



AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA  
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
W BYDGOSZCZY

XI Profesorskie Warsztaty Naukowe  
PRZETWÓRSTWO  
TWORZYW POLIMEROWYCH

WYDZIAŁ TECHNOLOGII  
I INŻYNIERII CHEMICZNEJ



ZESZYTY NAUKOWE NR 246

# CHEMIA I TECHNOLOGIA CHEMICZNA 11

BYDGOSZCZ – 2006



AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA  
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
W BYDGOSZCZY

**ZESZYTY NAUKOWE NR 246**

**CHEMIA  
I TECHNOLOGIA  
CHEMICZNA  
11**

BYDGOSZCZ – 2006

REDAKTOR NACZELNY  
prof. dr hab. Lucyna Drozdowska

REDAKTOR DZIAŁOWY  
dr hab. Jacek A. Szymura, prof. ATR

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE  
mgr Dorota Ślachciak, inż. Edward Gołata

KOMITET NAUKOWY  
prof. dr hab. inż. Robert Sikora  
prof. dr hab. inż. Józef Flizikowski  
dr hab. inż. Tomasz Sterzyński, prof. ATR  
dr hab. inż. Marek Bieliński, prof. ATR  
dr inż. Jolanta Tomaszewska  
dr Kazimierz Piszczek

© Copyright  
Wydawnictwa Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej  
Bydgoszcz 2006

ISSN 0208-6360

Wydawnictwa Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej  
ul. Ks. A. Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz, tel. (052) 3749482, 3749426  
e-mail: [wydawucz@atr.bydgoszcz.pl](mailto:wydawucz@atr.bydgoszcz.pl) <http://www.atr.bydgoszcz.pl/~wyd>

---

Wyd. I. Nakład 115 egz. Ark. aut. 9,30. Ark. druk. 10,75. Zamówienie nr 11/2006  
Oddano do druku i druk ukończono w czerwcu 2006 r.  
Uczelniany Zakład Małej Poligrafii ATR Bydgoszcz, ul. Ks. A. Kordeckiego 20

## Spis treści

1. Anna <b>Banasiak</b> , Tomasz <b>Sterzyński</b> : Zjawiska na granicy talk – osnowa polietylenowa podczas odkształceń cyklicznych .....	5
2. Elżbieta <b>Bociąga</b> : Analiza przepływu tworzywa w kanałach formy wtryskowej .....	9
3. Mariola <b>Bodzek</b> , Grażyna <b>Rymarz</b> , Janusz <b>Dzwonkowski</b> : Materiały biodegradowalne wykorzystywane w przemyśle opakowaniowym .....	13
4. Jerzy <b>Bursa</b> , Henryk <b>Rydarowski</b> : Niektóre zastosowania i właściwości techniczne nanokompozytów polimerowych .....	17
5. Joanna <b>Czupryńska</b> , Tomasz <b>Karasiewicz</b> , Julian <b>Polański</b> , Marian <b>Żenkiewicz</b> : Wpływ elastomeru termoplastycznego i dawki promieniowania elektronowego na wydłużenie względne przy zerwaniu folii poliolefinowej .....	23
6. Józef <b>Flizikowski</b> : Symulator wielotarczowego rozdrabniania materiałów polimerowych .....	27
7. Zbigniew <b>Frańczak</b> : Badania modelu układu grzewczo-chłodzącego cylindra wylączarki współbieżnej .....	33
8. Tomasz <b>Garbacz</b> , Aneta <b>Tor</b> : Aspekty wytwarzania oraz właściwości wytworów porowanych otrzymanych w procesie wytłaczania .....	37
9. Maciej <b>Heneczowski</b> , Mariusz <b>Oleksy</b> , Wojciech <b>Bieniasz</b> : Wpływ napęgnięcia na sieciowanie nienasyconych poliestrów .....	43
10. Tomasz <b>Jachowicz</b> : Wtryskarki elektryczne .....	49
11. Paulina <b>Jakubowska</b> , Arkadiusz <b>Kłodziński</b> , Tomasz <b>Sterzyński</b> : Właściwości reologiczne wysokonapełnionych kompozytów poliolefin .....	57
12. Regina <b>Jeziórska</b> : Studium procesu wytłaczania reaktywnego .....	61
13. Tomasz <b>Klepka</b> : Konstrukcje złożonych wytworów osiowo-symetrycznych otrzymywanych metodą wytłaczania .....	65
14. Arkadiusz <b>Kłodziński</b> : Reologiczne i wizualizacyjne badania w przepływie polimerów termoplastycznych podczas wytłaczania .....	69
15. Arkadiusz <b>Kłodziński</b> , Tomasz <b>Sterzyński</b> : Znaczenie wartości poprawek w pomiarach reologicznych polimerów termoplastycznych .....	73
16. Aneta <b>Krzyżak</b> : Przetwarzalność tworzyw fenolowych badana plastometrem BIP .....	89
17. Dariusz <b>Kwiatkowski</b> , Józef <b>Koszkul</b> : Wpływ warunków wtryskiwania na odporność na pękanie kompozytu PP z talkiem .....	83
18. Marek <b>Macko</b> : Badania, metody i modele rozdrabniania wielokrawędziowego tworzyw polimerowych w recyklingu .....	87
19. Michał <b>Makselon</b> , Maciej <b>Rojek</b> , Józef <b>Stabik</b> : Badania nieniszczące niektórych właściwości laminatów epoksydowo-szklanych .....	91
20. Iwona <b>Michalska-Pożoga</b> : Wpływ tarczowego mechanizmu uplastyczniania w wylączarce ślimakowo-tarczowej na właściwości mechaniczne wytłoczyny ....	97

21. Jacek <b>Nabialek</b> , Józef <b>Koszkuł</b> : Badania wizualizacyjne przepływu tworzyw termoplastycznych w procesie wtryskiwania .....	101
22. Ewa <b>Olewnik</b> , Wojciech <b>Czerwiński</b> : Synteza i degradacja hydrolytyczna kopolimeru tereftalanu bis-( $\beta$ -hydroksyetylenu) i kwasu glikolowego .....	105
23. Kazimierz <b>Piszczyk</b> : Wpływ czynników morfologicznych na żelowanie poli(chlorku winylu) .....	111
24. Przemysław <b>Postawa</b> , Józef <b>Koszkuł</b> : Warunki przetwórstwa a naprężenia własne w wypraskach wtryskowych wytworzonych z polistyrenu .....	115
25. Maciej <b>Rojek</b> , Józef <b>Stabik</b> : Polimery termoplastyczne napełnione węglem kamiennym .....	119
26. Anna <b>Rudawska</b> : Analiza właściwości adhezyjnych kompozytów polimerowo-drzewnych .....	123
27. Piotr <b>Rytlewski</b> , Marian <b>Żenkiewicz</b> : Reakcje w warstwie wierzchniej materiałów polimerowych indukowane światłem laserowym .....	127
28. Władysław M. <b>Rzymki</b> : Wybrane ekologiczne problemy przetwórstwa i stosowania materiałów polimerowych .....	131
29. Bronisław <b>Samujło</b> , Beata <b>Kowalska</b> : Modyfikacja polietylenu dużej gęstości bezhalogenowym środkiem opóźniającym palenie .....	135
30. Emil <b>Sasimowski</b> : Badania nowej konstrukcji cylindra układu uplastyczniającego .....	141
31. Janusz W. <b>Sikora</b> : Klasyczne i niekonwencjonalne układy uplastyczniające .....	147
32. Robert <b>Sikora</b> , Joachim <b>Zimniak</b> : Podstawy kształtowania modeli użytkowych z polimerów metodami przyrostowymi .....	151
33. Dariusz <b>Sykutera</b> , Marcin <b>Hejnowski</b> : Cięcie nożowe tworzyw transmisyjnych o wysokiej udarności .....	155
34. Krystian <b>Szczepański</b> : Modelowanie zjawisk zachodzących podczas procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniami tworzyw termoplastycznych .....	159
35. Gabriel <b>Wróbel</b> , Sebastian <b>Pawlak</b> : Nieniszcząca metoda oceny udziału wzmocnienia w kompozytach epoksydowo-szklanych .....	165
36. Stanisław <b>Zajchowski</b> : Antycypacja rozwoju kompozytów polimerowo-drzewnych (WPC) .....	169

## ZJAWISKA NA GRANICY TALK – OSNOWA POLIETYLENOWA PODCZAS ODKSZTAŁCENÍ CYKLICZNYCH

Anna Banasiak, Tomasz Sterzyński

Zakład Technologii Polimerów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej ATR  
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

Wykorzystując technikę skaningowej mikroskopii elektronowej analizowano ułożenie płytek talku na przekroju wyprasek dla próbek wtryskiwanych o różnej grubości. Stwierdzono, że ułożenie napelnacza płytkowego pozwala na wizualizację linii przepływu i ocenę ich zróżnicowania w przekroju. W celu poznania zjawisk występujących w heterogenicznych układach, na granicy pomiędzy osnową polimerową a napelniaczem, przeprowadzono badania kompozytu podczas cykli jednoosiowego odkształcania z odciążaniem, przy czym badania prowadzono dla 1, 2 i 20 cykli odkształcania. Stwierdzono, że w wyniku cyklicznych odkształceń w osnowie polietylenowej powstają kawerny dookoła cząstek napelnacza (tzw. mikrodeformacja). Obserwowany wzrost modułu sprężystości wraz ze wzrostem zawartości talku i liczbą cykli odkształceń wytłumaczyć można prawdopodobnie orientacją makrocząsteczkową, wywołaną poprzez odkształcanie kawern.

Słowa kluczowe: polietylen, talk, warstwy, badania cykliczne

### 1. WPROWADZENIE

Badania przepływu stopionych polimerów w kanałach formy wtryskowej oraz jego konsekwencje w postaci tworzenia warstw i niejednorodności właściwości stanowią bardzo ważne zagadnienia w technologii i zastosowaniach wytworów z tworzyw polimerowych. Obserwacje morfologii pozwalają na odniesienie zaobserwowanych zmian właściwości mechanicznych do zjawisk zachodzących podczas wypełniania gniazda formy i poszukiwania korelacji pomiędzy wizualnie ocenianym przepływem, ukierunkowaniem struktury a wynikowymi właściwościami.

Ułożenie płytek napelnacza w przekroju wypraski pozwala na wizualizację linii przepływu i jednocześnie na ocenę zróżnicowania właściwości dla próbek o różnej grubości. Obserwacja przepływu polimeru z napelniaczem umożliwia wyodrębnienie poszczególnych warstw w wypraskach i odniesienie zmian właściwości mechanicznych do zjawisk zachodzących podczas przepływu w formie wtryskowej.

### 2. MATERIAŁ

Badania przeprowadzono dla dwóch rodzajów polietylenu małej gęstości Malen E FABS 23-D022 i Malen E FGX 23-D022 (prod. Polski Koncern Naftowy Orlen S.A. w Płocku), a także mieszaniny obu polietylenów z zawartością 0,1, 1 i 10% wag. talku

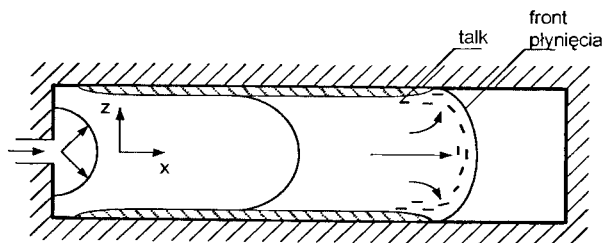
(odpowiednio NAINTSCH A 20 i A 10, prod. Luzenac). W celu wytworzenia wyprasek korzystano z doświadczalnej dwugniazdowej formy wtryskowej, pozwalającej na jednoczesne otrzymanie dwóch wiosełek o grubości 1 i 3 mm.

### 3. WYNIKI

Jednakowy czas wypełniania obu gniazd formy wtryskowej oraz zestalania tworzywa pozwala na zaobserwowanie wpływu zróżnicowanych rozkładów prędkości i naprężeń w strudze na tworzenie warstw. W oparciu o obserwacje przelomów, prowadzone techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), oceniono przepływ polimeru w gnieździe formy wtryskowej.

Badania SEM pozwoliły na wyróżnienie, a także ilościowe opisanie struktury warstwowej wyprasek. Stwierdzono, że obserwowane warstwy cechują się różną grubością będącą wynikiem różnych szybkości przemieszczania się frontu przepływu oraz warunków odprowadzania ciepła [1, 2]. Dla opisu przepływu w kanale prostym można przyjąć, z pewnym uproszczeniem, model ścinania teleskopowego warstwek cieczy. Opisywany przepływ składa się z kilku warstw (wierzchniej, pośredniej i rdzenia), przyjmujących kształt współosiowego cylindra. Analiza zdjęć mikroskopowych ułożenia cząstek talku w osnowie PE potwierdza, że rozkład prędkości frontu tworzywa w przepływie przy ścinaniu teleskopowym przyjmuje kształt paraboli [1].

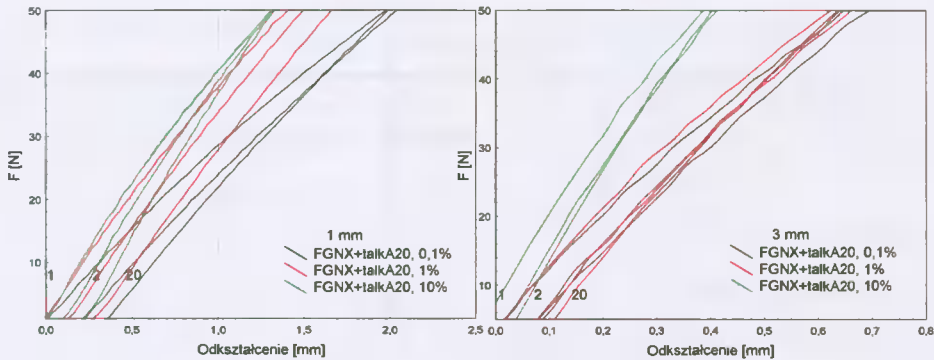
Stwierdzono, że cząstki talku w rdzeniu próbek wtryskiwanych o grubości 1 oraz 3 mm ułożone są w kierunku prostopadłym  $\theta = 90^\circ$  w stosunku do kierunku przepływu, natomiast w obszarze warstwy pośredniej w zakresie  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  (rys. 1). W efekcie prowadzi to do niejednorodnej orientacji makrocząsteczkowej na przekroju wyprasek, a co się z tym wiąże – do określonej modyfikacji struktury osnowy polietylenowej [1, 2].



Rys. 1. Schemat ułożenia talku podczas przepływu

Fig. 1. The distribution of talc particles on the front of the velocity profile

Istotnych informacji o zjawiskach występujących na granicy faz, pomiędzy osnową PE a napełniaczem proszkowym (w tym przypadku talkiem), mogą dostarczyć badania rozciągania cyklicznego kompozytów w połączeniu z obserwacją za pomocą SEM. Ponieważ siły adhezji pomiędzy talkiem a polietylenem są niewielkie, podczas cyklicznego rozciągania odkształca się jedynie osnowa polietylenowa. Po kilku cyklach, maleje udział odkształceń plastycznych i w rezultacie obserwuje się nakładanie na siebie pętli histerezy (rys. 2). Zwiększenie liczby cykli odkształceń prowadzi do zmian struktury materiału (zjawiska orientacyjne); zmienia się kształt pętli histerezy, a więc może nastąpić modyfikacja właściwości mechanicznych.

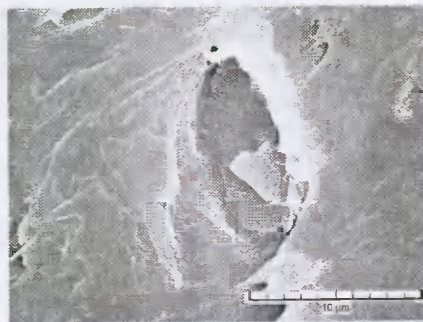


Rys. 2. Zależność siły od odkształcenia podczas cyklicznego rozciągania (1., 2., 20. cykl) dla kompozytu FGNX + talk A20

Fig. 2. The force – elongation dependence during cyclic loading (1., 2., 20. cyclic) of samples of a composite of FGNX with talc A20

Zaobserwowany w badaniach efekt wzrostu modułu zarówno w funkcji stężenia talku, jak i liczby cykli wiązać można z procesem porządkowania struktury, co prowadzi do jej usztywnienia i wzmocnienia [3, 4].

Badania SEM próbek poddanych wcześniej dwudziestokrotnym odkształceniom cyklicznym wykazały, że na granicy polimer – napelniczy zachodzi zjawisko kawitacji (ang. *debonding*, *cavitation*), w postaci eliptycznego mikropęknięcia dookoła cząstki napelnicza. Na zdjęciu przedstawiono przykładowe zmiany struktury kompozytu po 20 cyklach obciążania (rys. 3).



Rys. 3. Struktura kompozytu z 10% wag. zawartością talku poddanego 20-krotnemu cyklowi odkształcenia

Fig. 3. SEM micrograph of the composite with 10 wt.% of talc, after 20 cycles of elongation

Talc jako napelniczy mineralny charakteryzuje się niewielką adhezją do osnowy polietylenowej. Z tego względu podczas rozciągania kompozytu odkształcaniu ulega wyłącznie osnowa polietylenowa. Może to powodować niszczenie słabych wiązań pomiędzy bocznymi łańcuchami a napelniczym, co wymusza ich orientację w kierunku działania lokalnych naprężeń. Wynikiem kawitacji jest również lokalna relaksacja naprężeń oraz blokowanie dalszego rozwoju mikropęknięć w makropęknięcia. Skutkiem wzrostu trwałości polimeru [5-7], wywołanego przyspieszonym porządkowaniem struk-



tury osnowy, jest np. wzrost sztywności w funkcji stężenia talku i liczby cykli, co wykazano w oparciu o badania modułu sprężystości wzdłużnej [5].

Zastosowanie talku jako napełniacza płytkowego pozwoliło opisać przepływ strugi stopionego polimeru, z jednoczesną próbą wyjaśnienia mechanizmu wzmocnienia, obserwowanego podczas badań cyklicznych kompozytów zawierających napełniacze o niewielkiej adhezji do polimeru osnowy.

## LITERATURA

- [1] Banasiak A., Błędzki A., Sterzyński T.: Annual Meeting PPS Athens 2003, 93.
- [2] Banasiak A., Sterzyński T.: *Polimery* 2004, **49**, 442.
- [3] Kim G.M., Michler G.H.: *Polymer* 1998, **39**, 5689.
- [4] Kim G.M., Michler G.H.: *Polymer* 1998, **39**, 5699.
- [5] Banasiak A., Sterzyński T.: Annual Meeting PPS Leipzig 2005, 175.
- [6] Gałęski A.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 1643.
- [7] Gałęski A., Bartczak Z.: *Macromol. Symp.* 2003, **194**, 47.

## THE EFFECTS ON THE INTERFACE BETWEEN PE MATRIX AND TALC DURING CYCLIC DEFORMATION

### Summary

The studies of the flow of molten polymers in injection moulds, as well as its impact on the structure and properties were the topic of this work. To mark the flow lines distribution during mould filling, and to follow the flow effects by an observation of the product cross section, talc as specific additive was introduced into the matrix polymer.

The effects taking place in the composites of polyethylene (PE) with talc, applied as mineral powder filler forming plate-like shapes, oriented in the flow direction, were observed as a function of the blend composition.

The morphology and deformation mechanisms of composites were studied by means of SEM. Cavitations at the interface between PE matrix and talc particles was identified as the main deformation mechanisms of the composites under cyclic uniaxial elongation.

Key words: polyethylene, talc, multiplayer structure, cyclic loading

## ANALIZA PRZEPIYU TWORZYWA W KANAŁACH FORMY WTRYSKOWEJ

Elżbieta Bociąga

Politechnika Częstochowska, Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją  
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki  
al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa

Właściwości i stan powierzchni wyprasek wtryskowych zależą w dużym stopniu od warunków przepływu tworzywa w kanałach formy. Duże znaczenie w poznaniu zjawisk występujących podczas przepływu tworzywa w formie, oprócz symulacji komputerowych, mają badania eksperymentalne. Przedstawiono nową metodę badania przepływu podczas wtryskiwania tworzywa z pominięciem fazy docisku, przy zastosowaniu specjalnych warunków wtryskiwania.

Słowa kluczowe: wtryskiwanie, przepływ tworzywa, metody badania przepływu

### 1. WPROWADZENIE

W procesie wtryskiwania ważnym zagadnieniem jest sposób i kolejność wypełniania tworzywem poszczególnych obszarów gniazda formującego. Najkorzystniej byłoby, aby wszystkie miejsca były wypełniane jednocześnie, co jest jednak trudne, a najczęściej niemożliwe do zrealizowania. Równomierne wypełnianie gniazda formującego zależy głównie od budowy i dokładności wykonania układu przepływowego formy oraz kształtu i rozmiarów wypraski. Niekiedy konieczne jest specjalne sterowanie przepływem tworzywa w gnieździe, na przykład w przypadku wyprasek z obszarami łączenia strumieni tworzywa [1].

Poznanie możliwości oddziaływania na przebieg zjawisk reologicznych, występujących w strumieniu ciekłego tworzywa przetwarzanego, ma duże znaczenie praktyczne zarówno ze względów ekonomicznych (zmniejszenia strat tworzywa, skrócenia czasu cyklu wtryskiwania), jak i z uwagi na wymagania odnośnie jakości wyprasek wtryskowych. W związku z tym jest celowe prowadzenie badań, zarówno symulacyjnych, jak i eksperymentalnych, zjawisk zachodzących podczas przepływu tworzywa w formie, które powinny ułatwić ocenę efektywności procesu wtryskiwania na podstawie właściwości fizycznych i użytkowych wyprasek wtryskowych oraz cech ich powierzchni.

W symulacjach numerycznych konieczne jest wprowadzenie założeń upraszczających rozwiązywanie problemu. Nie uwzględnia się w nich niektórych zjawisk występujących w rzeczywistych procesach wtryskiwania, na przykład powstawania asymetrii frontu strumienia tworzywa przy zmianie kierunku przepływu tworzywa ciekłego w kanałach formy wtryskowej, mającego wpływ na przebieg procesu wypełniania gniazda formującego, a następnie na właściwości wyprasek. Duże znaczenie, często w połączeniu z symulacjami komputerowymi, mają więc badania eksperymentalne.

## 2. BADANIE PRZEPLYWU TWORZYWA W FORMIE

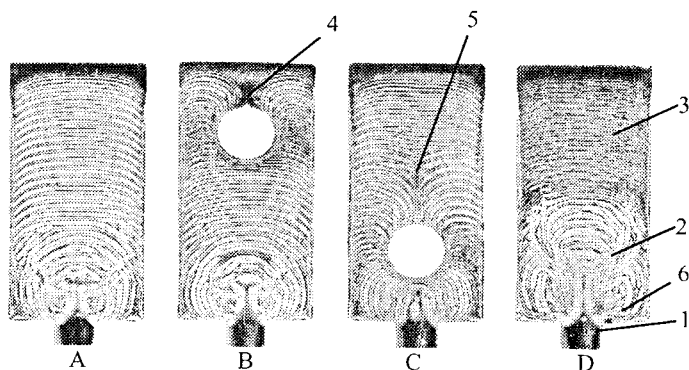
Wśród eksperymentalnych sposobów stosowanych do badania przepływu tworzywa w formie można wyróżnić: zastosowanie form z przezroczystymi (szklanymi) ściankami [2-4], metodę krótkich wtrysków [5-7], metodę magnesowania tworzywa [8], zastosowanie barwnika [5, 8] lub napelnacza [9] jako znacznika linii przepływu tworzywa.

Opracowano nową metodę badania przepływu tworzywa w formie wtryskowej, polegającą na wtryskiwaniu tworzywa z pominięciem fazy docisku, przy zastosowaniu specjalnych warunków wtryskiwania, w których uzyskuje się wypraski z widocznymi na ich powierzchni liniami przepływu tworzywa [10]. Największe znaczenie w tej metodzie ma temperatura formy wtryskowej, która powinna być niższa od zalecanej dla danego tworzywa.

Przeprowadzono badania z zastosowaniem eksperymentalnej 16-gniazdowej formy wtryskowej, opisanej we wcześniejszych pracach [5, 6, 10], w której wytwarzano 4 rodzaje wyprasek. W badaniach stosowano poliacetal (POM) typu SNIATAL M8, firmy Rhodia. Wtryskiwanie prowadzono przy użyciu wtryskarki KRAUSS MAFFEI KM 65/160/C1. Warunki wtryskiwania były następujące: temperatura tworzywa wtryskiwanego 180°C, temperatura formy wtryskowej 30°C, prędkość wtryskiwania 10 mm·s<sup>-1</sup>.

Widoczne linie płynięcia tworzywa powstawały na jednej stronie wypraski, kształtowanej przez płaską płytę formującą. Obserwacje linii płynięcia prowadzono za pomocą mikroskopu optycznego, w świetle odbitym.

Na rysunku 1 przedstawiono wypraski uzyskane z gniazd formujących o różnej budowie.



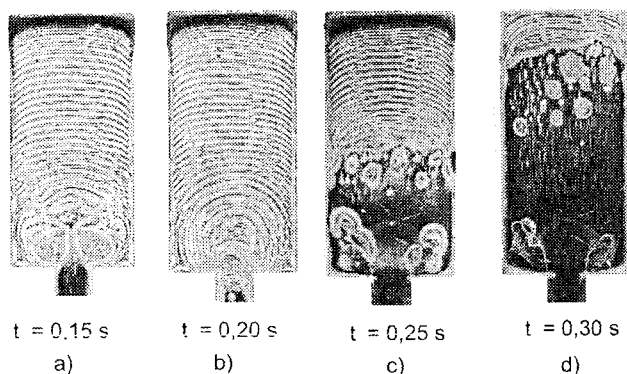
Rys. 1. Wypraski z widocznymi liniami płynięcia tworzywa: A, B, C – płytki o grubości 2,2 mm, D – płytka o zmiennej grubości: 3,2 mm (2) oraz 1,2 mm (3), 1 – miejsce doprowadzania tworzywa do gniazda, 4 – obszar prostopadłego łączenia strumieni tworzywa, 5 – obszar równoległego łączenia strumieni tworzywa, 6 – przepływ wtórny; prędkość wtryskiwania 10 mm·s<sup>-1</sup>

Fig. 1. Molded parts with visible polymer flow lines: A, B, C – plates of thickness 2,2 mm, D – plate of different thickness: 3.2 mm (2) and 1.2 mm (3), 1 – gate, 4 – weld line, 5 – mold line, 6 – secondary flow; injection velocity 10 mm·s<sup>-1</sup>

Widoczne są różnice linii płynięcia w wypraskach o jednakowej (A) oraz zróżnicowanej grubości (D). W wyprasce D, w jej części o większej grubości można zauważyć dłuższy przepływ strumieniowy niż w wyprasce A. W dalszej części wypraski D

odległości pomiędzy liniami płynięcia są mniejsze niż w wypraskie A, co można tłumaczyć znacznym wzrostem ciśnienia tworzywa w tym obszarze. W wypraskach z otworami występują obszary łączenia strumieni tworzywa w wyniku prostopadłego zderzenia się strumieni tworzywa bezpośrednio za trzpieniem kształującym otwór (wypraska B) oraz zderzenia połączonego z równoległym przepływem strumieni tworzywa względem siebie (wypraska C). W narożach wyprasek, bezpośrednio za miejscem doprowadzania tworzywa do gniazd, są widoczne linie przepływu wtórnego (6).

Na rysunku 2 zamieszczono wypraski uzyskane w różnym czasie wtrysku. Wraz ze wzrostem czasu wtrysku zwiększa się ciśnienie tworzywa w gnieździe formującym, czego skutkiem jest zanikanie linii płynięcia na powierzchni wypraski. Zanikanie tych linii rozpoczyna się od obszarów położonych bezpośrednio za przewężką, w których ciśnienie tworzywa jest większe niż w końcowej części gniazda. W narożach wypraski, w obszarach położonych blisko miejsca doprowadzania tworzywa do gniazda, można zaobserwować linie przepływu wtórnego nawet przy najdłuższym czasie wtryskiwania.



Rys. 2. Wypraski z widocznymi liniami płynięcia uzyskane w różnym czasie wtrysku  
Fig. 2. Moulded parts with visible flow lines obtained at different injection time

### 3. PODSUMOWANIE

Przedstawiona metoda badania przepływu tworzywa w formie wtryskowej jest prosta, nie wymaga żadnego dodatkowego oprzyrządowania, a jedynie wyboru specjalnych warunków wtryskiwania, dobranych odpowiednio do tworzywa wtryskiwanego. Umożliwia analizę zachowania się tworzywa ciekłego w kanałach formy oraz ocenę jego oddziaływania na jakość wyprasek wtryskowych. Można ją stosować również w przypadku form z gniazdami o złożonej budowie.

### LITERATURA

- [1] Sikora R., Bociąga E.: Wybrane zagadnienia przepływu tworzywa w formie wtryskowej. *Polimery* 2003, **48**, 100.
- [2] Yokoi H.: Progress in Visualization Technologies for Analyzing Injection Molding Phenomena. The Polymer Processing Society Sixteenth Annual Meeting, Shanghai 2000, 136.

- [3] Lorin N., Ropars K., Vincent M.: Thermoplastic mold filling visualization and comparison with 3D computation. The Polymer Processing Society Eighteenth Annual Meeting, Guimarães 2002.
- [4] Hasegawa S., Yokoi H.: Dynamic Visualization of Melt Flow Behaviour inside Split Runners in Ultra-High-Speed Injection Molding. The Polymer Processing Society Twenty First Annual Meeting, Leipzig 2005.
- [5] Bociąga E., Jaruga T.: Process of Cavity Filling in a Multicavity Injection Mold. The Polymer Processing Society, Annual Meeting and Anniversary Celebration, Akron 2004.
- [6] Bociąga E., Jaruga T.: Microscopic Investigation of Imbalance Effect During Polymer Flow in Runners of 16-cavity Injection Mould. Advances in Plastics Technology – APT'05, Katowice 2005, 48.
- [7] Washizaki T., Sugiyama K., Tubagus N.H.: Study on Elongational and Shear Flow Behavior for the Bifurcation During Injection Molding. The Polymer Processing Society Twenty First Annual Meeting, Leipzig 2005.
- [8] Owada S., Yokoi H.: Visualization Analysis of Melt Flow Behavior Along Weld-line Area in Injection Molding. Europa-Africa Meeting of the Polymer Processing Society, Athens 2003.
- [9] Banasiak A., Sterzyński T.: Ocena przepływu polimeru w formie wtryskowej z napełniaczem płytkowym jako znacznikiem. *Polimery* 2004, **49**, 442.
- [10] Bociąga E., Jaruga T.: Visualization of melt flow lines in injection moulding. 15<sup>th</sup> International Scientific Conference Achievements in Mechanical & Materials Engineering, Gliwice – Wisła 2006.

## EXPERIMENTAL METHODS OF POLYMER FLOW IN INJECTION MOULD CHANNELS

### Summary

Properties and surface quality of moulded parts are affected by conditions of polymer flow in injection mould channels. Experimental investigations, apart from computer simulations, are of great importance in study of phenomena occurring during polymer flow in a mould. A new method of polymer flow examination during injection moulding without hold phase has been described.

Key words: injection moulding, polymer flow, methods of flow investigations

## MATERIAŁY BIODEGRADOWALNE WYKORZYSTYWANE W PRZEMYSŁE OPAKOWANIOWYM

Mariola Bodzek\*, Grażyna Rymarz\*, Janusz Dzwonkowski

Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „METALCHEM” w Toruniu

\*Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach  
ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice

W przemyśle opakowaniowym istotną rolę odgrywa powlekanie papieru tworzywami sztucznymi w celu lepszego zabezpieczenia materiału opakowaniowego. Biorąc pod uwagę fakt, iż bazę do wytworzenia papieru stanowi celuloza jako surowiec odnawialny, istotne staje się zastępowanie tradycyjnych tworzyw sztucznych polimerami ulegającymi recyklingowi organicznemu. Z uwagi na środowisko naturalne ważnym zagadnieniem jest produkcja opakowań z materiałów biodegradowalnych, dzięki czemu zmniejsza się ilość odpadów na wysypiskach śmieci.

Słowa kluczowe: polimery biodegradowalne, recykling organiczny, biodegradacja

### 1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach znacznie wzrosła ilość odpadów i zużytych materiałów z tworzyw sztucznych na wysypiskach śmieci. Związane jest to z szerokim zastosowaniem tego typu materiałów w wielu dziedzinach życia [1, 2]. Najwięcej odpadów z tworzyw dostarcza przemysł opakowaniowy, budownictwo, motoryzacja, elektrotechnika i rolnictwo.

Obecnie do produkcji opakowań stosowane są różnego rodzaju tworzywa sztuczne. W trakcie procesu pakowania, transportowania i magazynowania każde opakowanie narażone jest na działanie wielu czynników, powodujących uszkodzenia mechaniczne. Z tego powodu istotne jest zapewnienie dobrej wytrzymałości materiałom opakowaniowym.

Natomiast ze względów ekologicznych ważne staje się zastępowanie tradycyjnych tworzyw sztucznych materiałami ulegającymi recyklingowi organicznemu. Obecnie, zgodnie z wymaganiami prawnymi, powstające odpady powinny być przydatne do odzysku energetycznego, materiałowego, chemicznego i organicznego [3]. Istotne zagadnienia związane z ekologią reguluje Dyrektywa 94/62/EC dotycząca opakowań i odpadów opakowaniowych, która została znowelizowana Dyrektywą 2004/12/EC. Producenci i importerzy opakowań podlegają obowiązkowi zapobiegania powstawania i ograniczania ilości odpadów.

Ponadto Europejski Komitet Normalizacyjny w 2000 roku ustanowił normy określające kryteria oceny i procedury dotyczące przydatności do recyklingu. W 2002 roku normy te zostały ustanowione również jako normy polskie [4].

## 2. POLIMERY BIODEGRADOWALNE

Biodegradacja jest procesem biochemicznym, przebiegającym pod wpływem bakterii i grzybów. Jego wynikiem jest degradacja polimeru. Obecnie na rynku istnieje wiele rodzajów polimerów ulegających degradacji biologicznej, stosowanych do produkcji opakowań. Są to zarówno polimery pochodzenia naturalnego (skrobia, celuloza, chitozan), jak i syntetyczne związki wielkocząsteczkowe [5-6]. W niektórych krajach wprowadzono specjalne przepisy preferujące produkcję tego typu materiałów [7]. Dostępnym oraz stosunkowo tanim polimerem naturalnym jest skrobia. Może być wyekstrahowana między innymi z ziemniaków, kukurydzy, ryżu, żyta, owsa i pszenicy. Tradycyjna skrobia wykorzystywana jest do produkcji papieru, kleju, leków itp. Dodatkowo stosowana jest jako napelniacz w poliolefinach oraz jako składnik biodegradowalnych kompozycji. W sprzedaży dostępna jest m.in. kompozycja polimerowo-skrobiowa firmy NOWAMONT, produkowana w formie granulatu o nazwie handlowej MATER-BI. Jest on stosowany jako materiał opakowaniowy do produkcji folii (również do pakowania suchych produktów spożywczych), termoformowanych tacek i pojemników, spienionych wyprasek i spienionego materiału wypełniającego wolne przestrzenie w opakowaniach transportowych, a także do produkcji worków na odpady biodegradowalne, przeznaczone do kompostowania. Innym materiałem na bazie skrobi jest BIOPLAST niemieckiej firmy BIOTEC. Tworzywo to składa się ze skrobi i polikaprolaktanu. Folie produkowane metodą rodmuchu są stosowane m.in. do wytwarzania worków na śmieci i toreb jednorazowych. BIOPLAST jest tworzywem o właściwościach mechanicznych podobnych do polietylenu, dlatego też jego zastosowanie jest bardzo szerokie. W tabeli 1 przedstawiono inne kompozycje biodegradowalne wytworzone na bazie skrobi. Dodatkowo w sprzedaży dostępny jest ECOFLEX firmy BASF, będący kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym, składającym się z kwasu tereftalowego, kwasu adypinowego i butano-1,4-diolu. Właściwości tego materiału są podobne do PE-LD, dlatego też obszar jego zastosowań jest bardzo szeroki (np. do produkcji folii opakowaniowych, rolniczych, naczyn jednorazowych).

Tabela 1. Kompozycje biodegradowalne na bazie skrobi

Table 1. Biodegradable starch composition

Nazwa handlowa	Producent
BIOPLAST	Biotec, Niemcy
COHPOL	VTT Chemical Technology, Finlandia
ECOFOAM	American Excelsior Company, USA
EVER CORN TM	Japan Corn Starch Co., Ltd, Japonia
GREEN PLA	Arkhe Planning Co., Ltd, Niemcy
MATER BI	Nowamont, Włochy
NOVON	Novon International Inc., USA
OCOPACK	NNZ bv, Holandia

Ze względu na obecnie obowiązujące przepisy prawne konieczne staje się wprowadzanie nowych technologii, umożliwiających produkcję materiałów biologicznie biodegradowalnych. Stosowanie opakowań biodegradowalnych jest także korzystne ze względów ekonomicznych. Recykling poprzez kompostowanie jest tańszy niż recykling materiałowy odpadów wytworzonych z tworzyw tradycyjnych. Ponadto wykorzystanie polimerów naturalnych oraz ich pochodnych w znacznym stopniu ogranicza zużycie surowców nieodnawialnych. W tabeli 2 przedstawiono wykaz wybranych materiałów biodegradowalnych.

Tabela 2. Kompozycje biodegradowalne  
Table 2. Biodegradable composition

Nazwa handlowa	Producent
BIONOLLE	Showa Denko K.K., Japonia
CAPA	Solvay, Wielka Brytania
ECOFLEX	BASF, Niemcy
LACEA	Mitsui Chemicals Europe GmbH, Niemcy
PLA/PLLA	Neste Oy Technology Centre, Finlandia
PCL	Union Carbide Corporation, USA

### 3. POKRYWANIE PAPIERU BIOPOLIMERAMI

Powlekanie papieru ma na celu poprawienie jego trwałości, a także zabezpieczenie materiału opakowaniowego przed wzajemnym oddziaływaniem z produktem pakowanym. Do najczęściej stosowanych systemów powlekania papieru należą systemy rolkowe, walec grawiurowy, nóż powietrzny i wytłaczanie.

Przeprowadzono badania mające na celu określenie parametrów mieszania oraz wytwarzania granulatu kompozycji biodegradowalnych Ecoflexu, PLA (poli(kwasu mlekowego)) i aPHB (amorficznego poli(hydroksymaślanu)) z uwzględnieniem specyficznej postaci aPHB. Mieszanki wykonano zgodnie z recepturami przedstawionymi w tabeli 3.

Tabela 3. Receptury kompozycji biodegradowalnych  
Table 3. Biodegradable compositions

Lp.	PLA [cz. wag.]	Ecoflex [cz. wag.]	aPHB [cz. wag.]
1	95		5
2	90	–	10
3	10	90	–
4	5	90	5
5	30	70	–
6	50	50	–

Dozowanie aPHB wymagało zastosowania mieszalnika planetarnego termostатовanego wchodzącego w skład stanowiska PlastiCorder PLV 151 firmy Brabender. Do mieszalnika w temperaturze 95°C wprowadzono składniki według receptury 1, 2 i 4. Całość mieszano do momentu uzyskania jednolitej struktury mieszanki. W drugim etapie uzyskaną mieszaną wprowadzono do wytłaczarki (w której temperatura stref cylindra wynosiła: 120, 130, 140°C, głowicy: 140°C; obroty ślimaka: 45 obr·min<sup>-1</sup>). Wstępnie przygotowane granulaty oraz mieszanki wejściowe kompozycji 3, 5, 6 wytłoczono na stanowisku doświadczalnym wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej BTSK 20/40D firmy Buhler (o temperaturze stref cylindra: 120, 130, 130, 130°C, głowicy: 130°C; obrotach ślimaka: 200 obr·min<sup>-1</sup>). Właściwości przetwórcze otrzymanych kompozycji biodegradowalnych oceniono na podstawie między innymi masowego wskaźnika płynięcia (MFR).

Następnie przeprowadzono próby powlekania papieru z zastosowaniem głowicy płaskiej z wielopunktową regulacją szczeliny oraz trójwałcowego układu kalibratora płaskiego (temperatura stref cylindra: 120, 130°C, głowicy: 130°C; obroty ślimaka: 10-15 obr·min<sup>-1</sup>; temperatura walców: 20-50°C). W procesie powlekania papieru ważne



było odpowiednie dobranie: szybkości płynięcia tworzywa, wielkości wałków, temperatury powierzchni wałków, sposobu wprowadzania warstwy tworzywa i papieru na rolki.

#### 4. PODSUMOWANIE

Proces wytłaczania granulatów prowadzono na wytłaczarce dwuślimakowej wyposażonej w ślimaki współbieżne w temperaturze niższej od temperatury przetwórstwa polietylenu. Najwięcej problemów przysporzyło wprowadzenie amorficznego PHB ze względu na kleistą postać. W związku z tym opracowano sposób przygotowania przedmieszek dla próbek z udziałem tego komponentu. W ramach pracy wykonano granulaty sześciu biodegradowalnych kompozycji, które następnie wykorzystano w procesie ekstruzyjnego powlekania papieru. W zależności od składu tworzywa uzyskano różny stopień adhezji kompozycji do papieru. Zwiększenie zawartości PLA powodowało zmniejszenie przyczepności warstwy tworzywa do papieru. Niższa zawartość Ecoflexu przy wyższej PLA spowodowała trudności w uzyskaniu filmu o grubości poniżej 0,06 mm. W przypadku pokrywania papieru kompozycjami PLA/aPHB konieczne jest przeprowadzenie serii badań w celu doboru odpowiedniego dodatku poprawiającego adhezję do papieru.

#### LITERATURA

- [1] Kaczmarek H.: Polimery a Środowisko. *Polimery* 1997, 9.
- [2] Pieluchowski J., Puszyński A.: Technologia tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 2003.
- [3] Żakowska H.: Materiały opakowaniowe nowej generacji przydatne do kompostowania. *Rynek Tworzyw* 2003, 38.
- [4] Bodzek M.: Opakowania z tworzyw biodegradowalnych. *Ważenie Dozowanie Pakowanie* 2005, 3.
- [5] Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G.: Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromol. Mater. Eng.* 2000, 276/277.
- [6] Mucha M.: Polimery a ekologia. Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
- [7] Trznadel M.: Biorozkładalne materiały polimerowe. *Polimery* 1995, 9.

#### BIODEGRADABLE MATERIALS USED IN WRAPPING INDUSTRY

##### Summary

Application of a plastic film onto a paper for better protection of packaging material plays a crucial role in packaging industry. As raw material in paper production is cellulose, it is highly desirable to replace traditional plastics by biodegradable polymeric materials. The advantage of such materials is that they are environmentally friendly and do not contribute to the pollution of our surroundings.

Key words: biodegradable polymers, organic recycling, biodegradation

## NIEKTÓRE ZASTOSOWANA I WŁAŚCIWOŚCI TECHNICZNE NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

Jerzy Bursa\*, Henryk Rydarowski\*\*

\*Zakład Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych  
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych  
Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny  
ul. Konarskiego 18 A, 44-100 Gliwice  
Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „METALCHEM”  
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń

\*\*Główny Instytut Górnictwa, Zakład Inżynierii Materiałowej  
Pl. Gwarków 1, 40-166 Katowice

Celem badań przedstawionych w artykule była weryfikacja właściwości technicznych kompozytów otrzymanych poprzez wprowadzenie glinokrzemianu i dyspergowanie go do poziomu nanometrycznego. W pracy omówiono część wyników badań, związanych z modyfikacją polipropylenu za pomocą gotowych glinokrzemianów. Osiągnięto wzrost modułu sprężystości i wytrzymałości na rozciąganie przy znacznym spadku wydłużenia. Pomiary wykazały ponadto wzrost stabilności termicznej i trudnopalności badanych materiałów.

Słowa kluczowe: nanokompozyty, polipropylen, właściwości kompozytów

### 1. WPROWADZENIE

W okresie kilkunastu ostatnich lat polimery z nanonapełniaczami oraz nanokompozyty polimerowe, ze względu na wyjątkowe swoje właściwości, stały się przedmiotem bardzo szerokich zainteresowań w różnych dziedzinach nauki i techniki. Szczególne uznanie znajdują w budowie samochodów oraz w opakowaniach.

W początkach lat 80. japońskie zakłady Toyota (Toyota Central R&D Labs Inc.) opracowały nowy kompozyt polimerowy, składający się z poliamidu 6 i napełniacza z modyfikowanego ilku (glinki) o wielkości molekularnej. W następnych latach powstały nanokompozyty z matrycami PA66, PA12 (Ube Industries), PP (Nanacor, Ford Motor), poliestrowymi (ICI Polyester), PA 6.66 i kopolimery (Solutia Inc.) i po raz pierwszy z żywicami epoksydowymi (Claytec), opracowane w Uniwersytecie Stanowym Michigan. Koncern DuPonta opatentował nanokompozyt z polimerem fluorowym [1, 2].

### 2. WŁAŚCIWOŚCI TECHNICZNE NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

W niniejszym artykule przedstawiono analizę literaturową wyników badań nanokompozytów i wyniki badań własnych. Zakres badań własnych ograniczono do oceny

wytrzymałościowej (rozciągania, wydłużenia względnego i modułu sprężystości) oraz analizy stabilności termicznej.

## 2.1. MATERIAŁY I METODYKA

Do przygotowania próbek zastosowano dwuetapowy sposób mieszania uplastycznionego polipropylenu z napełniaczami w wylączarce dwuślimakowej; w pierwszym etapie przygotowano koncentrat o najwyższym możliwym stężeniu, tj. 40% wag. glinokrzemianu w polipropylenie. Podczas drugiego etapu rozcieńczano koncentrat za pomocą polipropylenu J-400 do 7% i 14% zawartości glinokrzemianu w mieszaninie.

Uzyskane w ten sposób granulaty posłużyły do wykonania próbek badawczych metodą wtryskiwania. Wykaz stosowanych materiałów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wykaz materiałów użytych do badań

Table 1. List of materials used in research

Próbka	Materiał	Producent
S0	Polipropylen MALEN PPH-J-400	Bassell Orlen Polyolefins Polska
SM	Polipropylen modyfikowany bezwodnikiem maleinowym OREVAC CA 100, PP-MA + PPH J-400	Atofina Francja Bassell Orlen Polyolefins Polska
N1	Nanomer I.31 PS	Nanocor USA
N2	Nanomer I.44 P	Nanocor USA
N3	Organobentonit Q	Kremnicka Banská Spoločnosť Słowacja
N4	Bentonit Specjal	Zakłady Górniczo-Metalowe ZĘBIEC
N5	Bentonit SN	Zakłady Górniczo-Metalowe ZĘBIEC
N8	Organoclay B-4364/17	S&B Industrial Minerals S.A. Grecja
N9	Nanofil SE 3000	Sud-Chemie Group Niemcy

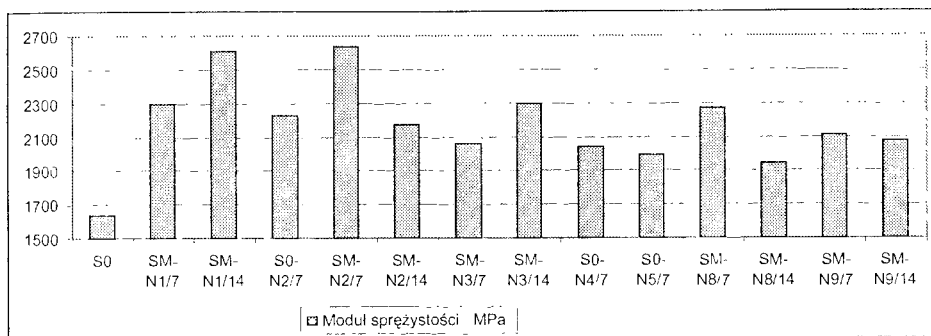
## 2.2. WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTU – MODUŁ YOUNGA PRZY ROZCIĄGANIU

Moduł Younga (przy rozciąganiu), jako cecha wyrażająca sztywność materiału na początku próby rozciągania, dla nanokompozytów wykazuje znaczny wzrost wartości [3-8].

Wzrost modułu Younga obserwowano również w nanokompozytach polipropylenowych (PP) [7].

### 2.2.1. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH MODUŁU SPRĘŻYSTOŚCI PRZY ROZCIĄGANIU

Badanie właściwości mechanicznych przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 4465 H 1937, w oparciu o normy PN-EN ISO 527 z zastosowaniem kształtek wtryskowych. Wyniki przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Zależność modułu sprężystości przy rozciąganiu od ilości i typu napelnacza  
 Fig. 1. The dependence of elasticity module at tension on the amount and type of filling

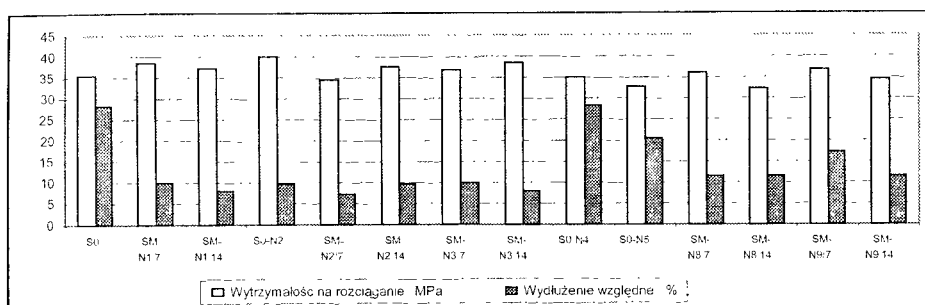
## 2.3. WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTU – WYTRZYMAŁOŚĆ NA ROZCIĄGANIE

W nanokompozytach na osnowie polimerów termoplastycznych (interkalujących lub eksfoliujących) krańcowa wytrzymałość na rozciąganie może zmieniać się znacząco, zależnie od charakteru oddziaływań pomiędzy matrycą a napelniczem.

Napelnione polimery, takie jak nanokompozyty oparte na eksfoliowanym PA6 przygotowane różnymi metodami [5, 6] albo nanokompozyty na bazie PMMA [9], wykazują zwiększone naprężenia przy pękaniu. W przypadku nanokompozytów na bazie polipropylenu [7] nie odnotowano wzrostu naprężenia rozciągającego lub odnotowano go w bardzo małym zakresie. To zachowanie może być częściowo wyjaśnione przez brak adhezji między fazowej pomiędzy  $\alpha$ -polarnym PP a polarnymi krzemianami warstwowymi.

### 2.3.1. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH WYTRZYMAŁOŚCI NA ROZCIĄGANIE I WYDŁUŻENIA WZGLĘDNEGO W CHWILI ZERWANIA

Badanie właściwości mechanicznych przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 4465 H 1937 przy prędkości rozciągania  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  w oparciu o normy PN-EN ISO 527-1, PN-EN ISO 527-2 z zastosowaniem kształtek wtryskowych. Wyniki przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Zależność wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego od ilości i typu napelnacza  
 Fig. 2. The dependence of tensile strength and relative elongation on the amount and type of filler

### 3. WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTU – STABILNOŚĆ TERMICZNA

Bardzo interesujące właściwości cechujące nanokompozyty polimerowe, zwłaszcza napełnione krzemianem warstwowym, dotyczą ich zwiększonej stabilności cieplnej.

Badania stabilności termicznej wykonano w oparciu o metodę termicznej analizy grawimetrycznej (tab. 2).

Tabela 2. Zestawienie wyników badań ubytku masy próbek  
Table 2. The research findings of samples mass decrement

Material	Temperatura ubytku masy [°C]							Pozostałość [%] 900°C
	1%	2%	5%	10%	20%	50%	75%	
J-400 (granulat)	230	240	260	290	320	380	400	0,0
SM + 7% N1	220	250	300	330	360	420	430	4,0
SM + 14% N1	220	260	300	340	370	410	430	9,0
SM + 7% N2	240	270	320	350	380	410	420	4,5
SM + 14% N2	240	260	290	320	360	410	420	7,0
SM + 7% N3	230	260	300	340	370	410	420	3,0
SM + 14% N3	230	250	290	320	350	410	420	8,0
SM + 7% N8	220	240	270	310	340	400	420	4,0
SM + 14% N8	220	240	280	320	360	420	430	8,0
SM + 7% N9	250	270	310	340	370	410	410	4,0
SM + 14% N9	240	270	310	350	390	410	420	6,0

### 4. WNIOSKI

1. W badaniach właściwości mechanicznych w zakresie wytrzymałości na rozciąganie najlepsze wyniki – 39,96 MPa – uzyskano dla próbki napełnionej Nanomerem I.31 PS. Jest to wartość wyższa od polimeru bazowego (35,4 MPa).
2. Wprowadzenie do polipropylenu do 14% wag. glinokrzemianu nie wpływa na zmianę wytrzymałości na rozciąganie lub zmniejsza ją tylko o niecałe 10%.
3. W zakresie wydłużenia względnego największa wartość wyniosła 17,2%, uzyskano ją dla próbki napełnionej Nanofilem SE 3000. Polimer nienapełniony uzyskał wartość wydłużenia względnego równą 28,3%.
4. Wprowadzenie glinokrzemianu do polipropylenu powoduje znaczące zmiany w wartości odkształcenia względnego, obniżając je nawet 10-krotnie.
5. Analiza termogravimetryczna i badania palności badanych kompozytów wykazały ich wyraźny wzrost odporności na ciepło.

### LITERATURA

- [1] Bursa J.: Nanomateriały polimerowe. *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2002, 2.
- [2] Bursa J.: Nanonapełniacze dla polimerów i kompozytów polimerowych. Mat. konf. Polimery i kompozyty konstrukcyjne, Ustroń 2002.
- [3] Gołębiowski J.: Nanokompozyty polimerowe. Struktura, metody wytwarzania i właściwości. *Przemysł Chemiczny* 2002, 83.

- [4] Ogawa M., Kuroda K.: Preparations of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997, **70**, 2593-2618.
- [5] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: Synthesis of nylon-6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with  $\epsilon$ -caprolactam. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1993, **31**, 983-986.
- [6] Liu L.M., Qi Z.N., Zhu X.G.: Studies on nylon-6 clay nanocomposites by melt-intercalation process. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **71**, 1133-1138.
- [7] Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A.: Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids, using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**, 87-92.
- [8] Alexandre M., Dubois P.: Polymer-layered silicate nanocomposites; preparation, properties, and uses of a new class of materials. *Mat. Sci. and Eng.* 2000, **28**, 1-63.
- [9] Lee D.C., Jang L.W.: Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **61**, 1117-1122.

## SOME OF THE APPLICATIONS AND THE TECHNICAL PROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITES

### Summary

The main task of our experimental work was to verify the properties of technical composite materials, produced by an introduction of aluminosilicates and its dispersion to the nano-level. A part of results of experimental modification of polypropylene by use of aluminosilicates was also presented in this work. An increase of elastic modulus and of tensile strength, by significant lowering of elongation at break was observed for those composite materials. An increase of thermal stability and of fire resistance was also noted for the investigated composites.

Key words: nanocomposites, polypropylene, properties of composites



## WPŁYW ELASTOMERU TERMOPLASTYCZNEGO I DAWKI PROMIENIOWANIA ELEKTRONOWEGO NA WYDŁUŻENIE WZGLĘDNE PRZY ZERWANIU FOLII POLIOLEFINOWEJ

Joanna Czupryńska, Tomasz Karasiewicz, Julian Polański, Marian Żenkiewicz

Katedra Inżynierii Materiałowej  
Wydział Matematyki, Fizyki i Techniki  
Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy  
ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz

Prezentowano wpływ dawki promieniowania elektronowego i kompatybilizatora na wydłużenie względne przy zerwaniu folii wytłoczonej z mieszanin polimerowych, zawierających równe części wagowe PE-LD, PE-HD i PP oraz 5, 10 lub 15% SEBS funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym. Folie te napromieniono elektronami o dużej energii w zakresie dawek od 0 do 300 kGy. Wraz ze wzrostem dawki promieniowania elektronowego do 50 kGy wydłużenie względne przy zerwaniu maleje dla wszystkich badanych próbek folii, natomiast powyżej tej dawki zmiany te nie ulegają już istotnym zmianom.

Słowa kluczowe: mieszaniny polimerowe, promieniowanie elektronowe, folie poliolefinowe

### 1. WPROWADZENIE

Od wielu lat obserwuje się duże zainteresowanie metodami modyfikowania polimerów i materiałów polimerowych za pomocą promieniowania elektronowego. Wynika ono zarówno z ich dużego znaczenia przemysłowego, jak też i postępu osiągniętego w ostatnich latach w konstrukcji i budowie akceleratorów elektronów. Zmniejszenie energochłonności i poprawa bezpieczeństwa użytkowania akceleratorów umożliwia szersze zastosowanie ulepszania radiacyjnego do powszechnie wytwarzanych materiałów, w tym również wytworów wytworzonych z mieszanin polimerowych zawierających różne kompatybilizatory. Głównym celem tego ulepszania jest sieciowanie polimeru, które powoduje poprawę niektórych właściwości mechanicznych, cieplnych i chemicznych [1].

### 2. ULEPSZANIE RADIACYJNE MIESZANIN POLIMEROWYCH

Mieszaniny polimerowe złożone z dwóch lub większej liczby różnych polimerów są coraz częściej stosowane do wytwarzania wielu przedmiotów. Ze względów technologicznych interesujące jest zbadanie wpływu promieniowania elektronowego na niektóre właściwości tych mieszanin [2].



Mieszanki polimerowe są najczęściej niejednorodne, a w ich osnowie są zdyspergowane w postaci drobnych cząstek (domen) pozostałe składniki. Niektóre polimery tworzą mieszaniny jednorodne, której składniki wymieszane są na poziomie cząsteczkowym i wtedy taki układ uznawany jest umownie za jednofazowy [3-5].

