



Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo Część 3

*redakcja
Tomasz Klepka*

MONOGRAFIE

Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo

Część 3

Monografie – Politechnika Lubelska



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

Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo

Część 3

redakcja
Tomasz Klepka



Politechnika Lubelska
Lublin 2017

Recenzent:

dr hab. inż. Tomasz Garbacz, Politechnika Lubelska

Autorzy:

Natalia Antczak
Karolina Assman
Sebastian Białasz
Katarzyna Cimander
Dorota Czarnecka-Komorowska
Ivan Gajdoš
Dobrochna Ginter-Kramarczyk
Tomasz Jachowicz
Tomasz Klepka
Arkadiusz Kłodziński
Volodymyr Krasynski
Izabela Kruszelnicka,
Marek Macko

Łukasz Majewski
Iwona Michalska-Požoga
Dariusz Mikołajewski
Emilia Mikołajewska
Przemysław Moroz
Paweł Palutkiewicz
Tomasz Rydzkowski
Patrik Struski
Zbigniew Szczepański
Marek Szostak
Diana J. Tartakowska,
Zenon Tartakowski
Jolanta Wróblewska-Krepsztul

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2017

ISBN: 978-83-7947-300-7

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

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

www.biblioteka.pollub.pl

Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

www.agencjatop.pl

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

Nakład: 100 egz.

SPIS TREŚCI

Wstęp.....	6
Streszczenia.....	8
1. Nowoczesne materiały polimerowe.....	16
1.1. Biodegradacja polimerów, biopolimery w przemyśle spożywczym (<i>Jolanta Wróblewska-Krepsztul, Iwona Michalska-Požoga,</i> <i>Tomasz Rydzkowski, Przemysław Moroz</i>).....	16
1.2. Materiały polimerowe stosowane do budowy sieci wodociągowej (<i>Izabela Kruszelnicka, Dobrochna Ginter-Kramarczyk</i>).....	39
1.3. Polimery biodegradowalne – przykłady zastosowań (<i>Karolina Assman</i>).....	51
1.4. Polimery przewodzące prąd elektryczny (<i>Tomasz Jachowicz,</i> <i>Ivan Gajdoš, Volodymyr Krasinskyi</i>).....	71
2. Innowacyjne metody przetwórstwa tworzyw.....	82
2.1. Medyczne aplikacje druku 3D z wykorzystaniem materiałów polimerowych (<i>Marek Macko, Emilia Mikołajewska,</i> <i>Dariusz Mikołajewski, Zbigniew Szczepański</i>).....	82
2.2. Projektowanie procesu wytwarzania otwartych elementów o budowie cienkościennej (<i>Łukasz Majewski</i>).....	95
2.3. Wtryskiwanie wyrobów z jednoczesnym łączeniem w formie (<i>Sebastian Białasz</i>).....	111
3. Maszyny i narzędzia stosowane do nowych technologii.....	126
3.1. Ocena lepkości wzdłużnej materiałów polimerowych (<i>Arkadiusz Kloziński</i>).....	126
3.2. Tworzywa polimerowe w technologii addytywnej (AM) – SLS (<i>Diana J. Tartakowska, Zenon Tartakowski</i>).....	142
4. Wytwory o specjalnych cechach i właściwościach.....	162
4.1. Kompozyty polimerowe z zeolitami (<i>Marek Szostak, Natalia Antczak, Tomasz Klepka</i>).....	162
4.2. Kompozyty polimerowe wytworzone z odpadów polioksymetylenu (rPOM) i poliuretanu termoplastycznego – nowe materiały (<i>Patryk Struski, Dorota Czarnecka-Komorowska</i>).....	179
4.3. Nowe materiały kompozytowe z recyklatu PVB (<i>Zenon Tartakowski, Katarzyna Cimander</i>).....	192
4.4. Wybrane właściwości wyprasek z PE-HD napelnionego wermikulitem (<i>Paweł Palutkiewicz, Tomasz Klepka</i>).....	210

Wstęp

NOWOCZESNE MATERIAŁY POLIMEROWE I ICH PRZETWÓRSTWO

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

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

W części trzeciej szczegółowo opisano i przedstawiono informacje o nowych materiałach biodegradowalnych stosowanych na opakowania. Scharakteryzowano materiały polimerowe stosowane do budowy sieci wodociągowej oraz takie, które przewodzą prąd elektryczny. Analizę metod przetwórstwa przeprowadzono na przykładach druku 3D do zastosowań w medycynie, wtryskiwania wyrobów cienkościennych, jak również łączenia w formie (IMA) podczas tego procesu. W następnym rozdziale opisano metody oceny lepkości wzdłużnej materiałów polimerowych oraz tworzywa w technologii addytywnej (SLS). W kolejnych rozdziałach zamieszczono informacje o specjalnych wytworach, na przykładach polimerów z dodatkiem zoolitów, odpadów z poliksymetyleny, recyklatu z poli(winylo-buturalu) PVB oraz wyprasek wtryskowych z PE-HD napełnionych wermikulitem.

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

Tomasz Klepka

NOVEL POLYMERS AND THEIR PROCESSING

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

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

The third part describes in detail and presents information on new biodegradable materials used for packaging. Polymeric materials used for the construction of a feed network and those that conduct electricity are characterized. Analysis of processing methods was carried out on examples of 3D printing for medical applications, injection of thin-walled products as well as (IMA) during this injection moulding process. The next chapter describes methods for assessing the longitudinal viscosity of polymeric materials and plastic in additive technology (SLS). The following chapters contain information on special products, for example polymers with zoolites, polysoxymethylene wastes, poly (vinylbutural) PVB recyclates and injection molded PE-HD moldings filled with vermiculite.

