rozciąganie w zakresie 14–16 MPa, zaś połączenia wykonane z folii bez wzmocnienia lub połączeń folii wzmacnianych i nie wzmacnianych mają obniżoną wytrzymałość, rzędu 3–6 MPa, a więc kilkakrotnie mniejszą.

Przy odpowiednio dobranych warunkach procesu zgrzewania nie stwierdzono wyraźnego wpływ szerokości wykonanego połączenia zgrzewanego na jego wytrzymałość. Dwukrotne zwiększenie szerokości zgrzeiny, od wartości 15 do 30 mm, powoduje obniżenie wytrzymałości na rozciąganie otrzymanych połączeń tylko o 8–12%. Jest to spowodowane większą powierzchnią łączonych folii, a w efekcie mniejszą ilością ciepła dostarczanego z nagrzanego klina zgrzewarki.

Literatura

- [1] Samujło B., *Proces wytłaczania i wybrane właściwości folii z polietylenu o zmniejszonej palności*, Przetwórstwo tworzyw 2011, 17, 4, s. 208–210.
- [2] Garbacz T., *Właściwości oraz struktura fizyczna porowanych powłok cienkościennych z PVC*, Przetwórstwo Tworzyw 2011, 17, 3, s. 132–135.

- [3] Klimpel A., *Spawanie i zgrzewanie tworzyw termoplastycznych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
- [4] Dulebova L., Garbacz T., *Thermal analyses of polymer composites*, Transfer innovacji 2013, 26, s. 130–134.
- [5] Sikora R., *Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993.
- [6] Garbacz T., *Opakowania biodegradowalne z tworzyw polimerowych*, Przetwórstwo Tworzyw 2012, 18, s. 12–17.
- [7] Dulebová L., [et al.] *The impact of the amount of filler on the properties of polymer materials*, Kovárenství, 2012, 44, s. 33–36.
- [8] PN-EN ISO 527-1, 2, 2010, *Plastics, Determination of tensile properties, Tworzywa sztuczne, Oznaczenie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu*.
- [9] Web, www.logismarket.pl (dostęp, 11.06.2015).
- [10] Web, www.ekonkret.pl (dostęp, 11.06.2015).
- [11] Web, www.zenter.pl (dostęp, 20.05.2015).
- [12] Web, www.novumpack.pl (dostęp, 26.05.2015).
- [13] Web, www.enercon-industries.pl (dostęp, 20.05.2015).
- [14] Web, www.herz-polska.pl (dostęp, 05.06.2015).
- [15] Web, www.heisslufttechnik.pl (dostęp, 11.06.2015).

3.2. Aspekty rozdrabniania w przetwórstwie i recyklingu tworzyw polimerowych

Wstęp

Produkcja tworzyw polimerowych na świecie kształtuje się na poziomie 26 mln Mg rocznie, z tego ok. 60 mln Mg w Europie [12]. W strukturze asortymentowej materiałów polimerowych przeważają poliolefiny z ponad 60% udziałem i tendencją rosnącą w zakresie produkcji. W związku z rosnącą ilością wytwarzanych odpadów poużytkowych i poprodukcyjnych, podejmowane są różnorodne próby ich zagospodarowania [1, 2, 3, 8, 9]. Obecnie wskazuje się na bardziej uniwersalne procesy surowcowego i energetycznego wykorzystania odpadów, które – po ewentualnym sortowaniu – umożliwią dalsze przetwarzanie wszystkich rodzajów odpadów z tworzyw polimerowych. Procesy te będą stanowiły miernik poziomu korzyści ekologicznych i mają pod tym względem przewagę nad tradycyjnymi sposobami gospodarowania, tzn. wytwarzania produktów z surowców pierwotnych i składowania ich po zużyciu. Opracowano wiele metod zagospodarowania, spośród których na szczególną uwagę zasługują recykling materiałowy i energetyczny [2, 3]. W każdej z tych metod procesem o podstawowym znaczeniu jest rozdrabnianie [3, 5, 8, 9, 10].

Podatność materiałów polimerowych na rozdrabnianie

W przestrzeni roboczej rozdrabniacza zachodzą złożone procesy dezintegracji. Wpływ na przebieg procesu mają cechy geometryczne elementów roboczych, m.in. kształt, wymiary, porowatość elementów rozdrabnianych (związana z ich gęstością) oraz szereg parametrów eksploatacyjnych, które decydują o zachowaniu lub degradacji wiązań międzycząsteczkowych, zwłaszcza w wypadku materiałów polimerowych. Podatność na rozdrabnianie zależy od właściwości materiałów, takich jak: gęstość, wytrzymałość mechaniczna, trwałość, odporność na czynniki atmosferyczne i środowiska aktywne, termostabilność oraz właściwości elektryczne i cieplne.

Materiały polimerowe podlegają przemianom chemicznym i fizycznym, które zachodzą w ich strukturze podczas przetwórstwa, przechowywania oraz użytkowania, co zwykle prowadzi do pogorszenia ich właściwości przetwórczych i użytkowych [1, 8]. Uporządkowania czynników mających wpływ na właściwości tworzyw podczas ich przetwórstwa i użytkowania dokonano w wielu pracach [1, 4, 9, 10]. Spośród czynników zewnętrznych wskazuje się na:

- czynniki klimatyczne (np. tlen atmosferyczny, woda, temperatura powietrza,
- promieniowanie słoneczne, wiatr),
- czynniki środowiskowe (korozyjne, erozyjne, mechaniczne, biologiczne),

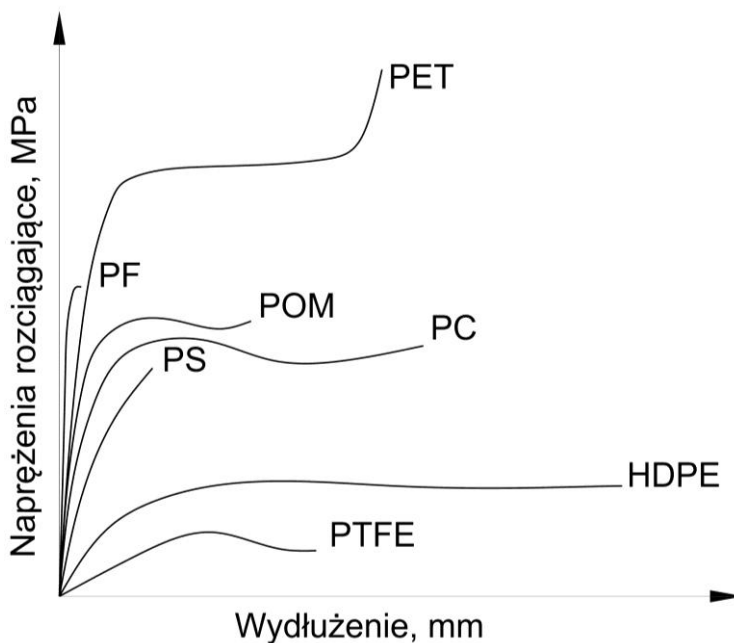
- czynniki techniczne: parametry procesu (temperatura, czas, ciśnienia), cechy konstrukcyjne (układów uplastyczniających, narzędzi oraz rozdrabniaczy), materiał (struktura, kształt, pochodzenie, zanieczyszczenia).

Jak już wspomniano, największy udział procentowy w produkcji tworzyw stanowią polimery termoplastyczne, które podczas podgrzewania przechodzą w stan plastyczny, a twardnieją po ochłodzeniu, zachowując jednocześnie zdolność do następnego uplastycznienia po ponownym ogrzaniu. Dzięki temu materiały te mogą być przetwarzane na gorąco i wielokrotnie kształtowane. Możliwe jest również przetwórstwo odpadów poużytkowych. W tabeli 1 zestawiono metody badań właściwości materiałów polimerowych. Różnią się one w szczególności od stosowanych do badania metali, zwłaszcza w odniesieniu do materiałów o dużej sprężystości, takich jak gumy [8, 11].

Tabela. 1. Metody badania właściwości materiałów polimerowych istotnych z punktu widzenia podatności na rozdrabnianie [1, 4, 8, 9]

Rodzaj właściwości	Nazwa właściwości/ Jednostka	Metoda badania
Ogólne	Gęstość, kg/m ³	PN-EN ISO 1183- 3: 2002U
	Lepkość (liczba lepkościowa), cm ³ /g	PN-EN ISO 307:1998
	Masowy wskaźnik płynięcia (MFI/MFR), g/10 min	PN-EN ISO 1133:2002U
	Objętościowy wskaźnik płynięcia, cm ³ /10 min	
Mechaniczne	Naprężenie na granicy plastyczności, MPa	PN-EN ISO 527-1:1998 PN-EN ISO 527-2:1998 PN-EN ISO 527-3:1998
	Wydłużenie względne przy granicy plastyczności, %	
	Wytrzymałość na rozciąganie	
	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	
	Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	PN-EN ISO 178:1998
	Wytrzymałość na zginanie	
	Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	PN-EN ISO 179-1:2002U PN-EN ISO 179-2:2001
	Udarność z karbem (metoda Charpy'ego), kJ/m ²	PN-EN ISO 180:2002U
	Udarność z karbem (metoda Izoda)	PN-EN ISO 2039-2:2002
	Twardość Rockwella (R)	PN-EN ISO 2039-1:2002U
Twardość metodą wciskania kulki, MPa		

Właściwości wytrzymałościowe materiałów polimerowych charakteryzowane są bardzo często wykresami graficznymi otrzymanymi podczas prób rozciągania przy stałej szybkości odkształcania w określonej temperaturze. Przykładowe krzywe dla kilku popularnych tworzyw w stanie sprężystym kruchym i w stanie sprężystym z wymuszoną elastycznością przedstawiono na rys. 1. Tworzywa polimerowe o cechach sprężysto kruchych nie absorbują energii, dlatego łatwo pękają. W grupie tej są m.in. fenoplasty, PS i PMMA. W kolejnej licznej grupie są termoplasty sprężyste z wymuszoną elastycznością, np. PC, PET, POM, PE-HD oraz PTFE [1, 4, 8, 9].



Rys. 1. Przebiegi naprężenia w funkcji wydłużenia dla przykładowych polimerów w stanie sprężystym kruchym (PF, PS) i sprężystym z wymuszoną elastycznością (POM, PC, PET, PTFE), (PE-HD) [1, 3, 4, 8]

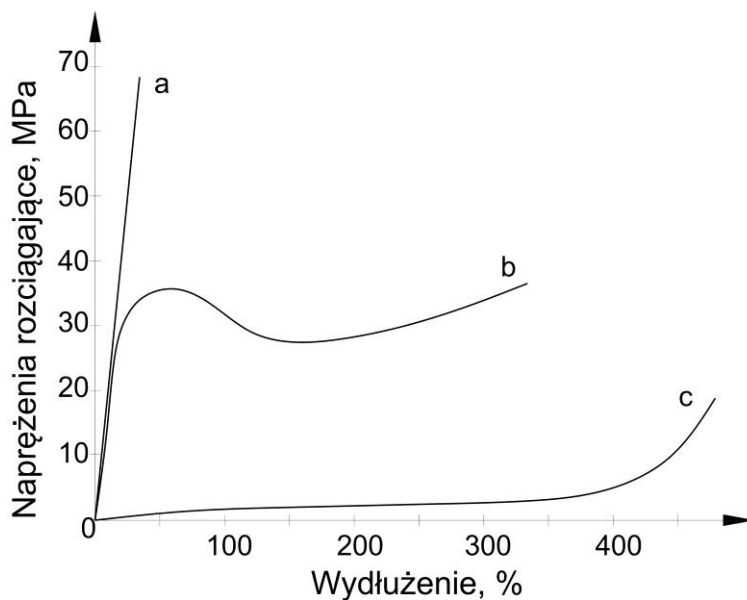
Do określenia podatności na rozdrabnianie istotna wydaje się znajomość takich właściwości mechanicznych, jak wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, wytrzymałość na zginanie i udarność. W tabeli 2 przedstawiono zakres wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu wybranych tworzyw termoplastycznych. W porównaniu z metalami, wytrzymałość na rozciąganie jest przynajmniej o rząd wielkości mniejsza (8÷100 MPa) [1, 3, 4, 8]

Tabela 2. Właściwości mechaniczne wybranych tworzyw polimerowych

Materiał polimerowy	Gęstość, kg/m ³	Właściwości mechaniczne	
		Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Wydłużenie przy zerwaniu, %
PE-LD	914÷928	8÷23	300÷10000
PE-HD	940÷960	18÷35	100÷1000
PP	900÷907	21÷37	20÷800
PB	905÷920	30÷38	250÷280
PS	1050	45÷65	3÷4
SAN	1080	75	5
ABS	1040÷1060	32÷45	15÷30
PVC-U	1380÷1550	50÷75	10÷50
PVC-P	1160÷1350	10÷25	170÷400
PTFE	2150÷2200	25÷36	350÷550
PMMA	1170÷1200	50÷77	2÷10
POM	1410÷1420	62÷70	25÷70
PA 6	1130	70÷85	200÷300
PUR	1050	70÷80	3÷6

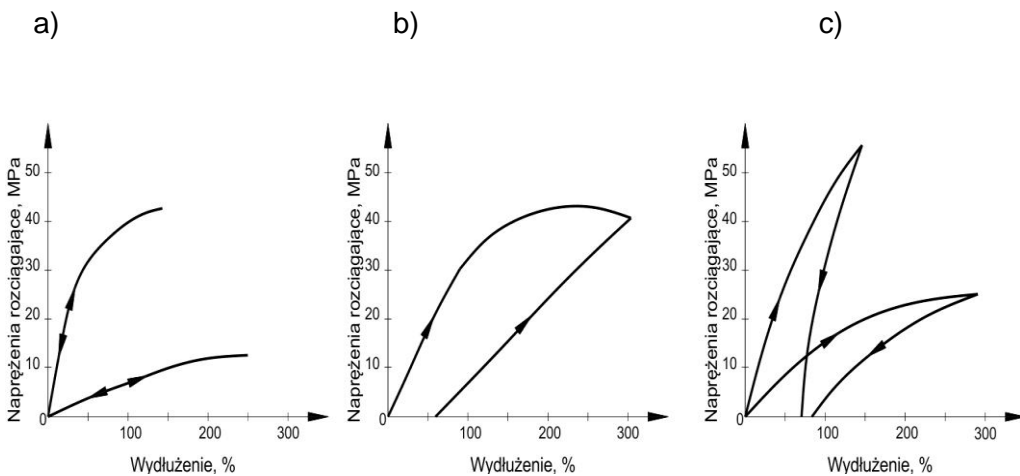
Odształcenia tworzyw polimerowych przebiegają według zróżnicowanego charakteru (rys. 2). Polimery kruche (krzywa *a*) ulegają zerwaniu przy niewielkim odkształceniu, wyłącznie sprężystym. Elastomery (krzywa *c*) ulegają bardzo dużemu odkształceniu sprężystemu. W przypadku materiałów termoplastycznych (krzywa *b*) początkowe odkształcenie sprężyste odpowiada występującemu w stopach metali i materiałach ceramicznych, co jest związane ze sprężystym odkształceniem wiązań metalicznych, jonowych i kowalencyjnych między atomami. Dodatkowo segmenty łańcuchów polimerowych mogą być zniekształcone.

Po usunięciu naprężenia, te segmenty łańcuchów powracają do swych początkowych położeń. Proces ten przebiega w czasie kilkunastu godzin, a nawet kilku miesięcy i zależy od lepkości sprężystości, decydującej o nieliniowym zakresie odkształcenia. Odształcenie plastyczne następuje po przekroczeniu granicy plastyczności, lecz nie jest związane z poślizgiem dyslokacji, jak w przypadku stopów metali, ale z rozciąganiem, skręcaniem, przemieszczaniem i wyprostowywaniem łańcuchów polimerowych pod wpływem przyłożonego obciążenia.



Rys. 2. Typowe przebiegi krzywych wydłużenia: a) materiałów polimerowych kruchych, b) termoplastycznych, c) elastomerów [1, 3, 4, 8]

Zróznicowany też może być przebieg odkształceń podczas prób nieniszczących dla różnych typów materiałów (rys. 3).



Rys. 3. Wzorcowe przebiegi odkształceń: a) dla materiałów sprężystych, b) sprężysto-plastycznych, c) plastycznych [1, 3, 4, 8]

Proces rozdrabniania rozpoczyna się od pojawienia się sprężystych odkształceń w strefie pęknięcia, których efektem jest przekroczenie sił spójności, a kończy się pękaniem ziaren i tworzeniem nowych powierzchni. W materiałach izotropowych naprężenia pęknięcia można wyznaczyć, znając siły wiązania lub graniczną jednostkową energię powierzchniową E_{gp} . W zakresie stosowania prawa Hooke'a teoretyczne niszczące naprężenia rozciągające opisane są równaniem [4, 5, 6, 7, 10]

$$\sigma_{te} = \sqrt{\frac{E \cdot E_{gp}}{d_{cz}}} \quad (1)$$

gdzie:

- σ_{te} – niszczące naprężenia rozciągające, MPa,
- E_{gp} – graniczna jednostkowa energia powierzchniowa, J/cm²,
(dla tworzyw polimerowych 10⁻³÷10⁻¹ J/cm²),
- E – moduł sprężystości liniowej (moduł Younga), MPa,
- d_{cz} – średnica ziarna, mm.

$$\frac{E}{15} < \sigma_{te} < \frac{E}{5} \quad (2)$$

Na podstawie elementarnych teorii procesów rozdrabniania wyznacza się niszczące naprężenia rozciągające [5]:

$$\sigma_{te} \approx \frac{E}{10} \quad (3)$$

oraz niszczące naprężenia tnące:

$$\tau_{te} \approx \frac{G}{10} \quad (4)$$

gdzie:

- τ_{te} – niszczące naprężenia tnące, MPa,
- G – moduł sprężystości postaciowej, GPa, (dla PE = 0,117 GPa).

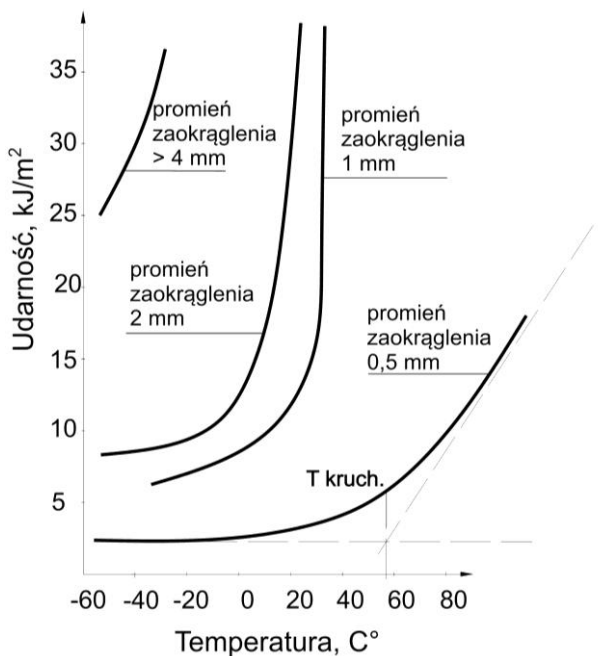
Moduł sprężystości postaciowej dla materiałów izotropowych zależy od modułu Younga i współczynnika Poissona [5]:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (5)$$

gdzie:

ν – współczynnik Poissona, bezwymiarowy.

Rzeczywiste naprężenia pęknięcia wynoszą $0,2 \div 0,3$ naprężeń teoretycznych, co jest spowodowane defektami sieci krystalicznej oraz defektami makroskopowymi budowy ziaren (rysy, szczeliny, pęknięcia, itp.). Właściwością, która wpływa na przebieg rozdrabniania, jest temperatura otoczenia. W niskiej temperaturze (szczególnie przy dużej szybkości obciążenia), materiały polimerowe termoplastyczne zachowują się jak inne ciała stałe (rys. 4), w tym metalowe i materiały ceramiczne [6, 7, 10].



Rys. 4. Wpływ temperatury na udarność przy różnych promieniach zaokrąglenia narzędzia – ostrza dla PVC.

W zakresie odkształceń sprężystych, między naprężeniem i odkształceniem występuje zależność liniowa. Natomiast w podwyższonej temperaturze oraz przy małej szybkości odkształcenia, materiały polimerowe termoplastyczne

zachowują się jak lepka ciecz. Przy obciążeniu udarowym czas jest niewystarczający do poślizgu łańcuchów polimerowych oraz do wywołania odkształcenia plastycznego. W tych warunkach termoplasty są kruche, a ich udarność jest mała. W niskiej temperaturze przy obciążeniu udarowym następuje kruche pękanie, podczas gdy w temperaturze wyższej od temperatury przejścia w stan kruchy przebieg pękania jest ciągliwy, co jest wynikiem wzajemnego poślizgu łańcuchów polimerowych względem siebie.

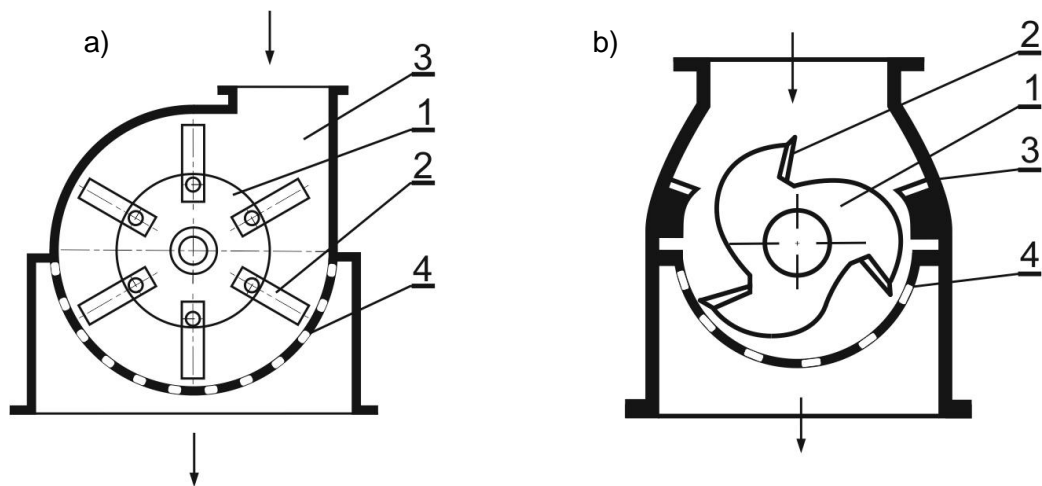
Analiza charakterystyk wskazuje, że występuje temperatura kruchości, przy której udarność dla narzędzia o promieniu zaokrąglenia ostrza 0,35 mm wynosi około 10 kJ/m².

Stan wiedzy z zakresu konstrukcji maszyn i urządzeń do rozdrabniania materiałów polimerowych

W zakresie konstrukcji rozdrabniaczy, bogato jest reprezentowany dorobek na temat młynów nożowych, wśród nich rozdrabniaczy hiperboloidalnych, opracowanych przez R. Konieczkę [9]. Wymagania dotyczące rozdrabniania tworzyw inspirowane do poszukiwań nowych – alternatywnych rozwiązań konstrukcyjnych. Znane są wartościowe prace Höffla [6] z zakresu konstrukcji specjalnych do materiałów polimerowych oraz rozdrabniacze o szerokim spektrum rozwiązań konstrukcyjnych i wydajności mierzonej w kg/godz. [2, 4, 5, 6, 7, 10, 11].

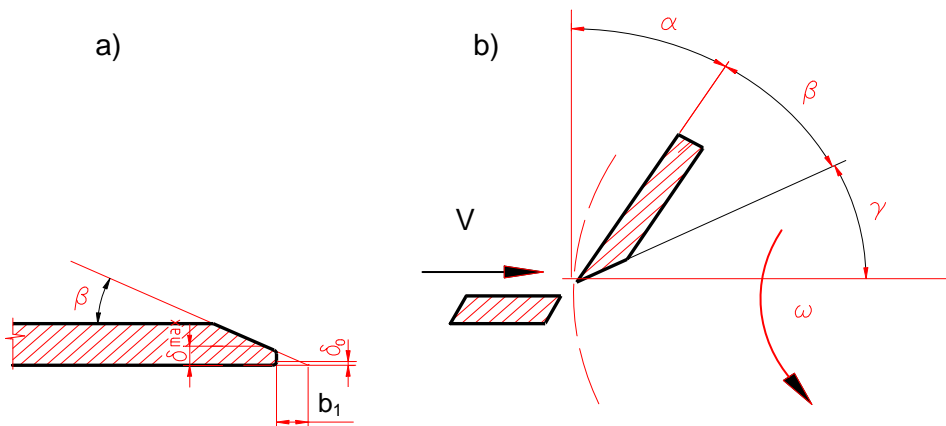
Wśród przemysłowych rozwiązań konstrukcyjnych znane są rozdrabniacze walcowe, łamacze, gniotowniki, młyny kulowe, wibracyjne, prętowe oraz rozdrabniacze nożowe o specyficznych cechach geometrycznych, wdrożone do produkcji (m.in. IMPB Toruń, Trymet Pilchowo, Instalwent Bydgoszcz, Heinrich Dreher GmbH & Co. KG, Hellweg Maschinenbau GmbH & Co. KG, Weima, Hosokawa Alpine i wiele innych).

W zakresie recyklingu materiałowego i energetycznego rozdrabnianie przedmiotów o stosunkowo znacznych wymiarach (np. skrzynek, beczek) przebiega dwustopniowo. Proces ten najpierw realizowany jest najczęściej w rozdrabniaczach walcowych i młotkowych, a następnie produkty poddawane są dalszemu rozdrabnianiu (zwanemu często regranulowaniem) w celu otrzymania tworzywa (regranulatu), którego postać umożliwi dalsze zastosowanie. W tym przypadku podstawową grupę maszyn stanowią granulatory – młyny nożowe [5].



Rys. 5. Przykładowe rozwiązania konstrukcyjne: a) rozdrabniacza bijakowego: 1 – wirnik, 2 – bijak, 3 – wsyp, 4 – sito, b) rozdrabniacza nożowego: 1 – wirnik, 2 – nóż, 3 – przeciwnóż, 4 – sito

Do rozdrabniania materiałów polimerowych stosowane są różnorodne rozwiązania konstrukcyjne. Zdaniem autora, najliczniejszą grupę stanowią tu rozdrabniacze bijakowe i nożowe o bardzo zróżnicowanym ukształtowaniu przestrzeni roboczej [5, 10]. W literaturze opisane są też zastosowania, do rozdrabniania tworzyw, różnych rodzajów rozdrabniaczy i młynów: bijakowe, nożowe, hiperboloidalne, rębakowe, quasi-ścinające, tarczowe, walcowe, specjalne (młyny kulowe, wibracyjne, obrotowo-wibracyjne, toczone) oraz inne rozwiązania jako modyfikacje wymienionych. W rozwiązaniach tych wyróżnić można podstawowe sposoby zadawania obciążeń (rozciąganie, skręcanie, zginanie, cięcie, zgniatanie, rozbijanie, rozcieranie), przy czym wszystkie wymienione procesy występują z reguły łącznie, z przewagą jednego z nich, w zależności od konstrukcji rozdrabniacza. Wprowadzenie zmian konstrukcyjnych w rozdrabniaczach wpływa na charakterystyki użytkowe procesu [5, 10]. Dużą przydatność do rozdrabniania tworzyw polimerowych wykazują rozdrabniacze nożowe, w których wpływ na przebieg cięcia ma makro- i mikrogeometria ostrza. Wiadomo z badań, że, np. przy cięciu folii PE-HD jednostkowe zapotrzebowanie energii początkowo zmniejsza się, osiągając swoje minimum dla kąta $\tau \approx 55^\circ$, a następnie bardzo szybko wzrasta [5].

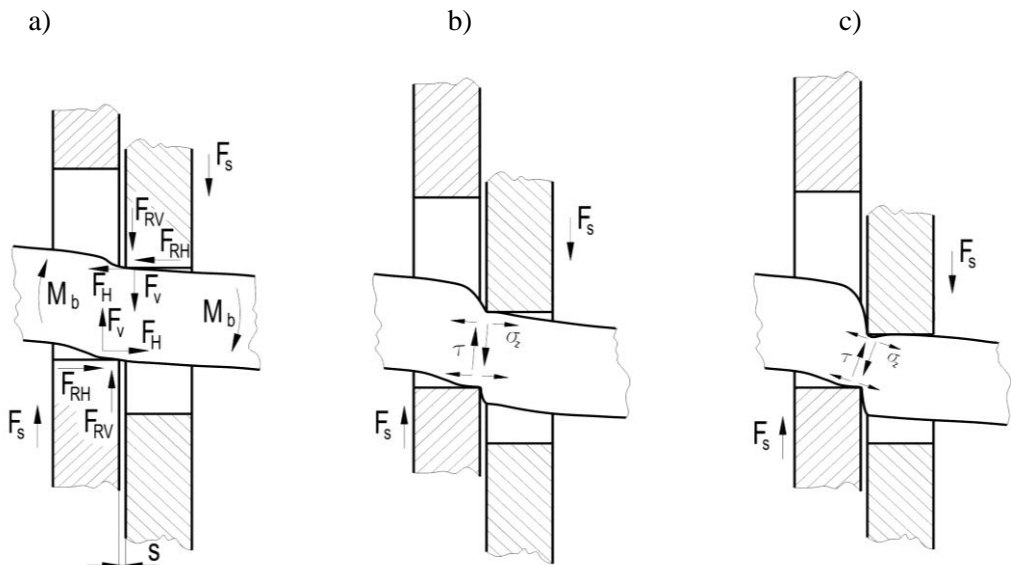


Rys. 6. Geometria noża rozdrabniacza: a) określenie stopnia stępienia $\delta \rightarrow \delta_{\max}$ w funkcji b_1 , b) cechy geometryczne przestrzeni cięcia; α – kąt przyłożenia, β – kąt ostrza, γ – kąt natarcia, ω – prędkość kątowna

Jednostkowy opór cięcia zależy od kąta ostrza β . Ustalenie kąta stanowi kompromis pomiędzy wymaganiem maksymalnej wytrzymałości i minimalnego jednostkowego oporu cięcia. Im ten kąt jest mniejszy, tym mniejsza jest trwałość ostrza. Ze względów wytrzymałościowych, minimalny kąt zaostrenia β_{\min} wynosi 12° , natomiast optymalny kąt zaostrenia β_{opt} powinien mieć wartość wynoszącą 24° .

Stan początkowy teorii konstrukcji rozdrabniaczy wielokrawędziowych

Rozdrabniacze wielokrawędziowe charakteryzują się tym, że dzięki odpowiedniemu ukształtowaniu geometrycznemu otworów w tarczach, bębnach lub listwach możliwe jest, poprzez nadanie relacji wzajemnego ruchu między nimi, rozdrabnianie między sąsiednimi krawędziami (rys.7).



Rys. 7. Wzajemne relacje geometryczne płaskowników z otworami rozdrabniacza wielokrawędziowego i nadawy (dla kąta ostrza 90°): a) oznaczenie momentów i bciążeń; F_s –siła ścinania, M_b –moment zastępczy, F_H –siła prostopadła do kierunku przemieszczenia płaskowników, F_V – siła styczna, F_{RH} , F_{RV} – siły reakcji na krawędziach listwy, s –szczelina, b) naprężenia występujące w próbce dla przemieszczenia płaskowników na odległość 75% grubości próbki; τ –naprężenia styczne, σ_z –naprężenia normalne, c) naprężenia występujące w próbce w przypadku przemieszczenia płaskowników na odległość 50% grubości próbki

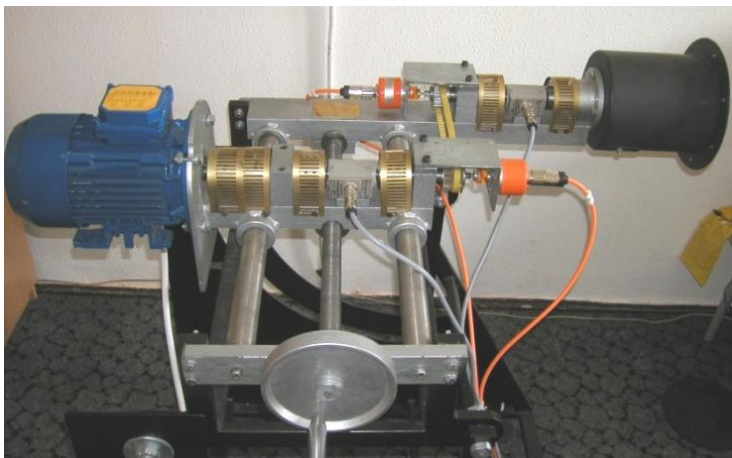
Dobór innowacyjnej konstrukcji rozdrabniaczy wielokrawędziowych według własnej metody jest oparty na geometrycznych relacjach opatentowanego w 1989 roku rozdrabniacza wielotarczowego do materiałów ziarnistych i kawałkowych [5] oraz w 2012 roku rozdrabniacza stożkowego [10]. Zespół wielokrawędziowy stanowi zespół tarcz lub bębnow z otworami wykonanymi na współcentrycznych obwodach, które są wprowadzane w ruch obrotowy przez silnik, przekładnię i układ tulei – sprzęgieł z nimi nierozłącznych. Otwory na obwodzie i promieniowo są rozmieszczone równomiernie według stałej podziałki. Możliwości w zakresie geometrycznych modyfikacji tarcz i bębnow prowadzą do dostosowania warunków rozdrabniania do oczekiwań dotyczących właściwości nadawy i jakości produktu rozdrabniania. W zakresie weryfikacji konstrukcyjnej dokonano szeregu badań laboratoryjnych i wdrożeniowych.

Badania laboratoryjne

Zweryfikowano podstawowe charakterystyki wybranego rozdrabniania wielokrawędziowego w warunkach laboratoryjnych; stany postulowane–zapotrzebowanie energii na rozdrabnianie, momenty obrotowe i wydajność. Z punktu widzenia energetyczno-środowiskowego dla wybranego rozwiązania ważne są aspekty zapotrzebowania energetycznego na rozdrabnianie.

Opis stanowiska laboratoryjnego

Stanowisko laboratoryjne zbudowano według własnej koncepcji w ramach projektu badawczego Komitetu Badań Naukowych w latach 2003–2005, a następnie zmodyfikowano do potrzeb badań efektywności energetycznej rozdrabniania w ramach projektu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego [10]. Ramę i układ napędowy wykonano w taki sposób, aby możliwy był pomiar momentów obrotowych i prędkości kątowych w dowolnym ustawieniu wałka napędowego (od pionowego do poziomego). Zaproponowano taką budowę stanowiska, w którym układ napędowy wraz z czujnikami pomiarowymi stanowi zintegrowaną bazę do prowadzenia badań z zastosowaniem różnych typów układów dezintegrujących. Wykorzystuje się wówczas końcówkę wału maszynowego, na którym osadzone są układy robocze rozdrabniacza (rys. 8).



Rys. 8. Stanowisko uniwersalnego rozdrabniacza laboratoryjnego ULR–2,0/2004 z poziomym ustawieniem wałka napędowego

Taki sposób zapewnia zachowanie niezmiennych parametrów pomiarowych i gwarantuje możliwość oszacowania zapotrzebowania energii na rozdrobnienie jednostkowej masy (objętości) tworzywa, przy różnych konfiguracjach oraz sposobu dezintegracji. Badania mogą być prowadzone w warunkach płynnie regulowanej prędkości obrotowej silnika w zakresie 0÷2900 obr/min.

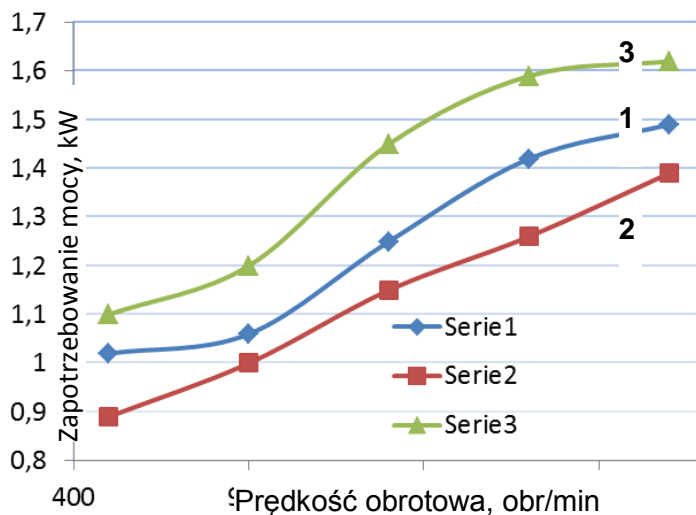
Metoda badań

Badania weryfikujące dobór konstrukcji rozdrabniacza obejmowały wyznaczenie parametrów rozdrabniania wielokrawędziowego, takich jak momenty obrotowe, wydajność i zapotrzebowanie mocy elektrycznej dla kilku wybranych koncepcji narzędzia – wariantów konstrukcyjnych rozdrabniacza wielokrawędziowego.

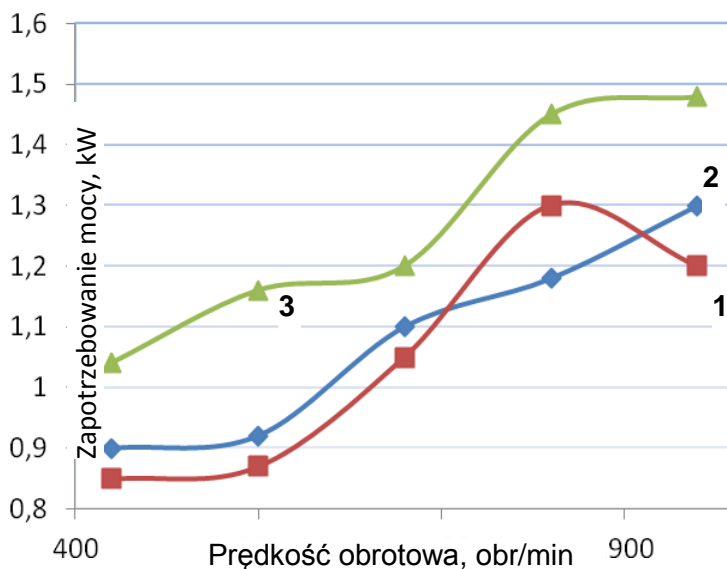
Podstawowe parametry i możliwości badawcze stanowiska:

- prędkość obrotowa wałka napędowego: $n = 0 \div 2600$ obr/min ($9 \div 15$ m/s),
- moc napędu rozdrabniacza: 1,4/2,0 kW,
- układ elektryczny zasilania i sterowania od rozdrabniacza laboratoryjnego: falownik pDrive CX compact/3kW
- możliwość ciągłego pomiaru prędkości obrotowej, momentów obrotowych i poboru mocy elektrycznej,
- możliwość obserwacji, rejestracji fotograficznej lub kamerą CCD komory rozdrabniacza podczas rozdrabniania.