W procesie mieszania należy uzyskać odpowiedni stopień zdyspergowania fazy rozproszonej w osnowie oraz zmniejszenie napięcia powierzchniowego między fazami. Można to osiągnąć wskutek kompatybilizacji tych układów. Kompatybilizatory zmniejszają napięcie międzyfazowe, w wyniku czego następuje zwiększenie adhezji międzyfazowej i stabilizacja mieszaniny [6]. Substancje te polepszają również niektóre właściwości mechaniczne, np.: zwiększają udarność, wydłużenie względne przy zerwaniu oraz moduł sprężystości wzdłużnej [7]. Innym sposobem na zwiększenie wytrzymałości jest poddanie materiału kompozytowego działaniu promieniowania jonizującego, a głównie promieniowania  $\gamma$  lub elektronowego [1, 8]. Dawka promieniowania jonizującego, szybkość dawkowania oraz rodzaj środowiska, w którym zachodzi napromienianie, a także rodzaj i udział masowy kompatybilizatorów mają istotny wpływ na przebieg procesów zachodzących w mieszaninach polimerowych pod wpływem tego promieniowania. Wpływ ten jest zróżnicowany w zależności od składu napromienianej mieszaniny, np. w polietylenie i styrenowych elastomerach termoplastycznych zachodzi przede wszystkim reakcja sieciowania, natomiast w polipropylenie przeważa proces degradacji [2, 3].

Celem doświadczeń było zbadanie wpływu dawki promieniowania elektronowego i trójblokowego kopolimeru styren/(etylen/butylen)/styren, funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym (SEBS-g-MA), na wydłużenie względne przy zerwaniu folii polietylenowej wytworzonej z mieszaniny polietylenów o małej i dużej gęstości oraz izotaktycznego polipropylenu (PE-LD, PE-HD i PP).

### 3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### 3.1. MATERIAŁY

Do badań użyto: PE-LD-Malen E (typ FABS), MFI = 1,6-2,5 g/10 min (2,16 kg, 190°C), PE-HD-Hostalen (typ ACP 5831 D), MFI = 0,25 g/10 min (2,16 kg, 190°C), PP-Malen P (typ F 401), MFI = 2,4-3,2 g/10 min (2,16 kg, 230°C), produkcji PKN Orlen w Płocku. Jako kompatybilizator zastosowano kopolimer styren/(etylen/butylen)/styren, funkcjonalizowany bezwodnikiem maleinowym (SEBS-g – MA). Zawartość bezwodnika maleinowego 2%, typ: Kraton FG 1901 X, wytwórca – Kraton Polymers w Houston.

#### 3.2. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK FOLII

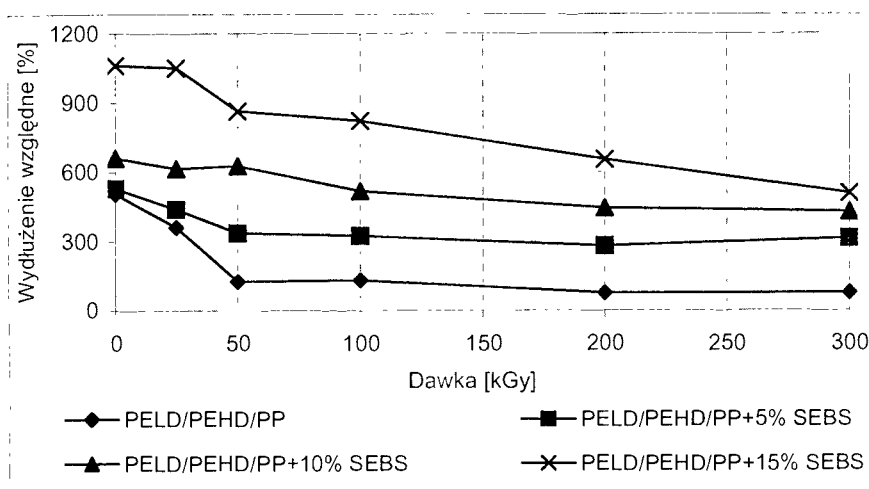
Do mieszanin polimerowych, które zawierały równe części wagowe PE-LD, PE-HD i PP, wprowadzono kompatybilizator o następującym udziale wagowym w stosunku do łącznej masy tych trzech polimerów: 5, 10 lub 15% SEBS-g-MA. Po wymieszaniu wszystkich składników w mieszarce jednostopniowej wytłoczono granulaty za pomocą wytłaczarki jednoślakowej. Następnie z tego granulatu wytłoczono folię płaską o grubości około 1 mm.

Napromienianie folii przeprowadzono za pomocą liniowego akceleratora LAE 13/9 w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie. Folie napromieniono następującymi dawkami: 25, 50, 100, 200 lub 300 kGy.

Z każdej folii wycinano po 10 próbek i przeprowadzono badania wytrzymałości zgodnie z normą PN-EN ISO527-3. Z uzyskanych wyników badań w pracy zaprezentowano zależność wydłużenia względnego przy zerwaniu od dawki promieniowania i zawartości SEBS-g-MA.

#### 4. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Na rysunku 1 przedstawiono wykres zależności wydłużenia ( $\epsilon_B$ ) względnego przy zerwaniu od dawki promieniowania elektronowego i procentowej zawartości SEBS-g-MA.



Rys. 1. Wpływ dawki promieniowania elektronowego i zawartości procentowej SEBS-g-MA na wydłużenie względne folii przy zerwaniu

Fig. 1. The effect of electron irradiation dose and percentage content of SEBS-g-MA on elongation of polymeric films at the break

Zakres zmian wydłużenia względnego przy zerwaniu można rozpatrywać w dwóch przedziałach dawek:

$$0 \leq D \leq 50 \text{ kGy} \quad \text{i} \quad 50 < D \leq 300 \text{ kGy}$$

W przedziale pierwszym spadek wartości  $\epsilon_B$  jest największy dla folii nie zawierającej kompatybilizatora i wynosi on 75%. W przypadku folii zawierających 5, 10 lub 15% SEBS-g-MA wydłużenie względne jest odpowiednio mniejsze o 36, 5 i 19%. W przedziale drugim zmiana wartości  $\epsilon_B$  jest największa dla folii wytworzonej z mieszaniny polimerowej zawierającej 15% SEBS-g-MA i wynosi 1,5%/kGy, natomiast dla pozostałych próbek badanych folii zmiany te są niewielkie i wynoszą: 0,2%/kGy dla folii bez kompatybilizatora, 0,1%/kGy dla folii z 5% SEBS-g-MA i 0,8%/kGy dla folii z 10% SEBS-g-MA.

## 5. WNIOSKI

Wraz ze wzrostem dawki promieniowania elektronowego do 50 kGy wydłużenie względne przy zerwaniu dla wszystkich badanych próbek folii gwałtownie maleje. Jest ono czterokrotnie mniejsze dla folii wytworzonej z mieszaniny polimerowej PE-LD, PE-HD i PP bez dodatku kompatybilizatora w porównaniu z folią nienapromienioną. Folie zawierające kompatybilizatory charakteryzują się mniejszymi zmianami wartości  $\epsilon_B$ . Dla dawek większych od 50 kGy wydłużenie względne przy zerwaniu nie ulega już istotnym zmianom.

## LITERATURA

- [1] Żenkiewicz M., Czupryńska J.: Wybrane zagadnienia modyfikowania radiacyjnego materiałów polimerowych. Wyd. Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2003.
- [2] Żuchowska D., Zagórski Z.P.: *Polimery* 1999, **44**, 514.
- [3] Żuchowska D., Meissner W., Steller R.: *Polimery* 2003, **48**, 620.
- [4] Królikowski W.: Polimerowe materiały specjalne. Wyd. Uczeln. Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1998.
- [5] Janik J., Królikowski W.: *Polimery* 2002, **47**, 250.
- [6] Utracki L.: Polymer alloys and blends. Hanser Publishers, Monachium 1990.
- [7] Datta S., Lohse D.J.: Polymeric compatibilizers. Uses and benefits in polymer blends. Hanser Publishers, Monachium 1996.
- [8] Janik J., Lenart S., Królikowski W., Penczek P.: *Polimery* 2004, **49**, 432.
- [9] Żenkiewicz M., Rauchfleisch M., Czupryńska J.: *Radiat. Phys. Chem.* 2003, **68**, 799.

## THE INFLUENCE OF THE THERMOPLASTIC ELASTOMER AND ELECTRON IRRADIATION DOSE ON SOME MECHANICAL PROPERTIES OF THE POLYMERIC FILM

### Summary

The influence of the electron irradiation dose and compatibilizer on elongation at the break of films made from polymer blends which contain equal weight parts of the PE-LD and PE-HD and PP and 5%, 10% or 15% SEBS-g-MA were described. The films were irradiated with electron beam of high energy in the range of doses from 0 to 300 kGy.

Key words: polymer blends, electron beam irradiation, polymeric films

## SYMULATOR WIELOTARCZOWEGO ROZDRABNIANIA MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Józef Flizikowski

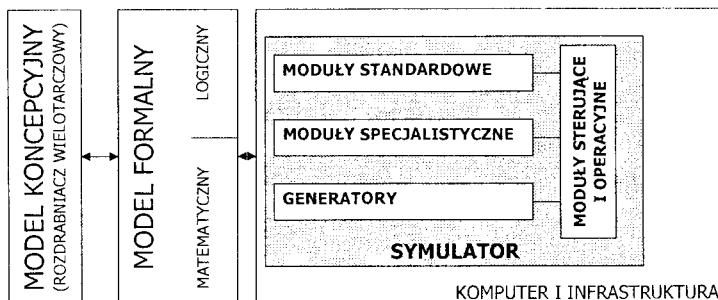
Katedra Maszyn Spożywczych i Ochrony Środowiska  
Wydział Mechaniczny ATR  
al. Prof. S. Kaliskiego 7, 85-789 Bydgoszcz

W badaniach dotyczących konstrukcji rozdrabniaczy wykorzystuje się wiele różnorodnych metod wyznaczania i rozwiązywania problemów efektywności recyklingu, przetwórstwa energetycznego oraz materiałowego tworzyw polimerowych. W prezentowanym opracowaniu proponuje się metodę symulacji optymalizacyjnej rozdrabniaczy wielotarczowych, opartą o wskaźniki efektywności tworzyw. Zastosowany algorytm genetyczny wykorzystuje składowe procesu rozdrabniania, wskaźniki quasi-ścianania próbek polimerowych i zjawiska ruchu w konstrukcji wielotworowej, wielotarczowej. Praca jest kontynuacją wcześniejszych projektów.

Słowa kluczowe: symulacja, recykling tworzyw, rozdrabniacze, konstrukcja

### 1. WPROWADZENIE

W badaniach i rozwoju, a szczególnie optymalizacji konstrukcji rozdrabniaczy wielotarczowych recyklatu tworzyw polimerowych, istotną rolę pełnią symulatory zjawisk oraz celów rozdrabniania w koncepcyjnej lub konkretnej konfiguracji cech konstrukcyjnych zespołu roboczego. Symulator – dla konstrukcji rozdrabniacza (rys. 1) ze zmiennymi i relacjami w modelu koncepcyjnym licznych, możliwych rozwiązań; formalnego modelu (matematycznego) wsadu tworzyw w konstrukcji – w sposób sterowany operacyjnie z zastosowaniem generatorów, modułów standardowych i specjalistycznych prowadzi wybory ewolucyjne według najlepszych efektów procesu.

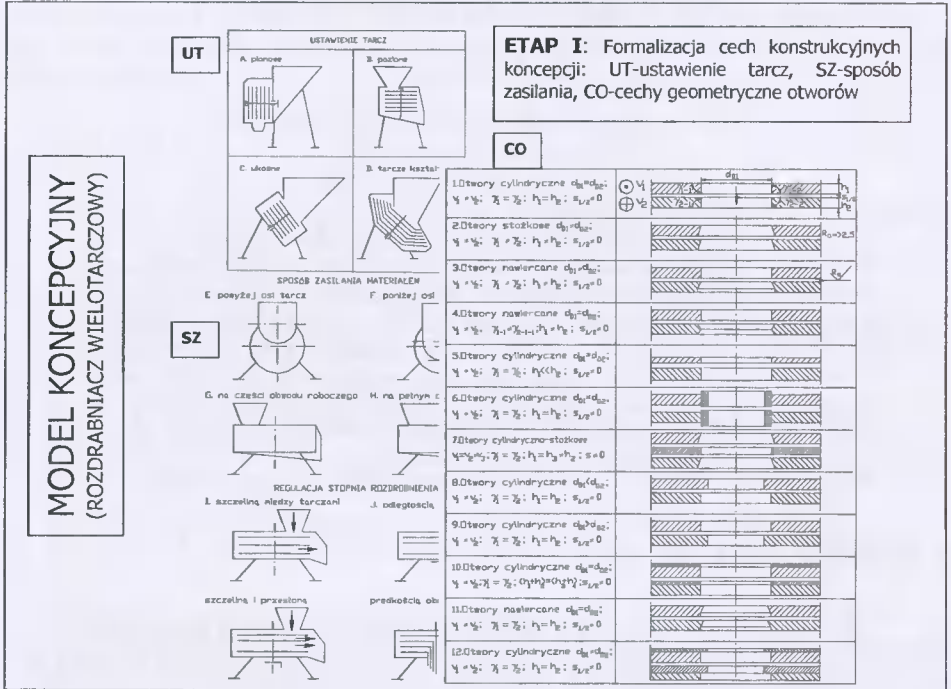


Rys. 1. Symulator konstrukcji wielotarczowych rozdrabniaczy tworzyw polimerowych [1, 2]

Fig. 1. The multiple discs plastic grinders design simulator schema [1, 2]

## 2. OPIS I ELEMENTY SYMULATORA

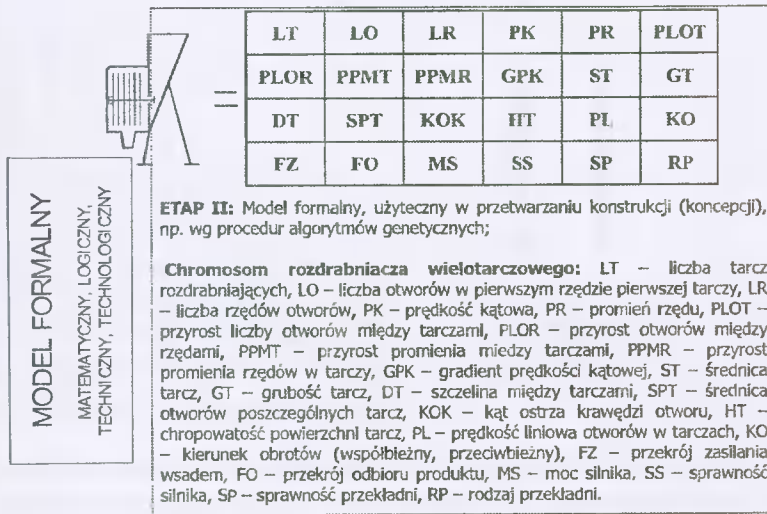
W tych rozważaniach symulacja jest specyficzną metodą badań, ze względu na model i technikę eksperymentowania [3]. Zastosowanie komputerowego symulatora wywołuje eksperymenty cyfrowe, dotyczące: odtwarzania (stanów i przemian), sterowania bieżącego oraz prognozowania konstrukcji rozdrabniacz (rys. 2).



Rys. 2. Model przewidywanych rozwiązań konstrukcji tarcz, zasilania i otworów młyna  
Fig. 2. The anticipation model of discs, holes and material entrance grinder design

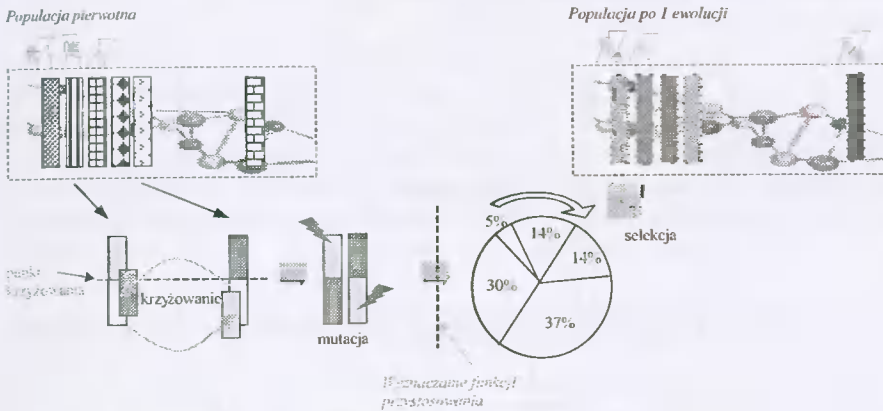
- Przy tworzeniu klasycznego algorytmu genetycznego (rys. 3) uwzględniono:
- wartości parametrów (rys. 4, rys. 5): rozmiar populacji, prawdopodobieństwo wystąpienia krzyżowania ( $0,5 \leq p_c \leq 1$ ), mutacji ( $0,5 \leq p_m \leq 1$ ),
  - reprezentację wartości zmiennych decyzyjnych  $\bar{x}$ ,
  - populację początkową chromosomów (inicjację),
  - funkcję przystosowania,
  - selekcję chromosomów,
  - operatory genetyczne (rys. 4) i warunki (warunek) zatrzymania.

Generowanie liczb losowych o dowolnym rozkładzie sprowadza się do wykonywania odpowiednich rachunków na liczbach losowych o rozkładzie równomiernym, na płaszczyznach P1-P5 (rys. 6).

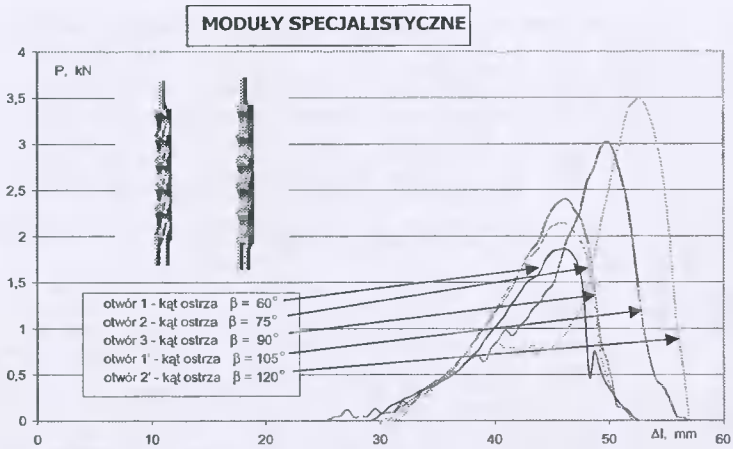


Rys. 3. Model genetyczny wielotarczowego rozdrabniacza tworzyw termoplastycznych  
 Fig. 3. The genetically model of multi discs plastic grinder

**MODUŁY STANDARDOWE**

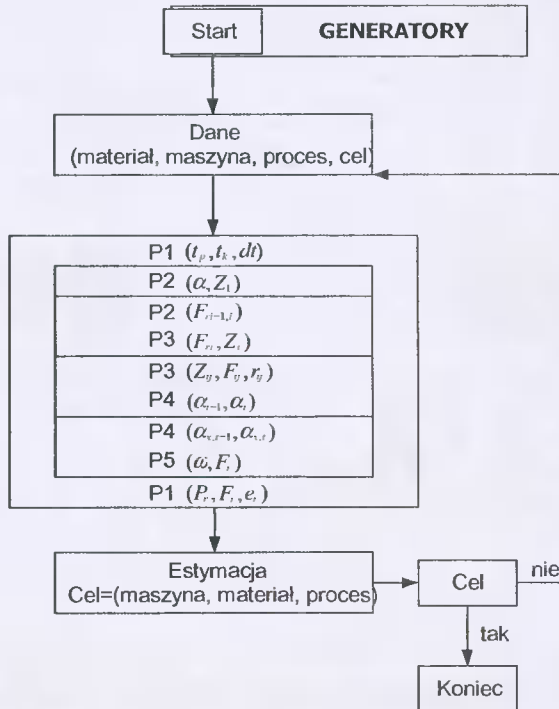


Rys. 4. Moduł standardowy optymalizacji konstrukcji za pomocą algorytmów genetycznych [1]  
 Fig. 4. The standards module of genetically algorithm constructions optimisation [1]



Rys. 5. Moduł specjalistyczny wartości funkcji i parametrów quasi-ścianania tworzyw [3]

Fig. 5. The speciality module of plastics quasi-cutting function and parameters [3]



Rys. 6. Generator funkcji i parametrów

Fig. 6. The functions and parameters generator

Warunki użyteczności maszyny spełniają cechy konstrukcyjne maksymalizujące: sprawność, wydajność, stopień rozdrobnienia (warunek górny):

MODUŁY STERUJĄCE I OPERACYJNE	$\left\{ C_k^* \in \Phi \right\} \left\{ \bigwedge_{C_k \in \Phi} H_u(c_k) < H_u(C_k^*) \right\} \text{ dla: } H_u: e_R \uparrow, W_u \uparrow, \eta \uparrow, \lambda \uparrow$ $\left\{ C_k^* \in \Phi \right\} \left\{ \bigwedge_{C_k \in \Phi} H_u(c_k) > H_u(C_k^*) \right\} \text{ dla: } H_u: N_u \downarrow, E_T \downarrow, M \downarrow, \omega \downarrow, v \downarrow, n \downarrow$
----------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

gdzie:

$C_k^*$  – rozwiązanie zadania,

$\Phi$  – obszar dopuszczalny wektora cech konstrukcyjnych  $C_k^*$ ,

$H_u$  – charakterystyki użytkowe [3-5].

Natomiast minimalizację zapotrzebowania mocy, jednostkowego zużycia energii, rozproszenia energii, momentu obrotowego, prędkości kątowych, liniowych i obrotowych – jako miary użyteczności – można uzyskać przy skutecznych cechach konstrukcyjnych (warunek dolny modułu sterującego).

## LITERATURA

- [1] Flizikowski J.B.: Rozprawa o konstrukcji. Wyd. ITE, Radom 2002.
- [2] Powierża L.: Zarys inżynierii systemów bioagrotechnicznych. WITiE, Radom 1997.
- [3] Macko M.: Wpływ cech konstrukcyjnych zespołu wielotarczowego na charakterystyki użytkowe procesu rozdrabniania rurowych recyklatów tworzyw sztucznych. Praca doktorska, ATR Bydgoszcz, 2000.
- [4] Sikora R.: *Polimery* 1999, **44**, 95.
- [5] Sykutera D.: Badania procesu rozdrabniania odpadów gumy cięciem hiperboli-dalnym w aspekcie wykorzystania otrzymanego proszku gumowego do napełniania wybranych tworzyw termoplastycznych. Praca doktorska, Politechnika Poznańska, 1998.

## MULTI DISCS GRINDING SIMULATOR OF POLYMERS MATERIALS

### Summary

There are many interesting methods of investigating the efficiency of plastics processing, and most of these methods include energy and materials problems. In the present work is propose a method of simulation the multi discs grinding efficiency of recycled polymers materials. Using a model and genetically simulator algorithm based on a process of multi-opening comminution, are examined the range of variation of resistances as a function of the movement of the elements of the quasi cutting assembly. These studies are a continuation of earlier work.

Key words: simulation, recycling of polymeric materials, crumblier, construction





## BADANIA MODELU UKŁADU GRZEWCZO-CHŁODZĄCEGO CYLINDRA WYTŁACZARKI WSPÓLBIEŻNEJ

Zbigniew Frąszczak

Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „METALCHEM”  
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń

Proces wytłaczania współbieżnego znajduje coraz szersze zastosowanie w technice polimerów. Obserwuje się wzrost wykorzystania wytłaczarek dwuślimakowych z układami uplastyczniającymi współbieżnymi o modularnej budowie segmentowej do homogenizacji, przygotowania mieszanin polimerowych i wytwarzania koncentratów barwnych. W artykule przedstawiono metodykę badań modelowego układu grzewczo-chłodzącego cylindra wytłaczarki dla potrzeb utrzymania tolerancji temperatury.

Słowa kluczowe: wytłaczarka współbieżna, segmenty cylindra, układy nagrzewająco-chłodzące

### 1. WSTĘP

Niezwykle istotnym parametrem cieplnym decydującym o przebiegu procesu wytłaczania jest temperatura, jej ciągłe kontrolowanie oraz utrzymanie określonej tolerancji we wszystkich strefach układu uplastyczniającego.

Na podstawie warunków wytłaczania tworzywa (temperatury wytłaczania i ciśnienia tworzywa przed głowicą) nastawia się temperaturę poszczególnych stref grzejnych cylindra i głowicy wytłaczarki. Każdy segment cylindra układu uplastyczniającego stanowi oddzielną strefę grzewczo-chłodzącą.

Optymalizując proces wytłaczania należy dążyć do największego natężenia przepływu (największej wydajności wytłaczarki), które z jednej strony jest ograniczone minimalną jakością wytworu, a z drugiej – najwyższą temperaturą, której nie można przekroczyć ze względu na degradację cieplną tworzywa [1, 2].

Utrzymanie wymaganej temperatury przetwórstwa w wytłaczarkach odbywa się poprzez nagrzewanie i chłodzenie segmentów cylindra.

Tworzywo w układzie uplastyczniającym jest transportowane, sprężane, mieszane i jednocześnie nagrzewane ciepłem doprowadzonym z grzejników umieszczonych na cylindrze oraz ciepłem wytwarzanym na skutek tarcia zewnętrznego i wewnętrznego tworzywa.

Największa ilość ciepła powstającego na skutek tarcia tworzywa wydziela się wskutek rozproszenia energii napędu ślimaków w wytłaczarkach dwuślimakowych współbieżnych, gdzie występuje duża różnica prędkości pomiędzy powierzchniami zwojów ząbujących się nieszczelnie ślimaków, wywołująca znacznie większe naprężenia styczne i ciągłe rozciąganie tworzywa [3].

Potrzeba uzyskiwania coraz większych wydajności wytłaczania przy zachowaniu bardzo wysokiej jakości wyrobów wymusiła konieczność opracowania i zastosowania bardziej efektywnych systemów utrzymania temperatury przetwórstwa w wąskiej tolerancji, a szczególnie nieprzekraczania temperatury maksymalnej [1, 2]. We współczesnych rozwiązaniach konstrukcyjnych dwuślimakowych wyłaczarek współbieżnych niezbędne stało się utrzymanie ścisłej tolerancji temperatury. Obecnie wiele firm stosuje chłodzenie wodne, które jest skuteczne i wydajne.

Celem badań modelowych, weryfikujących wyżej przedstawione rozwiązanie, było określenie wpływu niektórych cech konstrukcyjnych układu nagrzewania i chłodzenia (zastosowanie precyzyjnego zaworu dławiącego w układzie chłodzenia wodnego, sterowanie elektrozaworem, rozmieszczenie kanałów chłodzących w segmencie cylindra) na bardzo ważny parametr charakteryzujący proces wytłaczania, jakim jest temperatura.

## 2. METODYKA BADAŃ

Podczas eksploatacji na wyłaczarkę, jako obiekt regulacji termicznej, mają wpływ różnorodne zakłócenia zewnętrzne i wewnętrzne. Do zakłóceń zewnętrznych należą: zmiany temperatury otoczenia i napięcia prądu zasilania grzejników rezystancyjnych, a do zakłóceń wewnętrznych: ciepło wytworzone na skutek tarcia wytłaczanego tworzywa w układzie uplastyczniającym [4]. Do sterowania temperaturą w procesie przetwarzania tworzyw polimerowych wykorzystuje się regulatory. Regulatory tradycyjne wypracowują sygnał sterujący, czyli określają strumień energii kierowany do obiektu zgodnie z określonym algorytmem na podstawie informacji o błędzie, a więc różnicy pomiędzy wielkością bazową a regulowaną  $\epsilon = w - y$ . Im prostszy jest algorytm, tym tańsza jego realizacja, ale i ograniczone zastosowanie. W powszechnym użyciu jest kilka typów regulatorów [5]. W przedstawionych badaniach zastosowano regulator w odniesieniu do stref z chłodzeniem, czyli regulator trójstawny.

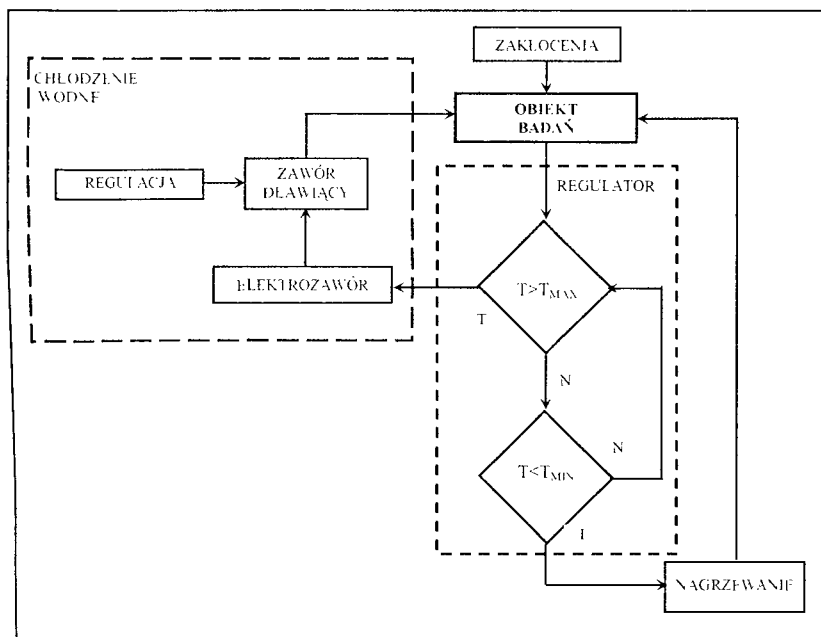
Do badań laboratoryjnych wybrano segment cylindra wyłaczarki dwuślimakowej współbieżnej 2T40-W produkcji Instytutu Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „METALCHEM” Toruń.

Sygnał z obiektu badań przekazany do układu automatycznej regulacji jest analizowany i w postaci sygnału wykonawczego załącza nagrzewanie segmentu lub poprzez elektrozawór otwiera dopływ wody w obiegu chłodzenia (algorytm przedstawiono na rysunku 1).

W układzie chłodzenia zastosowano dodatkowo zawór dławiący o dokładnej regulacji wielkości przepływu. Układ automatycznej regulacji dobrano w taki sposób, aby czas otwierania elektrozaworu był długi (otwarcie ciągłe).

W tak przyjętym modelu badawczym ustawiono temperaturę 180°C oraz dokonano pomiarów wahań temperatury maksymalnej i minimalnej segmentu wyłaczarki przy kilku nastawach precyzyjnego zaworu dławiącego [6]. Zakłócenie wewnętrzne symulował grzejnik umieszczony wewnątrz segmentu cylindra.

Kolejnym etapem było wprowadzenie takiej charakterystyki regulatora, aby uzyskać bardzo krótki czas otwarcia elektrozaworu (otwieranie pulsacyjne). Zadano temperaturę pracy 200°C i dokonano szeregu pomiarów już tylko przy jednej nastawie dławiącego zaworu regulacyjnego.



Rys. 1. Algorytm badań

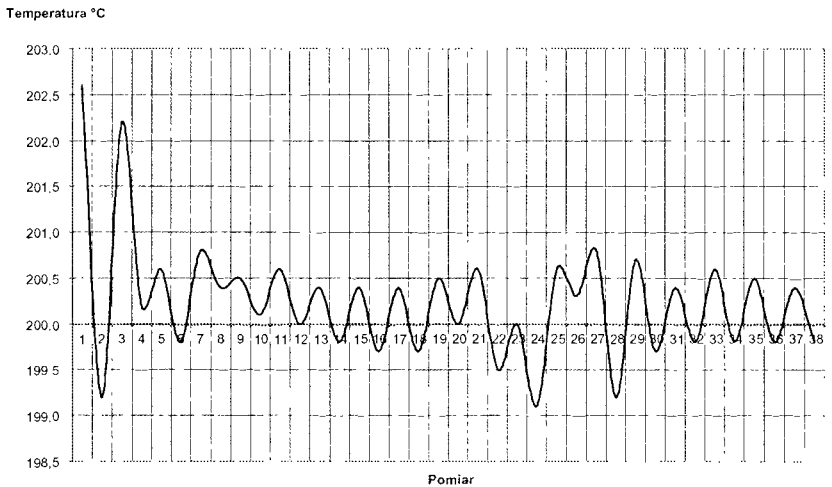
Fig. 1. Research algorithm

### 3. WNIOSKI I PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, iż na wahania temperatury znikomy wpływ miała nastawa dławiącego zaworu precyzyjnego (wielkość przepływu wody). Utrzymywała się nadal duża różnica między temperaturą maksymalną a minimalną, która jest nie do przyjęcia w procesie przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych.

Zmieniając nastawę termoregulatora z działania ciągłego na pulsacyjne uzyskano znacznie mniejsze wahanie temperatury, a więc jej znacznie węższą tolerancję. Potwierdziły to również badania wykonywane w innej temperaturze. Badania przeprowadzone na przyjętym modelu, jakim był segment cylindra wylączarki oraz uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że możliwe jest uzyskanie bardzo małej odchyłki temperatury rzeczywistej od zadanej (wahania temperatury segmentu cylindra przedstawiono na rysunku 2).

Uzyskanie takich warunków cieplnych dla cylindra wylączarki pozwoli na wytwarzanie wyrobów o żądanej strukturze i wysokiej jakości, a także umożliwi utrzymanie wysokiej wydajności pracy wylączarki bez pogorszenia warunków wylączania. Wyniki badań laboratoryjnych należałoby jeszcze potwierdzić, wykorzystując obiekt rzeczywisty, czyli wylączarkę dwuślimakową współbieżną.



Rys. 2. Wahania temperatury segmentu cylindra

Fig. 2. Cylinder segment temperature oscillations

## LITERATURA

- [1] Broniewski T. i inni: Metody badań i ocena własności tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 2000.
- [2] Sikora R.: Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych. Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993.
- [3] Sikora R.: Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych. Wyd. Uczeln. Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992.
- [4] Sikora R.: Leksykon naukowo-techniczny – wprowadzenie do przetwórstwa tworzyw polimerowych. Wadim Plast Sp. J., Lublin 2002.
- [5] Stasiak J.: *Polimery* 2003, **48**, 443; 1997, **42**, 15.
- [6] Sikora J.: *Polimery* 1997, **42**, 112-113.
- [7] Ratajczak Z.: *Polimery* 1993, **38**, 306, 471.

## THE INVESTIGATION OF THE MODEL HEATING-COOLING CYLINDER SYSTEM OF THE COROTATING TWIN-SCREW EXTRUDER

### Summary

The twin-screw extrusion process is of ever growing meaning for plastics processing. Especially, the corotating twin-screw extrusion is used in compounding, preparing masterbatches, mixing polymer resins, etc. The model of the heating-cooling cylinder system for determining temperature tolerance has been presented in this paper.

Key words: corotating twin-screw extruder, cylinder segments, heating-cooling system

## ASPEKTY WYTWARZANIA ORAZ WŁAŚCIWOŚCI WYTWORÓW POROWANYCH OTRZYMANÝCH W PROCESIE WYTŁACZANIA

Tomasz Garbac, Aneta Tor

Katedra Procesów Polimerowych, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska  
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

Modyfikacja budowy wytwarzanych kabli optotelekomunikacyjnych, teleinformatycznych, energetycznych oraz pozostałych dotyczy zmian charakterystyki oraz właściwości powłoki kabla otrzymanego z tworzywa porowatego. Powoduje to jednocześnie zastąpienie konwencjonalnego procesu wytwarzania powłoki kabla procesem wytłaczania porującego. W badaniach procesu wytłaczania porującego zastosowano nowoczesne środki porujące o endotermicznym procesie rozkładu, dozowane w ilości do 1% masowego w stosunku do masy tworzywa. Przeprowadzono obszernie badania procesu wytłaczania oraz wybranych właściwości mechanicznych i użytkowych otrzymanego kabla.

Słowa kluczowe: tworzywa termoplastyczne, wytłaczanie powlekające, środki porujące, właściwości mechaniczne

### 1. CHARAKTERYSTYKA PROCESU

Odpowiednie właściwości wytrzymałościowe oraz eksploatacyjne kabli (telekomunikacyjnych, instalacyjnych, energetycznych, sygnałowych, optotelekomunikacyjnych) zapewnia ich powłoka zewnętrzna, wykonana najczęściej z polietylenu dużej gęstości (PE-HD) lub polichlorku winylu (PVC) [1, 2]. Potrzeba uzyskiwania jak najlepszych efektywnych wskaźników ekonomicznych podczas wytwarzania kabli, nowe możliwości zastosowania oraz szybszy zwrot nakładów inwestycyjnych powodują ciągłe zainteresowanie możliwościami modyfikacji budowy kabla oraz poznaniem jego właściwości fizycznych, technologicznych i użytkowych.

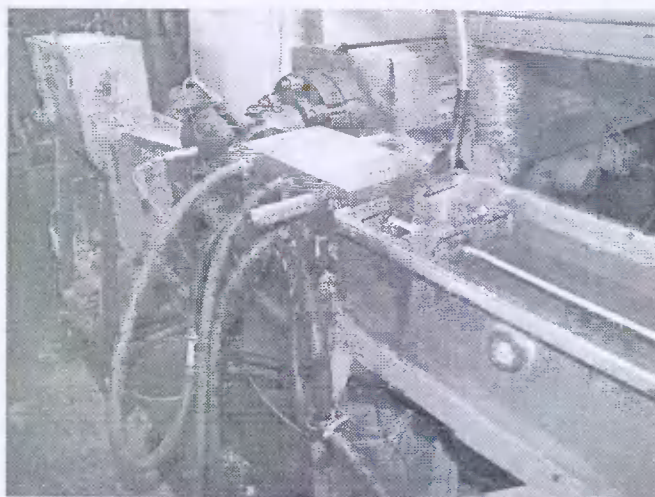
Modyfikacja powłoki kabla, prowadzona w Katedrze Procesów Polimerowych Politechniki Lubelskiej [1-4], dotycząca wytworzenia powłoki z tworzywa porowatego, wpływa na zmniejszenie gęstości tworzywa, a przez to kosztów jego zakupu i transportu. Powoduje to jednocześnie zastąpienie procesu wytłaczania powlekającego konwencjonalnym procesem wytłaczania porującego [5-7]. Wytłocznym o strukturze porowatej otrzymuje się poprzez wprowadzenie pod ciśnieniem do tworzywa wejściowego środka porującego (poroforu), czyli substancji, która w procesie przetwórstwa pod wpływem temperatury podwyższonej wrze lub rozkłada się, wydzielając produkty gazowe powodujące zmianę makrostruktury tworzywa z litej na porowatą. Odbywa się to zwykle w strefie zasilania układu uplastyczniającego w czasie trwania procesu wytłaczania. Jednak niektóre porofory, będące cieczami lub ciałami stałymi są wprowadzane do tworzywa w końcowej fazie jego wytwarzania [5, 8, 9].

Wytłaczanie porujące tworzyw termoplastycznych jest procesem, w którym modyfikacja właściwości wytworów jest przeprowadzana przez zmianę warunków wytłaczania oraz cech konstrukcyjnych elementów układu uplastyczniającego i głowicy wytłaczarskiej, a także poprzez stosowanie substancji dodatkowych o obszernym zakresie oddziaływań na tworzywo podstawowe. Właściwości wytłoczyny porowatej zależą nie tylko od rodzaju tworzywa, rodzaju i zawartości poroforu, rozmiarów, liczby i charakterystyki geometrycznej powstałych w procesie porowania porów, ale również od warunków procesu wytłaczania. Otrzymana wytłoczyna może mieć strukturę całkowicie litą lub porowatą, może być porowata w całej masie, albo mieć porowaty rdzeń, a lity naskórek [3, 10, 12].

Efektom wytłaczania tworzyw z wykorzystaniem środków porujących są nowe, zmodyfikowane właściwości fizyczne i technologiczne wyrobów porowatych, m.in. mniejsza gęstość otrzymanego wytworu, poprawa jego właściwości tłumiących, mały skurcz przetwórczy, lepsze właściwości tłumiące oraz izolacyjne, zwiększona odporność na ogień, możliwość utylizacji po użytkowaniu [1-4]. Częścią realizowanego szerszego programu badawczego były badania wybranych właściwości fizycznych, mechanicznych oraz użytkowych, wytworzonych w procesie wytłaczania powlekającego elementów wewnętrznych kabli oraz powłok zewnętrznych, wytworzonych z tworzyw porowatych.

## 2. WYNIKI BADAŃ ORAZ USTALENIA

Proces wytwarzania powłoki kabla, otrzymanej z tworzywa z zawartością środków porujących, został przeprowadzony za pomocą zmodernizowanej linii technologicznej wytłaczania powlekającego, stosowanej do wytwarzania powłoki zewnętrznej kabla teleinformatycznego (rys. 1).



Rys. 1. Fragment linii technologicznej wytwarzania porowanej powłoki kabla

Fig. 1. Fragment of technological line of porous cable coat production

W skład linii technologicznej wchodziła głowica do wytłaczania powlekającego, kalibrator próżniowo-ciśnieniowy (rys. 2), urządzenie chłodzące (wanna chłodząca), urządzenia odbierające oraz pozostałe elementy linii technologicznej. W badaniach zastosowano środek porujący o endotermicznym procesie rozkładu, dozowany w zakresie 0÷1% masowego w stosunku do masy tworzywa wejściowego.



Rys. 2. Wygląd głowicy wytłaczarskiej oraz kalibratora w linii technologicznej wytwarzania porowatej powłoki kabla

Fig. 2. View of extrusion head and calibration machine in technological line of porous cable coat production

Temperatura głowicy wytłaczarskiej w procesie wytłaczania porującego powinna być bliska temperatury rozkładu środka porującego. Proces wytłaczania zrealizowano przy opracowanych i zadanych parametrach, nastawionych w linii technologicznej wytłaczania: temperaturze stref grzejnych układu uplastyczniającego odpowiednio: 150, 160, 160 i 185°C, temperaturze głowicy w trzech strefach grzania odpowiednio: 175, 175 oraz 100°C. Ciśnienie tworzywa w układzie uplastyczniającym i głowicy wytłaczarskiej wynosiło od 7 do 11 MPa. Zadana prędkość obrotowa ślimaka zmieniana była w zakresie 50÷75 obr·min<sup>-1</sup>, prędkość odbioru wytwarzanego elementu kabla wynosiła 150 m·min<sup>-1</sup>, a temperatura czynnika chłodzącego – 17÷20°C. Przy zastosowaniu tego rodzaju środków pomocniczych ważne jest, aby w procesie wytłaczania temperatura rozkładu poroforu została przekroczona przy odpowiednich warunkach przetwórstwa. Stopień sporowacenia wytłoczyny może być zmniejszany lub zwiększany poprzez regulację prędkości obrotowej ślimaka.

Badania gęstości, stopnia sporowacenia, twardości, wytrzymałości na rozciąganie, palności, chłonności wody oraz oleju wykonano zgodnie z zaleceniami i warunkami odpowiednich norm. Do badań gęstości próbek wytłoczyny z tworzywa porowanego przyjęto metodę wyznaczania gęstości pozornej tworzyw. Pomiary zostały przeprowadzone z zachowaniem zaleceń odnośnej normy (PN-EN ISO 845-2000. Tworzywa sztuczne. Oznaczanie gęstości pozornej sztywnych tworzyw porowatych). Do wykonania pomiarów gęstości polietylenu modyfikowanego wykorzystano wagę laboratoryjną WS-11.



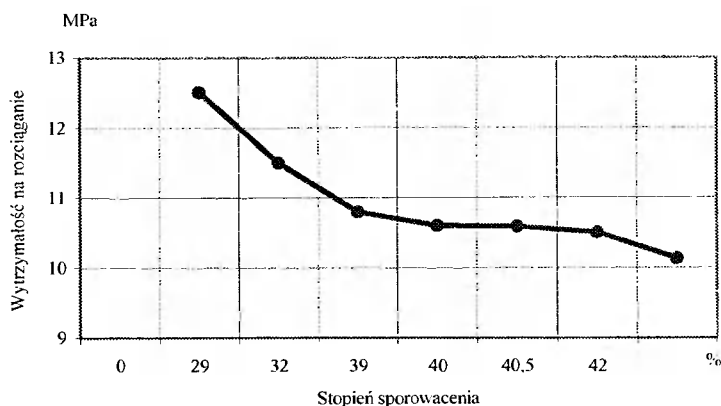
Badania twardości wykonano metodą Shore'a, zgodnie z odpowiednimi wymaganiami (PN-80/C-04238. Oznaczanie twardości według metody Shore'a). Zastosowano twardościomierz typu Zorn Stendel. Ze względu na charakterystykę tworzywa oraz próbek badawczych do badań użyto wglębniaka w kształcie iglicy (skala A).

Przykładowe wyniki badań wybranych właściwości mechanicznych powłoki zewnętrznej kabla przedstawiono w tabeli 1. Interpretację graficzną otrzymanych wyników badań zaprezentowano na rysunkach 3-5.

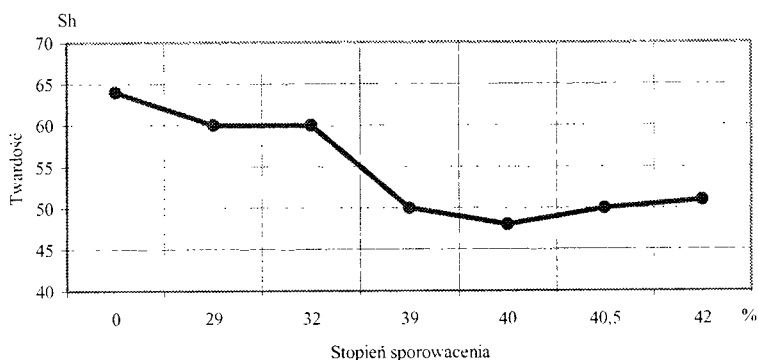
Tabela 1. Wyniki badań wybranych właściwości powłoki kabla wytworzonej z tworzywa porowanego

Table 1. Results of the studies of selected properties of cable coat modified by the blowing agent

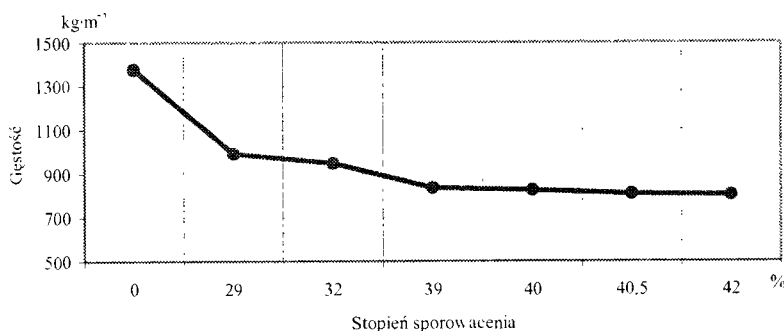
Lp.	Zawartość środka porującego %	Stopień sporowacenia %	Twardość °Sh A	Wytrzymałość na rozciąganie MPa
1	0	0	64	12,50
2	0,2	30	60	11,50
3	0,4	40	51	10,40
4	0,6	44	45	10,00
5	0,8	48	44	9,50



Rys. 3. Zależność wytrzymałości na rozciąganie powłoki kabla od wartości stopnia sporowacenia  
Fig. 3. The dependence of the tensile strength of the porus degree value



Rys. 4. Zależność twardości powłoki kabla od wartości stopnia sporowacenia  
 Fig. 4. The dependence of the hardness density of the porous degree value



Rys. 5. Zależność gęstości powłoki kabla od wartości stopnia sporowacenia  
 Fig. 5. The dependence of the apparent density of the porous degree value

### 3. WNIOSKI

1. Rodzaj oraz ilość dozowanego w badaniach środka porującego były tak dobrane, że przy założonych warunkach procesu wytłaczania otrzymano kabel z litą powłoką zewnętrzną oraz porowatym rdzeniem.
2. Jakość otrzymanej powłoki, uwzględniając kryteria takie jak: wygląd zewnętrzny, stopień sporowacenia, gęstość oraz pozostałe badane właściwości fizyczne, mechaniczne oraz użytkowe, należy ocenić jako bardzo dobrą. Otrzymano powłokę o stopniu sporowacenia 0÷48%, twardości w zakresie 44÷64 Sh A oraz wytrzymałości na rozciąganie od 9,5 do 12,5 MPa.
3. Stosowanie w procesie wytłaczania powłoki kabla środka porującego w ilości do 0,8% masowych pozwala otrzymać wytwór, którego koszt wytworzenia jest bardzo korzystny ekonomicznie. Uzyskując na przykład 40% stopnia sporowacenia powoduje się oszczędność tworzywa przetwarzanego w ilości blisko 40%.

## LITERATURA

- [1] Garbacz T.: *Polimery* 2004, **49**, 23.
- [2] Garbacz T.: *International Polymer Science and Technology* 2004, **31**, 8.
- [3] Garbacz T., Samujło B., Jachowicz T.: Foaming of Extruded Layers of Telecommunication Cables Using Endothermal Chemical Foaming Agents. 21<sup>st</sup> Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Germany 2005, 281.
- [4] Tor A.: The characteristics of cellular extrusion process. IX Międzynarodowe Seminarium Naukowe Studentów i Młodych Inżynierów Mechaników "Postęp w inżynierii mechanicznej", Gdańsk 2006.
- [5] Sikora R., Bociąga E.: *Polimery* 2003, **48**, 753.
- [6] Sikora R.: *Polimery* 1996, **41**, 694.
- [7] Stasiek J., Łubkowski D., Dzwonkowski J., Szumski Z.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2005, **11**, 144.
- [8] Bieliński M.: Techniki porowania tworzyw termoplastycznych. Wyd. Uczeln. ATR w Bydgoszczy, Bydgoszcz 2004.
- [9] Benkreira H. i inni: *Intern. Polymer Processing* 2004, **19**, 111.
- [10] Sikora R.: Leksykon naukowo-techniczny. Wyd. Wadim Plast, Lublin 2002.
- [11] Qiong Zhou, Chuan-Bo Cong: *Journal of Cellular Plastics* 2005, 225.
- [12] Tor A.: *Eksploatacja i Niezawodność* 2005, **2**, 18.

## PROCESSING AND SELECTED PROPERTIES OF THE CELLULAR PRODUCTS MADE IN THE EXTRUSION PROCESS

## Summary

The modification of the unit of an cable concerns the making of the layer from the foaming polymer, which will cause the decrease of its weight, and through that, polymer purchase costs and transportation costs. Simultaneously it causes the replacement of the conventional coating extrusion process with the foaming extrusion process. In the research, the endothermal chemical foaming agents in amount 1,0% by mass were used. The quantity of used foaming agent has direct influence on density and structure of the received extrusion product of modified polymers. However, these properties have further influence on density, foaming degree, impact strength, hardness, tensile strength and another.

Key words: thermoplastics polymers, coating extrusion, blowing agents, mechanical properties

## WPŁYW NAPEŁNIACZY NA SIECIOWANIE NIENASYCONYCH POLIESTRÓW

Maciej Heneczowski\*, Mariusz Oleksy\*, Wojciech Bieniasz\*\*

Politechnika Rzeszowska

\*Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych

\*\*Zakład Przeróbki Plastycznej

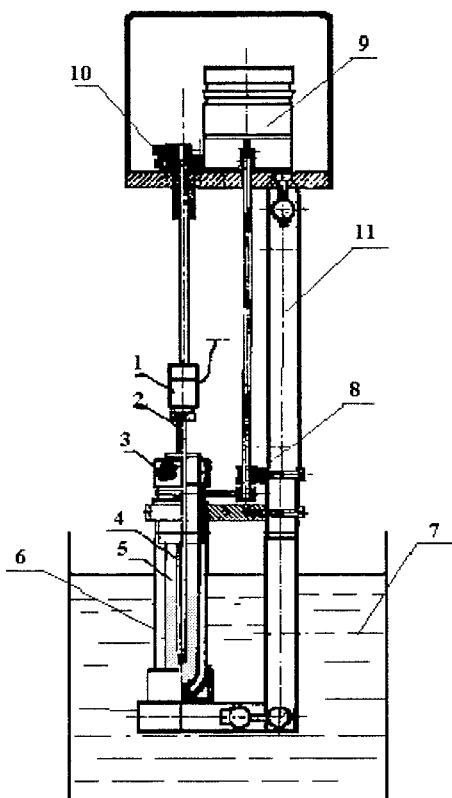
ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów

W pracy opisano przyrząd do wyznaczania krzywej żelowania ciekłych żywic utwardzalnych (poliestrowych, epoksydowych) – zależności temperatury utwardzanej kompozycji od czasu reakcji. Za pomocą tego przyrządu zbadano wpływ napelniaczy na charakterystykę utwardzania żywicy poliestrowej Polimal 103. Oznaczono czas indukcji sieciowania, egzotermiczny pik sieciowania, szybkość reakcji. Stwierdzono, że badane napelniacze: dolomit, talk oraz biel tytanowa powodują zmniejszenie szybkości sieciowania i wydłużają czas utwardzania. W przypadku dolomitu obserwuje się nieznaczne obniżenie maksymalnej temperatury (piku) sieciowania wraz ze zwiększeniem dodatku tego napelniacza w kompozycie.

Słowa kluczowe: poliestry nienasycone, sieciowanie, napelniacze

### 1. WSTĘP

Reaktywność, obok lepkości, jest podstawową cechą charakteryzującą ciekłe żywice utwardzalne. Cechę tę można określić oznaczając takie wielkości jak: czas indukcji, żelowania, utwardzania w określonej temperaturze oraz egzotermiczny pik reakcji sieciowania, tj. maksymalną temperaturę sieciowania. W Politechnice Rzeszowskiej opracowano konstrukcję i wykonano przyrząd o nazwie żelpenetrator WB2, spełniający zalecenia normy PN-EN ISO 2535 i pozwalający na prześledzenie omawianych właściwości tych żywic. Schemat urządzenia przedstawiono na rysunku 1, a sposób interpretacji uzyskiwanych za jego pomocą krzywych żelowania – na rysunku 2. Żelpenetrator jest sterowany mikrokomputerem PC, a krzywe żelowania rejestrowane w postaci plików tekstowych, co pozwala na ich późniejszą obróbkę matematyczną za pomocą dostępnych programów użytkowych (Origin, Matlab, Statistica itp.).

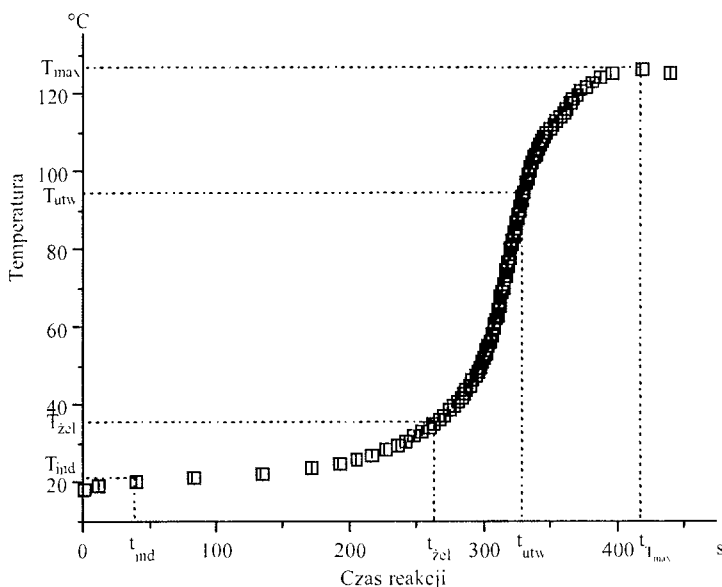


Rys. 1. Przyrząd do badania parametrów utwardzania ciekłych żywic chemoutwardzalnych – żel-penetrator WB2 [1]

Fig. 1. Gel-timer WB2 for curing study of liquid reactive resins [1]

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Przyrząd użyto do określenia wpływu dodatku napełniaczy mineralnych na parametry żelowania nienasyconej żywicy poliestrowej (UP) typu Polimal 103, produkcji Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna”. Zbadano wpływ często stosowanych w kompozycjach UP składników – napełniaczy: talku (Finntalc M15, produktu firmy OMYA), mączki dołomitowej (typu P15 Lux, produkcji firmy Piotrowice) oraz pigmentu – bieli tytanowej (produkcji Z.Ch. Police). Jako układ utwardzający zastosowano 2% mas. 50% pasty nadtlenu benzoilu we ftalanie dibutyłu z 0,3% mas. dodatkiem 10% roztworu N,N-dimetyloaniliny w styrenie. Badania procesu sieciowania kompozytów UP prowadzono zanurzając celkę pomiarową w łaźni wodnej o temperaturze 20°C.