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

Tomasz Klepka

Streszczenia

BIODEGRADACJA POLIMERÓW, BIOPOLIMERY W PRZEMYŚLE SPOŻYWCZYM BIODEGRADATION OF POLYMERS, BIOPOLYMERS IN THE FOOD INDUSTRY

W rozdziale pierwszym zawarte są informacje dotyczące biopolimerów i ich zastosowania na opakowania, coraz powszechniej stosowane w przemyśle spożywczym na folie i powłoki. Biopolimery są przyjazne dla środowiska w przeciwieństwie do syntetycznych materiałów polimerowych, które potocznie nazywane są: tworzywami sztucznymi, a czasem także plastikami. Omówiono zagadnienia procesu biodegradacji polimerów konwencjonalnych oraz tych, które poprzez dodatki mogą ulegać biodegradacji. Przedstawiono i przedyskutowano warunki przebiegu biodegradacji poliaktydu i możliwości sterowania procesem tak, aby zachodził w określonym czasie, na przykład od kilku tygodni do kilku miesięcy.

*Mgr Jolanta Wróblewska-Krepsztul
Politechnika Koszalińska, Wydział
Mechaniczny, Katedra Procesów
i Urządzeń Przemysłu Spożywczego,
Raclawicka 15-17, 75-620*

*Dr inż Iwona Michalska-Požoga
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie,
Wydział Nauk Technicznych, Katedra
Technologii Materiałów i Maszyn,
Oczapowskiego 11, 10-719 Olsztyn*

*Dr hab inż. Tomasz Rydzkowski
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski
w Olsztynie, Wydział Nauk
Technicznych, Katedra Technologii
Materiałów i Maszyn,
Oczapowskiego 11, 10-719 Olsztyn*

*Przemysław Moroz
Plastmoroz sp. z o.o.
Ul. Zygmunta Augusta 3c
Białogard*

MATERIAŁY POLIMEROWE STOSOWANE DO BUDOWY SIECI WODOCIĄGOWEJ POLYMER MATERIALS USED FOR CONSTRUCTION OF THE WATER SUPPLY

W niniejszym rozdziale przedstawiono materiały polimerowe stosowane do budowy sieci wodociągowej. Do dystrybucji wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi wykorzystywane są różne materiały techniczne. Dużym zainteresowaniem w ostatnim czasie cieszą się elementy sieci wykonane z tworzyw polimerowych takich jak: polietylen PE, polietylen sieciowany PE-X, polietylen PE-RT (kopolimer octanowy etylenu), polipropylen PP, polibutylen PB, poli(chlorek winylu) PVC, chlorowany poli(chlorek winylu) PVC-C. Ponadto w opracowaniu przedstawiono podstawowe wymagania dla materiałów instalacyjnych oraz charakterystykę poszczególnych kompozycji materiałowych uwzględniając między innymi agresywność korozyjną wody zasilającej instalację. Opisano wskaźniki oceny ryzyka dla zdrowia ludzi oraz wymagania dotyczące prowadzenia dezynfekcji termicznej tego typu instalacji.

*Dr inż. Izabela Kruszelnicka
Politechnika Poznańska
Instytut Inżynierii Środowiska
Zakład Zaopatrzenia w Wodę
i Ochrony Środowiska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań*

*Dr inż. Dobrochna Ginter-Kramarczyk
Politechnika Poznańska
Instytut Inżynierii Środowiska
Zakład Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony
Środowiska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań*

POLIMERY BIODEGRADOWALNE– PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ BIODEGRADABLE POLYMERS – EXAMPLES OF APPLICATION

W rozdziale tym zdefiniowano pojęcie biologicznej degradacji polimerów, tzw. biodegradacji oraz opisano inne mechanizmy rozpadu biotworzyw. Opisano różnice między materiałami biodegradowalnymi a kompostowalnymi. Omówiono podstawowe klasyfikacje biomateriałów z uwzględnieniem źródła pozyskiwania surowca wraz z przykładami i możliwościami zastosowań rynkowych. Opisano mechanizm biologicznego rozpadu materiału poprzez scharakteryzowanie faz procesu kompostowania. Opisano rodzaj i rolę mikroflory mającej kluczową rolę w procesie biologicznego rozpadu. Opisano także wybrane przykłady materiałów biodegradowalnych o najwyższym aktualnie potencjale zastosowań rynkowych: materiały celulozowe, na bazie skrobi, PLA, PVAL oraz materiały z chitozanem.

*Dr inż. Karolina Assman
Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych
Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu
karolina.assman@ue.poznan.pl*

POLIMERY PRZEWODZĄCE PRĄD ELEKTRYCZNY ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMERS

W rozdziale tym scharakteryzowano nowoczesną grupę tworzyw polimerowych, jakimi są polimery przewodzące prąd elektryczny. Przedstawiono krótki zarys historii rozwoju tej grupy polimerów. Scharakteryzowano mechanizmy przenoszenia ładunku elektrycznego występującego w polimerach przewodzących i omówiono wynikającą z tego ich klasyfikację. Następnie wymieniono metody otrzymywania polimerów przewodzących. Przedstawiono najważniejsze rodzaje polimerów mających zdolność przewodzenia prądu elektrycznego, omawiając ich podstawowe właściwości i zastosowanie. Na zakończenie przedstawiono perspektywy rozwoju tej grupy tworzyw polimerowych i nowe obszary ich zastosowań w przyszłości.