Badania weryfikujące zrealizowano według planu dla pozostałych dwóch próbek przy prędkościach 500, 900, 1700 i 2100 obr/min. Na podstawie wyników (wartości średnich) sporządzono wykresy zapotrzebowania mocy i momentu obrotowego w zależności od prędkości obrotowej i siły docisku dla trzech rodzajów próbek. Poniżej przedstawiono wybrane wyniki (rys. 9, rys.10).



Rys. 9. Wpływ prędkości obrotowej na zapotrzebowanie mocy podczas rozdrabniania próbek PP, 1 – rozdrabniacz tarczowy z otworami walcowymi, 2 – rozdrabniacz tarczowy z otworami wielokątnymi, 3 – rozdrabniacz bębnowy



Rys. 10. Wpływ prędkości obrotowej na zapotrzebowanie mocy podczas rozdrabniania próbek PVC, 1– rozdrabniacz tarczowy z otworami walcowymi, 2– rozdrabniacz tarczowy z otworami wielokątnymi 3– rozdrabniacz bębnowy

Ocena produktu rozdrabniania

Krzywa uziarnienia produktu rozdrabniania obejmowała zakres wymiarów od 2 do 6 mm. Jest to zakres, w którym produkt zostaje zaklasyfikowany jako przydatny do dalszego przetwórstwa. Dodatkowo kształt ziaren winien być zbliżony do sześciangu lub walca. Do celów energetycznych dopuszcza się postać tworzywa o kształcie wydłużonych prostopadłościanów i nitek. Ocenę produktu wybranej idei, konstrukcji i stanów postulowanych rozdrabniania wykonano na podstawie wyników analizy sitowej, przeprowadzonej na przesiewaczu wibracyjnym AS 200 basic firmy Retsch.

Podsumowanie

Zagadnienia dotyczące procesu rozdrabniania w przetwórstwie i recyklingu tworzyw polimerowych uwzględniają aspekty efektywności i są oparte na innowacyjnym modelu holistycznym, umożliwiającym symulację całego obiegu technologicznego, obiektu środowiskowego od założeń konstrukcyjnych, poprzez prognozowanie uszkodzeń, do odnowy potencjału energiomaterialnego. Dzięki zrealizowanym badaniom eksperymentalnym i analizom osiągnięto cel badawczy pracy, polegający na doborze i weryfikacji idei rozdrabniacza, konstrukcji zespołów i stanów postulowanych rozdrabniaczy wielokrawędziowych materiałów polimerowych. Zostały opracowane i udoskonalone naukowe i praktyczne podstawy metodyki doboru rozdrabniaczy

wielokrawędziowych w przetwórstwie materiałów polimerowych. Zostały one zweryfikowane i wdrożone pozytywnie w badaniach warunków i stanów postulowanych rozdrabniaczy recyklatów PE, PP i PVC. Metoda ta, rozbudowana o współczesne narzędzia informatyczne, służy do tworzenia i rozbudowy uniwersalnej bazy o rozdrabnianiu. Uzasadnieniem dla takiego wyboru jest fakt, że poszukiwane rozwiązanie problemu jest dobrze rozpoznane, znane są zadowalające rozwiązania konstrukcyjne, jednak nie istnieje model, który umożliwiłby otrzymanie szczegółowych analiz na drodze implementacji modeli numerycznych.

Literatura

- [1] Bieliński M., *Techniki porowania tworzyw termoplastycznych*, WUATR, Bydgoszcz 2004.
- [2] Błędzki A., K. (redakcja), *Recykling materiałów polimerowych*, WNT, Warszawa 1997.
- [3] Brandrup J., *Gospodarcze i ekologiczne aspekty przerobu odpadów z tworzyw sztucznych*, Polimery 1997, 42, 11–12, s. 645–732.
- [4] Ciesielska D., *Ocena wpływu techniki rozdrabniania odpadów z tworzyw termoplastycznych na strukturę i właściwości otrzymywanych recyklatów*, Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji, 2005, vol. 25, nr 1, s. 169–178.
- [5] Flizikowski J., *Rozdrabnianie tworzyw sztucznych*, WMN–ATR Bydgoszcz, 1998.
- [6] Höffl K., *Zerkleinerungs und Klassiermaschinen*, Springer-Verlag, Berlin 1986.
- [7] Jekiel J., L., Tam E., K., *Plastics Waste Processing, Comminution Size Distribution and Prediction*, J., Envir. Engrg 2007, vol. 133, 2 s. 245–254.
- [8] Klepka T., *Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo. Cz. 1*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2014, 193 s.
- [9] Konieczka R., *Podstawy mechanicznych procesów recyrkulacji folii z polietylenu małej gęstości*, Rozprawy ATR nr 74, Bydgoszcz 1996.
- [10] Macko M., *Metoda doboru rozdrabniaczy wielokrawędziowych do przeróbki materiałów polimerowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz 2011.
- [11] Nawrocki J., Ryncarz A., Węglarczyk J., *Teoria i praktyka rozdrabniania*, Wyd. Gliwice, Dział Wydawnictw PŚ, 1989.
- [12] Web, <http://www.plasticseurope.org> (dostęp 10.12.2010).

3.3. Badania reologiczne polimerów termoplastycznych – charakterystyka pomiarów

Wstęp

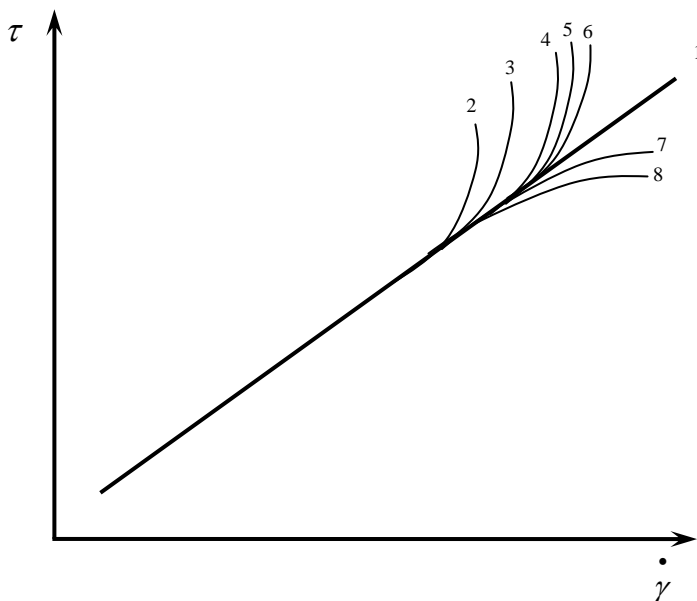
Odpowiednie prowadzenie technologicznych procesów przetwórstwa tworzyw polimerowych, między innymi wytłaczania, wtryskiwania, prasowania, termoformowania, wymaga poznania właściwości reologicznych materiału polimerowego poddanego przetwórstwu.

Ze względu na występowanie bezpośrednich zależności pomiędzy właściwościami materiału polimerowego, końcowego produktu a parametrami technologicznymi, dla potrzeb przetwórstwa tworzyw polimerowych wprowadza się pojęcie przetwarzalności i wskaźników przetwarzalności [1, 2]. Do wskaźników przetwarzalności zaliczamy m.in: lepkość, wykładnik płynięcia, zjawisko rozszerzenia strugi (efekt Barusa), wskaźnik szybkości płynięcia (MFR, MVR), masowe lub objętościowe natężenie przepływu oraz skurcz przetwórczy [1]. Wskaźniki te, poza skurczem przetwórczym, w większości stanowią wielkości reologiczne charakteryzujące materiał polimerowy w warunkach przepływu.

Urządzenia do pomiarów reologicznych

Wskaźniki szybkości płynięcia wyznaczyć można za pomocą plastometru obciążnikowego, natomiast pozostałe wielkości reologiczne można określić na drodze pomiarów prowadzonych przy użyciu urządzeń zwanych reometrami [1–7]. W zależności od rodzaju przepływu występującego w urządzeniu, reometry dzielimy na: rotacyjne, kapilarne i rozciągające [6].

Największe znaczenie, ze względu na duże podobieństwo analizowanych przepływów do warunków panujących w kanałach narzędzi przetwórczych (formy wtryskowe, głowice wytłaczarskie), mają pomiary reologiczne prowadzone przy użyciu reometrów kapilarnych [8–11]. Analiza przepływu polimeru w kanale pomiarowym reometru o osi prostej i przekroju okrągłym, opiera się o modelowy przepływ Poiseuille’a. Przepływ ten, jak każdy układ modelowy posiada pewne założenia, tzn.: przyjmuje się, że jest ustalony, laminarny, izotermiczny i rozwinięty, pozbawiony poślizgu przy ścianie, nie uwzględnia sił grawitacji oraz bezwładności, nie uwzględnia ściśliwości płynu oraz jego zmian zachodzących w trakcie przepływu, np. w wyniku reakcji chemicznych [5, 10, 12, 13]. Rzeczywiste przepływy materiałów polimerowych w kanałach urządzeń pomiarowych oraz narzędzi przetwórczych odbiegają od przyjętych założeń modelowych, a odstępstwa te korygowane są za pomocą odpowiednich poprawek. Korekta efektów ubocznych jest niezbędna, w celu wyznaczenia rzeczywistych przebiegów krzywych płynięcia i lepkości, a nieuwzględnienie poprawek prowadzi do różnorodnych ich odchyleń (rys.1).



Rys. 1. Krzywe płynięcia w zależności od efektów ubocznych: 1–brak efektów ubocznych, 2–efekt związany z energią kinetyczną tworzywa przepływającego, 3–efekty końcowe (wlotowe i wylotowe), 4–efekt sprężysty, 5– efekt burzliwości, 6–efekt spadku ciśnienia przed wlotem do kapilary, 7–efekt cieplny, 8–efekt poślizgu przy ścianie kapilary [3, 5, 11, 13, 14]

Poprawka Rabinowitscha

Przedstawione na rysunku 1 odchylenia stanowią następstwo efektów ubocznych towarzyszących przepływowi polimerów. Analizę oceny właściwości reologicznych materiałów polimerowych należy rozpocząć od uwzględnienia nieniutonowskiego charakteru uplastycznionych i stopionych polimerów. Wyznaczenie przebiegów krzywych lepkości, wymaga oceny wartości naprężenia stycznego (τ_w), w określonym (przyjętym) zakresie szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$). Naprężenie styczne przy ścianie kanału pomiarowego jest niezależne od równania konstruktywnego i dla kanału o przekroju kołowym oblicza się je ze wzoru:

$$\tau_w = \frac{\Delta p R}{2L} \quad (1)$$

gdzie: Δp – spadek ciśnienia na długości kanału, R – promień kanału, L – długość kanału.

Dla kanału płaskiego równanie (1) przyjmuje postać:

$$\tau_w = \frac{\Delta p H}{2L} \quad (2)$$

gdzie: H – wysokość kanału.

Natomiast szybkość ścinania przy ścianie kanału, podczas przepływu uplastycznionych polimerów, czyli płynów nieniutonowskich, nie jest równa szybkości ścinania dla płynu niutonowskiego [3, 11, 13, 15]. Doświadczalne wyznaczenie wartości skorygowanej szybkości ścinania płynu nieniutonowskiego, jest możliwe dzięki zastosowaniu poprawki Rabinowitscha (Ra) [16, 17]. Po uwzględnieniu poprawki Ra równanie określające nieskorygowaną (pozorną) szybkość ścinania dla kanału o przekroju kołowym:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4\dot{Q}}{\pi R^3} \quad (3)$$

przyjmuje postać:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4\dot{Q}}{\pi R^3} \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad (4)$$

a dla przepływu w kanale płaskim:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{6\dot{Q}}{WH^2} \left(\frac{2n+1}{3n} \right) \quad (5)$$

gdzie: $\dot{\gamma}_a$ – szybkość ścinania płynu niutonowskiego (zwana nieskorygowaną szybkością ścinania lub pozorną), \dot{Q} – objętościowe natężenie przepływu, $\dot{\gamma}_w$ – szybkość ścinania płynu nieniutonowskiego, zwana szybkością skorygowaną, W – szerokość kanału płaskiego; $\left(\frac{3n+1}{4n} \right)$ – poprawka Rabinowitscha dla kanału o przekroju kołowym; $\left(\frac{2n+1}{3n} \right)$ – poprawka Rabinowitscha dla kanału płaskiego, n – wykładnik płynięcia.

Wykładnik płynięcia wyznacza się poprzez wykreślenie zależności naprężenia stycznego w funkcji nieskorygowanej szybkości ścinania, w podwójnie logarytmicznym układzie współrzędnych ($\ln \tau = f(\ln \dot{\gamma}_a)$). Wykładnik płynięcia jest współczynnikiem kierunkowym funkcji ($tg \alpha = n$), natomiast punkt przecięcia prostej z osią rzędnych wyznacza współczynnik konsystencji (k) stanowiący miarę lepkości analizowanego materiału [11, 12].

W praktyce uwzględnienie poprawki Ra powoduje obniżenie wartości skorygowanej szybkości ścinania i skorygowanej lepkości, w stosunku do ich wartości nieskorygowanych. Tym samym skorygowana krzywa lepkości jest

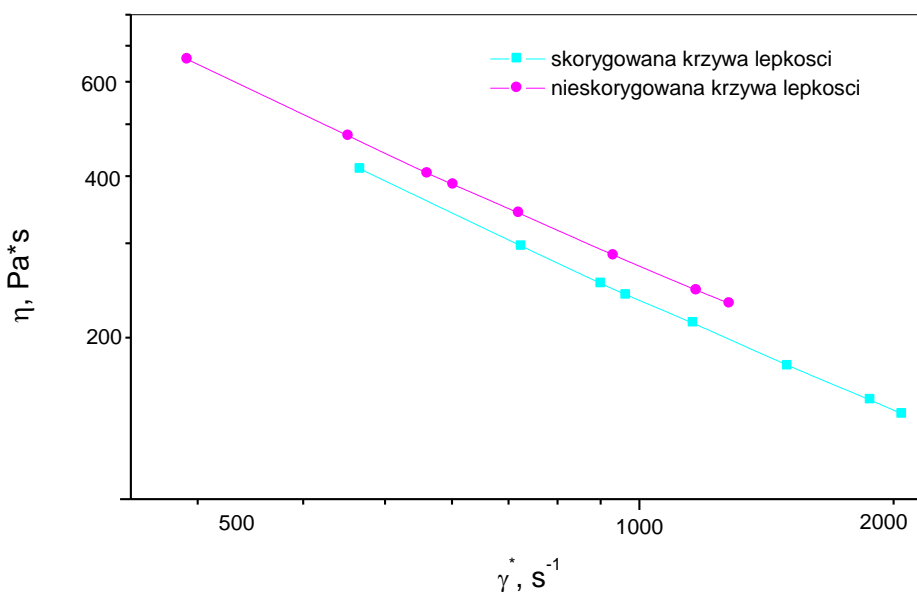
przesunięta względem krzywej lepkości pozornej w kierunku mniejszych wartości lepkości oraz w kierunku większego zakresu szybkości ścinania [12].

Wartość lepkości polimeru, w warunkach przepływu wyznaczyć można ze stosunku zależności naprężenia stycznego do skorygowanej szybkości ścinania:

$$\eta_w = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (6)$$

Uwzględnienie poprawki Rabinowitscha podczas pomiarów reologicznych prowadzonych w szerokim zakresie szybkości ścinania, umożliwia wyznaczenie rzeczywistego przebiegu krzywych płynięcia i krzywych lepkości, stanowiących podstawę charakterystyki przetwórczej tworzyw polimerowych [11].

Na rysunku 2 przedstawiono różnicę w przebiegu krzywej lepkości pozornej $\eta_a = f(\dot{\gamma}_a)$ i skorygowanej $\eta_w = f(\dot{\gamma}_w)$ wyznaczonych podczas przepływu polietylenu małej gęstości, napełnionego 28% wag. węglanu wapnia, przez dyszę cylindryczną o przekroju kołowym (średnica $D=2\text{mm}$, długość $L=30\text{mm}$) [18].



Rys. 2. Krzywe lepkości pozornej $\eta_a = f(\dot{\gamma}_a)$ oraz lepkości skorygowanej $\eta_w = f(\dot{\gamma}_w)$ w odniesieniu do kompozytu PE-LD/28% CaCO_3 , podczas przepływu przez dyszę o długości $L = 20\text{mm}$ i średnicy $D = 2\text{mm}$ [18]

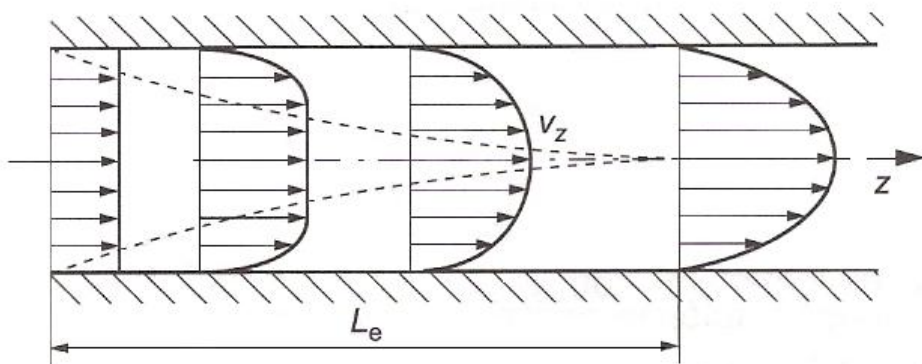
Krzywe lepkości wyznaczono podczas pomiarów prowadzonych przy użyciu reometru wytłaczarkowego z reologiczną głowicą z wymiennymi dyszami – opis stanowiska badawczego został przedstawiony we wcześniejszych publikacjach [8–11]. Przebieg krzywych świadczy o konieczności uwzględnienia poprawki Rabinowitscha, która powoduje znaczne zmiany w wartości szybkości ścinania

i lepkości. Pominięcie jej zawyża wartość wyznaczonej lepkości. Z porównania lepkości pozornych i skorygowanych, wynika, że uwzględnienie wykładnika płynięcia $n=0,275$ i odpowiadającej mu wartości poprawki $Ra=1,659$ w odniesieniu do kompozytu PE-LD/28%CaCO₃, podczas przepływu przez dyszę o średnicy $D=2\text{mm}$ i długości $L=20\text{mm}$, powoduje korektę lepkości sięgającą 38%.

Poprawka Bagleya

Przyjęte założenia, że przepływ w kapilarze jest w pełni rozwinięty na całej jej długości, a spadek ciśnienia jest spowodowany jedynie tarciem wewnętrznym nie uwzględniają istnienia efektów końcowych przepływu u wlotu i wylotu z kapilary. Efekty te prowadzą do dodatkowego spadku ciśnienia w kapilarze, a szczególnie istotne są efekty wlotowe. Pominięcie tego spadku prowadzi do błędnej oceny wartości naprężenia stycznego, dostarczając większych wartości w stosunku do rzeczywistych [9, 12]. Znaczenie efektów końcowych jest tym większe, im większe jest natężenie przepływu i mniejsza wartość stosunku długości do średnicy kanału. Wśród efektów wylotowych najważniejszym jest efekt Barusa, który został szeroko opisany w literaturze [1, 3, 4, 13, 19].

Efekt wlotowy jest związany z formowaniem profilu prędkości w początkowej części kapilary, w tzw. odcinku wlotowym L_e (rys. 3).



Rys. 3. Formowanie się profilu prędkości v_z w odcinku wlotowym L_e kanału cylindrycznego [1, 3, 4, 12]

Do tego formowania jest potrzebna dodatkowa energia, co powoduje wyższy gradient ciśnienia w tym obszarze, niż w obszarze przepływu w pełni uformowanego. Zatem pojawia się problem określenia na podstawie danych doświadczalnych wartości spadku ciśnienia wywołanego tarciem wewnętrznym w warunkach w pełni uformowanego profilu prędkości. Gdyż w wyniku pomiarów otrzymuje się sumaryczny spadek ciśnienia, który wynika z efektu wlotowego i przepływu uformowanego [9, 12].

Wyznaczany podczas pomiarów reometrycznych przepływu tworzywa polimerowego przez dyszę o długości L , spadek ciśnienia Δp_c jest sumą spadku ciśnienia podczas przepływu ustalonego Δp i spadku ciśnienia Δp_{wl} w odcinku wlotowym L_{wl} :

$$\Delta p_c = \Delta p + \Delta p_{wl} \quad (7)$$

Liczbę wskazującą o ile należy zwiększyć fikcyjnie stosunek L/D dyszy, aby spadek ciśnienia płynu polimerowego spowodowany zjawiskiem wlotowym zrównoważyć spadkiem ciśnienia w czasie przepływu ustalonego, nazywa się poprawką Bagleya. Określa się ją wzorem:

$$e_B = \frac{\Delta L}{D} \quad (8)$$

w którym D jest średnicą kanału.

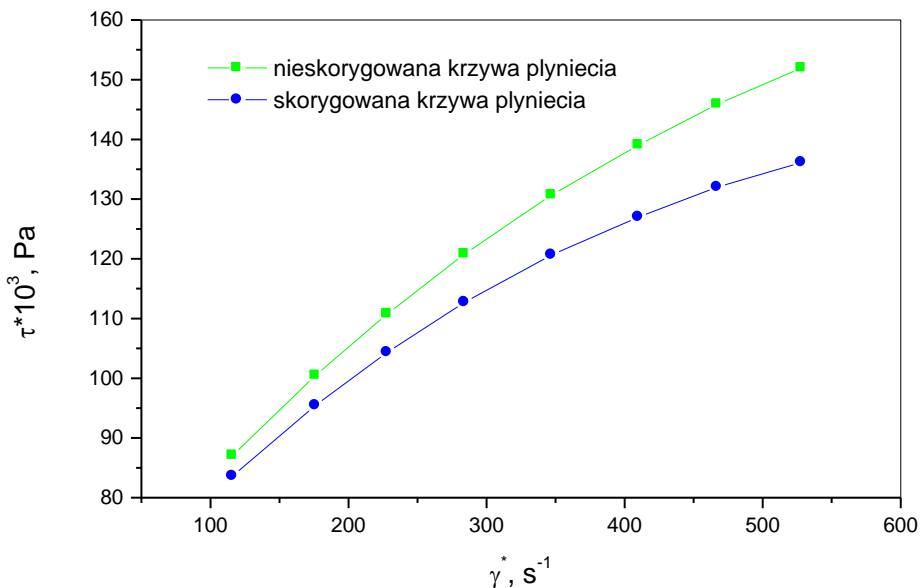
Poprawkę Bagleya wyraża się bezwymiarowym stosunkiem L/D lub bezwymiarowym stosunkiem L/R , gdzie $R=D/2$.

Wartość poprawki Bagleya można wyznaczyć doświadczalnie, na podstawie pomiarów wykonanych przy użyciu dysz o różnym stosunku L/D . Dla każdej dyszy należy określić spadek ciśnienia Δp_c , dający pewną stałą wartość nieskorygowanej szybkości ścinania. Wykres $\Delta p_c = f\left(\frac{L}{R}\right)$ powinien być linią prostą, odcinającą na osi odciętych (L/R) wartość $-e_B$ dla $\Delta p_c = 0$ [5, 9, 12, 20].

W publikacji [9] przedstawiono metodę badawczą określania wartości poprawki Bagleya na podstawie pomiarów przeprowadzonych w linii wytaczarskiej, tzn. w trakcie trwania procesu przetwórstwa. Badania wykazały, że wraz ze zwiększeniem nieskorygowanej szybkości ścinania (a zatem i objętościowego natężenia przepływu) rośnie wartość poprawki Bagleya (e_B). Znacznie większe jej wartości przy takiej samej wartości objętościowego natężenia przepływu występują w przypadku przepływu przez dyszę o średnicy 3mm, niż przez dyszę o $D = 5$ mm. W procesie wytłaczania PE-LD o mniejszej gęstości i większej wartości MFR wartości e_B są większe [9]. Badania nad spadkiem ciśnienia spowodowanym zjawiskiem wlotowym w kapilarze liniowego polietylenu o małej gęstości były również przedmiotem publikacji. Zwrócono w nich uwagę na obliczenie ciśnienia wejściowego i wyjściowego oraz ustalenie spadku ciśnienia na długości kanału dyszy [21].

Na rys. 4 przedstawiono przykładowy wykres ukazujący wzajemne położenie nieskorygowanej (bez uwzględnienia poprawki Bagleya) oraz skorygowanej krzywej płynięcia (po uwzględnieniu poprawki Bagleya) kompozytu polietylenu małej gęstości zawierającego 14% wag. węgla wapnia (PE-LD/14% CaCO_3), podczas przepływu przez dyszę o długości $L=30$ mm i średnicy $D=5$ mm. Przebieg uzyskanych krzywych, stopień ich wzajemnego przesunięcia, świadczy

o konieczności uwzględnienia poprawki Bagleya, która powoduje znaczne zmiany w wartości naprężenia stycznego. Pominięcie jej powoduje zawyżenie wyznaczonych naprężeń stycznych, a tym samym zawyżenie wartości lepkości polimeru.



Rys. 4. Nieskorygowana oraz skorygowana krzywa płynięcia w odniesieniu do kompozytu PE-LD/14% CaCO₃, podczas przepływu przez dyszę o długości L= 30mm i średnicy D=5mm

Poślizg przy ścianie kanału

Modelowy przepływ Poiseuille'a zakłada, jak już wcześniej wspomniano, że przy ścianie kanału nie występuje poślizg, tzn. przyjmuje się, że prędkość cieczy przy ścianie jest równa prędkości ścianki, czyli zero. Jednak w rzeczywistości, w przypadku przepływu uplastycznionych polimerów występuje często taki poślizg i zachodzi on po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości naprężenia stycznego na ścianie kapilary (np. dla polietylenu równego ok. 0,1MPa). Poślizg polimeru występuje przy dużych szybkościach ścinania, szczególnie podczas przepływu przez kanały o małej średnicy i w przypadku przepływu napełnionych polimerów [10,12,22-26]. Nie ma zgodności co do interpretacji obserwowanego profilu prędkości badanych cieczy. Jedną z teorii zakłada, że poślizg jest efektem cienkiej warstwy przyściennej (o grubości ϵ) o mniejszej lepkości i w tej warstwie dochodzi do bardzo dużych gradientów prędkości, dając efekt podobny do rzeczywistego poślizgu. Efekt ten jest tym bardziej istotny, im mniejsza jest średnica kapilary. Istnieje także

prawdopodobieństwo, że poślizg jest wynikiem niedostatecznej adhezji przepływającego tworzywa do ścianki kanału [3, 7, 10, 15, 22, 27].

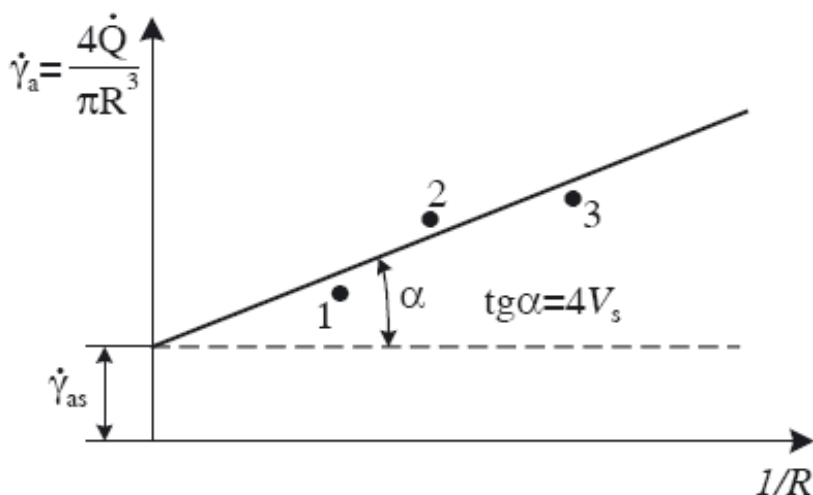
Poślizg można wyeliminować poprzez zmianę charakteru ścianki, co fizycznie odbywa się zazwyczaj poprzez zwiększenie chropowatości powierzchni. W tym celu wykonuje się piaskowanie lub przyklejenie do powierzchni ścianki szorstkich materiałów jak np. papier ścierny. W niektórych przypadkach można zmienić fizykochemiczny charakter ścianki przez absorpcję pewnych chemicznych substancji w celu np. zmiany charakteru ładunków elektrostatycznych na ścianie [25].

Konsekwencją występowania poślizgu przy ścinie jest wzrost objętościowego natężenia przepływu płynu, który powoduje zawyżenie obliczonej pozornej szybkości ścinania przy ścinie. Dlatego pozorna krzywa płynięcia znajduje się poniżej tej, która byłaby otrzymana, gdyby poślizg nie występował. Wpływ poślizgu przy ścinie na objętościowe natężenie przepływu jest tym większy im mniejsza jest średnica kapilary. Dlatego krzywa płynięcia wyznaczona za pomocą kapilary o mniejszej średnicy dla płynu, który wykazuje poślizg przy ścinie leży poniżej krzywej płynięcia wyznaczonej za pomocą kapilary o większej średnicy. Stąd, aby określić, czy w danym przypadku występuje poślizg, należy wykonać pomiary za pomocą dwóch kapilar o znacznie różniących się średnicach. Otrzymanie jednej krzywej płynięcia oznacza, że efekty przyścienne można zaniedbać. Jednak uzyskanie dwóch odrębnych krzywych płynięcia, po wprowadzeniu poprawek na spadek ciśnienia w obszarze wlotowym, może świadczyć o występowaniu poślizgu przy ścinie. Inną możliwością może być występowanie efektów wynikających z tiksotropii, co musi zostać sprawdzone za pomocą reometru rotacyjnego [7, 19].

Stosunkowo prostą i powszechnie stosowaną metodą korygowania zjawisk przyścienne jest metoda Mooneya. Została ona szczegółowo opisana w [10, 12, 26]. W praktyce metoda Mooneya polega na wykonaniu serii pomiarów nieskorygowanej szybkości ścinania $\dot{\gamma}_a$ dla kapilar o różnym promieniu, ale tym samym stosunku długości dyszy do jej promienia (L/R). Prowadzi się to przy zachowaniu stałej wartości naprężenia stycznego τ_w , tzn. przy stałym spadku ciśnienia Δp . Otrzymane wyniki przedstawia się w funkcji odwrotności promienia kapilary $1/R$ i uzyskuje zależność liniową, przedstawioną na rys. 5, której odpowiada równanie:

$$\frac{4\dot{Q}}{\pi R^3} = \dot{\gamma}_{as} + \frac{4V_s}{R} \quad (9)$$

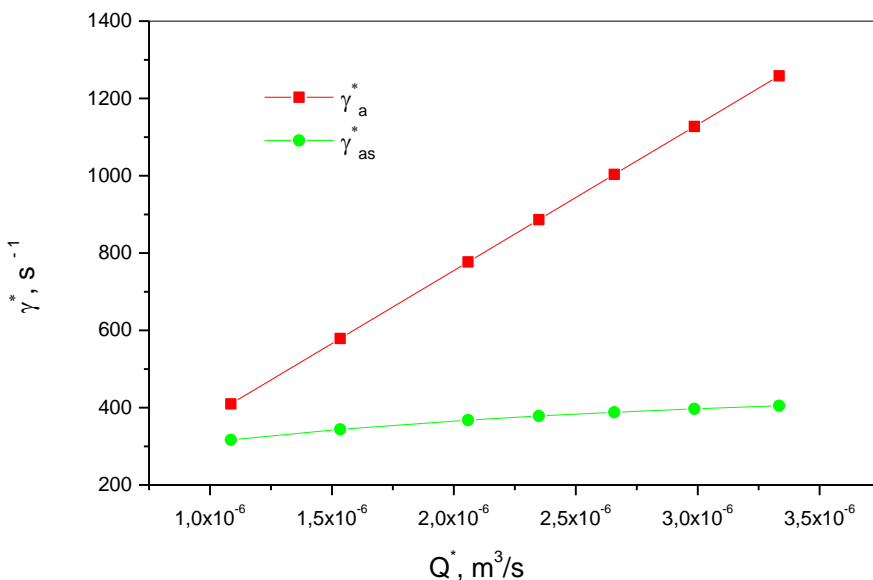
gdzie: $\dot{\gamma}_{as}$ – szybkość ścinania uwzględniająca występowanie poślizgu,
 V_s – prędkość poślizgu.



Rys. 5. Wykres Mooneya dla stałej wartości naprężenia stycznego przy ścianie dyszy [10, 12, 13,]

Współczynnik nachylenia prostej (rys. 5) jest równy $4V_s$ i pozwala on na określenie prędkości poślizgu. Ekstrapolacja otrzymanej zależności do $R \rightarrow \infty$, czyli do $1/R=0$ pozwala wyznaczyć graniczną szybkość ścinania $\dot{\gamma}_{as}$ uwzględniającą już występowanie poślizgu [10, 12]. Przedstawiona metoda pozwala na korektę uzyskanych danych w celu wyznaczenia przebiegu krzywych płynięcia i krzywych lepkości. Uwzględnienie w pomiarach reologicznych poślizgu przy ścianie kapilary pozwala na korektę wartości szybkości ścinania, która obok naprężenia stycznego stanowi podstawę oceny lepkości polimeru. Pominięcie omawianej korekty powoduje błędne wyznaczenie lepkości polimeru, które w przypadku dużych wartości szybkości ścinania sięga nawet kilkudziesięciu procent [10].

Na rysunku 6 przedstawiono wykres nieskorygowanej szybkości ścinania ($\dot{\gamma}_a$) i szybkości ścinania z korektą poślizgu na ścianie ($\dot{\gamma}_{as}$) w funkcji objętościowego natężenia przepływu, wyznaczony podczas przepływu PE-LD (Malen E FGNX 23-D022 - produkt firmy Basell Orlen Polyolefins Sp. z o. o.) przez dyszę o średnicy $D=3\text{mm}$ i długości $L=30\text{mm}$.



Rys. 6. Wykres zależności nieskorygowanej szybkości ścinania ($\dot{\gamma}_a^*$) i szybkości ścinania z korektą poślizgu na ścianie ($\dot{\gamma}_{as}^*$) od objętościowego natężenia przepływu, wyznaczony podczas przepływu PE-LD przez dyszę o średnicy $D = 3\text{mm}$ i długości $L = 30\text{mm}$

Z przedstawionego powyżej wykresu wynika, że prędkość poślizgu wzrasta wraz ze wzrostem szybkości ścinania oraz objętościowego natężenia przepływu. Dla początkowego objętościowego natężenia przepływu szybkość ścinania została skorygowana o 23%, a dla końcowego o 68%. Występowanie zjawiska poślizgu zawyża wartość szybkość ścinania w stosunku do jej rzeczywistej wartości. Zatem pominięcie go wprowadza znaczne błędy w charakterystyce reologicznej materiałów polimerowych.

Podsumowanie

Jak wykazano w niniejszej pracy, pominięcie opisanych poprawek reometrycznych (poprawka Rabinowitscha, poprawka Bagleya, poprawka Moneya), powoduje błędne wyznaczenie lepkości polimeru. W celu poprawnego wyznaczenia przebiegów krzywych lepkości należy uwzględnić wszystkie poprawki występujących w danym przepływie efektów ubocznych. Ponieważ ich nieuwzględnienie, może prowadzić do błędnego wyznaczenia lepkości sięgającej w niektórych przypadkach poziomu 70%.

Literatura

- [1] Sikora R., *Techniki wytwarzania*, Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych, Warszawa, PWN, 1987.
- [2] Kloziński A., Sterzyński T., *Porównawcze metody pomiarów reologicznych i ich mieszanin*, Nowe Kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych, Praca zbiorowa pod red. Jurgi J., Jurkowskiego B., Sterzyńskiego T., Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2004.
- [3] Kembłowski Z., *Reometria płynów nienewtonowskich*, Warszawa WNT, 1973.
- [4] Szlezyngier W., *Podstawy reologii polimerów*, Rzeszów, Wydawnictwo Politechnika Rzeszowska, 1994.
- [5] Sikora R., *Podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych*, Lublin, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1992.
- [6] Schramm G., *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, Karlsruhe, Gebrueder HAAKE GmbH, 1994.
- [7] Ferguson J., Kembłowski Z., *Reologia stosowana płynów*, Łódź, Wyd., Marcus, 1995.
- [8] Kloziński A., *Ocena liczby Reynoldsa w pomiarach reometrycznych polietylenu*, Polimery 2010, vol. 55, s. 575–581.
- [9] Kloziński A., Sterzyński T., *Ocena poprawki Bagleya na podstawie pomiarów w linii wylączarskiej*, Polimery 2005, vol. 50, s. 455–462.
- [10] Kloziński A., Sterzyński T., *Ocena poprawek w pomiarach reometrycznych polietylenu. Cz. I. Poślizg przy ścianie kanału*, Polimery 2007, vol. 52, s. 583–590.
- [11] Kloziński A., Sterzyński T., *Ocena poprawek w pomiarach reometrycznych polietylenu. Cz. II. Wykładnik płynięcia, poprawka Rabinowitscha*, Polimery 2007, vol. 52, s. 855–862.
- [12] Wilczyński K., *Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych*, Warszawa, WNT, 2001.
- [13] Sikora R., *Podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992.
- [14] Sikora R., *Leksykon naukowo-techniczny, Wprowadzenie do przetwórstwa tworzyw polimerowych*, Wadim Plast Sp. J., Lublin 2002.
- [15] Szlezyngier W., *Podstawy reologii polimerów*, Rzeszów, Wydawnictwo Politechnika Rzeszowska, 1994.
- [16] Rabinowitsch B., *Ober die viscositat und elastizitat von solen*, Z. Physik. Chem. 1929, 145A, 1.
- [17] Mooney M., *Explicit formulas for slip and fluidity*, J. Rheology 1931, 2, s. 210-222.
- [18] Kloziński A., publikacja w przygotowaniu.
- [19] Dziubiński M., Kijański T., Sęk J., *Podstawy reologii i reometrii płynów*, Łódź, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2009.

- [20] Schramm G., *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, Karlsruhe, Gebrueder HAAKE GmbH, 1994.
- [21] Hatzikiriakos S. G., Mitsoulis E., *Experimental and Numerical Study of Entry Flow of Low-Density Polyethylene Melts*, *Rheol. Acta* 1996, 35, 545.
- [22] Stabik J., *Wybrane problemy reologii uplastycznionych polimerów napelnionych*, Zeszyty Naukowe – Politechnika Śląska nr 1616, Gliwice 2004.
- [23] Wang Z. Y., Lam Y. C., Chen X., Joshi S. C., *Viscosity corrections for concentrated suspension in capillary flow with wall slip*, *AIChE Journal* 2010, 56, 6, 1447–1455.
- [24] Kolnaar J. W. H., Kellert A., *A temperature window of reduced flow resistance in polyethylene with implications for melt flow rheology*, 2, *Rheological investigations in the extrusion window*, *Polymer* 1995, 35, 4, s. 821–836.
- [25] Barnes H. A., *A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsion and particle suspensions in viscometers, Its cause, character, and cure*, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1995, 56, s. 221–251.
- [26] Laun H. M., *Capillary rheometry for polymers melts revisited*, *Rheol. Acta* 2004, 43, s. 509–528.
- [27] Domka L., Wąsicki A., Kozak M., *Fizyczne Problemy Mineralurgii* 2003, 37, 141.