Rys. 2. Krzywa żelowania UP wyznaczona za pomocą żelpenetratora WB2:  $T_{ind}$  – temperatura indukcji sieciowania ( $T_{początkowa} + 1^{\circ}C$ ),  $t_{ind}$  – czas indukcji reakcji sieciowania,  $T_{zel}$  – temperatura żelowania ( $T_{początkowa} + 15^{\circ}C$ ),  $t_{zel}$  – czas żelowania,  $T_{utw}$  – temperatura utwardzenia,  $t_{utw}$  – czas utwardzenia (wskazywany przez czujnik przeciążeniowy),  $T_{max}$  – maksymalna temperatura sieciowania,  $t_{Tmax}$  – czas osiągnięcia maksymalnej temperatury sieciowania

Fig. 2. Gel curve of UP obtained by using the gel-timer WB2:  $T_{ind}$  – the temperature of network induction ( $T_{initial} + 1^{\circ}C$ ),  $t_{ind}$  – induction time of network creation,  $T_{zel}$  – gelation temperature ( $T_{initial} + 15^{\circ}C$ ),  $t_{zel}$  – gelation time,  $T_{utw}$  – hardening temperature,  $t_{utw}$  – hardening time (indicated by overload sensor),  $T_{max}$  – the maximum gelation temperature,  $t_{Tmax}$  – the time when the maximum gelation temperature was achieved

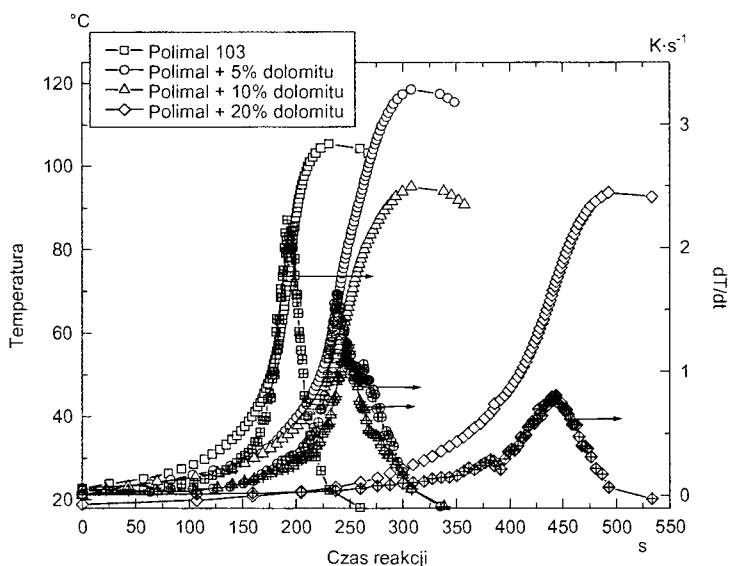
### 3. ANALIZA I DISKUSJA WYNIKÓW

Wyniki oznaczeń zamieszczono w tabeli 1 (według charakterystyki krzywej żelowania podanej na rysunku 2), a otrzymane przykładowe krzywe żelowania dla kompozytów UP z dołomitem, łącznie z ich zróżniczkowanym przebiegiem, przedstawiono na rysunku 3.

Wszystkie badane napełniacze wpłynęły na wyraźne wydłużenie czasów: żelowania, utwardzenia i osiągnięcia maksimum temperatury mieszaniny podczas sieciowania. Dodatek talku spowodował zaskakująco duże wydłużenie czasu zainicjowania sieciowania ( $t_{ind}$ ), powodując jednocześnie około 10% wzrost maksymalnej temperatury sieciowania (tab. 1). Pozostałe napełniacze, w tym zwłaszcza dołomit (do 10-15% mas.), nie wpływały na wzrost temperatury w stosunku do wyjściowej temperatury mieszaniny. Większy zaś dodatek dołomitu (20% mas.) powodował obniżenie tego maksimum o około 12%. Wartości temperatury utwardzania dla mieszanin zawierających dołomit lub talk wyraźnie się obniżały wraz z rosnącym stężeniem tych napełniaczy w kompozycji (tab. 1).

Tabela 1. Parametry żelowania kompozycji żywicy Polimal 103 z badanymi napełniaczami  
 Table 1. Gel curves characteristic data of UP (Polimal 103) containing studied fillers

Rodzaj kompozycji	$T_{ind}$ s	$t_{zel}$ s	$T_{utw}$ °C	$t_{utw}$ s	$T_{max}$ °C	$t_{max}$ s	$V_{max} =$ $(dT/dt)_m$ $K \cdot s^{-1}$	$t_{Vmax}$ s
Polimal 103 (A)	25	167	108,7	245	109,2	264	2,24	191
(A) + 5% dolomitu	13	175	105,8	298	111,0	328	1,54	263
(A) + 10% dolomitu	22	214	96,7	345	97,8	380	1,22	249
(A) + 20% dolomitu	19	351	87,0	467	94,4	508	0,81	441
(A) + 5% talku	160	304	105,5	383	127,4	469	1,32	330
(A) + 10% talku	114	237	107,5	316	121,5	409	1,16	243
(A) + 15% talku	174	274	86,0	332	122,5	441	1,21	317
(A) + 10% bieli tytanowej	23	238	109,8	452	112,4	393	1,55	300



Rys. 3. Krzywe żelowania żywicy Polimal 103 z różnym dodatkiem dolomitu, odpowiednio: 0, 5, 10 i 20% mas.<sup>1)</sup>

Fig. 3. Gel curves of UP (Polimal 103) containing 0, 5, 10 and 20 wt.% of dolomite

Można też stwierdzić, iż badane napełniacze powodują zmniejszenie maksymalnej szybkości sieciowania UP ( $V_{max} = dT/dt$ ) i wydłużenie czasu żelowania, zwłaszcza przy ich większej zawartości (> 10% mas.), a w przypadku dolomitu – obniżenie egzotermicznego piku reakcji (tab. 1, rys. 3).

<sup>1)</sup> Symbole przekreślone dotyczą zależności zróżniczkowanej.

#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. Zaprojektowany i wykonany przyrząd – odpowiednik aparatu “gel-timer” – pozwala na obserwację krzywych żelowania kompozycji ciekłych żywic utwardzalnych oraz wpływu na nie różnych czynników.
2. Zbadano wpływ wybranych napełniaczy: talku, dolomitu, bieli tytanowej na sieciowanie UP.
3. Stwierdzono, że dodatek stosowanych napełniaczy wpływa na zmniejszenie reaktywności UP, a w przypadku dolomitu także na obniżenie maksymalnej temperatury sieciowania (pik sieciowania)
4. Znajomość przebiegu krzywej żelowania pozwala na dobranie składu kompozycji UP do potrzeb technologicznych (np.: czas żelowania regulowany przez odpowiedni dodatek utwardzający, pik sieciowania dobierany w wyniku zastosowania odpowiedniej zawartości dolomitu).

#### LITERATURA

- [1] Heneczkowski M., Oleksy M., Bieniasz W.: Mat. XLI Zjazdu Naukowego PTChem. i SITPChem. 1, 104, Wrocław 1998.

#### THE INFLUENCE OF FILLERS ON CROSS-LIKING OF UNSATURATED POLYESTER

##### Summary

The instrument for studying the gelling curves of liquid reactive resins (polyesters, epoxy): reacting composition temperature vs. reaction time has been described. By using this instrument effect of fillers on gelling characteristic of unsaturated polyester resin *Polimal 103* has been studied, characteristic data: induction times, exothermic cross-linking peaks, cross-linking rates were determined. It was found the studied additives: dolomite, talc, titanium dioxide white affected on decreasing the cross-linking rates and increasing the cross-linking times of the UP compositions. For the dolomite – UP compositions slight decreasing maximal cross-linking temperature (cross-linking peak) with increasing concentration of the filler in the composition has been observed.

Key words: unsaturated polyesters, cross-linking, fillers

*Praca została sfinansowana w ramach grantu badawczego 3 T09 B 088 29.*





## WTRYSKARKI ELEKTRYCZNE

Tomasz Jachowicz

Politechnika Lubelska, Katedra Procesów Polimerowych  
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

W artykule przedstawiono podstawowe zagadnienia dotyczące budowy współczesnych wtryskarek z napędem całkowicie elektrycznym. Scharakteryzowano nowoczesne rozwiązania konstrukcyjne układów uplastyczniających, narzędziowych i napędowych. Omówiono zalety i wady zastosowania napędu elektrycznego we wtryskarkach ślimakowych.

Słowa kluczowe: wtryskarka, napęd elektryczny, układ uplastyczniający, układ narzędziowy

### 1. WSTĘP

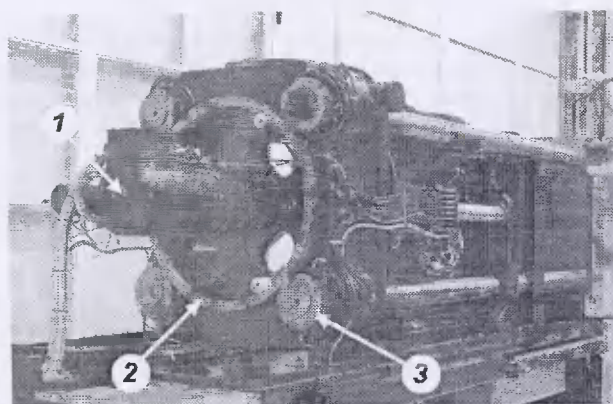
Wtryskarki, obok wylączarek, stanowią najliczniejszą grupę maszyn wykorzystywanych do przetwórstwa tworzyw polimerowych. Każda wtryskarka, niezależnie od jej rozwiązania konstrukcyjnego, rozmiarów i przeznaczenia, posiada 3 podstawowe układy funkcjonalne: uplastyczniający, napędowy i narzędziowy. W każdym z nich występują elementy sterujące i regulacyjne, zapewniające prawidłowość pracy poszczególnych układów oraz wtryskarki jako całości, które niekiedy wyodrębnia się w czwarty układ, zwany układem sterowania i regulacji [1].

Po początkowych próbach stosowania napędów mechanicznych [2], które nie dały zadowalających efektów, przez długie lata wtryskarki były napędzane w sposób hydrauliczny lub hydrauliczno-mechaniczny i te rozwiązania konstrukcyjne uważa się dzisiaj za klasyczne [3]. Nieustający rozwój przemysłu tworzyw polimerowych, obniżanie kosztów produkcji i zwiększanie jej wydajności, nowe metody wtryskiwania oraz konieczność automatyzacji i robotyzacji wtryskowni przyczyniały się do modernizacji istniejących rozwiązań konstrukcyjnych i tworzenia nowych, dotyczących głównie układu uplastyczniającego i narzędziowego. W grupie maszyn z napędem hydraulicznym powstały wtryskarki w układzie dwupłytkowym, z wysuwanymi kolumnami prowadzącymi oraz prowadnicowe (bezkolumnowe) [4].

Występujący na przestrzeni ostatnich lat gwałtowny rozwój systemów pomiarowych oraz techniki komputerowej wpłynął na wyraźne zwiększenie możliwości układu sterowania i regulacji wtryskarki, dzięki czemu pojawiła się możliwość efektywnego wykorzystania silników elektrycznych do napędu poszczególnych ruchów tej maszyny, do tej pory realizowanych wyłącznie przez układy hydrauliczne lub hydrauliczno-mechaniczne. Dzięki szeregowi zalet, charakteryzujących napęd elektryczny, skutecznie wypiera on dotychczasowe klasyczne rozwiązania hydrauliczne i hydrauliczno-mechaniczne, szczególnie w grupie wtryskarek o małej i średniej sile zamykania.

## 2. UKŁAD NARZĘDZIOWY

W układzie narzędziowym wtryskarki wyróżnia się dwa podstawowe zespoły funkcjonalne. Pierwszym z nich jest zespół narzędzia, w którego skład wchodzi forma wtryskowa wraz z dwoma stołami wtryskarki. Drugi to zespół zamykająco-otwierający (Z-O), o elementach składowych uzależnionych od przyjętego rozwiązania konstrukcyjnego. We wtryskarkach elektrycznych wyróżnia się kilka odmian sposobu napędu zespołu zamykająco-otwierającego. W pierwszym z nich (na przykładzie wtryskarki firmy Engel) stosuje się podwójny mechanizm dźwigniowy, znany z klasycznych wtryskarek hydrauliczno-dźwigniowych w układzie trójplytowym (rys. 1).



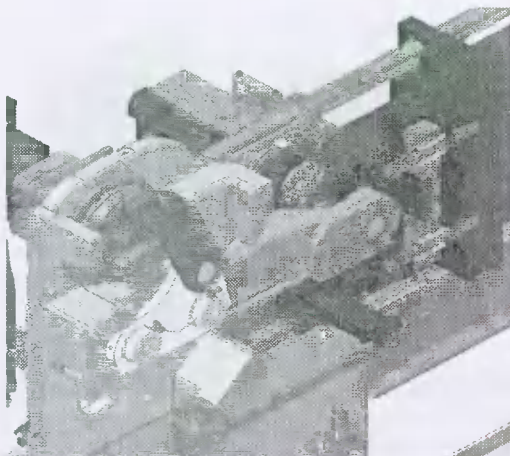
Rys. 1. Elektryczny zespół Z-O [5]: 1 – napęd mechanizmu dźwigniowego, 2 – pierścień zębaty do ustawiania wysokości formy, 3 – nakrętka

Fig. 1. Electrical clamping unit [5]: 1 – electric motor of clamping unit, 2 – ring gear regulating height of injection mold, 3 – nut

Napęd mechanizmu dźwigniowego oraz wypychacza wypraski, a także regulacja wysokości formy wtryskowej są realizowane przez odrębne silniki elektryczne. Przeniesienie napędu z silnika elektrycznego na mechanizm dźwigniowy jest przekazywane za pomocą pary kinematycznej śruba-nakrętka. Regulację wysokości formy oraz wartości siły zamykania przeprowadza się przy użyciu pierścienia zębatego, współpracującego z czterema nakrętkami, znajdującymi się na końcach kolumn prowadzących. Napęd ruchów wypychacza odbywa się przy wykorzystaniu paska zębatego.

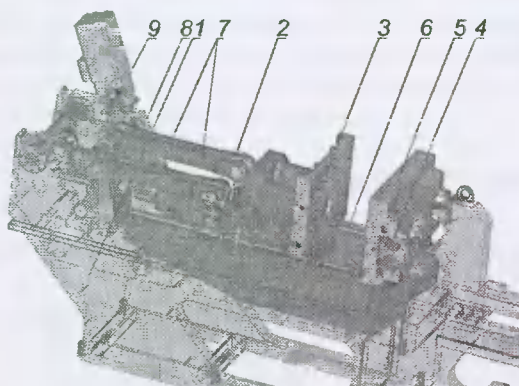
W celu zmniejszenia wymiarów układu narzędziowego zmianom konstrukcyjnym poddaje się mechanizm dźwigniowy, mający w przypadku wtryskarki firmy E-LION zwartą, kompaktową budowę (rys. 2). Układ narzędziowy ma wprawdzie budowę kolumnową, ale części te służą tylko do przenoszenia siły zamykającej, natomiast dokładne prowadzenie stołu ruchomego jest realizowane za pomocą specjalnych ruchomych elementów montowanych na ramie wtryskarki.

Istnieją także rozwiązania konstrukcyjne zespołów zamykająco-otwierających, w których zastosowano mechanizm dźwigniowy, ale bez walcowych kolumn prowadzących. Zastąpiono je prowadnicami znajdującymi się w korpusie wtryskarki, a stół ruchomy połączony jest z mechanizmem dźwigniowym za pomocą przegubów kulowych. Rozwiązanie takie, we wtryskarce firmy Engel, przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 2. Pięciopunktowy mechanizm dźwigniowy o zwartej budowie we wtryskarce w układzie dwupłytyowym [5]

Fig. 2. Five-point compact toggle mechanism occurred in the two-platten injection molding machine [5]

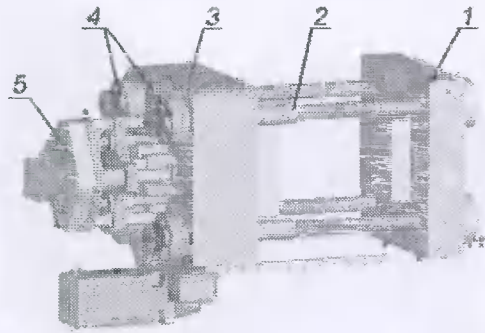


Rys. 3. Bezcolumnowy układ narzędziowy [6]: 1 – korpus, 2 – rama, 3 – stół ruchomy, 4 – łącznik elastyczny, 5 – stół nieruchomy, 6 – prowadnica, 7 – mechanizm dźwigniowy, 8 – korbowód, 9 – silnik elektryczny

Fig. 3. Tiebarless clamping unit [6]: 1 – body, 2 – frame, 3 – moving plate, 4 – flex link, 5 – stationary plate, 6 – guide bar, 7 – toggle mechanism, 8 – connecting rod, 9 – electric motor

Innym rozwiązaniem jest stosowany w układzie dwupłytyowym napęd stołu ruchomego za pomocą silników synchronicznych High-Torque, gdzie z każdą z czterech kolumn prowadzących współpracuje oddzielny silnik elektryczny, tworząc parę kinematyczną śruby-nakrętka. Przykład takiego rodzaju napędu zamieszczono na rysunku 4.

W początkowym okresie rozwoju konstrukcyjnego wtryskarki z napędem elektrycznym należały do grupy maszyn o małej sile zamykania formy (poniżej 1000 kN), z upływem czasu wartości siły zamykania formy sukcesywnie rosły, zwiększając się ponad 10-krotnie (Demag i Krauss-Maffei – 1500 kN, E-LION – 1750 kN, Battenfeld – 1800 kN, Negri Bossi – 8500 kN, Cincinnati Milacron – 11250 kN).

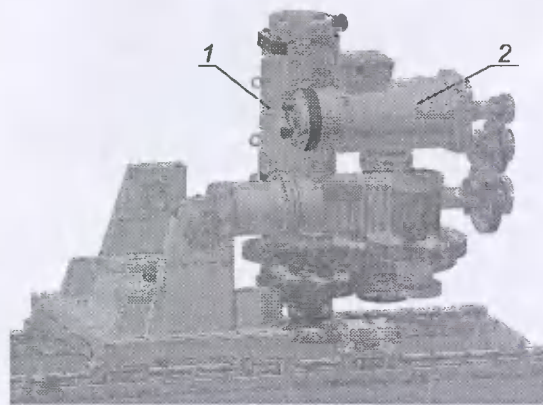


Rys. 4. Dwupłytyowy układ narzędziowy [5]: 1 – stół nieruchomy, 2 – kolumna prowadząca, 3 – stół ruchomy, 4 – silniki napędzające stół ruchomy, 5 – napęd wytwarzający siłę zamykania formy oraz poruszający wypychacze

Fig. 4. Two-platten clamping unit [5]: 1 – moving plate, 2 – tie bar, 3 – stationary plate, 4 – servomotors which powered a moving plate, 5 – clamping force unit and power feed of ejectors

### 3. UKŁAD UPLASTYCZNIAJĄCY

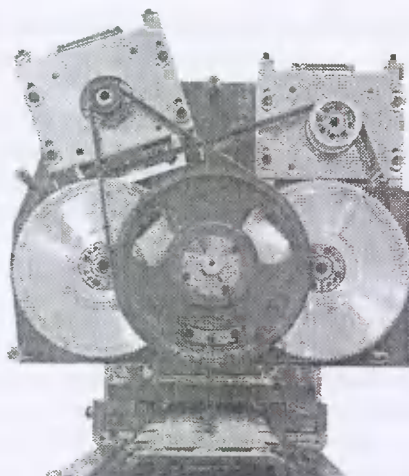
Wszystkie ruchy, zarówno ślimaka wewnątrz cylindra, jak i całego układu uplastyczniającego względem wtryskarki, pochodzą od odrębnych silników elektrycznych (rys. 5). Są to najczęściej bezszczotkowe silniki magnetoelektryczne chłodzone wodą. Przekazywanie ruchu obrotowego odbywa się poprzez odpowiednio sprzęgane przekładnie zębate. Ruch liniowy jest wywoływany przez parę kinematyczną zawierającą śrubę pociągową wraz z nakrętką kulkową.



Rys. 5. Układ uplastyczniający wtryskarki [6]: 1 – napęd ruchu prostoliniowego ślimaka, 2 – napęd ruchu obrotowego ślimaka

Fig. 5. Plasticizing unit of injection molding machine [6]: 1 – power feed of rectilinear motion of screw, 2 – power feed of rotational motion of screw

Innym rozwiązaniem jest zastosowanie do rozdzielenia napędu układu uplastyczniającego zespołu sprzęgieł, pasów zębatych i przekładni zębatych (rys. 6 – wtryskarka firmy Engel).



Rys. 6. Napęd układu uplastyczniającego przy wykorzystaniu przekładni z pasem zębatym [5]  
Fig. 6. Power feed of clamping unit using transmission with cogbelt [5]

Rozdzielenie napędu i uruchamianie poszczególnych silników na krótko jedynie we właściwych fazach procesu wtryskiwania pozwala na znaczne obniżenie zużycia energii przez maszynę przetwórczą, ponadto oddzielne sterowanie umożliwia równoczesne wykonywanie wymaganych ruchów składowych, przyczyniając się do wydawnego skrócenia czasu całego cyklu procesu wtryskiwania.

#### 4. WADY I ZALETY WTRYSKAREK ELEKTRYCZNYCH

Wśród podstawowych zalet wtryskarek z napędem elektrycznym należy wymienić przede wszystkim bardzo dobrą stabilność masową wyprasek, nieporównywalnie wyższą niż wyprasek pochodzących z wtryskarek hydraulicznych, a także bardzo dużą dynamikę pracy i szybkość ruchów w poszczególnych fazach procesu wtryskiwania – możliwe jest osiągnięcie czasu fazy wtrysku na poziomie dziesiątych części sekundy oraz czasu całego cyklu poniżej 3 sekund. Uzyskuje się przy tym prędkość wtrysku rzędu  $300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , a zatem większą o około 80% w stosunku do klasycznych wtryskarek z napędem hydraulicznym [5].

Cechą charakterystyczną układów uplastyczniających z napędem elektrycznym jest wyższa wydajność uplastyczniania, uzyskiwana m.in. dzięki większej prędkości obrotowej ślimaka. W porównaniu z klasycznymi wtryskarkami z napędem hydraulicznym prędkość obrotowa ślimaka układów z napędem elektrycznym jest większa o około 30%, w efekcie powodując wzrost wydajności uplastyczniania na poziomie 40% [6].

Kolejne z zalet to bardzo krótki czas opóźnienia ruchu poszczególnych zespołów wtryskarki przy jednoczesnym zachowaniu dużej ich dokładności oraz tolerancji położenia (na poziomie 0,01 mm) ruchomych zespołów wtryskarki, w szczególności stołu ruchomego, dzięki czemu uzyskuje się znaczne zmniejszenie zużycia formy wtryskowej. Cykliczne czasowe uruchamianie poszczególnych silników elektrycznych pozwala na zmniejszenie zużycia energii średnio o 50% w stosunku do wtryskarek hydraulicznych o porównywalnych parametrach. Zdecydowanie niższy jest poziom hałasu, przeciętnie mniej niż 65 dB [7]. Całkowita likwidacja narażonego na przecieki układu hy-

draulicznego skutkuje zachowaniem wysokiej klasy czystości, co ma szczególne znaczenie w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, spożywczym oraz elektronicznym, a także przy specjalnych metodach wtryskiwania.

Wady tych urządzeń to wyższe koszty wykonania, wskutek czego wtryskarki elektryczne są nadal o około 50% droższe od maszyn hydraulicznych lub hybrydowych oraz ograniczona konstrukcją silników elektrycznych wartość osiąganą siły zamykania formy.

## 5. PODSUMOWANIE

Charakterystyczna dla wytworów z tworzyw wysoka jakość wykonania jest sumarycznym efektem zaawansowanych i wciąż rozwijanych technologii procesów przetwórczych oraz rosnących możliwości technicznych maszyn i urządzeń realizujących te procesy. Pożądane przez współczesny rynek niskie koszty wytwarzania są wypadkową działań prowadzących do zminimalizowania zużycia energii przez maszynę przetwórczą, wielkoseryjność lub masowość produkcji przy jej jednoczesnej elastyczności (stosunkowo krótkie czasy cykli produkcyjnych). Zapewnienie powyższych wymagań jest realizowane poprzez szybkobieżność urządzenia, związaną z krótkim czasem cyklu, dużą szybkością wtrysku oraz precyzją i dynamiką ruchu układu narzędziowego, a także z dużą mocą napędu, rozdzielanego na poszczególne zespoły wtryskarki w odpowiednich fazach procesu przetwórczego. Klasyczne wtryskarki hydrauliczne i hydrauliczno-mechaniczne ustępują wtryskarkom elektrycznym przede wszystkim pod względem szybkobieżności, energochłonności, skuteczności sterowania oraz dokładności wykonania wyprasek. Szereg zalet wynikających z wielu nowoczesnych rozwiązań konstrukcyjnych występujących we wtryskarkach elektrycznych, dzięki którym uzyskuje się nieporównywalnie wyższą powtarzalność i dokładność przebiegu procesu wtryskiwania, precyzyjny i bezpieczny dla formy ruch układu narzędziowego przy zachowaniu wysokiej dynamiki i dokładności pozycjonowania, krótki cykl wtryskiwania oraz pełną kontrolę procesu na każdym z jego etapów wpływa na to, że wtryskarki elektryczne są w chwili obecnej urządzeniami o bardzo wysokich walorach użytkowych, a w przypadku niektórych gałęzi przemysłu, wymagających bardzo wysokiej czystości, dokładności i jakości wytwarzania, są wręcz niezastąpione.

## LITERATURA

- [1] Sikora R., Jachowicz T.: *Przetwórstwo Tworzyw* 1998, **1**, 16.
- [2] Jachowicz T., Sikora R.: *Przetwórstwo Tworzyw* 1998, **2**, 13.
- [3] Jachowicz T.: *Polimery* 2005, **50**, 110.
- [4] Johannaber F.: *Injection Holding Machines. User's Guide*. Carl Hanser Verlag, München 1994, oraz Johannaber F.: *Wtryskarki. Poradnik użytkownika*. Plastech, Warszawa 2000.
- [5] Materiały katalogowe firm (także z witryn internetowych): Battenfeld, Demag Plastic Group, Engel, Fakuma, Cincinnati Milacron, Ferromatic Milacron Europe, Krauss Maffei, Negri Bossi, Netstal, Nissei.
- [6] Materiały pochodzące z witryn internetowych: [www.plastech.pl](http://www.plastech.pl), [www.tworzywa.pl](http://www.tworzywa.pl), [www.dopak.pl](http://www.dopak.pl)
- [7] Kwiecień J.: *Vademecum Tworzyw Sztucznych* 2000, **1**, 8.

## ELECTRIC INJECTION MOLDING MACHINES

### Summary

General information about new kind of injection molding machines has been published. New constructions of plasticizing units, clamping units and power transmission systems have been characterized. Advantages and disadvantages of electric drive of injection molding machines have been showed and discussed.

Key words: injection molding machine, electric drive, plasticizing unit, clamping unit





## WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE WYSOKONAPEŁNIONYCH KOMPOZYTÓW POLIOLEFIN

Paulina Jakubowska, Arkadiusz Kloziński, Tomasz Sterzyński

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

W artykule przedstawiono charakterystykę reologiczną kompozytów  $\text{CaCO}_3/\text{PP}/\text{HDPE}$ . Zmiany MFR oraz MVR wskazujące na zmniejszenie oporów przepływu mieszanin podczas przetwórstwa potwierdzono wyznaczając krzywe spadku ciśnień w funkcji szybkości obrotowej ślimaka oraz rzeczywistą lepkość mieszanin.

Słowa kluczowe: kompozyty, węgiel wapnia, właściwości reologiczne

### 1. WPROWADZENIE

Wysokonapełnione węglanem wapnia kompozyty  $\text{CaCO}_3/\text{PP}/\text{HDPE}$  w postaci folii papieropodobnych były przedmiotem publikacji prezentowanej na X Warsztatach Profesorskich [1]. Przedstawione właściwości wytrzymałościowe otrzymanych folii wykazały, że zastosowanie  $\text{CaCO}_3$  jako napełniacza powoduje oczekiwane obniżenie wybranych właściwości wytrzymałościowych folii papieropodobnych, co zbliża je do charakterystyki konwencjonalnego papieru. Zapewnienie ekonomiki procesu produkcji wspomnianych kompozytów wymaga jednakże również poznania ich właściwości reologicznych, czyli przetwarzalności oraz zdolności do płynięcia.

Dotychczas zajmowano się głównie badaniem wpływu modyfikowanego i niemodyfikowanego  $\text{CaCO}_3$  na właściwości mechaniczne poliolefin [2-9] przy ich niskim stopniu napełnienia, zauważając znaczną zmianę tych właściwości w gotowych wyrobach kompozytowych. Stwierdzono także, że wprowadzenie dużej ilości napełniacza proszkowego prowadzi z reguły do wzrostu oporu przepływu uplastycznionego materiału, czyli do wzrostu lepkości. Pociąga to za sobą konieczność stosowania wysokich ciśnień wymuszających przepływ przez kanały maszyn i narzędzi przetwórczych [10], ale z drugiej strony z reguły wpływa korzystnie na stabilność przepływu.

W artykule przedstawiono charakterystykę reologiczną kompozytów  $\text{CaCO}_3/\text{PP}/\text{HDPE}$  przy ich wysokim stopniu napełnienia węglanem wapnia.

### 2. MATERIAŁ

W badaniach wykorzystano kompozyty polimerowe przygotowane z handlowych gatunków komercyjnych poliolefin – HDPE TIPELIN, FA 381-10 (TVK Rt.) oraz koncentrat na bazie homopolimeru polipropylenu (iPP) Masterbatch FILIOLEN, FP-0800 (EXFOLMO Chrostniki S.A.), o zawartości  $80 \pm 2\%$  wag.  $\text{CaCO}_3$ . Kompozyty o skła-

dach przedstawionych w tabeli 1 wytworzono stosując wycłaczarkę jednoślismakową typu „Fairex” z głowicą cylindryczną.

Tabela 1. Składy kompozytów  
Table 1. The formation of composites

Nr serii	HDPE	iPP	CaCO <sub>3</sub>
	% wag.		
1	100	–	–
2	40	12	48
3	35	13	52
4	30	14	56
5	20	16	64
6	–	20	80

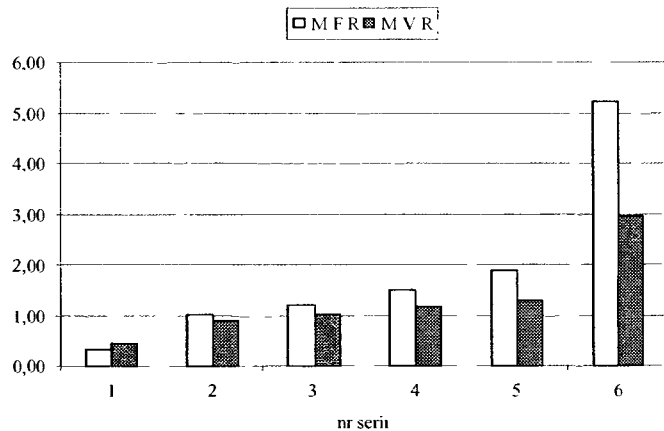
### 3. METODYKA POMIARÓW

Wyznaczono następujące właściwości przetwórcze kompozytów:

- wskaźnik szybkości płynięcia masowy (MFR) oraz objętościowy (MVR) dla wszystkich badanych materiałów, zgodnie z normą [11]; do badań użyto próbki w postaci granulatu, a pomiaru dokonywano na plastometrze obciążnikowym pod obciążeniem 2,16 kg, w temperaturze 230°C,
- charakterystykę reologiczną – w rzeczywistych warunkach procesu wytłaczania, wykorzystując stanowisko badawcze typu *in-line* [12].

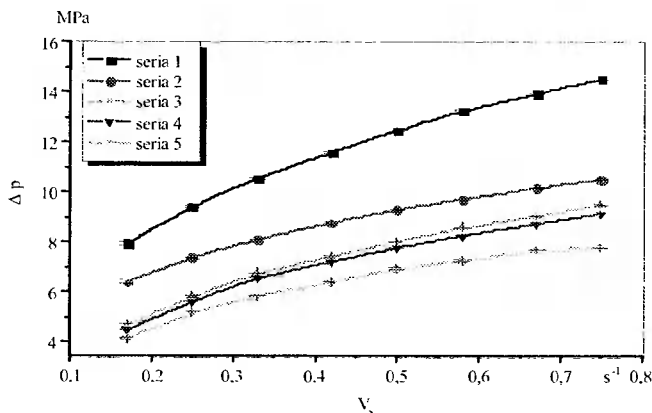
### 4. WYNIKI BADAŃ

Zmiany masowego (MFR) oraz objętościowego (MVR) wskaźnika szybkości płynięcia w funkcji składu mieszaniny przedstawiono na rysunku 1.

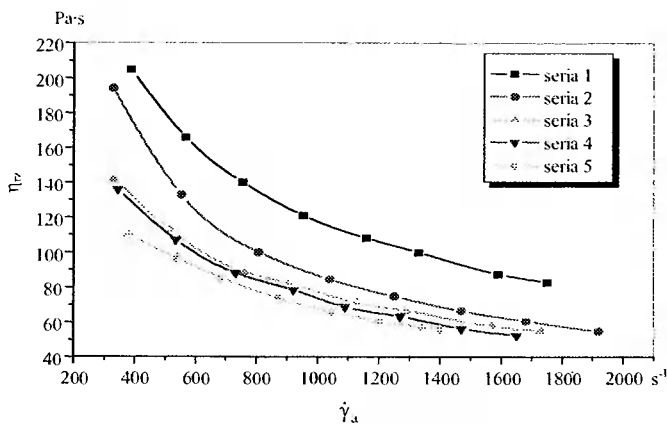


Rys. 1. Wskaźniki MFR oraz MVR mieszanin w funkcji ich składu (nr serii według tabeli 1)  
Fig. 1. The value of MFR and MVR as a function of samples formulation (for ref. see Table 1)

Wzrost zawartości węgla wapnia powoduje zwiększenie wartości masowego oraz objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia, co wskazuje na zmniejszenie oporów przepływu, a więc modyfikację właściwości przetwórczych kompozytów. Potwierdzeniem są badania wykonane w linii wytłaczarskiej metodą pomiarową *in-line*. Zaobserwowane zmniejszenie oporów przepływu wraz ze wzrastającą ilością  $\text{CaCO}_3$  przedstawiają krzywe spadku ciśnień  $\Delta p_c$  w funkcji szybkości obrotowej ślimaka  $V_s$  oraz krzywe lepkości (rysunek 2 i 3). Najniższe wartości lepkości, przy zbliżonych zakresach szybkości ścinania, uzyskano dla zawartości  $\text{CaCO}_3$  wynoszącej 64%.



Rys. 2. Zależność  $\Delta p_c = f(V_s)$ , dla dyszy  $L = 50$  mm,  $D = 3$  mm (nr serii wg tabeli 1)  
 Fig. 2. Dependence of  $\Delta p_c$  on screw speed  $V_s$ , die  $L = 50$  mm,  $D = 3$  mm (for ref. see Table 1)



Rys. 3. Krzywe lepkości rzeczywistej wyznaczone techniką pomiaru typu *in-line*, dla dyszy  $L = 50$  mm (nr serii wg tabeli 1)  
 Fig. 3. Real viscosity curves, determined by *in-line* measurements, the die  $L = 50$  mm (for ref. see Table 1)

#### 4. PODSUMOWANIE

Zmiany udziału węgla wapnia jako napelnacza w kompozytach poliolefinowych prowadzą do zróżnicowania ich właściwości przetwórczych. Zaobserwowany wzrost wskaźników szybkości płynięcia i jednocześnie obniżanie lepkości wynika prawdopodobnie ze zwiększającego się, wraz ze wzrostem ilości napelnacza, poślizgu na ścianie oraz możliwości wystąpienia zjawiska inwersji faz [13], co jest przedmiotem dalszych badań.

#### LITERATURA

- [1] Kloziński A., Jakubowska P., Sterzyński T.: Mat. X Profesorskich Warsztatów Naukowych. Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 2005.
- [2] Fu Q., Wang G., Liu Ch.: *Polymer* 1995, **36**, 2397.
- [3] Gonzales J., Albano C., Ichazo M., Diaz B.: *European Polymer Journal* 2002, **38**, 2465.
- [4] Gościański M., Maciejewski H., Guliński J., Leda H.: *Polimery* 2004, **49**, 15.
- [5] Kwon S., Kim K.J.: *Polymer* 2002, **43**, 6901.
- [6] Liu Z.H., Zhu G., Li Q., Qi Z.N., Wang F.S.: *Polymer* 1998, **39**, 1863.
- [7] Mineral additives for the plastics industry, <http://omya.com>, Internet 2004.
- [8] Sole B.M., Ball A.: *Tribology International* 1996, **29**, 457.
- [9] Zuiderduin W.C.J., Westzaan C., Huetink J., Gaymans R.J.: *Polymer* 2003, **44**, 261.
- [10] Stabik J.: Wybrane problemy reologii uplastycznionych polimerów napelnionych. Zesz. Nauk. Politechniki Śląskiej, Mechanika 143, Gliwice 2004.
- [11] PN 80/C-89069. Oznaczanie wskaźnika szybkości płynięcia tworzyw termoplastycznych.
- [12] Kloziński A., Sterzyński T.: *Polimery* 2005, **50**, 455.
- [13] Kruszelnicka I., Sterzyński T.: *Polimery* 2005, **50**, 358.

#### RHEOLOGICAL PROPERTIES OF HIGHLY FILLED COMPOSITES OF POLYOLEFINS

##### Summary

In this paper rheological properties of CaCO<sub>3</sub>/PP/HDPE composites are presented. The changes of MFR and MVR, indicating the decrease of the resistance of flow of composites, were confirmed by a decrease of pressure in a function of CaCO<sub>3</sub> content during flow by an extrusion die, and by the decrease of the real viscosity of composites as a function of the shear speed.

Key words: composites, calcium carbonate, rheological properties

## STUDIUM PROCESU WYTŁACZANIA REAKTYWNEGO

Regina Jeziórska

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

Przedmiotem pracy są badania przebiegu procesu wytłaczania reaktywnego za pomocą dwuślismakowej wytłaczarki współbieżnej walcowej na przykładzie wybranych tworzyw polimerowych, takich jak polietylen (PE), poliamid 6 (PA) i poli(tereftalan etylenu) (PET) oraz przyjętych modyfikatorów, którymi są metylomalainian rycynolo-2-oksazoliny (MRO) oraz 2,2'-(1,3-fenyleno)-bis(2-oksazolina) (PBO), a także efektywność tego procesu, oceniana strukturą i właściwościami wytłoczyny.

Słowa kluczowe: wytłaczanie reaktywne, funkcjonalizacja, sprzęganie, właściwości, struktura

### I. WSTĘP

Proces wytłaczania reaktywnego tworzyw termoplastycznych, odznaczający się dużą wydajnością, jest intensywnie rozwijany, nowoczesny, a jednocześnie wyjątkowo perspektywicznym kierunkiem przetwórstwa tworzyw polimerowych. Stanowi również tańszy sposób otrzymywania tworzyw o pożądanym, z góry zaprojektowanym, „szytych na miarę” właściwościach niż synteza nowych rodzajów tworzyw lub modyfikacja tworzyw rozumiana tradycyjnie. Podczas procesu wytłaczania reaktywnego tworzywo podlega złożonym procesom cieplnym, reologicznym i chemicznym, których efektem jest powstawanie między innymi kopolimerów blokowych, lokujących się na granicy faz tworzywa. W rezultacie uzyskuje się wytwory o wzajemnej kompatybilności składników i co za tym idzie – pożądanym właściwościach [1-5].

Wytłaczanie reaktywne jest procesem ciągłym, niezotermicznym, zmiennym pod względem dynamicznym i kinematycznym. Końcowy efekt procesu jest wynikiem oddziaływania wielu czynników fizycznych i chemicznych związanych przede wszystkim z tworzywem przetwarzanym, wytłaczarką, warunkami wytłaczania, inicjatorem oraz modyfikatorem.

Problematykę procesów determinujących przebieg zjawisk cieplnych, reologicznych i chemicznych rozpatruje się w aspektach doświadczalnych oraz coraz częściej z uwzględnieniem wyników symulacji komputerowej. Dokładne ich ujęcia analityczne są niezwykle skomplikowane.

Przemysłowe zastosowanie wytłaczania reaktywnego, mimo jego oczywistych zalet, jest dotychczas ograniczone, gdyż nadal brak jest kompleksowej wiedzy w zakresie zjawisk determinujących przebieg tego procesu i ich wpływu na strukturę oraz wynikające z niej właściwości wytłoczyny.

Do lepszego poznania i rozwoju procesu wytłaczania reaktywnego jest niezbędne opracowanie elementów teorii, słusznej dla wybranych tworzyw polimerowych oraz przyjętych modyfikatorów.

## 2. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Dotychczas znane elementy teorii wytłaczania konwencjonalnego dotyczą wpływu tworzywa w układzie uplastyczniającym wytłaczarki i nie uwzględniają zjawisk determinujących przebieg tego procesu oraz ich wpływu na strukturę i właściwości wyciążki. Ponadto zostały one opracowane z przyjęciem licznych istotnych założeń upraszczających i małej liczby czynników fizycznych oraz bez uwzględnienia czynników chemicznych, wpływających na proces wytłaczania reaktywnego, znacznie ograniczając lub wręcz uniemożliwiając badania i ocenę wpływu zmian tych czynników na zjawiska determinujące przebieg tego procesu.

Opracowane elementy teorii wytłaczania reaktywnego umożliwiają poznanie wpływu zmian wybranych czynników fizycznych i chemicznych na zjawiska cieplne, reologiczne oraz chemiczne, zachodzące w układzie uplastyczniającym dwuślimakowej wytłaczarki współbieżnej walcowej, a dzięki temu lepsze poznanie mechanizmów i możliwości efektywnego oddziaływania na strukturę nadcząsteczkową oraz właściwości wyciążki. Elementy opracowanej teorii dobrze korelują z wynikami badań doświadczalnych w badanym zakresie tworzywa przetwarzanego, konstrukcji wytłaczarki i głowicy, warunków wytłaczania oraz stężenia inicjatora i modyfikatora,

Zmiana stężenia modyfikatora, a w przypadku polietylenu małej gęstości również inicjatora w postaci nadtlenu dikumylu, powoduje zmianę stopnia przereagowania modyfikatora (metylomaleinianu rycynolo-2-oksazoliny) oraz właściwości reologicznych i cieplnych wyciążki. Wartość stopnia przereagowania modyfikatora zależy nie tylko od jego stężenia oraz stężenia inicjatora, ale również od częstotliwości obrotów ślimaków i czasu reakcji funkcjonalizacji (szczepienia, przedłużania łańcucha) polimerów. Tworzywa uzyskiwane w warunkach dużego stężenia inicjatora oraz modyfikatora odznaczają się gorszymi właściwościami reologicznymi i przetwórczymi, co należy uwzględnić zarówno przy wyborze stężenia inicjatora, jak i modyfikatora. Poprzez zmianę stężenia nadtlenu dikumylu oraz modyfikatora można skutecznie wpływać na efektywność procesu wytłaczania reaktywnego i właściwości wyciążki.

W badaniach prowadzonych w zmiennych warunkach wytłaczania wykazano, że temperatura reakcji funkcjonalizacji, a w przypadku metylomaleinianu rycynolo-2-oksazoliny również czas rozpadu nadtlenu dikumylu, mają decydujący wpływ na przebieg i efektywność procesu wytłaczania reaktywnego oraz na właściwości wyciążki. Wraz ze wzrostem temperatury reakcji szczepienia polietylenu oraz przedłużania łańcucha poli(tereftalanu etylenu) związkami 2-oksazoliny zwiększa się szybkość reakcji oraz skraca czas trwania, w którym modyfikator osiąga największy stopień przereagowania. W przypadku polietylenu wartość największego stopnia przereagowania nie zależy od temperatury reakcji, lecz w dużym stopniu od stężenia inicjatora oraz modyfikatora. Natomiast w przypadku poli(tereftalanu etylenu) wartość maksymalnego stopnia przereagowania zależy od temperatury reakcji oraz stężenia modyfikatora.

Wzrost częstotliwości obrotów ślimaków wpływa korzystnie na warunki mieszania oraz ścinania i wówczas modyfikator jest lepiej zdyspergowany w tworzywie uplastycznionym. Wpływ mieszania jest znaczący w przypadku dużego stężenia modyfikatora, ponieważ wtedy jego ilość jest wystarczająca do dyspersji w tworzywie uplastycz-

nionym. Natomiast gdy stężenie modyfikatora jest małe, zwiększenie częstotliwości obrotów ślimaków powoduje tylko nieznaczną poprawę warunków mieszania i wtedy wpływ sublimacji modyfikatora jest większy, co z kolei prowadzi do zmniejszenia jego efektywnego stężenia w tworzywie uplastycznionym. Wraz ze zwiększeniem częstotliwości obrotów ślimaków następuje zwiększenie szybkości ścinania i w tym samym czasie powstaje większa liczba rodników, co powoduje wzrost efektywnego stężenia modyfikatora i wtedy jego stopień przereagowania jest większy. Jednocześnie tworzywo ma wyższą temperaturę i mniejszą lepkość, dzięki czemu łatwiej przepływa w układzie uplastyczniającym wytłaczarki, o czym świadczy mniejsze jego ciśnienie w głowicy wytłaczarskiej. Przy dużej częstotliwości obrotów ślimaków może występować degradacja mechaniczno-ciepłna tworzywa, oddziałująca niekorzystnie na efektywność procesu i właściwości wytłoczyny.

Czas reakcji sprzęgania tworzyw ma wpływ na przebieg zjawisk cieplnych, reologicznych i chemicznych oraz na strukturę, jak również na właściwości wytłoczyny. Wraz z wydłużeniem czasu reakcji zwiększa się kompatybilność składników mieszaniny oraz zmniejsza się rozmiar fazy rozproszonej, co skutkuje lepszymi właściwościami wytłoczyny. Długi czas reakcji (360 s) może jednak powodować powstawanie struktury homogenicznej, skutkującej gorszymi właściwościami wytłoczyny.

Wykazano, że powstające w wyniku zachodzących procesów chemicznych kopolimery blokowe, tworząc nowe mikrofazy zdyspergowane w odpowiednich domenach lub lokując się na granicy faz tworzywa, stabilizują jego strukturę, modyfikując w pożądanym kierunku właściwości wytłoczyny.

Znajomość zależności pomiędzy warunkami wytłaczania a efektywnością procesu i właściwościami fizykochemicznymi wytłoczyny umożliwia wybór takich warunków wytłaczania (głównie temperatury i czasu procesu, częstotliwości obrotów ślimaków), które zapewniają uzyskanie tworzywa o oczekiwanych właściwościach.

Odmienne właściwości reologiczne i cechy chemiczne tworzyw oraz modyfikatorów wpływają znacząco na przebieg procesu wytłaczania, a przez to na jego efektywność oraz na strukturę i właściwości reologiczne wytłoczyny. W przypadku 2,2'-(1,3-fenyleno)-bis(2-oksazoliny) efektywność procesu jest większa w porównaniu z metylomaleinianem rycynolo-2-oksazoliny, co świadczy o jej większej reaktywności. Natomiast polietylen szczepiony metylomaleinianem rycynolo-2-oksazoliny oraz tworzywa otrzymywane z jego udziałem odznaczają się lepszymi właściwościami reologicznymi dla przetworstwa oraz większym wzrostem ciężaru cząsteczkowego na skutek rozgałęziania i przedłużania łańcuchów tworzywa. Zwiększenie ciężaru cząsteczkowego w przypadku stosowania 2,2'-(1,3-fenyleno)-bis(2-oksazoliny) następuje w wyniku przedłużania łańcuchów tworzywa.

### 3. PODSUMOWANIE

Praca stanowi pewną zamkniętą całość i można przyjąć, że jest skromnym, ale istotnym wkładem w lepsze poznanie procesów determinujących przebieg zjawisk cieplnych, reologicznych i chemicznych w tworzywie przetwarzanym w układzie uplastyczniającym dwuślimakowej wytłaczarki współbieżnej walcowej.

Wykazano, że procesy te, zależne od rodzaju tworzywa przetwarzanego, modyfikatora, a w przypadku polietylenu również inicjatora, a także od warunków wytłaczania, mają znaczący wpływ na strukturę oraz na właściwości fizykochemiczne, cieplne i stopień krystaliczności wytłoczyny z badanych tworzyw i ich mieszanin. Ustalono za-



ležności pozwalają na sterowanie efektywnością procesu wytłaczania reaktywnego, ocenianą strukturą i właściwościami wytłoczyny.

Zamieszczone w pracy rezultaty badań doświadczalnych oraz wynikające z nich wnioski i ustalenia pozwalają na pewne uogólnienia oraz dają możliwość ich wykorzystania w procesach przemysłowych wytłaczania reaktywnego. Mogą być też wykorzystane w dalszych badaniach, na przykład dotyczących:

- poznania oddziaływania rozwiązań konstrukcyjnych ślimaków i cylindra na efektywność procesu wytłaczania reaktywnego,
- ustalenia wpływu warunków wtryskiwania na właściwości i strukturę wyprasek.

Wyniki badań oraz wnioski i ustalenia przedstawione w ramach tej pracy wskazują na znaczny, lecz zróżnicowany wpływ wielu czynników fizycznych i chemicznych na właściwości wytłoczyny.

Wyniki badań mogą więc być pomocne przy praktycznym doborze warunków wytłaczania reaktywnego, co zapewni oczekiwaną, jeszcze większą niż dotychczas efektywność procesu wytłaczania reaktywnego oraz zdefiniowaną strukturę i dobre właściwości uzyskanej wytłoczyny.

## LITERATURA

- [1] Praca zbiorowa pod red. M. Xanthos: *Reactive Extrusion: Principles and Practice*. Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York-Barcelona 1992.
- [2] Jeziórska R.: *Polimery* 2004, **49**, 623.
- [3] Jeziórska R.: *Polimery* 2005, **50**, 291.
- [4] Jeziórska R.: *Polymer Degradation and Stability* 2005, **90**, 224.
- [5] Jeziórska R.: *International Polymer Processing* 2006, **21** (w druku).

## STUDY ON REACTIVE EXTRUSION

### Summary

The subject of this monograph is the study on the progress of reactive extrusion in a twin-screw co-rotating extruder, estimated on the basis of the structure and properties of extrudates of selected polymers like polyethylene, polyamide 6 and poly(ethylene terephthalate) using selected modifiers, such as ricinol-2-oxazoline methyl maleate and 2,2'-(1,3-phenylene)-bis(2-oxazoline). On the ground of the present literature the thermal, rheological and chemical phenomena, affecting significantly the progress of reactive extrusion, have been described.

Key words: reactive extrusion, functionalization, coupling, properties, structure

## KONSTRUKCJE ZŁOŻONYCH WYTWORÓW OSIOWO-SYMETRYCZNYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ WYTŁACZANIA

Tomasz Klepka

Katedra Procesów Polimerowych, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska  
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

W artykule przedstawiono konstrukcje wytworów charakteryzujące się nowymi cechami funkcjonalnymi. Przeanalizowano typowe rozwiązania wytłoczn z dodatkowymi kanałami funkcjonalnymi oraz elementami kształtowymi, których kształt ostateczny, osiowo symetryczny, jest nadany podczas ich montażu. Wskazano zalety i wady tego rodzaju wytworów oraz scharakteryzowano możliwości polepszenia jednej lub kilku cech funkcjonalnych w zależności od wymagań użytkowych.

Słowa kluczowe: wytłaczanie, połączenia kształtowe, rury instalacyjne

### 1. WPROWADZENIE

W przypadku wytworów przeznaczonych do wszelkiego rodzaju kanalizacji, osłon i rurociągów, na przykład do kabli optotelekomunikacyjnych, energetycznych i innych, praktycznie nie są już stosowane tradycyjne rury o kształcie walcowym. Potrzeba uzyskania zwiększonej wytrzymałości mechanicznej oraz specyficznych cech dodatkowych powoduje, że w wielu przypadkach wytwory tego typu charakteryzują się oryginalną, złożoną konstrukcją, a także zróżnicowaną makrostrukturą geometryczną powierzchni ścianki nośnej. Specjalne właściwości można nadawać wytłoczynie z tworzywa polimerowego wieloma metodami. Należą do nich modyfikacja fizyczna, dodanie podczas procesu technologicznego wytłaczania innych polimerów, składników dodatkowych lub zastosowanie odpowiedniego rozwiązania konstrukcyjnego narzędzia. Wykorzystanie tych metod pozwala na stosunkowo łatwe otrzymywanie podczas procesu wytłaczania nowych konstrukcji wytworów o specjalnych właściwościach, przy jednoczesnym spełnieniu określonych wymagań materiałowych, eksploatacyjnych i ekonomicznych [1, 2].

### 2. PODSTAWY KONSTRUKCJI ZŁOŻONYCH

W wyniku przeprowadzenia procesu wytłaczania można otrzymać różnego rodzaju wytwory w postaci rur, tub, taśm lub profili z dodatkowymi elementami konstrukcyjnymi, które po połączeniu w odpowiedni zespół tworzą konstrukcję osiowo symetryczną. Charakterystyczne dla nowych konstrukcji regularne makrowzniesienia, makrowgłębienia oraz dodatkowe elementy kształtowe na powierzchni wytłoczyny można wykonywać różnymi metodami. Nadawanie odpowiednich kształtów i wymiarów wytłoczyny bez-

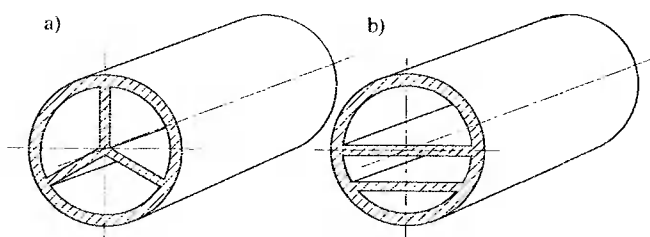
pośrednio w głowicy wylączarskiej możliwe jest przy wykorzystaniu tradycyjnych linii technologicznych do wytłaczania oraz stosowaniu dodatkowych rdzeni kształtujących lub dyszy. Elementy kształtujące wytłoczną mogą być stałe lub obrotowe, co dodatkowo pozwala na wykonanie odpowiednich kształtów i wymiarów, a także odpowiednich przebiegów: wzdłużnych, naprzemian skrętnych lub śrubowych [1, 3, 4].

Do nowych konstrukcji wytworów osiowo symetrycznych zaliczyć można te, przy których podczas procesu wytłaczania są kształtowane elementy konstrukcyjne, natomiast kształt ostateczny wytworu jest nadawany podczas montażu. Analiza konstrukcji złożonych tego typu odnosi się więc głównie do postaci elementów makrostruktury geometrycznej powierzchni, ich rozmieszczenia oraz żądanych funkcji. Makronierówności, dodatkowe żebra, przegrody lub ścianki mogą być wykonywane w różnych miejscach i konfiguracjach w odniesieniu do osi wytworu, co w efekcie wpływa na uzyskanie żądanych właściwości w wybranym obszarze lub uprzywilejowanym kierunku. W efekcie końcowym użytkuje się wytwór zbliżony do kształtu kołowego [1, 5].

### 3. PRZEGLĄD KONSTRUKCJI

W wyniku przeprowadzonej analizy literatury, głównie amerykańskich i polskich opisów patentowych, wyróżnić można wytwory o konstrukcji złożonej, charakteryzujące się: wewnętrznymi kanałami funkcjonalnymi, zewnętrznymi elementami kształtowymi oraz zatrzaskowymi segmentami złącznymi.

Wytwory mające wewnętrzne kanały funkcjonalne (rys. 1) otrzymuje się w wyniku procesu wytłaczania wytłoczyny walcowej z dodatkowymi wewnętrznymi ściankami – przegrodami o różnej grubości, które są wykonywane za pomocą dzielonych rdzeni przy odpowiednim usytuowaniu w odniesieniu do osi wytłoczyny. Przegrody o przebiegu prostoliniowym o grubościach zbliżonych do grubości ścianki pozwalają na umieszczenie w każdym z kanałów odpowiedniej liczby kabli lub innych elementów instalacji.

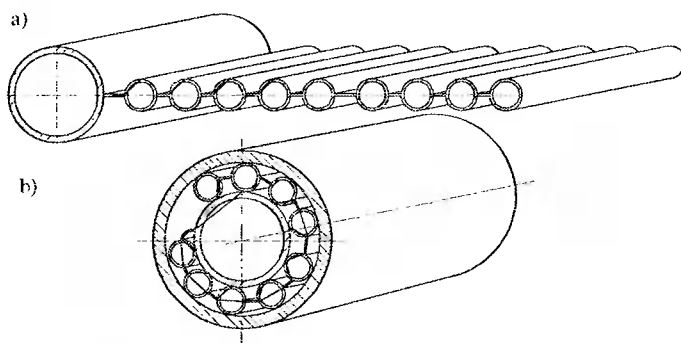


Rys. 1. Przykłady wytworów z wewnętrznymi kanałami funkcjonalnymi [6]:  
a) symetryczne, b) niesymetryczne

Fig. 1. The sample of extrudate with the inner function chamber [6]:  
a) symmetrical, b) non-symmetrical

Wytwory z zewnętrznymi elementami kształtowymi mają bardziej skomplikowaną konstrukcję. Składają się one z co najmniej dwóch elementów składowych, połączonych ze sobą za pomocą specjalnych łączników lub taśm. Wytwory tego typu najczęściej są wytłaczane w postaci tub lub rur o odpowiednim przekroju poprzecznym z równoczesnym kształtowaniem zewnętrznych żeber łączących (rys. 2a). W wyniku dodatkowego zabiegu technologicznego wszystkie elementy wytłoczyny montuje się w gotowy zespół

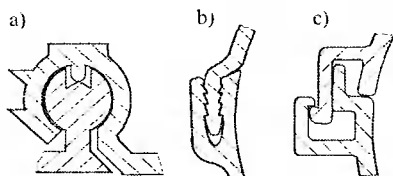
złożony, umieszczając wszystkie elementy we wnętrzu walcowej rury o odpowiednich wymiarach (rys. 2b).