*Dr inż. Tomasz Jachowicz
Katedra Technologii i Przetwórstwa
Tworzyw Polimerowych
Politechnika Lubelska
t.jachowicz@pollub.pl*

*Ing. Ivan Gajdoš, PhD.
Technická Univerzita v Košiciach
Strojnícka fakulta, Ústav technológií
a manažmentu
ivan.gajdos@tuke.sk*

*К.т.н. Крaсінський Володимир
Басильович, доцент
Національний університет «Львівська
політехніка»
Інститут хімії та хімічних технологій
Кафедра хімічної технології переробки
пластмас
vkrasinsky@polynet.lviv.ua*

MEDYCZNE APLIKACJE DRUKU 3D Z WYKORZYSTANIEM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH MEDICAL 3D PRINTING APPLICATIONS WITH THE USE OF POLYMER MATERIALS

Technologie druku 3D, szczególnie z wykorzystaniem materiałów polimerowych, rozwijają się dynamicznie w ostatnich latach. Mogą one stanowić istotny przełom w wielu obszarach współczesnej aktywności człowieka; w badaniach naukowych oraz na przykład w codziennej praktyce klinicznej. Szersze wykorzystanie wyżej wymienionej technologii może wpływać na obniżenie kosztów projektowania i produkcji leków czy wyrobów zaopatrzenia rehabilitacyjnego, ale również pozwalać na rozwój i personalizację produktów do indywidualnych wymagań pacjenta. W rozdziale zaprezentowano własne koncepcje, badania i obserwacje w obszarze wykorzystania druku 3D w medycynie, w tym zarówno w szeroko pojętym szkoleniu personelu medycznego, jak również jako element praktyk klinicznych. Wskazano potrzebę konieczności ciągłego monitorowania i analizowania zagrożeń, zarówno tych zidentyfikowanych obecnie, jak i tych, jakie mogą się dopiero wyłonić, wraz z rozwojem nowych zastosowań tego typu wytworów.

*Dr hab inż. Marek Macko
Instytut Mechaniki i Informatyki
Stosowanej, Wydział Matematyki, Fizyki
i Techniki, Uniwersytet Kazimierza
Wielkiego w Bydgoszczy*

*Dr inż. Dariusz Mikołajewski
Instytut Mechaniki i Informatyki
Stosowanej, Wydział Matematyki, Fizyki
i Techniki, Uniwersytet Kazimierza
Wielkiego w Bydgoszczy
Katedra Fizjoterapii, Wydział Nauk o
Zdrowiu, Collegium Medicum im. Ludwika
Rydygiera w Bydgoszczy, Uniwersytet
Mikołaja Kopernika w Toruniu*

*Dr Emilia Mikołajewska
Katedra Fizjoterapii, Wydział Nauk o
Zdrowiu, Collegium Medicum im. Ludwika
Rydygiera w Bydgoszczy, Uniwersytet
Mikołaja Kopernika w Toruniu
Laboratorium Neurokognitywne,
Interdyscyplinarne Centrum
Nowoczesnych Technologii, Uniwersytet
Mikołaja Kopernika w Toruniu*

*Mgr Zbigniew Szczepański
Instytut Mechaniki i Informatyki
Stosowanej, Wydział Matematyki, Fizyki
i Techniki, Uniwersytet Kazimierza
Wielkiego w Bydgoszczy*

**PROJEKTOWANIE PROCESU WYTWARZANIA OTWARTYCH
ELEMENTÓW O BUDOWIE CIENKOŚCIENNEJ
DESIGNING THE MANUFACTURING PROCESS FOR OPEN ELEMENTS
WITH THE THINWALL CONSTRUCTION**

W poniższym rozdziale przedstawiono schemat doboru metody wytwarzania w oparciu o wielkość nakładu produkcyjnego, geometrię analizowanego elementu oraz koszty przygotowania produkcji. Przedstawiono również rolę symulacji komputerowej w projektowaniu narzędzi formujących wraz z wynikami analizy dla otwartego elementu o budowie cienkościennej o skomplikowanej geometrii. Dokonano oceny wymagań obejmujących wskaźniki współczesnego przemysłu oraz obecnego rynku zbytu, w zakresie wymagań zastosowania zaawansowanych technologii wytwarzania, nawet przy produkcji mało odpowiedzialnych elementów takich jak pojemniki do upraw ogrodnich.

*Mgr inż. Łukasz Majewski
Katedra Technologii i Przetwórstwa Tworzyw Polimerowych
Politechnika Lubelska
l.majewski@pollub.pl*

WTRYSKIWANIE WYROBÓW Z JEDNOCZENYM ŁĄCZENIEM W FORMIE INJECTION OF PRODUCTS WITH ASSEMBLY INSIDE THE MOULD

W rozdziale zawarto informacje na temat metody przetwórstwa wyrobu z tworzyw polimerowych wykorzystywanego w medycynie. Na przykładzie produktu w postaci filtra strzykawkowego omówiono proces konstruowania wyrobu, jak również scharakteryzowano alternatywne metody przetwórstwa tworzyw, wraz z ich podziałem, opisem i przebiegiem. Przedstawiono również charakterystykę i właściwości tworzywa polimerowego do zastosowań na tego typu wyroby medyczne. W rozdziale tym opisano również metody przetwórstwa, przy zastosowaniu których możliwe jest wytworzenie wyrobu w postaci filtra strzykawkowego przy jednoczesnym montażu w formie (*ang. IMA*).

*Mgr inż. Sebastian Białasz
Katedra Technologii i Przetwórstwa
Tworzyw Polimerowych
Politechnika Lubelska
sebastian.bialasz@pollub.edu.pl*

OCENA LEPKOŚCI WZDŁUŻNEJ MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH EVALUATION OF THE ELONGATION VISCOSITY OF POLYMERS MATERIALS

W rozdziale opisano zagadnienie lepkości wzdluznej, charakteryzującej płyny w warunkach przepływów rozciągających. Znajomość lepkości wzdluznej i jej zmian odgrywa duże znaczenie w procesach przetwórstwa tworzyw polimerowych, którym towarzyszą przepływy rozciągające. Do tego typu technik przetwórstwa zaliczyć można przedzielenie włókien, wytłaczanie z rozdmuchiwaniem (swobodnym, nieswobodnym), wtryskiwanie z rozdmuchiwaniem. Przepływy rozciągające występują również w kanałach narzędzi przetwórczych – każda zmiana geometrii kanału powoduje przepływ z udziałem rozciągania. W pracy opisano historię rozwoju metod pomiarowych służących do oceny lepkości wzdluznej materiałów polimerowych. Przedstawiono również sposób modyfikacji uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej, który pozwala na rozszerzenie jej możliwości badawczych o pomiar lepkości wzdluznej polimerów termoplastycznych. Badania przeprowadzono na przykładzie cylindrycznej wytłoczyny o przekroju kołowym, wykonanej z PE-MD.