3.4. Wybrane aspekty recyklingu tworzyw elastomerowych

Wstęp

Zagospodarowanie odpadów tworzyw polimerowych jest zagadnieniem o coraz większym znaczeniu gospodarczym. Jest to spowodowane głównie ciągłym w czasie wzrostem produkcji wytworów z tworzyw. Zwiększaniu produkcji towarzyszy wzrost cen rynkowych tworzyw oraz coraz większy strumień odpadów tworzywowych [1]. Skutkuje to potrzebą rozwoju recyklingu, zarówno odpadów produkcyjnych, jak i wycofanych z eksploatacji wyrobów codziennego użytku, w celu odzysku materiałów, surowców lub energii. Recykling jest także ściśle związany z redukcją emisji gazów cieplarnianych, gdyż pozyskiwanie i przetwarzanie surowców do wytwarzania tworzyw oraz procesy późniejszego ich przetworstwa są energochłonne, natomiast procesy odzysku i ich wtórnego przetwarzania z reguły charakteryzują się znacznie niższym zapotrzebowaniem na energię [2]. Znaczący udział w strumieniu generowanych przez przetwórców oraz użytkowników odpadów mają tworzywa elastomerowe.

Recykling odpadów produkcyjnych powstających w przemyśle gumowym oraz poużytkowych odpadów elastomerowych jest ważnym problemem ekonomicznym oraz ekologicznym. Pomimo wielu lat badań oraz prób nie został on po dziś dzień kompleksowo rozwiązany. W wielu krajach są prowadzone proekologiczne działania legislacyjne w celu usunięcia zalegających odpadów elastomerowych ze środowiska naturalnego, a jednocześnie wykorzystania zawartych w nim składników lub energii. Na możliwości jakie niesie za sobą wykorzystanie odpadów elastomerowych zwrócono uwagę już w połowie XIX wieku, bezpośrednio po opracowaniu procesu wulkanizacji kauczuku naturalnego. W tym czasie podjęto próby przywrócenia odpadom gumowym ich pierwotnych właściwości, a w szczególności podatności na przetwórstwo, natomiast opracowany proces nazwano regeneracją [3]. Obecnie poprzez szeroko rozumiane pojęcie recyklingu elastomerów określa się różne metody powtórnego ich użytecznego wykorzystania. Przede wszystkim dotyczy to artykułów technicznych, powłok kabli, przedmiotów użytku domowego, wyrobów wytwarzanych z lateksu oraz odpadów z przemysłu motoryzacyjnego, zwłaszcza opon [4÷9].

Z przytaczanych w literaturze danych wynika, że teoretycznie w Polsce zarejestrowanych jest około 25 milionów pojazdów samochodowych, a ich średni wiek przekracza 17 lat [5, 9]. Samych samochodów osobowych jest zarejestrowanych ponad 19 milionów. Statystykę tą należałoby obniżyć o około 6 milionów pojazdów, dla których nie notuje się aktywności, czyli zniknęły z polskich dróg, zostały porzucone, rozebrane na części, złomowane poza systemem oraz wywiezione za granicę [10]. Z przytaczanych w literaturze [10÷13] analiz struktury i dynamiki rynków europejskich wynika, że przy takim stanie

i nasyceniu rynku, ilość wycofywanych z użytkowania pojazdów jest lub powinna być zbliżona do 500 tysięcy rocznie [5]. Teoretycznie generuje to znaczący gospodarczo strumień odpadów elastomerowych, zwartych w izolacjach przewodów elektrycznych, różnego rodzaju węzłach, uszczelkach oraz oponach. Na świecie przybywa każdego roku około 1,2 miliarda zużytych opon, co generuje powstanie odpadów gumowych w ilości blisko 10 milionów ton, z czego w Unii Europejskiej 2,6 miliona ton, a w Polsce według różnych danych około 130÷200 tysięcy ton [4, 6, 9, 14, 15].

W typowym samochodzie osobowym elementy wykonane z elastomerów stanowią około 15÷20 kg, natomiast dalsze 25÷40 kg zawierają opony [12, 16, 17]. Zarówno typowe elastomery sieciowane, jak i elastomery termoplastyczne ze względu na ich wysoką elastyczność w szerokim zakresie temperatury oraz dobrą odporność na płyny eksploatacyjne, często zastępują tworzywa termoplastyczne w budowie pojazdów. Elastomery stanowią elementy nadwozia, w tym uszczelnienia karoserii (60%), elementy podwozia (15%), elementy układu napędowego (20%) oraz przewody do transportu płynów i powłoki przewodów i kabli (5%). Główne zadania stawiane przed wyrobami elastomerowymi w pojazdach [12, 17] to: uszczelnianie, tłumienie drgań, izolacja elektryczna, transport mediów oraz przenoszenie napędu.

Zasadniczy problem obciążenia środowiska przez składowanie elastomerów, głównie zużytych opon, wiąże się z bardzo długim okresem rozkładu gumy w warunkach środowiska naturalnego. Mieszanki gumowe stosowane w procesach wytwarzania wyrobów gumowych ulegają biodegradacji w okresie co najmniej 100 lat [18]. Dlatego wraz z rozwojem przemysłu motoryzacyjnego przez cały XX wiek systematycznie narastał problem utylizacji elastomerów. Z tego powodu zagadnienia recyklingu, a szerzej zagospodarowania użytkowych odpadów elastomerowych, zwłaszcza opon pojazdów samochodowych, są ważne zarówno ze względów ekologicznych jak i gospodarczych.

Procesy utylizacji elastomerów

Głównymi celami i założeniami procesów utylizacji odpadów elastomerowych jest ochrona środowiska, poprzez ograniczenie procesów pozyskiwania i przetwarzania surowców naturalnych niezbędnych do ich wytwarzania, zastąpieniu ich w jak największej części poprzez surowce pochodzące z recyklingu, zmniejszenie zużycia surowców energetycznych, dzięki wykorzystaniu energii zawartej w odpadach oraz ponowne wykorzystanie użytkowych odpadów gumowych w całości lub zawartych w nich materiałów [19÷21].

Zagospodarowanie odpadów elastomerowych, a zwłaszcza będących ich największym źródłem opon pojazdów samochodowych, stanowi duże wyzwanie zarówno dla instytucji ustawodawczych, samorządowych, jak i organizacji zajmujących się recyklingiem. Przyjęte zasady prawne ujęte w Dyrektywie

UE 1999/31/EC oraz krajowej Ustawie o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 roku, wprowadziły zakaz składowania zużytych opon w całości od 1 lipca 2003 roku, a elementów opon od 1 lipca 2006 roku. Także na drodze ustawowej nałożono na producentów i importerów obowiązek uzyskania wyznaczonego poziomu odzysku opon wprowadzonych na polski rynek. Kolejne przepisy (Dyrektywa 2000/53/CE w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji oraz Ustawa z 20 stycznia 2005 roku o recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji) wprowadziły obowiązek demontażu i ponownego wykorzystania opon przed ich recyklingiem. Z tego względu powstały firmy zajmujące się zbiorą i zagospodarowaniem zużytych opon, które są odbierane bezpłatnie z punktów serwisowych ogumienia, firm eksploatujących samochody, gmin, osób fizycznych i stacji demontażu [4, 15].

Trafiające do strumienia odpadów opony pojazdów samochodowych można podzielić na trzy kategorie:

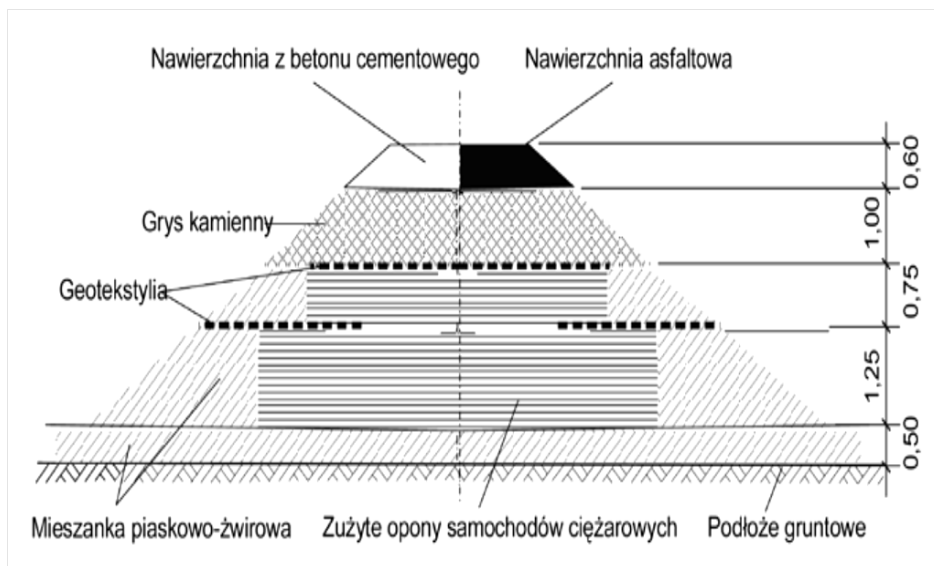
- opony częściowo zużyte, które można nadal używać zgodnie z ich pierwotnym przeznaczeniem, gdyż ich parametry krytyczne (głębokość rzeźby bieżnika) nie przekroczyły wartości granicznych, a opony jedynie zostały wcześniej wycofane z eksploatacji;
- opony używane nadające się do bieżnikowania, których nie można ponownie użyć bez naprawy, ze względu na mniejszą od wymaganej (poniżej 1,6 mm) głębokość rzeźby bieżnika, a które można poddać bieżnikowaniu, czyli trwałemu przyłączeniu nowego bieżnika w procesie wulkanizacji;
- opony zużyte, czyli takie, które nie nadają się do dalszego używania jak również do bieżnikowania, czego przyczyną mogą być uszkodzenia mechaniczne konstrukcji opony lub daleko posunięte procesy starzenia, a które można poddać różnym formom recyklingu [12, 17].

Obecnie w strukturze zagospodarowania opon użytkowych dominuje recykling energetyczny (32% w UE i około 60% w Polsce), kolejnym jest recykling materiałowy (odpowiednio 38% oraz 18%), recykling produktowy (odpowiednio 11% oraz 12%) oraz inne formy zagospodarowania (odpowiednio 19% oraz 10%) [15].

Recykling produktowy

Najprostszą formą zagospodarowania odpadów elastomerowych jest recykling produktowy. Odpady elastomerowe podzielone na mniejsze elementy znajdują zastosowanie w budownictwie, jako materiały podłoża drogowych, umocnienia nasypów (rys. 1), wypełnienia barier dźwiękochłonnych, odbojniki łodzi i statków, odbojniki na falochronach i nabrzeżach, umocnienia brzegów rzek i kanałów, sztuczne rafy czy też elementy odwodnień i wypełnienia zbiorników przeciwpożarowych [12, 15, 20, 22, 23]. W przypadku zwłaszcza opon samochodów ciężarowych możliwa jest regeneracja poprzez nacinanie

bieżnika [6, 7, 16], jednak jest ona zabroniona w przypadku opon autobusów i niezalecana dla opon samochodów osobowych.



Rys. 1. Konstrukcja nasypu drogowego z wykorzystaniem zużytych opon [23]

Najważniejszą metodą recyklingu produktowego jest bieżnikowanie zużytych opon, które umożliwia wykorzystanie opony i pozwala na ponowne użycie do 80% oryginalnego materiału stanowiącego jej konstrukcję. O przydatności do bieżnikowania decyduje jakość opony używanej, a głównie karkasu, koszt bieżnikowania, przewidywane właściwości opony po bieżnikowaniu i jej cena [6, 15]. Proces bieżnikowania polega na usunięciu resztek zużytego bieżnika przez szorstkowanie i nałożeniu nowego przez wulkanizację. Stosowane są dwie metody bieżnikowania [6, 15, 22]:

- metoda „na ciepło”, w której na odpowiednio przygotowany karkas nakłada się mieszankę gumową w postaci taśmy o określonej objętości i wymiarach, wkłada oponę do formy, a następnie wulkanizuje w temperaturze $150\div 180^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem $1,2\div 1,4$ MPa;
- metoda „na zimno”, w której na przygotowany karkas nakłada się cienką warstwę łączącej mieszanki gumowej, a następnie wytłoczony i wstępnie zwulkanizowany bieżnik z odpowiednią rzeźbą, który dociska się do karkasu i wulkanizuje w autoklawie, w temperaturze około 100°C , pod ciśnieniem $0,6\div 1,0$ MPa w ciągu 4÷5 godzin.

Metoda „na ciepło” wymaga zastosowania oddzielnych form dostosowanych do rozmiaru opony oraz rzeźby bieżnika, co zwiększa koszty tego procesu. Metoda „na zimno” pociąga za sobą poniesienie mniejszych kosztów,

charakteryzuje się większą elastycznością pod względem rozmiarów bieżnikowanych opon i wzorów rzeźby bieżnika. Opony bieżnikowane pod względem właściwości użytkowych mogą odpowiadać w 70÷90% właściwościom opon nowych, jest to jednak w dużej mierze zależne od jakości karkasu, zastosowanej mieszanki oraz jakości procesu bieżnikowania. Koszt procesu bieżnikowania nie przekracza 40÷60% kosztu opony nowej [12].

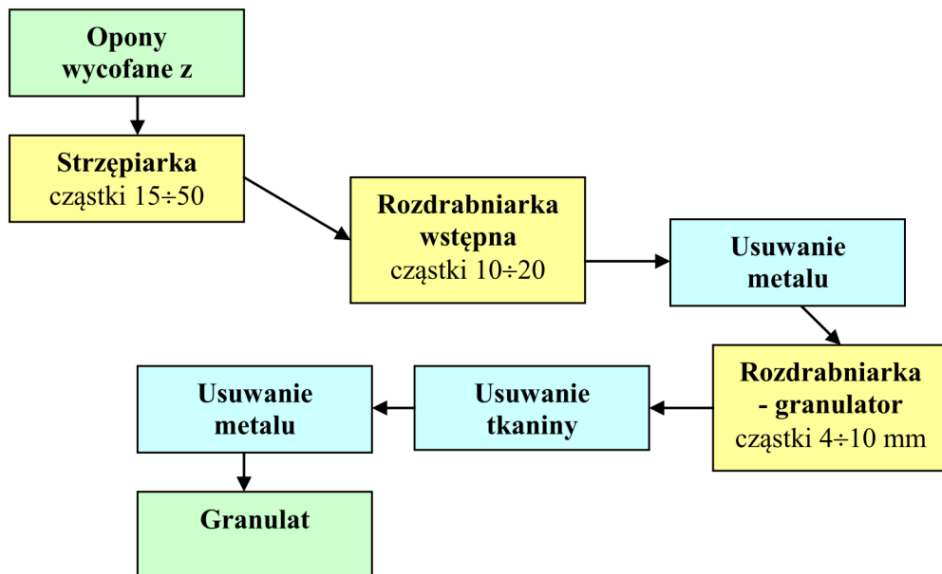
Recykling materiałowy

Recykling materiałowy odpadów z tworzyw elastomerowych polega na ponownym zastosowaniu tworzywa pochodzącego z odpadów, odzyskanego dzięki procesom obróbki mechanicznej, bez lub przy jak najmniejszych zmianach jego struktury i właściwości, doprowadzonego do postaci nadającej się do ponownego wykorzystania w wytwarzaniu nowych produktów [4, 12, 13, 19]. Procesami o największym znaczeniu w recyklingu materiałowym elastomerów jest ich rozdrabnianie i sortowanie na określone rodzaje i frakcje. Rozdrabnianie polega na rozdzieleniu przedmiotów z tworzyw na dużą, na ogół nieokreśloną, liczbę części poprzez wytworzenie, w znacznym stopniu jednocześnie, w zazwyczaj bliżej nieustalonych miejscach przedmiotu naprężeń głównie gnących, ściskających oraz rozciągających, większych od wytrzymałości mechanicznej, a więc prowadzących do dekohezji [6, 20, 21, 23].

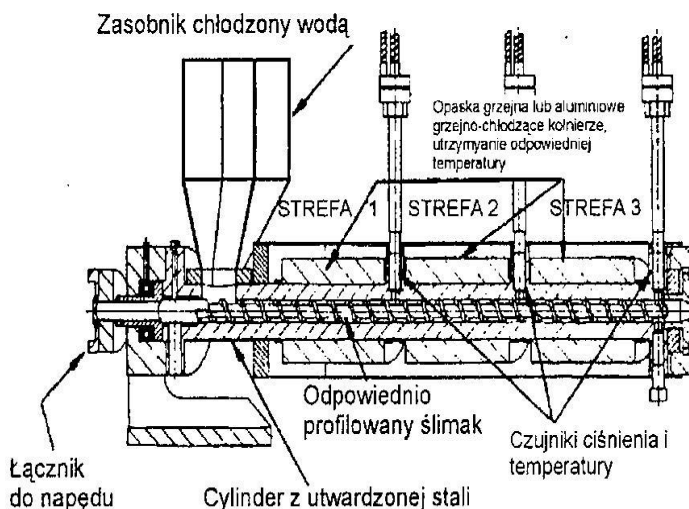
W wyniku rozdrabniania otrzymuje się produkt zawierający gumę, ale w przypadku opon także włókna i stal. Rozdrabnianie wstępne umożliwia uzyskanie elementów o rozmiarach najczęściej rzędu 25÷50 mm. Kolejnym niezbędnym etapem jest oddzielenie włókien i drutu stalowego oraz segregacja rozdrobnionej gumy na frakcje i ewentualne dodatkowe rozdrabnianie dokładne. Schemat przykładowej linii technologicznej recyklingu opon przedstawiono na rysunku 2. Najbardziej znane i sprawdzone są metody rozdrabniania mechanicznego poprzez cięcie i rozcieranie. Istnieje tu wiele rozwiązań, na przykład rozdrabnianie w temperaturze otoczenia, rozdrabnianie metodą kriogeniczną, rozdrabnianie na mokro oraz rozdrabnianie metodą Berstorffa [12, 14]. W przypadku rozdrabniania opon niezbędne jest usunięcie włókien kordu tekstylnego, co wymaga zastosowania separacji pneumatycznej, natomiast metal usuwa się za pomocą elektromagnesu lub separatorów bębnowych [4, 8, 14, 15, 20]. Wielostopniowe rozdrabnianie gumy w temperaturze otoczenia umożliwia uzyskanie cząstek o wymiarach powyżej 420 μm . Tak otrzymane cząstki proszku lub granulatu mają nieregularny kształt i rozwiniętą, postrzępioną powierzchnię.

Znanym rozwiązaniem jest także rozdrabnianie odpadów elastomerowych w ślimakowych układach uplastyczniających wytłaczarek, czyli w procesie pulweryzacji [24]. Stosowane są w tym celu wytłaczarki jednoślímakowe (rys. 3), wyposażone w układy intensywnego chłodzenia cylindra oraz ślimaki o zmodyfikowanej konstrukcji, polegającej między innymi na znacznym

zwiększeniu średnicy w strefie sprężania [7] lub zastosowaniu specjalnych końcówek intensywnego mieszania i ścinania [24].

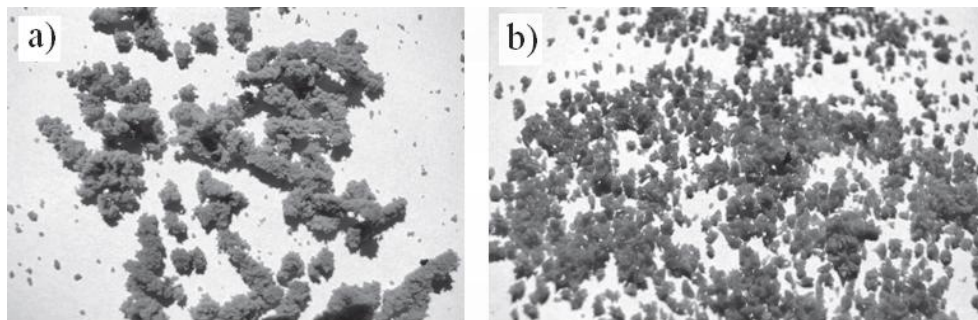


Rys. 2. Schemat procesu recyklingu materiałowego opon [6]



Rys. 3. Schemat wylączarki jednoślimakowej do otrzymywania miazgi gumowej [7]

Otrzymuje się w tej metodzie cząstki o nieregularnym kształcie, porowatej strukturze oraz bardzo rozwiniętej powierzchni o rozmiarach od 40–1700 μm (rys. 4).



Rys. 4. Wygląd gumy poddanej procesowi pulweryzacji (a) oraz rozdrabnianiu nożowemu (b) [24]

Proces rozdrabniania kriogenicznego opiera się na schłodzeniu odpadów gumowych w ciekłym azocie poniżej temperatury zeszklenia, a następnie ich rozdrobnieniu w rozdrabniarkach młotkowych [8, 11, 12, 14, 23]. Metoda umożliwia otrzymywanie cząstek o wymiarach od 30 do 100 μm , o gładkiej powierzchni przełomów i w niewielkim stopniu zdegradowanych makrocząsteczkach, jednak proces kriogeniczny jest stosunkowo kosztowny [14]. Rozdrabnianie na mokro umożliwia otrzymywanie cząstek o rozmiarach dochodzących do 200 μm o rozwiniętej powierzchni, które łatwo można poddać procesowi dewulkanizacji lub zastosować jako napelniacz [12, 14, 15].

Stosunkowo nową metodą rozdrabniania odpadów gumowych jest metoda Berstorffa, w której dodatkowo wprowadza się proces rozcierania wstępnie rozdrobnionej gumy na walcach o walcach ryflowanych i w wylączarce dwuślimakowej [14]. Proces jest stosowany do rozdrabniania opon i rozpoczyna się usunięciem drutówki oraz pocięciem opon na elementy o rozmiarze rzędu 50÷85 mm, które następnie są rozdrabnianie w walcach o walcach ryflowanych na elementy o rozmiarach rzędu kilku milimetrów. Jednocześnie jest prowadzony proces oddzielania kordu stalowego i tekstylnego. Następnie rozdrobniona guma jest poddawana działaniu dużych sił ścinających w wylączarce dwuślimakowej współbieżnej o ślimakach specjalnych.

Coraz częściej jest także stosowana metoda rozdrabniania opon strumieniem wody pod bardzo wysokim ciśnieniem (Water-Jet), która umożliwia oddzielenie gumy od kordu stalowego i rozdrobnienie jej na bardzo małe cząstki o rozwiniętej powierzchni. Zużycie energii jest mniejsze niż podczas rozdrabniania w temperaturze otoczenia i rozdrabniania kriogenicznego [12, 14, 25].

a)



b)



Rys. 5. Wygląd urządzenia do rozdrabniania opon metodą Water-Jet (a) oraz opony poddanej rozdrabnianiu tą metodą (b) [25]

Produktem rozdrabniania opon są cząstki o charakterystycznych wymiarach, które dzieli się na miął gumowy <1 mm, granulaty gumowy $1\div 15$ mm, ścier $15\div 40$ mm, grysy $15\div 100$ mm, strzępy oraz czipsy $100\div 300$ mm [24]. Strzępy i czipsy stosowane są jako wypełnienia lekkie w konstrukcjach tuneli, przejść podziemnych, nasypów, jako warstwy podkładowe dróg i inne.

Cząstki o mniejszych rozmiarach są używane jako dodatek do mieszanek gumowych, cementów, produkcji lub modyfikacji asfaltów, napełniacze w płytach, kostkach i innych elementach konstrukcyjnych nawierzchni placów zabaw, bieżni, hal sportowych, w ekranach akustycznych, matach izolacyjnych, oponach przemysłowych, pokryciach dachów oraz w innych zastosowaniach [8, 12, 13, 15, 20].

Recykling surowcowy

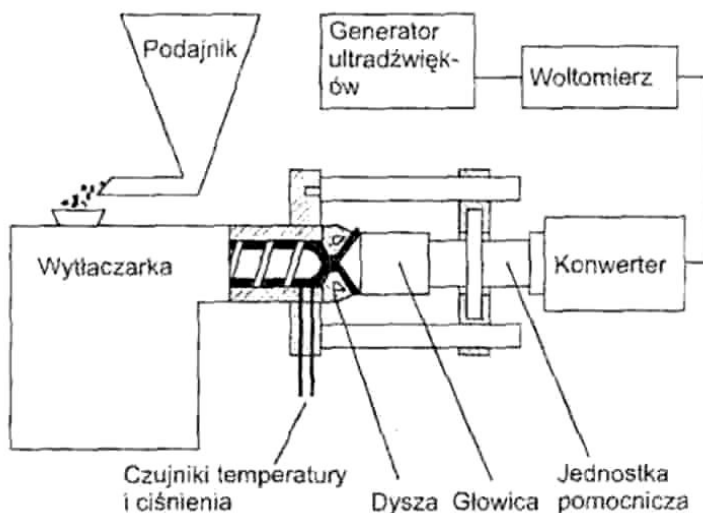
Recykling surowcowy, termiczny bądź chemiczny, polega na poddaniu odpadów elastomerowych oddziaływaniom cieplnym lub chemicznym, prowadzącym do procesów dewulkanizacji, degradacji i destrukcji makrocząsteczek do oligomerów, monomerów lub prostszych związków chemicznych, możliwych do wykorzystania jako surowce w przemyśle chemicznym lub składniki paliw [11, 12, 21, 24, 26].

Mimo tego, że jest rzadziej stosowaną formą recyklingu elastomerów, jest często poruszonym w literaturze zagadnieniem, a wiele jego metod jest znanych i opisanych.

Jedną z nich jest metoda olejowo-parowa, polegająca na zmieszaniu granulatu gumowego z olejami, następnie poddaniu działaniu pary wodnej pod ciśnieniem $1\div 2$ MPa, w temperaturze $175\div 205^{\circ}\text{C}$ w ciągu $5\div 12$ godzin, w wyniku której uzyskuje dewulkanizat [15]. Można także poddać gumę

działaniu sił ścinających w wyciarkach lub walcarkach z dodatkiem związków chemicznych niszczących wiązania między makrocząsteczkami lub działaniu ultradźwięków (rys. 4), co w efekcie prowadzi do otrzymania dewulkanizatu (regeneratu) [7, 15, 26].

Znana jest także chemiczno-biologiczna metoda dewulkanizacji gumy przebiegająca pod wpływem działania bakterii asymilujących siarkę, której rezultatem jest także otrzymanie dewulkanizatu [17]. Jest on plastycznym produktem o własnościach zbliżonych do kauczuku, który można mieszać ze składnikami mieszanek gumowych i ponownie wulkanizować. Wartość użytkowa węglowodorów w dewulkanizacie równoważy 50% wartości kauczuku pierwotnego, a jego właściwości zależą od rodzaju odpadów i metody produkcji. Wadą tych procesów są wysokie koszty energii. Regenerat ten zawiera także sadze, tlenki cynku, zmiękczacze itp. W procesach wytwarzania gumy kauczuk stanowi znaczną część kosztów, dlatego też wykorzystanie odpadów gumowych przynosi poważne korzyści ekonomiczne. Dodatek dewulkanizatu w ilości do 50% do nowych mieszanek gumowych nie pogarsza istotnie właściwości wytwarzanych nowych produktów [9, 15, 21, 26].

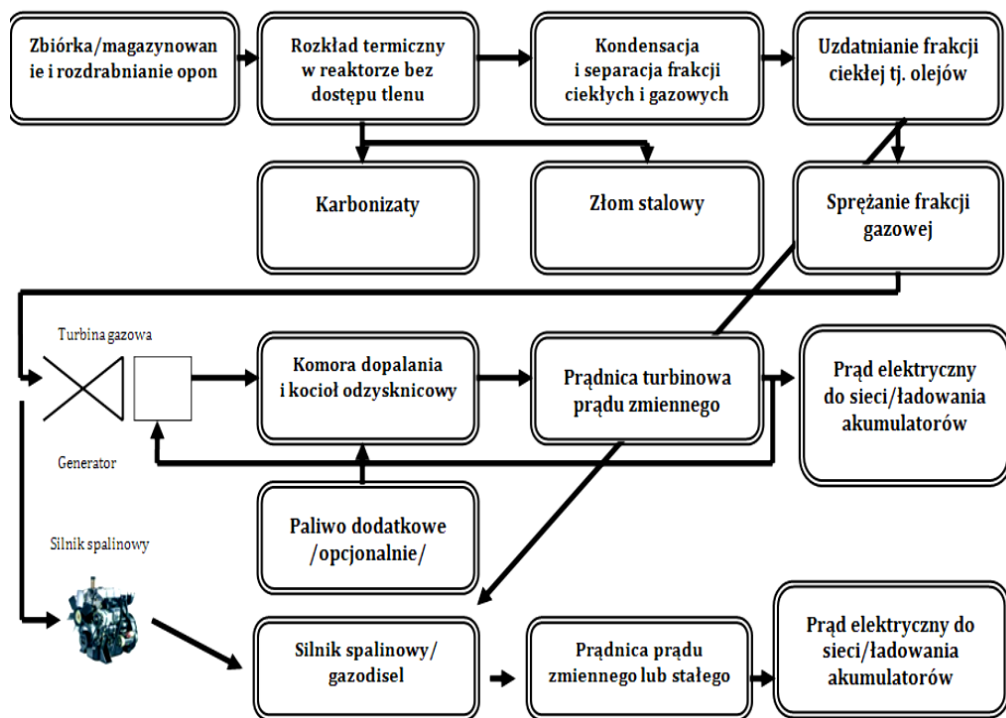


Rys. 4. Schemat układu do ciągłej dewulkanizacji gumy metodą ultradźwiękową [7]

Są także stosowane różne technologie recyklingu odpadów elastomerowych, głównie opon, w procesach chemicznych. Jedną z nich jest proces prowadzony w środowisku wodoropochodnych rozpuszczalników w temperaturze 240÷290°C przy ciśnieniu około 6 MPa [14], który umożliwia otrzymanie mieszaniny ropy syntetycznej, ciał smołowatych (30%) oraz kordu stalowego (20%).

Do recyklingu surowcowego zalicza się także procesy pirolizy (rys. 5), które są prowadzone w reaktorach pionowych, poziomych, z ruchomym lub nieruchomym złożem. Polegają one na podgrzewaniu odpadów do temperatury 360÷450°C bez dostępu tlenu [15, 17, 23], a produktem wyjściowym jest frakcja olejowa, gazowa oraz stała (gaz popirolityczny, olej popirolityczny, sadza i popioły lotne).

W procesach pirolizy opon jest możliwe otrzymanie do 33÷38% karbonizatu, 38÷55% oleju popirolitycznego oraz 10÷30% frakcji gazowej [19]. Frakcja olejowa może stanowić paliwo ciekłe lub być wykorzystana jako surowiec chemiczny, gaz popirolityczny jest zwykle wykorzystywany na potrzeby energetyczne podtrzymania procesu spalania, natomiast karbonizat jest trudny do dalszego wykorzystania i niestety stanowi często odpad stały z procesu pirolizy [15, 19], choć z literatury [20] znane są jego zastosowania jako napelniacz innych tworzyw, substytut sadzy, absorbent zanieczyszczeń przemysłowych, reagent w procesach metalurgicznych.



Rys. 5. Schemat recyklingu surowcowego zużytych opon metodą beztlenowego termicznego rozkładu (pirolizy) [23]

Recykling energetyczny

Jedną z najważniejszych i obecnie najczęściej stosowanych form utylizacji odpadów elastomerowych jest recykling energetyczny, który polega na wykorzystaniu energii cieplnej z procesu spalania [12, 14, 15, 21, 23, 24, 26]. W Polsce około 60% odpadów elastomerowych w postaci opon pojazdów samochodowych jest współspalane w cementowniach lub innych dużych instalacjach energetycznych. Wysoka wartość opała gumi jest porównywalna z wysokoenergetycznymi paliwami kopalnymi, a przewyższa drewno, biomasę czy też odpady komunalne, więc procesy spalania są ekonomicznie uzasadnione [2, 19, 26].

W cementowniach, w których ze względu na wysokotemperaturowy charakter procesu opony są dopuszczone jako paliwo alternatywne, mogą one stanowić nawet kilkadziesiąt (najczęściej 10÷20) procent masowo dostarczanego paliwa. Projektowane i budowane instalacje do spalania lub współspalania opon i innych odpadów gumowych muszą być przystosowane do zastosowania tego rodzaju paliwa i spełniać rygorystyczne wymogi dotyczące temperatury spalania, czasu przebywania w komorze spalania oraz filtrowania spalin [8, 12].

Podsumowanie

Procesy utylizacji odpadów elastomerowych są ważnym i aktualnym zagadnieniem ze względu na znaczny strumień tego typu odpadów generowanych przez zakłady przemysłowe oraz użytkowników indywidualnych. Ze względu na dominujący udział w tym strumieniu opon pojazdów samochodowych są one głównym podmiotem prowadzonych prac badawczych i wdrożeniowych związanych z ich recyklingiem. Skomplikowana, wielomateriałowa, wielowarstwowa konstrukcja opon utrudnia ich zagospodarowanie po zakończeniu eksploatacji. Znane metody recyklingu zużytych opon oraz innych odpadów elastomerowych pociągają za sobą konieczność stosowania mniej lub bardziej skomplikowanych technologii i zawsze generują znaczące koszty związane z ich zastosowaniem. Wciąż opracowywane są nowe metody rozdrabniania elastomerów oraz wykorzystania produktów tego procesu. Obecnie najbardziej ekonomiczną metodą jest spalanie z odzyskiem energii, zwłaszcza w cementowniach, gdzie warunki procesu umożliwiają wykorzystanie opon w całości i spełniają wymogi ekologiczne.

Literatura

- [1] Rudawska A., Samujło B., *The influence of recycling process on shrinkage of injection mouldings from polypropylene*. Materiały międzynarodowej konferencji The Polymer Processing Society 26th Regional Meeting PPS-26. Istambuł, Turcja, 2010.

- [2] Wojciechowski A., Doliński A., *Dywersyfikacja źródeł energii z odzysku materiałowego/recyklingu odpadów organicznych*, Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Energia i Środowisko. Produkcja – Logistyka – Zarządzanie”, 2014.
- [3] Mazurkiewicz S., *Tworzywa niemetalowe: budowa, własności, przetwórstwo, zastosowanie*. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 1993.
- [4] Samujło B., *Recykling materiałowy tworzyw stosowanych w pojazdach. Przetwórstwo Tworzyw 2012*, 6, s.647–651.
- [5] Michalski R., *Recykling materiałowy w pojazdach*, *Recykling 2009*, 3, 42.
- [6] Gronowicz J., Kubiak T., *Recykling zużytych opon samochodowych. Problemy eksploatacji 2007*, 2, 5.
- [7] White J. R., De S. K., *Poradnik technologa gumy*, Instytut Przemysłu Gumowego „STOMIL”, Piastów 2003.
- [8] Wojciechowski A., Michalski R., Kamińska E., *Wybrane metody zagospodarowania zużytych opon*, *Polimery 2012*, 9, s. 656–659.
- [9] Kozłowski M., Danielczyk K., *Recykling tworzyw sztucznych w przemyśle samochodowym*, *Recykling 2005*, 10, 18.
- [10] Kowalska E., Żubrowiska M., Kolasa J., *Rewulkanizacja rozdrobnionych odpadów gumowych*, *Recykling 2007*, 6, s. 28–29.
- [11] Romański L., Kowalczyk A., *Ocena procesu odzysku wybranych odpadów pochodzących z eksploatacji pojazdów samochodowych na przykładzie przedsiębiorstwa Moto-Plus*, *Inżynieria Rolnicza*, 2010, 2, 149.
- [12] Osiński J., Żach P., *Wybrane zagadnienia recyklingu samochodów*. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2006.
- [13] Sikora R., (red.) *Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Podstawy logiczne, formalne i technologiczne*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006.
- [14] Wojciechowski A., Michalski R., *Zastosowanie gumy w pojazdach samochodowych*. *Recykling gumy, Transport Samochodowy 2012*, 4, 57.
- [15] Pyskło L., Prarasiewicz W., *Odzysk i recykling wyrobów gumowych. Problemy techniczne, ekonomiczne i legislacyjne*, *Recykling 2004*, 11, 52.
- [16] Stelmach S., *Potencjalne metody zagospodarowania karbonizatów z opon samochodowych*, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska 2011*, 3, 37.
- [17] Sobiecki M., *Rozwój systemu gospodarki odpadami po oponach samochodowych w Polsce*, Praca zbiorowa pod red. T. Marcinkowskiego, Wydawnictwo PZITS, Poznań, 2009.
- [18] Web, <http://www.gumowysurowiec.pl>. Kozłowska B., *Postępowanie z odpadami gumowymi głównie z zużytymi oponami* (dostęp do 12.12.2014).

- [19] Samujło B., *Recykling materiałowy tworzyw stosowanych w pojazdach. Z., Recykling i Odzysk Syntetycznych Naturalnych Materiałów Polimerowych.* Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2012, 84.
- [20] Januszewicz K., Omelaniuk M., Ryms M., Klugmann-Radziemska E., *Możliwości wykorzystania całych używanych opon,* *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 2010, 12, s.53–60.
- [21] Błędzki A.K.(red.) *Recykling materiałów polimerowych.* WNT, Warszawa 1997.
- [22] Wąsowicz A., *Badania sposobów zagospodarowania samochodów wycofanych z eksploatacji w Polsce pod kątem logistyki,* *Logistyka*, 2011, 6, 3867.
- [23] Sybilski D., *Zastosowanie odpadów gumowych w budownictwie drogowym,* *Przegląd Budowlany*, 2009, 5, 37.
- [24] Zimniak J., Śliwa W.,: *Rozdrabnianie elastomerów z wykorzystaniem strefy ścinająco–mieszającej układu uplastyczniającego,* *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2010, 49, 146.
- [25] Holka H., Wełnowski J., *Rotarex fas&easy – nowa metoda recyklingu materiałowego opon,* *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2012, 51, 53.

4. Wytwory o specjalnych właściwościach

4.1. Kompozyty polimerowo-metalowe – struktura i właściwości

Wstęp

Tworzywa polimerowe używane są w produkcjach o szerokiej gamie zastosowań. Wytwory powstałe w danych procesach wykorzystywane są w przemyśle spożywczym, chemicznym, farmaceutycznym, samochodowym, elektronicznym, włókienniczym, do produkcji rur, pojemników, folii, kabli itp. Do najczęściej stosowanych tworzyw zalicza się polietylen dużej i małej gęstości oraz poli(chlorek winylu), ze względu na bardzo dobre właściwości przetwórcze i użytkowe. Powstawanie nowych kierunków zastosowań zmusza rynek do ulepszania właściwości poprzez modyfikację tworzyw.