Rys. 2. Przykład wytworu z zewnętrznymi elementami kształtowymi [7, 8]

Fig. 2. The sample of extrudate with external constructional elements [7, 8]

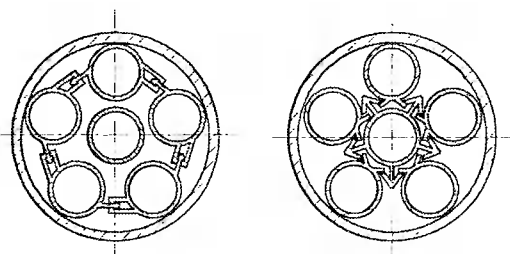
Inną konstrukcję złożoną można otrzymać w wyniku połączenia ze sobą kilku odrębnych wytłoczyń mających charakterystyczne zewnętrzne elementy zatraskowe (rys. 3). Ważną zaletą takiego rozwiązania jest to, że można zastosować odpowiednią liczbę elementów składowych potrzebnych do montażu, w zależności od ostatecznego kształtu lub żądanej średnicy zespołu.



Rys. 3. Przekroje poprzeczne elementów zatraskowych: a) kulisty, b) prostokątny, c) złożony

Fig. 3. The crosswise sections of snap elements: a) spherical, b) rectangle, c) complex

Elementy zatraskowo-złączne mogą przylegać do powierzchni ścianki wytworu lub w całym jej przekroju. W tym drugim przypadku poszczególne elementy po zamknięciu ze sobą tworzą zespoloną konstrukcję złożoną (rys. 4). Mogą być wielokrotnie łączone i rozłączane, co jest istotne na przykład przy ewentualnych naprawach uszkodzonych instalacji kablowych.



Rys. 4. Zespół wytłoczyń z zewnętrznymi elementami zatraskowo-złącznymi [9, 10]

Fig. 4. Complex extrudate with external snap-join elements [9, 10]

#### 4. PODSUMOWANIE

Nowe konstrukcje złożonych wytworów osiowo symetrycznych z wewnętrznymi i zewnętrznymi kanałami funkcjonalnymi, elementami kształtowymi oraz z zatraskowymi segmentami złącznymi, wytwarzanymi w wyniku procesu wytłaczania, wykazują wiele zalet w porównaniu z wytworami o tradycyjnym kształcie walcowym. Do najważniejszych zalet zaliczyć można większą wytrzymałość mechaniczną, ściśle związaną z kształtem przekroju poprzecznego wytłoczony oraz poszczególnych elementów kształtowych. Dzięki temu istnieje możliwość wyeliminowania skręcania się poszczególnych wytworów dookoła siebie podczas ich układania w kanalizacji. Wadą jest stosunkowo duża sztywność całej konstrukcji złożonej w kierunku wzdłużnym, co może utrudniać układanie nieprostoliniowych odcinków kanalizacji. Zastosowanie tego typu konstrukcji z wieloma kanałami funkcjonalnymi pozwala na znaczne obniżenie kosztów wytwarzania, a także kosztów związanych z układaniem instalacji. Na przykład 5 oddzielnych rur walcowych można zastąpić pojedynczą konstrukcją złożoną, z pięcioma wewnętrznymi kanałami funkcjonalnymi, do których z kolei zaciąga się odpowiednią liczbę oraz rodzaje kabli. Wykorzystując kształtowe elementy zatraskowe można wielokrotnie łączyć i rozłączać poszczególne fragmenty wytworu, co jest ważne np. przy naprawach uszkodzonych instalacji kablowych w trudnym terenie urbanistycznym. Można prognozować, że konstrukcje złożone mogą znaleźć wiele ciekawych zastosowań w technice z uwagi stosunkowo prostotą metodę wytwarzania oraz dobre właściwości mechaniczne.

#### LITERATURA

- [1] Klepka T.: Rury o właściwościach specjalnych. Sieci i instalacje z tworzyw. Politechnika Śląska, Gliwice 2005.
- [2] Sikora R.: Przetwórstwo Tworzyw Wielkocząsteczkowych. WE, Warszawa 1993.
- [3] Klepka T.: Modification of geometrical macrostructure of polyethylene pipes and tubes. The 19<sup>th</sup> PPS Annual Meeting, Melbourne 2003.
- [4] Pat. polski 190 009 (1999).
- [5] Katalog techniczny firmy Lancier GmbH (Niemcy).
- [6] Pat. USA 5 536 461 (1999).
- [7] Pat. USA 5 036 891 (1997).
- [8] Pat. USA 7 000 931 (2005).
- [9] Pat. USA 6 084 180 (2002).
- [10] Katalog techniczny firmy Krauss Maffei GmbH (Niemcy).

#### CONSTRUCTION OF COMPLEX AXIAL-SYMMETRIC PRODUCTS OBTAINED BY EXTRUSION METHOD

##### Summary

In the article the construction of extrudate characterized by new useful features were presented. Typical solution of the extrudate with additional shapes and function chambers were analyzed. The advantages and disadvantages of this kind of products were presented. The possibilities of improving the useful features depend on the functional quality requirements were characterized as well.

Key words: extrusion, snap connection, installation duct

## REOLOGICZNE I WIZUALIZACYJNE BADANIA W PRZEPLYWIE POLIMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH PODCZAS WYTŁACZANIA

Arkadiusz Kloziński

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

Pomiary reologiczne stopionych polimerów prowadzone są zazwyczaj przy użyciu reometrów kapilarnych. Charakterystyka reologiczna wyznaczana standardowymi metodami pomiarowymi nie odzwierciedla zachowania się polimerów w rzeczywistych warunkach przetwórczych. Artykuł przedstawia opis specjalnej techniki pomiarowej typu *in-line*, w której parametry reologiczne określane są bezpośrednio podczas procesu wytłaczania.

Słowa kluczowe: pomiary reologiczne, pomiary *in-line*, polietylen, wytłaczanie, wizualizacja

### I. WPROWADZENIE

Uzyskanie produktu wysokiej jakości, o żądanych właściwościach, wymaga poznania właściwości przetwórczych surowca – jego przetwarzalności. W przypadku polimerów termoplastycznych poprzez przetwarzalność rozumie się ich zdolność do płynięcia, czyli charakterystykę reologiczną. Postęp przemysłu przetwórstwa tworzy polimerowych wymusił konieczność poszukiwania nowych technik i metod oceny właściwości reologicznych. Rozwój technik badawczych skierowany jest głównie w kierunku poszerzenia możliwości pomiarowych reometrów kapilarnych, wynikających ze sposobu ich zainstalowania oraz w kierunku prowadzenia pomiarów w rzeczywistych warunkach przetwórstwa.

Pomiary reologiczne w zależności od sposobu umiejscowienia reometru kapilarnego dzieli się na pomiary typu [1-3]: *off-line* (poza linią), *on-line* (równoległe do linii), *in-line* (bezpośrednio w linii).

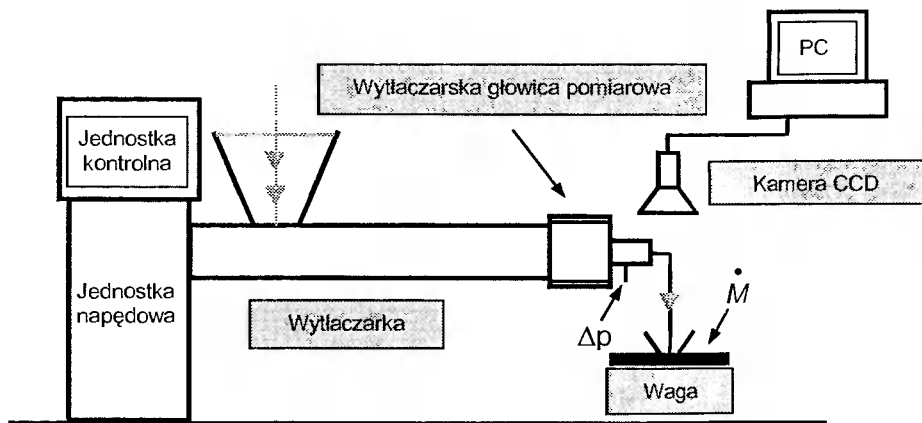
Pełną charakterystykę reologiczną w warunkach przetwórczych umożliwiają pomiary typu *in-line*. W przypadku tego typu pomiarów cały strumień stopionego polimeru (100%) przepływa przez układ pomiarowy [2]. Pomiary prowadzone są bezpośrednio w linii przetwórczej (wtryskarce, wytłaczarce) [4-6]. W przypadku procesu wtryskiwania pomiaru dokonuje się w obszarze dyszy wtryskowej, natomiast w procesie wytłaczania urządzenie pomiarowe stanowi reologiczna głowica, pełniąca funkcję reometru kapilarnego [5, 7]. Pomiary prowadzone w rzeczywistym czasie trwania procesu, możliwe dzięki zastosowaniu technik *in-line*, charakteryzują materiał w warunkach przetwórstwa. Stosowane są one również podczas kontroli przebiegu procesu przetwórczego (temperatura, ciśnienie, lepkość) [8-10], jego optymalizacji i w sterowaniu procesem [11].

Coraz większe znaczenie w badaniach przetwórstwa tworzyw polimerowych metodą wytłaczania odgrywają wizyjne techniki pomiarowe stosowane w analizie obrazu materiału przepływającego przez układ uplastyczniający [12] i przez głowicę [13] oraz w analizie obrazu wytłoczyny [14]. Prowadzone w ten sposób badania pozwalają na zebranie informacji o przebiegu procesu, a więc o zachowaniu się materiału w warunkach przetwórczych. Z analizy kształtu wytłoczyny określić można rodzaj występującej niestabilności, zdefiniować i wyznaczyć przyczyny jej występowania oraz mechanizmy występowania, jak również dokonać oceny efektu Barusa.

W dalszej części artykułu przedstawiony zostanie schemat stanowiska badawczego typu *in-line* oraz przykładowe przebiegi krzywych lepkości, wyznaczone podczas przetwórstwa polietylenów o różnej gęstości.

## 2. STANOWISKO BADAWCZE

Pomiary reologiczne metodą *in-line* przeprowadzone zostały w linii wytłaczarskiej, w trakcie procesu przetwórczego; schemat stanowiska badawczego przedstawia rysunek 1. W badaniach zastosowano wytłaczarkę jednoślakową FAIREX, ze ślimakiem o średnicy  $d = 30$  mm i stosunku  $l/d = 25$ . Jako podstawowe urządzenie pomiarowe wykorzystano wytłaczarską głowicę z wymiennymi dyszami o przekroju kołowym, szczegółowo opisaną w publikacji [7].



Rys. 1. Stanowisko badawcze typu *in-line*

Fig. 1. The *in-line* measurement line

### 2.1. SYSTEM WIZYJNEJ REJESTRACJI OBRAZU

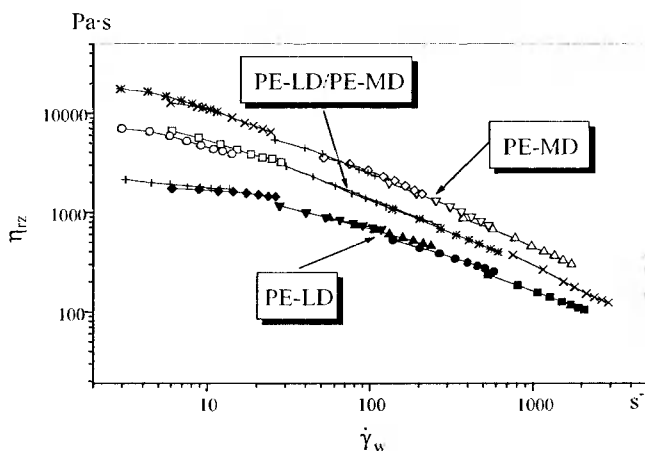
W przeprowadzonych badaniach zjawiska rozszerzenia strugi oraz oceny stabilności wymiarowej wytłoczyny w trakcie trwania procesu wykorzystano stanowisko do wizyjnej rejestracji obrazu, stanowiące integralną część stanowiska pomiarowego typu *in-line*, przedstawionego na rysunku 1. Uzyskany obraz wytłoczyny analizowano za pomocą programu *BARUS 2002*, którego możliwości pomiarowe przedstawiono we wcześniejszej pracy [14].

### 3. MATERIAŁ

Badania przeprowadzono przy użyciu polietylenu małej gęstości PE-LD Malen E o symbolu FABS 23-D 022 (PKN Orlen S.A.) oraz polietylenu średniej gęstości PE-MD Finathene<sup>®</sup> HF 513 (ATOFINA S.A.), a także mieszaniny PE-LD/PE-MD (FABS 23-D 022/HF 513), o stosunku wagowym składników 1:1.

### 4. WYNIKI

Prowadzenie pomiarów przy zastosowaniu dysz o różnej średnicy i długości pozwoliło na wyznaczenie współczynnika lepkości ( $\eta_{rz}$ ) w szerokich zakresach skorygowanej szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}_w$ ). Dla każdej z zastosowanych dysz oraz dla każdego z analizowanych materiałów polimerowych uzyskano różne przedziały lepkości rzeczywistej. Poprzez zestawienie jednostkowych krzywych lepkości tworzy się charakterystyczne złożeniowe krzywe lepkości (rys. 2).



Rys. 2. Krzywe lepkości dla: PE-LD, PE-MD oraz mieszaniny PE-LD/PE-MD; dysza pomiarowa o długości  $L = 20$  mm i średnicy  $D = 2, 3, 4, 5, 8, 10$  mm

Fig. 2. The viscosity curves vs. shear rate for PE-LD, PE-MD and the blend of PE-LD with PE-MD (1:1), measurement dic:  $L = 20$  mm and diameter  $D = 2, 3, 4, 5, 8, 10$  mm

Różnice w przebiegu krzywych lepkości stanowią konsekwencję zróżnicowania wartości naprężenia stycznego ( $\tau_w$ ) i nieskorygowanej szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}_a$ ). Dla każdego z analizowanych polimerów uzyskano różne wartości wskaźnika płynięcia ( $n$ ) podczas przepływu przez dysze o danej charakterystyce tłumienia.

Stworzony dla potrzeb badawczych system analizy obrazu *BARUS 2002* pozwolił na ocenę efektu Barusa w rzeczywistych warunkach przetwórczych. Rozszerzenie strugi polimeru opuszczającego kanał dyszy formującej głowicy nie odpowiada zachowaniu się polimeru w warunkach pomiarów prowadzonych za pomocą technik pomiarowych *off-line*. Rozszerzenie strugi w pomiarach *in-line*, dla pewnej stałej odległości pomiarowej, maleje wraz ze wzrostem wartości ciśnienia, naprężenia stycznego oraz szybkości



ścinania. Wynika to ze znacznej prędkości przepływu polimeru przez dyszę pomiarową oraz krótkiego charakterystycznego czasu procesu mogącego przewyższać, co do wartości, charakterystyczny czas relaksacji materiału [7].

## LITERATURA

- [1] Dealy J.M.: SPE ANTEC Techn. 1991, 2296.
- [2] Kelly A.L., Woodhead M., Coates M.: *Comparison of in-line, on-line and off rheometry of polyethylene melts*. SPE ANTEC 1997, **43**, 1119.
- [3] Chiu S.-H., Pong S.-H.: *Polymer Degradation and Stability* 1999, **46**, 239.
- [4] Haddout A., Villoutreix G.: *International Polymer Processing* 2003, XVIII, **3**, 291.
- [5] Coates P.D., Immonen J., Whiteside B.R., Martyn M.T.: *High Shear Rheology of Materials for Micromoulding*. 21<sup>st</sup> Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig 2005, 86.
- [6] Wong A.C.-Y., Jiang L.: *Polymer Testing* 2001, **20**, 861.
- [7] Kloziński A., Sterzyński T.: *Polimery* 2005, **50**, 6, 455.
- [8] Abu-Zahra N.H.: *International Polymer Processing* 2003, XVIII, **4**, 362.
- [9] Chakravorty S. i inni: *Polymer Testing* 1997, **16**, 445.
- [10] Franca D.R. i inni: *Polymer Engineering and Science* 2000, **40**, 82.
- [11] Covas J.A., Nobrega J.M., Maia J.M.: *Polymer Testing* 2000, **19**, 165.
- [12] Chen H. i inni: *International Polymer Processing* 2004, XIX, **4**, 342.
- [13] Robert L., Demay Y., Vergnes B.: *Rheological Acta* 2004, **43**, 89.
- [14] Kloziński A., Sterzyński T.: The estimation of the extrudate swell by a visualization technique. *Technomer* 2003, **18**, Universitat Chemnitz.

## THE RHEOLOGICAL AND VISUALIZATION INVESTIGATIONS IN A FLOW OF MOLTEN POLYMERS BY EXTRUSION

### Summary

The rheological measurements of molten polymers usually are done using capillary rheometers. The rheological characterization of the processing behavior of commercial polymers, by use of standard methods, doesn't allow applying the measured values directly in the processing. This paper presents a special measurements technique type *in-line*. In this method the rheological parameters are determined on the basis of measurements in a real extrusion conditions.

Key words: rheological measurements, *in-line* measurements, polyethylene, extrusion, visualization

*Praca doktorska obroniona dnia 13 grudnia 2005 roku na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.*

## ZNACZENIE WARTOŚCI POPRAWEK W POMIARACH REOLOGICZNYCH POLIMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH

Arkadiusz Kloziński, Tomasz Sterzyński

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

Obiektywna ocena właściwości reologicznych polimerów termoplastycznych, wyznaczanych podczas przepływów przez kanały cylindryczne o przekroju kołowym, wymaga uwzględnienia poprawek takich jak poprawka Rabinowitscha, Bagleya, a także poślizgu na ścianie dyszy. Wielkości te są bezpośrednio związane z właściwościami materiału oraz warunkami przepływu i mogą być określane wyłącznie doświadczalnie.

Słowa kluczowe: pomiary reologiczne, poprawka Bagleya, poślizg na ścianie, poprawka Rabinowitscha

### 1. WPROWADZENIE

Analizując przepływ stopionych tworzyw polimerowych przez kanały, rozpatruje się przede wszystkim przepływ w kanałach cylindrycznych, tj. o prostej osi i przekroju kołowym, gdyż ten typ przepływu występuje najczęściej w procesach przetwórstwa tworzyw polimerowych (wytlaczaniu, wtryskiwaniu) i jest szeroko opisywany w literaturze [1-4].

W obliczeniach w kanale prostym geometrycznie, dla płynów newtonowskich i nie-newtonowskich spełniających wybrane modele, powszechnie stosuje się *przepływ Poiseuille'a*. W przypadku takiego przepływu, który można przedstawić jako ruch współosiowych cylindrów nie mieszających się ze sobą warstewek płynu, wprowadza się założenia [5-8] mówiące o tym, że przepływ jest ustalony, laminarny, izotermiczny i w pełni rozwinięty, brak jest poślizgu na ścianie kapilary, pomija się siły grawitacji i bezwładności, zakłada się nieściślność oraz brak reakcji chemicznych. Przepływ polimerów w kanałach narzędzi przetwórczych oraz urządzeń pomiarowych (reometrach kapilarnych) dalece odbiega od powyższych założeń, a obiektywna ocena właściwości reologicznych wymaga uwzględnienia licznych poprawek.

W warunkach pomiarowych przepływ polimeru w kanale nie jest w pełni rozwinięty. dotyczy to odcinka, w którym następuje formowanie profilu prędkości przepływu w początkowej części kapilary. Dodatkowy spadek ciśnienia w tym obszarze korygowany jest w obliczeniach za pomocą poprawki Bagleya, którą wprowadza się do równania określającego wartość naprężenia stycznego przy ścianie dyszy [6, 9].

Jedno z wymienionych założeń modelowego przepływu Poiseuille'a zakłada brak poślizgu na ścianie kapilary, tzn. przyjmuje się, że prędkość cieczy na ścianie jest równa prędkości ścianki, czyli zero. W rzeczywistości w przepływach materiałów polimero-

wych występuje zjawisko efektywnego poślizgu, jednak w literaturze brak zgodności co do jego natury i mechanizmu [5-7, 10]. Konsekwencją efektywnego poślizgu przy ścianie jest wzrost objętościowego natężenia przepływu, co z kolei powoduje zawyżenie wartości obliczonej szybkości ścinania przy ścianie kapilary. Tym samym krzywa płynięcia usytuowana będzie poniżej tej, która powstałaby w przypadku braku poślizgu [11].

Naprężenie styczne przy ścianie kanału jest niezależne od równania konstytutywnego materiału i dla stopionych polimerów wyraża się tak, jak w przypadku cieczy newtonowskiej. Natomiast dla cieczy nienewtonowskiej szybkość ścinania przy ścianie kanału nie jest równa szybkości ścinania w tym punkcie cieczy newtonowskiej [5-7]. Wyznaczenie szybkości ścinania cieczy nienewtonowskiej na podstawie badań doświadczalnych możliwe jest dzięki tzw. *poprawce Rabinowitscha*, wyznaczonej na podstawie równania zaproponowanego w 1929 roku przez Rabinowitscha [12] oraz niezależnie w 1931 roku przez Mooneya [13]. Zastosowanie poprawki Rabinowitscha, uwzględniającej wartość **wykładnika płynięcia ( $n$ )**, pozwala na przejście z obliczeń charakteryzujących cieczy newtonowskie do obszaru cieczy nienewtonowskich, do których zaliczane są stopione polimery termoplastyczne.

W dalszej części artykułu omówiony zostanie wpływ wartości powyżej omówionych poprawek na przebiegi wyznaczonych doświadczalnie krzywych lepkości.

## 2. STANOWISKO BADAWCZE

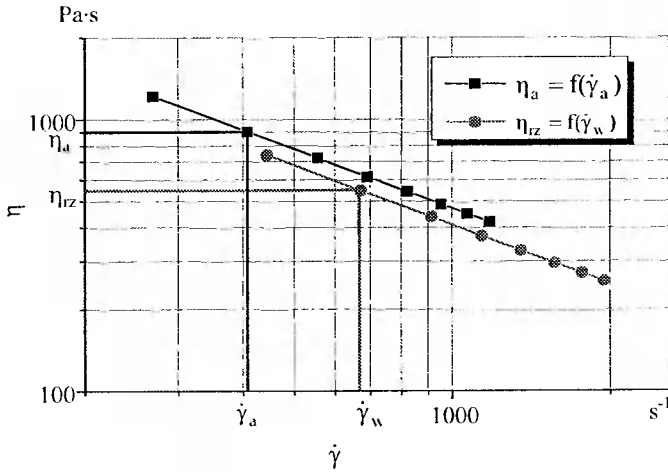
Badania właściwości reologicznych oraz ocena wartości poprawek zostały przeprowadzone przy użyciu stanowiska pomiarowego typu *in-line*. Podstawowe urządzenie pomiarowe stanowiła głowica wytłaczarska z wymiennymi dyszami o przekroju kołowym. Dokładny opis stanowiska badawczego zaprezentowano we wcześniejszych publikacjach [14, 15].

## 3. MATERIAŁ

Badania przeprowadzono przy użyciu polietylenu małej gęstości PE-LD „Malen E” o symbolu FABS 23-D 022 (PKN Orlen S.A.) oraz polietylenu średniej gęstości PE-MD „Finathene®” HF 513 (ATOFINA S.A.).

## 4. WYNIKI

Na podstawie analizy stwierdzono, że wartość wykładnika płynięcia ( $n$ ) dla poszczególnych tworzyw nie jest stała podczas przepływu przez dysze o różnym stosunku długości kanału do jego średnicy ( $L/D$ ). Wyższe wartości wykładnika płynięcia charakteryzują polimer podczas przepływu przez dysze o większej średnicy, lecz mniejszej długości. Każdy z materiałów przy przepływie przez dysze o tych samych wymiarach charakteryzuje się inną wartością wykładnika  $n$ . Najwyższe wartości wykładników płynięcia uzyskuje się dla PE-LD ( $n = 0,86$ ), najmniejsze ( $n = 0,28$ ) charakteryzują PE-MD. Wartość wykładnika płynięcia wpływa bezpośrednio na wzajemne położenie względem siebie krzywych lepkości pozornej i lepkości rzeczywistej (po uwzględnieniu poprawki Rabinowitscha) (rys. 1).



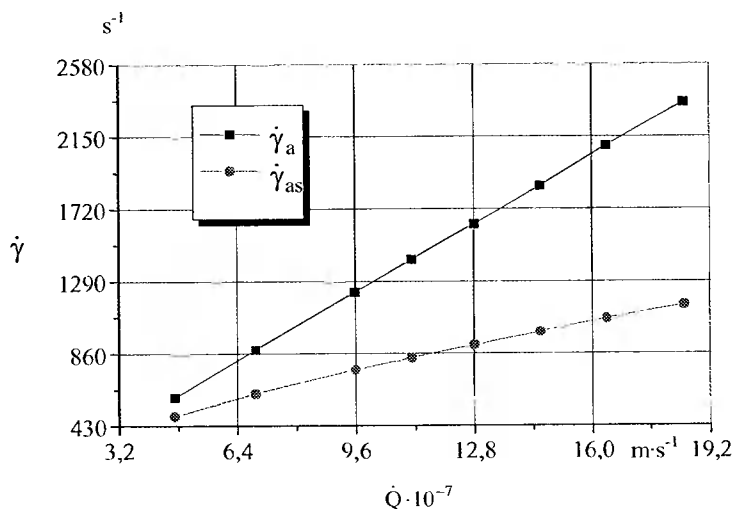
Rys. 1. Krzywa lepkości pozornej ( $\eta_a = f(\dot{\gamma}_a)$ ) i rzeczywistej ( $\eta_{rz} = f(\dot{\gamma}_w)$ ) dla PE-MD, dysza pomiarowa o długości  $L = 30$  mm i średnicy  $D = 2$  mm

Fig. 1. The apparent viscosity curves vs. apparent shear rate ( $\eta_a = f(\dot{\gamma}_a)$ ) and true viscosity curves vs. correct shear rate ( $\eta_{rz} = f(\dot{\gamma}_w)$ ) for PE-MD, measurement die:  $L = 30$  mm and diameter  $D = 2$  mm

Przebieg krzywych na rysunku 1 wskazuje, że uwzględnienie wykładnika płynięcia, czyli wprowadzenie korekty szybkości ścinania i lepkości, powoduje znaczne zmiany w ich wartości. Z przeprowadzonych analiz porównawczych lepkości pozornej i lepkości rzeczywistej wynika, że wartość wykładnika płynięcia równa 0,38 (PE-LD) powoduje korektę lepkości sięgającą 39%, dla wartości  $n$  równej 0,63 (PE-LD) korekta ta wynosi 14%. Wielkości te wskazują na konieczność uwzględniania poprawki Rabinowitscha podczas określania lepkości polimeru. Pominięcie tej korekty zawyża wyznaczoną lepkość polimeru, w niektórych przypadkach (dla małych wartości  $n$ ) rozbieżność to sięga kilkudziesięciu procent.

Występowanie poślizgu podczas przepływu stopionych polimerów świadczy o konieczności uwzględnienia tego zjawiska w ocenie ich właściwości reologicznych, gdyż efektywny poślizg powoduje zawyżenie wartości nieskorygowanej szybkości ścinania. Na rysunku 2 dokonano porównania przebiegu zależności szybkości ścinania w funkcji objętościowego natężenia przepływu bez uwzględnienia efektywnego poślizgu ( $\dot{\gamma}_a = f(\dot{Q})$ ) oraz po uwzględnieniu efektywnego poślizgu ( $\dot{\gamma}_{as} = f(\dot{Q})$ ), wyznaczonego podczas przepływu PE-LD. Na wykresie występuje wyraźne różnicowanie przebiegu krzywych. Przesunięcie wykresu zależności szybkości ścinania w kierunku niższych wartości, po uwzględnieniu efektywnego poślizgu w funkcji objętościowego natężenia przepływu, jest proporcjonalne do wyznaczonej prędkości poślizgu. Różnica ta wyraźnie wzrasta dla większych wartości  $\dot{Q}$ , co stanowi konsekwencję wzrostu poślizgu.

Przebiegi uzyskanych krzywych przedstawionych na rysunkach 1 i 2 wskazują na duże znaczenie poprawki Rabinowitscha i poślizgu na ścianie dyszy oraz na konieczność wyznaczania powyższych wielkości w celu obiektywnej oceny szybkości ścinania i lepkości stopionego polimeru.



Rys. 2. Wykres zależności  $\dot{\gamma}_a = f(\dot{Q})$  dla PE-LD podczas przepływu przez dyszę pomiarową o długości  $L = 20$  mm i średnicy  $D = 2$  mm;  $\dot{\gamma}_{as}$  – szybkość ścinania po uwzględnieniu poślizgu

Fig. 2. Shear rate versus volume rate flow ( $\dot{\gamma}_a = f(\dot{Q})$ ) for PE-LD, measurement die:  $L = 20$  mm and diameter  $D = 2$  mm;  $\dot{\gamma}_{as}$  – shear rate with considered slip on the wall

## LITERATURA

- [1] Sikora R., Bociąga E.: *Polimery* 2003, **48**, 753.
- [2] Sikora R., Bociąga E.: *Polimery* 2003, **48**, 100.
- [3] Bociąga E., Sikora R.: *Polimery* 2004, **49**, 36.
- [4] Banasiak A., Sterzyński T.: *Polimery* 2004, **49**, 442.
- [5] Kembłowski Z.: *Reometria płynów nienewtonowskich*. WNT, Warszawa 1973.
- [6] Szlezyngier W.: *Podstawy reologii polimerów*. Wyd. Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1994.
- [7] Sikora R.: *Podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych*. Wyd. Uczeln. Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992.
- [8] Wilczyński K.: *Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych*. WNT, Warszawa 2001.
- [9] Dealy J.M., Saucier P.C.: *Rheology in Plastics Quality Control*. Hanser Publishers, Munich 2000.
- [10] Barnes H.A.: *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 1995, **56**, 221.
- [11] Ferguson J., Kembłowski Z.: *Reologia stosowana płynów*. Wyd. Marcus, Łódź 1995.
- [12] Rabinowitsch B.: *Z. Physik. Chem.* 1929, **145A**, 1.
- [13] Mooney M.: *J. Rheology* 1931, **2**, 210.
- [14] Kloziński A., Sterzyński T.: *Polimery* 2005, **50** (6), 455.

- [15] Kloziński A., Sterzyński T.: The rheological properties measurements in a real extrusion line. 21<sup>st</sup> Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig 2005, ISBN 3-86010-784-4.

## THE IMPORTANCE OF CORRECTION FACTORS IN RHEOLOGICAL MEASUREMENTS OF THERMOPLASTIC POLYMERS

### Summary

The true determination of rheological properties, measured during the flow of molten polymers through channels with a circular cross-section, necessitate the taking into account of several correction factors like Rabinowitsch or/and Bagley correction, as well the slippage on the wall. These values are directly related to the properties of the polymers and therefore may be established only on the experimental way.

Key words: rheological measurements, Bagley correction, wall slip, Rabinowitsch correction



## PRZETWARZALNOŚĆ TWORZYW FENOLOWYCH BADANA PLASTOMETREM BIP

Aneta Krzyżak

Katedra Procesów Polimerowych, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska  
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

W pracy przedstawiono sposób przeprowadzania badań przetwarzalności tworzyw fenolowych za pomocą plastometru BIP. Na podstawie uzyskanych wyników można określić właściwości przetwórcze tworzywa fenolowo-formaldehydowego oraz podstawy do wyznaczania parametrów technologicznych takich procesów przetwórczych, jak prasowanie czy wtryskiwanie. Na podstawie doświadczeń opracowano także nowy sposób przeprowadzania badań metodą BIP.

Słowa kluczowe: tworzywa utwardzalne, tworzywa fenolowe, przetwarzalność, metoda BIP

### 1. WSTĘP

Wraz ze wzrostem zapotrzebowania na tworzywa fenolowo-formaldehydowe oraz inne tworzywa utwardzalne rosną wymagania co do ich jakości oraz właściwości. W związku z tym na świecie są prowadzone badania nad poprawieniem właściwości tworzyw utwardzalnych poprzez szukanie nowych tworzyw oraz modyfikację już istniejących. W tym celu między innymi wykorzystuje się efektywnie składniki dodatkowe, w tym także napelniacze pochodzące z recykulacji, co w pewnym stopniu przyczynia się do zwiększenia ochrony środowiska naturalnego. Badania prowadzące do powstania różnych tworzyw utwardzalnych są stosunkowo nowym kierunkiem rozwoju i w związku z tym właściwości, szczególnie przetwórcze, tych tworzyw nie są jeszcze poznane. Ich wyznaczenie istotnie pomaga we właściwym ustaleniu parametrów technologicznych przetwórstwa [1-3].

Celem poznawczym podjętych prac badawczych było określenie przetwarzalności tworzyw fenolowych za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP oraz ustalenie zależności wskaźników przetwarzalności od wybranych czynników, takich jak: czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru, temperatura formy plastometru, zawartość wody w tworzywie, średnica kanału przepływowego dyszy plastometru oraz masa tworzywa użytego do badań, a także ciśnienie prasowania właściwego. Celem poznawczym było również ustalenie relacji pomiędzy niektórymi wskaźnikami przetwarzalności, otrzymanymi za pomocą zmodernizowanej metody BIP i metody gniazda spiralnego. Natomiast głównym celem użytkowym było wskazanie zaleceń do ustalania wybranych parametrów technologicznych przetwórstwa.



## 2. METODYKA BADAŃ

Osiągnięcie założonych celów prac badawczych było związane z koniecznością przeprowadzenia modernizacji standardowego plastometru BIP poprzez dostosowanie działania plastometru do współczesnych wymagań w zakresie użytkowania i przetwarzania danych pomiarowych. Nastąpiło to w wyniku wyposażenia plastometru w niezbędne oprzyrządowanie oraz opracowania autorskiego programu komputerowego przetwarzającego dane pomiarowe [4].

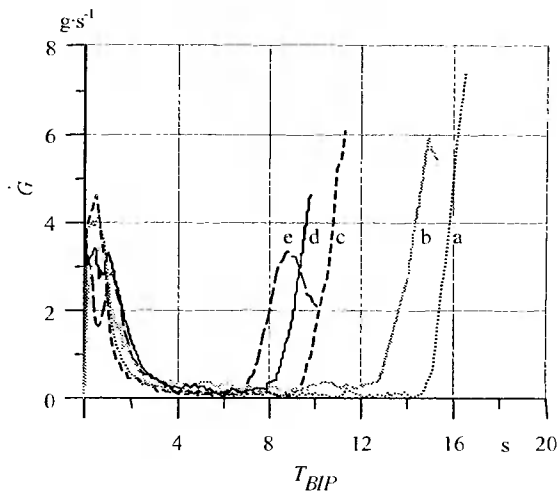
Badania doświadczalne podzielono na dwie części. Pierwsza część dotyczyła pomiarów przetwarzalności za pomocą standardowego plastometru BIP oraz zmodernizowanego plastometru BIP. W obu przypadkach, zgodnie ze statycznym zdeterminowanym selekcyjnym jednoczynnikowym programem badań, wyznaczono wskaźniki przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego na przykładzie tworzywa Polofen FF1WHG. Głównymi wskaźnikami przetwarzalności były: największe masowe natężenie przepływu  $G_{max}$  oraz standardowy czas przetrzymywania  $T_{HS}$  tworzywa w formie plastomeru. Wskaźniki przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego metodą BIP wyznaczono przy następujących czynnikach zmiennych: temperaturze formy  $t_{BIP}$  plastometru, zawartości wody  $f_{ir}$  w tłoczywie, średnicy kanału przepływowego  $d$  dyszy plastometru oraz masie tworzywa  $m_{BIP}$  użytego do pomiaru.

Druga część badań, badania porównawcze, początkowo miała dotyczyć zależności pomiędzy niektórymi wskaźnikami przetwarzalności otrzymywanymi zmodernizowaną metodą BIP i dobrze znaną metodą Krahla. Jednak z uwagi na analogię między metodą Krahla oraz gniazda spiralnego, a także ze względu na brak możliwości szerszej interpretacji wyników badań przetwarzalności otrzymanych metodą Krahla [5], wynikający z jej istoty dla tworzywa o bardzo dobrej plastyczności prasowniczej, przeprowadzono badania z wykorzystaniem formy z gniazdem spiralnym. Wykonano je według statycznego zdeterminowanego kompletnego dwuwartościowego programu badań.

## 3. WYNIKI BADAŃ

Rezultaty badań doświadczalnych pierwszej części wykazały, że modernizacja została przeprowadzona poprawnie, wskazując nowe możliwości badawcze zmodernizowanego plastometru BIP. Aspekty poznawcze zostały rozszerzone, w stosunku do standardowego sposobu prowadzenia pomiarów, o możliwość dokładnej analizy stanu uplastycznienia bądź usieciowania badanego tworzywa. Pozwalają one między innymi na wskazanie różnic w charakterze przepływu tworzywa przez kanał przepływowy dyszy plastometru pomiędzy tym samym tworzywem, ale o różnej zawartości wody. Jest to możliwe poprzez analizę otrzymanych w trakcie pomiaru zmodernizowaną metodą BIP zmian natężenia przepływu w funkcji czasu prasowania właściwego. Przykład takich funkcji zaprezentowano na rysunku 1. Ze względu na to, że badania przetwarzalności za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP pozwalają na wychwycenie subtelnych różnic pomiędzy właściwościami tworzywa o różnej zawartości wody, wobec tego można założyć, że takie same efekty można uzyskać wyznaczając wskaźniki przetwarzalności innych tworzyw utwardzalnych, których nowych odmian.

Dodatkowe możliwości badawcze metody BIP spowodowały, że sposób pomiaru tą metodą można usprawnić poprzez skrócenie czasu i mimo tego otrzymać zbliżony, uproszczony opis właściwości przetwórczych tworzywa, jak przy standardowym sposobie wykonywania pomiaru, a nawet wzbogaconym o nowe aspekty poznawcze.



Rys. 1. Masowe natężenie przepływu  $\dot{G}$  tworzywa w stanie częściowo uplastycznionym w funkcji czasu prasowania  $T_{BIP}$  przy zawartości wody  $f_H$ : a) 2,1%, b) 2,4%, c) 2,6%, d) 3,2%, e) 3,4%

Fig. 1. The mass flow rate  $\dot{G}$  of phenolics in the state of partly melted in the function of press time  $T_{BIP}$  at the different water content  $f_H$  in the phenolics: a) 2,1%, b) 2,4%, c) 2,6%, d) 3,2%, e) 3,4%

Obszerna charakterystyka badanego tworzywa uzyskana za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP pozwala na wystarczająco dokładne, według opracowanych zaleceń, ustalenie wybranych parametrów technologicznych, takich jak: czas uplastycznienia oraz utwardzania, a także temperatura formy prasowniczej lub wtryskowej, ciśnienie oraz czas prasowania lub wtryskiwania.

Zastosowanie do badań przetwarzalności metodą BIP dysz o różnej średnicy kanału przepływowego umożliwia wyznaczenie przetwarzalności tworzyw utwardzalnych z różnym napełnieniem, w tym z napełniaczem w postaci włókien, skrawków czy tworzyw wtórnych o różnych rozmiarach cząstek regranulatu.

Podczas realizacji drugiej części badań doświadczalnych wykonano kilka etapów badań przetwarzalności metodą BIP oraz gniazda spiralnego przy różnych wartościach kilku czynników zmiennych, które w założeniu powinny doprowadzić do ustalenia tej zależności w postaci wielomianu ze znalezieniem współczynników regresji. Wykazano metodami naukowymi, że taka zależność może istnieć przy postawieniu odpowiednich założeń związanych ze sposobem prowadzenia badań.

#### 4. KIERUNKI DAJSZYCH BADAŃ

Przeprowadzone badania przetwarzalności tworzywa utwardzalnego fenolowo-formaldehidowego z wykorzystaniem oryginalnego stanowiska badawczego otworzyły nowe kierunki badań.

Wyniki badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehidowego wskazują, że interesujące mogą być badania naukowe skierowane na wyznaczenie współzależności

pomiędzy wybranymi wskaźnikami przetwarzalności otrzymywanymi za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP i formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym uwzględniające w programie badań dodatkowe czynniki, które w sposób istotny mogą wpływać na wartości tych wskaźników przetwarzalności.

Interesujące może być też ustalenie rozkładu temperatury i ciśnienia w komorze zasypowej formy plastometru BIP podczas przetrzymywania w niej tworzywa i podczas prasowania właściwego, a także zmian ciśnienia w kanale przepływowym gniazda spiralnego oraz ustalenia prędkości i czasu przemieszczania się tworzywa w gnieździe formującym w kształcie spirali Archimedesesa bądź innym.

Wyznaczenie prędkości przepływu tworzywa w gnieździe formującym o różnych kształtach kanału przepływowego oraz prędkości przepływu przez kanał przepływowy o różnej długości, np. taki jak w dyszy plastometru BIP, może stanowić podstawę do doświadczalnego określenia sił oporu powstających podczas przepływu w zależności od różnych czynników badawczych.

## LITERATURA

- [1] Krzyżak A.: Badania przetwarzalności tworzyw fenolowych za pomocą plastometru BIP. Rozprawa doktorska, Politechnika Lubelska, Lublin 2005.
- [2] Sikora R., Krzyżak A.: Badania przetwarzalności wybranych tworzyw metodą BIP. [W:] Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych, praca zbiorowa pod red. B. Jurkowskiego, Politechnika Poznańska, Poznań 2001, 217.
- [3] Krzyżak A.: Bestimmung von Verarbeitungseigenschaften von Phenol-Formaldehyd-Pressstoffen Mittels BIP Methode. Mat. konf. Polymeric Materials, Halle/Salle 2004, PII-23.
- [4] Krzyżak A.: Modernizacja plastometru BIP. [W:] Współczesne technologie w budowie maszyn, praca zbiorowa pod red. B. Surowskiej, Politechnika Lubelska, Lublin 2002, 82.
- [5] Krzyżak A.: Niektóre wyniki badań przetwarzalności metodą Krahla. [W:] Teka Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa, t. I, praca zbiorowa pod red. P. Tarkowskiego, Polska Akademia Nauk, Lublin 2003.

## THE RESEARCH OF PHENOLICS PROCESSABILITY USING BIP PLASTOMETER

### Summary

The method of determination of processing properties of phenolic resins, by means of plastometer BIP is present in this work. Based on the experimental results the processing parameters of phenolic-formaldehyde polymeric materials may be characterized, as well as technological parameters of such processes like compression or/and injection molding. The investigation allowed us also to propose a new measurement procedure of the BIP method.

Key words: thermocured polymeric materials, phenolic polymeric materials, processability, BIP method

## WPLYW WARUNKÓW WTRYSKIWANIA NA ODPORNOSC NA PEKANIE KOMPOZYTU PP Z TALKIEM

Dariusz Kwiatkowski, Józef Koszkul

Institut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Politechnika Częstochowska, Al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu warunków wtryskiwania na wartość całki  $J$  dla kompozytów PP z talkiem. Kompozyt PP z 25% zawartością talku wyprodukowano na przemysłowej linii produkcyjnej w firmie Polimarky w Rzeszowie. Próbkę do badań z kompozytu PP o zawartości 25% talku wytworzono metodą wtryskiwania na wtryskarce Krauss-Maffei o symbolu KM65-160 C1, w oparciu o sporządzony plan badań. Badania odporności na pękanie przeprowadzono na urządzeniu umożliwiającym pomiar podstawowych miar odporności na pękanie, tj. współczynnik intensywności naprężeń, rozwarcie szczeliny oraz całki  $J$ . Jako miarę odporności na pękanie przyjęto całkę  $J$ . Dokonano analizy Pareto, umożliwiającej szacowanie wagi poszczególnych parametrów wtryskiwania w równaniu modelowym (regresji) oraz przedstawiono graficznie wpływ parametrów wtryskiwania na wartość całki  $J$  w kompozytach PP z talkiem.

Słowa kluczowe: parametry wtryskiwania, odporność na pękanie, kompozyty PP z talkiem, całka  $J$

### 1. WPROWADZENIE

Podczas wtryskiwania tworzywo z napelniaczem w układzie uplastyczniającym i formie wtryskowej podlega odkształceniu oraz działaniu zmieniającej się temperatury i ciśnienia. Wzajemne oddziaływanie napelniacza i osnowy, spowodowane skurczem w czasie wytwarzania kompozytu oraz różnymi współczynnikami rozszerzalności cieplnej, wywiera znaczny wpływ na procesy pękania. W kompozytach polimerowych zbrojonych (napelniaczami) występuje koncentracja naprężeń na granicy napelniacz – osnowa. Naprężenia te mają istotny wpływ na odporność na pękanie.

Miarami odporności na pękanie są [1-4]:

- współczynnik intensywności naprężeń  $K\alpha$ ,
- współczynnik uwolnienia energii  $G\alpha$  ( $\alpha = I, II, III$ ),
- rozwarcie szczeliny  $\delta T$ ,
- całka  $J$ .

Zjawiska pękania, występujące w kompozytach polimerowych, prowadzą często do kilkakrotnego zmniejszenia jego wytrzymałości i są szczególnie niebezpieczne w materiałach kruchych. Projektant może w pewnych granicach zmienić odporność na pękanie kompozytów polimerowych poprzez odpowiedni dobór parametrów przetwórstwa. Celem niniejszej pracy jest określenie wpływu poszczególnych parametrów wtryskiwania na wartość całki  $J$ , przyjętej za dominującą miarę odporności na pękanie.

## 2. MATERIAŁY, APARATURA I METODYKA BADAŃ

Do badań odporności na pękanie użyto kompozytu polipropylenu z 25% zawartością talku o nazwie handlowej RESLEN PPH 25T produkcji Polimarky. Próbkę do badań z PP z 25% zawartością talku wytworzono metodą wtryskiwania na wtryskarce Krauss-Maffei o symbolu KM65-160. Wtryskarke wyposażono w wysokiej klasy układ sterowania o symbolu C4 oraz termostat WITTMANN Tempro Plus 140. Próbkę do badań z PP z 25% zawartością talku przygotowano w oparciu o opracowany w pakiecie STATISTICA 6.0 PL plan badań. Uwzględniono w nim zmienność czterech następujących parametrów procesu wtryskiwania: temperatury wtryskiwania, temperatury formy, ciśnienia docisku oraz prędkości wtrysku. Dokonano analizy korelacji wielowymiarowych oraz analizy Pareto, umożliwiającej szacowanie wagi poszczególnych wielkości wejściowych w równaniu modelowym (regresji), co jest podstawą do działań optymalizacyjnych. Jako miarę odporności na pękanie przyjęto całkę  $J$ , którą obliczono ze wzoru [1-4]:

$$J = \frac{2A}{B(W-I)}$$

gdzie:

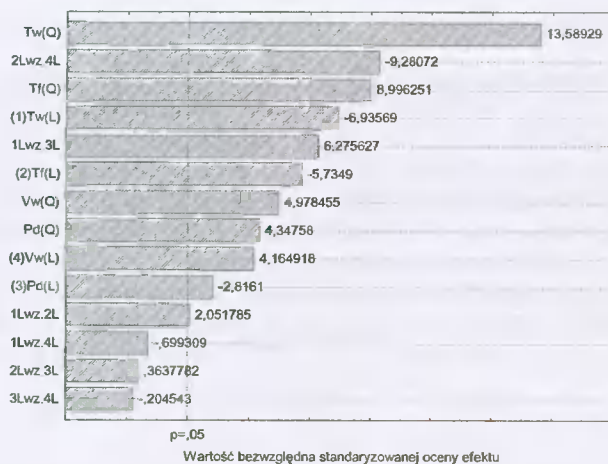
- $A$  – pole pod krzywą: siła – przemieszczenie, otrzymaną w próbie doświadczalnej,
- $B$  – szerokość próbki,
- $W$  – wysokość próbki,
- $I$  – długość karbu.

Próbkę prostopadłościenną z karbem prostokątnym o wymiarach zgodnych z PN poddano zginaniu trójpunktowemu na urządzeniu do badania odporności na pękanie. Otrzymane punkty pomiarowe, będące zależnością siły od przemieszczenia poddano obróbce w pakiecie STATISTICA 6.0 PL w celu obliczenia pola pod krzywą siła – przemieszczenie. Pole to stanowi energię uwolnioną podczas pęknięcia próbki.

## 3. WYNIKI BADAŃ

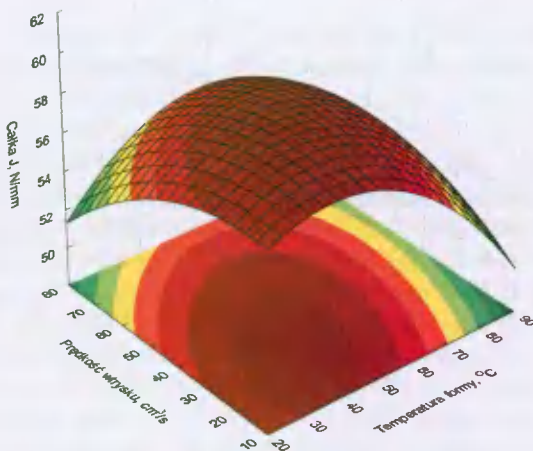
Wyniki analizy Pareto dotyczące wpływu warunków wtryskiwania na wartość całki  $J$  dla PP z 25% zawartością talku przedstawiono na rysunku 1. Zaobserwowano, iż temperatura formy i temperatura wtryskiwania są głównymi czynnikami decydującymi o odporności na pękanie. W znacznie mniejszym stopniu wpływają na nią pozostałe parametry procesu wtryskiwania, tj. ciśnienie docisku i prędkość wtrysku. Znak przy wartości bezwzględnej oceny efektu wyjaśnia kierunek zależności. Jeżeli obok wartości występuje znak „-”, oznacza to, że zwiększenie wartości tej zmiennej powoduje zmniejszenie zmiennej analizowanej. I tak dla PP z 25% zawartością talku znak „+” przy  $T_w$  wskazuje, że wzrost wartości temperatury wtryskiwania powoduje również wzrost wartości całki  $J$ , będącej miarą odporności na pękanie.

Na rysunku 2 przedstawiono zależność zmiany wartości całki  $J$  w funkcji temperatury formy i prędkości wtrysku dla PP z 25% zawartością talku. Maksymalne wartości całki  $J$  uzyskano w temperaturze formy około 40°C i prędkości wtryskiwania około 30 cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>. Wypraski uzyskiwane w wyższej temperaturze formy charakteryzują się większą wartością stopnia krystaliczności. Jest to związane ze stanem termodynamicznym tworzywa w czasie fazy chłodzenia.



Rys. 1. Wykres Pareto dla PP z 25% zawartością talku

Fig. 1. Chart Pareto for PP with 25% talc content



Rys. 2. Zależność całki  $J$  od temperatury formy i prędkości wtryskiwania, dla PP z 25% zawartością talku

Fig. 2. Relation of integral  $J$  from temperature of mould and injection speed, for PP with 25% talc content

W wyższej temperaturze formy czas chłodzenia wypraski jest dłuższy, przez co, dzięki zwiększonej ruchliwości, ułatwione jest porządkowanie struktury fizycznej polimeru.

#### 4. PODSUMOWANIE

Na podstawie analizy Pareto oszacowano wpływ poszczególnych parametrów wtryskiwania na zmianę odporności na pękanie wyprasek wtryskowych. Na wartość całki  $J$ , będącej miarą odporności na pękanie, najistotniejszy wpływ mają: temperatura formy i temperatura wtryskiwania. Oddziaływanie pozostałych parametrów jest mniej istotne. Dla PP z 25% zawartością talku temperatura formy i temperatura wtryskiwania są dodatnio skorelowane z odpornością na pękanie, tzn. wraz ze zwiększeniem temperatury formy lub temperatury wtryskiwania rośnie odporność na pękanie. W wyższej temperaturze formy czas chłodzenia wypraski ulega zwiększeniu, przez co uzyskuje się poprawę uporządkowania struktury fizycznej polimeru. Wypraski wytworzone w wyższej temperaturze formy charakteryzują się większą wartością stopnia krystaliczności.

#### LITERATURA

- [1] Bochenek A.: Elementy mechaniki pękania. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1998.
- [2] Erdogan F.: Fracture mechanics. *International Journal of Solids and Structures* 2000, 37, 171-183.
- [3] Neimitz A.: Mechanika pękania. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- [4] German J.: Podstawy mechaniki pękania. Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków 2001.

#### THE ANALYSIS OF INJECTION MOULDING CONDITIONS INFLUENCE ON CRACK RESISTANCE OF PP COMPOSITE WITH TALC

##### Summary

For the cracking tests, polypropylene with the commercial name RESLEN PPH 25T manufactured by Polimarky has been used. Samples for tests from composite PP with 25% talc content produced by method of injection on injection machine Krauss-Maffei with symbol KM65-160. The samples for the test have been prepared on base of elaborated schedule. It also should be reminded about analysis of correlation multidimensional, analysis Pareto enabling evaluation of weight of following entrance values in model comparing (regression), what is the base of optimal actions. Crack resistance examination were carried out using a special device allowing measurements of basic parameters of crack mechanics, such as: coefficients of stress intensity, gap divergence and  $J$  integral. The influence of injection moulding parameters on the  $J$  integral value for PP with 25% talc content has been graphically presented. Some comparisons and conclusions have been presented.

Key words: composites, injection moulding parameters, crack resistance

*Praca wykonana w ramach projektu badawczego KBN nr 4 T08E 032 23.*

## BADANIA, METODY I MODELE ROZDRABNIANIA WIELOKRAWĘDZIOWEGO TWORZYW POLIMEROWYCH W RECYKLINGU

Marek Macko

Uniwersytet Kazimierza Wielkiego  
Instytut Techniki, Wydział Matematyki, Fizyki i Techniki  
ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz

W pracy zaproponowano metodykę rozwoju konstrukcji i budowy rozdrabniaczy wielokrawędziowych w oparciu o istniejące i modyfikowane modele rozdrabniania oraz wyniki eksperymentalne polegające na chwilowej identyfikacji wskaźników: konstrukcji maszyny, materiału, procesu i celu rozdrabniania.

Słowa kluczowe: metody i modele rozdrabniania, rozdrabnianie wielokrawędziowe

### 1. WPROWADZENIE

Zagadnienia związane z realizacją badań, opracowaniem metod i modeli rozdrabniania tworzyw polimerowych w recyklingu stanowią aktualny problem badawczy w kraju i za granicą. W dobie ochrony i poszanowania tworzyw konstrukcyjnych jako dóbr środowiskowych, a także bezpiecznego do nich dostępu oraz zrównoważonego przetwórstwa szczególnego znaczenia w świetle szeroko pojętej strategii recyklingu nabierają aspekty dynamizujące rozwój systemów granulacji-rozdrabniania. Ocenia się, że do 20% światowej produkcji tworzyw podlega w pierwszej kolejności, tj. na skutek złej jakości produktu – rozdrabnianiu recyrkulacyjnemu, a po procesie użytkowania blisko 100% z ponad 110-160 mln ton światowej rocznej produkcji tworzyw – rozdrabnianiu recyklingowemu [1, 2].

### 2. BADANIA

W badaniach rozdrabniania wielokrawędziowego tworzyw polimerowych w recyklingu uwzględnia się m.in.: własności tworzyw (jako wsadu), skomplikowany kształt elementów rozdrabnianych, konstrukcję zespołów rozdrabniających oraz szereg parametrów przetwórczych i eksploatacyjnych. Podstawą do oceny badawczej wybranych technik rozdrabniania, w których wykorzystuje się relacje przynajmniej dwóch elementów – wzajemnie przemieszczających się i powodujących dekohezję elementu tworzywowego z przeważającym udziałem naprężeń ścinających – jest rozpoznanie efektywności rozdrabniania i jakości produktu rozdrabnianego istniejących rozwiązań oraz określenie zakresu skutecznych w przetwórstwie cech konstrukcyjnych zespołu roboczego z obszaru dopuszczalnego.



Stan obciążeń oraz odkształcenie trwale tworzywa rozdrabnianego może nastąpić na jednej, dwóch albo wielu krawędziach utworzonych przez otwory wykonane w tarczach, płytach znajdujących się w stanie ruchu względnego.

### 3. METODY

Identyfikacja stanu, w którym następuje efektywny proces rozdrabniania, jest możliwa z wykorzystaniem zaawansowanych procedur komputerowego – inteligentnego projektowania (zorientowanego na cele procesu i produkt rozdrabniania), opartego na metodach elementów skończonych, brzegowych, analizach dynamicznych, kinematycznych i innych. Metody planowania eksperymentów dla celów identyfikacji zostały ukierunkowane na potrzeby podstaw konstrukcyjnych budowy rozdrabniaczy. Uwzględniono przy tym specyfikę eksperymentów konstrukcyjnych z próbami wytrzymałościowymi dla quasi-ścianania recyklatów, zagadnienia charakterystyk ruchowych układów funkcjonalnych i napędowych oraz energię wewnętrzną rozdrabnianego materiału.

Jak wiadomo procesy rozdrabniania elementów tworzywowych zachodzą w rozdrabniaczach o różnej konstrukcji i sposobie działania zależnie od właściwości wsadu i produktu rozdrabniania [1, 3-8]. Zaproponowane metody badań zostały ukierunkowane na potrzeby nowoczesnej, wykorzystującej narzędzia komputerowe strategii budowy systemów rozdrabniająco-granulujących. Procesy rozdrabniania tworzyw są trudne do formalnego opisu ze względu na konieczność uwzględnienia właściwości ośrodków, losowe sposoby pękania i przemieszczania się elementów rozdrabnianych w przestrzeni roboczej maszyn oraz zmieniające się warunki brzegowe obciążenia itp. [1, 3-5, 7-12].

### 4. MODELE

Obserwuje się wyraźny podział na dwie główne grupy modelowania. W modelach deterministycznych analizuje się zależność pomiędzy energią a efektem rozdrabniania. Modele stochastyczne dotyczą ewolucji składu ziarnowego rozdrabnianej substancji [5]. Brakuje natomiast uniwersalnych modeli procesu rozdrabniania, w których jednocześnie uwzględnia się bilans energii i masy populacji ziaren, a więc łączących obie grupy modelowania.

Podczas rozdrabniania zakłada się występowanie różnych rozprożeń energii. Efektywnościowy bilans energii wyrażany jest zwykle w następującej postaci:

$$E_d = E_z + E_s$$

gdzie:

- $E_d$  – energia doprowadzona do rozdrabnianej próbki,
- $E_z$  – energia zużyta na efektywne rozdrobnienie próbki,
- $E_s$  – energia strat.