*Dr inż. Arkadiusz Kloziński
Politechnika Poznańska
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Polimerów
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań*

TWORZYWA POLIMEROWE W TECHNOLOGII ADDYTYWNEJ (AM) – SLS POLYMERS FOR ADDITIVE MANUFACTURING (AM) – SLS

Technologie addytywne (druk 3D) stworzyły przyszłościowe podejście do problematyki produkcji wytworów z różnych materiałów. Duża oszczędność materiału, niższe zużycie energii, krótszy czas powstawania wyrobu, minimalna infrastruktura potrzebna do wytwarzania wyrobów, wykorzystanie nowoczesnych systemów informatycznych to podstawowe atrybuty rozwoju przyszłego przemysłu. Podstawowym materiałem stosowanym w technologiach addytywnych są tworzywa polimerowe. W niniejszym rozdziale przedstawiono technologię SLS (Selective Laser Sintering) oraz materiały polimerowe stosowane do wytwarzania wytworów tą technologią.

*Dr inż. Diana J. Tartakowska,
3D Labor
Berlin University of Technology*

d.tartakowska@tu-berlin.de

*Dr hab. inż. Zenon Tartakowski Prof. ZUT
Instytut Inżynierii Materiałowej
Zachodniopomorski Uniwersytet
Technologiczny w Szczecinie
zenon.tartakowski@zut.edu.pl*

KOMPOZYTY POLIMEROWE Z ZEOLITAMI POLYMER COMPOSITES WITH ZEOLITES

W niniejszym rozdziale przedstawiono charakterystykę kompozytów polietylenu z zeolitami. Scharakteryzowano w nim strukturę i właściwości znanych zeolitów naturalnych i syntetycznych oraz przedstawiono ich zastosowania. Omówiono metodykę sporządzania kompozytów polietylenu z dwoma rodzajami zeolitów – syntetycznym NaP1 wytwarzanym z popiołów lotnych w procesie syntezy hydrotermalnej oraz zeolitem naturalnym o nazwie Klinoptylolit, pochodzącym ze złoża w Dylągówce na Lubelszczyźnie. Zaprezentowano także wyniki badań właściwości wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu oraz badania udarność sporządzonych kompozytów. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono poprawę sztywności i zmniejszenie odporności na kruche pękanie badanych kompozytów polietylenu z zeolitami.

*Dr hab inż. Marek Szostak
Instytut Technologii Materiałów
Politechniki Poznańskiej
marek.szostak@put.poznan.pl*

*Mgr inż. Natalia Antczak
Instytut Technologii Materiałów
Politechniki Poznańskiej*

*Dr hab. inż. Tomasz Klepka
Katedra Technologii i Przetwórstwa
Tworzyw Polimerowych
Politechnika Lubelska
t.klepka@pollub.pl*

**KOMPOZYTY POLIMEROWE WYTWORZONE Z ODPADÓW
POLIOKSYMETYLENU (rPOM) I POLIURETANU
TERMOPLASTYCZNEGO – NOWE MATERIAŁY
POLYMER COMPOUNDS PRODUCED OF POLYXYMETHYLENE WASTE
(rPOM) AND THERMOPLASTIC POLYURETHANE – NEW MATERIALS**

W kolejnym rozdziale przedstawiono możliwość ponownego wykorzystania recyklatów polioksymetyleny, jako cennych materiałów w aplikacjach technicznych. Scharakteryzowano polioksymetylen i opisano technologię wytwarzania kompozytów rPOM/TPU złożonych z wtórnego polioksymetyleny (rPOM) i termoplastycznego poliuretanu (TPU), którego wartość w poszczególnych mieszaninach wynosiła od 10÷30% wag. Zastosowano, recyklaty POM o nazwie handlowej Tarnoform 300 (prod. Zakłady Azoty-Tarnów), pochodzące z odpadów przemysłowych oraz pierwotny TPU o nazwie handlowej Elastollan 1185A, prod. BASF. W rozdziale tym zamieszczono wyniki badań właściwości mechanicznych, strukturalnych i mikroskopowych uzyskanych kompozytów. Stwierdzono, że mieszaniny rPOM/TPU charakteryzują się znacznie wyższym wydłużeniem, niższą wartością modułu Younga w porównaniu do odpadu rPOM. Wykazano, że odpady poprodukcyjne z polioksymetyleny można zagospodarowywać na drodze sporządzania mieszanin z 30% zaw. TPU, co z punktu widzenia ekonomicznego i ekologicznego jest bardzo istotne.