W procesie wytłaczania modyfikację wyrobów można uzyskać zmieniając warunki technologiczne procesu, narzędzia przetwórcze, ale także poprzez dodanie do tworzywa środków pomocniczych. Kompozyty polimerowe to materiały zawierające w swej strukturze poza tworzywem polimerowym, różnego rodzaju dodatki pomocnicze. Na skutek wymieszania składników kompozycji polimerowej materiały te charakteryzują nowe właściwości oraz morfologia. Aby stopień połączenia składników kompozycji był właściwy, konieczny jest odpowiedni dobór metody przetwórstwa, pozwalający na otrzymanie produktów o jednorodnej, homogenicznej strukturze i powtarzalnych właściwościach [8].

Do najczęściej stosowanych modyfikatorów–środków pomocniczych zaliczamy m.in. napelniacze, plastyfikatory, środki barwiące, antyutleniacze, środki smarujące, stabilizatory, zmiękczacze itp. [3, 10]

Napelniacze jako modyfikatory właściwości

Napelniaczami nazywane są środki pomocnicze pochodzenia naturalnego bądź syntetycznego, które dodane do polimerów, tworzą odpowiednie kompozyty polimerowe, najczęściej o polepszonych właściwościach użytkowych. Dobierając napelniacz dla konkretnego polimeru, brane są pod uwagę jego właściwości, postać i cena. Kluczowe znaczenie ma również ilość napelniacza wprowadzonego do polimeru. Dodawane są w ilościach bardzo różnych w stosunku do masy polimeru, na ogół wartość ustala się eksperymentalnie. Napelniacze są dodawane w procesach wytwarzania tworzyw po zakończonym procesie polimeryzacji bądź modyfikacji, natomiast w procesach przetwórstwa dodawane są w początkowych lub zasadniczych etapach.

Napełniacze ze względu na pochodzenie można podzielić na [10]:

- organiczne napełniacze naturalne (np. mączka drzewna, włókna celulozowe, lniane, szałowe),
- nieorganiczne (np. kreda, kaolin, talk, kwarc, mika, krzemionka),
- syntetyczne (np. włókna szklane, węglowe, grafitowe, kulki szklane).

Ze względu na postać w jakiej występują napełniacze dzieli się na:

- napełniacze proszkowe (np. węglan wapniowy, talk, baryt),
- napełniacze włókniste (np. włókna szklane, włókna borowe).

Napełniacze proszkowe stanowią dużą odrębną grupę środków pomocniczych. Pełnią one głównie funkcję modyfikatorów właściwości otrzymanych wytworów. Do napełniaczy proszkowych należy zaliczyć materiały w postaci sadzy, krzemionki, krzemianów, kredy, tlenków, węglików, borków, azotków metali, soli oraz metali. Dobór odpowiedniego napełniacza warunkuje jego zastosowanie i możliwość przetwórstwa kompozytu [12, 13, 14].

Analiza zużycia napełniaczy wykazuje na przodowanie kredy oraz włókna szklanego, które stanowią 70% wśród stosowanych napełniaczy. Kreda należy do napełniaczy izomorficznych o strukturze sześcienu, jest ona chętnie stosowana za jej niską cenę, korzystny wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów oraz na dostępność.

Włókna szklane do niedawna były stosowane szczególnie w postaci włókien krótkich. W ostatnich latach coraz częściej zyskują na znaczeniu włókna ciągłe, które zapewniają lepsze parametry wytrzymałościowe.

Włókna węglowe pomimo lepszych właściwości mechanicznych kompozytów są mniej popularne od włókien szklanych, gdyż są znacznie droższe, jednak w niektórych zastosowaniach jak przemysł lotniczy, raketowy czy okrętowy są one niezastąpione [7, 8, 9, 11].

Największy problem odnoszący się do materiałów kompozytowych jest związany z przetwórstwem, ponieważ w skutek obecności napełniaczy tak samo lepkość, jak i reakcja sprężysta ulegają znacznemu zwiększeniu, co pogarsza właściwości przetwórcze w porównaniu z przetwórstwem osnowy polimerowej. Włókna wzmacniające skazane są na pękanie pod działaniem naprężeń występujących podczas przetwórstwa kompozytów. Następnym problemem stanowi duża twardość napełniaczy, gdyż wskutek ścierania znacznie zwiększa zużycie powierzchni maszyn przetwórczych. Jednak tę wadę można wykluczyć poprzez stosowanie polimerów ciekłokrystalicznych, które mają wpływ na zmianę charakteru procesów tribologicznych zachodzących podczas przetwórstwa [1, 5].

Charakterystyka kompozytów i nanokompozytów polimerowo-metalowych

Kompozyty oraz nanokompozyty z cząstkami w postaci proszku wytwarzane są głównie metodami [7]:

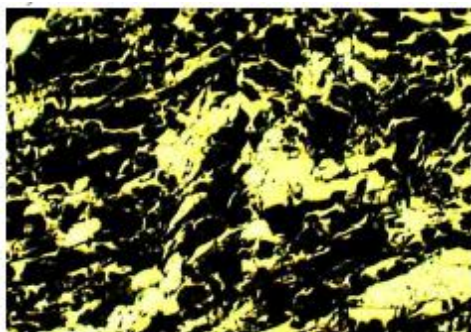
- mieszania bezpośredniego w stanie uplastycznionym lub stopionym,
- mieszania z polimerem w roztworze,

- mieszania z monomerem,
- polimeryzacji *in situ*.

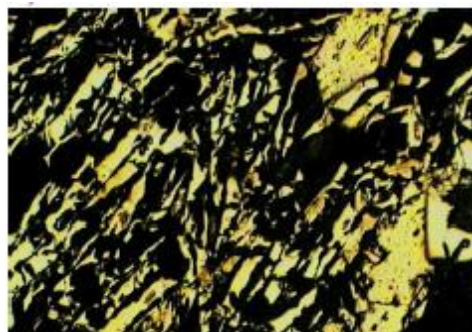
Środki pomocnicze w postaci proszków dodawane są do tworzyw polimerowych w celu polepszenia właściwości mechanicznych, dielektrycznych, cieplnych, chemicznych czy przetwórczych (lepszy przepływ, zmniejszony skórcz przetwórczy). Do środków tych zalicza się przede wszystkim: węglan wapnia, tlenek magnezu, tlenek berylu, talk, kredę oraz tlenki metali (aluminium, mosiądz, nikiel, miedź i żelazo). Dodanie proszków metali do tworzywa polimerowego skutkuje istotną zmianą jego właściwości i struktury. Dodanie aluminium i mosiądzu powoduje zwiększenie przewodności akustycznej, proszek niklu zwiększa udarność, zaś miedź polepsza stabilność cieplną [1, 3, 4].

Analiza literatury wykazała, że badania kompozycji polimerowych zawierających metale dotyczą głównie tworzyw litych (rys. 1) [9, 13], obecnie najczęściej stosowany napełniacz metaliczny ma postać włókien, zaś kompozyty zawierające metale są wytwarzane głównie w procesie wtryskiwania lub galwanizacji (rys. 2) [5, 9]. Dodanie proszków metali powoduje otrzymanie wytworów o nowych, specjalnych właściwościach jak przewodnictwo elektryczne, ciepłe, magnetyczne oraz zmniejszoną ścieralność. Dodatkowo następuje zwiększenie właściwości barierowych i wytrzymałościowych jak twardość czy wytrzymałość na rozciąganie [7].

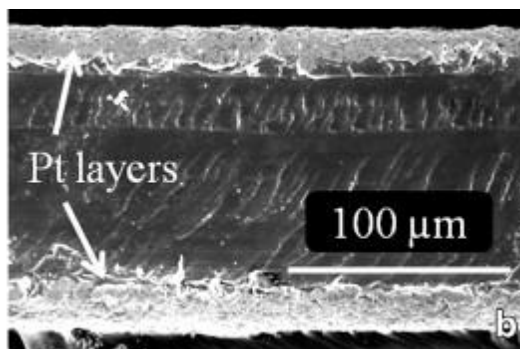
a)



b)



Rys. 1. Widok przekroju poprzecznego kompozytu o osnowie żywicy epoksydowej:
a) z żelazem, b) z aluminium [12]



Rys. 2. Widok struktury kompozytu polimerowo–metalowego PVDF/PVP/PSSA otrzymanego w procesie galwanizacji [9]

Opis i przebieg badań

Badania procesu wytłaczania kształtowników obejmują: charakterystykę badań, charakterystykę czynników badawczych, opis tworzywa oraz napełniacza stosowanych podczas wykonywania badań, a także pomiary oraz analizę otrzymanych wyników.

Badania doświadczalne zawierają następujące etapy:

- dobór poli(chlorku winylu) plastyfikowanego,
- dobór napełniacza w postaci proszku żelaza,
- wprowadzenie napełniacza do badanego poli(chlorku winylu) plastyfikowanego,
- przeprowadzenie prób wytłaczania konwencjonalnego z wykonaniem pomiarów wybranych właściwości charakteryzujących proces, takich jak: szybkość obrotowa ślimaka, natężenie wypływu wytłoczyny, efekt Barusa, rozkład temperatury wzdłuż układu uplastyczniającego i głowicy wytłaczarskiej oraz charakterystyka czynnika chłodzącego,
- opracowanie wyników badań oraz ich interpretacja.

W programie badań doświadczalnych został przyjęty zbiór wybranych czynników badawczych, charakteryzujących proces wytłaczania konwencjonalnego.

W programie badań za **czynniki pośrednie** uznano:

- natężenie masowe \dot{G} wypływu wytłoczyny z głowicy wytłaczarskiej, kg/s ,
- efekt Barusa β , %,
- strumień energii doprowadzony do wytłaczarki i głowicy wytłaczarskiej Q_C , W ,
- strumień ciepła przenoszony przez tworzywo Q_T , W ,
- sprawność energetyczna wytłaczarki η_w , %.

Jako **czynniki bezpośrednie** uznano:

- temperatura wytłoczyny opuszczającej dyszę głowicy wytłaczarskiej, t_w , $^{\circ}C$,
- masa odcinka pomiarowego wytłoczyny m_w , kg ,
- czas wytłaczania odcinka pomiarowego wytłoczyny T_w , s ,

- czas pomiaru energii T_e , s ,
- rozkład temperatury w określonych punktach położonych wzdłuż układu uplastyczniającego wylączarki i wzdłuż głowicy wylączarskiej, $^{\circ}C$,
- rodzaj czynnika chłodzącego,
- temperaturę t czynnika chłodzącego,
- szerokość wylączyny, mm ,
- grubość wylączyny, mm ,
- szerokość dyszy, mm ,
- grubość dyszy, mm .

Za **czynniki zmienne** przyjęto:

- szybkość obrotowa ślimaka v , s^{-1} ,
- zawartość proszku metalu Fe w wylączynie, %

Czynnikami stałymi były:

- tworzywo badane – poli(chlorek winylu) plastyfikowany,
- sposób dozowania napelnacza, jakim jest proszek żelaza,
- liczba obrotów tarczy licznika energii elektrycznej, k ,
- elementy konstrukcyjne układu uplastyczniającego, zasobnika, głowicy wylączarskiej oraz innych elementów składowych linii technologicznej wylączania konwencjonalnego.

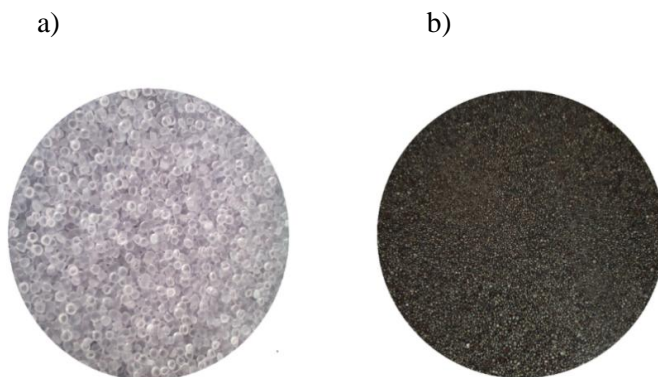
Za **czynniki zakłócające**, które mogą wpływać niekorzystnie na wyniki badań przyjęto:

- zmiana prądu elektrycznego,
- zmiana temperatury otoczenia,
- zmiana wilgotności powietrza.

Przy czym oceniono, że wpływ czynników zakłócających na wyniki badań jest bardzo mały i może on zostać pominięty.

Do badań zastosowano poli(chlorek winylu) plastyfikowany, transparentny w postaci granulatu firmy Alfa Sp. Z o.o. (Polska), o nazwie handlowej Alfavinyl GFM/4 – 31 – TR Podstawowe właściwości przetwarzanego poli(chlorku winylu) zostały przedstawione w tabeli 1.

Podczas procesu wylączania do wylączanego poli(chlorku winylu) dodawano napelnacz w postaci proszku żelaza, którego wygląd ogólny oraz skład przedstawiono odpowiednio na rysunku 3.b. oraz w tabeli 2b.



Rys. 3. Wygląd ogólny materiałów wchodzących w skład wytłaczarskiej kompozycji polimerowej: a) – granulatu poli(chlorku winylu) plastyfikowany, b) – proszek żelaza

Tabela 1. Podstawowe właściwości PVC Alfavinyl GFM/4–31–TR według danych producenta

Właściwość	Wartość
Gęstość, kg/m ³	1230
Współczynnik sprężystości, MPa	2600
Wytrzymałość na rozciąganie, Mpa	21
Wydłużenie przy zerwaniu, %	300
Twardość Shore A, °Sh	80

Tabela 2. Skład chemiczny proszku żelaza.

Wyszczególnienie	Wyniki badań
Węgiel, %	0,007
Siarka, %	0,01
Tlen, %	0,1
Żelazo, %	reszta
Granulacja +0,212 mm, %	0,0
Granulacja +0,150 mm, %	19
Granulacja +0,045 mm, %	98

Dodawanie proszku żelaza powoduje znaczące zmiany we właściwościach oraz strukturze otrzymywanej wycłoczyny. Napełniacz dodawano w ilościach odpowiednio 0%, 1,2%, 1,8%, 2,4% oraz 3%. Przed przystąpieniem do procesu wycłaczania nastawiono temperaturę w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego oraz w głowicy wytłaczarskiej za pomocą układu regulacji automatycznej, w który jest wyposażona wytłaczarka T-32-25. Temperatura w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego wynosiła odpowiednio, zgodnie z programem badań: 110, 120, 130 oraz 140°C, natomiast temperatura w głowicy wytłaczarskiej wynosiła 150°C.

Proces wycłaczania konwencjonalnego rozpoczynano od stabilizowania rozkładu nastawionej temperatury. Następnie zasypywano poli(chlorek winylu) bez dodatku napełniacza, zgodnie z przyjętym dozowaniem proszku żelaza. Kolejno ustawiono ustaloną wartość szybkości obrotowej ślimaka.

Po stabilizacji procesu, w zadanych warunkach, przeprowadzono pomiary czynników badanych bezpośrednio, tj. masowego natężenia wypływu wycłoczyny z głowicy wytłaczarskiej oraz wykonano pomiary rozkładu temperatury. Kolejne badane próbki poli(chlorku winylu) już z dodatkiem napełniacza w postaci proszku żelaza w odpowiedniej ilości wprowadzono do zasobnika wytłaczarki.

W trakcie prowadzonego procesu wycłaczania poli(chlorku winylu) przeprowadzono pomiary szybkości obrotowej ślimaka, masowego natężenia wypływu wycłoczyny z głowicy wytłaczarskiej, efektu Barusa oraz obliczono wartość strumienia ciepła przenieszonego przez tworzywo w układzie uplastyczniającym i głowicy wytłaczarskiej, a także wartość strumienia energii doprowadzanego do wytłaczarki i głowicy wytłaczarskiej.

Wycłoczyna z poli(chlorku winylu) po wyjściu z dyszy głowicy wytłaczarskiej była ochładzana wodą w wannie chłodzącej o temperaturze $18 \pm 2^\circ\text{C}$, a następnie odbierana za pomocą urządzenia odbierającego.

Proces wycłaczania konwencjonalnego poli(chlorku winylu) został przeprowadzony na stanowisku laboratoryjnym linii technologicznej wycłaczania kształtowników, przeznaczonej do wycłaczania tworzyw termoplastycznych w postaci granulatu. Linia technologiczna wyposażona w wytłaczarkę jednoślindakową z bezstopniową regulacją szybkości obrotowej ślimaka, głowicę wytłaczarską oraz standardowe urządzenia pomocnicze (chłodzące, w postaci wanny chłodzącej oraz urządzenie odbierające) została pokazana na rysunku 4.



Rys. 4. Wygląd ogólny linii technologicznej wytłaczania konwencjonalnego

Podstawowym elementem linii technologicznej do wytłaczania jest wytłaczarka jednoślindakowa T-32-25, której charakterystyka została przedstawiona w tabeli 3.

Tabela 3. Podstawowe dane techniczne wytłaczarki T-32-25 [15]

Lp.	Wielkość charakterystyczna	Jednostka	Wartość
1	Wydajność	kg/h	3÷12
2	Średnica ślimaka	mm	32
3	Stosunek długości do średnicy ślimaka	–	25
4	Obroty ślimaka	s ⁻¹	0,55÷2,00
5	Ilość stref grzejnych cylindra	–	4
6	Moc silnika napędowego	kW	5,5
7	Moc grzejników układu uplastyczniającego i głowicy wytłaczarskiej	kW	4
8	Masa wytłaczarki	kg	840

W procesie wykorzystany został ślimak klasyczny przeznaczony do przetwórstwa poli(chlorku winylu). Ślimak ten ma ciągły kanał śrubowy na całej długości części roboczej oraz redukcję jednostkową i redukcję całkowitą. Wykonany został ze stali narzędziowej, był azotowany i polerowany. Do badań procesu wytłaczania wykorzystano głowicę wytłaczarską do wytłaczania kształtowników (rys. 5).

Odczyty i rejestrację wartości czynników badanych bezpośrednio podczas procesu wytłaczania konwencjonalnego, rozpoczęto po ustabilizowaniu się procesu. Po każdorazowym odczytaniu wartości czynników badanych bezpośrednio w procesie oraz po pobraniu odcinków pomiarowych otrzymanej wytłoczyny w celu określenia czynników badanych pośrednio, wsypywano do zasobnika wytłaczarki kolejną próbkę tworzywa z dodatkiem napelniacza i przeprowadzono pomiary od początku.

Odczyty wartości temperatury w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego wytłaczarki oraz w głowicy wytłaczarskiej, a także szybkości obrotowej ślimaka wytłaczarki, były wykonywane bezpośrednio podczas wytłaczania odcinków pomiarowych wytłoczyny. W trakcie badań zostały przyjęte takie same wartości nastawiane temperatury w poszczególnych strefach funkcjonalnych układu uplastyczniającego wytłaczarki oraz głowicy wytłaczarskiej. Wartości tych wielkości były utrzymywane poprzez standardowe układy automatycznej regulacji, wchodzące w skład stanowiska badawczego.



Rys. 5. Wygląd głowicy wytłaczarskiej z wytłaczaną taśmą z PVC i proszku żelaza

Natężenie masowe \dot{G} wypływu tworzywa z głowicy wytłaczarskiej (wydajność masowa procesu wytłaczania) dla wytłaczanego poli(chlorku winylu) modyfikowanego napelniaczem w postaci proszku żelaza obliczano korzystając z zależności:

$$\dot{G} = \frac{m_w}{t_w} \quad [\text{kg/s}] \quad (1)$$

gdzie: m_w – masa wytłoczonego odcinka pomiarowego,
 t_w – czas wytłaczania odcinka pomiarowego.

Wartość β liczby Barusa, charakteryzującej stopień rozszerzenia wpływającego strumienia tworzywa polimerowego z głowicy wytłaczarskiej wyznaczano z zależności:

$$\beta = \frac{A_s}{A_k} 100 \quad [\%] \quad (2)$$

gdzie: A_s – pole przekroju poprzecznego strumienia
 A_k – pole przekroju poprzecznego kanału dyszy.

Wartość strumienia ciepła przenieszonego przez tworzywo w układzie uplastyczniającym i głowicy wytłaczarskiej Q_T , wyznaczano z poniższej zależności:

$$Q_T = \dot{G} \Delta h \quad [\text{W}] \quad (3)$$

gdzie: \dot{G} – masowe natężenie przepływu tworzywa,
 Δh – wartość przyrostu entalpii właściwej tworzywa.

Wartość entalpii właściwej h dla temperatury ostatniej strefy układu uplastyczniającego, wynoszącej 140°C jest równa 0,21 J/kg.

Wartość strumienia energii doprowadzonego do wytłaczarki i głowicy wytłaczarskiej wyznaczano z zależności:

$$Q_c = \frac{z k \delta}{T_e} \quad [\text{W}] \quad (4)$$

gdzie: z – stała licznika energii elektrycznej,
 k – liczba obrotów tarczy licznika,
 δ – wielkość stała, wynosząca 1 kJ,
 T_e – czas pomiaru energii.

Sprawność energetyczna wytłaczarki została obliczona ze wzoru:

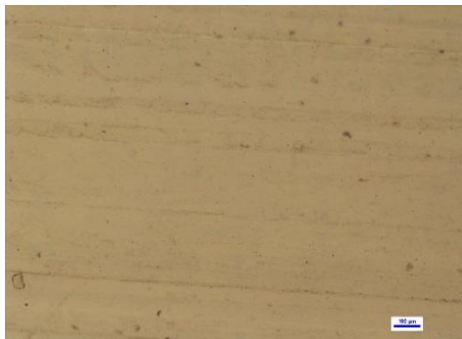
$$\eta_w = \frac{Q_T}{Q_c} 100 \quad [\%] \quad (5)$$

gdzie: Q_T – strumień ciepła przenieszonego przez tworzywo w układzie uplastyczniającym i w głowicy wytłaczarskiej,
 Q_c – strumień energii doprowadzanej do wytłaczarki i głowicy wytłaczarskiej.

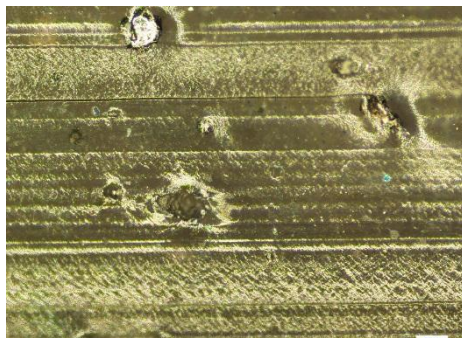
Wyniki badań

Na skutek procesu wytłaczania poli(chlorku winylu) z proszkiem żelaza otrzymano wycłocznę o strukturze przedstawionej na rysunku 6.

a)



b)



Rys. 6. Morfologia wycłoczyn: a) – PVC lity, b) – PVC z proszkiem żelaza (1,8%).

Podczas przeprowadzonych badań procesu wytłaczania konwencjonalnego poli(chlorku winylu) modyfikowanego proszkiem żelaza, w tym wykonania przewidzianych w programie pomiarów oraz obliczeń, uzyskano dane, które zestawiono w tabelach 4÷8.

W podanych tabelach przedstawiono wyniki pomiarów odpowiednio: masowego natężenia wypływu wycłoczyny z głowicy wycłaczarskiej, liczbę Barusa, wartość strumienia ciepła przenoszonego przez tworzywo w układzie uplastyczniającym oraz w głowicy wycłaczarskiej, wartość strumienia energii doprowadzanego do wycłaczarki i do głowicy wycłaczarskiej oraz sprawność energetyczną wycłaczarki.

Tabela. 4. Wyniki pomiarów masowego natężenia wypływu tworzywa z głowicy wylączarskiej

Dozowanie żelaza, %	Szybkość obrotowa ślimaka, v, s^{-1}	Masa próbki, m_w, g	Czas wylączania odcinka pomiarowego, T_w, s	Natężenie masowe, $\dot{G}, g/s$
0	1,16	97,3	60	1,622
1,2		105,8		1,763
1,8		106,4		1,773
2,4		106,9		1,782
3		107,5		1,792

Tabela 5. Wyniki pomiarów liczby Barusa

Dozowanie żelaza, %	Szybkość obrotowa ślimaka, v, s^{-1}	Pole przekroju poprzecznego próbki, A_s, mm^2	Pole przekroju poprzecznego kanału dyszy wylączarskiej, A_k, mm^2	Efekt Barusa, $\beta, \%$
0	1,16	27,05	28,91	106,87
1,2		27,49		108,61
1,8		27,49		108,62
2,4		27,84		109,98
3		28,11		111,06

Tabela 6. Wyniki pomiarów wartości strumienia ciepła przenieszonego przez tworzywo w układzie uplastyczniającym i głowicy wylączarskiej

Dozowanie żelaza, %	Szybkość obrotowa ślimaka, v, s^{-1}	Natężenie masowe, $\dot{G}, g/s$	Wartość strumienia ciepła przenieszonego przez tworzywo w układzie uplastyczniającym i głowicy wylączarskiej, Q_T, W
0	1,16	1,622	616,23
1,2		1,763	670,07
1,8		1,773	673,87
2,4		1,782	677,03
3		1,792	680,83

Tabela 7. Wyniki pomiaru wartości strumienia energii doprowadzanego do wylączarki i głowicy wylączarskiej.

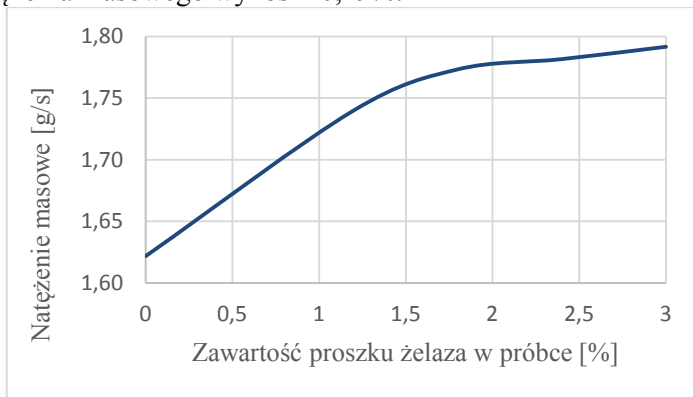
Liczba obrotów tarczy licznika	Stała licznika energii elektrycznej, z	Wielkość stała, δ , J	Czas pomiaru energii elektrycznej, T_e , s	Wartość strumienia energii doprowadzonego do wylączarki i głowicy wylączarskiej, Q_c , W
5	30	1000	43,50	3448,276
			42,75	3508,772
			41,06	3653,19
			40,42	3653,19
			39,74	3711,034

Tabela 8. Wyniki pomiaru sprawności energetycznej wylączarki

Wartość strumienia ciepła przenieszonego przez tworzywo w układzie uplastyczniającym i głowicy wylączarskiej, Q_T , W	Wartość strumienia energii doprowadzonego do wylączarki i głowicy wylączarskiej, Q_c , W	Sprawność energetyczna wylączarki, η , %
223,74	4945,598	17,87
352,84	5624,297	19,10
345,76	5294,741	18,45
356,10	5294,741	18,53
352,54	5172,414	18,35

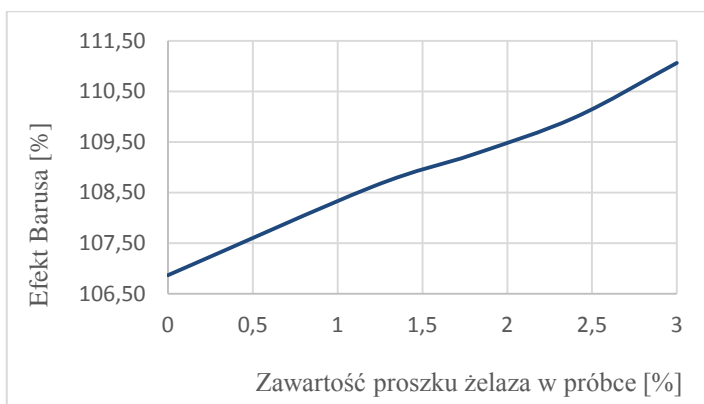
Otrzymane wyniki badań przedstawiono również w postaci graficznej, sporządzając odpowiednie wykresy zależności pomiędzy masowym natężeniem wypływu wylączyny z głowicy wylączarskiej i zawartością proszku żelaza w poli(chloroku winylu), liczbą Barusa i zawartością proszku żelaza w poli(chloroku winylu), pomiędzy wartością strumienia ciepła przenieszonego przez tworzywo w układzie uplastyczniającym i w głowicy wylączarskiej oraz wartością strumienia energii doprowadzanego do wylączarki i do głowicy wylączarskiej i zawartością proszku żelaza w poli(chloroku winylu), a także pomiędzy sprawnością energetyczną wylączarki i zawartością proszku w PVC (rys.7-9). Wykres zależności masowego natężenia wypływu tworzywa z głowicy wylączarskiej od zawartości proszku żelaza w poli(chloroku winylu) przedstawiono na rysunku 7. W całym zakresie zwiększania dozowania proszku żelaza wzrasta masowe natężenie. Znaczny wzrost jest zauważalny pomiędzy 0% dozowaniem proszku żelaza (tworzywo lite), a tworzywem o określonej

zawartości 1,2% proszku żelaza. Mianowicie natężenie masowe wzrosło o 7,41%. Pozostały wzrost natężenia masowego do wzrostu dozowania zawartości proszku żelaza jest nieznaczny, wynosi bowiem 1–2%. Całkowity wzrost natężenia masowego wynosi 10,49%.



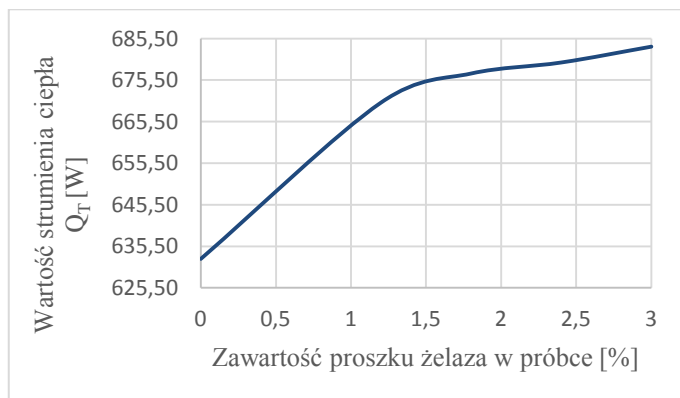
Rys. 7. Zależność masowego natężenia \dot{G} wypływu tworzywa z głowicy wylączarskiej od zawartości proszku żelaza w wylączanych kształtownikach

Liczba Barusa, która jest miarą efektu Barusa, zwiększała się wraz ze wzrostem dozowania zawartości proszku żelaza do poli(chlorku winylu). Na wykresie przedstawiającym te zależności (rys. 8) można zauważyć, że największy wzrost jest pomiędzy litym tworzywem a tworzywem z 1,2% zawartością proszku żelaza. Wzrost ten wyniósł 1,74 punktu procentowego. W kolejnych zakresach dozowania zawartości proszku żelaza, efekt Barusa wzrasta w miarę proporcjonalnie, wynosząc odpowiednio: 0,64; 0,73; 1,08 punktu procentowego. Całkowity wzrost wartości β liczby Barusa wynosi 4,19 punktu procentowego.



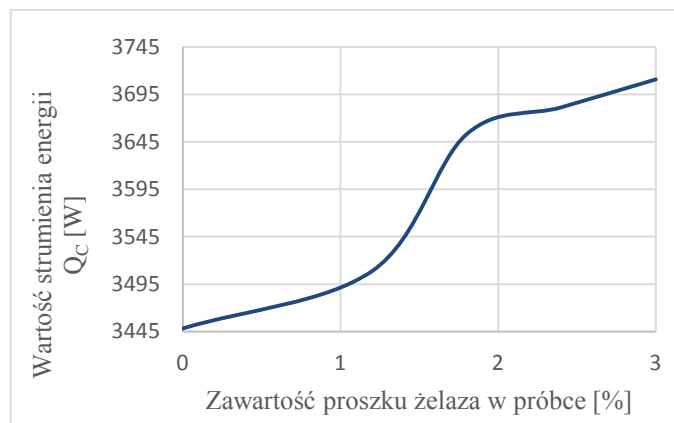
Rys. 8. Zależność wartości liczby Barusa β od zawartości proszku żelaza w wylączanych kształtownikach

Wykres zależności strumienia ciepła przenoszonego przez tworzywo w układzie uplastyczniającym i w głowicy wylączarskiej od dozowania zawartości proszku żelaza przedstawia rysunek 9. Wartość strumienia w całym zakresie dozowania wzrasta; minimalnie w przedziale 1,2–3% dozowania zawartości proszku żelaza o 13,45 W (2%), natomiast znaczny wzrost następuje w przedziale 0–1,2% i wynosi on 5,95%.



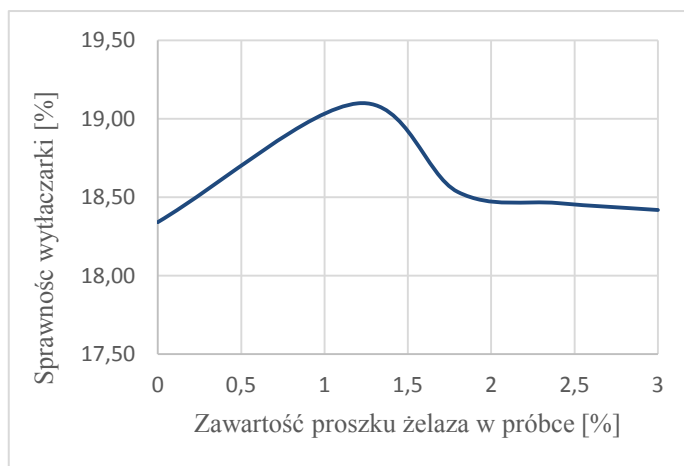
Rys. 9. Zależność wartości strumienia ciepła przenoszonego przez tworzywo w układzie uplastyczniającym i głowicy wylączarskiej Q_T od zawartości proszku żelaza w wylączanych kształtownikach

Poniższy wykres (rys. 10) przedstawia wartość strumienia energii doprowadzonego do wylączarki i głowicy wylączarskiej w funkcji dozowania zawartości proszku żelaza.



Rys. 10. Zależność wartości strumienia energii doprowadzonego do wylączarki i głowicy wylączarskiej Q_C od zawartości proszku żelaza w wylączanych kształtownikach

Całkowity wzrost wartości strumienia energii Q_C wynosi 7,62%, największy wzrost wystąpił w próbce, która miała dozowanie o zawartości 1,8% proszku żelaza i wyniósł 4,12%, najmniejszy wzrost w próbkach 2,4% oraz 3% zawartości proszku żelaza i wyniósł odpowiednio 0,77% oraz 0,8%. Sprawność energetyczną wycłaczarki w funkcji dozowania zawartości proszku żelaza w poli(chloroku winylu) przedstawia rysunek 11. Sprawność energetyczna wycłaczarki dla całego procesu zawierała się w przedziale 18,34–19,10%. Wzrost tej wartości nastąpił w przedziale 0–1,2%, w którym wyniósł 0,76 punktu procentowego. Nieiwdelki spadek sprawności energetycznej wycłaczarki można zauważyć w przedziale 1,2–3% dozowania zawartości proszku żelaza, w którym to maleje z wartości wynoszącej 19,1% do wartości 18,42%.



Rys. 11. Zależność sprawności energetycznej η wycłaczarki od zawartości proszku żelaza w wycłaczanych kształtkownikach

Podsumowanie

Przeprowadzone badania doświadczalne przebiegu i efektów procesu wycłaczania konwencjonalnego poli(chloroku winylu) modyfikowanego napełniaczem w postaci proszku żelaza, a także rozważania teoretyczne związane tematycznie z podjętą w badaniach problematyką, pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- modyfikowanie poli(chloroku winylu) wymienionym środkiem w postaci proszku żelaza powoduje zmiany w przebiegu procesu wycłaczania konwencjonalnego, określone głównie przez masowe natężenie wypływu wycłoczyny z głowicy wycłaczarskiej oraz przez efekt Barusa,
- zmiany natężenia wypływu wycłoczyny z głowicy wycłaczarskiej oraz zmiany efektu Barusa są spowodowane przede wszystkim zmianą struktury fizycznej poli(chloroku winylu) modyfikowanego proszkiem żelaza.

Wraz ze wzrostem dozowania zawartości proszku żelaza do wytłaczanego poli(chlorku winylu) plastyfikowanego wzrasta masowe natężenie wypływu wycłoczyny z głowicy wycłaczarskiej, jak również efekt Barusa. Wartość strumienia ciepła przenieszonego przez tworzywo w układzie uplastyczniającym i w głowicy wycłaczarskiej oraz wartość strumienia energii doprowadzanego do wycłaczarki i głowicy wycłaczarskiej, również wraz ze wzrostem dozowania zawartości proszku żelaza do poli(chlorku winylu) plastyfikowanego wzrasta w porównaniu do procesu wytłaczania tworzywa litego (zawartość 0% proszku żelaza). Sprawność energetyczna wycłaczarki, na której wykonano proces badania wytłaczania konwencjonalnego poli(chlorku winylu) modyfikowanego napełniaczem w postaci proszku żelaza kształtuje się w granicach 18-19%. Proces wytłaczania konwencjonalnego został przeprowadzony prawidłowo, a bardzo mały procentowy wynik sprawności energetycznej wycłaczarki może świadczyć o jej dużym zużyciu, przez co wynik ten jest niezadawalający.

Badania procesu wytłaczania konwencjonalnego poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem w postaci proszku żelaza wykazały nieznaczny wpływ doboru warunków tego procesu na jego przebieg. Ustalenie wartości i rozkład temperatury w układzie uplastyczniającym wycłaczarki oraz w głowicy wycłaczarskiej może być takie samo, jak przy wytłaczaniu tego samego tworzywa lecz litego.

Modyfikacja materiałów polimerowych poprzez dodanie do tworzywa wejściowego napełniacza skutkuje zmianą, zarówno parametrów procesu wytwarzania oraz przede wszystkim uzyskanymi właściwościami otrzymanych wytworów. Wartości mierzonych właściwości fizycznych i mechanicznych zależą w dużym stopniu od rodzaju oraz ilości dodanego napełniacza. Podczas przetwarzania kompozytów polimerowych zawierających napełniacze należy zwrócić szczególną uwagę na rodzaj, ilość oraz formę napełniacza, które warunkują nam późniejsze właściwości wytworu.

Literatura

- [1] Banasiak A, Sterzyński T., *Właściwości kompozytów polimerowych PE + talk*, Kompozyty, 2002, 3, s. 126–130.
- [2] Dobrzański L.A., Drak M., *Materiały kompozytowe o osnowie polimerowej zbrojone cząstkami stopu ze sproszkowanej szybko chłodzonej taśmy Nd-Fe-B*. 11th International Scientific Conference AMME' 2013, Gliwice – Kraków, 2013.
- [3] Gnatowski A.,: Wpływ rodzaju napełniacza na właściwości wybranych mieszanin polimerowych, Kompozyty 2005, 5, 2, s. 63–68.