Energia zużyta efektywnie i energia strat zależą od rodzaju materiału i właściwości sprężystych oraz plastycznych próbek, sposobu i stopnia rozdrobnienia, a także typu urządzenia kruszącego. Energia zużyta efektywnie stanowi zwykle kilka procent energii dostarczonej, a tylko w niektórych przypadkach jej udział dochodzi do kilkudziesięciu procent. Energia strat definiowana i kwalifikowana jest zależnie od celu pracy, stąd duże rozbieżności i różna rola elementów systemu w bilansie.

W teoriach rozdrabniania, ze względu na wyjątkową złożoność mechanizmów procesu, coraz większą rolę poznawczą odgrywają modele i procedury symulacji komputerowej. Metody te umożliwią, w niedalekiej przyszłości, utworzenie trójwymiarowego modelu procesu dezintegracji – co, np. już obserwuje się w obróbce skrawaniem metali. Obecnie jednak techniki analiz symulacyjnych i wizualizacji otrzymanych wyników korzystają z baz „*know-how on machining*”, aby pozyskiwać informacje o zachowaniu się materiałów podczas rozdrabniania. Rozpowszechnienie modelowych badań symulacyjnych zależy od dokładności identyfikacji właściwości mechanicznych tworzyw przy dużych stopniach rozdrobnienia i dużych prędkościach odkształcenia.

Ujawniono pewne analogie rozdrabniania do technik wytwarzania, w których występuje obróbka bezubytkowa (odlewanie, obróbka plastyczna) oraz obróbka ubytkowa. W myśl tej klasyfikacji rozpatrywano obszary:

obróbka ubytkowa → obróbka skrawaniem → obróbka wiórowa

Najbardziej rozpowszechnionym w tej grupie jest proces skrawania, oparty na modelu usuwania warstw nadmiaru materiału w postaci wiórów przez ostrze skrawające narzędzia. Obróbkę skrawaniem – w kontekście rozdrabniania – należy rozpatrywać jako obróbkę wiórową (a nie ścierną).

## 5. PODSUMOWANIE

Na podstawie zidentyfikowanych i określonych właściwości wybranych grup tworzyw polimerowych oraz technik rozdrabniania w zintegrowanym tworzywowo procesie możliwe staje się zdefiniowanie dopuszczalnego zakresu zmiennych – cech konstrukcyjnych rozdrabniacza w warunkach laboratoryjnych. W oryginalnej, uniwersalnej metodyce badań i modelowania procesu rozdrabniania wielokrawędziowego w recyklingu dodatkowym efektem jest rozpoznanie i dobór zakresu zmienności cech konstrukcyjnych, przy których następuje poprawa charakterystyk użytkowych procesu, a w sensie materiałowym podwyższenie jakości (re)granulatu, ocenianej pod kątem jednorodności geometrycznej i gramometrycznej.

## LITERATURA

- [1] Flizikowski J.: Rozdrabnianie tworzyw sztucznych. Wyd. Uczeln. ATR w Bydgoszczy, Bydgoszcz 1998.
- [2] Koszkuł J.: Materiały polimerowe. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
- [3] Arola D., Ramulu M.: *International Journal of Mechanical Sciences* 1997, **39** (5), 597.
- [4] Bauer W., Wustenberg D.: *Chemical Engineering & Technology* 2002, **25**, 1047.
- [5] Brożek M.: Modele matematyczne procesów rozdrabniania. Wyd. AGH, Kraków 1995.
- [6] Flizikowski J., Macko M.: *Polimery* 2001, **46**, 53.
- [7] Lortz W., Wear A.: *International Journal of Mechanical Sciences* 1979, **53**, 115.
- [8] Macko M.: *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2005, **3**, 51.
- [9] Meldner B., Darlewski J.: Narzędzia skrawające w zautomatyzowanej produkcji. WNT, Warszawa 1991.

- [10] Shamoto E., Altintas Y.: *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 1999, **121**, 399.
- [11] Sikora J.W.: *Polimery* 2002, **47**, 196.
- [12] Zawada J.: *Wstęp do mechaniki procesów kruszenia*. ITE, Radom 1998.

## MODELS AND METHODS OF MULTI-EDGE GRINDING PLASTICS IN RECYCLING

### Summary

The methodology of development design and base building based on existing and modified multi-edge grinder models of grinding. There are experimental results and analysis based on temporary identification of parameters like design of grinder, material and process and aim of grinding.

Key words: methods and models of grinding, multi-edge grinding

## BADANIA NIENISZCZĄCE NIEKTÓRYCH WŁAŚCIWOŚCI LAMINATÓW EPOKSYDOWO-SZKLANYCH

Michał Makselon\*, Maciej Rojek\*\*, Józef Stabik\*\*

\*Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „METALCHEM” w Toruniu  
Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach  
ul. Chorzowska 50a, 44-100 Gliwice

\*\*Politechnika Śląska w Gliwicach  
Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych  
Zakład Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych  
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice

Stosowanie tworzyw polimerowych jako materiałów konstrukcyjnych wymaga wiedzy o ich trwałości. W warunkach użytkowych nie zawsze istnieje możliwość korzystania z „klasycznych” (niszczących) metod oceny zmian właściwości wytrzymałościowych materiałów konstrukcyjnych. Dlatego też celowe jest poszukiwanie takich metod nieniszczących, które pozwalają na określenie stanu materiałów konstrukcyjnych. Niniejsza praca jest próbą zastosowania techniki ultradźwiękowej w celu diagnozowania właściwości wytrzymałościowych laminatu epoksydowo-szklanego poddanego długotrwałym i zmiennym obciążeniom.

Słowa kluczowe:

badania zmęczeniowe, badania nieniszczące, ultradźwięki, laminat

### 1. CEL PRACY

Celem niniejszej pracy była ocena przydatności badań ultradźwiękowych dla określenia właściwości wytrzymałościowych kompozytu.

### 2. WPROWADZENIE

#### 2.1. BADANIA NIENISZCZĄCE

Badanie nieniszczące ma na celu uzyskanie informacji o właściwościach fizycznych materiałów bez naruszania ich makro- i mikrostruktury oraz powodowania zmian właściwości użytkowych.

Badania nieniszczące, ze względu na zastosowanie, można podzielić na 3 grupy [1]:

- defektoskopię, czyli wykrywanie materiałowych, powierzchniowych, przy- i podpowierzchniowych nieciągłości obiektów,
- strukturoskopię, czyli ocenę właściwości materiałów, np.: pomiar twardości, wykrywanie i pomiar naprężeń, określanie wytrzymałości, badanie struktury,
- pomiar wymiarów obiektów oraz grubości powłok.

Powszechnie stosuje się różne metody badań nieniszczących, w tym: ultradźwiękową, radiologiczną, prądów wirowych, magnetyczną, penetracyjną, spadku potencjałów, badania termograficzne, badania wizualne oraz badania szczelności.

## 2.2. BADANIA ULTRADŹWIĘKOWE

Metoda ultradźwiękowa należy do metod „badań objętościowych”. Umożliwia ona wykrywanie powierzchniowych oraz wewnętrznych nieciągłości obiektów. Polega ona na wprowadzeniu do ośrodka fal ultradźwiękowych o częstotliwości od 20 kHz do 100 MHz [2], a następnie detekcji sygnałów niosących ze sobą informacje o stanie badanego obiektu. W defektoskopii informacja ta zawarta jest głównie w amplitudzie sygnałów, w zależności od drogi przebytej przez falę.

W badaniach ultradźwiękowych najczęściej stosowane są następujące metody [3]:

- echa,
- przepuszczania,
- TOFD (time-of-flight-diffraction) – czas przejścia fal dyfrakcyjnych.

## 3. BADANY MATERIAŁ

Do badań wykorzystano próbki z laminatu epoksydowo-szklanego TSE-5 oraz TSE-6 produkcji IZO-ERG S.A. Gliwice.

## 4. METODYKA BADAŃ

Pierwszym etapem pracy było poddanie próbek obciążeniom na maszynie zmęczeniowej. Badanie polegało na wielokrotnym zginaniu jednostronnie zamocowanej próbki. Ponadto w ustalonych odstępach czasu odnotowywano liczbę cykli oraz siłę, z jaką odkształcana była próbka.

Kolejnym etapem było wykonywanie pomiarów metodą ultradźwiękową czasu propagacji fali oraz tłumienia.

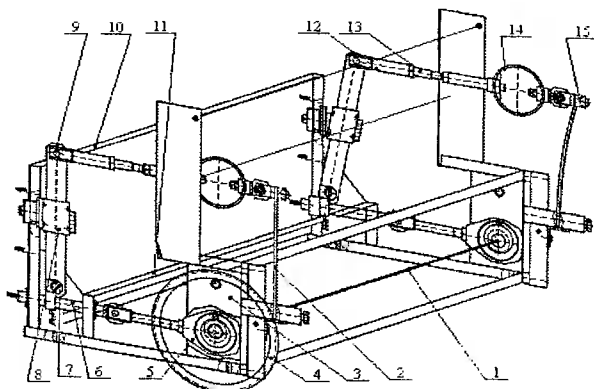
Po zakończeniu badań zmęczeniowych próbki poddano statycznej próbie zginania w celu weryfikacji otrzymanych wyników.

### 4.1. BADANIA ZMĘCZENIOWE

Przeprowadzenie badań zmęczeniowych polegało na poddaniu próbek obciążeniom zmęczeniowym, o cyklu wahadłowym – współczynnik amplitudy  $R = -1$ , naprężenia średnie  $\sigma_{sr} = 0$ .

Badania przeprowadzono za pomocą maszyny zmęczeniowej przedstawionej na rysunku 1.

Z maszyną zmęczeniową połączone było urządzenie mierzące aktualną siłę, z jaką odkształcane są próbki, oraz liczniki zliczające liczbę cykli.



Rys. 1. Schemat maszyny zmęczeniowej: 1 – wał napędowy, 2 – próbka, 3 – łożyska, 4 – koło pasowe, 5 – obudowa mimośrodowa, 6 – popychacz, 7 – łożysko wahliwe, 8 – ramię ustalające strzałkę ugięcia, 9 – czop, 10, 11 – płyta, 12 – popychacz, 13 – łącznik, 14 – układ czujników tensometrycznych, 15 – chwytak próbki

Fig. 1. Scheme of fatigue machine: 1 – drive shaft, 2 – sample, 3 – bearing, 4 – belt wheel, 5 – housing of eccentric, 6 – jostling, 7 – hunting, 8 – the arm for the bending way determination, 9 – peg, 10, 11 – plate, 12 – jostling, 13 – connection part, 14 – system of strain gauges, 15 – sample holder

## 4.2. BADANIA ULTRADŹWIĘKOWE

Badania ultradźwiękowe zostały przeprowadzane za pomocą defektoskopu ze wspomaganiami komputerowymi. Do karty rozszerzeń podłączano jedną lub dwie głowice ultradźwiękowe – w zależności od metody badań. Częstotliwość fal emitowanych przez głowice wynosiła 1 MHz. Badania ultradźwiękowe zostały przeprowadzone metodą echa i przejścia.

Prędkość przejścia fali ultradźwiękowej wyznaczono korzystając z następujących zależności [2, 3, 4]:

– w metodzie przepuszczania:

$$c_h = \frac{h}{\tau_h} \quad (1)$$

– w metodzie echa:

$$c_h = \frac{2h}{\tau_h} \quad (2)$$

gdzie:

$c_h$  – prędkość propagacji fali,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,

$h$  – grubość próbki, mm,

$\tau_h$  – czas przejścia fali ultradźwiękowej przez próbkę,  $\mu\text{s}$ .

Do wyznaczenia współczynnika tłumienia zastosowano metodę echa, mierząc różnicę dwóch kolejnych amplitud echa i podstawiając do zależności [5]:

$$\alpha = \frac{\Delta A}{2h} \quad (3)$$

gdzie:

- $\alpha$  – współczynnik tłumienia,  $\text{dB}\cdot\text{mm}^{-1}$ ,
- $\Delta A$  – różnica amplitudy dwóch kolejnych ech, dB,
- $h$  – grubość próbki, mm.

## 5. REZULTATY BADAŃ

We wszystkich badanych próbkach zaobserwowano spadek wartości amplitudy maksymalnego naprężenia gnącego  $\sigma_g$ . Był on tym większy, im większa była amplituda wychyleń próbki.

Stwierdzono także wpływ obciążeń zmęczeniowych na prędkość propagacji fali ultradźwiękowej. Prędkość ta uległa nieznacznemu zmniejszeniu wraz ze wzrostem liczby cykli.

Zaobserwowano nieznaczną zmianę wartości współczynnika tłumienia fali ultradźwiękowej. Zanotowano również różnicę współczynnika tłumienia dla próbek wykonanych z laminatu TSE-5 a TSE-6. Różnica ta wynosi średnio  $120 \text{ dB}\cdot\text{m}^{-1}$ .

## 6. WNIOSKI

Uzyskane wyniki badań wskazują na to, że obciążenia, jakim poddawane są próbki, nie powodują znacznych zmian właściwości wytrzymałościowych. W przypadku zbyt dużych amplitud wychYLENIA próbki, wskutek spiętrzenia naprężeń, w miejscu zamocowania zaobserwowano złamanie próbek. Z kolei zbyt mała amplituda nie powoduje znacznych zmian właściwości wytrzymałościowych.

Przeprowadzone badania ultradźwiękowe pozwalają twierdzić, iż istnieje korelacja pomiędzy prędkością propagacji fali a zmianą właściwości wytrzymałościowych badanego materiału. Zależność tę widać szczególnie w przypadku porównania prędkości propagacji fali i naprężenia gnącego.

Badania tłumienia fal ultradźwiękowych pozwoliły określić poziom współczynnika tłumienia fali dla dwóch różnych materiałów, z jakich wykonane były próbki.

## LITERATURA

- [1] Lewińska-Romicka A.: Badania nieniszczące. Podstawy defektoskopii. WNT, Warszawa 2001.
- [2] Obraz J.: Ultradźwięki w technice pomiarowej. WNT, Warszawa 1983.
- [3] Śliwiński A.: Ultradźwięki i ich zastosowania. WNT, Warszawa 1993.
- [4] Ochelski S.: Metody badań nieniszczących kompozytów. V Konf. Nauk.-Techn. Polimery i kompozyty konstrukcyjne. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [5] Wehr J.: Pomiar prędkości i tłumienia fal ultradźwiękowych. PWN, Warszawa 1972.

## NON-DESTRUCTIVE TESTING OF SOME PROPERTIES OF EPOXY-GLASS LAMINATES

### Summary

By the use of polymeric materials for construction devices, the knowledge of its durability is necessary. In common application conditions the use of „classical” (destructive) method of properties measurements is not always possible. Therefore, it is important to look for new non-destructive methods, allowing determining the state of properties of construction materials. In this work the ultrasonic measurement technique was applied for the assessment of mechanical resistance of epoxy-glass fiber composite, after long time cyclic load.

Key words: fatigue measurements, non-destructive measurements, ultrasonic, composite material





## WPLYW TARCZOWEGO MECHANIZMU UPLASTYCZNIANIA W WYTŁACZARCE ŚLIMAKOWO-TARCZOWEJ NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE WYTŁOCZYNY

Iwona Michalska-Požoga

Politechnika Koszalińska, Katedra Inżynierii Spożywczej i Tworzyw Sztucznych  
ul. Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin

W celu wykazania wpływu warunków uplastyczniania polietylenu PE-LD w układzie ślimakowo-tarczowym wylączarki ślimakowo-tarczowej na porządkowanie łańcuchów polimerowych przeprowadzono analizę obliczeniowo-symulacyjną, wylączanie tworzywa i pomiar właściwości mechanicznych oraz budowy strukturalnej. Wpływ strefy tarczowej na porządkowanie łańcuchów polimerowych określono przy następujących czynnikach zmiennych: szczelinie, wydajności, początkowym położeniu w szczelinie i średnicy tarczy. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że tarczowy mechanizm wylączarki ślimakowo-tarczowej wpływa na właściwości mechaniczne przetwarzanego tworzywa polimerowego.

Słowa kluczowe: struktura konformacyjna polimeru, struktura nadcząsteczkowa, wylączarka ślimakowo-tarczowa, właściwości mechaniczne, stopień krystaliczności

Celem pracy jest wykazanie, że warunki uplastyczniania polietylenu małej gęstości (PE-LD) w układzie ślimakowo-tarczowym eksperymentalnej wylączarki ślimakowo-tarczowej wpływają na porządkowanie łańcuchów polimerowych, a także określenie, w jakim stopniu efekt porządkowania wpływa na właściwości mechaniczne i strukturę mikroskopową wytłocznin PE-LD, uzyskanych w postaci pręta. Aby zrealizować cele badań, przeprowadzono analizę obliczeniowo-symulacyjną, wylączanie tworzywa, pomiar właściwości mechanicznych oraz badano budowę strukturalną. W badaniach symulacyjnych określono, w jakim stopniu strefa tarczowa eksperymentalnej wylączarki ślimakowo-tarczowej wpływa na przemieszczanie się cząstek łańcuchów polimerowych. Za pomocą czynników zmiennych, którymi były: wymiar szczeliny  $s$  [mm], wydajność  $\dot{W}$  [ $\text{mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ], początkowe położenie cząstki w szczelinie tarczowej  $x$  [mm] i średnica tarczy  $D_1$  [mm], badano wpływ strefy tarczowej na tendencję porządkowania łańcuchów polimerowych. Przeprowadzone badania symulacyjne potwierdziły, że w wyniku przepływu tworzywa w strefie tarczowej wylączarki gradient prędkości może powodować rozprostowywanie (wydłużanie) naturalnie poskręcanych łańcuchów polimerowych.

Obliczeniowa wartość wydłużenia łańcucha polimerowego w strefie tarczowej została w pracy określona i przyjęta jako wskaźnik stopnia porządkowania struktury polimerowej (jest to pojęcie zdefiniowane przez autora artykułu na podstawie uzyskanych badań). Wydłużanie łańcuchów polimerowych i ich porządkowanie jest zjawiskiem kozystnym, gdyż umożliwia otrzymanie tworzywa o bardziej uporządkowanej strukturze

nadcząsteczkowej. W przypadku wytłaczania przy szczelinie  $s = 0,3$  mm uzyskuje się maksymalną wartość wydłużenia w kierunku promieniowym, stanowiącą 6-krotne wydłużenie względne w kierunku promieniowym w stosunku do długości konformacyjnej  $\Delta_r/l_k$ , co stanowi około 9% długości całkowitej  $l_c$  łańcucha polimeru oraz maksymalną wartość względnego wydłużenia w kierunku obwodowym  $\Delta_{obw}/l_k = 45$  (45-krotne wydłużenie w stosunku do długości konformacyjnej), stanowiącego około 71% długości całkowitej. Stopień porządkowania promieniowego dla szczeliny  $s = 0,3$  mm jest kilka razy większy niż dla szczeliny  $s = 3$  mm. Wartość względnego porządkowania całkowitego  $\Delta_r/l_k$  ma podobną wartość jak względne porządkowanie w kierunku obwodowym. Wynika to z tego, że na wartość wydłużenia całkowitego wpływ ma przede wszystkim składowa wydłużenia obwodowego.

Następnie w celu potwierdzenia wpływu strefy tarczowej wytłaczarki ślimakowo-tarczowej na porządkowanie struktury polimeru przeprowadzono wytłaczanie w wytłaczarce ślimakowo-tarczowej, gdzie czynnikami zmiennymi były: wymiar szczeliny  $s$  [mm] i prędkość obrotowa ślimaka  $n$  [obr·s<sup>-1</sup>].

Przeprowadzono również oznaczenie cech wytrzymałościowych uzyskanych wyciżyn (wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia względnego przy zerwaniu, twardości i udarności), a także przeprowadzono badania struktury za pomocą: różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC (określenie stopnia krystaliczności), skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (zdjęcia struktury uzyskanych wyciżyn). Do badań doświadczalnych wykorzystano polietylen małej gęstości PE-LD FABS-23D022 o nazwie handlowej Malen E, produkcji Basell Orlen Polyolefins w Płocku, zgodny z normą PN-89/C-89286/16. Analiza wyników oznaczenia cech wytrzymałościowych, a także badania mikrostruktury wskazują, że stopień porządkowania wpływa na właściwości i strukturę polimeru. Zauważono zróżnicowany wpływ oddziaływania porządkowania w zależności od wymiaru szczeliny. Wynika to z naprężeń ścinających i występowania zjawiska powtórnego zwiżania łańcuchów polimerowych. Przepływ tworzywa w małej szczelinie powoduje występowanie dużego naprężenia ścinającego i duże powtarne zwiżanie łańcuchów polimerowych, natomiast przepływ w dużej szczelinie następuje przy małej wartości naprężenia ścinającego. Naprężenia ścinające między szczeliną małą a dużą różnią się o rząd.

Dla wykazania specyficznego oddziaływania strefy tarczowej dokonano porównania możliwości przetwórczych eksperymentalnej wytłaczarki ślimakowo-tarczowej i klasycznej wytłaczarki ślimakowej. Badania porównujące właściwości polimeru uzyskanego z wytłaczania ślimakowo-tarczowego i klasycznego wytłaczania ślimakowego wykazały, że wartości średnie naprężeń zrywających, wydłużenia względnego przy zerwaniu, udarności i stopnia krystaliczności uzyskane w wytłaczarce ślimakowo-tarczowej i klasycznej wytłaczarce ślimakowej wykazują istotną różnicę. Nie stwierdzono natomiast istotnej różnicy pod względem twardości i udarności. Największy stopień istotności ( $\alpha = 0,01$ ) uzyskano dla wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu i wartości stopnia krystaliczności.

Rezultatem poznawczym pracy jest wyjaśnienie i opisanie mechanizmu przepływu tworzywa polimerowego w szczelinie tarczowej, a także określenie możliwości przetwórczych tarczowego mechanizmu uplastyczniania i jego wpływu na właściwości użytkowe wyciżyny. Na podstawie wyników badań i ich analizy stwierdzono, że możliwości przetwórcze mechanizmu tarczowego wytłaczarki ślimakowo-tarczowej powodujące porządkowanie łańcuchów polimerowych wpływają na właściwości mechaniczne przetwarzanego tworzywa polimerowego.

## LITERATURA

- [1] Balcerowiak W.: *Polimery* 1998, **43** (6), 373-378.
- [2] Bieliński M.: *Polimery* 1992, **8**, 364-370.
- [3] Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J.: *Metody badań i ocena właściwości tworzyw polimerowych*. WNT, Warszawa 1999.
- [4] Chmielewski K., Berczyński S.: *Statystyka matematyczna. Ćwiczenia laboratoryjne z wykorzystaniem pakietu STATISTICA PL*. Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2002.
- [5] Diakun J., Michalska I.: *Polimery* 2004, **49**, 1, 42-48.
- [6] Diakun J., Michalska-Požoga I.: *Symulacja obliczeniowa ekstremalnych warunków i miejsc degradacji PE w strefie tarczowej wylączarki*. Mat. X Seminarium „Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn”, Kraków 2003.
- [7] Flory P.J.: *Polimery* 1987, **32**, 346-361.
- [8] Gruin I.: *Materiały polimerowe*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
- [9] Hyla I.: *Tworzywa sztuczne. Własności, przetwórstwo, zastosowanie*. PWN, Warszawa 1984.
- [10] Kocherov V.L., Lukach Yu.Ye., Sporyagin E.A., Vinogradov G.V.: *Polym. Eng. Sci.* 1973, **13**, 194-201.
- [11] Lebedeva E.D., Melyanekova I.A., Akutin M.S., Muraveva E.V., Kocherov V.L., Olukhovskii V.S.: *Plastmasy* 1989, **9**, 26-30.
- [12] Łączyński B.: *Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje i własności*. WNT, Warszawa 1982.
- [13] Mazurkiewicz S.: *Wybrane zagadnienia oceny własności mechanicznych tworzyw termoplastycznych*. Zesz. Nauk. Politechniki Krakowskiej, Kraków 1975, nr 9.
- [14] Polska Norma PN-EN ISO 527-1: 1998. *Oznaczenie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Zasady ogólne*.
- [15] Polska Norma PN-EN ISO 527-2: 1998. *Oznaczenie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu*.
- [16] Polska Norma PN-81/C-89290. *Oznaczenie udarności metodą Charpy*.
- [17] Sikora R.: *Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych*. Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993.

## INFLUENCE OF THE DISC MECHANISM PLASTICIZATION IN SCREW-DISK EXTRUDER ON MECHANICAL PROPERTIES MATERIAL

### Summary

In an aim of prove that conditions of plasticization in the system screw-disc of the screw-disc extruder polyethylene LDPE influence on the ordering of polymer chains, realized: the analytical-simulating, polymer material extrusion moulding and measurement mechanical properties and structure. The influence of disc zone on arrangement the polymer chains was qualified by factors of variables: the chink dimension, efficiency, place of location in disc crevice, the diameter of the shield. On the ground results research is ascertained that processing properties of the disc mechanism of the screw-disc extruder influence on mechanical properties of processed polymer material.

Key words: polymer conformational structure, supermolecular structure, screw-disc extruder, mechanical properties, crystallinity degree



## BADANIA WIZUALIZACYJNE PRZEPŁYWU TWORZYW TERMOPLASTYCZNYCH W PROCESIE WTRYSKIWANIA

Jacek Nabiałek, Józef Koszkul

Institut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją  
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Politechnika Częstochowska  
al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa

W pracy przedstawiono niektóre wyniki badań przepływu wybranego tworzywa podczas wypełniania gniazda formy wtryskowej. Porównano wyniki rejestracji video przepływu tworzywa z rezultatami symulacji komputerowych procesu wtryskiwania podczas trwania fazy wypełniania. Wykorzystano specjalistyczną formę wtryskową umożliwiającą obserwację i rejestrację przepływu tworzywa w procesie przetwórstwa. Forma ta pozwala na bezpośrednie rejestrowanie przebiegu zjawisk wewnątrz gniazda formującego w dwóch płaszczyznach. Do rejestracji przepływu zastosowano cyfrową kamerę video. Podczas badań symulacyjnych zastosowano profesjonalny program komputerowy Moldflow Plastics Insight ver. 4.1. Jako przykład opisano zagadnienie opływania półkolistej przeszkody przez strumień tworzywa.

Słowa kluczowe: wtryskiwanie, rejestracja przepływu, modelowanie przepływu, techniki multimedialne w przetwórstwie

### 1. WPROWADZENIE

Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych metodą wtryskiwania jest procesem szeroko stosowanym w wielu gałęziach współczesnego przemysłu. Udział polimerów i ich kompozytów w produktach wykorzystywanych nie tylko w życiu codziennym stale rośnie. Wobec takiego stanu rzeczy w pełni zasadnym staje się prowadzenie badań mających na celu dogłębne poznanie zjawisk zachodzących podczas szeroko pojętego przetwórstwa tworzyw. Niniejsza praca jest próbą przedstawienia wybranego fragmentu wyników badań polegających na rejestracji przepływu tworzyw w gnieździe formy wtryskowej podczas trwania fazy wypełniania. Wyniki badań wizualizacyjnych porównano z rezultatami symulacji komputerowych procesu wtryskiwania. Badania takie są prowadzone przez szereg ośrodków naukowych na świecie [1-6]. Według wiedzy autorów w kraju takie badania nie są wykonywane.

### 2. METODYKA BADAŃ

#### 2.1. BADANIA WIZUALIZACYJNE

Do badań wykorzystano specjalistyczną formę wtryskową o unikalnej konstrukcji. Forma ta umożliwiła rejestrację zjawisk zachodzących podczas przepływu tworzywa

wewnątrz gniazda formującego. Wyposażono ją w dwa wzierniki (o powierzchni równej co najmniej powierzchni gniazda), wykonane ze szkła krystalicznego o nazwie handlowej Zerodur<sup>®</sup>, produkowanego przez niemiecką firmę Schott AG [7]. Materiał ten charakteryzuje się bliskim zeru współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, co czyni go niewrażliwym na gwałtowne zmiany wartości temperatury występujące podczas wypełniania gniazda formy. Rejestracji dokonano za pomocą cyfrowej kamery wideo o szybkości zapisu 25 klatek na sekundę. Dodatkowo niezbędnym okazało się zamontowanie specjalnego zestawu doświetlającego, wykonanego w oparciu o diody LED. Rejestrację prowadzono w warunkach całkowitego zaciemnienia pomieszczenia laboratoryjnego (badania zazwyczaj prowadzono nocą).

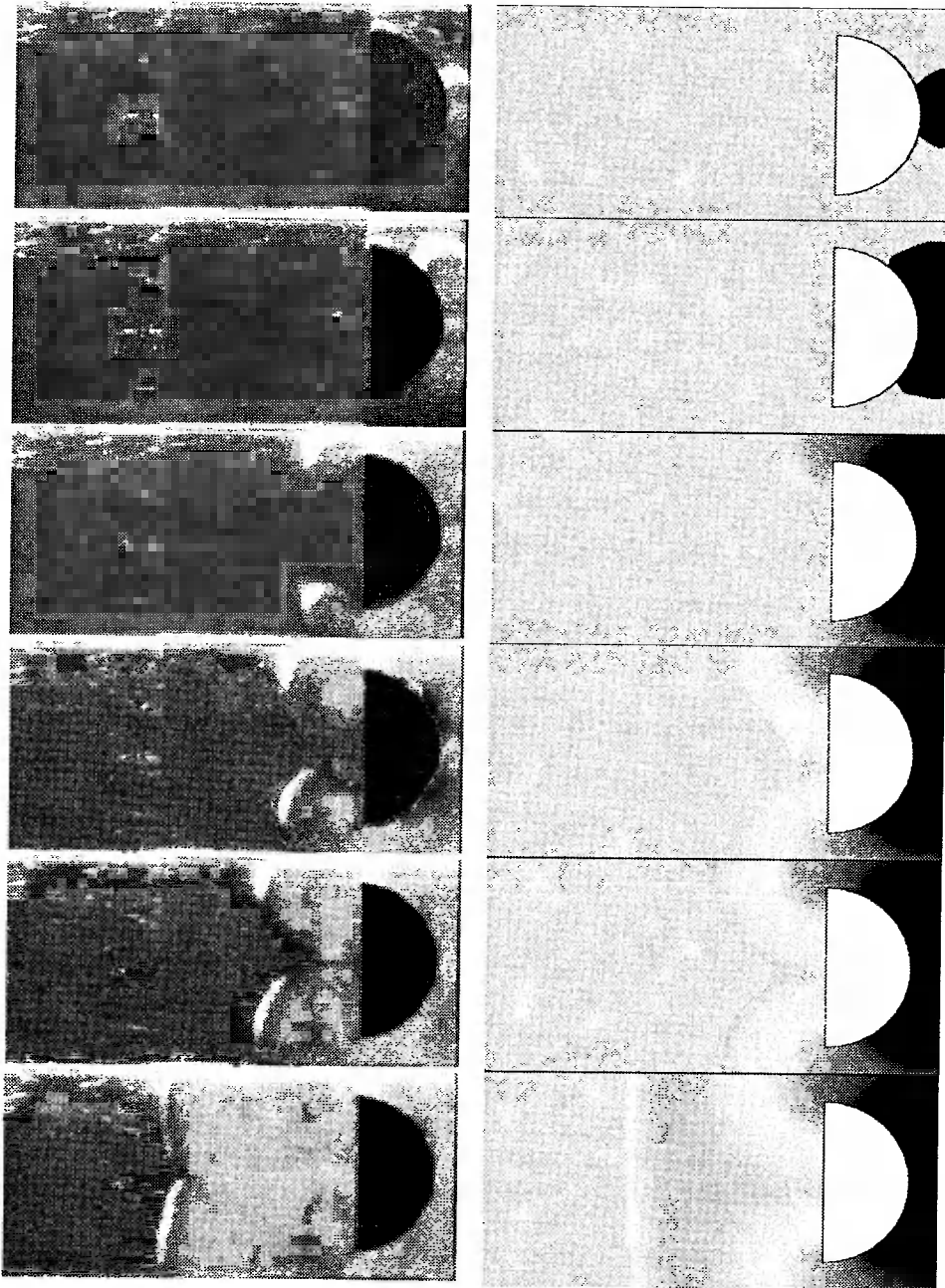
W niniejszej pracy przedstawiono wyniki uzyskane w trakcie badań mieszaniny PBT/PET napełnionej włóknem szklanym. Zastosowano tworzywo produkcji firmy Samsung o nazwie handlowej Staren GP-5150. Zawartość wagowa włókna szklanego wynosiła 15%. Wybór tego tworzywa do przetwórstwa spowodował wystąpienie szeregu problemów technologicznych (np. trudności z usuwaniem wypraski z formy, klinowanie się zestalonego tworzywa w przewężce, wyciekanie tworzywa z układu uplastyczniającego itp.). Badania prowadzono przy użyciu wtryskarki niemieckiej firmy Krauss-Maffei o symbolu KM 65/160. Wtryskarkę wyposażono w wysokiej klasy układ sterowania (wersja MC4). Wykorzystanie bardzo precyzyjnej i nowoczesnej maszyny umożliwiło rozwiązanie wszystkich problemów, o których wspomniano powyżej. Proces przetwórstwa prowadzono w taki sposób, aby nie nastąpiło całkowite wypełnienie gniazda formującego, a także z pominięciem fazy docisku. Taki sposób postępowania był konieczny ze względu na bezpieczeństwo procesu oraz niedopuszczenie do uszkodzenia wzierników. Mimo tak znacznego ograniczenia możliwe było zarejestrowanie przebiegu wypełniania gniazda w interesującym zakresie.

## 2.2. BADANIA SYMULACYJNE

W ramach badań symulacyjnych wykonano szereg analiz numerycznych, mających na celu komputerowe modelowanie procesu wtryskiwania wybranego tworzywa. Wykorzystano profesjonalny program komputerowy Moldflow Plastic Insight ver. 4.1. Wykonano model MES wypraski wykorzystanej do badań. Była to prostopadłościenna kształtka z przeszkodą typu półokrąg. Dodatkowo zamodelowano układ wlewowy formy. Do obliczeń wykorzystano dane materiałowe z bazy wbudowanej w program symulacyjny. Badania przeprowadzono w następujących warunkach wtryskiwania: objętościowym natężeniu przepływu  $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , czasie wtrysku 5 s, czasie chłodzenia 30 s, temperaturze wtryskiwania  $260^\circ\text{C}$ , temperaturze formy ok.  $20^\circ\text{C}$ .

## 3. WYNIKI BADAŃ

Na rysunku 1 przedstawiono porównanie wybranych wyników badań wizualizacyjnych i symulacyjnych. Prezentowane w niniejszej pracy rezultaty badań pozwalają stwierdzić, iż strugi uplastycznionego tworzywa wykazują właściwości charakterystyczne dla materiału lepkosprężystego (zgodnie z oczekiwaniami autorów). Opływanie półkolistej przeszkody odbywa się w taki sposób, iż nie następuje formowanie się strumieni w kierunku postępującym, lecz zachodzi zmiana kierunku przepływu i obserwuje się dokładne opływanie ścianki przeszkody. Potwierdza to rozważania teoretyczne i wyniki analiz numerycznych dotyczących przepływów materiałów (cieczy) lepkosprężystych.



Rys. 1. Porównanie wyników badań wizualizacyjnych i symulacyjnych  
 Fig. 1. The comparison of results of visualization and simulation research



#### 4. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonego porównania wyników rejestracji przepływu tworzywa w procesie wtryskiwania z rezultatami badań symulacyjnych stwierdzono, iż specjalistyczne programy komputerowe umożliwiają przewidywanie wystąpienia zjawisk specyficznych dla danego procesu przetwórstwa. Współczesne programy symulacyjne zapewniają zadowalająco wierne odwzorowanie rzeczywistości (przy założeniu poprawności wprowadzonych warunków początkowych i brzegowych oraz wiarygodności danych materiałowych przetwarzanego tworzywa).

#### LITERATURA

- [1] Yokoi H., Takematsu S.: Visualization of Burning Phenomena during Cavity Filling Process. PPS-18 Conference Proceedings (on CD), Polymer Processing Society Annual Meeting, Guimarães 2002, 407.
- [2] Yang S.Y., Nian S.C., Sun I.C.: Flow Visualization of Filling Process During Micro-Injection Molding. *International Polymer Processing XVII*, Hanser 2002, 354-360.
- [3] Hasegawa S., Yokoi H., Murata Y.: Dynamic Visualization of Cavity Filling Process in Ultra-high Speed and Thin Wall Injection Molding. Europe-Africa Meeting of Polymer Processing Society, Athens 2003, Conference Proceedings (on CD), 90-O.
- [4] Banasiak A., Sterzynski T.: *Polimery* 2004, 49, 442.
- [5] Nabiałek J.: The prototype of injection mould for monitoring and recording of plastic flow during the injection molding process. [In:] Polymer materials and their processing, multi-author work. Częstochowa 2004, 325-331 (in Polish).
- [6] Banasiak A., Bledzki A., Sterzynski T.: Flow lines visualization by injection molding of a model system PE + talc. Mat. konf. PPS Athens 2003, Proceedings, 93.
- [7] <http://www.schott.com/lithotec>.

#### VISUALISATION RESEARCH OF THE THERMOPLASTICS FLOW IN THE INJECTION MOLDING PROCESS

##### Summary

The project show the results of researches of the selected polymer flow during the mould filling. The results of the injection molding computer simulations were compared with the results of video recording. Used injection form allows direct monitoring of the phenomena inside the cavity in two planes. Digital video camera has been used to record the flow. The specialist mold witch enables the observation and recording of the flow of polymer in processing was used. Moldflow Plastic Insight ver 4.1, professional computer program was used to simulation researches. Problems of flowing round the semicircular barrier by the polymer stream have been presented as the example.

Key words: injection molding, flow recording, flow modeling, multimedia techniques in processing

## SYNTEZA I DEGRADACJA HYDROLITYCZNA KOPOLIMERU TEREFTALANU BIS-( $\beta$ -HYDROKSYETYLENU) I KWASU GLIKOLOWEGO

Ewa Olewnik, Wojciech Czerwiński

Uniwersytet Mikołaja Kopernika  
Wydział Chemii, Zakład Chemii Fizycznej  
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Celem badań było przeprowadzenie kontrolowanej reakcji modyfikacji poli(tereftalanu etylenu), a dokładniej monomeru uzyskanego w wyniku glikolizy butelek PET, za pomocą oligomerów kwasu glikolowego oraz badanie degradacji hydrolitycznej wytworzonego polimeru. Strukturę uzyskanego produktu przed hydrolizą i po niej określono przeprowadzając badania spektroskopowe metodą  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, natomiast właściwości fizykochemiczne na podstawie badań metodą TG/DTG i DSC. Do charakterystyki posłużono się także zdjęciami próbek wykonanymi za pomocą SEM.

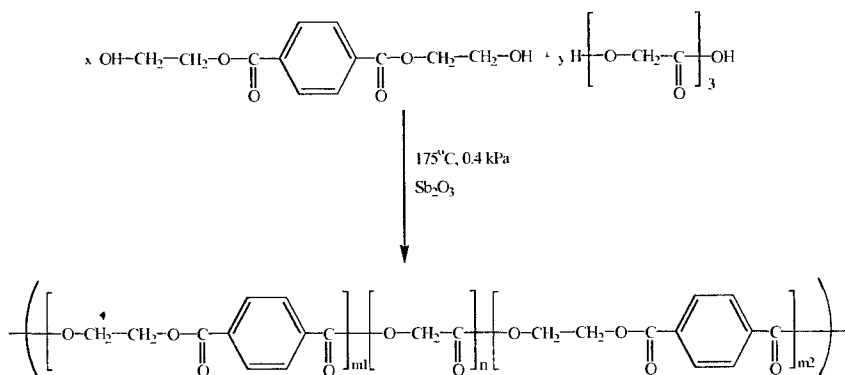
Słowa kluczowe: PET, kwas glikolowy, polimery biodegradowalne

### 1. WPROWADZENIE

Zwiększenie produkcji i konsumpcji materiałów polimerowych spowodowało w ostatnich latach znaczny wzrost odpadów z tworzyw polimerowych. Jednym z polimerów, który stanowi coraz większe obciążenie dla środowiska, jest poli(tereftalan etylenu). W ostatnim dwudziestolecu, dzięki wzrostowi konkurencyjności, rynek PET znacznie powiększył się w stosunku do tradycyjnych surowców [1-2]. Dlatego alternatywę dla tradycyjnych opakowań z poli(tereftalanu etylenu) może stanowić produkcja materiałów wykonanych z modyfikowanego PET, które posiadałyby zdolność do degradacji, zachowując jednocześnie swoje pozostałe właściwości fizykochemiczne i przetwórcze [3-4].

### 2. SYNTEZA I OKREŚLENIE STRUKTURY KOPOLIMERU POLI(TEREFTALAN ETYLENU-KO-GLIKOLID)

Substraty do wytwarzania kopolimeru tereftalanu glikolu etylenowego z kwasem glikolowym (BHET/GLA) stanowiły: monomer BHET oraz oligomery GLA (rys. 1). Polimer ten syntezowano przy stosunku wagowym substratów równym 80:20. Reakcję prowadzono w obecności katalizatora, którym był tlenek antymonu ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Proces kopolimeryzacji przebiegał jednoetapowo i był prowadzony w czasie 6 h, pod obniżonym ciśnieniem 4 hPa i w temperaturze  $175^\circ\text{C}$ .



Rys. 1. Schemat syntezy kopolimeru BHET/GLA

Fig. 1. Scheme of synthesis of BHET/GLA copolymer

Otrzymane widmo  $^1\text{H}$  NMR (rys. 2) w powiązaniu z tabelą 1 potwierdziło uzyskanie kopoliestru o zamierzonej budowie, o czym świadczą zaobserwowane pasma rezonansowe grup charakterystycznych dla części BHET ( $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{5,6}$ ) i dla oligomeru GLA ( $\text{H}^{14}$ ,  $\text{H}^{7,17}$ ,  $\text{H}^{18}$ ). Pasmo  $\text{H}^{5,6}$  odpowiada powstałym triadom T-E-G, natomiast sygnał przy 4.97 ppm ( $\text{H}^{14}$ ) został przypisany do powstałych diad T-G. Stwierdzono ponadto, że otrzymane makrocząsteczki są liniowe.

Na widmie widoczne są również sygnały świadczące o reakcji eteryfikacji zarówno pomiędzy cząsteczkami BHET ( $\text{H}^{8,9}$ ), jak i pomiędzy uwalnianym glikolem oraz oligomerami kwasu glikolowego ( $\text{H}^{15,16,20}$ ).

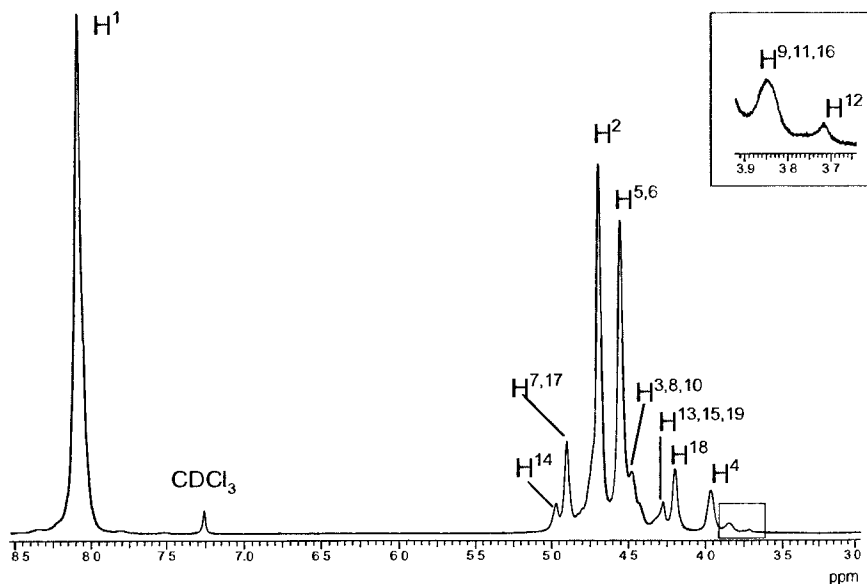
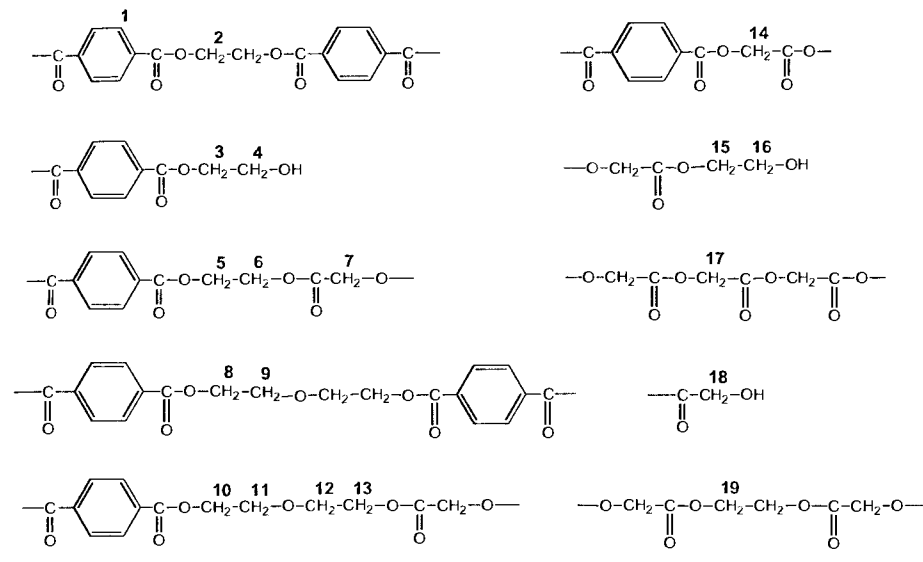
Rys. 2. Widmo  $^1\text{H}$  NMR kopolimeru BHET/GLAFig. 2.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of BHET/GLA copolymer

Tabela 1. Numeracja atomów wodoru w kopolimerze BHET/GLA  
Table 1. Atom numbering in BHET/GLA copolyester



Na podstawie integracji pasma atomów wodorów w pierścieniu aromatycznym ( $H^1$  przy 8.10 ppm) oraz sygnałów protonów grup metylenowych kwasu glikolowego w zakresie 4.90-4.97 ppm ( $H^{7,17}$ ,  $H^{14}$ ) i przy 4.20 ppm ( $H^{18}$ ) został obliczony końcowy stosunek molowy T/G, gdzie T oznacza udział merów tereftalanowych, a G udział merów kwasu glikolowego.

Ponieważ grupy  $-OH$  występują w układzie w dużym nadmiarze względem grup  $-COOH$ , to można założyć, że wytworzony kopolimer BHET/GLA posiada znikomą ilość końcowych grup  $-COOH$ . Przy tym założeniu obliczono liczbowo średnią masę molekularną  $\overline{M}_n$  na podstawie wzorów (1-3), gdzie  $m$  jest liczbowo średnią liczbą jednostek T, natomiast  $n$  – jednostek G. Ponadto  $I_x$  oznacza integrację pasma atomu wodoru o numerze  $x$ .

$$m = \frac{I_1}{(I_4 + I_{16} + I_{18})} \quad (1)$$

$$n = \frac{2I_{7,14,17}}{(I_4 + I_{16} + I_{18})} \quad (2)$$

$$\overline{M}_n = 192m + 58n + 62 \quad (3)$$

Obliczenia  $\overline{M}_n$  wykonano również z wykorzystaniem widm  $^{13}C$  NMR. Wyniki otrzymane zarówno za pomocą metody  $^1H$ , jak i  $^{13}C$  NMR okazały się być zbliżone.

### 3. DEGRADACJA HYDROLITYCZNA KOPOLIMERU

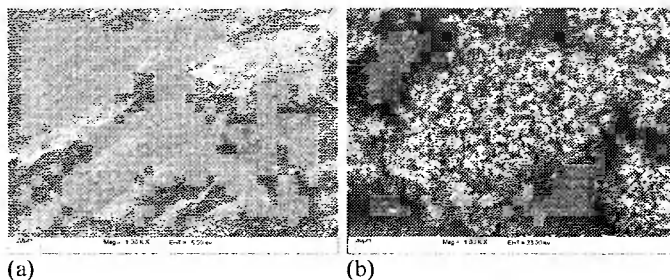
Degradację hydrolityczną kopolimeru w roztworach buforowych: fosforanowym oraz fosforanowo-cytrynowym przeprowadzono w temperaturze 45°C (tab. 2). Objętość buforu, w której umieszczono próbki w postaci proszku o masie 0,5 g, wynosiła 100 cm<sup>3</sup>. Degradację prowadzono w ciągu 30, 60, 90, 120 oraz 150 dni.

Tabela 2. Skład buforów wykorzystanych do degradacji hydrolitycznej  
Table 2. Composition of buffer solutions used for hydrolytic degradation

Bufor	Skład		pH
Fosforanowy	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	7,24 g·dm <sup>-3</sup>	7,40-7,43
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,75 g·dm <sup>-3</sup>	
	NaCl	5,90 g·dm <sup>-3</sup>	
	NaN <sub>3</sub>	0,50 g·dm <sup>-3</sup>	
Fosforanowo-cytrynowy	0,2 M NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	89,9 cm <sup>3</sup> ·dm <sup>-3</sup>	7,35
	0,1 M Kwas cytrynowy	13,1 cm <sup>3</sup> ·dm <sup>-3</sup>	

Po hydrolizie oznaczono pH roztworu buforu, a próbki zbadano przy wykorzystaniu następujących technik:

- spektroskopii <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR w celu określenia zmian zachodzących w strukturze polimeru oraz jego masy cząsteczkowej,
- TG/DTG oraz DSC – zbadanie zmian temperatury topnienia oraz rozkładu,
- SEM w celu obserwacji powierzchni polimeru przed hydrolizą i po niej (rys. 3), gdzie widoczne są znaczące zmiany w strukturze powierzchni kopolimeru.



Rys. 3. Powierzchnia kopolimeru BHET/GLA przed (a) i po (b) degradacji hydrolitycznej  
Fig. 3. Surface of copolymer BHET/GLA before (a) and after (b) hydrolytic degradation

### 4. PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych rezultatów można stwierdzić, iż otrzymany kopolimer jest związkiem liniowym o niedużej masie cząsteczkowej. Ulega hydrolizie, jednak proces nie przebiega gwałtownie, co świadczy o tym, iż otrzymane produkty będą stabilne podczas użytkowania.

## LITERATURA

- [1] Herrera R., Franco L., Rodriguez-Galan A., Puiggali J.: *J. Polym. Sci.* 2002, **40**, 4141.
- [2] Lim K.Y., Kim B.Ch., Yoon K.J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**, 131.
- [3] Nagata M., Kiyotsukuri T., Minami S., Tsutsumi N., Sakai W.: *Eur. Polym. J.* 1997, **33**, 1701.
- [4] Galcera T., Fradet A., Marechal E.: *Eur. Polym. J.* 1995, **8**, 733.

SYNTHESIS AND HYDROLITYC DEGRADATION  
OF COPOLYMER OF BHET AND GLYCOLIC ACID

## Summary

The aim of this work was synthesis of degradable polymer obtained by melt polycondensation of bis-2-hydroksyethyl terephthalate (BHET) with oligomers of poly(glycolic acid). In this work the processes of poly(ethylene terephthalate-*co*-glycolide) hydrolytic degradation have been discussed. The properties of these polymers and their ability to biodegradation processes were investigated by the methods of nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG) and scanning electron microscopy (SEM).

Key words: PET, glycolic acid, biodegradable polymers



## WPŁYW CZYNNIKÓW MORFOLOGICZNYCH NA ŻELOWANIE POLI(CHLORKU WINYLU)

Kazimierz Piszczek

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej ATR, Zakład Technologii Polimerów  
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

Omówiono zmiany w budowie ziaren i krystalitach PVC, zachodzące w procesach jego przetwarzania. Scharakteryzowano metody oceny stopnia żelowania oraz przeprowadzono krytyczną analizę interpretacji wyników. Zaproponowano program badań zmierzających do wyjaśnienia wpływu czynników morfologicznych na żelowanie PVC-U.

Słowa kluczowe: PVC, ziarna, krystality, żelowanie

### 1. PVC – MORFOLOGIA ZIAREN I KRYSTALITY

Przemysłowa produkcja poli(chlorku winylu) (PVC) realizowana jest metodą suspensyjną (PVC-S), emulsyjną (PVC-E) i w masie (PVC-M), przy czym dominującą metodą jest polimeryzacja suspensyjna [1]. Budowa ziaren i ich jednorodność zależy od metody polimeryzacji. Ziarna PVC-S charakteryzują się złożoną budową i znaczną niejednorodnością. Obok całkowicie porowatych występują ziarna częściowo porowate z elementami monolitycznymi, a także całkowicie monolityczne [2-4]. Istotnym czynnikiem wpływającym na przetwórstwo mieszanin na wytwory nieplastyfikowane (PVC-U) i plastyfikowane (PVC-P) są właściwości PVC, wynikające z budowy ziaren (składu granulometrycznego, ciężaru nasypowego, porowatości, chłonności plastyfikatorów, odporności na działanie sił ścinających). Ważnym zadaniem technologicznym jest uzyskanie wymaganej jednorodności gotowego wytworu [5-7]. Podczas wytłaczania, wskutek działania ciepła i sił ścinających oraz plastyfikatorów i innych substancji pomocniczych, ziarna ulegają stopniowemu rozkruszeniu i uplastycznieniu. Przemiany te określane są terminem żelowanie PVC [4, 8-10] i stanowią zasadniczy etap przetwórstwa PVC. Niejednorodność budowy ziaren PVC-S powoduje, że niektóre z nich nie ulegają wystarczającemu rozkruszeniu w pierwszym etapie przetwarzania i pozostają w gotowym wytworze. Można je zidentyfikować za pomocą mikroskopów optycznych i elektronowych. Duże, niezżelowane ziarna powodują wady w postaci chropowatej powierzchni lub „rybich oczek” i są przyczyną dyskwalifikacji wytworów [7].

W procesach przetwórczych, jednocześnie ze zmianami zachodzącymi w ziarnach, następują także przemiany w krystalitach PVC [11]. W zależności od temperatury stosowanej podczas uplastyczniania PVC-U część krystalitów pierwotnych utworzonych w warunkach syntezy ulega stopieniu, natomiast krystality bardziej odporne na działanie ciepła pozostają w formie niezmięnionej. Podczas ochłodzenia uplastyczonej mieszaniny ze stopionych krystalitów pierwotnych powstają krystality wtórne [4, 9-11]. Oba rodzaje krystalitów tworzą fizyczną sieć przestrzenną, której przypisuje się decy-

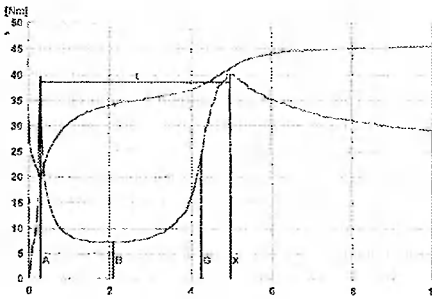


dujący wpływ na właściwości mechaniczne żelowanego PVC. Obecność krystalitów potwierdzają wyniki badań rentgenograficznych, spektrofotometrycznych oraz właściwości cieplne [9]. Natomiast na powstawanie sieci fizycznej wskazują pośrednio badania właściwości reologicznych i sorpcyjnych oraz duża odporność udarowa PVC-U.

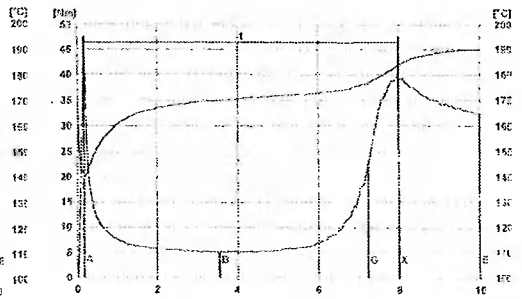
## 2. OCENA ŻELOWANIA PVC

Ostateczna struktura PVC-U przetworzonego w określonych warunkach zależy od przemian zachodzących w ziarnach i krystalitach. Można przyjąć, że po całkowitym żelowaniu w PVC nie pozostają żadne elementy ziaren, a w fazie amorficznej rozmieszczona jest fizyczna sieć micelarno-fredzlowych krystalitów wtórnych..

Różnice w budowie ziaren wpływają na przebieg żelowania w zamkniętej komorze pomiarowej urządzenia Brabendera. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono przykładowe plastogramy żelowania PVC-U o takiej samej liczbie K; w mieszaninach o identycznym udziale wagowym wszystkich składników stosowano Polanvil PVC S 67 lub Polanvil S 67 HBD, których różny ciężar nasypowy i chłonność plastyfikatora wynikają z odmiennej budowy ziaren.



Rys. 1. Plastogram mieszanki PVC S 67  
Fig. 1. Torque rheometer process curve of PVC S67



Rys. 2. Plastogram mieszanki PVC S 67 HBD  
Fig. 2. Torque rheometer process curve of PVC S67 HBH

W obu przypadkach osiągnięcie maksymalnego momentu obrotowego w punkcie X wymaga ogrzania mieszanki do temperatury około 180°C [12], jednak w przypadku ziaren o większej odporności na działanie sił ścinających (PVC S 67 HBD) proces przebiega w dłuższym czasie. Jeśli żelowanie będzie zachodzić w takich samych warunkach i w identycznym czasie, w PVC S 67 HBD mogą pozostać nierozkruszone ziarna, a właściwości reologiczne tworzywa i stopień żelowania PVC będą różne [13, 14].