*Inż. Patryk Struski
Wydział Budowy Maszyn
Politechnika Poznańska*

*Dr hab. inż. Dorota Czarnecka-Komorowska
Zakład Tworzyw Sztucznych
Politechnika Poznańska
Dorota.Czarnecka-Komorowska@put.poznan.pl*

**NOWE MATERIAŁY KOMPOZYTOWE Z RECYKLATU PVB
NEW COMPOSITE MATERIALS WITH RECYCLED PVB**

W rozdziale opisano zagadnienia dotyczące recyklingu materiałowego z odpadów tworzywa poli(winylbutyralu) PVB w postaci skrawków folii, pozyskanej z produkcji bezpiecznych szyb wielowarstwowych. Powstałe w trakcie produkcji odcinki folii poddano recyklingowi materiałowemu. Wytworzono na ich podstawie nowe materiały kompozytowe zawierające PP i napelniacze w postaci mączki szklanej oraz mikrokulek szklanych. Korzystne właściwości składników kompozytu (PP, PVB) są podstawą do przyszłej aplikacji materiałów na wyroby elektrokonstrukcyjne. Przeprowadzono badania pozwalające na określenie właściwości reologiczne oraz elektrycznych materiałów w zależności od składu oraz kształtu napelniacza szklanego. Sprawdzono również zachowanie się kompozytów w zmiennych warunkach klimatycznych WGS (wilgotne–gorące–stałe). Stwierdzono, że materiał można przetwarzać metoda wtryskiwania oraz stosować na wyroby elektrotechniczne działające w warunkach niskich napięć.

Dr hab. inż. Zenon Tartakowski, prof. ZUT
Instytut Inżynierii Materiałowej
ZUT, Szczecin
zenon.tartakowski@zut.edu.pl

Mgr inż. Katarzyna Cimander
Instytut Inżynierii Materiałowej
ZUT, Szczecin
katarzyna_mydlowska@zut.edu.pl

**WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI WYPRASEK Z PE-HD
NAPEŁNIONEGO WERMIKULITEM
SELECTED PROPERTIES OF PE-HD FILLED WITH WERMICULITE**

Streszczenie: W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki badań wybranych właściwości wyprasek wtryskowych z PE-HD Hostalen GC7260 napelnionego napelniaczem nieorganicznym w postaci wermikulitu. W pierwszej części pracy dokonano charakterystyki kompozytów oraz przedstawiono podział napelniaczy. Wymieniono również niektóre napelniacze nieorganiczne. Przedstawiono wybrane prace opisujące badania kompozytów termoplastycznych. W części badawczej opisano metodykę wytwarzania próbek – wyprasek wtryskowych. Badane próbki miały postać wiosełek wykorzystywanych w próbie rozciągania. W części dalszej pracy przedstawiono wyniki obserwacji mikroskopowych przełomów próbek, oraz wyniki badań takich jak: pomiar masy wyprasek, badanie twardości metodą wciskania kulki i wytrzymałość na rozciąganie. Rozdział zakończono wnioskami.

Dr. inż. Paweł Palutkiewicz
Instytut Technologii Mechanicznych
Zakład Przetwórstwa Polimerów
Politechnika Częstochowska
palutkiewicz@ipp.pcz.pl

Dr hab. inż. Tomasz Klepka
Katedra Technologii i Przetwórstwa Tworzyw
Polimerowych, Politechnika Lubelska
t.klepka@pollub.pl

1. Nowoczesne materiały polimerowe

1.1. Biodegradacja polimerów, biopolimery w przemyśle spożywczym

Wprowadzenie

Tworzywa polimerowe są obecnie materiałami powszechnie występującymi w naszym otoczeniu. Stanowią bardzo dobry materiał konstrukcyjny dla dużej liczby typów produktów, głównie z uwagi na to, że cechuje je duża odporność na zmienne warunki środowiskowe. Dużą liczbę produktów stanowią opakowania, a gdy opakowanie przestaje być przydatne lub ulegnie uszkodzeniu, często staje się uciążliwym odpadem.

Część zwłaszcza jednorodnych i pozbawionych zanieczyszczeń odpadów tworzyw jest przetwarzana w systemie recyklingu surowcowego. Jednak zagospodarowanie zdegradowanych i zanieczyszczonych, mieszanin tworzyw stanowi obecnie duży problem. Rozwiązaniem tego problemu zwłaszcza w przypadku kompozytów lub mocno zanieczyszczonych i zmieszanych tworzyw mogą być procesy biodegradacji. Głównym składnikiem tworzyw są polimery, które mogą ulegać specyficznym procesom biodegradacji.

Przez czynniki biotyczne polimery mogą ulegać rozkładowi, stanowiąc źródło związków organicznych (np. monosacharydy proste, aminokwasy) lub w przypadku mikroorganizmów, bakterii, grzybów lub glonów, przetwarzając polimery na energię potrzebną im do życia. Polimery w procesach chemicznych ulegają utlenianiu, a następnie mineralizacji i ostatecznie są przetwarzane w związki nieorganiczne, najczęściej w dwutlenek węgla. Zmiany zachodzące podczas degradacji powodują pogorszenie właściwości fizyko-mechanicznych, czego przyczyną jest fragmentacja cząsteczek. Bezpośrednią przyczyną tych zmian jest rozpadanie się długich łańcuchów na wiele krótszych. Pod względem analitycznym, molekularnym degradację obserwujemy na podstawie pomiaru stężenia grup funkcyjnych, powstałych podczas tego procesu. W tym celu wykorzystuje się spektroskopię w podczerwieni do określenia ilości grup karbonylowych ($-C=O-$), a rozkład mas molowych polimeru pozwala na analizę rozpadu jego łańcucha. Poprzez spektrometrię mas można także wyznaczyć masę molową danego związku.

W kolejnym etapie degradacji fragmenty tworzywa podlegają mineralizacji, w wyniku działalności drobnoustrojów, a jej stopień stanowi podstawę do oceny efektywności biodegradacji. W etapie końcowym stosuje się pomiar ilości wydzielonego dwutlenku węgla. Stworzony układ zamknięty polimeru charakteryzuje się odpowiednim środowiskiem (temperaturą, pH, wilgotnością), co sprzyja prawidłowemu funkcjonowaniu mikroorganizmów. Istnieje wiele drobnoustrojów, które są zdolne do biodegradacji polimerów. Są one aktywne

w różnych warunkach, a to z kolei pozwala na ich różnorodne zastosowanie, zależnie od układu enzymatycznego wyspecjalizowanego do rozkładu określonego podłoża.