- [4] Jakubowska P., Sterzyński T., Samujło B., *Badania reologiczne kompozytów poliolefinowych o wysokim stopniu napelnienia z uwzględnieniem charakterystyk p-v-T*, Polimery 2010, 55, s.379–389.
- [5] Kaczmar J., Wróblewski R., Nakonieczny L., Iwko I., *Wytwarzanie i właściwości elementów hybrydowych typu metal-tworzywo polimerowe*, Polimery 53, 2008, 7–8, s. 519–525.
- [6] Kozłowski M.,: *Termoplastyczne kompozyty in situ*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2002.
- [7] Królikowski W., *Nanokompozyty polimerowe*, Kompozyty 2004, 9, 4.
- [8] Łoziński J., *Tworzywa sztuczne wzmacniane włóknem szklanym*. Wydawnictwo Naukowo–Techniczne., Warszawa 1962.
- [9] Panwar V., et all, *Dynamic mechanical, electric al and actuation properties of ionic polimer metal composites using PVDF/PVP/PSSA blend membranes*. Materials Chemistry and Physics 135, 2012, 2–3, s. 928–937.
- [10] Rabek J.F.,: *Współczesna wiedza o polimerach*. Wydawnictwo PWN, Warszawa 2008.
- [11] Sasimowski E., Józwick J.,: *Wpływ włókien szklanych na zjawisko powolnego wzrostu pęknięć wyprasek polipropylenowych*. Polimery, 2002, 47, s. 54–59.
- [12] Stasiak J.,: *Wytłaczanie Tworzyw polimerowych*. Zagadnienia wybrane, Bydgoszcz 2007.
- [13] Tasdemir M., Gulsoy H.O.: *Mechanical properties of polymers filled with iron powder*. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials 2008, 57, 3, s. 258–265.
- [14] Tor-Świątek A.,: *Selected physical properties of extruded composites type of porous PVC–metal*. Advances in Science and Technology 2014, 8, 23, s. 14–18.

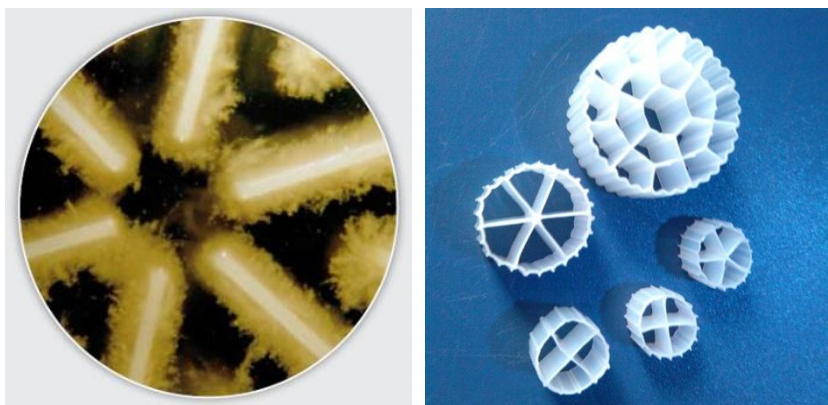
4.2. Zastosowanie kompozytów polimerowo-drzewnych jako nośników błony biologicznej w technologii oczyszczania ścieków

Wstęp

Kompozyty polimerowo drzewne to nowoczesne materiały konstrukcyjne wykorzystywane w wielu dziedzinach, między innymi w przemyśle meblarskim, ogrodniczym i w budownictwie. Jak dowodzą najnowsze badania mają one również olbrzymi wpływ na rozwój technologii oczyszczania ścieków, a w szczególności na innowacyjne rozwiązania w tym zakresie. Pomimo tego, że w każdej dziedzinie dąży się do rozwiązań scentralizowanych, to w oddali zarysowuje się koncepcja małych, ekologicznych, tanich i niezawodnych rozwiązań oczyszczania ścieków.

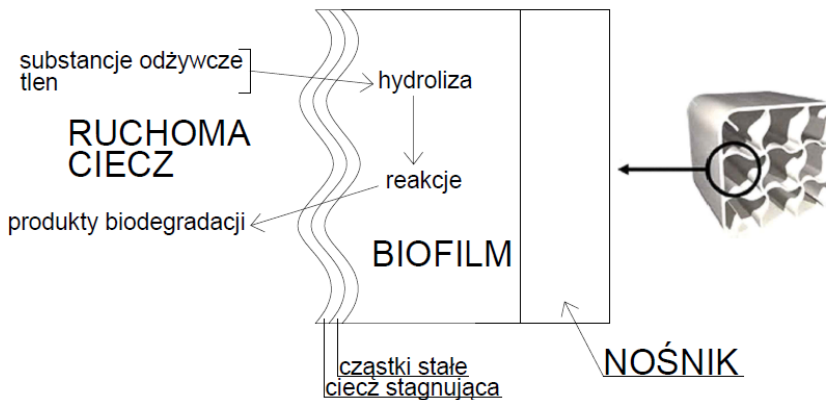
Materiały polimerowo drzewne

Wykorzystanie materiałów polimerowo-drzewnych pozwoli na zintensyfikowanie procesów biodegradacji w przypadku wykorzystania ich do oczyszczania dużej ilości ścieków trudnych, przemysłowych, a w przypadku oczyszczalni małych, lokalnych czy też przydomowych, pozwoli na osiągnięcieżądanego rezultatu przy niższym koszcie eksploatacyjnym oraz przy niewielkiej kubaturze oczyszczalni. W proponowanych rozwiązaniach z wykorzystaniem materiałów polimerowo-drzewnych dąży się do minimalizacji objętości reaktorów, zmniejszenia zużycia energii oraz do zwiększenia stopnia i rodzaju zanieczyszczeń, które są usuwane. Nowoczesną technologią oczyszczania ścieków, która od kilkunastu lat uzyskuje coraz większe uznanie na świecie, jest metoda zawieszonoego złoża ruchomego MBBR (ang. *Moving Bed Biofilm Reaktor*).



Rys. 1. Cylindryczne kształtki i zawieszony na nich biofilm [3–4]

Technologię MBBR stworzył w połowie lat 80. XX wieku profesor Hallvard Ødegaard z Norweskiego Uniwersytetu Nauki i Technologii przy udziale małej firmy Kaldnes Miljøteknologi (obecnie AnoxKaldnes AS) oraz przy wsparciu finansowym rządu norweskiego (Królewska Norweska Rada ds. Badań Naukowych i Przemysłowych). Rozpoczęto poszukiwania nowego rozwiązania, które pozwoliłoby wykorzystać zalety zarówno metody osadu czynnego, jak i złoż biologicznych. Założono, że biomasa rozwijać się będzie na swobodnie poruszających się w reaktorze biologicznym elementach, które nazwano złożem ruchomym [1–2].



Rys. 2. Reakcje zachodzące między ściekami a biofilmem

Dzięki temu, w odróżnieniu od złoż biologicznych, do przyrostu mikroorganizmów wykorzystano całą objętość reaktora biologicznego, jednocześnie pozbywając się problemów z „zatykaniem się” złoża.

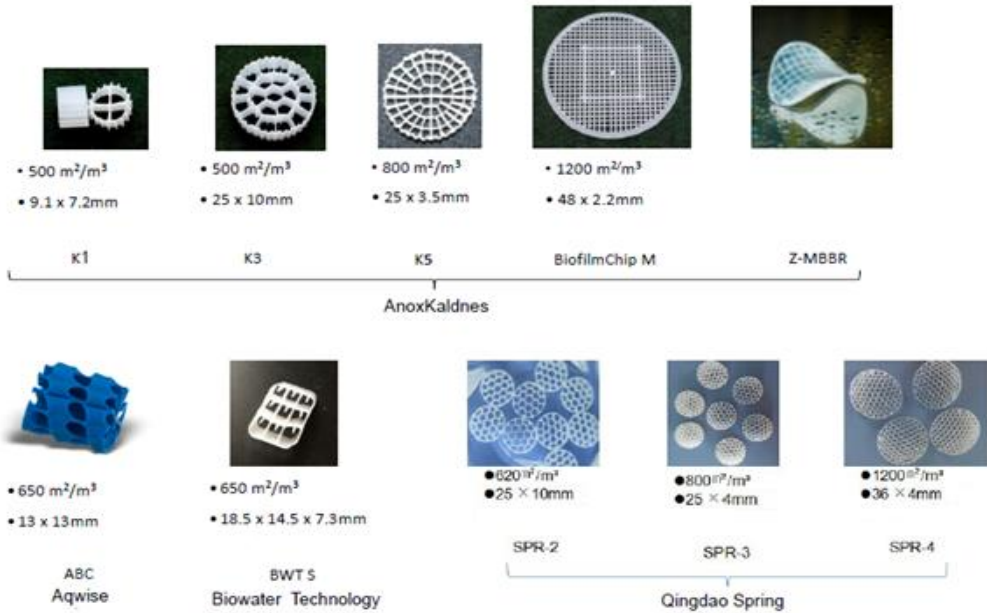
Porównując tę ideę z metodą osadu czynnego wykazano, że dzięki unieruchomieniu biomasy na nośnikach w układach technologicznych, można będzie zrezygnować z recyrkulacji osadu czynnego, co pozwoli wyeliminować problem pęcznienia osadu. Elementy MBBR są tak zaprojektowane, by stanowiły jak największą powierzchnię dla rozwoju błony biologicznej (rys. 1 i 2). Obecnie wykorzystywane są ruchome złoża biologiczne wykonane wyłącznie z materiałów polimerowych m. in.: polietylenu i polipropylenu (rys. 3). Charakterystykę różnego rodzaju nośników błony biologicznej stosowanych w reaktorach ze złożem ruchomym przedstawiono w tabeli 1. Nowatorskim rozwiązaniem w tej dziedzinie, przede wszystkim ze względu na dużą powierzchnię czynną pozwalającą na wzrost (powyżej $1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$) biofilmu, mogą być kompozyty polimerowo-drzewne. W zależności od tego jaki proces przebiega w danej komorze (denitryfikacja, nityfikacja), dobierane są odpowiednie parametry i kształt nośnika [1–2].

Tabela 1. Charakterystyka przykładowych nośników błony biologicznej stosowanych w reaktorach ze złożem ruchowym

Nazwa	Wytwórca	Materiał	Kształt	Rozmiar w jednostkach [mm]	Czynna powierzchnia właściwa [m ² /m ³ nośnika]	
K1	Anox Kaldnes Szwecja/ Norwegia	PE	walec, na zew. wypustki, wew. przegrody	ϕ 10, h 7	500	
K3				ϕ 25, h 12	500	
Natrix C2				ścięty stożek wew. wypustki	ϕ 36, h 30	220
Natrix M2				ϕ 64, h 50	200	
Biolox	Rauschert Verfahrenstechnik GmbH Niemcy	recykulowany PE/PP	walec wew. wypustki	ϕ 14, h 8	640	
Bioflow 9				walec na zew. wypustki, wew. przegrody	ϕ 9, h 7	800
FLOCOR-RMP		PP	walec	ϕ 15-20, h 20-30	160	
Fleece 2		PE materiał tekstylny	kawalki pociętych włókien	10x10x2	500	
2H-BCN 009 Plus	2H Plast Polska Sp. z o.o.	PE-HD	walec, na zew. wypustki, wew. przegrody i wypustki		963	
2H-BCN 009					834	
2H-BCN 030				ścięty stożek wew. przegrody		320

Technologia złoża ruchomego jest przykładem wykorzystania naturalnej immobilizacji biomasy, polegającej na wytworzeniu się przytwierdzonej do powierzchni ruchomego wypełnienia błony biologicznej, w celu zwiększenia efektywności oczyszczania ścieków. Kolonizacja różnych powierzchni przez

mikroorganizmy możliwa jest dzięki ich adhezyjnym właściwościom, a strukturę powstałego biofilmu stabilizują substancje polimeryczne wydzielane poza-komórkowo, tzw. EPS (*extra cellular polymeric substances*). Badania przeprowadzone nad wykorzystaniem kompozytów polimerowo-drzewnych w technologii złożów ruchomych dowodzą, że materiał ten doskonale spełnia się jako nośnik błony biologicznej przede wszystkim ze względu na dużą powierzchnię czynną (powyżej $1200\text{m}^2/\text{m}^3$).



Rys. 3. Przykłady nośników biofilmu [5]

Możliwość wykorzystania materiałów WPC jako nośników błony biologicznej w procesach oczyszczania ścieków oparto o badania kompozytów, w których osnowę stanowił polietylen, a napełniaczem były wióry drzewne stosowane na skalę przemysłową do produkcji płyt wiórowych. Prowadząc eksperyment dokonano analizy ilościowej i jakościowej powstałych biofilmów. Przeprowadzone badania wykazały bezpośredni wpływ napełniacza oraz wielkości jego cząstek na podatność kompozytów do tworzenia się na ich powierzchni biofilmu. Na podstawie badań stwierdzono, że modyfikacja czystych materiałów polimerowych, obecnie stosowanych w technologii MBBR, za pomocą dodatku mączki drzewnej przekłada się bezpośrednio i bardzo korzystnie na zmianę podatności powierzchni kompozytu na tworzenie się biofilmu [1, 2].

Kontrola pracy osadu czynnego

W zależności od charakteru danej oczyszczalni ścieków oraz składu dopływających ścieków, proces biologicznego oczyszczania odbywa się przy udziale zróżnicowanych organizmów. Teoretycznie w każdym biologicznym oczyszczaniu ścieków występują bakterie, natomiast skład pozostałych organizmów jest bardzo urozmaicony. Aby określić, czy organizmy występujące w komorze osadu czynnego realizują swoją pracę, należy przeprowadzać okresową, regularną kontrolę mikroskopową osadu czynnego. Dzięki takiej analizie możemy poznać zarówno skład organizmów występujących w osadzie, zaobserwować dominację danych gatunków, poznać zachodzące zmiany w liczebności i dominacji osobników, a także stwierdzić, czy dopływające ścieki nie zakłóca funkcjonowania systemu przez substancje toksyczne, które mogą zabić organizmy występujące w osadzie. Taka analiza daje nam jednocześnie informację o pracy całej oczyszczalni.

Obserwacje mikroskopowe prowadzi się przy użyciu mikroskopu optycznego (światłnego) przy powiększeniu około 100 razy, można też stosować powiększenia 150–400 razy, gdy chcemy zaobserwować np. drobne szczegóły lub większe bakterie. Zdecydowanie najłatwiej obserwuje się organizmy większe niż bakterie, czyli jednokomórkowe protisty (*Protista*) i wielokomórkowe organizmy zwierzęce (*Metazoa*). Podczas obserwacji mikroskopowej żywej zawiesiny osadu czynnego należy zwrócić uwagę na organizmy pływające w cieczy, kroczące (pełzające) po kłaczkach osadu i przyczepione na stałe do kłaczek osadu. Jest to szczególnie ważne podczas analizy orzęsków (*Ciliata*), wśród których wyróżniamy formy pływające, pełzające i osiadłe.

Ważną rolę odgrywają stosunki ilościowe poszczególnych grup organizmów. Na przykład duża liczebność wiciowców, ameb, bakterii nitkowatych i grzybów oraz bakterii spiralnych w dojrzałym osadzie, przy jednoczesnej małej ilości orzęsków świadczy o złym funkcjonowaniu systemu, przeciążeniu związkami organicznymi, braku tlenu lub dopływem ścieków zagniwających. Odwrotnie, dominacja orzęsków, zwłaszcza z rodzaju *Vorticella*, *Epistylis* i *Aspidisca* dowodzi, że osad pracuje prawidłowo.

Orzęski osiadłe są najbardziej charakterystycznym składnikiem osadu czynnego. Występują w szerokim zakresie obciążeń, a masowy ich rozwój świadczy o niestabilnych warunkach panujących w komorze. Orzęski pełzające występują najczęściej przy niskich i średnich obciążeniach. Dominacja ameb nagich i oskorupionych świadczy o długim wieku osadu, niskim stężeniu azotu amonowego i dobrym natlenieniu. Wrotki występujące w osadzie w niewielkich ilościach są wskaźnikiem dobrej pracy osadu czynnego i wysokiego stopnia oczyszczania ścieków. Natomiast nadmierny ich rozwój oraz duża liczebność nicieni są zjawiskiem niekorzystnym, gdyż przyczyniają się one do ubytku biomasy osadu.

Bardzo niekorzystnym zjawiskiem obserwowanym na terenach oczyszczalni ścieków jest tzw. pęcznienie (puchnięcie) osadu. Spowodowane jest ono przez nadmierny przerost kłaczków, które źle sedymentują i wypływają na powierzchnię w postaci kożucha. Przyczyną tego jest najczęściej masowy rozwój bakterii nitkowatych lub grzybów, niski odczyn pH, niedostateczne natlenienie lub dopływ zagnitych ścieków organicznych. Jest to najczęstsze zaburzenie pracy oczyszczalni, gdyż spęczniały osad flotuje w osadniku wtórnym, trudno sedymentuje, a kłaczkosy osad dostają się oczyszczonych ścieków, które odprowadzane są do odbiornika, np. do rzeki.

Analiza mikroskopowa osadu czynnego jest zatem cenną informacją dla technologów o procesach zachodzących na różnych etapach oczyszczania ścieków. Według metodyki, podczas analizy mikroskopowej osadu czynnego należy określić kilka charakterystycznych parametrów osadu, m.in. szacunkową liczebność bakterii swobodnie pływających, obecność i szacunkową liczebność bakterii nitkowatych, a także skład gatunkowy, liczebność i proporcje ilościowe mikroorganizmów. Podczas prowadzonych regularnych obserwacji określa się m.in. szacunkową liczebność mikroorganizmów, które tworzą biocenozę osadu [4–9]. Kryteria szacunkowej oceny liczebności organizmów występujących w osadzie czynnym podano w tabelach 2–3.

Tabela 2. Określenie liczebności organizmów w osadzie czynnym metodą szacunkową

Ocena pkt.	Określenie opisowe	Organizmy roślinne i zwierzęce powyżej 40 µm długości oraz skupiska bakterii zoogealnych	Wiciowce (<i>Flagellata</i>), śrubowce (<i>Spirillum</i>) i bakterie nitkowate	Bakterie swobodnie pływające (ziarniaki i formy cylindryczne)
1	sporadyczne (pojedyncze)	mniej niż 1 lub 1 organizm w 2–3 preparatach	do 15 organizmów w 2–3 preparatach	kilkanaście do kilkadziesiąt organizmów w 1 preparacie
2	niezbyt liczne	3÷5 organizmów w 1 preparacie	15÷30 organizmów w 1 preparacie	100÷200 organizmów w 1 preparacie
3	dość liczne	6÷20 organizmów w 1 preparacie	2÷5 organizmów w 1 polu widzenia	kilkadziesiąt organizmów w 1 polu widzenia
4	liczne	2÷5 organizmów w 1 polu widzenia	8÷20 organizmów w 1 polu widzenia	kilkaset organizmów w 1 polu widzenia
5	bardzo liczne	6÷15 organizmów w 1 polu widzenia	30÷60 organizmów w 1 polu widzenia	zagęszczają większość pola widzenia

Tabela 3. Ocena ilościowa bakterii nitkowatych na podstawie obserwacji mikroskopowej

Ocena pkt.	Określenie opisowe	Wynik obserwacji
0	brak	nie wykrywa się form nitkowatych (bardzo rzadko występuje, zwykle są pojedyncze nitki)
1	pojedynczo (sporadycznie)	występują sporadycznie w niektórych kłaczkach
2	niezbyt licznie	występują w połowie kłaczek
3	dość licznie	są obecne we wszystkich kłaczkach, ale w małych ilościach (1÷5 nitek w kłaczkach)
4	licznie	występują we wszystkich kłaczkach z przeciętną gęstością (5÷20 nitek w kłaczkach)
5	bardzo licznie	obserwowane we wszystkich kłaczkach z dużą gęstością (powyżej 20 nitek w kłaczkach)

Każda obserwacja mikroskopowa powoduje zatem, że można poszczególnym wykrytym mikroorganizmom nadać odpowiednią wartość punktową (np. od 0 lub 1 do 5 pkt.).

Metodyka badań własnych

Przeprowadzone badania mikrobiologiczne miały na celu określenie ilościowej i jakościowej oceny mikroorganizmów zasiedlających i bytujących na kształtkach wykonanych kompozytów o różnych udziałach procentowych poszczególnych składników. Do badań wytypowano 4 rodzaje kompozytów:

- 50L9/50PE,
- PE czysty,
- 40L9/60PP,
- PP czysty.

Jako osnowę kompozytów zastosowano polipropylen i polietylen. Drugim składnikiem była mączka drzewna. W badaniach wykorzystano mączkę drzewną firmy J. Rettenmaier & Söhne GmbH CoKG Niemcy, pochodzącą z drzew iglastych: Lignocel typ L9. Mączka zawierała cząstki o wymiarach 0,8–1,1 mm. Homogenizację polimerów z mączką drzewną przeprowadzono w procesie wyłaczania jednoślimalkowego; uzyskano granulaty kompozytowe. Wytworzone kompozyty w formie wiosełek typu 1A, zgodnych z normą EN ISO 527-2 umieszczono w komorze napowietrzania bioreaktora, o znanych parametrach technicznych w Centralnej Oczyszczalni Ścieków dla miasta Poznania w Koziogłowach. Średnio co dwa miesiące pobierano próbki (wioselka) do badań mikrobiologicznych.

Badania ilościowe i jakościowe organizmów wykonano przy użyciu mikroskopu optycznego Carl Zeiss Jena z okulem 12,5x, obiektywem 5x, 10x i 40x i powiększeniem tubusa 1,5x. Obserwacje mikroskopowe prowadzono przy powiększeniach 93,75x, 187,5x i (lub) 750x. W pierwszym etapie próbki

(kształtki) pobierano do sterylnych butelek. Jedną z kształtek płukano w 100 ml jałowej wody, natomiast z drugiej próbki zeszkobano osad do jałowych szklanych pojemników (naczynka wagowe). Taki sposób poboru umożliwiał uzyskanie wszystkich rodzajów drobnoustrojów występujących na kształtkach, zarówno form osiadłych, pełzających i swobodnie pływających, a także bakterii związanych z wytworzonym biofilmem.

Ilość wypłukanego i zeszkobanego osadu oceniano ilościowo, co dawało podstawę do stwierdzenia, który z materiałów wykazywał większą tendencję do zasiedlania i kolonizacji błony biologicznej i mikroorganizmów normalnie występujących w komorze osadu czynnego, w której były zawieszony kształtki. Z wypłukanego oraz zeszkobanego osadu wykonano preparaty mikroskopowe i dokładnie analizowano pod mikroskopem rodzaj oraz ilość znajdujących się w danym preparacie mikroorganizmów.

Liczebność mikroorganizmów występujących na badanych kształtkach określano zatem zmodyfikowaną metodą szacunkową w skali pięć stopniowej: bardzo liczne (5 pkt.), liczne (4 pkt.), dość liczne (3 pkt.), niezbyt liczne (2 pkt.) i pojedyncze (1 pkt.). Teoretycznie w przypadku bakterii nitkowatych można stosować skalę sześć stopniową, dodając do w/w określeń wartość 0 pkt., ale tylko wówczas, gdy nie wykrywa się form nitkowatych. Sytuacja taka występuje bardzo rzadko, gdyż zwykle w obserwacjach mikroskopowych wykrywa się pojedyncze bakterie nitkowate. Dlatego w niniejszym opracowaniu przyjęto skalę pięć stopniową.

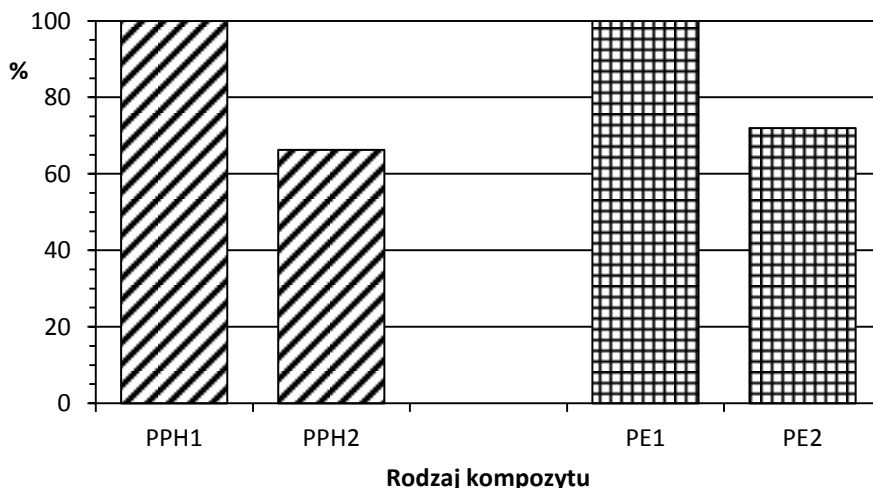
Wyniki badań

Podczas analizy mikroskopowej osadu zeszkobanego i wypłukanego z kształtek stwierdzono występowanie następujących grup mikroorganizmów: wiciowce (*Flagellata*), korzenionózki (*Rhizopoda*), orzęski (*Ciliata*), wrotki (*Rotatoria*, *Rotifera*), nicienie (*Nematoda*), brzuchorzęski (*Gastrotricha*), niesporczaki (*Tardigrada*), skąposzczety (*Oligochaeta*) i bakterie (*Bacteria*). Część w/w mikroorganizmów oznaczano do gatunku (np. *Epistylis rotans*) lub rodzaju (np. *Stentor sp.*), a niektóre zaliczono tylko do typu (np. *Tardigrada* n. det.).

Analizując ilość osadu tworzącego błonę biologiczną na poszczególnych kształtkach w całym okresie badawczym, można stwierdzić, że największe średnie powinowactwo do osadzania się i bytowania błony biologicznej wraz z mikroorganizmami posiadały kompozyty mieszane 50L9/50PE i 40L9/60PP. Natomiast na czystych materiałach: PE i PP ilość błony i mikroorganizmów była zdecydowanie mniejsza. Wskazuje to, że domieszka odpowiedniej mączki drzewnej wpływa pozytywnie na tworzenie się błony biologicznej na kształtkach wykonanych z właściwego surowca.

Na rysunku 4 porównano średni szacunkowy udział mikroorganizmów występujących na kształtkach wykonanych z różnych kompozytów PE i PP. Wartość średnią obliczono z prób zeszkobanych i wypłukanych z całego okresu

badawczego. Uzyskane wyniki zostały podane jako średnia szacunkowa liczebność oznaczonych mikroorganizmów na poszczególnych kompozytach. Największą średnią liczebność stwierdzonych organizmów na kompozytach 50L9/50PE i 40L9/60PP przyjęto za 100%, natomiast obliczona średnia liczebność organizmów na materiałach bez domieszek stanowiła dla PE czystego 72%, a dla PP czystego 66,3%.



Rys. 4. Średnie szacunkowe występowanie mikroorganizmów na kompozytach (PPH1 = 40L9/60PP, PPH2 = PP czysty, PE1 = 50L9/50PE, PE2 = PE czysty)

W tabeli 4 podano wykaz wykrytych mikroorganizmów z prób wyplukanych i zeszkrobanych z analizowanych kształtek, obliczoną średnią szacunkową liczebność poszczególnych organizmów zasiedlających badane kompozyty, końcową sumaryczną wartość punktową, która informuje o tendencji do zasiedlania i kolonizacji błony biologicznej na danym kompozycie, a także liczbę taksonów wykrytych mikroorganizmów.

Tabela 4. Średnia szacunkowa liczebność mikroorganizmów zasiedlających badane kompozyty (oznaczenia: 4,1–5,0 bardzo liczne, 3,1–4,0 liczne, 2,1–3,0 dość liczne, 1,1–2,0 niezbyt liczne, 0–1,0 sporadyczne)

Mikroorganizmy	Rodzaj kompozytu			
	50L9/50PE	PE czysty	40L9/60PP	PPH 648 T czysty
Wiciowce – <i>Flagellata</i>:				
Bodo sp.	0,125	0,25		
Peranema trichophorum	1,5	1,125	0,90	0,10
Korzenionózki – <i>Rhizopoda</i>:				
Arcella vulgaris	2,75	2,25	1,80	1,00
Amoeba proteus	0,875	0,125	0,60	0,50
Orzęski – <i>Ciliata</i>:				
Opercularia coarctata	2,625	2,375	2,40	1,50
Epistylis coronata	4,0	2,5	1,80	1,20
Epistylis rotans	4,0	2,5	1,70	2,00
Epistylis lacustris	4,25	2,75	3,90	3,00
Epistylis plicatilis	4,125	2,625	3,30	2,90
Epistylis chrysemydis	3,875	2,5	2,90	2,40
Vorticella microstoma	0,5	0,75	0,30	0,90
Vorticella convallaria	1,5	1,0	0,50	
Vorticella campanula	1,25			0,10
Carchesium polypinum	1,5	1,5	1,10	0,70
Discophrya elongata	1,875	2,0	0,10	0,10
Tokophrya sp.	1,75	1,125	0,60	0,80
Acineta sp.	1,25	0,875	0,50	0,40
Podophrya fixa			0,20	
Stentor sp.	0,25	0,5	1,10	
Aspidisca costata	0,75	0,875	1,60	0,90
Colpidium colpoda	0,5	0,125		
Litonotus sp.	0,25	0,25	1,60	0,70
Paramecium caudatum	0,375	0,25	2,00	0,60
Paramecium bursaria	0,375		0,90	0,20
Glaucoma scintillans	0,5	0,5	0,50	0,20
Spirostomum sp.	0,125		0,10	0,10
Strombidium viride	0,25		0,20	
Trichodina pediculus	0,25	0,25	0,10	
Uronema sp.	0,375			
Trachelophyllum pusillum			0,40	
Tetrahymena sp.			0,10	
Metopus sp.			0,10	

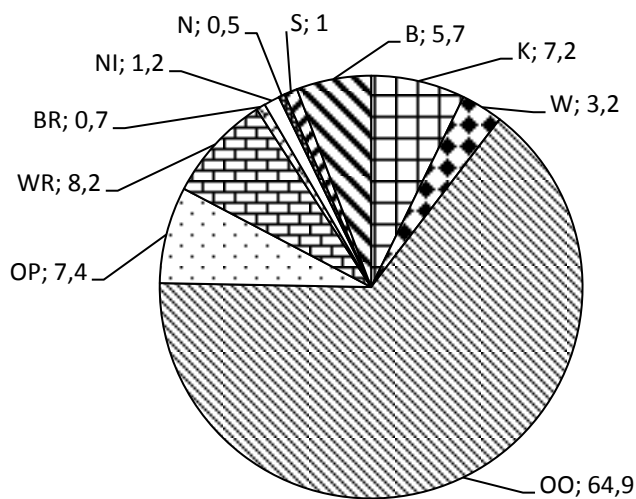
Tabela 4. Średnia szacunkowa liczebność mikroorganizmów zasiedlających badane kompozyty – cd.

Mikroorganizmy	Rodzaj kompozytu			
	50L9/50PE	PE czysty	40L9/60PP	PPH 648 T czysty
Wrotki – Rotatoria:				
Lecane sp.	0,375	0,375	0,80	0,40
Rotaria rotatoria	3,25	3,25	2,10	0,70
Philodina sp.	0,125		0,60	
Cephalodella sp.	0,375		0,10	
Nicienie – Nematoda:				
Nematoda n.det.	0,625	0,375	0,20	0,20
Brzuchorzęski – Gastrotricha:				
Gastrotricha n.det.	0,375	0,375		0,10
Niesporczaki – Tardigrada:				
Tardigrada n.det.	0,25		0,10	0,50
Skąposzczety – Oligochaeta:				
Aelosoma sp.	0,5			0,80
Bakterie – Bacteria:				
Bakterie swobodnie pływające	1,75	1,625	1,70	1,00
Bakterie nitkowate	1,125	1,375	1,10	1,20
Suma pkt.	50,500	36,375	38,00	25,20
Liczba taksonów	38	29	36	29

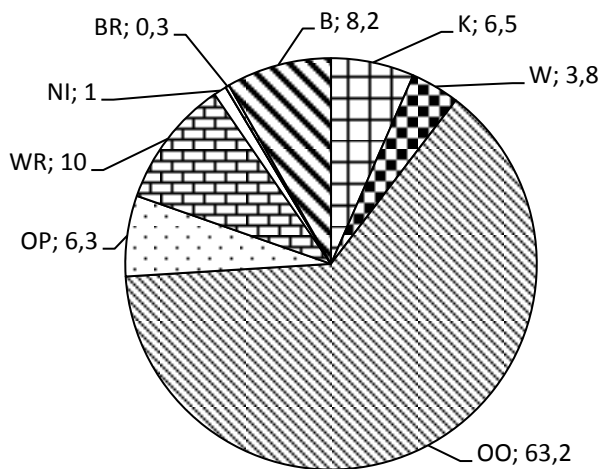
Z danych przedstawionych w tabeli 3 wynika, że w największych ilościach na poszczególnych kompozytach występowały orzęski osiadłe z rodzaju *Epistylis* i *Opercularia coarctata*, wrotki reprezentowane przez *Rotaria rotatoria*, a także korzenionózki i bakterie. Wśród wykrytych mikroorganizmów największe zróżnicowanie ilościowe i jakościowe stwierdzono u orzęsków (*Ciliata*), które reprezentowane były zarówno przez formy osiadłe, pelzające i swobodnie pływające.

Biorąc pod uwagę liczbę taksonów i ilość mikroorganizmów, które zasiedlały poszczególne kształtki stwierdzono, że najlepszym podłożem był kompozyt o składzie 50L9/50PE, a na drugim miejscu 40L9/60PP.

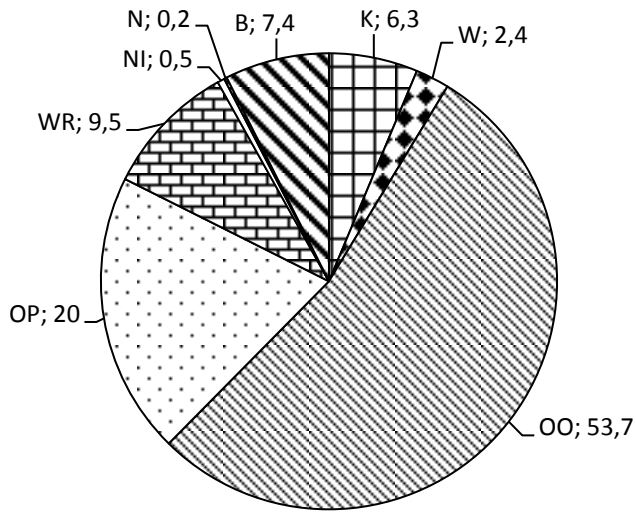
Na rysunkach 5–8 przedstawiono średni procentowy udział poszczególnych grup mikroorganizmów występujących na badanych kształtkach wykonanych z różnych kompozytów.



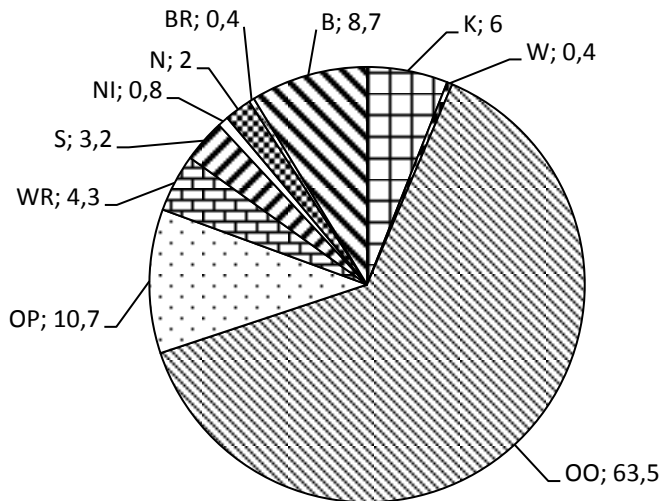
Rys. 5. Średni procentowy udział mikroorganizmów na kształtkach z kompozytu 50L9/50PE (K – korzenionózki, W – wiciowce, OO – orzęski osiadłe, OP – orzęski pływające i pływające, WR – wrotki, BR – brzuchorzęski, NI – nicienie, N – niesporczaki, S – skąposzczety, B – bakterie)



Rys. 6. Średni procentowy udział mikroorganizmów na kształtkach z kompozytu PE czysty (K – korzenionózki, W – wiciowce, OO – orzęski osiadłe, OP – orzęski pływające i pływające, WR – wrotki, NI – nicienie, BR – brzuchorzęski, B – bakterie)



Rys. 7. Średni procentowy udział mikroorganizmów na kształtkach z kompozytu 40L9/60PP (K – korzenionózki, W – wiciowce, OO – orzęski osiadłe, OP – orzęski pełzające i pływające, WR – wrotki, NI – nicienie, N – niesporczaki, B – bakterie)



Rys. 8. Średni procentowy udział mikroorganizmów na kształtkach z kompozytu PP czysty (K – korzenionózki, W – wiciowce, OO – orzęski osiadłe, OP – orzęski pełzające i pływające, WR – wrotki, S – skąposzczety, NI – nicienie, N – niesporczaki, BR – brzuchorzęski, B – bakterie)

Niezależnie od rodzaju kompozytu na poszczególnych kształtkach zawsze dominowały orzęski osiadłe, których średni procentowy udział w ogólnej liczebności organizmów wahał się od 53,7% (40L9/60PP) do 64,9% (50L9/50PE). Na drugim miejscu znajdowały się najczęściej orzęski pływające i pływające lub wrotki.

Wszystkie mikroorganizmy zasiedlające kompozyty spotykane były także w okresowych badaniach osadu czynnego występującego w komorze nityfikacji, w której umieszczone były badane kształtki. W badaniach samego osadu czynnego zauważono wyraźne wahania liczebności bakterii swobodnie pływających oraz nitkowatych, a także pozostałych mikroorganizmów. W wielu przypadkach stwierdzono, że liczebność mikroorganizmów na kształtkach była większa niż bezpośrednio w osadzie czynnym. Wskazuje to, że obecność podłoża stałego wpływa pozytywnie na rozwój biocenozy osadu czynnego, penetrację i długotrwałe osadzanie się zwłaszcza orzęsków osiadłych na kształtkach wykonanych z kompozytu. Oczywiście istotne znaczenie ma dobór odpowiedniego materiału do produkcji kształtek.

Obecnie ważne jest poszukiwanie nowych, skutecznych rozwiązań, atrakcyjnych pod względem ekonomicznym i technologicznym. Reaktory z ruchomymi nośnikami biomasy zapewniają dobry kontakt biomasy z substratem, dzięki czemu są wydajne i skuteczne, a udoskonalanie obecnych rozwiązań o wykorzystanie kompozytów polimerowo-drzewnych może w przyszłości przynieść bardzo wymierne efekty.