Do oceny względnego stopnia żelowania mieszanin PVC podczas wytłaczania zastosować można pomiary ciśnienia w głowicy wytłaczarskiej [15], natomiast do tworzyw po zakończeniu procesu przetwarzania stosuje się metody oparte na badaniach cech reologicznych (wskaźnik szybkości płynięcia MFR), właściwości cieplnych (DSC) i sorpcyjnych. Stwierdzono dobrą korelację pomiędzy wynikami badań MFR i DSC dla mieszanin przetwarzanych w różnej temperaturze, pod warunkiem, że proces prowadzono w urządzeniach o podobnych cechach konstrukcyjnych (wytłaczarkach) [4, 9]. Niemożliwe okazało się sporządzenie uniwersalnej krzywej wzorcowej do wyznaczenia stopnia żelowania na podstawie badań MFR dla mieszanin przetwarzanych w różnych urządzeniach [16]. Zaobserwowanych rozbieżności wyników uzyskanych z po-

miarów MFR, DSC i sorpcji nie można było w zadowalający sposób wyjaśnić w oparciu o dane literaturowe i dotychczasowe badania własne.

Gdy stopień żelowania PVC wyznacza się metodą DSC, na podstawie endoterm topnienia krystalitów pierwotnych i wtórnych, uwzględnia się wyłącznie zmiany zachodzące w krystalitach, niezależnie od stopnia rozkruszenia ziaren. Cechy reologiczne (MFR) natomiast zależą prawdopodobnie zarówno od utworzonej sieci fizycznej krystalitów, jak i zachowanych cząstek ziarnistych PVC.

### 3. CEL I PROGRAM BADAŃ

Z powyższej analizy wynika, że PVC-U po przetwórstwie w urządzeniach o różnych cechach konstrukcyjnych, nawet przy zachowaniu takiej samej temperatury, może charakteryzować odmienna struktura. Należy się spodziewać, że po żelowaniu struktura typowego, ziarnistego PVC będzie inna niż PVC pozbawionego ziaren i krystalitów pierwotnych. Dlatego celem planowych badań jest określenie wpływu poszczególnych czynników morfologicznych na żelowanie i właściwości nieplastyfikowanego PVC. Badania te powinny także umożliwić uściślenie terminu „żelowanie PVC”.

Planowany cykl składa się z trzech etapów. W pierwszym przedmiotem badań są błony otrzymane poprzez odparowanie roztworu. Podczas odparowania rozpuszczalnika powstają jedynie krystality, natomiast nie powstają ziarna. Badania błon ogrzewanych w rosnącej temperaturze pozwolą wyjaśnić wpływ przemian zachodzących w krystalitach na właściwości reologiczne, sorpcyjne i mechaniczne PVC. Utrudnieniem jest w tym przypadku nieduża masa próbek, dlatego konieczna jest budowa stanowiska do wyznaczania MFR dla próbek o masie mniejszej niż 4 g.

W drugim etapie przedmiotem badań jest poli(chlorek winylu) całkowicie pozbawiony ziaren i krystalitów, otrzymany poprzez wytrącanie z roztworu za pomocą nierozpuszczalnika. Otrzymane próbki o większej masie można żelować w komorze pomiarowej plastografometru Brabendera. Metoda ta umożliwi przygotowanie i przebadanie PVC o strukturze zgodnej z modelową, w której nie są obecne żadne elementy ziarnowe ani też krystality pierwotne.

PVC do badań w trzecim etapie zostanie przygotowany metodą wywiewania ze złoża fluidalnego [17], co umożliwi wyselekcjonowanie jednorodnych ziaren o określonej budowie. Metodą walcowania w możliwie niskiej temperaturze [18] można otrzymać próbki, w których zachowane jest pierwotne uziarnienie. Ich wygrzewanie w rosnącej temperaturze umożliwi wywołanie stopniowych zmian w krystalitach bez rozkruszania ziaren. Badania takich próbek umożliwią ustalenie jednoczesnego wpływu fizycznej sieci krystalitów i ziaren na właściwości reologiczne przetworzonego PVC.

W praktyce produkcyjnej przetwórstwo nie prowadzi do całkowitego żelowania PVC. Należy je prowadzić w taki sposób, aby otrzymany wytwór końcowy lub półprodukt (granulat do dalszego przetwórstwa) miał najkorzystniejsze właściwości. Wymaga to jednak pełnej charakterystyki otrzymanego tworzywa, w tym także określenia stopnia żelowania PVC. Można przypuszczać, że zaplanowane badania, oprócz aspektów poznawczych, pozwolą także na wytypowanie najlepszego sposobu wyznaczania stopnia żelowania PVC, który należałoby stosować do charakterystyki materiałowej wyrobów gotowych i półproduktów.

## LITERATURA

- [1] *Rynek Tworzyw* 2002, **2**, 20.
- [2] Tregan R., Bonnemayere A.: *Plast. Modern. Elastomeres* 1971, **23**, 220.
- [3] Skraga J., Zajchowski S., Piszczek K., Szymański K.: *Polimery* 1979, **24**, 229.
- [4] Zajchowski S., Piszczek K., Tomaszewska J.: *Polimery* 2001, **46**, 232.
- [5] Piszczek K., Skraga J., Zajchowski S.: *Polimery* 1981, **26**, 170.
- [6] Piszczek K.: Niejednorodność żelowania w przetwórstwie PVC. [W:] *Materiały polimerowe i ich przetwórstwo* (red. J. Koszkuł, E. Bociaga). Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004.
- [7] Piszczek K., Sterzyński T., Łukaszewicz E.: *Polymer Testing* 2003, **22**, 115.
- [8] Bortel K., Szewczyk P.: *Polimery* 1996, **41**, 643.
- [9] Gilbert M.: *J. M. S – Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1994, **C31** (1), 77.
- [10] Piszczek K.: *Polimery* 2005, **50**, 765.
- [11] Potente H., Schultheis M.S.: *Kunststoffe* 1987, **77**, 401.
- [12] Piszczek K., Tomaszewska J., Sterzyński T.: *Polimery* 2004, **49**, 646.
- [13] Tomaszewska J., Sterzyński T., Piszczek K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **93**, 966.
- [14] Tomaszewska J.: Reometryczna i strukturalna analiza procesu żelowania nieplastyfikowanego polichlorku winylu. Praca doktorska, ATR Bydgoszcz, 2005.
- [15] Piszczek K.: Ocena żelowania *in-line* w procesie wytłaczania. [W:] *Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych* (red. J. Jurga, B. Jurkowski, T. Sterzyński). Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004, 184.
- [16] Praca zbiorowa pod red. K. Piszczka: Eksperymentalne opracowanie szybkiej metody określania stopnia żelowania twardego PVC. ATR Bydgoszcz 1999 (praca niepublikowana).
- [17] Piszczek K., Wąsicki A., Zajchowski S.: XIII<sup>th</sup> International Symposium ARS SEPARATORIA, Gniew 1998, 105.
- [18] Piszczek K.: *Polimery* 2005, **50**, 441.

## THE INFLUENCE OF MORPHOLOGICAL FACTORS ON GELATION OF POLY(VINYL CHLORIDE)

### Summary

Changes in grains and crystallites during PCV processing were presented. The methods of estimation of PVC gelatin level were characterized with critical analysis of measurement results. The experimental methods, necessary to explain the influence of morphological factors on gelation of PVC, were proposed.

Key words: PVC, grains, crystallites, gelation

## WARUNKI PRZETWÓRSTWA A NAPRĘŻENIA WŁASNE W WYPRASKACH WTRYSKOWYCH WYTWORZONYCH Z POLISTYRENU

Przemysław Postawa, Józef Koszkul

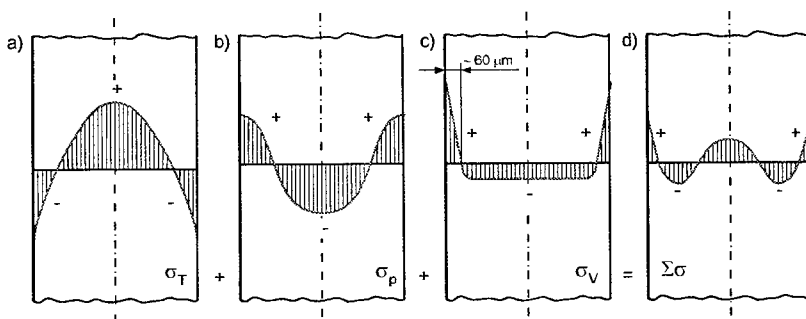
Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją  
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Politechnika Częstochowska  
al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu warunków przetwórstwa bezpostaciowego polistyrenu (PS) na zróżnicowanie naprężeń własnych obserwowanych w wyprasce. Do badań posłużono się standardową i znormalizowaną wypraską do badania skurczu przetwórczego tworzyw termoplastycznych. Stan naprężeń własnych analizowano metodą elastooptyczną na podstawie układu i wielkości izochrom (pól o jednakowej barwie). Każda z obserwowanych barw oznacza pole, w którym różnica naprężeń głównych jest wielkością stałą. Jest to metoda pośrednia oceny stanu naprężeń powstałych w wypraskach po ich przetwórstwie

Słowa kluczowe: wtryskiwanie, warunki przetwórstwa, naprężenia własne

### 1. WPROWADZENIE

Powstawanie naprężeń własnych w wypraskach wtryskowych jest wynikiem zróżnicowania szybkości chłodzenia w poszczególnych obszarach i warstwach wypraski. Szybko ochłodzone i zestalone warstwy powierzchniowe kształtują sztywną powłokę, która ogranicza skurcz ciągle jeszcze ciekłego rdzenia. Skutkiem tego jest powstawanie naprężeń rozciągających w warstwie wewnętrznej oraz ściskających w warstwie zewnętrznej [1, 2, 3]. Innym powodem jest nagły wzrost ciśnienia w fazie sprężania i nadmierne ciśnienie docisku wywołujące upakowywanie cząstek, co w rezultacie daje duże naprężenia rozciągające w stygnących warstwach naskórkowych powierzchni wypraski, mogące wpływać na powstawanie pęknięć w czasie wypychania. Poza tym ciśnienie tzw. resztkowe, pozostające po fazie docisku, również może powodować pęknięcia naprężeniowe. W przypadku wyprasek o dużej sztywności naprężenia zostają utrwalone wewnątrz, jednakże wpływają zasadniczo na właściwości wytrzymałościowe. Natomiast w przypadku wyprasek o mniejszej sztywności dążenie materiału do równowagi spowoduje ich paczenie się i deformację. Na sumaryczny (wypadkowy) stan naprężeń własnych, których jedną z przyczyn jest skurcz objętościowy, składa się wiele czynników niezależnych od siebie. Na rysunku 1 przedstawiono je hipotetycznie, tak jak gdyby oddziaływały niezależnie od siebie [3].



Rys. 1. Powstawanie naprężeń własnych [4]: a) podczas skurczu, b) podczas fazy docisku, c) podczas przepływu, d) wypadkowa naprężeń

Fig. 1. Resultant of residual stresses (d) as a sum of: a) shrinkage, b) stress in hold stage, c) stresses which appeared during flow [4]

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. TWORZYWO ORAZ WARUNKI PRZYGOTOWANIA PRÓBEK

Ze względu na ograniczenia metody elastoptycznej w badaniu naprężeń własnych w wypraskach zastosowano transparentny polistyren niskoudarowy firmy DOW Chemicals (Wielka Brytania) Styron 635T. Jednym z wcześniej wspomnianych ograniczeń tej metody jest możliwość obserwacji tylko nieskomplikowanych kształtów, płaskich, nie przestrzennych. Dlatego do doświadczeń wybrano prosty kształt standardowej wypraski do badania skurczu przetwórczego tworzyw termoplastycznych. Próbkę wytworzono na wtryskarce KM65/160, natomiast warunki ich przetwórstwa oraz zakres zmienności przedstawiono w tabeli 1. Badania przygotowano w oparciu o teorię planowania doświadczeń.

Tabela 1. Warunki przetwórstwa oraz zakres ich zmienności  
Table 1. Variability of processing conditions

Warunki przetwórstwa, symbol, jednostka	Przedział zmienności
Temperatura formy $T_f$ , °C	30-70
Temperatura wtrysku $T_w$ , °C	200-240
Czas ochładzania $t_{ch}$ , s	15-56
Prędkość wtrysku $v_w$ , mm·s <sup>-1</sup>	20-120
Ciśnienie docisku $p_d$ , MPa	20-50

### 2.2. METODYKA BADAŃ ORAZ ZASTOSOWANA APARATURA

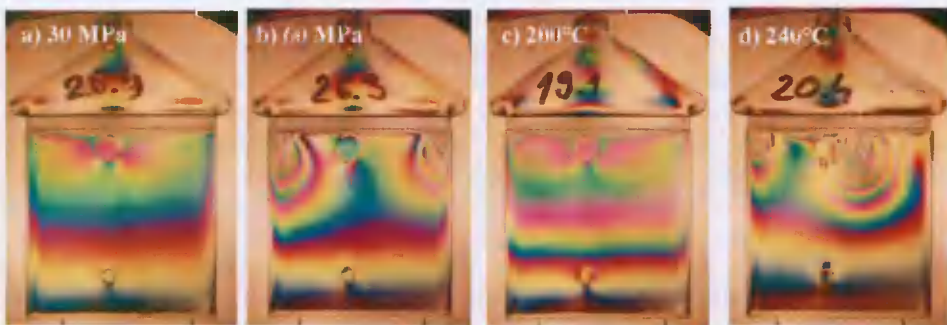
Do badań wykorzystano polaryskop kołowy. Widok ogólny urządzenia oraz sposób umieszczania próbek przedstawia rysunek 2. Próbkę należy umieścić pomiędzy analizatorem a polaryzatorem. Obraz w postaci różnokolorowych prążków i pól jest widoczny na analizatorze urządzenia. Każda z barw izochromy określa konkretną wartość różnicy naprężeń głównych ( $\sigma_1 - \sigma_2$ ), podaną w MPa [5, 6].



Rys. 2. Widok ogólny polaryskopu kołowego  
Fig. 2. General view of circular stress viewer

### 2.3. WYBRANE WYNIKI BADAŃ

Obrazy elastoptyczne wyprasek wytworzonych przy różnych wartościach ciśnienia docisku przedstawiono na rysunkach 3a i 3b. W zestawionej wyprasce panuje określone ciśnienie, zależne od ciśnienia docisku. Im jest ono wyższe, tym różnice naprężeń głównych osiągają większe wartości. Przy ciśnieniu docisku 60 MPa wartość różnicy naprężeń głównych była większa o około 100% (w miejscach koncentracji naprężeń po lewej i prawej stronie przewężki w górnej części wypraski) niż w przypadku ciśnienia docisku 30 MPa. Stosowanie wyższych wartości ciśnienia docisku jest więc niewskazane.



Rys. 3. Obrazy elastoptyczne wyprasek z PS oraz warunki przetwórstwa: a), b) ciśnienie docisku, c), d) temperatura wtrysku

Fig. 3. Elastoptycal images of PS mouldings and their processing conditions: a), b) holding pressure, c), d) melt temperature

Stan naprężeń własnych występujący w wyprasce w różnej temperaturze wtrysku przedstawiono na rysunkach 3c i 3d. W niższej temperaturze tworzywa (200°C) izochromy układają się równomiernie i symetrycznie, jednak szerokość poszczególnych pól izochrom jest niewielka, o czym świadczy duża wartość różnicy naprężeń głównych. Tuż za przewężką wartość  $\sigma_1 - \sigma_2 = 6,84$  MPa. Wartość tę uzyskano z tablicy [5]. Natomiast układ izochrom wypraski wytworzonej w temperaturze wtrysku równej 240°C wskazuje na występowanie mniejszych wartości  $\sigma_1 - \sigma_2$ , o czym świadczą szerokie pola

izochrom. Podobnie jak w poprzednim przypadku, dla wyższej temperatury wtrysku izochroma zerowa (zaznaczona kolorem czarnym) jest znacznie szersza, co należy tłumaczyć dłuższym czasem chłodzenia i związanym z tym dłuższym czasem relaksacji naprężeń.

### 3. PODSUMOWANIE

Wyselekcjonowano parametry procesu wtryskiwania, których wartość decyduje o występowaniu większych lub mniejszych wartości  $\sigma_1 - \sigma_2$  oraz ich koncentracji. W toku prowadzonych badań ustalono, że z tego punktu widzenia wielkościami w znaczący sposób wpływającymi na stan naprężeń własnych są ciśnienie docisku oraz temperatura wtrysku. Przy czym korzystniejsze wydaje się stosowanie wyższej temperatury wtrysku oraz mniejszej wartości ciśnienia docisku.

### LITERATURA

- [1] Bachmacz W., Werner K.: Wytrzymałość materiałów: studium doświadczalne. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
- [2] Kamal R., Lai-Fook R.: Residual thermal stresses in injection moldings of thermoplastics. *Polymer Engineering and Science* 2002, 42 (5).
- [3] Lee Y., Kwon T.: Numerical study of residual stress and birefringence in injection molded parts. The Polymer Processing Society, 17<sup>th</sup> Conference Proceedings, Montreal 2001.
- [4] Johannaber F.: Injection molding machines. Wyd. Poradników i Książek Technicznych Plastech, Warszawa 2000.
- [5] Stupnicki J.: Mechanika techniczna, metody optyczne badań w mechanice. PWN, Warszawa 1984.
- [6] Szlezyngier W.: Metody badań tworzyw sztucznych. Wyd. Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1992.

## RESIDUAL STRESS OF PS INJECTION MOULDINGS AS A FUNCTION OF PROCESSING CONDITIONS

### Summary

The paper presents the results of the investigations of influence of the amorphous polystyrene (PS) processing on the diversity of the residual stresses observed in the injection moulded piece. For the tests, the standardized mould piece designed for the investigations of the processing shrinkage of thermoplastics materials has been used. The state of residual stresses has been analysed by means of photoelastic method (used stress viewer equipment) on the basis of the layout and size of the isochromatics (fields with the same colour), which determine the mould piece's areas where the same value for the difference of main tensions. This method is an intermediate method of estimation of residual stresses in mould pieces after the processing operations and is a result of many factors.

Key words: injection molding, polymer processing, residual stresses

## POLIMERY TERMOPLASTYCZNE NAPEŁNIONE WĘGLEM KAMIENNYM

Maciej Rojek, Józef Stabik

Politechnika Śląska, Zakład Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych  
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny  
ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice

W artykule omówiono możliwości wykorzystania węgla kamiennego jako napelnacza polietylenu i poliamidu. Przedstawiono wyniki badań mechanicznych i oporności powierzchniowej polietylenu i poliamidu, napelnionych dwoma rodzajami węgla kamiennego. Uzyskane wyniki wskazują, że wpływ węgla kamiennego na właściwości mechaniczne polietylenu i poliamidu jest podobny do oddziaływania napelniaczy mineralnych. Wprowadzenie węgla kamiennego do polietylenu powoduje korzystne, znaczne zmniejszenie oporności powierzchniowej.

Słowa kluczowe: polietylen, poliamid, napelniacze, węgiel kamienny

### 1. WPROWADZENIE

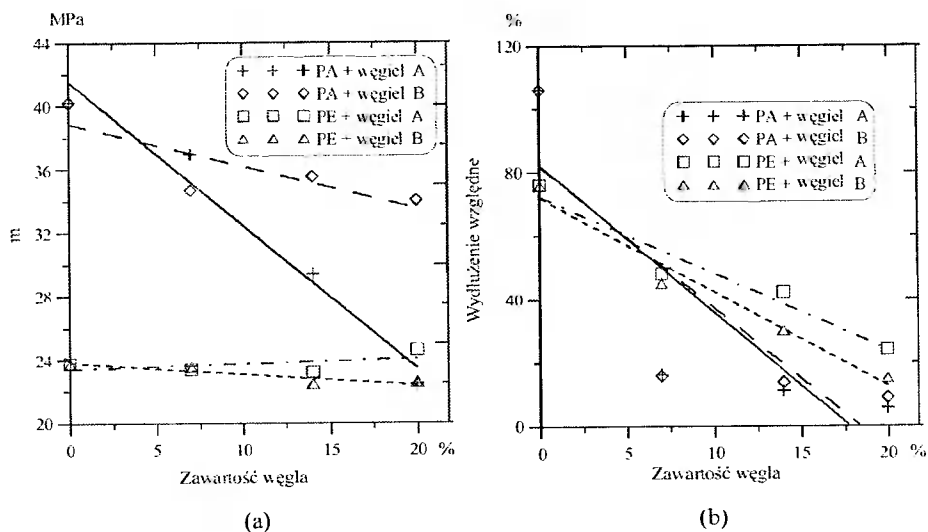
Najczęściej wprowadzanymi do polimerów postaciami węgla są włókna węglowe i grafitowe – sadza i grafit. Mniej rozwinięte są badania dotyczące węgla kamiennego jako napelniacza. Nie jest on alotropową odmianą węgla pierwiastkowego, lecz fizycznie i chemicznie heterogeniczną substancją [1]. Dotychczas w literaturze ukazało się kilka doniesień na temat zastosowania węgla kopalnych do napelniania tworzyw termoplastycznych. Badania te dotyczą węgla z Karelii w Rosji o zawartości pierwiastka C do 98% i dużej zawartości fulerenów [2-4]. Ciekawe rezultaty uzyskano wprowadzając węgiel kopalny do żywic epoksydowych [5, 6]. W Zakładzie Karbochemii PAN w Gliwicach oraz w Zakładzie Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych Politechniki Śląskiej podjęto badania nad wprowadzeniem węgla kopalnego do polimerów termoplastycznych. W artykule przedstawiono właściwości mechaniczne i oporność powierzchniową kompozytów polietylenu dużej gęstości oraz poliamidu 6 z dwoma rodzajami węgla kamiennego.

### 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań zastosowano polietylen dużej gęstości (Finathene 5502, ATOFINA) oraz poliamid 6 (Nevimid 6 MLD, Nevicolor Sp.A.). Do polimerów wprowadzano węgiel kamienny (ozn. A) o zawartości 83,6% pierwiastka C i średniej średnicy ziaren 8,0  $\mu\text{m}$  oraz węgiel antracytowy (ozn. B) o zawartości 93,5% pierwiastka C i średniej średnicy ziaren 10,9  $\mu\text{m}$ . Napelniacze wprowadzono w ilości 7, 14 i 20% obj. z wykorzystaniem mieszalnika dwuślimakowego. Próbkę z poliamidem poddano klimatyzacji w wodzie o temperaturze 90°C w czasie 4 godzin. Zależności wytrzymałości na rozciąganie i wy-

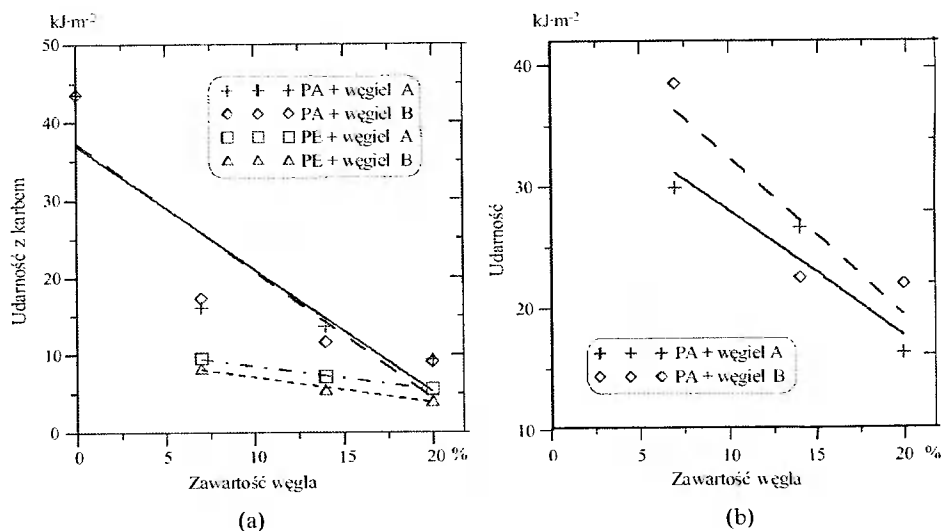


dłużenie do zerwania od zawartości napelnacza przedstawiono na rysunku 1, a zależność udarności od zawartości napelnacza na rysunku 2.



Rys. 1. Zależność wytrzymałości na rozciąganie (a) i wydłużenia do zerwania (b) od zawartości węgla

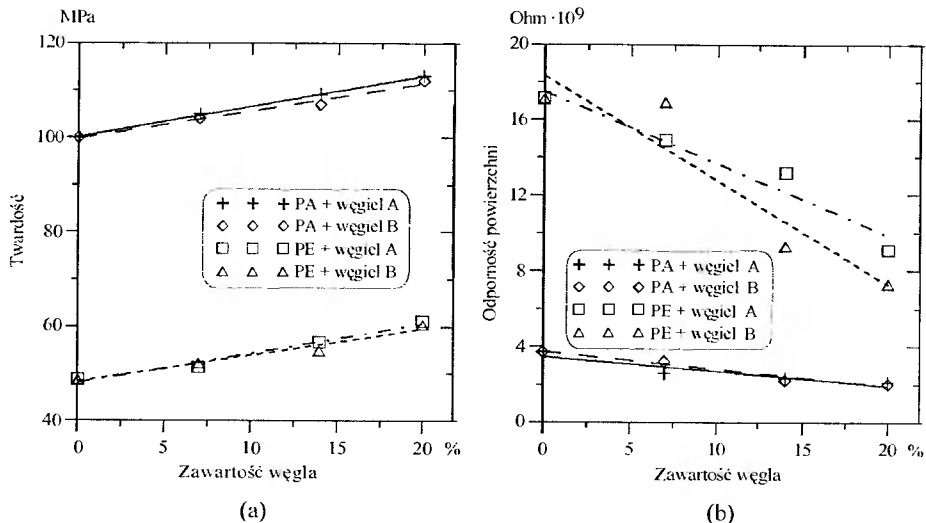
Fig. 1. Dependence of tensile strength (a) and elongation at break (b) on mined coal content



Rys. 2. Zależność udarności z karbem (a) i udarności bez karbu (b) od zawartości węgla kamiennego

Fig. 2. Dependence of notched (a) and un-notched (b) impact strength on mined coal content

Wpływ ilości węgla na twardość przedstawiono na rysunku 3a, a na oporność powierzchniową na rysunku 3b.



Rys. 3. Zależność twardości (a) i oporności powierzchniowej (b) od zawartości węgla kamiennego  
 Fig. 3. Dependence of Brinell hardness (a) and surface resistivity (b) on mined coal content

### 3. ANALIZA WYNIKÓW

Na podstawie wyników próby rozciągania polietylenu można stwierdzić, że wpływ zawartości i rodzaju węgla na zmianę wytrzymałości na rozciąganie jest niewielki. Natomiast zanotowano obniżenie wytrzymałości (około 50%) dla poliamidu napełnionego węglem typu A. Dla wszystkich kompozytów zanotowano podobny, znaczny spadek wydłużenia do zerwania wraz ze wzrostem zawartości węgla. Wyraźniejszy spadek odkształcenia nastąpił dla kompozytów z osnową poliamidową. Wyniki oznaczeń udarności wskazują, że wartość tej cechy wytrzymałościowej zmniejsza się proporcjonalnie do zawartości węgla. Wyniki pomiarów twardości świadczą o tym, że rośnie ona w miarę wzrostu zawartości węgla w polietylenie i poliamidzie. Rezultaty uzyskane dla obu rodzajów węgla są zbliżone. Na podstawie przeprowadzonych badań mechanicznych stwierdzono, że wpływ węgla kamiennego jest podobny do wpływu napełniaczy mineralnych nie pokrywanych środkami powierzchniowo-czynnymi i wiążącymi.

Korzystne zmniejszenie oporności powierzchniowej, skutkujące zmniejszeniem podatności na elektryzowanie, uzyskano po wprowadzeniu badanych węgli do polietylenu, natomiast dodatek węgla do poliamidu w niewielkim stopniu wpływa na oporność powierzchniową.

Planuje się kontynuację badań nad poprawą wzajemnego oddziaływania napełniacza z osnową polimerową, co powinno wpłynąć na poprawę właściwości wytrzymałościowych.

### 4. WNIOSKI

Wprowadzenie węgla kamiennego do polietylenu i poliamidu jest celowe ze względów ekonomicznych, a do polietylenu także z uwagi na zmiany oporności powierzchniowej.

Wprowadzenie węgla w badanym zakresie zawartości (do 20%) do polietylenu dużej gęstości nie wpływa istotnie na wytrzymałość na rozciąganie, natomiast zmniejsza odkształcalność i udarność oraz zwiększa twardość kompozytów poliamidowych i polietylenowych.

Wpływ węgla kopalnego na właściwości mechaniczne polietylenu i poliamidu jest podobny do oddziaływania napelniaczy mineralnych.

## LITERATURA

- [1] van Krevelen D.W.: *Coal. Topology – Physic – Chemistry – Constitution*. Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo 1993.
- [2] Rozhkova N.: *Shungite-Carbon – mineral filler for polymeric composite materials*. Proc. Int. Symp. Eurofillers '99, Lyon 1999.
- [3] Solovieva A.B., Neschadina L.E., Rojkova N.N., Gorbatkina Ju.A., Kolbanev I.V., Wolfson S.A.: *Intern. J. Polymeric Mater.* 1997, **36**, 11.
- [4] Lu J.J., Li F., Zhu S.Y., Ye J.L., Xie K.C.: *Studies on the coal-powder filled polypropylene*. Proc. Int. Conf. Coal Science, Taiyuan '99, Chiny, 1053.
- [5] Kurzeja L., Hennek K., Rojek M., Stabik J.: *Badanie ciepłoodporności kompozycji epoksydowo-węglowych*. Mat. II Konf. Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne, Kozubnik 1996, 145.
- [6] Kurzeja L., Rojek M.: *Badania ciepłoodporności kompozytów epoksydowo-węglowych*. Mat. III Konf. Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne, Ustroń 1998, 143.

## THERMOPLASTIC POLYMERS FILLED WITH MINED COAL

### Summary

The paper discusses possibilities of application of mined coal with different carbonization degree as a filler of polyethylene and polyamide. Mechanical properties and surface resistivity of polyethylene and polyamide filled with two different mined coals are presented. Achieved results indicate that influence of introduction of mined coal into polyethylene and polyamide is similar to the influence of mineral fillers. Additionally mined coal causes essential surface resistivity decrease of polyethylene.

Key words: polyethylene, polyamide, fillers, mined coal

## ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI ADHEZYJNYCH KOMPOZYTÓW POLIMEROWO-DRZEWNYCH

Anna Rudawska

Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny  
Katedra Podstaw Inżynierii Produkcji  
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości adhezyjnych niektórych kompozytów polimerowo-drzewnych (WPC). Zostały one określone poprzez wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej. Badania podjęto w celu uzyskania informacji dotyczących właściwości powierzchni, mających istotne znaczenie w procesach, w których występuje zjawisko adhezji, takich jak m.in. klejenie oraz malowanie.

Słowa kluczowe: swobodna energia powierzchniowa, kompozyty polimerowo-drzewne

### 1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach coraz większą uwagę zwraca się na modyfikowane różnymi napełniaczami wzmacniającymi polimery, określane jako kompozyty polimerowe, które są wykorzystywane w przemyśle m.in. jako materiały konstrukcyjne, adhezyjne i powłokowe [1, 2]. Zainteresowanie to wynika głównie z wielu zalet kompozytów, zarówno w stosunku do polimerów, jak i do innych typowych materiałów konstrukcyjnych, np. metali. Coraz częściej można spotkać informacje dotyczące zastosowania kompozytów polimerowo-drzewnych (WPC), w których wykorzystywane są napełniacze drewnopochodne [2, 3].

Ze względu pojawiające się informacje na temat szerokiej możliwości zastosowania kompozytów polimerowo-drzewnych wydaje się być interesujące przeprowadzenie badań mających na celu określenie właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej tych kompozytów. Poznanie tych właściwości może mieć istotne znaczenie m.in. przy łączeniu elementów wykonanych z kompozytów polimerowo-drzewnych (np. poprzez klejenie), nakładaniu różnego rodzaju powłok itp.

Kompozyty polimerowe (polimery wzmocnione) są materiałami o strukturze fizycznej, złożonymi z fazy ciągłej (matrycy, np. polimeru) oraz jednej lub więcej faz nieciągłych, zdyspergowanych w matrycy [1]. Są to materiały makroskopowo monolityczne, które otrzymano w wyniku połączenia różnych komponentów. Właściwości kompozytów są inne w porównaniu z właściwościami każdego z tych komponentów osobno.

Wśród kompozytów polimerowych można wyróżnić polimery z napełniaczem tworzącym fazę makroskopowo jednorodną łącznie z cząsteczkami dyskretnymi (napełniacze w formie ziarnistej, proszkowej oraz modyfikatory udarność), polimery z napełniaczem włóknistym oraz wzajemnie przenikające się sieci polimerowe (układy IPN).

Właściwości fizyczne kompozytów (polimerów wzmocnionych) zależą m.in. od metody ich otrzymywania i formowania, rodzaju napełniacza, sposobu jego rozłożenia w matrycy oraz od ukierunkowania włókien w poszczególnych warstwach kompozytu [1].

## 2. WŁAŚCIWOŚCI ADHEZYJNE

Właściwości adhezyjne mają istotne znaczenie w procesach, w których występuje zjawisko adhezji, m.in. w klejeniu, malowaniu, lakierowaniu, nakładaniu powłok, drukowaniu i in. Jako miara właściwości adhezyjnych coraz częściej wykorzystywana jest swobodna energia powierzchniowa.

Swobodna energia powierzchniowa jest jedną z funkcji termodynamicznych, opisującą stan równowagi atomów w warstwie wierzchniej materiałów. Jest to charakterystyczna wielkość właściwa każdemu ciału.

Istnieje wiele bezpośrednich metod wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej cieczy. Brak jest natomiast bezpośrednich metod wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych. W związku z tym wykorzystuje się różne metody pośrednie. Wśród nich można wyróżnić metodę Fowkesa, Owensa-Wendta, Wu, Zismana, Neumanna oraz coraz bardziej rozpowszechnioną metodę van Ossa-Chaudhury'ego-Gooda [4, 5].

## 3. METODYKA BADAŃ

### 3.1. MATERIAŁY WYKORZYSTANE W BADANIACH

Do badań wykorzystano próbki kompozytów polimerowo-drzewnych, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka badanych materiałów  
Table 1. Characteristic of testing materials

Lp.	Rodzaj materiału	Rodzaj napełniacza	Udział procentowy napełniacza
1	PVC	bez napełniacza	0
2	PVC	C120 Lignocel	25
3	PVC	C120 Lignocel	35

Metodyka przygotowania próbek została przedstawiona w pracy Zajchowskiego [3]. W badaniach uwzględniono zarówno polimer bez napełniacza, jak i z napełniaczem drewnopochodnym.

### 3.2. METODA POMIARÓW I STANOWISKO BADAWCZE

W prezentowanej pracy wykorzystano metodę Owensa-Wendta. Przy określaniu swobodnej energii powierzchniowej wykorzystano dwie cieczce pomiarowe o znanym napięciu powierzchniowym oraz znanych wartościach składowych polarnej i dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej. Jako ciecz bipolarną zastosowano wodę destylowaną, natomiast jako ciecz apolarną – diiodometan. Woda destylowana jest cieczą silnie polarną, gdyż jej składowa polarna wynosi  $51 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  przy całkowitej swobodnej energii powierzchniowej  $72,8 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  [4]. Składowe swobodnej energii powierzchniowej

dijodometanu wynoszą odpowiednio: polarna –  $2,4 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ , dyspersyjna –  $50,8 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  [4]. Składowe  $\gamma_s^d$  i  $\gamma_s^p$  badanych materiałów można obliczyć z zależności przedstawionych w [5].

W celu obliczenia swobodnej energii powierzchniowej przeprowadzono pomiary kąta zwilżania  $\Theta$  badanych materiałów. Wykorzystano przy tym metodę bezpośredniego pomiaru kąta, jaki tworzy kropla cieczy pomiarowej z badaną powierzchnią.

#### 4. WYNIKI BADAŃ

Uzyskane wyniki wartości swobodnej energii powierzchniowej dla badanych kompozytów polimerowo-drzewnych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Swobodna energia powierzchniowa badanych kompozytów polimerowo-drzewnych  
Table 2. Surface free energy of testing wood-plastic composites

Lp.	Rodzaj badanych materiałów	Swobodna energia powierzchniowa $\gamma_s$ [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]		
		$\gamma_s$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s^d$
1	PVC	34,0	30,5	3,5
2	PVC + C120 Lignocel 25%	37,9	36,3	1,6
3	PVC + C120 Lignocel 35%	38,5	38,1	0,4

Jak można zauważyć, wartość swobodnej energii powierzchniowej dla materiału bez napełniacza jest mniejsza w porównaniu z wartością  $\gamma_s$  kompozytu polimerowo-drzewnego. Ponadto wraz ze wzrostem zawartości udziału napełniacza drzewnego wzrasta wartość swobodnej energii powierzchniowej. Wprawdzie zmiana ta nie jest zbyt znaczna, ale zmienia się dość zauważalnie wartość składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej (obserwuje się spadek wartości wraz ze wzrostem tego udziału). Największą wartość składowej polarnej  $\gamma_s$  obserwuje się dla polimeru bez napełniacza.

#### 5. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań można zauważyć, iż kompozyty polimerowo-drzewne wykazują lepsze właściwości adhezyjne (wyższą wartość swobodnej energii powierzchniowej  $\gamma_s$ ) niż polimery, które nie zawierają napełniaczy. Można również zaobserwować, że wraz ze zwiększeniem ilości napełniacza pochodzenia drzewnego wzrasta wartość swobodnej energii powierzchniowej. Oczywiście przedstawione wnioski dotyczą badanych materiałów. W celu pełnego (uogólnionego) określenia wpływu dodatku i ilości napełniacza drzewnego należy przeprowadzić badania różnorodnych kompozytów polimerowo-drzewnych, w których występują różne polimery oraz napełniacze. Prowadzone są dalsze badania mające na celu uwzględnienie także wpływu metody przygotowania kompozytów polimerowo-drzewnych na ich właściwości adhezyjne.

#### LITERATURA

[1] Żuchowska D.: Polimery konstrukcyjne. WNT, Warszawa 2000.

- [2] Zajchowski S.: Badania kompozytów polimerowo-drzewnych. Mat. VIII Profesorskich Warsztatów Naukowych Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych, Koszalin - Darłówek 2003.
- [3] Zajchowski S.: Kompozyty polimerowo-drzewne. Przetwórstwo, struktura, właściwości. Mat. X Profesorskich Warsztatów Naukowych Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych, Lublin – Kazimierz Dolny 2005.
- [4] Żenkiewicz M.: Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielko-cząsteczkowych. WNT, Warszawa 2000.
- [5] Jańczuk B., Białopiotrowicz T.: *Polimery* 1987, **32**, 269-271.

## THE ANALYSIS OF WOOD-PLASTIC COMPOSITES' ADHESIVE PROPERTIES

### Summary

This paper presents test results of adhesive properties of some wood-plastic composites. These properties were determined by surface free energy. The aim of the analysis mentioned above was to verify wood-plastic composites' surface usefulness for those processes in which adhesion appears, such as gluing or painting.

Key words: surface free energy, wood-plastic composites

## REAKCJE W WARSTWIE WIERZCHNIEJ MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH INDUKOWANE ŚWIATŁEM LASEROWYM

Piotr Rytlewski, Marian Żenkiewicz

Uniwersytet Kazimierza Wielkiego  
Wydział Matematyki, Fizyki i Techniki, Katedra Inżynierii Materiałowej  
ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz

W artykule omówiono niektóre ze zmian warstwy wierzchniej materiałów polimerowych, zachodzących pod wpływem promieniowania laserowego. W szczególności przedstawiono opis przebiegu fotolizy, generowania wolnych rodników, sieciowania, utleniania, fotopolimeryzacji i zmian stanu cieplnego warstwy wierzchniej tych materiałów.

Słowa kluczowe: promieniowanie laserowe, warstwa wierzchnia, materiały polimerowe

### 1. WPROWADZENIE

Lasery modyfikowanie warstwy wierzchniej (WW) materiałów polimerowych umożliwia precyzyjną zmianę różnych właściwości tej warstwy, głównie takich jak wartość swobodnej energii powierzchniowej, sieciowanie oraz kształt geometryczny powierzchni. Nie zmieniają się przy tym właściwości materiału znajdującego się pod tą warstwą. Proces modyfikowania laserowego jest prosty, łatwo kontrolowany i ekologicznie bezpieczny. Jest to jedna z najnowszych metod modyfikowania WW, a jej mechanizmy fizykochemiczne nie są jeszcze jednoznacznie poznane [1-3].

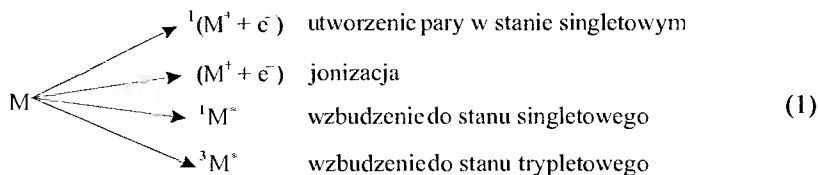
### 2. REAKCJE FOTOCHEMICZNE

#### 2.1. FOTOLIZA I GENEROWANIE WOLNYCH RODNIKÓW

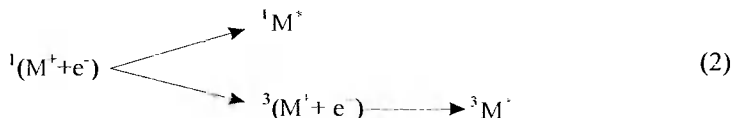
Badania fotolizy polimerów zostały zapoczątkowane wyjaśnianiem mechanizmu powstawania wolnych rodników podczas radiolizy związków organicznych, zachodzącej pod wpływem promieniowania gamma lub elektronowego. Dla fotonów o energiach większych od 10 eV rodzaj i ilość produktów tej reakcji są podobne do produktów radiolizy. Fotony promieniowania laserowego na ogół nie mają tak dużych energii i dlatego nie są one w stanie doprowadzić do pęknięcia niektórych wiązań chemicznych [4].

Absorpcja promieniowania laserowego przez segment cząsteczki M materiału polimerowego może prowadzić do następujących procesów:

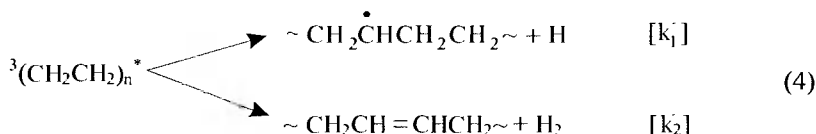
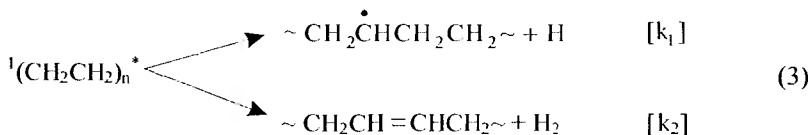




a także relaksacji spinu w parze ( $M^+ + e^-$ ):



Dla fotonów promieniowania laserowego, których energia jest mniejsza od energii wiązania chemicznego w cząsteczce (M) oraz energii jej jonizacji, jedyną drogą fotochemicznej transformacji cząsteczki jest jej relaksacja ze wzbudzonych stanów singletowych. Wraz ze wzrostem energii fotonów, wzrasta także liczba wzbudzonych stanów trypletowych segmentów makrocząsteczek materiału polimerowego. Dla cząsteczek we wzbudzonych stanach singletowych ( $^1M^*$ ) dominuje eliminacja wodoru cząsteczkowego ( $H_2$ ), podczas gdy dla wzbudzonych stanów trypletowych ( $^3M^*$ ) wzrasta eliminacja wodoru atomowego (H) [4]:



Dla stanu singletowego  $S^*$  segmentu makrocząsteczki polietylenu stała ( $k_2$ ) szybkości reakcji jest znacznie większa niż stała  $k_1$  ( $k_2 \gg k_1$ ), natomiast dla cząsteczki w stanie trypletowym  $T^*$  stała ( $k'_2$ ) szybkości reakcji jest znacznie mniejsza niż stała  $k'_1$  ( $k'_2 \ll k'_1$ ). Dla większych energii fotonów promieniowania laserowego duży wpływ na zmiany WW ma także pękanie wiązań C–C, co jest przyczyną powstawania oligomerów, a także produktów małych cząsteczkowych.

Bezpromienista dezaktywacja wzbudzonych stanów trypletowych generowanych podczas fotolizy jest główną przyczyną pękania wiązań C–H i powstawania różnych rodzajów wolnych rodników.

## 2.2. SIECIOWANIE

Sieciowanie jest jednym ze skutków oddziaływania promieniowania laserowego na materiał polimerowy w WW. Zachodzi ono wskutek reakcji chemicznej między dwoma makrocząsteczkami w miejscach reaktywnych tych makrocząstek, znajdujących się wewnątrz ich łańcucha głównego lub na jego końcach. W efekcie między łańcucha-

mi makrocząsteczek tworzą się wiązania poprzeczne. Wyróżnia się sieciowanie międzycząsteczkowe oraz wewnątrzcząsteczkowe, przy czym każde z nich może zachodzić według mechanizmu rodnikowego lub jonowego. Efekty ilościowe sieciowania można określać na podstawie zmian kształtu linii widmowych w spektroskopii fotoelektronowej, a także na podstawie zmniejszenia się rozpuszczalności zmodyfikowanego materiału [5, 6].

### 2.3. UTLENIANIE

Pękanie wiązań chemicznych w makrocząsteczce pod wpływem promieniowania laserowego prowadzi do powstania rodników mogących reagować z tlenem. Na ogół WW materiału polimerowego, zanim zostanie poddana modyfikowaniu laserowemu, znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej z otoczeniem, jakim jest najczęściej powietrze. Z tego względu WW zawiera w sobie pewną ilość tlenu biorącego udział w procesach utleniania tej warstwy [7, 8].

### 2.4. FOTOPOLIMERYZACJA

Fotopolimeryzacja może zachodzić w wyniku sieciowania z udziałem łańcuchów polimeru lub wskutek polimeryzacji monomeru zawierającego przynajmniej jedno wiązanie podwójne. Drugi z procesów jest reakcją łańcuchową przebiegającą bardzo szybko i na dużą skalę, zwłaszcza podczas stosowania promieniowania laserowego o dużej energii. Proces fotopolimeryzacji może zatem doprowadzić do powstania trójwymiarowej sieci polimerowej o dużym stopniu usieciowania [9].

## 3. EFEKTY TERMICZNE

W opisie efektów termicznych promieniowania laserowego łączy się wyniki analiz przewodnictwa ciepła z termiczną ablacją materiału polimerowego. Jednowymiarowe równanie dyfuzji ciepła, przedstawiające zmiany temperatury  $T$  w kierunku  $z$ , w czasie  $t$ , z prędkością ablacji materiału  $v$ , może być przedstawione w postaci [10]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = v \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{\rho c_p} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial T_Q}{\partial t} \quad (5)$$

gdzie:

$\rho$  i  $c_p$  – odpowiednio: gęstość i ciepło właściwe materiału polimerowego,

$\frac{\partial T_Q}{\partial t}$  – wzrost temperatury w czasie jako efekt generowanego ciepła.

Maksymalna głębokość dyfuzji ciepła  $l_{th}$  generowanego przez promieniowanie laserowe o czasie  $t_p$  trwania impulsu może być obliczana ze wzoru [11]:

$$l_{th} = (4Dt_p)^{1/2} \quad (6)$$

Dla większości materiałów polimerowych wartości stałej dyfuzji  $D$  są rzędu  $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Na tej podstawie można oszacować maksymalną głębokość dyfuzji ciepła w tych materiałach, która dla nanosekundowych impulsów promieniowania laserowego może dochodzić do około 100 nm.

#### 4. PODSUMOWANIE

Lasery stwarzają nowe możliwości modyfikowania WW różnych materiałów polimerowych. Może ono obejmować zarówno jedynie ściśle określone fragmenty materiału (np. litografia), jak też może być prowadzone na całej jego powierzchni. W tym drugim przypadku wymagane jest stosowanie pryzmatów optycznych umożliwiających zwiększenie pola powierzchni przekroju wiązki laserowej lub skanerów do odpowiedniego przesuwania materiału w polu tej wiązki.

#### LITERATURA

- [1] Lawrence J., Li L.: *Material Sci. and Eng.* 2001, **303**, 142.
- [2] Callewaert K., Martelé I., Breban L., Naessens K., Vandaele P., Baets R., Geuskens G., Schacht E.: *Appl. Surf. Sci.* 2003, **208-209**, 218.
- [3] Bäuerle D.: *Laser Processing and Chemistry*. Springer, Berlin 2000.
- [4] Skurat V.: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 2003, **208**, 27.
- [5] Yip J., Chan K., Sin K.M., Lau K.S.: *Appl. Surf. Sci.* 2003, **205**, 151.
- [6] Simbürger H., Kern W., Hummel K., Hagg C.: *Polymer* 2000, **41**, 7883.
- [7] Krüger J., Kautek W.: *Adv. Pol. Sci.* 2004, **168**, 247.
- [8] Øiseth S.K., Krozer A., Lausmaa J., Kasemo B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **92**, 2833.
- [9] Fouassier J.P., Rabek J.F.: *Laser in Polymer Science and Technology: Application*. Vol. 3, CRC Press, Boca Raton 1990.
- [10] Bityurin N., Luk'yanchuk B.S., Hong H.M., Chong C.T.: *Chem. Rev.* 2003, **103**, 119.
- [11] Kreutz E.W., Freichs H., Mertin M., Wesner D.A., Pfleging W.: *Appl. Surf. Sci.* 1995, **86**, 266.

### LASER INDUCED REACTIONS IN SURFACE LAYER OF POLYMERIC MATERIALS

#### Summary

Changes appearing in surface layer of polymeric materials as an effect of laser surface treatment are presented. Special emphasis was put on photolysis reactions, radical formation, crosslinking, photooxidation, photopolymerization and thermal effects.

Key words: laser radiation, surface layer, polymeric materials

## WYBRANE EKOLOGICZNE PROBLEMY PRZETWÓRSTWA I STOSOWANIA MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Władysław M. Rzymski

Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników  
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

Problemy przetwórstwa i stosowania materiałów polimerowych związane są m.in. z niekorzystnym wpływem na środowisko substancji pomocniczych oraz produktów ich przemian. W przypadku przemysłu gumowego dotyczy to głównie toksycznego działania II-rzędowych, lotnych lub rozpuszczalnych N-nitrozoamin, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zawartych w plastyfikatorach pochodzenia petrochemicznego, a także tlenku cynku.

Słowa kluczowe: tworzywa polimerowe, przemysł gumowy, N-nitrozoaminy, tlenek cynku, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

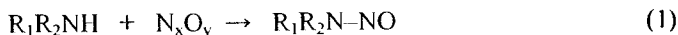
### 1. WPROWADZENIE

Fascynacja nowymi materiałami polimerowymi oraz wydajnymi metodami wytwarzania wyrobów o coraz lepszych właściwościach nie może być usprawiedliwieniem i upoważnieniem dla ich wytwórców i użytkowników do pomijania faktu, że cały łańcuch wytwarzania – użytkowanie wyrobu jest realizowany z wykorzystaniem ograniczonych zasobów środowiska naturalnego oraz jego obciążaniem przez odpady produkcyjne i użytkowe, a także substancje – preparaty pomocnicze i wspomagające, stosowane podczas wytwarzania i przetwarzania takich materiałów. Towarzyszący rozwojowi technologii wzrost świadomości ekologicznej oraz rzeczywistych i potencjalnych zagrożeń ze strony tych substancji, a także działania proekologiczne i legislacyjne nie mogą być traktowane jako cele same w sobie, pozostające zwykle w konflikcie z ekonomiką przedsięwzięć techniczno-technologicznych, ale jako troska o zachowanie środowiska w stanie umożliwiającym bezpieczny byt i rozwój przyszłych pokoleń.

Przemysł gumowy uważany jest za branżę produkcyjną stwarzającą zagrożenia ekologiczne i toksyczne, powodowane stosowanymi w nim surowcami, materiałami i procesami. Wynika to m.in. z nieznanomości istoty rzeczy oraz wycinkowego tylko traktowania tej dziedziny wytwórczości. W pracy dokonano przeglądu wybranych, najważniejszych zagrożeń występujących w tym przemyśle oraz działań podejmowanych w celu ich wyeliminowania lub ograniczenia. Obejmują one szkodliwe działanie lotnych i/lub rozpuszczalnych II-rzędowych N-nitrozoamin (NNA), wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) – zawartych w stosowanych jako zmiękczacze olejach pochodzenia petrochemicznego, a ostatnio także tlenku cynku. Warto podkreślić, że zagrożenia te występują także w przemyśle wszystkich innych materiałów polimerowych, w innej jedynie skali i natężeniu niż w przemyśle gumowym.

## 2. N-NITROZOAMINY

Najbardziej niebezpieczne i szkodliwe dla zdrowia człowieka są N-nitrozowe pochodne amin II-rzędowych ( $R_1R_2N-NO$ ), których podstawniki  $R_i$  zawierają atom wodoru w pozycji  $\alpha$  względem atomu azotu aminowego. Aminy takie powstają w wyniku przemian chemicznych części przyspieszaczy wulkanizacji, donorów siarki oraz niektórych substancji przeciwstarzeniowych, a ich pochodne N-nitrozowe tworzą się w ciągu nie do końca wyjaśnionych reakcji nitrozowania amin w stanie gazowym lub ciekłym przez czynnik nitrozujący  $N_xO_y$ :



Czynnikami nitrozującymi ( $N_xO_y$ ) mogą być związki organiczne z grupami nitrozowymi, np. niektóre porofory, azotany i azotyny obecne w surowcach, kauczukach i stopach eutektycznych do wulkanizacji ciągłej profili, tlenki azotu obecne w powietrzu lub zaadsorbowane na powierzchni napelniaczy oraz gazy spalinowe z silników dieslowskich lub gazowych, stosowanych w środkach transportu zakładowego.

Powstawanie NNA w zakładach przemysłu gumowego jest możliwe podczas sporządzania i przetwarzania mieszanek kauczukowych, ale przede wszystkim podczas wulkanizacji wyrobów i ich późniejszego składowania. NNA przedostają się do organizmu drogą pokarmową lub oddechową [1] i mogą powodować powstawanie m.in. raka wątroby. Jak dotąd stwierdzono rakotwórcze działanie NNA jedynie w przypadku zwierząt. Nie ma natomiast bezpośrednich klinicznych i epidemiologicznych dowodów o ich kancerogennym działaniu na ludzi, w tym na pracowników nowoczesnych zakładów przemysłu gumowego [2]. Przyjmuje się, że rakotwórczo działają nie same NNA, lecz produkty ich metabolicznych przemian, w tym enzymatycznej  $\alpha$ -hydroksylazy w organizmach zwierzęcych, z utworzeniem karbokationu reagującego z kwasami nukleinowymi i/lub rybonukleinowymi. Prowadzić to może do zaburzeń w powstawaniu komórek, a w konsekwencji – do inicjowania powstawania raka [3, 4].

Prekursorami NNA są takie substancje pomocnicze wprowadzane do polimerów lub stosowane podczas przetwórstwa, z których powstawać mogą aminy II-rzędowe. W przemyśle gumowym zagrożenie stanowią: mono- i disulfid tetrametylotiuramu, pochodne kwasu dimetylo- i dietyloditiokarbaminowego, pochodne kwasu metylo- i etylofenylo-ditiokarbaminowego, di- i tetrasulfid morfoliny oraz N-oksydietyleno- i N-cykloheksylo-2-benzotiazylsulfenamid. Produktami ich przemian są drugorzędowe aminy, a następnie NNA o zróżnicowanej lotności i potencjalnej toksyczności.

Przedsięwzięte już w latach 90. XX wieku sposoby zmniejszania zagrożenia wywołanego przez NNA, w tym wymuszone w znacznym stopniu przez prawodawstwo poszczególnych krajów (RFN, Polskę itp.), obejmują ograniczenie lub eliminowanie stosowania substancji – prekursorów NNA, zamianę stosowanych dotychczas przyspieszaczy na inne oraz wprowadzanie do mieszanek kauczukowych substancji rozkładających powstające NNA. W ten sposób wprowadzono do przemysłu disulfid tetrabenzylu [4] i tetraizobutyliotiaminu [5], które są wprawdzie prekursorami amin drugorzędowych, ale o wyraźnie zmniejszonej podatności do tworzenia NNA o znacznie mniejszej lotności i toksyczności. Podobnym rozwiązaniem są przyspieszacze: N-tert-butylo-2-benzotiazylsulfenamid [6] oraz dibenzyl- i diizobutylo-ditiokarbaminian cynku [7]. Interesującą propozycją są nowe przyspieszacze i donory siarki z grupy pochodnych kwasu dialkyloditiofosforowego (Rhein Chemie [8]). Innym sposobem jest wprowadzanie do mieszanek

inhibitorów powstawania NNA lub substancji rozkładających NNA, np.  $\alpha$ -tokoferoli [9]. Wymagało to jednak dość istotnych zmian składu mieszanek kauczukowych, zatem nakładu czasu i środków na badania aplikacyjne, opracowania dość kosztownych i specjalistycznych urządzeń oraz metod oznaczania zawartości NNA (rzędu  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  gumy lub  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  powietrza) w wyrobach gumowych i na stanowiskach pracy [10, 11].