Opakowania do żywności

Obecnie ponad 60% wolumenu przetwarzanych tworzyw jest wykorzystywana do produkcji opakowań, głównie dla przemysłu spożywczego. Przy czym niektóre produkty spożywcze, takie jak owoce i orzechy mają naturalną warstwę ochronną – naturalną powłokę. Powłoki te regulują transport tlenu, dwutlenku węgla, wilgoci i zapobiegają utracie aromatu. Jednak pozostała większość produktów takiej osłony nie posiada, dlatego też wymagane jest ich pakowanie w dodatkowe osłony, na przykład z tworzyw polimerowych.

Pierwsze wytworzone przez człowieka tworzywo, oparte na bazie celulozy, pojawiło się w 1856 roku. W roku 1907 roku odkryto utwardzalną żywicę fenolowo-formaldehydową zwaną bakelitem [1]. Od tego czasu zrealizowano dużą ilość badań, które doprowadziły do odkrycia wielu różnych tworzyw syntetycznych, wykorzystywanych obecnie w niezliczonych zastosowaniach, w tym także w opakowaniach. Cykl życia opakowań do produktów spożywczych jest generalnie bardzo krótki, a poprzez to bardzo szybko stają się one uciążliwym odpadem. Dodatkowo powłoki z tworzyw na wyrobach spożywczych są niejadalne i konsumenci muszą w niektórych przypadkach, usuwać opakowanie – np. osłonki wędlin (rys. 1) przed spożyciem.



Rys. 1. Wyrób w niejadalnej osłonce z poliamidu [70]

Poprawa bezpieczeństwa i jakości żywności jest ważna dla konsumentów, dlatego też w tym celu są opracowywane nowe technologie, które mają zapewnić poprawę, jakości i bezpieczeństwa produktów spożywczych. W ostatnich latach bardzo intensywnie przebiegają prace badawcze nad biodegradowalnymi materiałami opakowaniowymi, które w znacznym stopniu zastępować będą tradycyjne, ropopochodne syntetyczne materiały polimerowe. Jest to trend wyraźnie widoczny na przykładzie osłonek do wędlin, gdzie planowane jest

zastosowanie do ich wytworzenia naturalnych tworzyw. Wówczas stosowane będą polimery biodegradowalne, a czasem także jadalne materiały spożywcze (rys. 2).



Rys. 2. Wędlina typu salami w jadalnej osłonce kolagenowej [71]

Pomimo powszechnej dostępności materiałów syntetycznych, przemysł spożywczy wciąż poszerza zakres zastosowania opakowań z naturalnych biopolimerów o jadalne i biodegradowalne osłonki, zbudowane z polisacharydów lub białek [2]. Oprócz powłok z tworzyw polimerowych powszechnie wykonuje się także różnego typu zamknięcia do opakowań, w tym najwięcej wytwarza się produktów typu zakrętka. Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe zakrętki z klasycznego, ropopochodnego tworzywa, a na rysunku 4 zakrętki wykonane z poli(kwasu mlekowego) PLA.



Rys. 3. Zakrętki wykonane z klasycznych (ropopochodnych) tworzyw polimerowych
(źródło: fotografia własna)



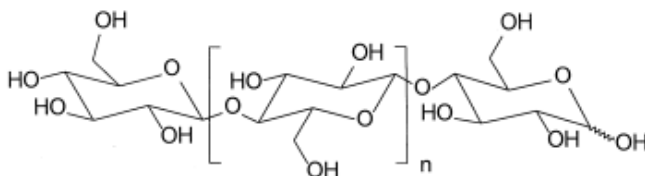
Rys. 4. Zakrętka kartonu do mleka wykonana z biodegradowalnego PLA
(źródło: fotografia własna)

Bardzo ważny jest również rozwój nauki nad nowymi powłokami, które są stosowane bezpośrednio na powierzchni produktów żywnościowych. Powłoki te zawierają aktywne biologicznie związki, takie jak środki przeciwbakteryjne i przeciwutleniające. Takie powłoki i opakowania mogą znacznie spowolnić psucie mikrobiologiczne i utratę jakości produktu [3]. Cienka warstwa osłonek jadalnych przygotowana z materiałów, które działają jako bariera dla czynników zewnętrznych (wilgoci, tłuszczu, pary) ma za zadanie zabezpieczyć towar i przedłużyć jego trwałość. Aby pokryć powłoką owoce i warzywa stosuje się wosk, w przypadku orzechów – szelak, naturalną osłonę stanowią również kapsułki żelatynowe stosowane w przypadku ochrony leków. Powłoki jadalne mają wiele zalet: mogą być spożywane razem z żywnością, mogą zawierać dodatkowe składniki odżywcze, mogą także poprawiać właściwości sensoryczne. Zainteresowanie opakowaniami jadalnymi rośnie również ze względu na ochronę środowiska [3].

Jako opakowania do żywności stosuje się powłoki zbudowane ze skrobi i glinki nanokompozytowej przez jednorodne zdyspergowanie nanocząstek montmorylonitu, poprzez łączenie różnych materiałów na bazie skrobi za pomocą technik przetwarzania polimeru. Skrobia jako polimer półkryształiczny jest gromadzona w postaci granulek jako rezerwa w większości roślin. Składa się z powtarzających się jednostek glukopiranozylo 1,4-alfa-D: amylazy i amylopektyny.