Literatura

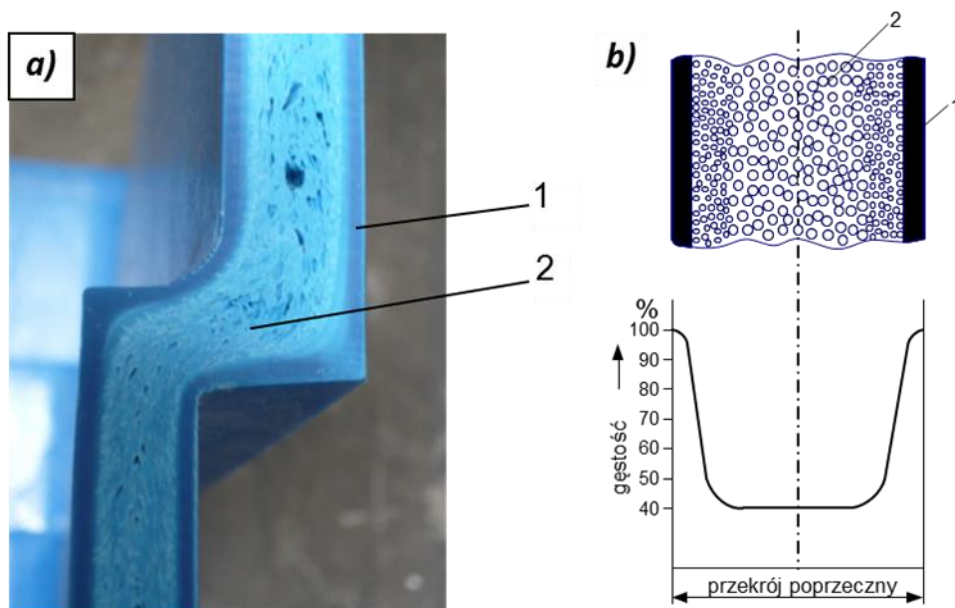
- [1] Kruszelnicka I., Ginter-Kramarczyk D., Michałkiewicz M., Zajchowski S., Kloziński A., Tomaszewska J., *Wykorzystanie kompozytów polimerowo-drzewnych w technologii złoża ruchomego*, Polimery 2014, 5, 423.
- [2] Kruszelnicka I., Ginter-Kramarczyk D., Michałkiewicz M., Kloziński A., Zajchowski S., Jakubowska P., Tomaszewska J. *Kompozyty polimerowo-drzewne w technologii zawieszonego złoża ruchomego*, Polimery 2014, 10, 739.
- [3] Web, http://www.inwatec.pl/katalog/oczyszczalnie_mbbr (dostęp 27.06.2015)
- [4] Web: <http://www.hydrotechpolska.pl/produkty/przemys-owe-oczyszczalnie-ciekow/mbbr/> (dostęp 27.06.2015)
- [5] Web, [http://www.dsdc2014.hk/ppt/Presentation_\(B4-1\).pdf](http://www.dsdc2014.hk/ppt/Presentation_(B4-1).pdf) (dostęp 27.06.2015).
- [6] Bazeli M., *Mikroskopowa analiza organizmów nitkowatych*, Pracownia Biologiczna BIOM, Piła, 2007.
- [7] Eikelboom D. H., van Buijsen H. J. J., *Podręcznik mikroskopowego badania osadu czynnego*, Wydawnictwo Seidel-Przywecki Sp. z o.o., 1999.

- [8] Fiałkowska E., Fyda J., Pajdak-Stós A., Wiąckowski K., *Osad czynny: biologia i analiza mikroskopowa*, Wydawnictwo Seidel-Przywecki sp. z o.o., 2010.
- [9] Michałkiewicz M., Fiszer M., *Biologia sanitarna. Ćwiczenia laboratoryjne*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2011.
- [10] *Mikroskopowa analiza i ocena biologicznych procesów oczyszczania ścieków*, tłum. Szczygieł P., „Das mikroskopische Bild bei der biologischen Abwasserreinigung”, Bawarski Krajowy Urząd Gospodarki Wodnej, Gdańska Fundacja Wody, Gdańsk, 2004.
- [11] *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*, red. Dymaczewski Z., PZliTS Oddział Wielkopolski, Poznań, 2011.

4.3. Wpływ warunków przetwórstwa na właściwości wyprasek porowatych

Wstęp

Strukturę porowatą wyprasek uzyskuje się poprzez dodanie chemicznego środka porującego (poroforu chemicznego) lub wprowadzenie gazu obojętnego (poroforu fizycznego) do tworzywa uplastycznionego w układzie uplastyczniającym wtryskarki, bądź bezpośrednio do gniazda formującego [1]. Przykładowy wygląd struktury wypraski porowatej oraz rozkład gęstości porów w przekroju poprzecznym przedstawiono na rys. 1.

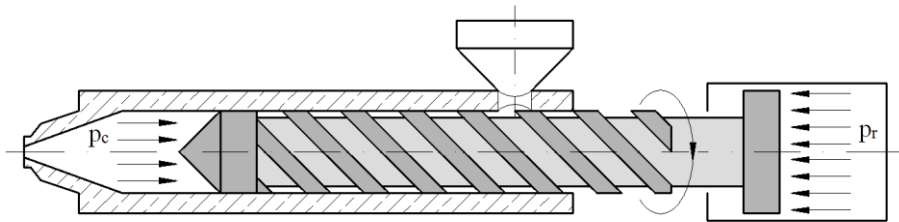


Rys. 1. Przekrój poprzeczny wypraski o strukturze porowatej: a) wygląd przykładowej wypraski porowatej, b) rozkład gęstości wypraski w przekroju poprzecznym: 1 – lity naskórek, 2 – porowaty rdzeń [1÷6]

Powstawanie struktury porowatej w wypraskach wtryskowych jest procesem złożonym, zależnym od rodzaju polimeru, poroforu oraz od warunków wtryskiwania oraz budowy kanałów przepływowych i gniazd formy wtryskowej. Rozmiary oraz rozłożenie porów w tworzywie mają wpływ na właściwości wyprasek. Zagadnienia te opisano i dokładnie przedstawiono w licznych publikacjach [1÷13].

Wpływ warunków uplastyczniania na właściwości wyprasek porowatych

Proces wtryskiwania z porowaniem można analizować od fazy uplastyczniania zhomogenizowanego tworzywa, które jest przemieszczane w kierunku dyszy wtryskowej, przy jednoczesnym ruchu wstecznym i obrotowym ślimaka. Ograniczenie prostoliniowego ruchu wstecznego ślimaka polepsza homogenizację i zwiększa upakowanie tworzywa w dyszy przed ślimakiem. Ciśnienie uplastyczniania p_c (ang. backpressure) jest wytwarzane za pomocą siłownika hydraulicznego i zapobiega wycofaniu się ślimaka w fazie uplastyczniania (rys. 2). Ciśnienie uplastyczniania poprawia proces ujednorodnienia tworzywa jednak może powodować przegrzewanie się tworzywa w wyniku tarcia. Ciśnienie uplastyczniania jest nazywane w literaturze przeciwcisnieniem uplastyczniania, ciśnieniem spiętrzania oraz ciśnieniem zwrotnym [15,16].

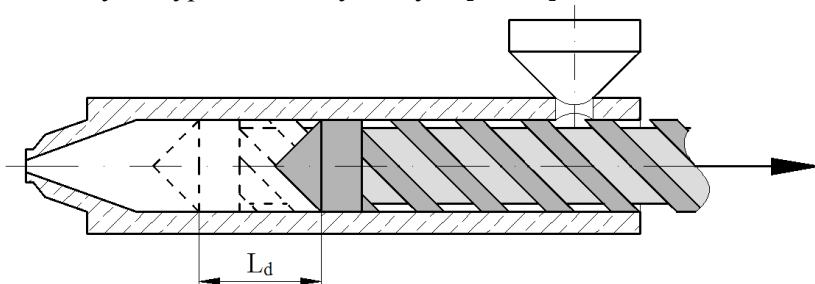


Rys. 2. Zasada wytworzenia ciśnienia uplastyczniania: p_r – ciśnienie nastawcze wywołane w siłowniku hydraulicznym (wielkość nastawna), p_c – ciśnienie uplastyczniania tworzywa wywołane w przedniej części cylindra podczas pobierania tworzywa przez obracający się ślimak (wielkość rzeczywista). Jego wartość jest regulowana przez wytworzenie w siłowniku hydraulicznym ciśnienia (p_r). Ciśnienie uplastyczniania jest zatem ciśnieniem wypadkowym oporów toczenia ślimaka, wartości nastawczej w siłowniku hydraulicznym p_r , itp., jest ponadto zależne od lepkości tworzywa [11, 14]

Duża wartość ciśnienia uplastyczniania przyczynia się do wzrostu stopnia wymieszania barwników w tworzywie, lecz (niekorzystnie) zwiększa czas cyklu uplastyczniania tworzywa, a tym samym czas całego procesu wtryskiwania. Przyczynia się także do skrócenia długości włókien napelnaczy oraz zwiększenia naprężeń w układzie uplastyczniającym wtryskarki [16, 17]. W przypadku wtryskiwania porującego, większa wartość ciśnienia uplastyczniania zapobiega porowaniu tworzywa w układzie uplastyczniającym wtryskarki (w prawidłowo prowadzonym procesie wtryskiwania porującego rozrost struktury porowatej powinien przebiegać na skutek spadku ciśnienia w kanałach formy wtryskowej) [6].

Podczas przetwórstwa tworzywa z poroforem korzystne jest, aby ciśnienie uplastyczniania było zwiększone [19]. Jakość wyprasek wtryskowych zależy

także od zastosowania dekompresji (ang. suck-back) polegającej na niewielkim wycofaniu ślimaka (bez obrotów) powodującym spadek wartości ciśnienia tworzywa w dyszy wtryskowej (rys. 3). Dekompresja może być stosowana przed lub po uplastycznianiu w zależności od konstrukcji formy i dyszy. W przypadku otwartych dysz stosuje się dekompresję po uplastycznianiu, natomiast w przypadku gorących kanałów stosuje się dekompresję przed uplastycznianiem [16, 20]. Wartość dekompresji jest zależna od stosowanego tworzywa i stosowanych dodatków np. poroforów. Zbyt duża wartość dekompresji może skutkować wprowadzeniem powietrza z otoczenia do uplastycznionego tworzywa w układzie uplastyczniającym wtryskarki, a tym samym może powodować wady w wypraskach wtryskowych [17, 21].



Rys. 3. Wycofanie ślimaka w fazie dekompresji po dozowaniu L_d [11]

Badania eksperymentalne

Celem pierwszej części badań była ocena wpływu warunków uplastyczniania: ciśnienia uplastyczniania i dekompresji po dozowaniu na masę, grubość, właściwości mechaniczne, stan powierzchni i strukturę wyprasek wtryskowych z polietylenu dużej gęstości z dodatkiem poroforu chemicznego. W celu uzyskania poprawnie wykonanych wyprasek, bez zapadnięć, mających dobrej jakości powierzchnię, konieczna była zmiana pozostałych parametrów wtryskiwania: ciśnienia docisku, czasu docisku i prędkości wtryskiwania.

W badaniach stosowano polietylen PE-HD o nazwie handlowej Hostalen GC 7260 firmy Basell Polyolefins, o temperaturze mięknięcia wg. Vicata równej $154\text{ }^{\circ}\text{C}$ oraz masowym wskaźniku szybkości płynięcia $\text{MFR}_{(190, 2,16)}$ $8\text{ g}/10\text{ min}$. Strukturę porowatą wyprasek otrzymano przez dodanie do polietylenu 3% środka porującego Hostatron P 1941 w postaci granulatu (50% substancji czynnej, 50% nośnika PE-LD), o endotermicznym przebiegu rozkładu (w temp. około $150\text{ }^{\circ}\text{C}$).

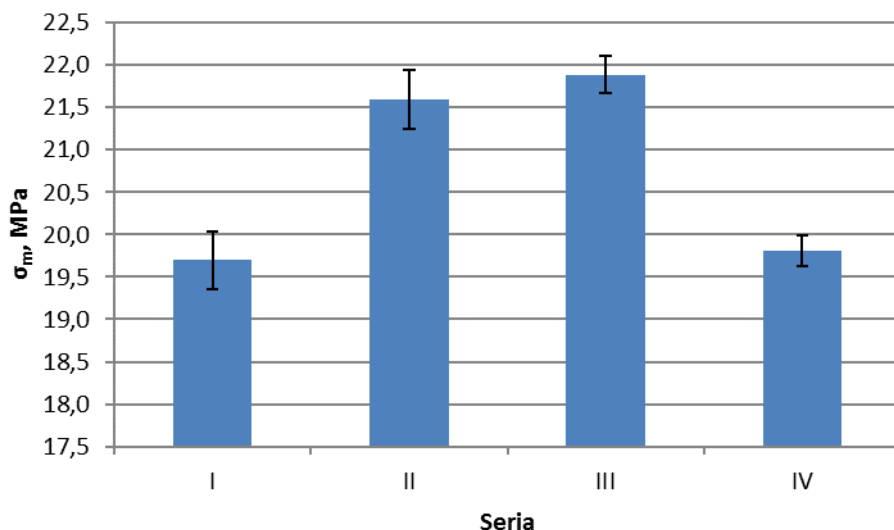
Właściwości mechaniczne oceniano na podstawie próbek w postaci wiosełek przygotowanych zgodnie z normą PN-EN ISO 527-2:1998. Wytworzono je przy użyciu wtryskarki firmy Krauss-Maffei KM65-160 C4. Stałe warunki wtryskiwania były następujące: temperatura wtryskiwania $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, czas chłodzenia 36 s, temperatura formy $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pozostałe zmienne parametry procesu zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Zmienne parametry procesu wtryskiwania

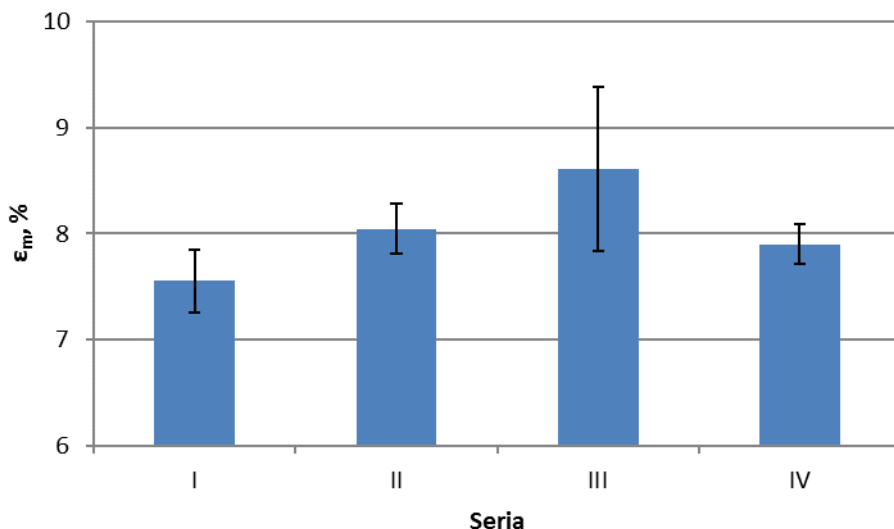
Parametr zmienny	Numer cyklu			
	I	II	III	IV
ciśnienie docisku, MPa	20	60	60	20
czas docisku, s	1	5	5	1
prędkość wtryskiwania, mm/s	92	113	113	92
czas wtrysku, s	0,85	1	1	0,85
Ciśnienie uplastyczniania, MPa	36	36	10	10
Dekompresja po dozowaniu, cm ³	0	42	42	0

Właściwości wytrzymałościowe

W statycznej próbie jednoosiowego rozciągania określono wytrzymałość na rozciąganie (σ_m) i wydłużenie przy sile maksymalnej (ϵ_m). Badania przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Inspekt Desk 20 firmy Hegewald & Peschke. Prędkość rozciągania wynosiła 50 mm/min. Wyniki pomiarów zostały przedstawione na rys. 4 i rys. 5.



Rys. 4. Wytrzymałość na rozciąganie wyprasek z PE-HD uzyskanych w różnych warunkach wtryskiwania

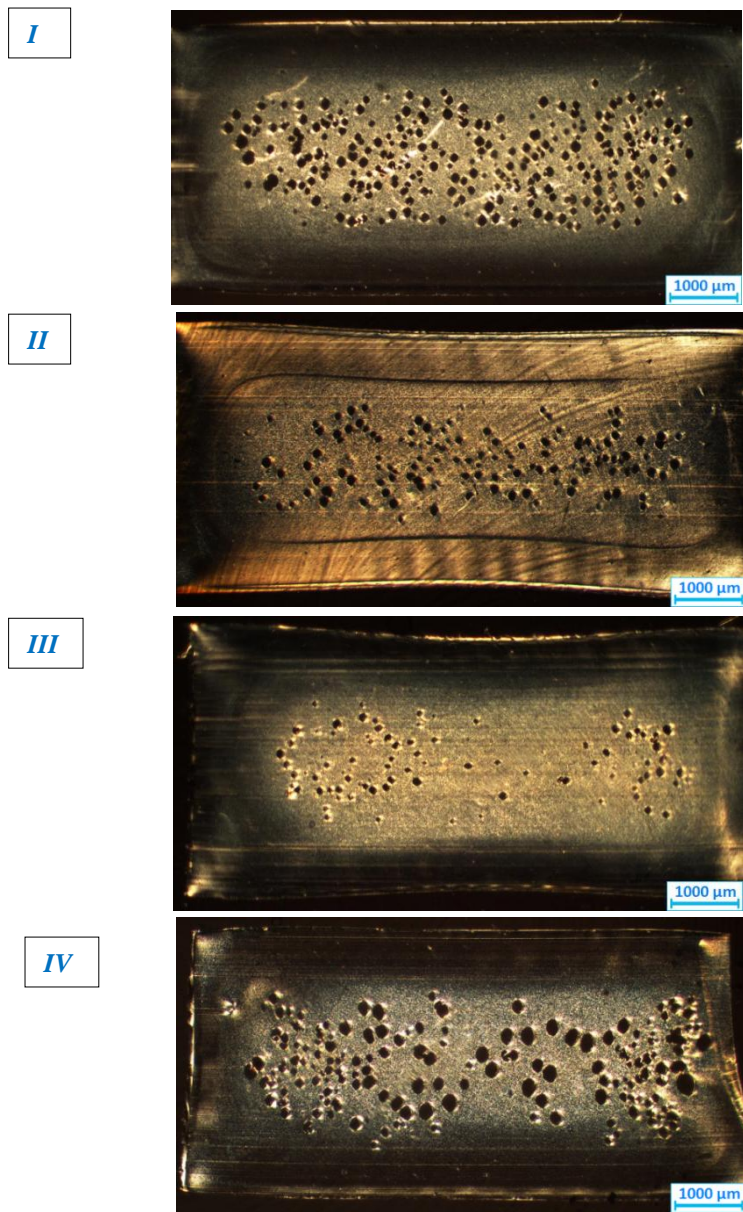


Rys. 5. Wydłużenie przy sile maksymalnej wyprasek z PE-HD uzyskanych w różnych warunkach wtryskiwania

Na podstawie rysunku 4 można stwierdzić, że wypraski wykonane przy parametrach z serii II i III wykazują większą o około 2 MPa wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu z pozostałymi wypraskami (seria I oraz IV). Może to być spowodowane mniejszym udziałem struktury porowatej na skutek występowania niekorzystnego zjawiska porowania w układzie uplastyczniającym wtryskarki, w wyniku zwiększonej dekompresji po dozowaniu. Większe wartości wytrzymałości na rozciąganie tych wyprasek są związane również ze zwiększonym ciśnieniem i czasem docisku. Można jednocześnie zauważyć, iż w przypadku zwiększonej wartości ciśnienia uplastyczniania, wypraski charakteryzują się mniejszą wytrzymałością na rozciąganie. Z rysunku 5 widać, że zmiana parametrów takich jak dekompresja po dozowaniu i ciśnienie uplastyczniania, ma niewielki wpływ na wydłużenie wyprasek przy sile maksymalnej, której średnie wartości zmieniają się w zakresie od 7,5 do 8,5%.

Badania strukturalne

Badania strukturalne przeprowadzono w świetle przechodzącym spolaryzowanym przy użyciu mikroskopu optycznego Nikon Eclipse E200. Preparaty stosowane do obserwacji miały postać ścinków o grubości 25 μm wycinanych z środkowej części próbek do statycznej próby rozciągania, prostopadle do kierunku przepływu tworzywa. Wyniki obserwacji mikroskopowych przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Morfologia wyprasek z PE-HD uzyskiwanych przy różnych parametrach wtryskiwania

W wypraskach z PE-HD z dodatkiem 3% poroforu uzyskiwanych bez dekompresji po dozowaniu i niskich wartościach ciśnienia docisku i czasu docisku (cykle I i IV), pory są bardziej liczne, mają większe rozmiary

i nieregularny kształt, co wskazuje na bardziej intensywne porowanie i możliwe łączenie się porów ze sobą, szczególnie w przypadku zastosowania niskiego ciśnienia uplastyczniania (cykl IV).

W przypadku wyprasek uzyskiwanych w cyklu IV, pory występują bliżej naskórka niż w wypraskach wytwarzanych w pozostałych cyklach. Świadczyć to może o intensywnym porowaniu tworzywa w warunkach niskiego ciśnienia uplastyczniania tworzywa, oraz intensywnym rozrostem porów w gnieździe formy. W wypraskach uzyskiwanych przy zastosowaniu dekompresji po dozowaniu i wyższych wartości ciśnienia i czasu docisku (cykle II i III) pory są mniejsze i nieliczną o bardziej regularnym kulistym kształcie niż w przypadku wyprasek z cykli I oraz IV. Może to wskazywać na występowanie niekorzystnego zjawiska porowania tworzywa już w układzie uplastyczniającym w wyniku dekompresji po dozowaniu oraz o mniej intensywnym porowaniu w formie na skutek zwiększonego ciśnienia docisku i czasu docisku. Jednocześnie wypraski te charakteryzują się grubym litym naskórkiem. Przy niższej wartości ciśnienia uplastyczniania (cykl III) uzyskuje się nieliczne małe pory o regularnym kształcie, rozłożone nierównomiernie w rdzeniu wypraski. Taki rozkład porów w wypraskach świadczyć może o występowaniu zjawiska porowania już w cylindrze układu uplastyczniającego, czemu sprzyja niska wartość ciśnienia uplastyczniania.

Wykonanie poprawnych wyprasek przy zastosowaniu dekompresji po dozowaniu wymaga zwiększonego ciśnienia i czasu docisku. Dekompresja może spowodować rozkład poroforu i rozpoczęcie procesu porowania już w układzie uplastyczniającym, co wpływa niekorzystnie na strukturę i właściwości wyprasek porowatych. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że udział struktury porowatej w wypraskach jest odwrotnie proporcjonalny do wartości dekompresji po dozowaniu oraz ciśnienia i czasu docisku. Wartość ciśnienia uplastyczniania ma niewielki wpływ na grubość, masę, wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy rozciąganiu, wpływa jednak na strukturę wyprasek. Pory w wypraskach z cykli I i II, w których zastosowano wysokie ciśnienie uplastyczniania, charakteryzują się równomiernie rozłożonymi porami w rdzeniu. W przypadku niskiego ciśnienia podczas uplastyczniania (cykle III oraz IV) pory są mniejsze, mniej liczne i rozłożone nierównomiernie w przekroju poprzecznym wypraski.

Wpływ prędkości wtryskiwania, temperatury formy oraz temperatury wtryskiwania w zależności od zawartości poroforu

Określenie wpływu wybranych warunków wtryskiwania (prędkości wtryskiwania, temperatury formy i temperatury wtryskiwania) na właściwości mechaniczne i stan powierzchni wyprasek z niewielką zawartością poroforu chemicznego, uzyskano w wyniku dalszych badań doświadczalnych. W badaniach stosowano polietylen dużej gęstości o nazwie handlowej PE-HD

Hostalen GC 7260 firmy Basell Polyolefins. Strukturę porowatą wyprasek uzyskano przez dodanie do granulatu środka prującego o endotermicznym przebiegu rozkładu Hostatron P 1941 firmy Clariant, w postaci granulatu.

Próbki wykonywano w trzech cyklach: A, B i C. W cyklu A wytwarzano próbki bez poroforu, zgodnie z 16 punktami planu badań, w cyklu B z 2% zawartością poroforu (0,8% substancji czynnej) i w cyklu C z 4% zawartością poroforu (1,6% substancji czynnej). Polimer w postaci granulatu został zmieszany ze środkiem prującym przed procesem uplastyczniania.

Badania przeprowadzono na podstawie planu eksperymentu opracowanego z wykorzystaniem oprogramowania Statistica 8.0 firmy StatSoft. Progowe wartości zmiennych niezależnych (warunki wtryskiwania) przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości zmiennych niezależnych wykorzystane w planie badań

Wielkość	Symbol	Jednostka	Wartości		
			1	2	3
Prędkość wtryskiwania	v_w	mm/s	20	70	120
Temperatura formy	T_f	°C	20	45	70
Temperatura wtryskiwania	T_w	°C	200	230	260
Ciśnienie docisku	P	MPA	20		
Czas wtrysku	T_w	s	0,4 ÷ 3,5 [s] (zależnie od prędkości wtryskiwania)		
			A	B	C
Czas docisku	T_d	s	31	24	16
Czas chłodzenia	T_{ch}	s	15	10	5

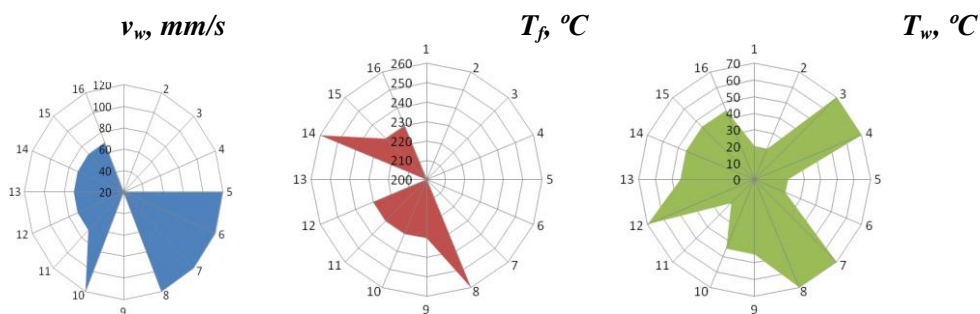
Za pomocą modułu planowania doświadczeń DOE programu Statistica wykonano plan badań o układzie centralnym, kompozycyjnym, zawierający 16 układów (tabela 3). Wartości skrajne planu stanowiły punkty gwiazdne.

Tabela 3. Plan badań

<i>Punkt planu badań</i>	<i>Prędkość wtryskiwania</i>	<i>Temperatura formy</i>	<i>Temperatura wtryskiwania</i>
	v_w , mm/s	T_f , °C	T_w , °C
1	20	20	200
2	20	20	260
3	20	70	200
4	20	70	260
5	120	20	200
6	120	20	260
7	120	70	200
8	120	70	260
9	20	45	230
10	120	45	230
11	70	20	230
12	70	70	230
13	70	45	200
14	70	45	260
15 (C)	70	45	230
16 (C)	70	45	230

(C) – punkt centralny planu badań

Podobnie jak w przypadku poprzednich badań, w celu zobrazowania zmian poszczególnych zmiennych niezależnych w zależności od punktu planu, wykonano wykresy radarowe przedstawione na rys. 7.



Rys. 7. Zmiana poszczególnych zmiennych niezależnych w zależności od punktu planu

Równanie modelowe, przedstawiające zależność pomiędzy badaną wielkością (zmienną zależną x) oraz wielkościami wyjściowymi (zmiennymi niezależnymi v_w , T_f i T_w) miało postać:

$$x = \beta_0 + \beta_1 v_w + \beta_2 T_f + \beta_3 T_w + \beta_{11} v_w^2 + \beta_{22} T_f^2 + \beta_{33} T_w^2 + \beta_{12} v_w T_f + \beta_{13} v_w T_w + \beta_{23} T_f T_w$$

Współczynniki równania modelowego i ich jednostki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Współczynniki równania modelowego i ich jednostki

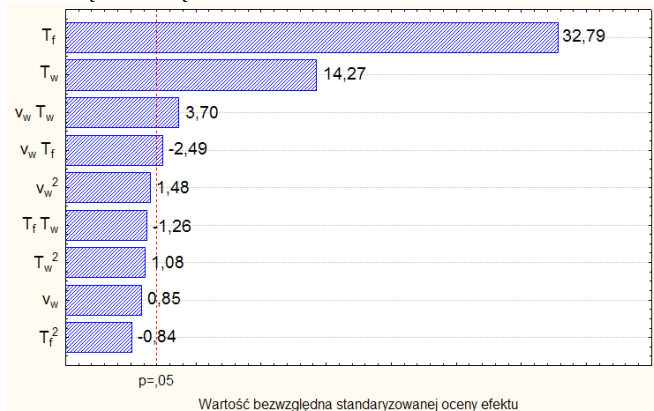
Człony równania		Współczynniki równania	Jednostka
		β_0	%
Linijowe	v_w	β_1	$\frac{\% \cdot s}{mm}$
	T_f	β_2	$\frac{\%}{^\circ C}$
	T_w	β_3	$\frac{\%}{^\circ C}$
Kwadratowe	v_w^2	β_{11}	$\frac{\% \cdot s^2}{mm^2}$
	T_f^2	β_{22}	$\frac{\%}{(^\circ C)^2}$
	T_w^2	β_{33}	$\frac{\%}{(^\circ C)^2}$
Interakcje	$v_w T_f$	β_{12}	$\frac{\% \cdot s}{^\circ C \cdot mm}$
	$v_w T_w$	β_{13}	$\frac{\% \cdot s}{^\circ C \cdot mm}$
	$T_f T_w$	β_{23}	$\frac{\%}{(^\circ C)^2}$

Wyniki badań wybranych właściwości wyprasek

Masa wyprasek

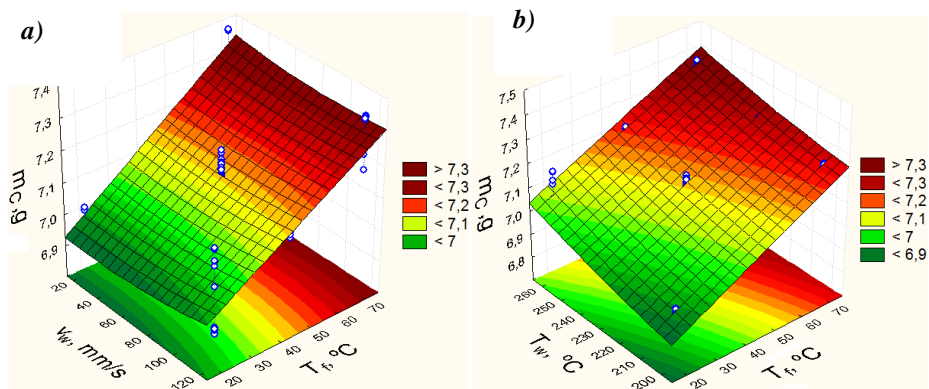
Próbki badawcze miały postać wiosełek do statycznej próby rozciągania o grubości 4 mm. Określono masę wyprasek z obydwu gniazd formy, a uzyskane wyniki uśredniono stosując średnią arytmetyczną. Średnią masę wyprasek z poszczególnych cykli badań oznaczono odpowiednio m_A , m_B , m_C . Zbadano wpływ wielkości wejściowych (prędkości wtryskiwania, temperatury formy i temperatury wtryskiwania) na wartość masy wyprasek uzyskiwanych

w cyklach A, B i C. W badaniach wykazano, że największy wpływ na masę wyprasek litych i porowatych ma temperatura formy. Na rysunku 8 przedstawiono przykładowy wykres Pareto dla wyprasek z PE-HD z 4% zawartością poroforu. Ukazuje on, że wraz ze wzrostem temperatury formy masa wyprasek zwiększa się.



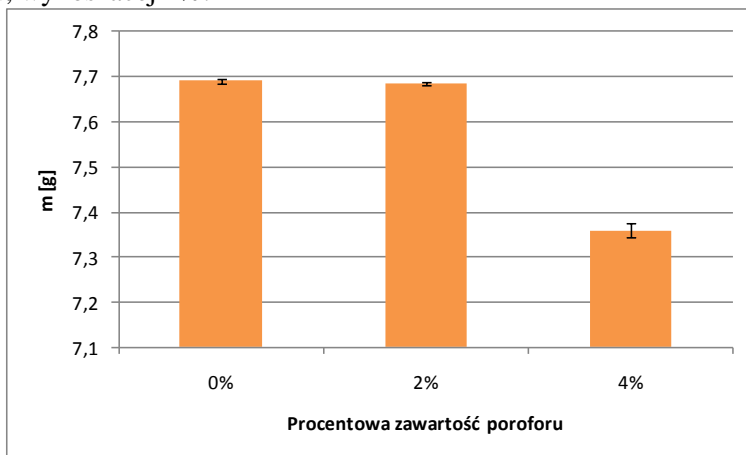
Rys. 8. Wyniki analizy Pareto w odniesieniu do masy wyprasek z PE-HD z 4% poroforu

Na rysunku 9 przedstawiono zmianę masy wyprasek w zależności od prędkości wtryskiwania, temperatury formy i temperatury wtryskiwania na przykładzie wyprasek uzyskanych w cyklu C. Widać, że zmniejszenie masy wyprasek m_C wystąpiło szczególnie w zakresach niższej temperatury formy i temperatury wtryskiwania. Niższa temperatura formy sprzyja powstawaniu drobnych, licznych porów w wypraskach.



Rys. 9. Zmiana masy m_C wyprasek z PE-HD z 4% zawartością poroforu w funkcjach: a) prędkości wtryskiwania v_w i temperatury formy T_f ($T_w = 230$ °C); b) temperatury formy T_f i temperatury wtryskiwania T_w ($v_w = 45$ mm/s)

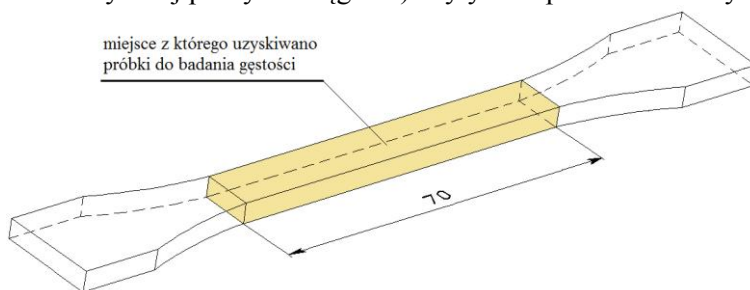
Na rysunku 10 przedstawiono przykładowo średnie wartości masy wyprasek z PE-HD uzyskanych w układach planu badań 15 i 16 dla cykli A, B i C. W przypadku wyprasek litych i z tworzywa z 2% zawartością poroforu nie występują istotne zmiany masy pomiędzy wypraskami litymi a porowatymi. Zmniejszenie masy wynoszące 4%, uzyskano przy największej zawartości poroforu, wynoszącej 4%.



Rys. 10. Średnia masa wyprasek z PE-HD uzyskanych w warunkach wtryskiwania określonych w układach planu badań 15 i 16 dla cykli A, B i C

Gęstość wyprasek

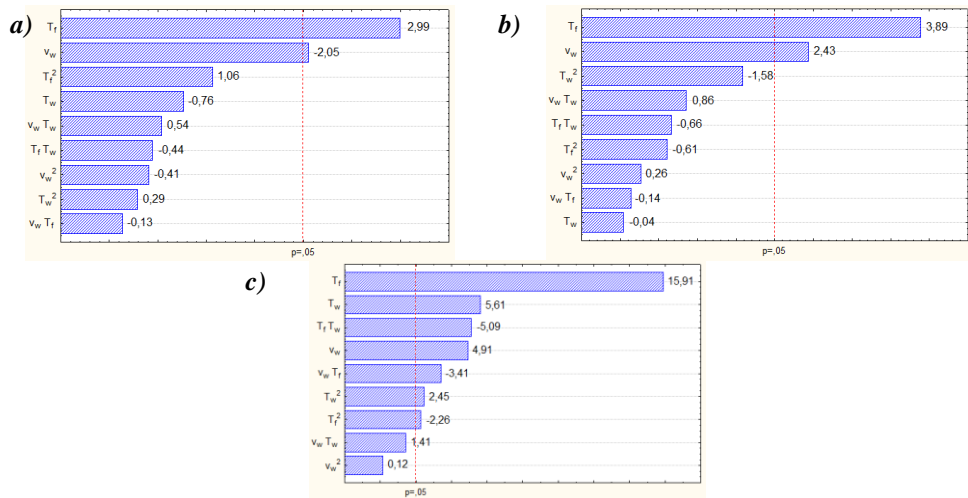
Próbki badawcze do pomiarów gęstości zostały wycięte ze środka próbek (wiosełek do statycznej próby rozciągania) użytych w pomiarach masy (rys. 11).



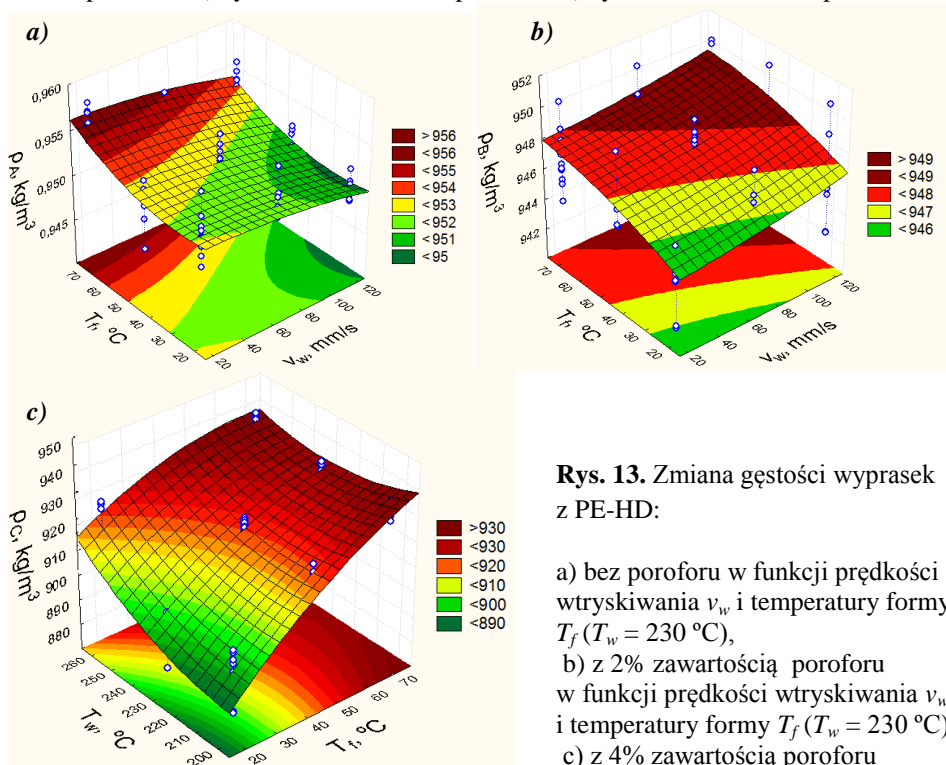
Rys. 11. Wypraska z zaznaczonym obszarem, z którego wycięto próbki do badań gęstości

Wykresy Pareto (rys. 12) ukazują, że największy wpływ na gęstość wyprasek uzyskiwanych w cyklach A, B i C ma temperatura formy. Wraz ze wzrostem temperatury formy gęstość wyprasek zwiększa się. Natomiast zależność gęstości wyprasek uzyskiwanych we wszystkich cyklach, w funkcjach najbardziej

istotnych dla danego tworzywa zmiennych parametrów wtryskiwania przedstawiono na rys. 13.