### 3. WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE

Względnie tanie i dostępne standardowe oleje aromatyczne typu DAE (ang.: *distillate aromatic extract*), stosowane jako zmiękczacze kauczuków oraz do wytwarzania olejowanych kauczuków butadienowo-styrenowych (OE-SBR), przeznaczonych m.in. do wytwarzania opon, zawierają pewne ilości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Część z WWA, w tym benzo(a)piren [BaP], benzo(e)piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, dibenzo(a,h)antracen, wymieniona jest w Dyrektywie 67/548/EWG jako wykazujące działanie rakotwórcze. Zastosowanie olejów zawierających WWA w ilości większej niż dopuszczalna (łącznie  $< 10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  oleju, przy zawartości BaP  $< 1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) powinno być ograniczone, a od 1.01.2010 r. zakazane (Dyrektywa 769/EWG). Stwarza to poważne problemy zarówno dla producentów OE-SBR, jak i wytwórców nowych i bieżnikowanych opon samochodowych, a docelowo zapewne także innych wyrobów gumowych [12]. Wytwórcy i dostawcy olejów proponują zamiarę olejów aromatycznych typu DAE na nowsze, poddane dodatkowej obróbce oleje typu TDAE (ang.: *treated distillate aromatic extract*) lub MES (ang.: *mild extract solvate*) [13]. Nowe oleje TDAE i MES są jednak droższe niż dotychczas stosowane, a ponadto nie są one jak dotąd dostępne w dostatecznej ilości. Alternatywą może być stosowanie olejów naftenowych [14], jednak w większości przypadków związane to będzie z koniecznością opracowania nowych typów OE-SBR, wprowadzenia zmian receptur mieszanek do wytwarzania opon oraz koniecznością przeprowadzenia długotrwałych i kosztownych badań atestacyjnych opon [12], co w konsekwencji spowoduje wzrost ich cen. Badania w dziedzinie opracowania technologii wytwarzania krajowych olejów typu TAED i MES prowadzi Instytut Technologii Nafty [13], a SBR modyfikowany importowanym olejem TDAE wytwarza już firma chemiczna DWORY S.A. (Ker 1712 TDAE) [15].

### 4. TLENEK CYNKU

Tlenek cynku jest aktywatorem wulkanizacji kauczuków dienowych, stosowanym w ilości 3-6 cz. wag./100 cz. wag. kauczuku, w obecności kwasów tłuszczowych. Od 29.04.2004 r. Dyrektywa Komisji Europejskiej 2004/73 klasyfikuje ZnO jako preparat „Niebezpieczny dla środowiska – N”, „Działający toksycznie na organizmy wodne – R50/53”, zalecając unikanie jego emisji do środowiska naturalnego (S61). Przyjmuje się, że ZnO może być ługowany z pyłu gumowego, powstającego m.in. podczas użytkowania opon [16, 17]. Prowadzone prace, w tym także w Polsce, zmierzają do ograniczenia ilości ZnO w mieszankach kauczukowych i wulkanizatach oraz do jego zastąpienia innymi substancjami [16-18]. Całkowite wyeliminowanie ZnO jest mało prawdopodobne, jednakże istnieją przesłanki do znacznego zmniejszenia jego ilości, bez istotnego wpływu na właściwości przetwórcze mieszanek i wulkanizatów.

## 5. PODSUMOWANIE

Przedstawiony przegląd wybranych podstawowych problemów ekologicznych w przemyśle gumowym nie wyczerpuje tej bardzo złożonej problematyki. Nowe wyzwania przed przemysłem gumowym oraz przetwórstwa materiałów polimerowych wynikną z planowanego do wdrożenia i dyskutowanego obecnie systemu REACH, a także z konieczności realizacji ustawy o substancjach i preparatach chemicznych z 11.01.2001 r. oraz Dyrektywy 92/32/EWG z 30.04.1992 r. Nie można także zapomnieć o ustawie Izby Niższej Parlamentu Francuskiego, zakazującej od 2010 r. sprzedaży i dystrybucji wszelkiego rodzaju toreb i opakowań, wykonanych z innych niż biodegradowalne materiałów polimerowych [19].

## LITERATURA

- [1] Kleps T., Pyskło L.: *Elastomery* 2001, **5** (5), 13.
- [2] Wilczyńska U., Szeszenia-Dąbrowska N., Sobala W.: *Elastomery* 2003, **7** (1), 17.
- [3] Stevenson A., Viridi R.S.: *Elastomerics* 1991, **123** (6), 22.
- [4] Seeberger D.: *Kautschuk Gummi Kunstst.* 1989, **42**, 875.
- [5] Srogosz A. (Erbsloh GmbH), 2000. *Konf. Nauk. Elastomery '2000*, Warszawa 2000.
- [6] Davies K.M., Lloyd D.G., Orband A.: *Kautschuk Gummi Kunstst.* 1989, **42**, 120.
- [7] Ohm R.F.: *Rubber World* 1997, **215** (6), 33.
- [8] Graf H.-J., Issel H.-M.: Rhein Chemie. Technical Report No. 51, 1995.
- [9] Graf H.-J.: *Kautschuk Gummi Kunstst.* 1993, **46**, 486.
- [10] Domański W.: *Elastomery* 2001, **5** (1), 29.
- [11] Kleps T., Parys T., Piaskiewicz M.: XV *Konf. Nauk. Modyfikacja Polimerów, Świeradów Zdrój* 2001.
- [12] Parasiewicz W.: *Konf. Nauk. Elastomery '2005*, Warszawa 2005.
- [13] Neau A.: *Konf. Nauk. Elastomery '2005*, Warszawa 2005.
- [14] Steinmec F., Bartyzel A.: *Konf. Nauk. Elastomery '2005*, Warszawa 2005.
- [15] Ogiegło P.: *Seminarium Naukowe Stowarzyszenia EKOOGUMA, Piastów* 2006, por. także: <http://www.dwory.pl>
- [16] Noordermeer J., Datta R.N.: *Konf. Nauk. Elastomery '2005*, Warszawa 2005.
- [17] Pyskło L., Pawłowski P.: *Konf. Nauk. Elastomery '2005*, Warszawa 2005.
- [18] Chapman A.: *Konf. Nauk. Elastomery '2005*, Warszawa 2005.
- [19] Business Image: *Plastics on Line* 2005, [www.eplastics.pl](http://www.eplastics.pl)

## SELECTED ECOLOGICAL PROBLEMS OF PROCESSING AND USE OF POLYMERIC MATERIALS

### Summary

Ecological and toxicological problems in processing and use of polymeric materials are in part connected with disadvantageous influence of additives and processing aids incorporated into polymers on the environment, In rubber industry it concerns to volatile and soluble toxic N-nitrosoamines, polycyclic aromatic hydrocarbons and lastly to zinc oxide.

Key words: polymeric materials, rubber industry, N-nitrosoamines, polycyclic aromatic hydrocarbons, zinc oxide

## MODYFIKACJA POLIETYLENU DUŻEJ GĘSTOŚCI BEZHALOGENOWYM ŚRODKIEM OPÓŹNIAJĄCYM PALENIE

Bronisław Samujło, Beata Kowalska

Katedra Procesów Polimerowych, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska  
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

Obniżenie palności polietylenu dużej gęstości osiąga się najczęściej poprzez wprowadzanie halogenowych środków opóźniających palenie. Ich oddziaływanie powoduje jednak wydzielanie dymów zawierających wysoce toksyczne i korozyjne związki chemiczne. Stosowanie bezhalogenowych związków fosforu oraz azotu także budzi ostatnio zastrzeżenia. Tego typu wad są pozbawione uwodnione tlenki metali, między innymi wodorotlenek glinu (ATH). W artykule zaprezentowano wybrane wyniki badań jednoetapowego procesu mieszania ślimakowego z granulowaniem do otrzymywania polietylenu dużej gęstości modyfikowanego ATH.

Słowa kluczowe: mieszanie ślimakowe, polietylen, wodorotlenek glinu

### 1. WPROWADZENIE

Obniżenie palności polietylenu dużej gęstości jest osiągane poprzez wprowadzenie środków opóźniających palenie – różnego rodzaju i o różnorodnym mechanizmie działania. Najczęściej są to dotychczas stosowane środki zawierające atomy chlorowca – chloru oraz bromu, o stosunkowo dużej skuteczności działania, przy jednocześnie relatywnie niskim stężeniu w tworzywie. Ich zasadniczą wadą jest przyczynianie się do wydzielania, przez ulegający procesowi rozkładu i spalania modyfikowany nimi polietylen, znacznych ilości dymów zawierających wysoce toksyczne i korozyjne związki chemiczne [1-7]. Chętnie stosowanymi bezhalogenowymi środkami opóźniającymi palenie są związki fosforu i azotu, które użyte łącznie przejawiają także oddziaływanie synergiczne na procesy zapłonu i spalania. Bezpieczeństwo stosowania tego typu środków jest jednak obecnie dyskutowane [4]. Za najbardziej bezpieczne środki opóźniające palenie, nietoksyczne i zmniejszające wydzielanie dymu, są uznawane nieorganiczne wodorotlenki metali. Do ważnych zalet tych środków należą także dostępność oraz stosunkowo niska cena i z tego powodu są to najbardziej masowo stosowanymi opóźniaczami palenia tworzyw, także poliolefinowych [2, 3, 5]. Największe znaczenie z tej grupy środków opóźniających palenie ma wodorotlenek glinu (ATH), którego zwiększający się udział w globalnej produkcji i sprzedaży antypirenów wynosi około 15% [5]. ATH rozkłada się w procesie endotermicznym, w pewnym zakresie zapobiegając nagrzewaniu się tworzywa, a uwolniona para wodna zmniejsza stężenie gazów palnych i tlenu w strefie spalania. Tlenki glinu pochodzące z rozkładu tworzą warstwę barierową na powierzchni tworzywa. Rozkład ATH zasadniczo zachodzi w temperaturze 205°C, ale temperatura jego początku może zmieniać się w granicach 190-230°C, co umożliwia zastosowanie tego środka do uniepalnienia polietylenu dużej gęstości [2, 3]. Skutecz-



ność działania niepalniącego ATH zależy ściśle od jego zawartości w tworzywie, przy czym zadowalające efekty obserwuje się dopiero powyżej pięćdziesięcioprocentowego stężenia w tworzywie. Dodanie tak dużej ilości składnika mineralnego do polietylenu wymaga prowadzenia wieloetapowych procesów mieszania walcowego lub ugniatania, odznaczających się niską wydajnością i wymagających często dodatkowego procesu technologicznego niezbędnego do uzyskania tworzywa w postaci granulatu. Tak duże obciążenie mechaniczno-ciepłne tworzywa skutkuje pogorszeniem jego właściwości oraz możliwym zmniejszeniem zakładanej odporności na zapłon i spalanie wskutek częściowego rozkładu ATH. Z tego względu podjęto badania związane z zastosowaniem wydajniejszego jednoetapowego procesu mieszania ślimakowego z granulowaniem do otrzymywania polietylenu dużej gęstości modyfikowanego antypirenem bezhalogenowym w postaci wodorotlenku glinu.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. TWORZYWO I SKŁADNIKI DODATKOWE

W przedstawionych badaniach zastosowano polietylen dużej gęstości Hostalen CRP100, wytwarzany przez firmę BASSEL ORLEN POLYOLEFINS w dwóch odmianach: „blue” o gęstości wynoszącej  $950 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  i wartości wskaźnika szybkości płynięcia wynoszącej  $6,6 \text{ g}/10 \text{ min}$  ( $190^\circ\text{C}$ ;  $21,6 \text{ kg}$ ) oznaczony dalej jako „1”, oraz „black” charakteryzujący się gęstością wynoszącą  $959 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  i analogiczną wartością wskaźnika szybkości płynięcia – „2”. Wprowadzonym do polietylenu w ilości 50% (oznaczenie „a”) oraz 60% („b”) wodorotlenkiem glinu był Martinal<sup>®</sup> OL-104G o średnim rozmiarze specjalnie modyfikowanych powierzchniowo cząstek wynoszącym  $d_{90} = 2,2\text{-}5,2 \mu\text{m}$ , gęstości wynoszącej  $2400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , gęstości nasypowej około  $500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  oraz powierzchni właściwej BET od 3 do  $5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , produkcji firmy ALBEMARLE. Zgodnie z wcześniejszymi ustaleniami [2], taka zawartość ATH w polietylenie warunkuje uzyskanie efektu samogaśnięcia. Zastosowano także środki pomocnicze, spełniające rolę głównie smarów wewnętrznych, których podstawowymi substancjami czynnymi były: amid kwasu erukowego, amid kwasu oleinowego, amidy nienasyconych kwasów karboksylowych i glicerylooleinian. Czynnikiem rozpraszającym (nośnikiem) substancji czynnych był polietylen małej gęstości.

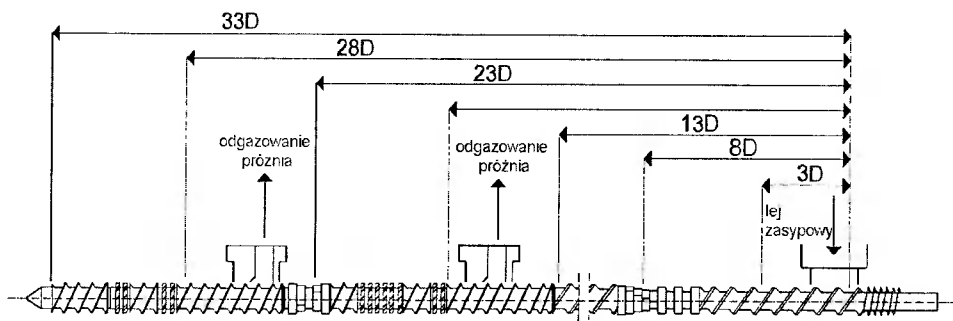
### 2.2. METODYKA BADAŃ

Proces modyfikacji polietylenu wodorotlenkiem glinu oraz środkami pomocniczymi przeprowadzono przy wykorzystaniu dwuślimakowej wylączarki współbieżnej ZE-25-33D firmy Berstorff [8]. Wybrane dane techniczne wylączarki przedstawiono w tabeli 1. Modułowa budowa zastosowanych w badaniach ślimaków umożliwiła zestawienie wymiennych elementów o różnej charakterystyce geometrycznej w konfiguracji (rys. 1), odpowiedniej do specyfiki opisywanego procesu. Bezstopniowa regulacja prędkości ślimaków oraz ich charakterystyka geometryczna umożliwiły regulowanie czasu przebywania tworzywa w układzie uplastyczniającym wylączarki, co z kolei pozwoliło oddziaływać na przebieg procesów cieplnych i reologicznych zachodzących podczas procesu mieszania.

Tabela 1. Wybrane dane techniczne dwuślimakowej wylączarki ZE-25x33D [8]

Table 1. Selected technical properties of twin screw extruder ZE-25x33D [8]

Lp.	Wielkość	Wartość
1	Moment obrotowy $M$ , Nm	$2 \times 60$
2	Maksymalna temperatura wylączania $T$ , °C	310
3	Wydajność $G$ , kg·h <sup>-1</sup>	1-10
4	Średnica ślimaków $D$ , mm	25
5	Stosunek $L/D$	33
6	Szybkość ślimaków $v$ , s <sup>-1</sup>	0,17-7,52
7	Ilość stref grzejnych $n$	9



Rys. 1. Schemat konfiguracji stref ślimaka zastosowanego w badaniach [8]

Fig. 1. Schema of screw configuration used in the investigations [8]

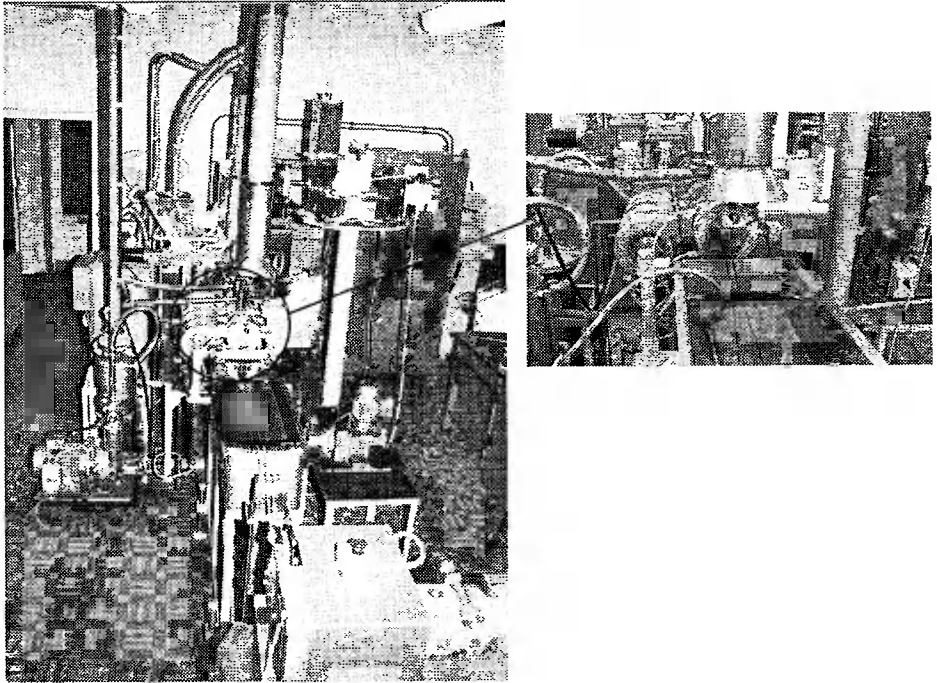
Proces jednoetapowego mieszania ślimakowego z granulowaniem przeprowadzono w linii technologicznej, której wygląd ogólny przedstawiono na rysunku 2.

Zastosowano głowicę wylączarską z dyszą dwukanałową o przekroju kołowym i średnicy kanałów wynoszącej 3,2 mm. Kolejnym elementem linii było urządzenie ochładzające, zasilane wodą bieżącą o ustalonej temperaturze i natężeniu przepływu, zapewniających stałość warunków ochładzania wytłoczyny. Wytłoczyna po wstępnym osuszeniu w urządzeniu osuszającym była odbierana przez układ odbierający granulatora. Elementem tnącym granulatora był frez tarczowy, przy czym w granulatorze zachodził także proces suszenia zasadniczego granulatu w strumieniu powietrza.

W badaniach przeprowadzono próby dozowania jednoetapowego wstępnie wymieszanych składników za pomocą śrubowego dozownika masowego oraz dwuetapowego, podczas którego 50% wodorotlenku glinu wymieszanego z polietylenem wprowadzano do układu uplastycznionego, natomiast pozostałą część z dozownika bocznego do uplastycznionego wstępnie tworzywa. Korzystniejsza ze względu na stabilność procesu, zwłaszcza pulsacje ciśnienia i temperatury, okazała się druga z wymienionych metod.

### 2.3. WYNIKI BADAŃ

Podczas próby mieszania ślimakowego wyznaczano między innymi temperaturę  $T_{1,8}$  wzdłuż układu uplastyczniającego i temperaturę tworzywa w głowicy wylączarskiej  $T_b$ , ciśnienie  $p$  tworzywa w głowicy wylączarskiej oraz masowe natężenie przepływu tworzywa  $G$  – wydajność procesu mieszania ślimakowego (tab. 2).



Rys. 2. Wygląd ogólny stanowiska badawczego: a) linia technologiczna mieszania z granulowaniem, b) głowica wylączarska

Fig. 2. General view of the research stand: a) mixing and granulating technological line, b) extrusion head

Tabela 2. Warunki procesu  
Table 2. Processing parameters

Próbka	Temperatura w strefach wylączarki °C								Temperatura tworzywa w głowicy $T_9, ^\circ\text{C}$	Ciśnienie tworzywa w głowicy $p, \text{MPa}$	Wydajność $G, \text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$
	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$T_7$	$T_8$			
1a	26	174	179	176	175	181	180	181	185	3,3	2,63
1b									192	3,7	2,42
2a	29	178	178	173	175	180	180	184	196	3,7	2,55
2b									202	3,9	2,39

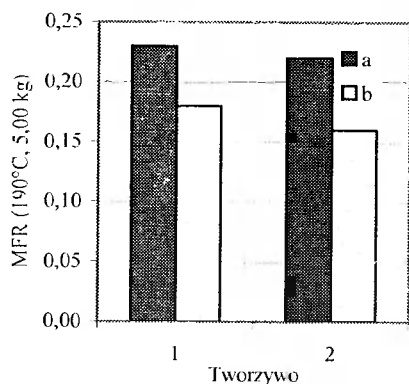
Wraz ze zwiększeniem ilości wprowadzanego do polietylenu wodorotlenku glinu wzrastały opory ruchu tworzywa wskutek zwiększonego tarcia wewnętrznego oraz zewnętrznego, co znajduje odzwierciedlenie we wzroście wartości temperatury oraz ciśnienia tworzywa w głowicy wylączarskiej. Nieznacznie zmniejszała się także wydajność procesu mieszania określana przez masowe natężenie przepływu tworzywa. W przypadku zastosowania polietylenu oznaczonego jako 2, przy tych samych warunkach procesu mieszania, opory ruchu tworzywa były wyższe, co powodowało wzrost temperatury tworzywa nieco powyżej zakładanych wartości granicznych początku rozkładu ATH (190°C).

W wyniku przeprowadzonego procesu jednoetapowego mieszania ślimakowego z granulowaniem otrzymano specjalne tworzywo polimerowe na bazie polietylenu dużej gęstości, zawierające 50 oraz 60% wodorotlenku glinu. Wybrane wielkości charakteryzujące granulat zestawiono w tabeli 3 i przedstawiono w postaci graficznej na rysunku 3.

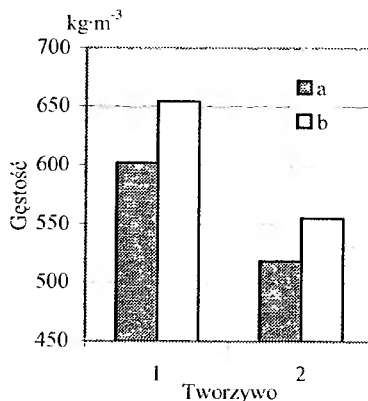
Tabela 3. Charakterystyka granulatów specjalnych tworzyw polimerowych  
Table 3. Characteristic of granulated special polymer materials

Próbka	Średni rozmiar granulki		Gęstość nasypowa $\rho$ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Wskaźnik szybkości płynięcia MFR, g/10 min	
	$d$ , mm	$l$ , mm		(190°C, 2,16 kg)	(190°C, 5,00 kg)
1a	2,55	1,91	602,0	$6,50\cdot 10^{-2}$	0,23
1b	2,43	1,40	654,3	$4,70\cdot 10^{-2}$	0,19
2a	2,41	1,86	518,4	$5,25\cdot 10^{-2}$	0,22
2b	2,38	1,72	555,1	$4,05\cdot 10^{-2}$	0,17

I)



II)



Rys. 3. Zależność wskaźnika szybkości płynięcia MFR (I) oraz gęstości nasypowej  $\rho$  (II) tworzyw w zależności od rodzaju polietylenu oraz stężenia ATH: a – 50%, b – 60%

Fig. 3. Dependence of melt flow index MFR (I) and bulk density  $\rho$  (II) of polymer materials at kind of polyethylene and ATH concentration: a – 50%, b – 60%

Zaobserwowano kilkuprocentowy wzrost gęstości nasypowej granulatów przy zwiększeniu o 10% stężenia ATH w polietylenie, przy czym wystąpił pewien spadek wartości wskaźnika szybkości płynięcia – około 17% w przypadku zastosowania PE-HD oznaczonego jako 1 i około 22% w przypadku PE-HD oznaczonego jako 2. Mniejsza wartość gęstości nasypowej tworzyw 2a oraz 2b może po części wynikać z niezamierzonego procesu porowania, spowodowanego nieznacznym przekroczeniem temperatury początku rozkładu ATH podczas procesu mieszania. Wraz ze zwiększeniem stężenia wodorotlenku w tworzywie niewielkim zmianom ulegał także kształt granulek, co mogło mieć pewien wpływ na zmianę gęstości nasypowej granulatów.

### 3. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań procesu modyfikacji polietylenu dużej gęstości wodorotlenkiem glinu oraz innymi środkami pomocniczymi w jednoetapowym procesie mieszania ślimakowego wykazano, że proces ten może być wydajną metodą otrzymywania bezhalogenowych tworzyw o zmniejszonej palności, na bazie polietylenu, przeznaczonych do procesu wytlaczania. W przypadku zastosowania jako bazowego PE-HD Hostalen CRP100 „blue” otrzymano granulaty o korzystnych właściwościach umożliwiających zastosowanie w procesie wytłaczania.

### LITERATURA

- [1] Sikora R.: Tworzywa wielkocząsteczkowe - Rodzaje, właściwości i struktura. Wyd. Uczeln. Politechniki Lubelskiej, Lublin 1991.
- [2] Samujło B.: Modyfikacja antypirenami bezhalogenowymi próbek polietylenu wytłaczanego. Rozprawa doktorska, Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy, Lublin – Bydgoszcz 2001.
- [3] Zajkov G.E.: Flammability of polymeric materials. Nova Scientific Publishers, Commarck New York 1996.
- [4] Boryniec S., Przygocki W.: *Polimery* 1999, **44**, I-87, II-381, III-656.
- [5] Zatorski W., Brzozowski Z.K.: *Plastics Review* 2004, **34**, 42, 45.
- [6] Zaikov G.E., Lomakin S.M.: *Journal Applied Polymer Science* 2002, **86**, 2449.
- [7] Sawicki T.: *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2003, **3**, 65.
- [8] Jeziórska R.: Studium procesu wytłaczania reaktywnego. Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 2005.

### THE MODIFICATION OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE BY HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT

#### Summary

The high density polyethylene flammability reduction usually is achieved using the halogen flame retardants. They affection causes the smokes generation which contain high toxicity and corrosivity compounds. The using of halogen-free phosphorus and nitrogen compound is shared with reservation. The hydrated metal oxides for example aluminium hydroxide (ATH) do not characterize this kind of disadvantages. The selected research results of single – stage screw mixing process with granulation process which is used to receiving high density polyethylene modified by ATH.

Key words: screw mixing, polyethylene, aluminium hydroxide

*Praca wykonana w ramach projektu badawczego KBN nr 4 T08E 045 25.*

## BADANIA NOWEJ KONSTRUKCJI CYLINDRA UKŁADU UPLASTYCZNIAJĄCEGO

Emil Sasimowski

Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Procesów Polimerowych  
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

Celem pracy jest określenie wpływu nowej konstrukcji cylindra w jednoślismakowym układzie uplastyczniającym na przebieg procesu wytłaczania. Badania przeprowadzono na specjalnym stanowisku badawczym wyposażonym w laboratoryjną wytłaczarkę z trójczęściowym cylindrem, którego środkowy segment z układem napędowym może się obracać. Podczas wytłaczania PE-LD przeprowadzono pomiary czynników określanych bezpośrednio i pośrednio. Stwierdzono, że zastosowanie obrotowego segmentu cylindra powoduje intensyfikację procesów zachodzących w układzie uplastyczniającym i korzystnie wpływa na wydajność i przebieg procesu wytłaczania.

Słowa kluczowe: układ uplastyczniający, cylinder wytłaczarki, segment obrotowy

### 1. CHARAKTERYSTYKA BADAŃ

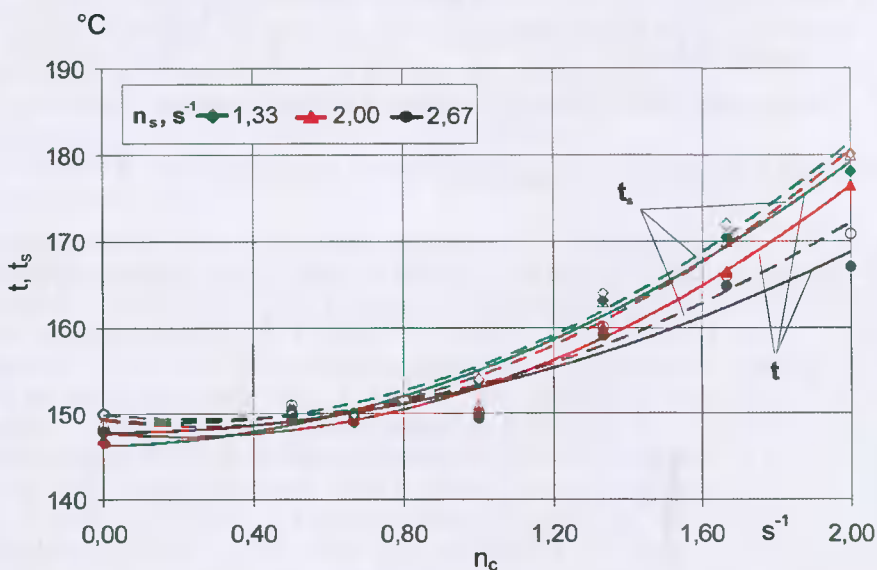
Badania przeprowadzono z wykorzystaniem oryginalnego stanowiska badawczego [1], wyposażonego w wytłaczarkę laboratoryjną z opatentowanym [2] trójczęściowym cylindrem, którego środkowy segment jest obracany przez układ napędowy. Segment obrotowy cylindra stanowiła tuleja o długości 120 mm i jednolitej geometrycznie, walcowej powierzchni wewnętrznej, usytuowana w odległości 265 mm (10,6 D) od końca cylindra. W skład stanowiska badawczego wchodziły także: głowica wytłaczarska mająca dyszę o przekroju kołowym, układ pomiarowy do zbierania i przetwarzania danych zintegrowany z komputerem, momentomierz, licznik energii elektrycznej i inne elementy składowe. W wytłaczarce zastosowano ślimak do przetwórstwa polietylenu małej gęstości, mający końcówkę intensywnego ścinania i mieszania o średnicy  $D = 25$  mm i stosunku  $L/D = 25$ . Do badań użyto polietylen małej gęstości Malen E FABS 23-D022 [3]. Proces wytłaczania rozpoczynano od nagrzania poszczególnych stref układu do zadanej temperatury, którą dobrano na podstawie doświadczeń własnych, zgodnie z wartościami podanymi w literaturze [4, 5], wynoszącej odpowiednio:  $t_{sI} = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{sII} = 170^{\circ}\text{C}$  oraz  $t_{sIII} = 165^{\circ}\text{C}$ , a w głowicy  $t_{sIV} = 155^{\circ}\text{C}$ . Przeprowadzono pomiary podczas ruchu obrotowego samego ślimaka z prędkościami  $n_s = 1,33 \text{ s}^{-1}$ ,  $2,00 \text{ s}^{-1}$  oraz  $2,67 \text{ s}^{-1}$  i nieruchomym segmentem obrotowym cylindra. Następnie segment wprowadzono w ruch o kierunku przeciwnym do kierunku obrotów ślimaka i stopniowo zwiększano jego prędkość w przedziale  $n_c = 0,50\text{--}2,00 \text{ s}^{-1}$ .

Przyjęto, że proces wytłaczania charakteryzują następujące czynniki oznaczane bezpośrednio: temperatura tworzywa przetwarzanego w określonych miejscach układu uplastyczniającego, temperatura ścianki głowicy wytłaczarskiej i cylindra układu upla-

styczniającego, ciśnienie tworzywa, moment obrotowy ślimaka. Pośrednio wyznaczono takie czynniki, jak: masowe i objętościowe natężenie przepływu tworzywa przetwarzanego oraz prędkość jego wytłaczania, moc pobieraną przez wytłaczarkę, moc cieplną przenoszoną przez tworzywo, jednostkowe zużycie energii doprowadzonej do wytłaczarki, energię cieplną przenoszoną przez tworzywo oraz sprawność energetyczną wytłaczarki.

## 2. WYNIKI BADAŃ

Wybrane wyniki badań zostały przedstawione w postaci graficznej na rysunkach 1-4. Temperatura tworzywa przetwarzanego przed segmentem obrotowym cylindra (rys. 1), zarówno przy nieruchomym segmencie, jak i obracającym się z prędkością nie większą niż  $n_c = 1,00 \text{ s}^{-1}$ , miała wartość bliską zadanej w tej strefie ( $150^\circ\text{C}$ ). Powyżej tej prędkości, przed segmentem, wystąpił znaczny wzrost temperatury tworzywa. Największa wartość  $179^\circ\text{C}$  odpowiadała największej z badanych prędkości obrotowej segmentu  $n_c = 2,00 \text{ s}^{-1}$  i najmniejszej ślimaka  $n_s = 1,33 \text{ s}^{-1}$ . Przyczynę tego wzrostu należy upatrywać w przenoszeniu ciepła generowanego w tworzywie przetwarzanym głównie przez segment obrotowy cylindra oraz dodatkowo powstającego w łożyskach ślizgowych segmentu.

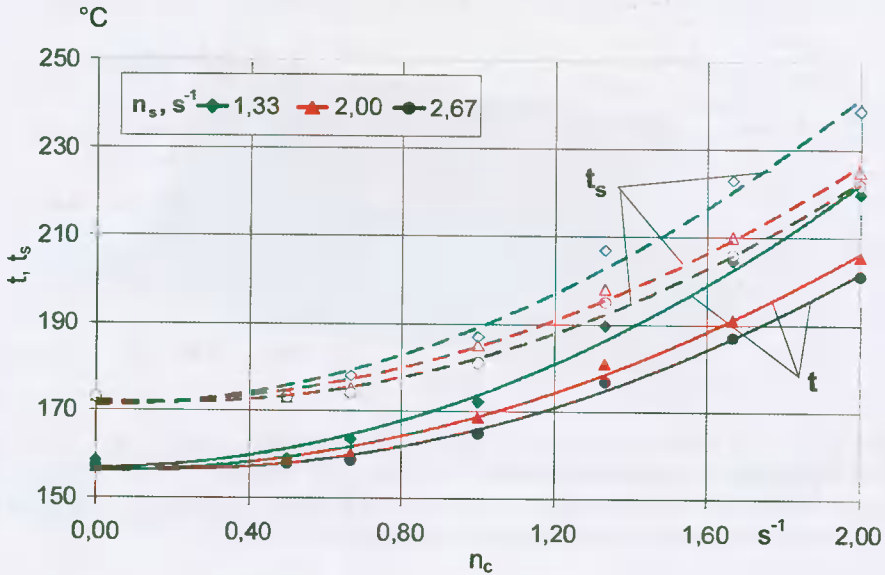


Rys. 1. Temperatura  $t$  tworzywa przetwarzanego i temperatura ścianki cylindra  $t_s$  przed segmentem obrotowym w funkcji jego prędkości  $n_c$  i prędkości  $n_s$  ślimaka

Fig. 1. Temperature  $t$  of the processed polymer and temperature  $t_s$  of the barrel wall before rotational segment in the function of the segment speed  $n_c$  and in dependence of the screw speed  $n_s$

Wpływ segmentu obrotowego na temperaturę tworzywa przetwarzanego zaznaczył się bardziej wyraźnie w punkcie pomiarowym umieszczonym bezpośrednio za nim (rys. 2). Również w tym przypadku wyraźny wzrost temperatury miał miejsce przy prędkości segmentu większej od  $n_c = 1,00 \text{ s}^{-1}$ . Wartość maksymalna temperatury ( $220^\circ\text{C}$ ) wystąpiła, jak poprzednio, przy największej prędkości segmentu i najmniejszej ślimaka.

Była to najwyższa wartość temperatury tworzywa przetwarzanego na całej długości układu uplastyczniającego. W miarę zwiększania prędkości ślimaka, przy tej samej prędkości segmentu, przyrost temperatury tworzywa zarówno przed segmentem, jak i za nim był coraz mniejszy.



Rys. 2. Temperatura  $t$  tworzywa przetwarzanego i temperatura ścianki cylindra  $t_s$  za segmentem obrotowym w funkcji jego prędkości  $n_c$  i prędkości  $n_s$  ślimaka

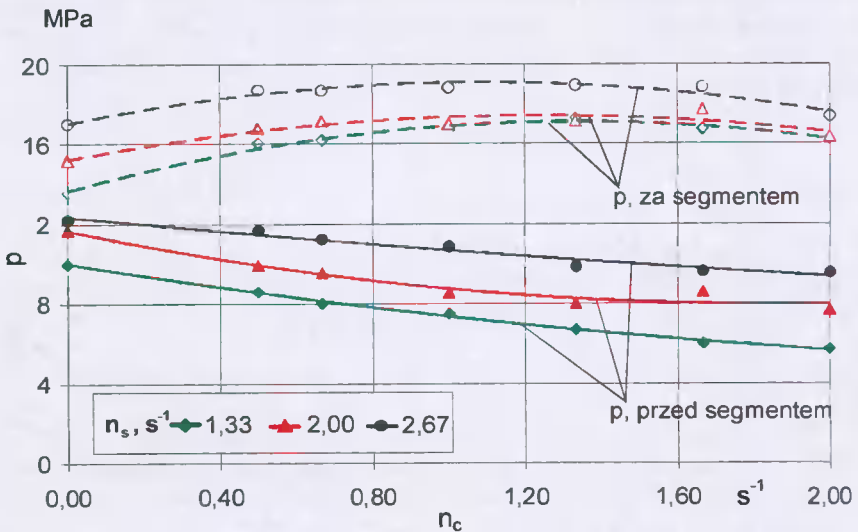
Fig. 2. Temperature  $t$  of the processed polymer and temperature  $t_s$  of the barrel wall behind the rotational segment in the function of the segment speed  $n_c$  and in dependence of the screw speed  $n_s$

Podobny przebieg do temperatury tworzywa miała temperatura ścianki cylindra układu uplastyczniającego (rys. 1 i 2). W obszarze przed segmentem wzrastała ona stopniowo wraz z prędkością segmentu – od zadanej temperatury  $150^{\circ}C$  do wartości  $181^{\circ}C$ , jaka występowała przy największej jego prędkości. W strefie położonej bezpośrednio za segmentem – w czasie, gdy był on nieruchomy lub obracał się z prędkością nie większą niż  $n_c = 0,67 s^{-1}$ , temperatura utrzymywała się na zadanym poziomie około  $170^{\circ}C$ . Przy prędkości większej wystąpił najintensywniejszy, na całej długości układu, wzrost temperatury ścianki cylindra, nawet do wartości  $239^{\circ}C$  (przy  $n_c = 2,00 s^{-1}$  i  $n_s = 1,33 s^{-1}$ ).

Zmiany ciśnienia tworzywa przetwarzanego przed i za segmentem obrotowym przedstawiono na rysunku 3. W przypadku gdy obracał się tylko ślimak, wraz ze wzrostem jego prędkości ciśnienie przed segmentem zwiększyło się od 10 do 12,2 MPa.

Ruch obrotowy segmentu cylindra spowodował obniżenie ciśnienia tworzywa przed segmentem, już przy najmniejszej jego prędkości  $n_c = 0,50 s^{-1}$ , w zależności od prędkości ślimaka – o 1,4, 1,8 oraz 1,3 MPa. Zwiększanie prędkości segmentu powodowało dalsze sukcesywne obniżanie ciśnienia w tej strefie. Maksymalne obniżenie jego wartości dla kolejnych prędkości ślimaka  $n_s = 1,33$ ; 2,00 oraz  $2,67 s^{-1}$  wyniosło 43, 34 oraz 22%.



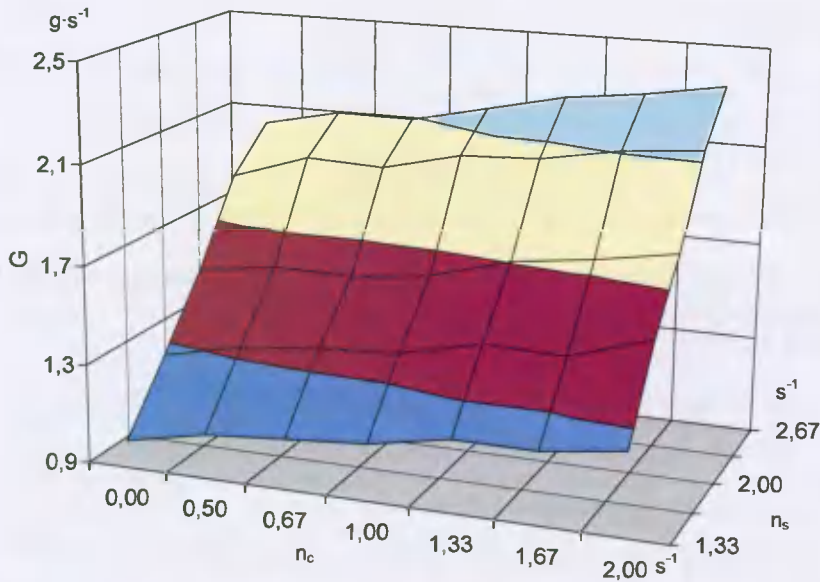


Rys. 3. Ciśnienie tworzywa przetwarzanego  $p$  przed i za segmentem obrotowym w funkcji jego prędkości  $n_c$  i prędkości  $n_s$  ślimaka

Fig. 3. Pressure of the processed polymer  $p$  before and behind the rotational segment in the function of the segment speed  $n_c$  and the screw speed  $n_s$

Natomiast za segmentem obrotowym cylindra zmiana ciśnienia tworzywa miała odmienny charakter. Już przy najmniejszej badanej prędkości segmentu  $n_c = 0,50$   $s^{-1}$  wystąpił znaczny początkowy wzrost ciśnienia dla kolejnych prędkości ślimaka o 18, 11 oraz 10%. Największe wartości ciśnienia tworzywa 17,3, 17,8 oraz 19,0 MPa odnotowano, gdy prędkość segmentu była równa  $n_c = 1,33$   $s^{-1}$  (przy  $n_s = 1,33$   $s^{-1}$ ) oraz  $n_c = 1,67$   $s^{-1}$  dla pozostałych prędkości ślimaka. Odpowiada to przyrostowi ciśnienia od wartości przy segmentcie nieruchomym o 27, 17 oraz 12%. Przy większej prędkości segmentu zaobserwowano wyraźną tendencję obniżania się ciśnienia tworzywa.

Obroty segmentu cylindra, powodowały liniowy wzrost masowego natężenia przepływu tworzywa przetwarzanego wraz ze wzrostem jego prędkości (rys. 4). Przy największej z badanych prędkości,  $n_c = 2,00$   $s^{-1}$ , zwiększenie wydajności w stosunku do procesu wyłaczania bez segmentu obrotowego wyniosło 23, 18 oraz 15% dla kolejnych rosnących prędkości ślimaka. Na wykresie można zaobserwować także znane z literatury [6] zjawisko proporcjonalnego powiększania się wartości natężenia przepływu tworzywa wraz ze wzrostem prędkości ślimaka.



Rys. 4. Masowe natężenie przepływu  $G$  tworzywa w funkcji prędkości  $n_c$  segmentu cylindra i prędkości  $n_s$  ślimaka

Fig. 4. Polymer mass flow rate  $G$  in the function of the segment speed  $n_c$  and the screw speed  $n_s$

### 3. WNIOSKI I USTALENIA

Zastosowanie obrotowego segmentu cylindra znacząco zmienia wybrane wielkości charakteryzujące proces wytłaczania:

- powoduje generowanie ciepła w tworzywie przetwarzanym i wzrost jego temperatury powyżej wartości zadanej, związane z autotermicznością procesu w tej strefie układu uplastyczniającego,
- intensyfikuje przepływ tworzywa, o czym świadczy obniżenie ciśnienia występujące przed przepływem oraz znaczny wzrost ciśnienia za nim,
- powoduje liniowy wzrost masowego natężenia przepływu tworzywa wraz ze wzrostem jego prędkości obrotowej.

Wyniki przedstawione w pracy potwierdzają i uzasadniają celowość zastosowania obrotowego segmentu cylindra w układzie uplastyczniającym wytłaczarki, który przy obrotach przeciwnych do obrotów ślimaka korzystnie zmienia warunki i przebieg procesu wytłaczania (intensyfikuje procesy kinematyczne, dynamiczne, ciepłone oraz reologiczne).

Mając na uwadze uzyskane wyniki badań celowe wydaje się ich kontynuowanie, aby określić wpływ na proces wytłaczania długości oraz położenia w układzie uplastyczniającym obrotowego segmentu cylindra, jego cech geometrycznych i makrostruktury powierzchni wewnętrznej. Osobnym zagadnieniem badawczym może być wykorzystanie zmian prędkości segmentu obrotowego cylindra jako dodatkowego czynnika sterującego w procesie wytłaczania autotermicznego.

Otrzymanych rezultatów nie można odnieść do danych literaturowych, bowiem w dostępnej literaturze nie znaleziono informacji o tego rodzaju lub podobnych badaniach.

## LITERATURA

- [1] Sikora R., Sasimowski E.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2005, **11**, 83.
- [2] Sikora R., Sikora J.: Cylinder wylączarki. Pat. polski 185 728, 2003.
- [3] Prospekty i katalogi firmy Basell Polyolefins Sp. z o.o.
- [4] Praca zbiorowa pod red. F. Hansena, W. Knappe, H. Potente: *Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik. II. Extrusionsanlagen*. Carl Hanser Verlag, München-Wien 1986.
- [5] Sikora R.: *Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych*. Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993.
- [6] Sikora R., Tomaszewski J.: *Polimery* 1982, **27**, 170.

RESEARCH OF THE NEW CONSTRUCTION  
OF THE PLASTICATING SYSTEM BARREL

## Summary

The presented paper aims at defining the influence of applying the new construction of the barrel in a single screw plasticating system on the course of the extrusion process. The studies were conducted on a special research stand equipped with a laboratory single screw extruder with a three-part barrel, which middle part with power transmission system can rotate. During the PE-LD extrusion conducted measurements of the directly and indirectly defined parameters. It was concluded that the application of the rotational barrel segment causes the intensification of the processes proceed in the plasticating system and profitably influence for output and on the course of the extrusion process.

Key words: plasticating system, extruder barrel, rotational segment

## KLASYCZNE I NIEKONWENCJONALNE UKŁADY UPLASTYCZNIAJĄCE

Janusz W. Sikora

Katedra Procesów Polimerowych, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska  
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

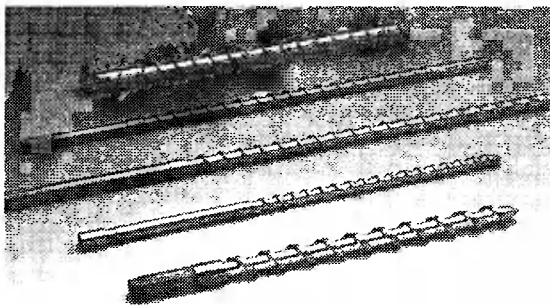
W pracy przedstawiono budowę zespołu mechanicznego jednoślimalkowego układu uplastyczniającego, złożonego ze ślimaków klasycznych oraz cylindrów z powierzchnią wewnętrzną rowkowaną i bez rowków. Omówiono konstrukcję ślimaków specjalnych, współdziałających z tymi cylindrami. Zaprezentowano różne elementy montowane na ślimaku i cylindrze intensyfikujące proces mieszania i ścinania tworzywa przetwarzanego w układzie uplastyczniającym. Pokazano rozwiązania, w których w sposób ciągły i niezależny można zmieniać cechy konstrukcyjne cylindra.

Słowa kluczowe: strefa rowkowana, ślimaki specjalne, elementy mieszające, elementy ścinające

### 1. UKŁADY KLASYCZNE

#### 1.1. ŚLIMAK

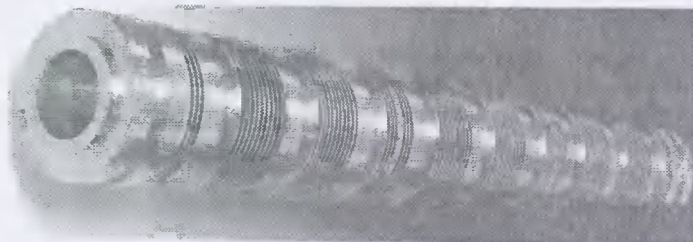
Budowa ślimaka klasycznego jest ogólnie znana, charakteryzuje się podziałem na cztery strefy funkcjonalne i określonymi elementami geometrycznymi [1, 2]. Ślimakowy kanał śrubowy jest ciągły wzdłuż całej długości części roboczej, a redukcja objętości równa lub nieco większa od jednego. Ślimaki klasyczne różnią się między sobą elementami geometrycznymi (rys. 1).



Rys. 1. Wygląd ślimaków klasycznych o różnych elementach geometrycznych  
Fig. 1. Classical screws with different geometrical elements

## 1.2. CYLINDER

Powierzchnia zewnętrzna cylindra układu klasycznego jest zazwyczaj walcowa w układzie uplastyczniającym wtryskarek i rowkowana w układzie uplastyczniającym wytłaczarek [3]. Rowki zewnętrzne są prostopadłe do osi cylindra lub śrubowe o bardzo dużej stromości i służą do przepływu czynnika chłodzącego (rys. 2).



Rys. 2. Wygląd cylindra układu klasycznego

Fig. 2. Barrel of the classical plasticating system

Powierzchnia wewnętrzna cylindra jest głównie rowkowana. Rowki, wzdłużne lub śrubowe, znajdują się w obszarze pod otworem zasypowym i dalej, na długości około trzech do czterech średnic ślimaka, w kierunku głowicy. Rowki mają przeważnie zmienną głębokość, największą pod otworem zasypowym i następnie zanikają. Elementy konstrukcyjne rowków są niezmiennie w czasie procesu uplastyczniania [3, 4].

## 2. UKŁADY NIEKONWENCJONALNE

### 2.1. ŚLIMAK

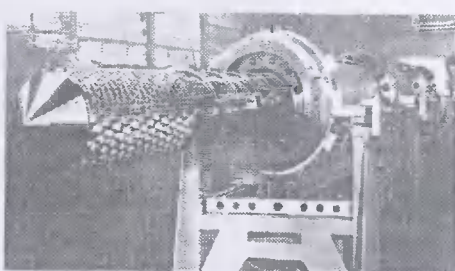
W ślimakowych niekonwencjonalnych układach uplastyczniających ślimak, w części długości, ma dodatkowy kanał śrubowy bądź nieśrubowy lub specjalne elementy konstrukcyjne intensyfikujące proces mieszania i ścinania tworzywa przetwarzanego. Znanych jest bardzo wiele takich elementów.

Elementy intensywnego mieszania charakteryzują się obszarami, w których strumień przepływającego tworzywa ulega wielokrotnemu podziałowi i łączeniu z dużym udziałem ruchu obrotowego [1, 2, 5]. Jednym z ciekawszych przykładów jest element Semmekrota i tzw. element pineapple (rys. 3).

a)



b)



Rys. 3. Elementy intensywnego mieszania: a) Semmekrota, b) pineapple [6]

Fig. 3. Elements of intensive mixing: a) Semmekrot's element, b) pineapple's element [6]

Innym rozwiązaniem jest wykonanie otworów, np. prostokątnych, w zwoju ślimaka [7] (rys. 4).

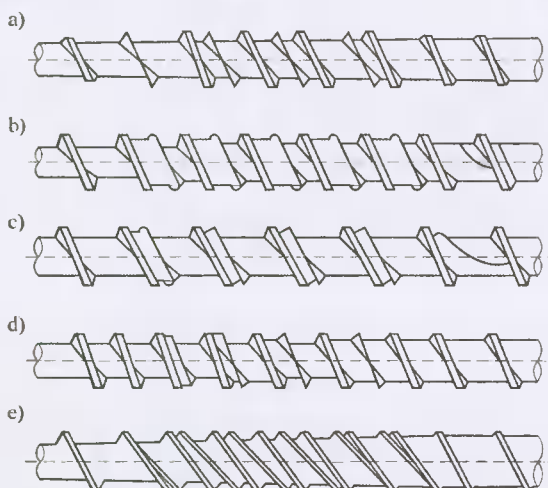


Rys. 4. Wygląd ślimaka „Turbo-cool” z wykonanymi otworami w zwoju [7]

Fig. 4. „Turbo-cool” screw with openings in the flight [7]

Skutkiem zastosowania tych elementów jest podniesienie temperatury i zmniejszenie ciśnienia tworzywa, spadek natężenia przepływu oraz znaczące zwiększenie ujednorodnienia tworzywa. Elementy te umiejscawia się na ślimaku w strefie przemiany lub dozowania, mogą stanowić zakończenie ślimaka lub nawet znajdować się pomiędzy układem uplastyczniającym a narzędziem przetwórczym [1, 4, 5, 7].

Elementy intensywnego ścinania charakteryzują się obszarami, w których występuje wymuszony przepływ szczelinowy, niekiedy z udziałem przepływu obrotowego [1, 2]. Oprócz pierścieni z rowkami wzdłużnymi lub śrubowymi oraz krótkich pierścieni zaporowych stosuje się dodatkowe zwoje zaporowe (rys. 5).



Rys. 5. Schemat strefy przemiany ślimaka wyposażonego w dodatkowe zwoje zaporowe [1, 2]: a) ślimak Maillefera, b) ślimak Barra, c) ślimak Draya, d) ślimak Kima, e) ślimak DFM

Fig. 5. Scheme of the screw metering zone equipped with additional barrier flights [1, 2]: a) Maillefer screw, b) Barr screw, c) Dray screw, d) Kim screw, e) DFM screw

## 2.2. CYLINDER

Cylinder układu niekonwencjonalnego wyróżnia występowanie różnych elementów, zwiększających efektywność procesu uplastyczniania, na powierzchni wewnętrznej. Elementami tymi mogą być rowki zarówno wzdłużne, jak i śrubowe, występy, kołki oraz wybrania kołowe i niekołowe [4, 5]. Czasami elementy te mogą zmieniać swoje cechy konstrukcyjne w czasie trwania procesu [3]. Do cylindrów takich układów zalicza się również cylindry segmentowe [8], w których segment lub segmenty mogą wykonywać ruch obrotowy w kierunku zgodnym z kierunkiem obrotów ślimaka lub do niego przeciwnym, jak na przykład oryginalne rozwiązanie przedstawione na rysunku 6.



Rys. 6. Wygląd cylindra z obrotowym segmentem [8]

Fig. 6. Barrel with a rotational segment [8]

## LITERATURA

- [1] Sikora R.: Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych. Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993.
- [2] Rauwendaal Ch.: Polymer Extrusion. Carl Hanser Verlag, Munich 2001.
- [3] Sikora J.W.: Studium autotermiczności procesu wytłaczania i strefy rowkowej wytłaczarki. Wyd. Uczeln. Politechniki Lubelskiej, Lublin 2000.
- [4] White J.L., Potente H.: Screw Extrusion. Carl Hanser Verlag, Munich 2003.
- [5] Rauwendaal Ch.: Understanding Extrusion. Carl Hanser Verlag, Munich 1998.
- [6] [www.stamixco.com](http://www.stamixco.com); [www.bradford.ac.uk](http://www.bradford.ac.uk)
- [7] Fogarty J. i inni: Turbo-screw. New Screw Design For Foam Extrusion. SPE ANTEC 2001, 104.
- [8] Sasimowski E.: Analiza procesu wytłaczania z obrotowym segmentem cylindra. Rozprawa doktorska, Politechnika Lubelska 2004.

## CLASSICAL AND UNCONVENTIONAL PLASTICATING SYSTEMS

### Summary

In the paper, the mechanical set construction of the single screw plasticating system was presented. It includes classical screws and barrels with the grooved inner surface or without grooves. The construction of special screws cooperating with these barrels was discussed. Different elements, which are fixed on the screw and barrel and intensify the process of shearing and mixing of the polymer processed in the plasticating system, were described. Solutions, in which constructional features of the barrel can be changed in a continuous and independent way, were shown.

Key words: grooved section, special screws, mixing elements, shearing elements

## PODSTAWY KSZTAŁTOWANIA MODELI UŻYTKOWYCH Z POLIMERÓW METODAMI PRZYROSTOWYMI

Robert Sikora\*, Joachim Zimniak\*\*

\*Katedra Procesów Polimerowych, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska  
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

\*\* Katedra Techniki Tworzyw, Wydział Mechaniczny ATR  
al. Prof. S. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz

W artykule zaprezentowano zagadnienia dotyczące sposobów i środków technicznych do kształtowania modeli użytkowych i wytworów z tworzyw polimerowych w produkcji jednostkowej. Bliższej analizie poddano metodę stercolitografii (SL) oraz selektywnego spiekania laserowego (SLS).

Słowa kluczowe: modele użytkowe, kształtowanie przyrostowe, stercolitografia, selektywne spiekanie laserowe polimerów

### 1. WPROWADZENIE

Nadanie kształtu i wymiaru danemu wytworowi można uzyskać za pomocą technologii: formujących – poprzez odkształcenie materiału, ubytkowych – poprzez usuwanie materiału i technologii przyrostowych<sup>1</sup> – realizowane poprzez dodawanie materiału [1].

Technologie formujące oraz kształtujące są stosunkowo szeroko opisane w literaturze. Problem coraz szybszego kształtowania modeli użytkowych i wytworów z tworzyw polimerowych w warunkach produkcji jednostkowej lub małoseryjnej spowodował, że w niniejszym artykule główną uwagę skupiono na technologiach przyrostowych, które według R. Sikory można sklasyfikować jako metody przetwórstwa fizyczno-chemiczne pierwszego rodzaju (PFC1) [2].

W literaturze metody przyrostowego kształtowania wytworów są najczęściej określane jako szybkie wykonywanie prototypów (oraz modeli użytkowych) – *Rapid Prototyping* (RP), które opiera się na przekształcaniu wirtualnego odwzorowania przedmiotu na postać fizyczną przy małym udziale człowieka i bardzo krótkim czasie realizacji [3]. Na szczególną uwagę, wśród technologii przyrostowych, zasługuje metoda stercolitografii – *Stereo Lithography* (SL) oraz metoda selektywnego spiekania laserowego – *Selective Laser Sintering* (SLS) [3-5].

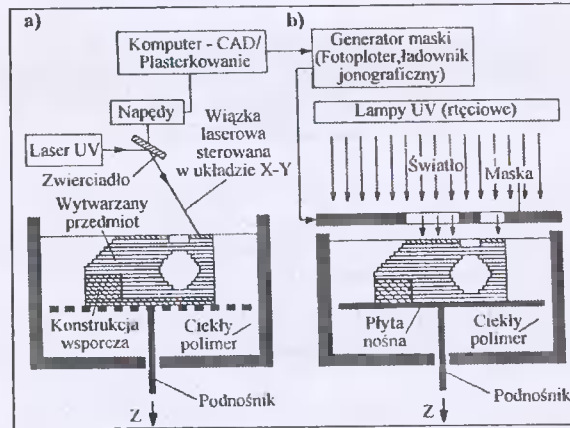
---

<sup>1</sup> W literaturze nazywane jako technologie przyrostowe lub narostowe [3, 4]. W niniejszym artykule postanowiono używać nazwy formowanie przyrostowe (nazwa proponowana) analogicznie do formowania rozrostowego [2].