Amylaza (rys. 5) ma budowę liniową i jest zbudowana z powtarzalnych jednostek, które są połączone wiązaniem (1–4) [4, 5]. Wskazane publikacje opisują badania, które zostały przeprowadzone w celu sprawdzenia interakcji skrobi i montmorylonitu z próbkami warzyw (sałaty i szpinaku). Powstałe powłoki były badane i analizowane za pomocą światła spolaryzowanego

mikroskopii elektronowej i skaningowej mikroskopii przez analizę krystalizacji i stopnia dyspersji składników w skrobi. Folie nanokompozytowe uzyskano przez równomierne mieszanie i eksfoliację funkcjonalizowane poprzez uplastycznienie ślimakowe stopu polimeru zawierającego skrobię. Powłoki te są wykonane przy użyciu różnych odmian i mieszanek skrobi kukurydzianej lub ziemniaczanej z biodegradowalnym poliestrem. Ważne jest badanie interakcji między żywnością, a materiałami opakowań do żywności. W rzeczywistości materiały z tworzyw polimerowych nie są obojętne, ponieważ bezpośredni kontakt opakowanego produktu i pojemnika z tworzywa polimerowego może spowodować migrację substancji pomiędzy tworzywem a produktem spożywczym i odwrotnie. Ilość składnika migrującego do żywności zależy od początkowego stężenia konkretnego składnika w tworzywie polimerowym, jego rozpuszczalności w wodzie, temperatury, a także czasu kontaktu [6, 7].



Rys. 5. Chemiczna struktura amylozy [5]

Obecnie jadalne powłoki są wytwarzane z materiałów mających zdolność do łatwego formowania. Podczas produkcji powłok substancje rozpuszcza w rozpuszczalniku, najczęściej w wodzie lub alkoholu lub mieszaninie wody i alkoholu. Podczas tego procesu do tworzonej kompozycji mogą być dodawane środki przeciwdrobnoustrojowe, środki barwiące lub środki aromatyzujące. Z roztworu następnie wykonuje się powłokę i suszy się ją w pożądanej temperaturze przy ściśle określonej wilgotności. Jadalne powłoki można podzielić na trzy kategorie: hydrokoloidy (białka, polisacharydy i alginiany), lipidy (kwasy tłuszczowe, woski, acyloglicerol) i kompozyty [8, 9].

Polisacharydy – naturalne polimery

Polisacharydy są wykorzystywane głównie do wytwarzania powłok jadalnych i obejmują celulozę, pochodne skrobi, pektyny i jej pochodne oraz wyciągi z wodorostów i chitozan [10]. Pokrycia polisacharydowe działają jako środki opóźniające straty wilgoci z produktów spożywczych [11].

Celuloza i jej pochodne

Celuloza składa się z jednostek D-glukozy połączonych poprzez powtarzające się wiązania 1,4-glikozydowe. Bardzo ściśle upakowanie łańcuchów polimeru i silnie krystaliczna konstrukcja, powodują, że są odporne

na rozpuszczanie w środowisku wodnym. Rozpuszczalność w wodzie można zwiększyć przez poddawanie celulozy działaniu roztworu alkalicznego do spęczenia struktury i reakcji z kwasem chlorooctowym, chlorkiem metylu i tlenkiem propylenu do powstania karboksymetylocelulozy, metylocelulozy, hydroksypropylocelulozy i hydroksypropylometylocelulozy [8]. Wszystkie z nich tworzą folie o dobrych właściwościach, a na ogół nie mają smaku i aromatu, pozostając umiarkowanie elastyczne, przezroczyste, odporne na działanie olejów i tłuszczów [10]. Przy czym metyloceluloza jest najbardziej odporna na wodę [11].

Chityna i chitozan

Chityna jest drugim najczęściej naturalnie występującym po celulozie biopolimerem. Można ją znaleźć w zewnętrznych szkieletach skorupiaków w ścianie komórkowej grzybów [12]. Wtórna grupa hydroksylowa na drugim atomie węgla powtarzającej grupy heksozowej jest zastąpiona jednostką grupy acetamidu. Chitozan powstaje z chityny przez deacetylację w obecności zasady. Chitosan jest kopolimerem i składa się z β (1-4)-2-acetamido-D-glukozy i β (1-4)-2-acetamido-D-glukozy, przy czym te ostatnie z reguły przekraczają 80%. Chitozany posiadają właściwości przeciwbakteryjne [13]. Powłoki zbudowane z chitosanu są powszechnie stosowane w osłony produktów takich jak owoce i warzywa (truskawki, ogórki, papryka i inne) [8, 14].

Skrobia

Skrobia jest polimerem węglowodorowym składającym się z jednostek anhydroglukozy. Skrobia składa się z dwóch rodzajów polimerów glukozy: liniowych cząsteczek - amyłazy i rozgałęzionych glukozy - amylopektyny [8]. Ze względu na niski koszt oraz dobre właściwości mechaniczne, skrobie stosuje się do wytwarzania biodegradowalnych powłok skrobiowych, które mogą zastąpić częściowo lub całkowicie powłoki z syntetycznych polimerów [15]. Dobrym surowcem do wytwarzania folii jest skrobia kukurydziana. Składa się ona z 25% amyłazy (rys.1) i 75% amylopektyny [8]. Skrobia jest obiecującym materiałem, występującym w wielu roślinach. Podlega całkowicie rozkładowi w glebie i wodzie. Wspiera procesy biodegradacji mieszanych tworzyw biodegradowalnych. W produkcji termoplastycznych plastifikatorów skrobiowych następuje redukcja wiązań wodorowych na poziomie molekularnym w celu zapewnienia stabilności właściwości produktu.

W przypadku żywności z powodu higroskopijnej natury materiału absorbującego skrobia może służyć jako absorbent na przykład do wysięku mięsa [16].