Rys. 12. Wyniki analizy Pareto w odniesieniu do gęstości wyprasek: a) cykl A: PE-HD bez poroforu, b) cykl B: PE-HD + 2% poroforu, c) cykl C: PE-HD + 4% poroforu



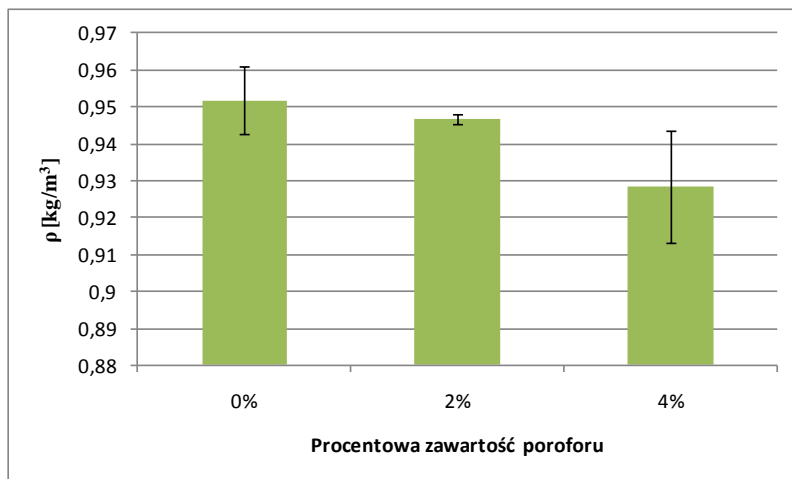
Rys. 13. Zmiana gęstości wyprasek z PE-HD:

- a) bez poroforu w funkcji prędkości wtryskiwania v_w i temperatury formy T_f ($T_w = 230\text{ }^\circ\text{C}$),
- b) z 2% zawartością poroforu w funkcji prędkości wtryskiwania v_w i temperatury formy T_f ($T_w = 230\text{ }^\circ\text{C}$),
- c) z 4% zawartością poroforu w funkcji temperatury formy T_f i temperatury wtryskiwania T_w

Największą gęstość mają wypraski uzyskane przy wyższej temperaturze formy. W wypraskach z cyklu A różnice spowodowane odmiennymi warunkami wtryskiwania (prędkością wtryskiwania i temperaturą formy) były niewielkie i wynosiły ok. 0,3%. W przypadku PE-HD z 2% zawartością poroforu gęstość wszystkich wyprasek zmniejszyła się o ok. 1% w stosunku do wyprasek z tworzywa litego. Różnice gęstości spowodowane odmiennymi warunkami wtryskiwania (prędkością wtryskiwania i temperaturą formy) były niewielkie i wynosiły ok. 0,6%. Można więc ogólnie stwierdzić, że wpływ warunków wtryskiwania na gęstość wyprasek jest mało istotny.

Z rysunku 14, przedstawiającego zmiany gęstości wyprasek w zależności od zawartości poroforu wynika, że w przypadku wyprasek z tworzywa zawierającego 4% poroforu następuje znaczna redukcja gęstości w porównaniu z wypraskami litymi i z tworzywa z mniejszą zawartością poroforu.

Zjawisko wzrostu gęstości wyprasek porowatych wraz ze zwiększaniem temperatury formy można tłumaczyć, podobnie jak w poprzednich badaniach, tendencją do tworzenia nielicznych, dużych porów w strukturze wyprasek. Ponadto wyższa temperatura formy ułatwia wypełnianie gniazd formy tworzywem i pozwala na dłuższe zestalanie się tworzywa będącego pod wpływem ciśnienia docisku. Sprzyja to upakowaniu tworzywa w gnieździe. Wyższa temperatura formy sprzyja wzrostowi udziału fazy krystalicznej, na skutek czego, wraz ze wzrostem stopnia krystaliczności, zwiększa się gęstość.

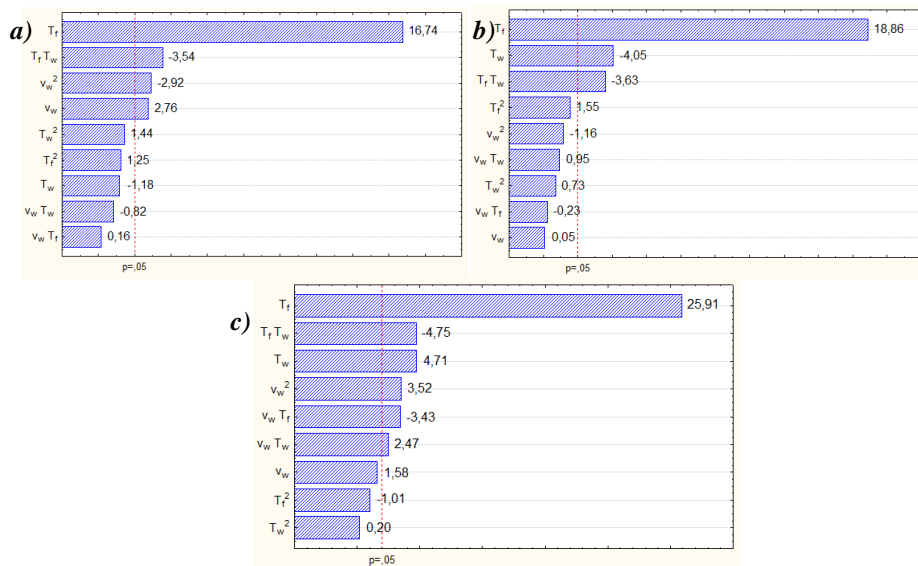


Rys. 15. Gęstość wyprasek z PE-HD uzyskanych w warunkach wtryskiwania określonych w układach planu badań 15 i 16 dla cykli A, B i C

Właściwości wytrzymałościowe

W statycznej próbie jednoosiowego rozciągania określono wytrzymałość na rozciąganie (σ_m) i wydłużenie przy sile maksymalnej (ϵ_m). Wyniki analizy Pareto

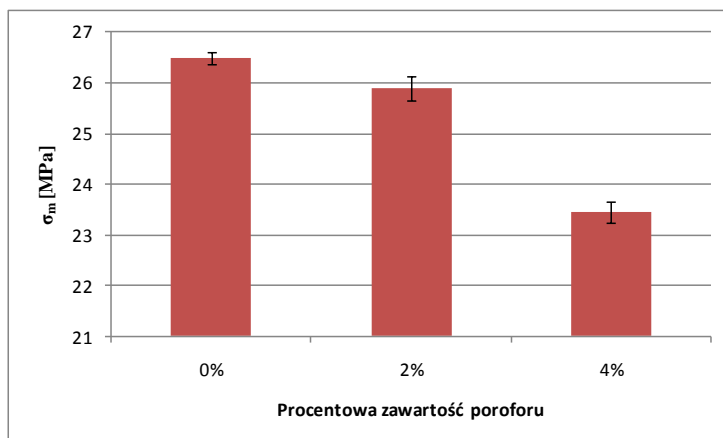
wplywu poszczególnych wielkości wejściowych na wartość σ_m zostały przedstawione na rys. 16. Największy wpływ na wytrzymałość na rozciąganie wyprasek uzyskiwanych we wszystkich cyklach ma temperatura formy. Wraz z jej wzrostem zwiększa się wytrzymałość na rozciąganie. Potwierdzają to zależności pokazane na rysunku 17.



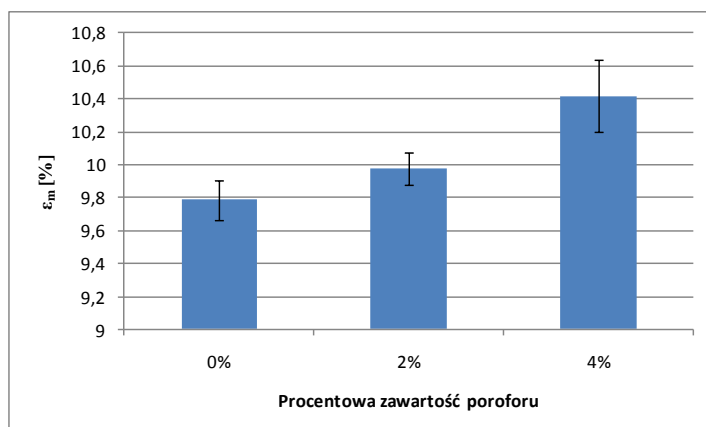
Rys. 16. Wyniki analizy Pareto w odniesieniu do wytrzymałości na rozciąganie wyprasek z PE-HD: a) cykl A: bez poroforu, b) cykl B: 2% poroforu, c) cykl C: 4% poroforu

Możliwą przyczyną zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie wyprasek litych i porowatych wraz ze wzrostem temperatury formy, jest większa ilość fazy krystalicznej w wypraskach wytwarzanych przy wyższej wartości tej temperatury. Dodatek poroforu wpłynął nieznacznie na obniżenie wytrzymałości na rozciąganie. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie i średniego wydłużenia przy sile maksymalnej wyprasek z PE-HD uzyskanych w takich samych warunkach wtryskiwania, określonych w układach planu badań 15 i 16, dla cykli A, B i C przedstawiono na rys. 17 i 18.

Dodanie poroforu ma istotny wpływ na właściwości wytrzymałościowe wyprasek powoduje zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie i zwiększenie wydłużenia przy sile maksymalnej. W przypadku wyprasek z 4% zawartością poroforu nastąpiło zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie o około 11% (rys. 17) oraz wzrost wydłużenia przy sile maksymalnej o około 6% (rys. 18), w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla wyprasek litych.



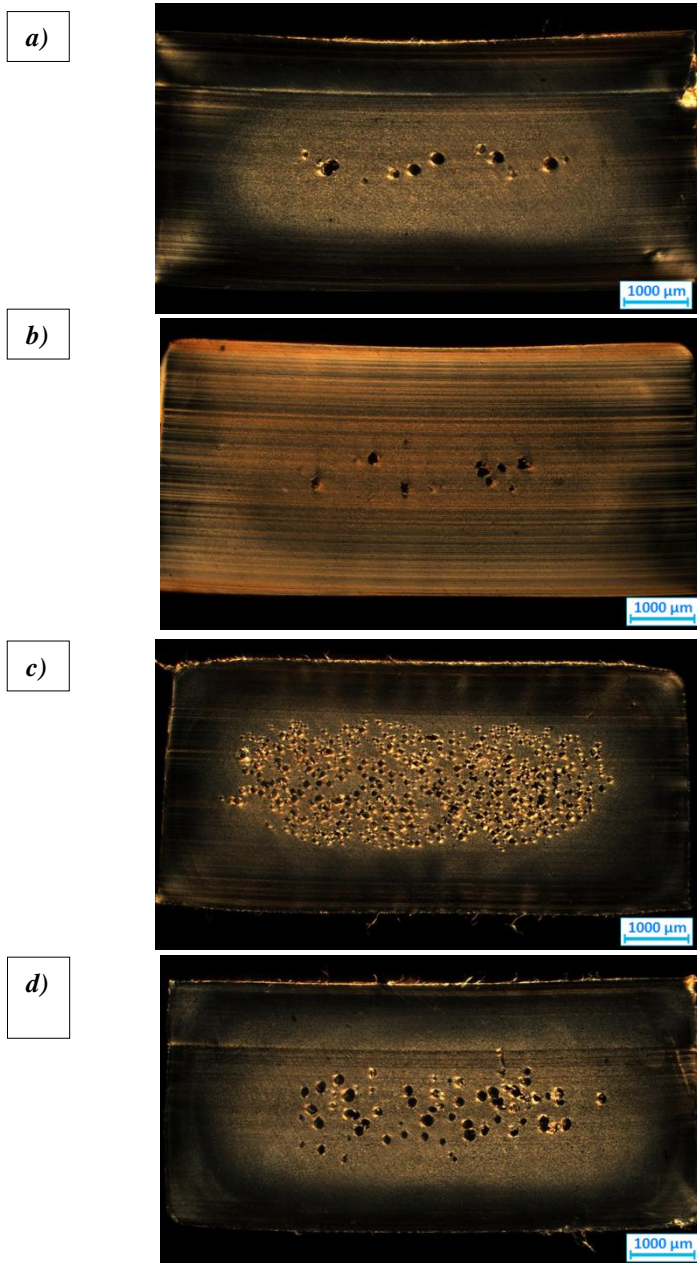
Rys. 17. Średnia wytrzymałość na rozciąganie wyprasek z PE-HD warunki wtryskiwania określone w układach planu badań 15 i 16 dla cykli A, B i C



Rys. 18. Średnie wydłużenie przy sile maksymalnej wyprasek z PE-HD otrzymanych w warunkach wtryskiwania w układach planu badań 15 i 16 dla cykli A, B i C

Badania strukturalne w przekroju prostopadłym do kierunku przepływu tworzywa

Badania strukturalne wyprasek w przekroju prostopadłym do kierunku przepływu tworzywa przeprowadzono przy użyciu mikroskopu optycznego przy użyciu światła przechodzącym spolaryzowanym. Rysunek 19 przedstawia wyniki obserwacji mikroskopowych dla wyprasek uzyskiwanych z PE-HD z 2 i 4% zawartością poroforu, przy skrajnych wartościach temperatury formy.

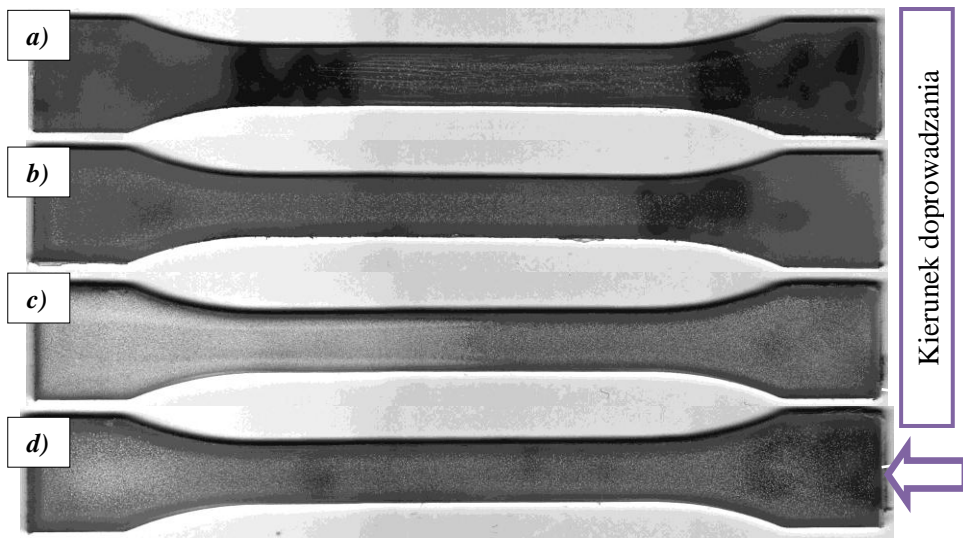


Rys. 19. Morfologia wyprasek z PE-HD uzyskiwanych przy skrajnych wartościach temperatury formy z: a) 2% poroforu ($T_f = 20^\circ\text{C}$, układ B11), b) 2% poroforu ($T_f = 70^\circ\text{C}$, układ B12), c) 4% poroforu ($T_f = 20^\circ\text{C}$, układ C11), d) 4% poroforu ($T_f = 70^\circ\text{C}$, układ C12)

Z rysunku 19 a i b widać, że w przypadku wyprasek z 2% zawartością poroforu, uzyskano strukturę o nielicznych, dużych porach, której wielkość nie jest zależna od temperatury formy, natomiast w wypraskach z 4% zawartością poroforu (rys. 19 c i d), struktura porowata jest w istotnym stopniu zależna od temperatury formy. Przy zastosowaniu niższej temperatury formy uzyskano strukturę o drobnych, gęsto rozłożonych porach, natomiast przy wyższej strukturę o mniej licznych, dużych porach. Można to tłumaczyć tym, że w przypadku zastosowania wyższej temperatury formy czas zestalania tworzywa jest długi i pęcherze gazowe łączą się ze sobą w ciekłym tworzywie, natomiast w niższej temperaturze tworzywo zestala się szybciej ograniczając rozrost pęcherzy gazowych.

Badania strukturalne w przekroju równoległym do kierunku przepływu tworzywa

Badania strukturalne w przekroju równoległym do kierunku przepływu tworzywa w gnieździe formującym przeprowadzono w świetle przechodzącym przy użyciu skanera Canon MP140 oraz mikroskopu inspekcyjnego stereoskopowego Nikon SMZ800. Preparaty stosowane do obserwacji miały postać zglądów o grubości 2 mm, uzyskanych z próbek do statycznej próby rozciągania poprzez ich obróbkę skrawaniem. Wyniki badań strukturalnych uzyskanych za pomocą skanera przedstawiono na rysunku 20.



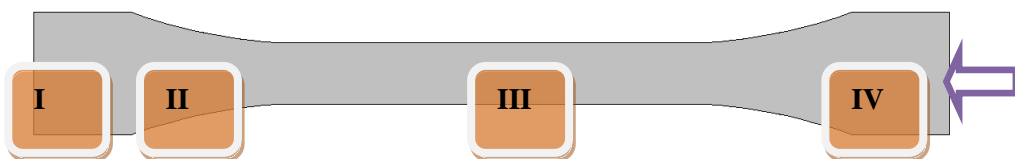
Rys. 20. Morfologia wyprasek z PE-HD z różną zawartością poroforu uzyskiwanych przy zmiennych wartościach temperatury formy: a) 2% poroforu, $T_f = 20\text{ }^\circ\text{C}$, b) 2% poroforu, $T_f = 70\text{ }^\circ\text{C}$, c) 4% poroforu, $T_f = 20\text{ }^\circ\text{C}$, d) 4% poroforu, $T_f = 70\text{ }^\circ\text{C}$, obrazy uzyskane z wykorzystaniem skanera

W przypadku badań z wykorzystaniem mikroskopu inspekcyjnego, konieczne było wyznaczenie obszarów, w których dokonano obserwacji przy większym powiększeniu. Oznaczenia tych obszarów przedstawiono na rys. 21, natomiast na rys. 22 zamieszczono wyniki obserwacji mikroskopowych w poszczególnych obszarach.

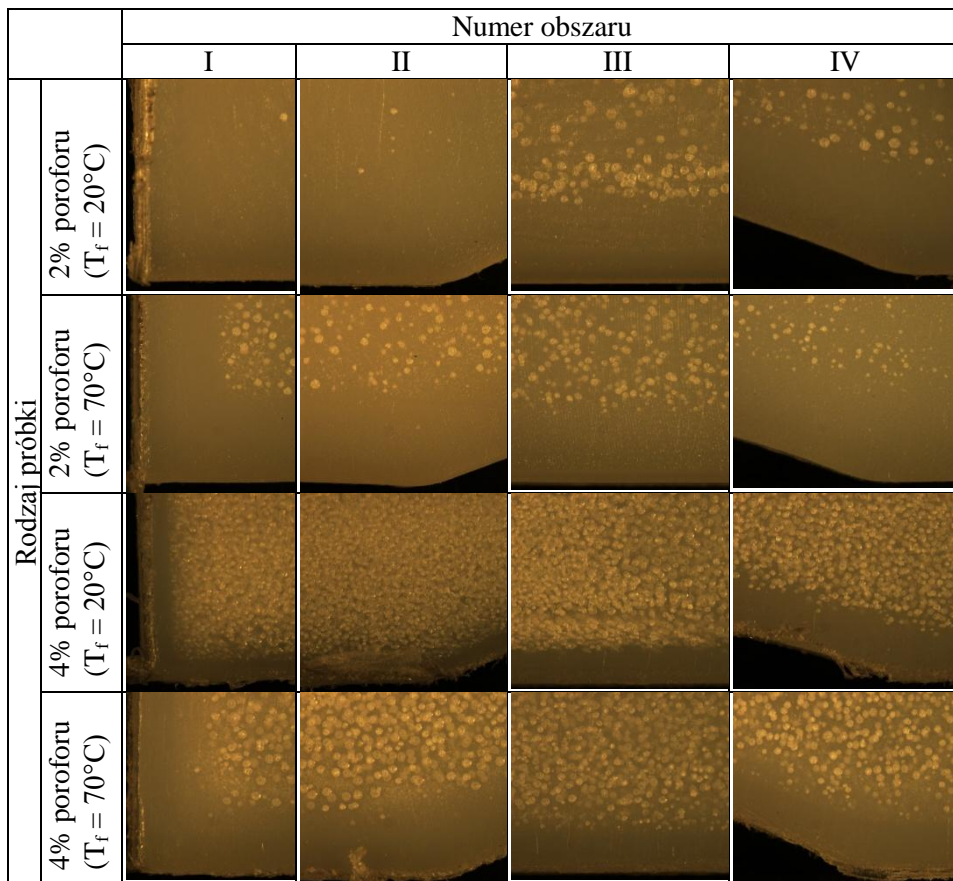
Wypraski z polietylenu z 2% zawartością poroforu miały strukturę o nielicznych porach i grubym litym naskórku, zarówno przy niskiej jak i wysokiej temperaturze formy. Rozłożenie porów w tych wypraskach jest niesymetryczne, większa ich liczba występuje w obszarze oddalonym od miejsca doprowadzania tworzywa, natomiast mniejsza liczba porów znajduje się w obszarze bezpośrednio za przewężką szczelinową (rys. 20 a i b).

W wypraskach z tworzywa zawierającego 4% poroforu (rys. 20 c i d), lity naskórek ma mniejszą grubość. Ponadto w wypraskach uzyskiwanych przy niższej wartości temperatury formy, ma on zróżnicowaną grubość, większą w obszarze bliższym doprowadzania tworzywa. We wszystkich wypraskach z tworzywa z 4% zawartością poroforu występują gęsto rozłożone pory w całym ich rdzeniu. Podobnie jak w przypadku wyprasek z polietylenu z 2% zawartością poroforu, większa liczba porów występuje w obszarach znajdujących się dalej od miejsca doprowadzania tworzywa.

Na przykładzie wypraski z polietylenu zawierającego 4% poroforu, wytworzonej przy niskiej temperaturze formy (20°C) można zaobserwować ponadto, że pory w obszarze IV (bezpośrednio za przewężką) mają większe rozmiary niż położone w pozostałych obszarach, a zwłaszcza tych, które znajdują się na końcu drogi przepływu tworzywa w gnieździe formującym (I i II).



Rys. 21. Oznaczenia obszarów wyprasek poddanych badaniu z wykorzystaniem mikroskopu inspekcyjnego stereoskopowego



Rys. 22. Morfologia wyprasek z PE-HD z różną zawartością poroforu uzyskiwanych przy zmiennych wartościach temperatury formy: a) 2% poroforu, $T_f = 20^\circ\text{C}$, b) 2% poroforu, $T_f = 70^\circ\text{C}$, c) 4% poroforu, $T_f = 20^\circ\text{C}$, d) 4% poroforu, $T_f = 70^\circ\text{C}$; obrazy uzyskane z wykorzystaniem mikroskopu inspekcyjnego

Opisywaną budowę strukturalną wyprasek porowatych można tłumaczyć niejednorodną temperaturą tworzywa wypełniającego gniazdo formujące. Tworzywo na końcu drogi przepływu w gnieździe ma niższą temperaturę niż w obszarze za przewężką, co potwierdzają wyniki symulacji numerycznych. Wyższa temperatura za przewężką sprzyja rozrostowi porów i przy dostatecznie dużych rozmiarach porów, i jednocześnie dużym ciśnieniu tworzywa w gnieździe, może dochodzić do ich kontaktu i łączenia się. Natomiast niższa temperatura na czole strumienia tworzywa, na końcu drogi przepływu w gnieździe formującym, skutkuje mniej intensywnym rozrostem porów i w efekcie uzyskuje się w tym obszarze strukturę o mniejszych rozmiarach porów, ale są one liczniejsze.

Mniejsza liczba porów w wypraskach z tworzywa z 2% zawartością poroforu może być skutkiem dłuższego czasu fazy docisku, co jest jednak niezbędne do wytwarzania pozbawionych zapadnięć, dobrych jakościowo wyprasek.

Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że na właściwości i jakość powierzchni wyprasek z PE-HD litych i porowatych największy wpływ ma temperatura formy. Wraz ze wzrostem temperatury formy zwiększa się masa, gęstość, właściwości wytrzymałościowe i połysk wyprasek. W przypadku wyprasek porowatych jest to związane z ich budową strukturalną, ilością i wielkością porów. Porofor dodany do tworzywa w ilości 2% wywołuje niewielki spadek masy, gęstości, nieznaczne pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie. Istotne zmiany zachodzą dopiero w przypadku wyprasek z tworzywa z 4% zawartością poroforu. Wypraski te charakteryzują się mniejszą masą i gęstością, jednak pogorszeniu ulega ich wytrzymałość na rozciąganie. Zwiększa się natomiast wydłużenie przy sile maksymalnej..

Można stwierdzić, że dodanie 2% poroforu do PE-HD jest wystarczające w celu otrzymywania wyprasek o dobrej jakości powierzchni i jednocześnie o właściwościach i wytrzymałości zbliżonych do właściwości wyprasek litych. Korzyścią przemawiającą za zastosowaniem tej ilości poroforu jest możliwość zmniejszenia czasu docisku z 24 s w przypadku wyprasek litych do 16s w przypadku wyprasek porowatych, bez znacznego wpływu na ich właściwości.

Literatura

- [1] Bociąga E., Specjalne metody wtryskiwania tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 2008.
- [2] Bociąga E., Palutkiewicz P., *Wpływ zawartości poroforu i warunków wtryskiwania na wybrane właściwości i stan powierzchni wyprasek z polipropylenu*, Polimery 2012, 1, 3.
- [3] Bociąga E., Palutkiewicz P.: *The influence of injection moulding conditions on surface quality of moulded parts from PP with blowing agent*, PPS 2009 Polymer Processing Society Europe/Africa Regional Meeting, Cypr -Larnaca, s. 60–64.
- [4] Bociąga E., Palutkiewicz P., *Wpływ warunków wtryskiwania na jakość powierzchni wyprasek wtryskowych z polipropylenu z dodatkiem poroforu*, Praca zbiorowa pt. Przetwórstwo materiałów polimerowych. CWA Regina Poloniae, Częstochowa 2010, s. 31–40,
- [5] Błędzki A. K., Faruk O., *Effects of the Chemical Foaming Agents, Injection Parameters, and Melt-Flow Index on the Microstructure and Mechanical Properties of Microcellular Injection-Molded Wood-Fiber/Polypropylene Composites*, Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com), DOI 10.1002/app.21685.

- [6] Błędzki A. K., Faruk O., *Influence of Processing Temperature on Microcellular Injection-Moulded Wood-Polypropylene Composites*. *Macromolecular Materials and Engineering*, Volume 291 Issue 10, s.1226–1232.
- [7] Błędzki A. K., Faruk O., *Microcellular Injection Molded Wood Fiber-PP Composites: Part I - Effect of Chemical Foaming Agent Content on Cell Morphology and Physico-mechanical Properties*, *Journal of Cellular Plastics*, 2006, 1, vol. 42, s.63–76.
- [8] Błędzki A. K., Faruk O., *Microcellular Injection Molded Wood Fiber-PP Composites: Part II - Effect of Wood Fiber Length and Content on Cell Morphology and Physico-mechanical Properties*, *Journal of Cellular Plastics* 2006 1, vol. 42, s.77–88.
- [9] Błędzki A. K., Faruk O., Kirschling H., Kühn J., Jaszkievicz A., *Mikroporowate polimery i kompozyty, Cz. II Właściwości różnych typów tworzyw mikroporowatych*, *Polimery* 2007, 1.
- [10] Hornsby P., R., Head I., R., Rusell D. A. M., *The Effects of Moulding Geometry on the Structure and Mechanical Properties of Fibre-reinforced Polypropylene Structural Foam Mouldings*, *Journal of Materials Science* 1986, 21, s.3279–3286.
- [11] Palutkiewicz P., Wawrzyniak J., *Wpływ warunków uplastyczniania na właściwości i strukturę wyprasek z PE-HD z poroforem*, *Przetwórstwo Tworzyw* 2012, nr 5, 149 s. 489-494.
- [12] Reza Barzegari M., Rodrigue D., *The effect of injection molding conditions on the morphology of polymer structural foams*, *Polymer Engineering and Science* 2009, 1, 6.
- [13] Chien R. D., Chen S. C., Lee P. H., Huang J. S., *Study on the Molding Characteristics and Mechanical Properties of Injection-molded Foaming Polypropylene Parts*, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2008, 4, vol. 23, s. 429–444,
- [14] Kamal M. R., Isayev A. I., Liu S. J., *Injection Molding: Technology and Fundamentals*. Hanser Verlag, Munich 2009,
- [15] *Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Podstawy logiczne, formalne i echnologiczne*. Praca zbiorowa pod redakcją Roberta Sikory, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006,
- [16].Web, <http://docs8.chomikuj.pl/2459481060,PL,0,0,Zasady-prowadzenia-plastyfikacji-i-stosowania-dekompresji.doc> (dostęp 26.09.2015).
- [17] Whelan T., *Polymer Technology Dictionary*, Chapman & Hall London 1994.
- [18] Web, <http://congdonplasticsconsulting.com> (dostęp 04.06.2012).
- [19] Web, <http://www.plastron-sarl.com> (dostęp 04.06.2012).
- [20] Web, <http://www.npd-solutions.com> (dostęp 04.06.2012).

4.4. Zachowanie kompozytów polilaktydowych podczas hydrolizy

Wstęp

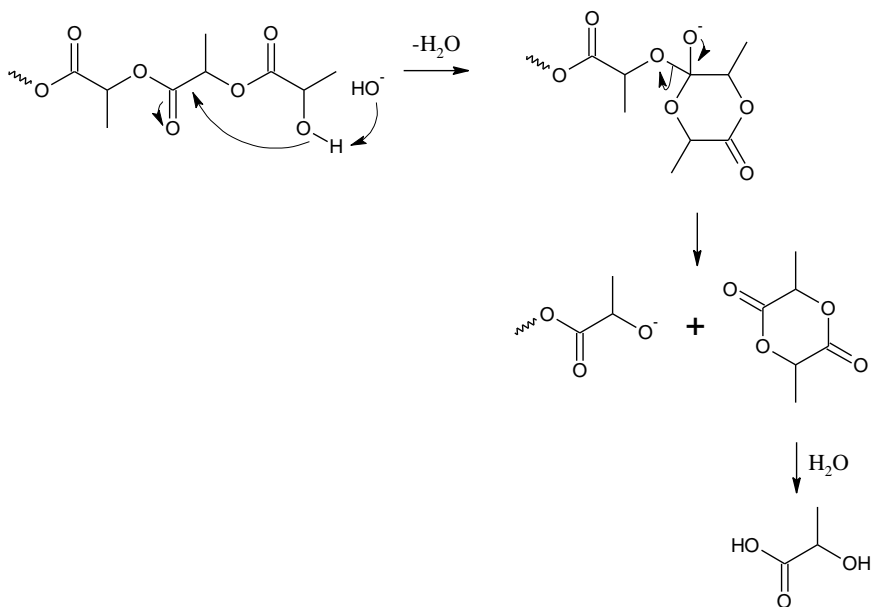
Degradacja hydrolityczna, zwana także hydrolizą jest procesem wywoływanym przez środowisko wodne. Polega ona na wnikanii molekuł wody do wnętrza polimeru, co powoduje między innymi hydrolizę wiązań estrowych [1]. Hydroliza makrocząsteczek zależy od wielu czynników zewnętrznych i wewnętrznych. Do najważniejszych czynników wewnętrznych należą: stopień krystaliczności materiału, hydrofilowość, ciężar cząsteczkowy, obecność plastyfikatorów, stabilizatorów, kompatybilizatorów, napęniaczy, a także właściwości próbki (grubość, chropowatość, porowatość). Natomiast do najważniejszych czynników zewnętrznych należą, temperatura i pH środowiska degradacji [2].

Degradacja hydrolityczna polilaktydu (PLA) jest dobrze znanym procesem. Hydrolityczne rozszczepienie łańcuchów przebiega preferencyjnie w fazie amorficznej polimeru, prowadząc do wzrostu całkowitej krystaliczności materiału. W wyniku hydrolizy wiązań estrowych polilaktydu tworzą się oligomery kwasu mlekowego, których obecność powoduje wzrost stężenia końcowych grup karboksylowych, znanych z działania katalitycznego. Dlatego też można uznać, iż degradacja hydrolityczna jest procesem autokatalitycznym i samotrzymującym się [3].

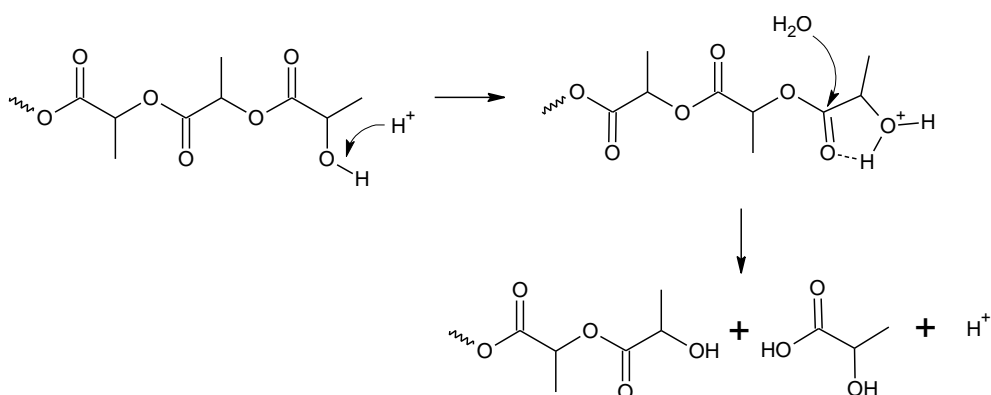
Przeprowadzono liczne badania degradacji hydrolitycznej w temperaturze 37°C (w celu symulacji tego procesu w ciele człowieka) oraz w zakresie temperatur od 25°C do 60°C (aby zobrazować przebieg hydrolizy w glebie i kompoście). Zaproponowano, iż mechanizm degradacji hydrolitycznej polilaktydu może być różny poniżej i powyżej wartości temperatury zeszklenia [4]. Dodatkowo odbywa się ona w masie materiału, a nie tylko na jego powierzchni [3].

W zależności od pH środowiska rozkładu zaproponowano różne mechanizmy degradacji hydrolitycznej polilaktydu [5]. Na rysunku 1 przedstawiono mechanizm degradacji hydrolitycznej PLA w środowisku alkalicznym. Proces ten rozpoczyna się od ataku nukleofilowego końcowej grupy hydroksylowej na drugą grupę karbonylową prowadząc do wytworzenia sześciocząłowego pierścienia związku pośredniego. Końcowym produktem degradacji w $\text{pH} > 7$ są oligomery kwasu mlekowego i laktyd, który rozpada się na kwas mlekowy. Na rysunku 2 przedstawiono natomiast mechanizm degradacji hydrolitycznej polilaktydu w środowisku kwaśnym. Rozkład PLA rozpoczyna się poprzez protonowanie końcowej grupy hydroksylowej, a następnie przez wytworzenie wewnątrzcząsteczkowego mostka wodorowego. Produktami tego mechanizmu są kwas mlekowy i oligomery kwasu mlekowego.

Wprowadzenie napelniaczy do PLA przyciąga uwagę wielu badaczy. Dodatki mogą znacznie zmienić szybkość hydrolizy osnowy polimerowej. Obecność hydrofilowego napelniacza zwiększa hydrofilowość materiału, a ponadto zapewnia dużą powierzchnię międzyfazową. Powszechnie wiadomo, że degradacja hydrolytyczna nanokompozytów polilaktydowych rozpoczyna się pomiędzy fazami: PLA i odpowiedniego nanododatku [6].



Rys. 1. Mechanizm degradacji hydrolytycznej polilaktydu w środowisku alkalicznym [5]



Rys. 2. Mechanizm degradacji hydrolytycznej polilaktydu w środowisku kwaśnym [5]

Wpływ nanorurek węglowych na degradację hydrolityczną polilaktydu

W pracach [7–9] badano wpływ nanorurek węglowych na degradację hydrolityczną polilaktydu. Hydrolizę prowadzono w roztworze wodorotlenku sodu (pH=13) w temperaturze 37°C. Autorzy zastosowali w swoich pracach różne rodzaje nanorurek węglowych: funkcjonalizowane bezwodnikiem maleinowym nanorurki węglowe (CNT) [7], funkcjonalizowane grupami karboksylowymi wielościenne nanorurki węglowe (f-MWCNT) [8,9] oraz niemodyfikowane wielościenne nanorurki węglowe (p-MWCNT) [9].

Zaobserwowano, iż p-MWCNT [9] mają tendencję do tworzenia agregatów, podczas gdy CNT są dobrze zdyspergowane w osnowie PLA nawet przy 5% wag. dodatku do polimeru [7]. Ponadto f-MWCNT charakteryzują się dobrą dyspersją w osnowie polilaktydowej [9]. Jednakże przy 2,0%wag. zawartości w osnowie polilaktydowej funkcjonalizowane grupami karboksylowymi wielościenne nanorurki węglowe wykazują tendencję do tworzenia agregatów [8]. Postęp degradacji hydrolitycznej można monitorować poprzez obliczenie ubytku masy próbek (1) oraz szybkości degradacji hydrolitycznej materiałów (2) [8, 9].

$$W_t = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie:

W_t – ubytek masy próbki po czasie t [%],

W_0 – początkowa masa próbki [g],

W_d – masa próbki po wyjęciu ze środowiska hydrolizy i po wysuszeniu [g].

$$R = \frac{W_t}{t} \quad (2)$$

gdzie:

R – szybkość degradacji hydrolitycznej [%/dzień],

W_t – ubytek masy próbki po czasie t [%],

t – czas hydrolizy próbki [dzień].