## 2. PRZEGLĄD TECHNIK FORMOWANIA PRZYROSTOWEGO

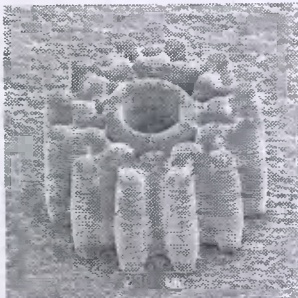
Technika SL jest najstarszą metodą kształtowania modeli użytkowych (oraz wytworów), w której formowanie przyrostowe jest realizowane za pomocą wiązki laserowej przez skanowanie cienkiej warstwy żywicy fotopolimeryzacyjnej. Uzyskane wytwory charakteryzują się wysokim stopniem miniaturyzacji oraz dobrą powtarzalnością wymiarowo-kształtową [5]. Na rysunku 1 w sposób schematyczny przedstawiono zasadę realizacji stereolitografii wiązką laserową (a) i stereolitografii błyskami światła nadfioletowego (b).



Rys. 1. Zasada realizacji stereolitografii [3, 5]: a) stereolitografia wiązką laserową (skanowanie punkt po punkcie), b) stereolitografia błyskami światła nadfioletowego przez maskę (naświetlanie warstwa po warstwie)

Fig. 1. The way to perform the stereolithography [3, 5]: a) stereolithography with the laser beam (scanning „point after point”), b) stereolithography with short UV impulses through the mask (light exposure „layer after layer”)

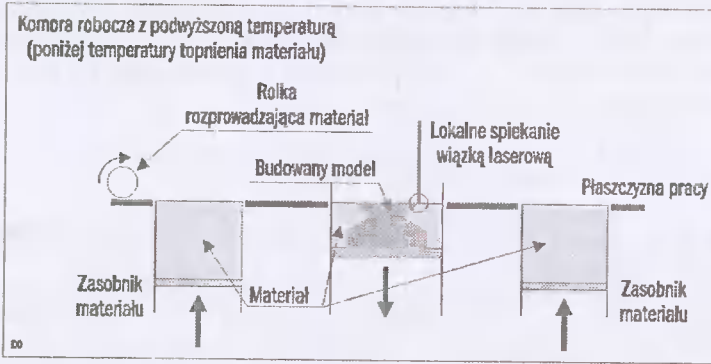
Warto zaznaczyć, że jednym z istotnych zagadnień badań nad stereolitografią jest wykorzystanie i opracowanie urządzeń do realizacji procesu mikrostereolitografii ( $\mu$ SL). W procesach tych można wytwarzać elementy o objętości do  $1 \text{ mm}^3$ , z elastyczną rozdzielczością strukturalną do zakresu  $1 \mu\text{m}$  (rys. 2). Modele użytkowe powstają z połączenia warstw o grubości  $<15 \mu\text{m}$ .



Rys. 2. Przykładowe „mikroczęści” wykonane metodą  $\mu$ SL [6]

Fig. 2. Examples of “micro parts” produced by means of  $\mu$ SL [6]

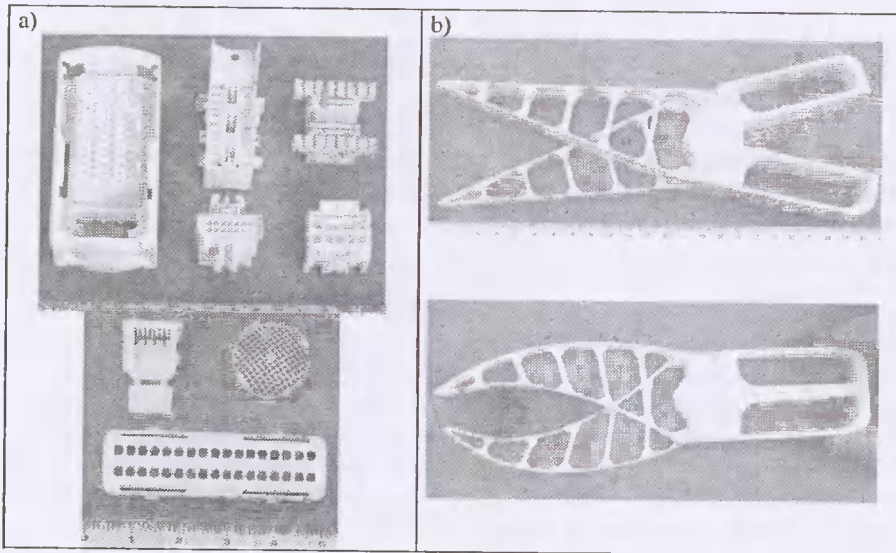
Technika wytwarzania przez selektywne spiekanie laserowe (SLS) jest realizowana przez formowanie przyrostowe, tj. przez spiekanie (lub scalanie) kolejnych warstw materiału w stanie stałym (w postaci proszku) wiązką laserową, o mocy ok. 200 W. Na rysunku 3 przedstawiono zasadę realizacji procesu selektywnego spiekania laserowego (SLS). Zastosowane lasery CO<sub>2</sub> mają moc w zakresie od 50 do 200 W [4].



Rys. 3. Zasada selektywnego spiekania laserowego [3, 4]

Fig. 3. The principle of selective sinter by laser beam [3, 4]

Jedną z podstawowych zalet metody SLS jest możliwość wytwarzania wytworów z szerokiego asortymentu materiałów, tj. z polimerów, metali, ceramiki i innych. Uzyskane wytwory polimerowe (np. z poliamidu) mają właściwości porównywalne z wytworami otrzymanymi innymi sposobami wytwarzania [6]. Na rysunku 4 pokazano przykłady modeli użytkowych wykonanych metodą SLS [6].



Rys. 4. Przykładowe wytwory wykonane metodą SLS [6]: a) elementy stosowane w elektronice, b) uniwersalny uchwyt dźwigniowy

Fig. 4. The examples of articles produced by SLS method [6]: a) the parts used in electronics, b) an universal holder

### 3. PODSUMOWANIE

Obecnie znaczna część problemów dotyczących techniki RP została rozwiązana i szeroko rozpoznana. Odrzucono pogląd, że technika ta może być stosowana do modeli wizualizacyjnych czy też koncepcyjnych. Największe możliwości wykorzystania techniki RP należy upatrywać przy formowaniu wytworów zarówno jednostkowych, jak i małoseryjnych. Rozstrzygające dla rozwoju tego sposobu wytwarzania będzie podejście konstruktorów wytworów, tj. ich znajomość i chęć korzystania z nowych, twórczych swobód projektowania.

### LITERATURA

- [1] Kaczmarek J.: Zasady klasyfikacji technologii. Prace Wydziału Mechanicznego Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1994 (praca niepublikowana).
- [2] Sikora R.: Leksykon naukowo-techniczny. Wprowadzenie do przetwórstwa tworzyw polimerowych. Wyd. Wadim Plast, Lublin 2002.
- [3] Kruth J.P.: Rapid prototyping a new application of physical and chemical processes for material accretion manufacturing. Proc. ISEM-XI, Lozanna 1995, 3-15.
- [4] Kruth J.P.: Material inccress manufacturing by rapid prototyping techniques. *Ann. CIRRP* 1991, 2, 603-604.
- [5] Oczóś K.E.: Rapid-technologie w produkcji jednostkowej i seryjnej. *Mechanik* 2004, 4, 181-188.
- [6] VG Kunststofftechnik GmbH: Prototypen Partner. Modelle-Formen-Prototypen. Mat. informacyjne, Chemnitz 2003.

### SHAPING OF PLASTIC FUNCTIONAL QUALITY MODELS AND PRODUCTS BY INCREMENTAL METHODS

#### Summary

Some problems concerning shaping of plastic functional models and products have been revealed in this paper. Following methods like stereolithography (SL) and selective laser sintering (SLS) will be discussed.

Key words: functional models, incremental shaping, stereolithography, selective laser sintering

## CIĘCIE NOŻOWE TWORZYW TRANSMISYJNYCH O WYSOKIEJ UDARNOŚCI

Dariusz Sykutera, Marcin Hejnowski\*

Katedra Techniki Tworzyw, Wydział Mechaniczny ATR  
al. Prof. S. Kaliskiego 7, 85-789 Bydgoszcz

\*Kolo Naukowe Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych  
Wydział Mechaniczny ATR

W pracy przedstawiono wyniki badań rozdrabniania odpadów technologicznych wytworów wykonanych z nowoczesnych tworzyw transmisyjnych o wysokiej udarności. Celem badań była próba określenia podatności tworzyw na recykling materiałowy. Poddano analizie wpływ postaci geometrycznej wytworów (grubość ścianki, stosunek objętości do masy) na efektywność energetyczną procesu rozdrabniania realizowanego w młynach nożowych.

Słowa kluczowe: tworzywa poliestrowe, recyrkulacja, cięcie, rozdrabnianie, zużycie energii

### 1. WPROWADZENIE

Polimerowe tworzywa transmisyjne opelniają coraz istotniejszą rolę w produkcji opakowań. Obok stosowanego od wielu lat w przetwórstwie polistyrenu i jego kopolimerów (np. SAN) wykorzystuje się tworzywa przeświecalne, charakteryzujące się wyższą udarnością. Do tej grupy należą m.in. tworzywa poliestrowe (PET, PETG) oraz kopolimery jonomerowe [1]. Oprócz dobrych właściwości optycznych materiały te charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną i sztywnością, przez co zaliczane są do tworzyw konstrukcyjnych. Wysoka udarność oraz w niektórych przypadkach stosunkowo niska temperatura mięknięcia powoduje, że redukcja ich objętości w młynach będzie trudniejsza niż tworzyw z grupy podstawowej [2, 3]. Wyrazem obniżenia efektywności jest istotne rozproszenie energii mechanicznej w postaci ciepła generowanego w trakcie rozdrabniania. Nadmierny wzrost temperatury w komorze roboczej może spowodować niepożądane uplastycznienie tworzywa, co w konsekwencji prowadzi do zalepienia otworów sitowych rozdrabniacza [4]. Na podstawie prowadzonych badań własnych stwierdzono, że kształt materiału wsadowego (nieudanych wyprasek) istotnie wpływa na jakość procesu rozdrabniania, realizowanego w młynach nożowych [4, 5]. W przemyśle kosmetycznym znaczną część produkcji stanowią elementy rozłączne opakowań (nasadki, zatyczki i nakrętki zamykające), będące zwykle wytworami grubościennymi (o grubości ścianki nawet powyżej 10 mm). Stanowi to dodatkowe, znaczące utrudnienie realizacji redukcji objętości tych materiałów w standardowych młynach nożowych. Ze względu na wymienione uwarunkowania badaniom poddano wpływ postaci wyprasek wtryskowych wykonanych z tworzyw transmisyjnych o wysokiej udarności na efektywność procesu rozdrabniania nożowego. Dodatkowo, w celu oszacowania wpływu

warunków chłodzenia na efektywność rozdrabniania, część materiału wsadowego chłodzono przed wprowadzeniem do komory roboczej młyna.

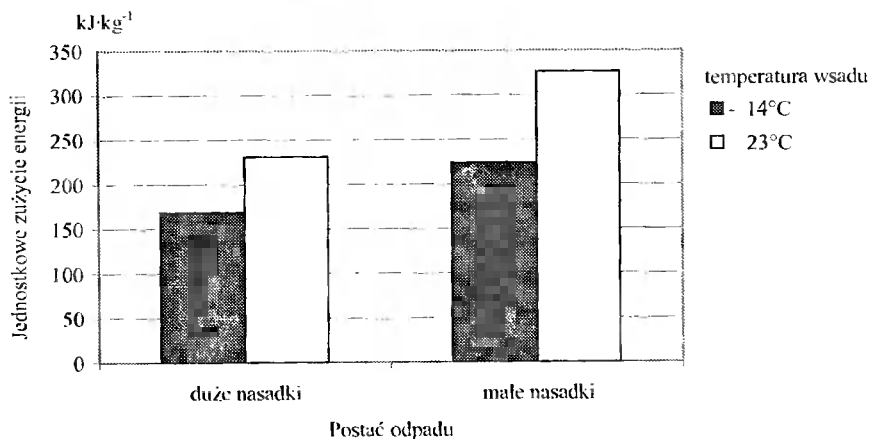
## 2. METODYKA BADAŃ

Do badań użyto kilku rodzajów wyprasek wtryskowych wykonanych z poli(tereftalanu etylenu) z dodatkiem glikolu PETG o nazwie handlowej Sky Green firmy Sky Chemicals. Wypraski miały różnorodną postać: a) nasadek na atomizery firmy Akson Bydgoszcz, gdzie zostały wyprodukowane na wtryskarce ENGEL Victory 500/150 HL (ich charakterystykę geometryczną przedstawiono w pracy [1]), b) układów wlewowych będących odpadem z produkcji nasadek. Proces rozdrabniania przeprowadzono metodą cięcia obrotowego w młynie Rapid 2a. W badaniach zastosowano sito z otworami o średnicy 5 mm. Dobór średnicy otworów sitowych wynikał z wcześniej przeprowadzonych badań rozdrabniania PET [5] oraz z konieczności dostosowania stopnia rozdrobnienia tworzywa wtórnego do dalszego przetwórstwa. W trakcie trwania procesu rozdrabniania dokonywano ciągłego pomiaru temperatury za pomocą termopary NiCr-NiAl. Odczyt temperatury dokonywany był w trakcie pomiaru wydajności co 30 s. Pomiar wydajności i zużycia energii realizowano zgodnie z metodyką przedstawioną w pracach [4, 5]. Zużycie energii odniesiono do masy rozdrabnianego tworzywa, uzyskując jednostkowe zużycie energii. Przed wprowadzeniem nadawy do komory roboczej młyna część tworzyw chłodzono w masie przez okres 24 godzin w temperaturze  $-14^{\circ}\text{C}$ .

## 3. DYSKUSJA WYNIKÓW

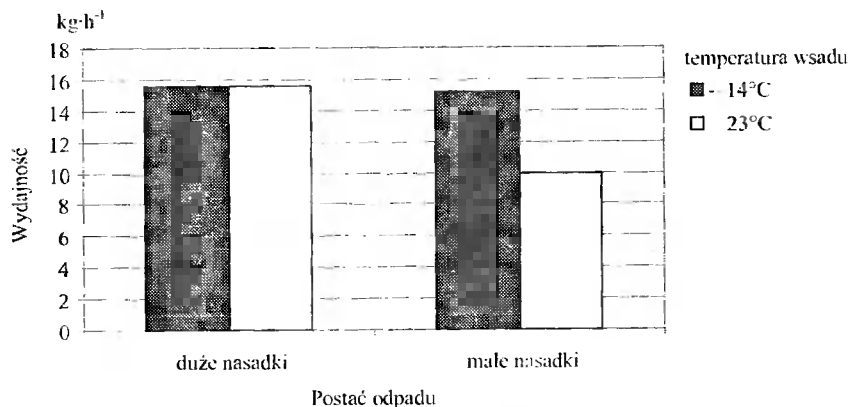
Poli(tereftalan etylenu) z dodatkiem glikolu, podobnie jak PET, jest tworzywem, które trudno poddaje się dezintegracji. Wynika to nie tylko z bardzo dobrych właściwości mechanicznych, zwłaszcza uduarności PETG, ale także z kształtu zastosowanych w badaniach próbek (o profilu częściowo otwartym). W tych warunkach współpraca noży tnących jest utrudniona, a znaczna część energii mechanicznej zostaje rozproszona w komorze roboczej młyna w postaci ciepła. Świadczy o tym wysoki, jak dla termoplastów konstrukcyjnych, poziom jednostkowego zużycia energii podczas rozdrabniania (rys. 1). Jednocześnie jest to niższy poziom wartości niż w przypadku rozdrabniania jonomerów [4]. W przypadku rozdrabniania PETG w temperaturze pokojowej poziom zużycia energii jest zbliżony do nakładów energetycznych potrzebnych do precyzyjnego rozdrabniania gumy. Obniżenie temperatury wsadu do  $-14^{\circ}\text{C}$  spowodowało zmniejszenie zużycia energii na rozdrobnienie, średnio o 30% w stosunku do realizacji procesu w temperaturze pokojowej. Postać geometryczna nadawy wpływa zarówno na energochłonność, jak i wzrost temperatury podczas dezintegracji w komorze roboczej młyna. Rozdrabnianie dużych i grubościennych wyprasek przebiega przy mniejszych nakładach energetycznych na realizację procesu (rys. 1).

Obniżenie temperatury wsadu większych geometrycznie elementów nie wpływa znacząco na wydajność rozdrabniania (rys. 2). Uzyskane wydajności we wszystkich przypadkach są niezadowalające i stanowią dolne wartości zakresu podanego przez producenta. Biorąc pod uwagę fakt, że średnica otworów sitowych wynosiła 5 mm, rozdrabnianie PETG w standardowym młynie jest nieefektywne. Efektywność rozdrabniania poliestrów z dodatkiem glikolu w przypadku wytworów o dużych grubościach ścianek jest zbliżona do kopolimerów jonomerowych [2].



Rys. 1. Jednostkowe zużycie energii podczas rozdrabniania PETG

Fig. 1. Energy consumption during grinding of PETG



Rys. 2. Wydajność rozdrabniania PETG realizowanego w młynie nożowym

Fig. 2. Efficiency of PETG grinding in the cutting mill

Analiza zmian temperatury w komorze w trakcie rozdrabniania wskazuje na istotne obniżenie dynamiki jej wzrostu w przypadku stosowania wsadu ochłodzonego do temperatury ujemnej. Przyrost temperatury jest wówczas znacząco mniejszy i wynosi  $1,6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  – dla dużych nasadek i  $2,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  – dla mniejszych. Rozdrabnianie tych samych próbek w temperaturze otoczenia powoduje znacznie szybszy wzrost temperatury w komorze młyna, odpowiednio:  $2,1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  – dla dużych i  $3,7^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  – dla małych wyprasek. Jednocześnie zmiany temperatury w trakcie rozdrabniania nasadek PETG, są porównywalne z kinetyką zmian cieplnych występujących podczas dezintegracji PET i ogólnie mniej znaczące w stosunku do zachodzących podczas doświadczeń z kopolimerami jonomerowymi (od  $10$  do  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  w zależności od wymiarów).

#### 4. WNIOSKI

Rozdrabnianie nowoczesnych materiałów transmisyjnych (PETG, kopolimerów jonomerowych) należy realizować przy zastosowaniu odpowiednich, odmiennych od standardowych warunków rozdrabniania. Dotyczy to zarówno geometrii noży tnących, jak i parametrów technologicznych, zwłaszcza prędkości obwodowej noży ruchomych. Proces rozdrabniania należy realizować w możliwie niskim przedziale prędkości obwodowych krawędzi tnących noży ( $4-6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Poprawę efektywności procesu rozdrabniania poliestrów termoplastycznych można uzyskać poprzez zastosowanie, podczas realizacji procesów recykulacji układów chłodzących maszynę lub materiał wsadowy. Jakość recyklatów uzyskanych w młynach nożowych umożliwia dalsze ich przetworstwo, np. jako dodatek do granulatu.

#### LITERATURA

- [1] Sykutera D., Bieliński M., Bachan M.: *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2005, **44**, 91.
- [2] Menges G., Michaeli W., Bittner M.: *Recycling von Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag, München-Wien 1995.
- [3] Ehrig R.J.: *Plastics Recycling*. Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York-Barcelona 1992.
- [4] Sykutera D., Hejnowski M., 2006. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2006, **45**, 78.
- [5] Duzdowski P.: *Recykling materiałowy poli(tereftalanu etyleny)*. Praca dyplomowa, ATR Bydgoszcz 2000 (praca niepublikowana).

#### THE CUTTING OF TRANSPARENT RESINS WITH HIGH IMPACT STRENGTH

##### Summary

In this paper results of grinding of technological waste of modern transparent resins with high impact strength were presented. The aim of investigations was defining the susceptibility of these resins to mechanical recycling. In this work the influence of the geometry of moulded parts (wall thickness, volume to weight ratio) on the efficiency of grinding by cutting process was analyzed.

Key words: polyester resins, recycling, cutting, grinding, energy consumption

## MODELOWANIE ZJAWISK ZACHODZĄCYCH PODCZAS PROCESU WYTŁACZANIA Z ROZDMUCHIWANIEM TWORZYW TERMOPLASTYCZNYCH

Krystian Szczepański

Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją  
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Politechnika Częstochowska  
Al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa

Głównym celem pracy jest przedstawienie matematycznych zasad modelowania i przeprowadzenie komputerowej symulacji procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniem, prowadzącej do szczegółowej analizy całego procesu oraz weryfikacji doświadczalnej otrzymanych danych z obliczeń numerycznych. Zakres pracy obejmował szereg zadań, umożliwiających realizację przedstawionego celu, takich jak: wprowadzenie równań matematycznych opisujących zjawiska zachodzące podczas procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniem w formie, badania właściwości mechanicznych, cieplnych, termodynamicznych i reologicznych tworzywa, badania symulacyjne procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniem z wykorzystaniem różnych modeli reologicznych, badania eksperymentalne procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniem w celu przeprowadzenia weryfikacji otrzymanych danych z obliczeń numerycznych. Przeprowadzone badania symulacyjne i eksperymentalne pozwoliły na określenie wpływu parametrów procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniem na zjawisko rozszerzenia strumienia polimeru i pocienienie ścianki wytworu. Umożliwi to wybór właściwych warunków przetwórstwa oraz pozwoli na uzyskiwanie wytworów o oczekiwanych właściwościach fizycznych i użytkowych.

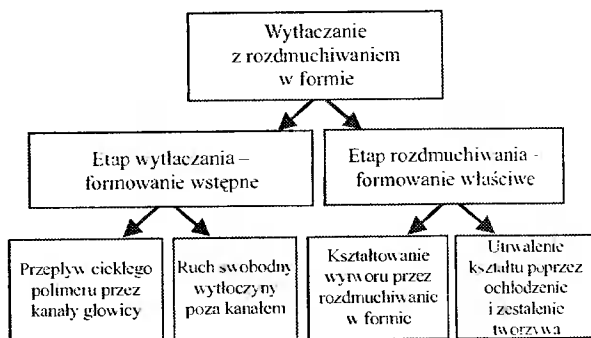
Słowa kluczowe: symulacja komputerowa, wytłaczanie z rozdmuchiwaniem w formie, efekt Barusa, weryfikacja doświadczalna

### 1. WPROWADZENIE

Wytłaczanie z rozdmuchiwaniem w formie jest procesem przetwórstwa tworzyw termoplastycznych polegającym na ciągłym wytłaczaniu plastycznej wytłoczyny, która po opuszczeniu głowicy kątowej zostaje rozdmuchiwana pod wpływem sprężonego powietrza i odwzorowuje kształt gniazda formującego formy do rozdmuchiwania [1]. W procesie wytłaczania z rozdmuchiwaniem w formie uzyskuje się wytwory w sposób cykliczny, przy ciągłym wytłaczaniu półfabrykatu w postaci plastycznej wytłoczyny.

Charakterystyczną cechą procesu jest jego dwuetapowość. Pierwszym etapem jest wytłaczanie odbywające się w sposób ciągły, w wyniku którego otrzymuje się półfabrykat w postaci plastycznej wytłoczyny. Natomiast drugim etapem jest rozdmuchiwanie odbywające się w sposób cykliczny, w wyniku którego uzyskuje się gotowy wytwór [2,3]. Przedstawiony powyżej podział procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniem na etap wytłaczania i rozdmuchiwania można uszczegółowić uwzględniając zjawiska występujące podczas poszczególnych jego etapów i faz (rys. 1).





Rys. 1. Schematyczny podział procesu wytłaczania z rodmuchiwaniem w formie

Fig. 1. Scheme diagram of extrusion with blow molding

Występowanie niekontrolowanych zjawisk (na przykład efektu Barusa czy Weissenberga), uzależnionych od właściwości lepkosprężystych tworzyw i parametrów procesu ma duży wpływ na właściwości i jakość wytworów. Dlatego też istotne jest określenie zachowania się tworzywa podczas procesu przetwórstwa, poprzez wieloaspektową analizę prowadzącą do określenia wpływu ww. zjawisk na jakość uzyskanych wytworów.

## 2. MATERIAŁY, APARATURA I METODYKA BADAŃ

Zakres pracy obejmował szereg zadań, umożliwiających realizację przedstawionego celu:

- badania symulacyjne procesu wytłaczania z rodmuchiwaniem z wykorzystaniem różnych modeli reologicznych, dla różnych wymiarów szczeliny dyszy wytłaczarskiej oraz przy różnych grubościach początkowych wytłoczyny,
- badania laboratoryjne w celu wyznaczenia parametrów i warunków początkowych (np.: objętościowego natężenia przepływu, ciśnienia rodmuchiwania, temperatury tworzywa w dyszy wytłaczarskiej), koniecznych do modelowania procesu wytłaczania z rodmuchiwaniem,
- badania eksperymentalne procesu wytłaczania z rodmuchiwaniem w celu przeprowadzenia weryfikacji danych otrzymanych z obliczeń numerycznych, które obejmowały: wyznaczenie wartości liczby Barusa dla różnych wymiarów szczeliny dyszy wytłaczarskiej, wyznaczenie rozkładu grubości ścianki gotowego wytworu, określenie rozkładu pola temperatury na wytłoczynie metodą termowizyjną, rejestrację optyczną procesu wytłaczania z rodmuchiwaniem w formie.

Dane otrzymane na podstawie przeprowadzonych badań symulacyjnych i doświadczalnych procesu wytłaczania z rodmuchiwaniem pozwolą na:

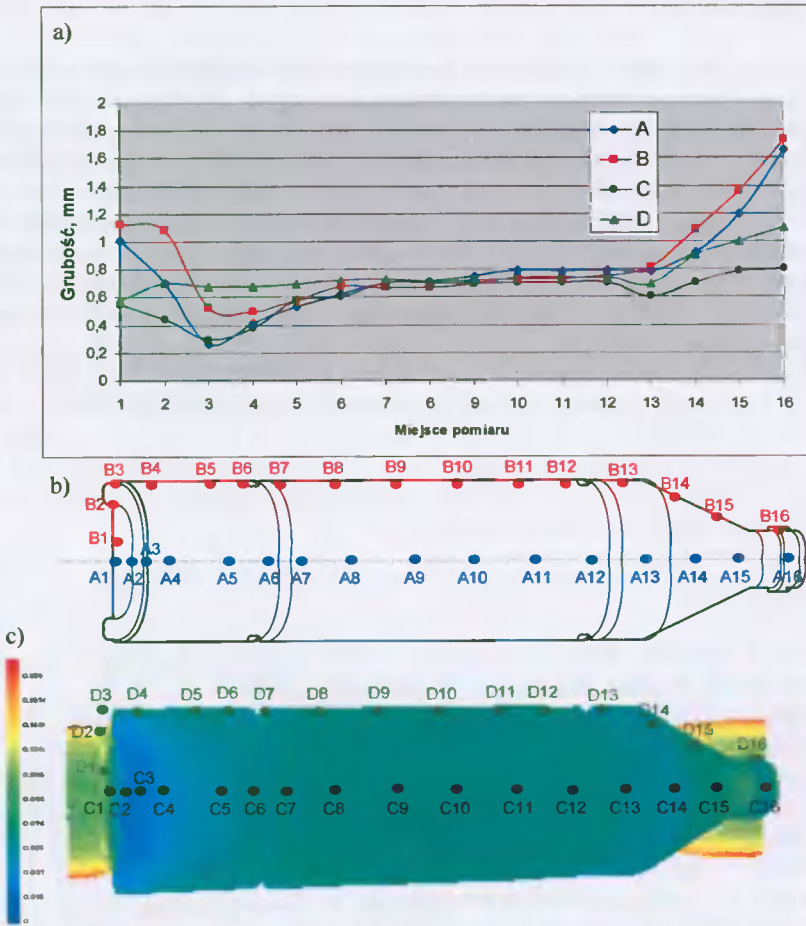
- ocenę, czy uproszczenia stosowane w analizach numerycznych nie dyskwalifikują tych obliczeń w zastosowaniach inżynierskich i naukowych,
- kompleksową analizę prowadzącą do określenia wpływu parametrów procesu z uwagi na technologię przetwórstwa na właściwości fizyczne wytworów i ekonomiczności produkcji.

Badania wykonano przy użyciu wytłaczarki W25 z urządzeniem do formowania pojemników metodą rodmuchiwania typu UFP-05 produkcji IPTS METALCHEM Toruń, będącej na wyposażeniu Katedry Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Zarządzania Pro-

dukcją Politechniki Częstochowskiej. Badania przeprowadzono dla wytworów w kształcie butelki i prostopadłościanu wykonanych z polietylenu małej gęstości PE-LD Malen-E.

### 3. WYNIKI BADAŃ

Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe wyniki badań profili grubości wytworów uzyskanych przy wymiarze szczeliny dyszy wytłaczarskiej równej 1,1 mm.



Rys. 2. Profile grubości ścianki wytworu otrzymanego z wytłoczniny o grubości 1,1 mm: a) wykresy grubości wytworu, gdzie: A, B – wyniki badań doświadczalnych, C, D – wyniki badań symulacyjnych, b) lokalizacja punktów pomiarowych w badaniach doświadczalnych, c) wyniki symulacji komputerowej i lokalizacja punktów, w których wyznaczono grubość wytworu

Fig. 2. The profiles of thickness of the wall of extruded parts with a thickness of 1.1 mm: a) the thickness of the parts, where: A, B – experimental results, C, D – numerically predicted values, b) the experimental measurements points, c) the results of numerical simulation and the localization of points where the thickness of the wall was predicted

Ponieważ do badań eksperymentalnych użyto tej samej formy do rozdmuchiwania, więc stopień rozciągania i czas kontaktu wytłoczyny z formą dla wszystkich wytworów był taki sam, a jedynym decydującym parametrem o wartości grubości ścianki wytworu była grubość ścianki wytłoczyny. Zmniejszenie wymiarów szczeliny dyszy wytłaczarskiej musiało spowodować zmniejszenie grubości ścianki wytłoczyny, ponieważ w efekcie końcowym wprowadziło to znaczące zmiany w profilach grubości ścianek wytworów [4].

#### 4. PODSUMOWANIE

Badania wykazały, że największe pocienienie ścianki wytworu występuje w narożach dna butelki, czyli w miejscu największego rozciągania wytłoczyny, gdzie zjawisko kontaktu z formą wytłoczyny zachodzi w ostatniej fazie rozdmuchiwania. Rejestracja przebiegu etapu rozdmuchiwania za pomocą cyfrowej kamery video umożliwiła bezpośrednią obserwację zjawisk zachodzących podczas procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniem. Obserwacja potwierdziła, że największe pocienienie ścianki wystąpiło w narożach wytworu typu prostopadłościan i było spowodowane największym rozciąganiem wytłoczyny w tym obszarze. Równocześnie jest to miejsce, gdzie kontakt wytłoczyny z formą wystąpił najpóźniej. Na grubość ścianki wytworu zasadniczy wpływ ma kształt i wymiary gniazda formującego, co wiąże się ze zróżnicowanym stopniem rozciągania poszczególnych obszarów wytłoczyny i różnym czasem kontaktu wytłoczyny z formą. Ponieważ kształt geometryczny gniazda formującego jest ograniczony żądanym kształtem wytworu, regulacja profilu grubości ścianki gotowego wytworu jest możliwa tylko poprzez sterowanie parametrami procesu wytłaczania, co prowadzi do uzyskania odpowiedniego profilu grubości wytłoczyny, uwzględniającego miejsca, w których nastąpi największe rozciąganie podczas rozdmuchiwania.

#### LITERATURA

- [1] Rosato Donald V., Rosato Dominick V.: Blow moulding handbook: technology, performance, markets, economics. Hanser Publishers 1989.
- [2] Rosato D.V., Rosato D.V.: Blow Molding Handbook. Hanser Publisher, Munich-Vienna-New York 1992.
- [3] Sikora J.W.: Wybrane zagadnienia sterowania procesem wytłaczania tworzyw termoplastycznych. Mat. VII Profesorskich Warsztatów Naukowych Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych, Politechnika Poznańska, Poznań – Puszczykowo 2002, 63-64.
- [4] Koszkuł J., Szczepański K.: 3-D Modeling of Blow Moulding by the Polyflow Software. [In:] 10<sup>th</sup> Jubilee International Scientific Conference: Proceedings (ed. L.A. Dobrzański), Achievements in Mechanical and Materials Engineering 2001, 293-296.

## MODELLING THE PHENOMENA THAT OCCUR DURING BLOW MOULDING OF THERMOPLASTICS

### Summary

Main purpose of the work is presentation of mathematical rules for modelling and computer simulation of blow moulding process which lead to the detailed analysis of the whole process and empirical verification of the data received after numerical calculation. The scope of the work included a few tasks which enabled realization of the suggested purpose, they included: deriving mathematical equations which describe the phenomena occurring in the mould cavity during blow moulding process; investigations of mechanical, thermal, thermodynamic and rheological properties of the plastic; simulation investigations of blow moulding process using different rheological models; experimental investigations of blow moulding process in order to perform the verification of the data received from numerical calculations. The performed simulation and experimental investigations enabled to evaluate the influence of blow moulding process on the phenomenon of broadening of polymer stream and thinning the wall of the final product. It will enable to choose proper processing conditions and to manufacture the final parts with expected physical and usage properties.

Key words: computer simulation, extrusion blow moulding process, swell die, empirical verification



## NIENISZCZĄCA METODA OCENY UDZIAŁU WZMOCNIENIA W KOMPOZYTACH EPOKSYDOWO-SZKLANYCH

Gabriel Wróbel, Sebastian Pawlak

Politechnika Śląska, Zakład Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych  
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny  
ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice

W artykule poddano ocenie możliwość budowy relacji diagnostycznej, będącej podstawą wyznaczania zawartości włókien szklanych w kompozycie epoksydowo-szklanym metodą ultradźwiękową.

Słowa kluczowe: kompozyt, wzmocnienie włóknem szklanym, badania nieniszczące, prędkość fal ultradźwiękowych

### 1. WPROWADZENIE

Korzystne właściwości użytkowe kompozytów epoksydowych wzmocnionych włóknem szklanym w połączeniu z doskonałymi technikami wytwarzania powodują wciąż rosnący ich udział jako materiałów konstrukcyjnych w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym, marynarce, w wielu dziedzinach sportu, medycynie itd. Szczególnie cennie są statyczne i dynamiczne charakterystyki wytrzymałościowe w połączeniu z niską średnią gęstością, odpornością na korozję i zużycie. Specyfika tych materiałów oraz technologii wytwarzania pozwala przy tym na aktywne kształtowanie własności użytkowych na etapie tworzenia receptury, preparacji wzmocnienia, doboru jego cech, wreszcie sterowania charakterystykami rozkładu wzmocnienia w obszarze elementów konstrukcyjnych. Wśród tych charakterystyk do podstawowych należy zaliczyć udział wzmocnienia w objętości lub masie kompozytu. Ze względu na specyfikę procesu produkcyjnego, szczególnie w przypadku odpowiedzialnych elementów konstrukcyjnych, często wytwarzanych jednostkowo lub w niewielkich seriach, istotny jest lokalny sens tej charakterystyki. Ma to znaczenie z uwagi na możliwość realizacji struktur niejednorodnych, ale również ze względu na możliwość zaistnienia różnych lokalnych zaburzeń struktury spowodowanych jej makroskopową specyfiką. Praktycznie oznacza to z reguły wady materiału wpływające na obniżenie jakości produktu. Szczególnie odpowiedzialne elementy wymagają zatem systematycznej kontroli jakości charakterystyk strukturalnych ze względu na dużą wrażliwość właściwości wytrzymałościowych na lokalne cechy wzmocnienia włóknem [1]. Do tradycyjnych metod określania zawartości włókna szklanego w kompozytach polimerowych należą ekstrakcja rozpuszczalnikowa, wypalanie lub wytrawianie kwasem [2]. Metody te mają charakter niszczący, co oznacza, że poddany próbie materiał ulega całkowitej destrukcji. Wyklucza to możliwość systematycznej kontroli jakości produkcji. W przypadku niemożności bądź niewystarczalności zastosowania metod niszczących w odniesieniu do tradycyjnych materiałów konstrukcyjnych stosowane są nieniszczące metody diagnostyczno-pomiarowe, wykorzystujące zróżni-

cowane techniki – począwszy od badań wizualnych wspomaganym specjalistycznym oprzyrządowaniem, metody penetracyjne, termowizyjne, po metody oparte na charakterystycznych właściwościach pól akustycznych, magnetycznych, elektromagnetycznych. Wyniki omówione w niniejszej pracy są efektem badań dotyczących możliwości zastosowania znanej metodologii badań ultradźwiękowych w odniesieniu do nowego obszaru zagadnień oraz rodzaju materiałów. Klasyczne zastosowania techniki ultradźwiękowej dotyczą metali oraz stopów i pozwalają na wyznaczenie charakterystyk sprężystych tworzywa, nieciągłości struktury, pomiaru charakterystycznych wielkości geometrycznych, monitorowanie procesów degradacji np. zmęczenia itp. Niestety nie jest na ogół możliwe proste przeniesienie metodologii badawczej i techniki pomiarowej na polimerowe materiały kompozytowe. Podjęte w pracach [3, 4] zadania badawcze również nie znajdują odpowiednika w tradycyjnym obszarze badań ultradźwiękowych.

## 2. PROGRAM BADAŃ

Programem badawczym objęto dwie podstawowe metody wyznaczania zawartości włókien wzmacniających kompozytu epoksydowo-szklanego. Celem badań było określenie relacji diagnostycznej pomiędzy charakterystykami będącymi wynikiem pomiarów ultradźwiękowych a rezultatem badań niszczących, umożliwiających bezpośredni pomiar zawartości wzmocnienia w badanym kompozycie.

Badaniom poddano kompozyt wykonany z tkaniny szklanej typu E RT (Saint-Gobain Vetrotex Europe) o gęstości tworzywa  $2,54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  i o gęstości powierzchniowej  $800 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , żywicy epoksydowej L 1000 (Bakelite, Germany) o gęstości  $1,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  oraz utwardzacza VE 5195 (Bakelite, Germany) o gęstości  $0,93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Próbkę kompozytu wykorzystane do badań zostały laminowane ręcznie, żywica została przygotowana na zimno w temperaturze otoczenia ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ). Wagowy udział tkaniny szklanej w wytworzonych w ten sposób próbkach wynosił 30-70%, zaś średnia grubość 10 mm. Próbkę po uformowaniu poddano utwardzaniu w temperaturze  $50^\circ\text{C}$  w czasie 24 godzin i nadano im wymiary:  $120 \times 90 \times 10 \text{ mm}$ . Otrzymano próbki o dziewięciu różnych wartościach średniego udziału masowego wzmocnienia. Dokonano pomiarów w 8 wybranych punktach powierzchni każdej z 9 próbek. Na podstawie pomierzonej grubości próbek w punktach pomiarowych oraz wyznaczonego czasu przejścia impulsu akustycznego fali wzdłużnej wyznaczone zostały lokalne wartości prędkości propagacji fal. Pomiarów dokonano za pomocą czujnika PC UMT-12 (Ultramet S.c., Polska) oraz głowicy nadawczo-odbiorczej 1LN 1MHz z przetwornikiem o średnicy 13 mm (Unipan, Polska). Jako ośrodek sprzęgający zastosowano "Żelpoł USG" (Centrum Medicum Poland). Nierówności powierzchni odbicia fali i echo pochodzące od pośrednich warstw wzmocnienia stwarzały określone trudności interpretacyjne – przedstawione w innych publikacjach [5].

Niszczące badania średniej zawartości włókien wzmocnienia przeprowadzono metodą spalania zgodnie z normą ISO 1172:2002.

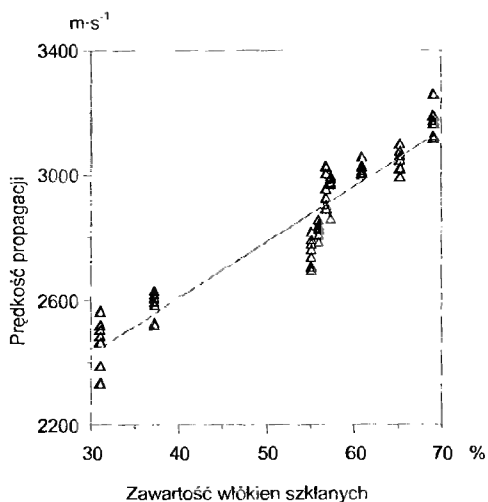
W tabeli 1 zestawiono uśrednione wartości pomiarów dla badanych próbek.

Tabela 1. Wyznaczone własności próbek  
Table 1. Determined properties of the specimens

Nr próbki	Masowy udział wzmocnienia %	Prędkość średnia propagacji fal dźwiękowych $m \cdot s^{-1}$
1	31,0	2461
2	37,2	2581
3	55,1	2744
4	55,9	2818
5	56,8	2950
6	57,3	2964
7	60,9	3014
8	65,2	3045
9	69,1	3169

### 3. Dyskusja wyników

Wyniki w postaci zależności pomiędzy prędkością propagacji fali dźwiękowej a zawartością tkaniny z włókien szklanych w poszczególnych próbkach przedstawiono na wykresie (rys. 1). Widoczny jest wzrost tej prędkości wraz z zawartością włókien, co jest zgodne z wynikami zamieszczonymi w innych pracach [4, 6].



Rys. 1. Zależność prędkości propagacji fali od zawartości włókien szklanych

Fig. 1. Relationship between the wave velocity and the glass fiber content

Tabela 2. Wynik liniowej aproksymacji zależności prędkości od zawartości włókien  
Table 2. The result of a linear approximation of fiber content velocity dependence

Wielkość statystyczna	Wynik
Współczynnik korelacji, R	0,938
Odchylenie standardowe zawartości włókien, s	2,874

Dla przyjętego przedziału ufności zmiennej losowej ( $-2s$ ,  $+2s$ ) dokładność wyznaczonej zależności mieści się w granicach  $\pm 5,74\%$ .



Oznaczono prędkość propagacji fali ultradźwiękowej przez „c”, a zawartość włókien przez „V”; wynik aproksymacji liniowej w badanym przedziale zawartości włókien przedstawia zależność:

$$V = 0,057 \cdot c - 108,76 \pm 5,74\%$$

w której V wyrażono w %, zaś c w  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Porównując otrzymane wyniki można ocenić, że technika pomiaru czasu fali odbitej jest korzystniejsza od pomiaru czasu przejścia [15] przy podobieństwie technicznych okoliczności i kłopotów pomiarowych w porównywalnych układach.

#### 4. WNIOSKI

Wyznaczona eksperymentalna zależność prędkości fali ultradźwiękowej od zawartości włókna szklanego potwierdza słuszność i praktyczną użyteczność sformułowanej na tej podstawie relacji w nieniszczącej diagnostyce badanej klasy kompozytów, w tym również w przypadkach dostępności jednej z powierzchni zewnętrznych.

#### LITERATURA

- [1] Dobrzański L.A.: *Fundamentals of Materials Science and Physical Metallurgy*. WNT, Warszawa 2002 (in Polish).
- [2] Huang Y.D., Liu L., Zhang Z.Q., Wan Y.: On-line monitoring of resin content for film impregnation process. *Composites Science and Technology* 1998, **58**, 1531-1534.
- [3] Wróbel G., Wierzbicki Ł.: Ultrasounds in diagnosis of strength changes in laminates put in ageing conditions. 3<sup>rd</sup> Scientific Conference on Materials, *Mechanical and Manufacturing Engineering*, Gliwice – Wisła, 2005, 575-580.
- [4] Wróbel G., Wierzbicki Ł., Pawlak S.: Ultrasonic quality evaluation method for polyester glass laminated materials. 11<sup>th</sup> International Scientific Conference on Contemporary Achievements in Mechanics, *Manufacturing and Materials Science*, Gliwice – Zakopane 2005, 1040-1044.
- [5] Mouritz A.P., Townsend C., Shah Khan M.Z.: Non-destructive detection of fatigue damage in thick composites by pulse-echo ultrasonics. *Composites Science and Technology* 2000, **60**, 23-32.
- [6] Ochelski S.: *Experimental methods in construction composites mechanics*. WNT, Warszawa 2004 (in Polish).

### ULTRASONIC EVALUATION OF THE FIBRE CONTENT IN GLASS/EPOXY COMPOSITES

#### Summary

The aim of the work was to find relationships between the selected parameter of an ultrasonic wave and the local fibre content in a glass/epoxy composite. The experimental results showed relationships between ultrasonic wave velocity and the local fibre content in investigated composite materials. This study has also assessed the ability of pulse-echo technique to carry out such a testing.

Key words: materials, composites, glass/epoxy composites, glass fibre content, non-destructive testing, ultrasonic wave velocity

## ANTYCYPACJA ROZWOJU KOMPOZYTÓW POLIMEROVO-DRZEWNYCH (WPC)

Stanisław Zajchowski

Katedra Chemii i Technologii Polimerów  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej ATR  
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

W pracy omówiono historyczny zarys pierwszych odkryć chemii polimerów. Przedstawiono sylwetki dwóch postaci: I. Łukasiewicza i A. Payena, którzy przyczynili się do rozwoju przemysłu naftowego, tworzyw wielkocząsteczkowych, a pośrednio kompozytów polimerowo-drzewnych. W dalszej części omówiono aspekty związane z perspektywami wydobycia ropy naftowej i węgla kamiennego. W oparciu o te dane przedstawiono hipotezy związane z rozwojem chemii polimerów oraz tworzyw z udziałem napelniaczy pochodzenia naturalnego.

Słowa kluczowe: polimery, ropa naftowa, kompozyty polimerowo-drzewne

W artykule R. Sikory pt. „Tworzywa, ich przetwórstwo i my”, będącym tekstem wykładu wygłoszonego w ramach III Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, Mielno 2-6 czerwca 1998 r. przedstawiona została historia przetwórstwa, jego cel, podział i treści oraz wyzwania stawiane przetwórstwu [1]. Początki rozwoju przetwórstwa sięgają roku 1836, w którym F.M. Chaffee uzyskał patent na kalander do gumy, oraz 1839, kiedy Ch. Goodyear opracował proces wulkanizacji kauczuku za pomocą siarki.

Pierwsze w skali przemysłowej próby chemicznego modyfikowania związków wielkocząsteczkowych rozpoczęto w II połowie XIX wieku. Otrzymano wówczas celuloid, nieco później galalit i acetylocelulozę. Pierwszymi syntetycznymi tworzywami wielkocząsteczkowymi były żywice fenolowo-formaldehydowe, których produkcję podjęto w 1909 roku na podstawie patentu L.H. Baekelanda.

Do znakomitej listy wymienionych pionierów, uczonych, wynalazców i przedsiębiorców, którzy przyczynili się do rozwoju chemii polimerów, zaliczeni zostali również Polacy [1].

Poszukiwanie nowych rozwiązań, związków, stanów, znamienne dla wielu działań – często teoretyczne – jest również uzasadnione w przypadku kompozytów polimerowo-drzewnych. Rozważania te należy rozpocząć od przypomnienia nie zawsze uświadamianego – nawet w Polsce – faktu, że rozwój tworzyw polimerowych byłby niemożliwy bez odkrycia dokonanego przez Ignacego Łukasiewicza – pioniera przemysłu naftowego, który w 1845 r. wspólnie z T. Trzeciekim zbudował pierwszą w świecie kopalnię ropy naftowej, otwierając tym samym wielkie możliwości rozwoju i dobrobytu kilku następnym pokoleniom ludzkości.

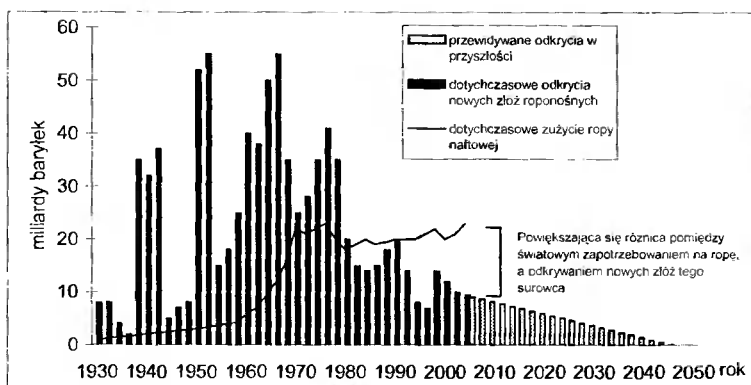
Wielkie znaczenie dla rozwoju chemii polimerów, a więc również kompozytów polimerowo-drzewnych, miały osiągnięcia badawcze znakomitego francuskiego uczonego i przemysłowca Anselma Payena. Sylwetkę uczonego, zapomnianego we własnym kraju, znanego natomiast poza jego granicami, przypomniano niedawno w publikacji Łoszkadkina i współautorów [2]. Payen w roku 1838, w początkach rozwoju tworzyw, wydzielił i opisał celulozę. Należy sądzić, że zarówno Łukasiewicz, jak i Payen nie byli w stanie przewidzieć doniosłości swoich odkryć i możliwości, jakie stworzyły dla rozwoju polimerów i ich przetwórstwa, w tym materiałów polimerowo-drzewnych.

Dzięki odkryciu Łukasiewicza w drugiej połowie XX wieku ropa naftowa stała się najważniejszym z surowców w gospodarce światowej, podstawowym paliwem do silników oraz materiałem opałowym. Węgiel kamienny – cenny surowiec energetyczny i chemiczny oraz ropa naftowa w większości przypadków wykorzystywane są jednak podobnie jak sto lat temu. Niejako „przy okazji” udało się z nich otrzymać polimery, leki, smary itp. [3].

Nasi przodkowie ogrzewali się spalając drewno, praktycznie bez szkody dla środowiska. Spalanie materiałów pochodzenia naturalnego nie powoduje zachwiania równowagi ekologicznej. Wydzielany dwutlenek węgla jest bowiem przy „produkcji” materiałów odtwarzalnych zużywany w ilości porównywalnej z ilością powstającą podczas spalania [4]. Obecnie korzystamy z energii zgromadzonej i darowanej przez naturę, tyle, że czynimy to na ogromną skalę ze szkodą dla środowiska.

Jeśli poziom  $\text{CO}_2$  w atmosferze osiągnie 560 ppm, czyli gdy nastąpi podwojenie jego zawartości, co niektórzy uważają za prawdopodobne, to w XXI wieku średnia temperatura na Ziemi wzrośnie nawet o  $5^\circ\text{C}$ .

Geolodzy Campbell i Sivertsson, zabierając głos w debacie na temat ograniczenia emisji  $\text{CO}_2$ , oznajmili, że żadnego globalnego ocieplenia nie będzie, gdyż wcześniej skończy się ropa i gaz [3]. Antarktyda i Grenlandia nie stopnieją, oceany nie wystąpią z brzegów. Obu surowców jest tak mało, że niedługo nie będzie co spalać. Ten pesymistyczny dla przyszłych pokoleń scenariusz światowych zasobów ropy naftowej zaprezentowano na rysunku 1.



Rys. 1. Światowe zasoby ropy naftowej

Fig. 1. Global resources of petroleum

Zamiast globalnego ocieplenia zagrozi nam globalne zaciemnienie. Zdaniem Campbella należy przestawić się na alternatywne źródła energii i zacząć je szanować.

Będący w zapasie węgiel, którego udział w produkcji energii i tak jest za duży, wystarczy na około 200 lat. „Gdybyśmy się jednak całkowicie na niego przestawili, katastrofę ekologiczną na Ziemi mamy jak w banku” [3].

W przypadku braku standardowych źródeł energii ludzkość pewnie zastosuje rozwiązania alternatywne, wykorzystując m.in. wiatr, promieniowanie słoneczne czy energię jądrową. Z tych źródeł nie można jednak otrzymać polimerów.

Wzrost zużycia tworzyw polimerowych na świecie i dotychczasowa ich konsumpcyjna gospodarka, biorąc przy tym pod uwagę wielkość złóż ropy i gazu, każe zweryfikować poglądy na odnawialne surowce naturalne. Nakładają się na to ciągle konflikty zbrojne w rejonach ropośnych.

Dla Polski, która uzależniona jest prawie w całości od dostaw ropy i gazu z Rosji, rozwój badań nad kompozytami napełnionymi włóknami naturalnymi jest bardzo ważny [5]. Ze względu na specyfikę produkcji rolnej i klimat, największe znaczenie dla naszego kraju mają len, konopie, słoma, a szczególnie drewno.

Obecnie coraz intensywniej prowadzone badania nad wykorzystaniem włókien roślinnych w kompozytach polimerowych pozwalają nieco bardziej optymistycznie patrzeć w przyszłość.

Już dziś wiadomo, że możliwości wykorzystania odpowiednich surowców naturalnych są bardzo duże. Istotny jest również fakt, że recykling polimerów wzmocnionych włóknami naturalnymi nie jest zbyt skomplikowany, a ilość odpadów mała [4, 6].

Kompozyty napełnione mączką drzewną łączą ważne właściwości polimerów, drewna i tworzyw drzewnych. Z tych względów w wielu dziedzinach, WPC zastępują już tradycyjne materiały polimerowe.

W oparciu o dane literaturowe z ostatnich kilku lat, w tym prac prowadzonych w Zakładzie Technologii Polimerów ATR w ramach grantu KBN, można, poszukując nowych faktów i związków (stosując metody heurystyczne), postawić hipotezy co do dalszych kierunków badań i zastosowań kompozytów polimerowo-drzewnych [6-13]:

- wzrost zapotrzebowania na wytwory z WPC będzie proporcjonalny do wzrostu ceny ropy,
- wskazana jest kontynuacja prac nad doskonaleniem urządzeń przetwórczych, zwłaszcza układów uplastyczniających wylączarek i głowic wylączarskich,
- będą prowadzone dalsze prace nad układami uplastyczniającymi wtryskarek oraz modyfikacjami konstrukcji form wtryskowych,
- jednym z kierunków badań będzie optymalizacja składów mieszanin w celu otrzymania kompozytów o żądanych właściwościach,
- można przewidzieć rozwój nowych technologii uwzględniających cechy wytworów w powiązaniu z ekobilansem,
- istnieje potrzeba opracowania nowych metod badań i oceny właściwości wytworów z kompozytów oraz opracowanie standardów dla technik pomiarowych (metody stosowane dotychczas w badaniu polimerów i tworzyw drzewnych nie zawsze bowiem umożliwiają ocenę rzeczywistych właściwości WPC).

Prof. S.L. Sass w swojej książce [14] zadaje pytanie: gdyby zbadano dwa statki, brytyjskiego *Titanica*, który zatonął w 1912 r. i włoskiego *Andrea Doria*, który zatonął w 1956 r., jakie różnice pomiędzy nimi byłyby najbardziej zaskakujące? W tym pierwszym praktycznie brak „tworzyw sztucznych”! A jak będzie wyglądał statek za 50 lat, gdy nie będzie już ropy?

## LITERATURA

- [1] Sikora R.: *Polimery* 1998, **44**, 95.
- [2] Łosadkin D.W., Rozancew E.G., Hanicz O.A.: *Plasticheskiye Massy* 1999, **10**, 46.
- [3] Hołdys A.: 21 odkryć XXI wieku. *Gazeta Wyborcza* 2006, 13.
- [4] Błędzki A.K., Gassan J., Łucka M.: *Polimery* 2000, **45**, 98.
- [5] Kraus J.: Przyszłościowe technologie w optymalizowaniu rozwoju gospodarki paliwowo-energetycznej w Polsce w okresie do roku 2020. Agencja Techniki i Technologii Warszawa 2000.
- [6] Kowalska E., Pelka J.: *Polimery* 2001, **46**, 268.
- [7] Sangałow J.A., Jakowlew W.W.: *Plasticheskiye Massy* 1997, **4**, 35.
- [8] Praca zbiorowa pod red. S. Zajchowskiego: Sprawozdanie z grantu KBN 4 T08E 048 22 pt.: Polimery termoplastyczne modyfikowane napełniaczem drewnopochodnym; preparatyka, przetwórstwo i właściwości. ATR Bydgoszcz 2005 (praca niepublikowana).
- [9] Praca zbiorowa pod red. A.K. Błędzkiego: Mat. konf. 6<sup>th</sup> Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel 2006.
- [10] Błędzki A.K., Sperber V.E.: Wood and Natural Fibre Composites, Scientific Presentations 1999-2005, Institut für Werkstofftechnik Kunststoff- und Recyclingtechnik.
- [11] Kuciel S., Liber A.: *Polimery* 2005, **50**, 436.
- [12] Gajewski J., Kuciel S., Mazurkiewicz S., Proszek M.: Mat. VIII Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych”, Koszalin – Darłówek.
- [13] Ryszkowska J., Gajewski J., Jurczyk M., Bil M., Zawadzak E.: Mat. konf. Ekopolimer, Lesko 2004.
- [14] Sass S.L.: Materia cywilizacji, od kamienia i gliny po krzem. Świat Książki, Bertelsmann Media Sp. z o.o., Warszawa 2000.

ANTICIPATION OF THE DEVELOPMENT  
OF WOOD FIBRE COMPOSITES (WPC)

## Summary

The article is a historical outline of the first discoveries in the chemistry of polymers. The activity of two people, I. Łukasiewicz and A. Payen, have been described. They contributed a lot to the development of the petroleum industry and wood fibre composites. In the further parts of the paper the author discusses some aspects of the future of oil and hard coal mining. Basing on the information given, there have been presented some hypotheses connected with the development of chemistry of polymers and that of plastic with fillers of natural origin.

Key words: polymers, oil, wood fibre composites

ISSN 0208-6360