Na podstawie przeprowadzonych badań okazało się, iż ubytek masy wszystkich materiałów wzrasta wraz z wydłużeniem czasu trwania rozkładu [8, 9]. Dodatkowo szybkość hydrolizy nanokompozytów PLA/f-MWCNT jest większa niż nienapełnionej osnowy [8], jak również materiałów zawierających p-MWCNT [9]. W związku z tym uznano, iż w wyniku dodania MWCNT do polilaktydu następuje przyspieszenie rozkładu polimeru. Należy również dodać, że szybkość hydrolizy zwiększa się w miarę wzrostu zawartości napełniacza w próbce. Ponadto w wyniku długotrwałego narażania materiałów na działanie NaOH materiały wykazują ciągłe ubytki masy, jednak szybkość degradacji

hydrolytycznej staje się mniejsza, niż na początku procesu [8]. Ostateczne wartości ubytku masy materiałów po 20 dniach rozkładu w roztworze wodorotlenku sodu wyniosły 70,3% dla czystego PLA, 82,0% dla PLA/pMWCNT i 85,6% dla PLA/f-MWCNT [9].

Przyspieszenie degradacji hydrolytycznej spowodowane wprowadzeniem f-MWCNT do osnowy polilaktydowej tłumaczy się tym, iż materiały zawierające funkcjonalizowane grupami karboksylowymi wielościenne nanorurki węglowe mogą zostać łatwiej zaatakowane przez roztwór wodorotlenku sodu niż nienapełniony polilaktyd. Spowodowane jest to prawdopodobnie luźniejszym splątaniem łańcuchów PLA w nanokompozycje w porównaniu do czystego polimeru [8].

Stopień degradacji hydrolytycznej osnowy polilaktydowej jest znacznie wyższy w kompozytach zawierających 3% wag. i 5% wag. CNT niż w materiałach posiadających 1% wag. CNT i w czystym PLA [7]. Wyniki te przypisuje się zwiększonej hydrofilowości próbek spowodowanej wprowadzeniem funkcjonalizowanych nanorurek węglowych do osnowy polimerowej. Szybkość degradacji hydrolytycznej zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości CNT w osnowie polimerowej, natomiast ulega zmniejszeniu w miarę wzrostu stopnia krystaliczności PLA. Dlatego też uznano, iż funkcjonalizowane bezwodnikiem maleinowym nanorurki węglowe ułatwiają krystalizację osnowy PLA, która wzrastała wraz ze wzrostem ich zawartości w materiale [7].

H. M Chen i współpracownicy [7] zauważyli, iż stopień krystaliczności (χ_c) polilaktydu w próbkach zwiększa się początkowo wraz z wydłużaniem czasu trwania hydrolyzy, aż do momentu osiągnięcia maksymalnej wartości po 462h. Po upływie tego czasu następuje obniżenie χ_c w miarę postępu degradacji. Wzrost stopnia krystaliczności oznacza, iż w wyniku degradacji hydrolytycznej zachodzącej preferencyjnie w obszarach amorficznych zwiększa się krystaliczność osnowy polimerowej. Natomiast obniżenie wartości χ_c przypisuje się uszkodzeniom struktury krystalicznej.

Wpływ tlenków metali na degradację hydrolytyczną polilaktydu

Na przebieg degradacji hydrolytycznej osnowy polimerowej poza nanorurkami węglowymi [7-9] wpływ mają także tlenki metali, w tym ditlenek krzemu (SiO_2) [6] i ditlenek tytanu (TiO_2) [10,11].

Proces degradacji hydrolytycznej nanokompozytów polilaktydowych zawierających jako napełniacz SiO_2 prowadzono w roztworze wodorotlenku sodu (pH=13) w dwóch temperaturach 37°C i 55°C [6].

W wyniku dodania SiO_2 do polilaktydu następuje zwiększenie hydrofilowości powierzchni materiału. Wzrost zawartości napełniacza w próbce znacznie poprawia tę właściwość. W związku z tym zdolność degradacji hydrolytycznej nanokompozytów polilaktydowych może być zwiększona na skutek dodania do osnowy cząstek SiO_2 [6] i rośnie wraz ze wzrostem

zawartości napełniacza. Uznano, iż wzrost hydrofilowości materiału i powierzchni międzyfazowej przyczynia się do przyspieszenia hydrolizy. Ponadto szybkość omawianego procesu rozkładu jest wyższa w podwyższonej temperaturze, co przypisuje się zwiększonej ruchliwości łańcucha cząsteczkowego i zmniejszonej energii aktywacji rozcinań łańcucha polimeru w tych warunkach rozkładu [6].

Przeprowadzone badania dla czystego polilaktydu i polimeru z 3% wag. dodatkiem napełniacza pokazują, iż przed procesem rozkładu próbki są całkowicie amorficzne. Zaproponowano, że temperatura hydrolizy odgrywa kluczową rolę wpływając na strukturę krystaliczną degradowanych próbek. W temperaturze 37°C nawet po 186 h rozkładu, zarówno czysty polilaktyd, jak i kompozyt zawierający 3% wag. SiO₂ pozostaje nadal amorficzny. Natomiast na skutek hydrolizy w 55°C przez 18h nienapełniony PLA jest amorficzny, natomiast PLA z 3% wag. SiO₂ posiada strukturę częściowo krystaliczną. Dowodzi to, iż obecność SiO₂ sprzyja wzrostowi stopnia krystaliczności osnowy polilaktydowej podczas procesu degradacji hydrolytycznej [6].

Na termogramach DSC wszystkich materiałów zarówno przed, jak i po hydrolizie w 37°C obecne są trzy przejścia fazowe: temperatura zeszklenia (T_g), temperatura krystalizacji (T_c) i temperatura topnienia (T_m). Przed procesem rozkładu czysty PLA wykazuje T_g 60,9°C, T_c 118,3°C oraz T_m 150,5–155,8°C. Obecność SiO₂ nie wpływa na wartość temperatury zeszklenia osnowy polilaktydowej, natomiast temperatura krystalizacji ulega obniżeniu w wyniku dodania napełniacza. Na zarejestrowanych termogramach DSC obecny jest bimodalny pik pochodzący od temperatury topnienia. Pierwszy pik (T_{m1}) odpowiada topnieniu niedoskonałych kryształów utworzonych podczas krystalizacji, natomiast drugi pik (T_{m2}) przypisuje się topnieniu nowych kryształów utworzonych podczas rekrystalizacji. Wraz ze wzrostem czasu trwania procesu hydrolizy temperatura zeszklenia dla czystego polilaktydu przesuwa się w kierunku niższych wartości temperatur. Poza tym temperatura krystalizacji ulega obniżeniu wraz z postępowaniem degradacji. Tłumaczy się to zmniejszeniem masy cząsteczkowej polilaktydu, która powoduje zwiększenie ruchliwości łańcuchów polimerowych przyczyniając się do obniżenia T_c [6].

Stopień krystaliczności polilaktydu w materiałach wzrasta wraz z wydłużeniem czasu trwania degradacji hydrolytycznej. Czysty PLA wykazuje nieznaczną zmianę χ_c podczas trwania rozkładu, natomiast dla wszystkich kompozytów zawierających SiO₂ wartość ta zmienia się znacząco. Dowodzi to, iż czysty polilaktyd zmienia swoją krystaliczność w panujących warunkach degradacji. Obecność polarnych cząstek napełniacza sprzyja krystalizacji materiału, co tłumaczono podwójnym działaniem SiO₂ w próbce. Z jednej strony ditlenek krzemu zwiększa hydrofilowość próbki, która przyspiesza degradację hydrolytyczną osnowy polilaktydowej, a z drugiej strony napełniacz ułatwia wzrost krystalitów podczas degradacji [6].

Zbadano również wpływ ditlenku tytanu [10, 11] na degradację hydrolytyczną polilaktydu. Jako napełniacz zastosowano anataz będący jedną z postaci polimorficznych TiO_2 . Proces rozkładu prowadzono w temperaturze 37°C w różnych roztworach: w buforze fosforanowym ($\text{pH}=7,4$) [10], w 1M NaOH [11] oraz w roztworze α -amylazy [11].

Do obliczenia absorpcji wody [10,11] zastosowano wzór (3).

$$\text{Absorpcja wody} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \cdot 100 \quad (3)$$

gdzie:

W_w – masa mokrej próbki po wyjęciu ze środowiska hydrolyzy [g],

W_d – masa próbki po wyjęciu ze środowiska hydrolyzy i po wysuszeniu [g].

Absorpcja wody dla nanokompozytów PLA/ TiO_2 jest wyższa niż dla czystego polimeru. Dla wszystkich materiałów absorpcja wody wzrasta wraz z wydłużeniem czasu zanurzenia w buforze fosforanowym, jednak zmienia się z ilością napełniacza. Na koniec eksperymentu największą absorpcję wody (80%) obserwuje się dla materiału z 2% wag. zawartością anatazu. Uznano, iż absorpcja wody może wynikać z pobierania wody przez nanocząstki TiO_2 . Stwierdzono również, że im więcej napełniacza w próbce, tym większa jego ilość usytuowana jest na powierzchni materiału i w związku z tym następuje lepsza absorpcja wody przez anataz [10].

Nanokompozyty PLA/ TiO_2 wykazują większą utratę masy w funkcji czasu procesu rozkładu, niż czysty PLA [11]. Materiały zawierające większe ilości napełniacza ulegają rozkładowi znacznie szybciej niż nienapełniona osnowa polimerowa, co tłumaczy się wysoką hydrofilowością nanocząstek TiO_2 . W związku z tym przyjmuje się, iż szybkość hydrolyzy nanokompozytów polilaktydowych może być kontrolowana przez zmienianie ilości TiO_2 w próbce.

Na podstawie przeprowadzonego badania [10] nie zaobserwowano znaczących zmian ubytku masy dla PLA i jego kompozytów podczas hydrolyzy do siedemdziesiątego tygodnia. Straty masy dla PLA z 8% wag. dodatkiem TiO_2 i PLA z 15% wag. dodatkiem TiO_2 po czterdziestu i siedemdziesięciu tygodniach degradacji wynoszą odpowiednio 2,1% i 4,2% oraz 5,3% i 8,6%. Natomiast czysty PLA i inne nanokompozyty wykazują ubytek masy nie mniejszy niż 2% [10]. Takie zachowanie nie jest zaskoczeniem, ponieważ produkty hydrolyzy tj. krótsze łańcuchy PLA i oligomery nie są rozpuszczalne w buforze fosforanowym i mogą wchłaniać więcej wody. Tylko dimery i trimery kwasu mlekowego, jak i sam kwas mlekowy mogą rozpuszczać się w wykorzystanym podczas doświadczenia środowisku [10].

W przypadku hydrolyzy enzymatycznej [11] prowadzonej w roztworze α -amylazy odnotowano, iż ubytek masy zmienia się liniowo w czasie trwania degradacji. Najwyższy stopień degradacji po 126 h zanurzenia w roztworze

α -amylazy obserwuje się dla próbki z 0,5% wag. dodatkiem TiO_2 , a najmniejszy dla nanokompozytu z 10% wag. zawartością napełniacza, podczas gdy dla czystego polilaktydu stopień degradacji znajduje się pomiędzy nimi. Wynik ten oznacza, iż nanocząstki napełniacza utrudniają dyfuzję dużych molekuł, takich jak α -amylaza do wnętrza materiału [11].

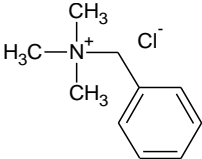
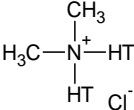
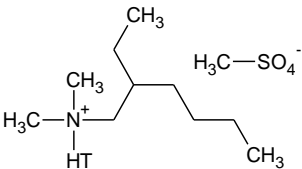
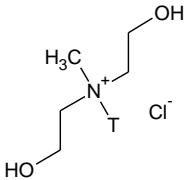
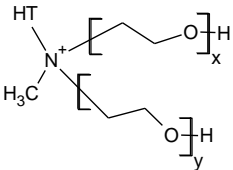
Okresowe zmiany w wyglądzie czystego PLA i jego nanokompozytów są różne. Początkowo czysty PLA jest przezroczysty, co potwierdza jego strukturę amorficzną, a po trzech miesiącach degradacji w buforze fosforanowym staje się lekko biały. Cecha ta zwiększa się wraz z czasem hydrolizy, prowadząc do całkowitej nieprzezroczystości polimeru po dziesięciu miesiącach. Zmiany transparentności próbek są spowodowane rozwojem krystaliczności osnowy polimerowej lub tworzeniem się dziur w masie materiału, a nie wprowadzeniem napełniacza. Autorzy [10] zauważyli również, że degradacja hydrolytyczna badanych nanokompozytów zachodzi w masie próbek, a nie na ich powierzchni. Uznano, że degradacja zaczyna się między fazami polimeru i nanocząstek TiO_2 . Stwierdzono także, iż proces degradacji hydrolytycznej może być przyspieszony przez zwiększenie ilości napełniacza oraz poprawę jego dyspersji w osnowie [10].

Temperatura zeszklenia zmniejsza się nieznacznie wraz z czasem degradacji. Przypisuje się to obniżeniu masy cząsteczkowej polilaktydu i znanemu efektowi plastyfikującemu oligomerów kwasu mlekowego, które powstają podczas rozkładu. Przesunięcie temperatury krystalizacji w stronę niższych wartości tłumaczy się zmniejszeniem liczbowo średniej masy cząsteczkowej, ponieważ krótsze łańcuchy mają tendencję do krystalizacji w niższej temperaturze. Zanik T_c po trzydziestu tygodniach można przypisać wzrostowi krystaliczności osnowy polimerowej z czasem degradacji. Wartość temperatury topnienia obniża się z czasem trwania hydrolizy, wskazując na to, iż obszary krystaliczne są również częściowo zdegradowane. Warto zauważyć, iż bimodalny pik topnienia zmienia się w wyniku degradacji próbki w pik jednododalny, co oznacza, że małe niewykształcone w pełni kryształy zanikają z czasem trwania hydrolizy [10].

Wpływ gliniek mineralnych na degradację hydrolytyczną polilaktydu

W pracach [3, 4, 12, 13, 15, 16] badano wpływ gliniek mineralnych na degradację hydrolytyczną polilaktydu. Jako napełniacze wykorzystano Montmorylonit (MMT) niemodyfikowany [3, 13, 14], jak również MMT modyfikowany [3, 4, 12, 13, 15, 16], fluorohektoryt [4], sepiolit [4], haloizyt [15] oraz hydrotalkit [14]. W tabeli 1 przedstawiono wzory zastosowanych gliniek mineralnych wraz z ich modyfikatorami. Proces degradacji hydrolytycznej prowadzono w roztworze buforu fosforanowego [3, 4], wodorotlenku sodu [12–14] oraz w wodzie zdejonizowanej [15, 16] w zakresie temperatur od 35°C do 70°C.

Tabela 1. Wzory glinek mineralnych wraz z kationami modyfikującymi oraz nazwami handlowymi [4, 14, 17–18]

Nazwa glinki mineralnej	Wzór chemiczny	Wzór modyfikatora	Nazwa handlowa
		-	Cloisite Na ⁺
			Cloisite 10A
			Cloisite 15A, Cloisite 20A
Montmorylonit	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$		
			Cloisite 25A
			Cloisite 30B
Halozyt	$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$	-	-
Hydrotalkit	$Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$	-	-
Fluorohektoryt	$NaMg_{2,5}Si_4O_{10}(F_\alpha OH_{1-\alpha})_2$		SOMASIF MEE
Sepiolit	$Si_{12}O_{30}Mg_8(OH)_4 \cdot (H_2O)_4 \cdot 8H_2O$	-	PANGEL S9

Przy czym poszczególne symbole oznaczają: M – kation jednowartościowy; x – stopień podstawienia (od 0,5 do 1,3); HT i T są to odpowiednio uwodornione bądź niewodornione łańcuchy węglowe (~ 65% C₁₈; ~ 30% C₁₆; ~ 5% C₁₄); $0,8 \leq \alpha \leq 1,0$.

W roztworze buforu fosforanowego o pH=7,4 [3] oraz o pH=7,0 [4] przeprowadzono proces degradacji hydrolytycznej nanokompozytów polilaktydowych. Jako napełniacze zastosowano: montmorylonit niemodyfikowany (Cloisite Na⁺ [3]), dwa rodzaje organicznie modyfikowanych montmorylonitów (Cloisite 25A [3] oraz Cloisite 30B [3,4]), modyfikowany fluorohektoryt (SOMASIF MEE) [4] oraz niemodyfikowany sepiolit (PANGEL S9) [4]. Proces rozkładu prowadzono w dwóch temperaturach: 37°C [3,4] i 57°C [4]. Wstępne badania morfologii ukazały, iż w przypadku dodania do polilaktydu niemodyfikowanego MMT uzyskano mikrokompozyt, natomiast w wyniku zastosowania Cloisite 25A i Cloisite 30B nanokompozyty interkalowane [3], co zostało potwierdzone przez Q. Zhao i współpracowników [13].

W wyniku degradacji próbek w temperaturze 37°C następuje zmniejszenie transparentności wraz z czasem trwania rozkładu. Już po upływie jednego tygodnia degradacji obserwuje się zmiany w transparentności próbek. Najbardziej wyraźne różnice widoczne są dla mikrokompozytu, jednakże zarówno nanokompozyty interkalowane, jak i czysty PLA wykazują pewne zmiany w wyglądzie makroskopowym [3]. Po dwóch miesiącach degradacji kompozyt zawierający SOMASIF MEE zmienia najbardziej swoją transparentność, natomiast materiały zawierające Cloisite 30B oraz PANGEL S9 zachowują praktycznie ten sam wygląd jak przed hydrolizą [4]. Na końcu procesu, tj. po pięciu i pół miesiącach wszystkie materiały stają się białe i bardzo kruche [3]. Zmiany wizualne są bardziej widoczne w wyniku podwyższenia temperatury degradacji do 58°C, co prowadzi do dużej nieprzezroczystości materiałów w krótkim czasie, a także do kruchości badanych próbek. W związku z tym, iż degradacja hydrolytyczna łańcuchów poliestrowych następuje w pierwszej kolejności w fazie amorficznej osnowy polimerowej, zwiększanie nieprzezroczystości próbek przypisuje się wzrostowi stopnia krystaliczności PLA [3]. Bielenie kompozytów tłumaczy się dodatkowo różnymi zjawiskami, mającymi miejsce w trakcie degradacji hydrolytycznej, a mianowicie: powstawaniem dziur w masie materiału lub rozpraszaniem światła spowodowanym obecnością wody i produktów rozkładu hydrolizy [4].

Dla czystego polilaktydu, jak również dla interkalowanego nanokompozytu zawierającego Cloisite 25A pierwszy miesiąc hydrolizy jest okresem indukcji, w trakcie którego liczbowo średnia masa cząsteczkowa (\bar{M}_n) pozostaje stała [3]. Największe spadki liczbowe średniej masy cząsteczkowej w temperaturze 37°C uzyskuje się na koniec prowadzonej degradacji. Dla PLA \bar{M}_n zmniejsza się o około 40% w odniesieniu do wartości początkowej. Natomiast utrata \bar{M}_n dla nanokompozytów zawierających Cloisite 30B, SOMASIF MEE, PANGEL S9 wynosi odpowiednio: 20%, 50% i 30% [4]. W przypadku wagowo średniej masy cząsteczkowej (\bar{M}_w) nienapełniony PLA wykazuje 35% jej utratę w stosunku do wartości początkowej. Natomiast zmniejszenie \bar{M}_w dla nanokompozytów

zawierających Cloisite 30B, SOMASIF MEE, PANGEL S9 wynosi odpowiednio: 15%, 40% i 10% [4].

Obecność Cloisite 30B i SOMASIF MEE powoduje mniejszy spadek \bar{M}_n i \bar{M}_w w stosunku do czystego PLA wskazując, że dodanie 5% wag. tych nanocząstek opóźnia degradację hydrolityczną osnowy polilaktydowej. Przypisuje się to wywołaniu krystalizacji osnowy polimerowej przez te glinki, która prowadzi do redukcji ilości obszarów amorficznych. Uznano również, iż powstała faza krystaliczna zmniejsza przenikanie i absorpcję wody przez materiały [4].

Autorzy [4] uznali, iż dobra dyspersja glinki i wysokie stężenie grup hydroksylowych w PLA/Cloisite 30B oraz PLA/PANGEL S9 umożliwia większą absorpcję wody przez te materiały w porównaniu z czystym PLA i PLA/SOMASIF MEE; jednocześnie adsorpcja wody w przerwach między warstwami Cloisite 30B i wewnątrz porów PANGEL S9 może zmniejszać ilość wody w osnowie polimerowej, opóźniając tym samym proces hydrolizy.

Wyższy stopień degradacji hydrolitycznej osiąga się w wyniku podwyższenia temperatury do 58°C. W tych warunkach \bar{M}_n i \bar{M}_w materiałów zmniejszają się o ponad 90%. Tłumaczy się to wzrostem szybkości hydrolizy oraz dyfuzji wody i rozpuszczalnych w niej oligomerów [4].

Temperatura zeszklenia czystego PLA pozostaje stała i wynosi około 62°C po pięciu miesiącach hydrolizy w 37°C. Dla mikrokompozytu T_g osnowy PLA zmniejsza się o około 10°C już po miesiącu hydrolizy. W przypadku nanokompozytu PLA/Cloisite 30B wartość temperatury zeszklenia obniżyła się po miesiącu hydrolizy, natomiast T_g materiału PLA/Cloisite 25A maleje dopiero po ponad dwóch miesiącach degradacji. Takie zmniejszanie temperatury zeszklenia osnowy polilaktydowej tłumaczy się obniżaniem ciężaru cząsteczkowego PLA, a ponadto tym, iż utworzone w czasie degradacji hydrolitycznej oligomery kwasu mlekowego mogą zachowywać się jak plastyfikator [3]. Stopień krystaliczności pozostaje stały w ciągu pierwszych dwóch tygodni hydrolizy w buforze fosforanowym w temperaturze 37°C niezależnie od rozpatrywanej próbki. Po miesiącu χ_c osnowy PLA zarówno mikro, jak i nanokompozytów wzrasta, aby osiągnąć maksymalną wartość po ponad dwóch miesiącach hydrolizy. Takie zachowanie tłumaczy się obniżeniem ciężaru cząsteczkowego PLA oraz plastyfikacją polilaktydu przez cząsteczki wody i oligomery kwasu mlekowego, które mogą nadawać łańcuchom polimerowym wystarczającą ruchliwość do porządkowania struktury i dalszej krystalizacji [3].

W wyniku wprowadzenia do osnowy polilaktydowej napełniaczy obserwuje się poprawę stabilności termicznej materiałów. W obecności nanocząstek następuje podobny wzrost temperatury przy 5% ubytku masy próbki ($T_{5\%}$) i temperatury maksymalnej szybkości rozkładu (T_{max}) (odpowiednio o 20°C i 7°C). Tłumaczy się to efektem barierowym glinki dla produktów degradacji polimeru, co zwiększa zarówno temperaturę początku rozkładu, jak również temperaturę maksymalnej

szybkości utraty masy [4]. Po dwóch miesiącach hydrolizy próbki degradowane w temperaturze 37°C wykazują spadek $T_{5\%}$ o około 45°C dla PLA i 40°C dla PLA/Cloisite 30B, a także obniżenie T_{\max} o około 24°C dla PLA i 19°C dla PLA/Cloisite 30B. Takie zachowanie przypisuje się obniżeniu masy cząsteczkowej polimeru na skutek prowadzonego procesu rozkładu, w wyniku którego tworzą się reaktywne grupy karboksylowe zdolne do katalizowania degradacji termicznej i hydrolizy poliestru [4]. Warto zauważyć, iż temperatura maksymalnej szybkości rozkładu nanokompozytów PLA/Cloisite 25A nie jest zależna od czasu hydrolizy i wynosi około 385°C. Natomiast dla mikrokompozytu PLA/Cloisite Na⁺ temperatura maksymalnej szybkości rozkładu przesuwa się w kierunku niższych wartości wraz z czasem hydrolizy, co pozostaje w zgodzie ze zmniejszaniem masy cząsteczkowej [3].

Zmniejszenie stabilności termicznej osnowy polilaktydowej jest bardziej widoczne, gdy degradacja zachodzi w temperaturze 58°C. Po dwóch miesiącach hydrolizy w buforze fosforanowym w podwyższonej temperaturze $T_{5\%}$ dla PLA i PLA/Cloisite 30B zmniejsza się o odpowiednio 102°C i 131°C, natomiast T_{\max} o 60°C i 107°C, co potwierdza wyższy stopień degradacji materiałów w temperaturze 58°C w porównaniu do 37°C [4].

Degradacja hydrolityczna mikrokompozytu następuje szybciej niż w przypadku innych materiałów. Przypisuje się to dużej hydrofilowości Cloisite Na⁺ w porównaniu do Cloisite 30B (a nawet Cloisite 25A). Uznano, iż hydrofilowość pozwala cząsteczkom wody łatwiej wnikać w materiał, a tym samym wywołać proces hydrolizy. Szybszą degradację PLA/Cloisite Na⁺ tłumaczy się również strukturą materiału, która umożliwia łatwiejszą i szybszą dyfuzję cząsteczek wody przez kompozyt [3].

Proces degradacji hydrolitycznej nanokompozytów polilaktydowych w środowisku zasadowym został również przeprowadzony w roztworze wodorotlenku sodu o pH=10,5 [13,14] oraz o pH=13 [12]. Zastosowano trzy różne osnowy polimerowe: semikrystaliczny polilaktyd (PLLA), amorficzny polilaktyd (PDLLA) oraz mieszaninę tych dwóch polimerów 50:50%wag. (PLAB). Jako napełniacze wykorzystano: niemodyfikowany montmorylonit (Cloisite Na⁺) [13,14], trzy rodzaje organicznie modyfikowanego MMT: Cloisite 15A [13], Cloisite 20A [12] i Cloisite 30B [13] oraz hydrotalkit (HT) [14]. Ponadto nanocząstki wykorzystane w kompozytach były kalcynowane lub niepoddane prażeniu [14]. Proces rozkładu prowadzono w czterech temperaturach: 35°C [31], 50°C, 60°C i 70°C [13,14].

Stałe szybkości degradacji badanych nanokompozytów są znacznie wyższe niż czystych polimerów. Jednakże stałe szybkości rozkładu mikrokompozytów są niższe niż niemodyfikowanych makrocząsteczek. W związku z tym stwierdzono, iż dobra dyspersja napełniacza sprzyja degradacji hydrolitycznej osnowy polilaktydowej [13]. Obserwuje się także wzrost szybkości degradacji hydrolitycznej próbek wraz ze wzrostem ilości napełniacza w materiale. Z drugiej jednak strony szybkość hydrolizy zmniejsza się ze wzrostem χ_c

osnowy polilaktydowej badanych materiałów. Stopień krystaliczności polimeru zwiększa się wraz ze wzrostem ilości napełniacza w materiale. Dlatego też wnioskuje się, że dla próbek, które występują w stanie amorficznym lub mają niski stopień krystaliczności dodatek Cloisite 20A odgrywa decydującą rolę w degradacji osnowy polimerowej [12]. Warto zauważyć, iż obecność kalcynowanych napełniaczy sprawia, że degradacja PLLA następuje z mniejszą szybkością, niż w przypadku zastosowania gliniek niepoddanych prażeniu. Jednakże, w odniesieniu do PDLA nie obserwuje się różnicy w szybkości degradacji pomiędzy prażonymi i niepoddawanymi kalcynacji napełniaczami, prawdopodobnie z powodu dużej absorpcji wody [14]. Zhou i współpracownicy [13, 14] zaobserwowali, iż stałe szybkości degradacji zwiększają się wraz ze wzrostem temperatury procesu hydrolizy. Tłumaczono to tym, iż w wyższej temperaturze zwiększa się szybkość dyfuzji wody i rozpuszczalnych w niej oligomerów do wnętrza próbki [13]. Stała szybkości rozkładu znacząco wzrasta w temperaturze 60°C (powyżej T_g polilaktydu). Stwierdzono, że w tych warunkach cząsteczki wody są w stanie łatwiej wnikać w obszary amorficzne, a tym samym inicjować hydrolytyczny rozkład łańcucha [14].

W trakcie prowadzenia degradacji hydrolytycznej [13] monitoruje się również zmiany pH środowiska rozkładu. Wartości pH roztworu wodorotlenku sodu, w którym jest prowadzona hydroliza materiałów zmniejszają się wraz z upływem czasu, z uwagi na tworzenie się oligomerów kwasu mlekowego, a także monomerów polilaktydu [13, 14]. Dla materiałów zawierających organicznie modyfikowany MMT wartość pH jest wyższa niż dla czystego PLLA. Przypisano to zmniejszeniu działania autokatalitycznego utworzonych grup karboksylowych, z powodu ich zobojętnienia. W przypadku kompozytów PDLA/Cloisite Na⁺, pH wodorotlenku sodu jest zbliżone do wartości pH środowiska rozkładu nienapełnionej osnowy, ale wyższe niż dla nanokompozytów PLLA. Uznano, iż może być to związane z brakiem krystaliczności PDLA w porównaniu do PLLA, która skutkuje wcześniejszym uwalnianiem oligomerów do środowiska hydrolizy. Cloisite 30B i Cloisite 15A według Zhou i współpracowników [13] nie mają zdolności zobojętniania kwasów powstałych w wyniku rozkładu hydrolytycznego materiałów.

W oparciu o analizę DSC kompozytów PLLA zawierających Cloisite Na⁺ (zarówno kalcynowany, jak i niepoddany prażeniu) można zauważyć, iż temperatura zeszklenia pozostaje praktycznie niezmienna, natomiast temperatura krystalizacji przesuwa się w stronę niższych wartości wraz ze wzrostem czasu hydrolizy. Wartość entalpii krystalizacji (ΔH_c) pozostaje stała po 28 dniach rozkładu, natomiast entalpia topnienia (ΔH_m) ulega zwiększeniu w miarę prowadzenia procesu degradacji. Wzrost ΔH_m tłumaczy się zwiększeniem stopnia krystaliczności osnowy polimerowej [14].

Warto zauważyć, iż w przypadku nanokompozycji PLA/Cloisite 20A degradacja hydrolytyczna zachodzi nie tylko w obszarze amorficznym, ale również w obszarze krystalicznym prowadząc do zmniejszenia stopnia krystaliczności.

liczności. Czysty polilaktyd wykazuje wzrost χ_c po hydrolizie, podczas gdy dla wszystkich nanokompozytów wartość ta ulega obniżeniu. Zaobserwowano także, że im większa zawartość napełniacza w materiale, tym większy spadek stopnia krystaliczności [12].

Na podstawie przeprowadzonej degradacji autorzy [13] uznali, że mechanizm hydrolizy nie różni się powyżej i poniżej temperatury zeszklenia polilaktydu (T_g 58–60°C). Ponadto stwierdzono, iż proces rozkładu następuje w masie materiału [13, 14], rozpoczynając się na granicy faz między napełniaczem a osnową polimerową [13].

Proces degradacji hydrolitycznej nanokompozytów polilaktydowych prowadzono również w wodzie zdejonizowanej [15, 16]. Hydrolizę prowadzono w dwóch temperaturach 37°C [16] i 60°C [15]. Jako napełniacze zastosowano: haloizyt [15], Cloisite 30B [15, 16] oraz Cloisite 20A [16]. Jako kompatybilizatory zastosowano triol poli(ϵ -kaprolaktonu) i hiperrozgałęziony poliester (HBP) otrzymany w wyniku polikondensacji 1,4-butanodiolu, 1,2,4-butanotriolu i estru dimetylowego kwasu adypinowego [15].

Na podstawie wizualnej obserwacji próbek zauważono, iż po czterech tygodniach hydrolizy materiały są bardzo kruche. Powszechnie wiadomo, iż degradacja hydrolityczna jest ściśle związana z temperaturą środowiska rozkładu, dlatego też wysoki stopień destrukcji przypisano faktowi, iż proces był prowadzony w temperaturze wyższej niż temperatura zeszklenia polilaktydu [15]. Dodatkowo w czasie trwania procesu degradacji próbki zmieniały swoją transparentność, co tłumaczy się powstawaniem mikrootworów i szczelin w masie materiału na skutek zachodzącej hydrolizy [16].

Ubytek masy próbek zawierających kompatybilizator jest wyższy podczas wstępnego okresu rozkładu. Ponadto w wyniku długoterminowej hydrolizy nanokompozyty zawierające Cloisite 30B wykazują większy ubytek masy w stosunku do czystego PLA i nanokompozytów zawierających haloizyt, które z kolei charakteryzują się mniejszą utratą masy niż nienapełniony polimer. Fakt, iż hydroliza kompozytów zawierających montmorylonit przebiega wolniej w początkowym etapie i szybciej podczas długotrwałej degradacji, przypisuje się lepszym właściwościom barierowym. Uznano, iż szybkość procesu rozkładu może wzrosnąć, w wyniku uwięzienia produktów degradacji wewnątrz próbki. Utrata masy dla wszystkich próbek jest najwyższa w pierwszych tygodniach trwania procesu rozkładu. Dla PLA i jego nanokompozytów obserwuje się 70-80% ubytek masy po zaledwie ośmiu tygodniach hydrolizy w 60°C [15].

Absorpcja wody przez próbki wzrasta wraz z wydłużeniem czasu trwania degradacji. Tłumaczy się to faktem, iż migracja produktów rozkładu z osnowy polimerowej skutkuje wzrostem ilości porów, które mogą być obsadzone przez cząsteczki wody [15].

Wartości pH roztworów, w których prowadzona jest hydroliza zmniejszają się z powodu uwolnienia oligomerycznych hydroksykwasów. Największy spadek pH obserwuje się w trakcie pierwszych czterech tygodni degradacji.

Dla próbek zawierających nanocząstki, pH środowiska hydrolizy obniża się w mniejszym stopniu, co tłumaczy się barierą dyfuzji i migracją utworzonych oligomerów [15]. Mimo, iż w początkowym okresie hydrolizy utrata masy jest wyższa dla kompozytów zawierających kompatybilizator, spadek wartości pH dla tych próbek jest niższy. Wskazuje to na utratę masy głównie ze względu na migrację kompatybilizatora, a nie ze względu na powstawanie większych ilości produktów hydrolizy polilaktydu [15].

Materiały posiadają podobne wartości T_g , T_m oraz χ_c , co wskazuje, że napełniacze nie wpływają na proces krystalizacji. Wartość temperatury topnienia obniża się wraz ze wzrostem czasu trwania hydrolizy, co przypisuje się tworzeniu łańcuchów o małych masach cząsteczkowych, które topią się w niższych temperaturach. Zmniejszenie temperatury zeszklenia kompozytów wraz z wydłużaniem czasu trwania degradacji tłumaczy się obniżeniem masy cząsteczkowej materiałów oraz działaniem plastyfikującym utworzonych oligomerów [15].

Wprowadzając do osnowy polilaktydowej różne odmiany montmorylonitu można sterować procesem degradacji hydrolitycznej, ponieważ napełniacze mogą zarówno przyspieszać, jak i opóźnić hydrolityczne rozszczepienie łańcuchów polimerowych. Poza tym w zależności od zastosowanego środowiska rozkładu, jego pH oraz temperatury degradacji można wpływać na hydrolizę polilaktydu.

Literatura

- [1] Nowak B., Pajak J., *Biodegradacja polilaktydu*, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, 2010, vol. 12, s. 1–10.
- [2] Kaczmarek H., Bajer K., *Badanie przebiegu biodegradacji kompozytów poli(chlorek winylu)/celuloza*, Polimery, 2008, vol. 53, s. 631–638.
- [3] Paul M. A., Delcourt C., Alexandre M., Degée Ph., Monteverde F., Duois Ph., *Poly(lactide)/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation*, Polymer Degradation and Stability, 2005, vol. 87, s. 535–542.
- [4] Fukushima K., Tabuani D., Dottori M., Armentano I., Kenny J. M., Camino G., *Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, 2011, vol. 96, s. 2120–2129.
- [5] Jong S. J., Arias E. R., Rijkers D. T., Nostrum C. F., Kettenes van den Bosch J. J., Hennink W. E., *New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus*, Polymer, 2001, vol. 42, s. 2795–2802.

- [6] Chen H. M., Wang Y. P., Chen J., Yang J. H., Zhang N., Huang T., Wang Y., *Hydrolytic degradation behavior of poly(L-lactide)/SiO₂ composites*, Polymer Degradation and Stability 2013, vol. 98, s. 2672–2679.
- [7] Chen H. M., Feng C. X., Zhang W. B., Yang J. H., Huang T., Zhang N., Wang Y., *Hydrolytic degradation behavior of poly(L-lactide)/carbon nanotubes nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, 2013 vol. 98, s. 198–208.
- [8] Zhao Y., Qiu Z., Yang W., *Effect of multi-walled carbon nanotubes on the crystallization and hydrolytic degradation of biodegradable poly(L-lactide)*, Composites Science and Technology, 2009, vol. 69, s. 627–632.
- [9] Zhao Y., Qiu Z., Yang W., *Effect of functionalization of multiwalled nanotubes on the crystallization and hydrolytic degradation of biodegradable poly(L-lactide)*, Journal of Physical Chemistry B, 2008, vol. 112, s. 16461–16468.
- [10] Luo Y. B., Wang X. L., Wang Y. Z., *Effect of TiO₂ nanoparticles on the long-term hydrolytic degradation behavior of PLA*, Polymer Degradation and Stability, 2012, vol. 97, s. 721–728.
- [11] Buzarovska A., Grozdanov A., *Biodegradable poly(L-lactic acid)/TiO₂ nanocomposites: thermal properties and degradation*, Journal of Applied Polymer Science, 2012, vol. 123, s. 2187–2193.
- [12] Chen H., Chen J., Chen J., Yang J., Huang T., Zhang N., Wang Y., *Effect of organic montmorillonite on cold crystallization and hydrolytic degradation of poly(L-lactide)*, Polymer Degradation and Stability, 2012, vol. 97, s. 2273–2283.
- [13] Zhou Q., Xanthos M., *Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides*, Polymer Degradation and Stability, 2008, vol. 93, s. 1450–1459.
- [14] Zhou Q., Xanthos M., *Effects of cationic and anionic clays on the hydrolytic degradation of polylactides*, Polymer Engineering and Science, 2010, vol. 50, s. 320–330.
- [15] Roy P. K., Hakkarainen M., Albertsson A. C., *Nanoclay effects on the degradation process and product patterns of polylactide*, Polymer Degradation and Stability, 2012 vol. 97, s. 1254–1260.
- [16] Stathokostopoulou C., Tarantili P. A., *Preparation, characterization and drug release studies from poly(D,L-lactic acid)/organoclay nanocomposite films*, Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry, 2014 vol. 51, s. 117–124.
- [17] Ray S. S., Okamoto M., *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, Progress in Polymer Science, 2003 vol. 28, s. 1539–1641.
- [18] Spasówka E., Rudnik E., Kijeński J., *Biodegradowalne nanokompozyty polimerowe*, Polimery, 2006, vol. 9, s. 617–626.