Związki lipidowe

Powłoki ochronne ze związków lipidowych zawierają acetylowane monoglicerydy, woski i środki powierzchniowo czynne. Najbardziej skuteczną powłoką jest воск parafinowy oraz воск pszczeli. Ich zadaniem jest przede wszystkim blokowanie transportu wilgoci z oraz do produktu [8]. Powłoki zbudowane z acetylowanych monoglicerydów są także używane w przemyśle spożywczym do ochrony mięsa i mają za zadanie opóźniać utratę wilgoci podczas przechowywania [11]. Na przykład żywice szelaku, wydzielane przez owady *Laccifer lacca* składają się z mieszaniny złożonej z alifatycznych, acyklicznych polimerów hydroksykwasy jest rozpuszczalna w alkoholach oraz w roztworach alkalicznych. Żywica Shellac jest dozwolona jako pośredni dodatek do opakowań żywności i z tego względu jest stosowana głównie w przemyśle farmaceutycznym [8]. Również żywice tego typu używane są do powlekania owoców cytrusowych. W tym przypadku celem powłoki jest nadanie wysokiego połysku, a także stworzenie dodatkowych barier, do przenikania gazów [8, 17].

Białka

Białka występują głównie w postaci białek włóknistych, czyli klastrow białkowych. Włókna w strukturze białka są za pomocą wiązania wodorowego. Kompleks białka jest kulistą sferyczną strukturą połączoną przez wiązania dwusiarczkowe (kowalencyjne ściśle połączone), wodorowe, jonowe i hydrofobowe [18]. Powłoki z białka powstają z roztworów białkowych pary rozpuszczalnik – nośnik, które stanowią zazwyczaj: woda, etanol lub mieszanina wody i etanolu [11]. Białko musi podlegać denaturacji do tworzenia złożonych struktur niezbędnych do tworzenia folii. Wśród nich żelatyna, którą stosuje się do kapsułkowania produktów w postaci proszku lub oleju. Kapsułkowanie chroni przed dostępem tlenu i światła, a także ułatwia dawkowanie [19]. W przypadku zeiny – białka kukurydzy jest konieczne dodawanie plastyfikatora [20]. Podobnie, w przypadku folii z glutenu pszennego niezbędne jest dodanie plastyfikatora, najczęściej gliceryny. Jest to konieczne do zwiększenia elastyczności folii [19]. Wytrzymałość folii z wykorzystaniem glutenu można zwiększyć przez dodanie glutałdehydu [8].

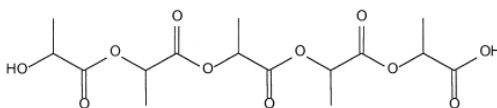
Rozwój biodegradowalnych powłok

W 2011 roku światowa produkcja tworzyw sztucznych wyniosła 280 mln ton i jak dotychczas trend ten jest wzrastający [21]. Duże zużycie tworzyw do produkcji opakowań żywności negatywnie wpływa na środowisko, z tego powodu przemysł opakowań dąży do rozwoju biodegradowalnych materiałów opakowaniowych. Większość biodegradowalnych poliestrów posiada duży potencjał do stosowania w opakowaniach, ponieważ posiadają własności

termo-plastyczne [21]. Związki biodegradowalne mogą być podzielone według grup alifatycznych i aromatycznych, a każda z grup może być alternatywnym źródłem energii odnawialnej i nieodnawialnej [22]. Kwas mlekowy jest alifatycznym poliestrem pochodzącym ze źródeł odnawialnych: skrobi i cukru. Wysoka sztywność i przezroczystość tego tworzywa sprawia, że jest ono odpowiednim materiałem do produkcji butelek z tworzyw sztucznych, kubków i sztywnych typu taca [23, 24]. Głównym celem pakowania żywności jest ochrona przed mikroorganizmami oraz przed utlenianiem i w konsekwencji psuciem żywności. Tworzy się więc aktywne opakowania do żywności, które mogą zwiększyć ochronę przez dodanie substancji czynnych: antybakteryjnych i antyutleniaczy [5, 25].

Dodatek przeciwutleniaczy do materiałów opakowaniowych zapewnia większe korzyści dla zdrowia ludzkiego, niż dodanie ich bezpośrednio do żywności, a działanie antyutleniaczy jest potrzebne tylko na zewnątrz produktu. Zmniejsza to ilość substancji czynnej znajdującej się bezpośrednio w produkcie spożywczym. Aktywność substancji koncentruje się na powierzchni w momencie zetknięcia z żywnością. W ten sposób następuje kontrolowane uwalnianie z matrycy opakowania odpowiedniej substancji do produktu spożywczego [26].

Obecnie następuje rosnące zapotrzebowanie konsumentów na żywność bez dodatku środków chemicznych, a zwłaszcza konserwantów. Obserwuje się trend poszukiwania bardziej naturalnych, zdrowszych produktów. Wzrost popytu na wykorzystanie naturalnych przeciwutleniaczy obecnych m.in. w mięszu aceroli, oregano, rozmarynu, powoduje, że stosowanie tych substancji do tworzenia materiałów opakowaniowych staje się co raz bardziej zasadne [27, 28, 29, 30]. Podczas wytłaczania folii z dodatkiem tokoferolu (w temperaturze 216-220° C) uzyskuje się niską utratę poziomu tej substancji, na poziomie ok. 18% substancji [31]. Badania wykazały także, że dodanie do folii poli(kwasu mlekowego) (rys. 6.) może obniżać zawartość tokoferolu. Świadczy to o istnieniu oddziaływań między tokoferolem a poli(kwasem mlekowym) [24, 31].



Rys. 6. Chemiczna struktura poli(kwasu mlekowego) [5]

Ekstrakty roślinne są także wykorzystywane do tworzenia powłok zawierających oleuropeiny (około 20,8%). Najlepsze wyniki, potwierdzające najwyższą zawartość oleuropein uzyskano z użyciem procedury podwójnej ekstrakcji. Z chromatogramów uzyskano dane wskazujące na zawartości ekstraktu (dwa główne piki), które zostały zidentyfikowane jako oleuropeiny. Obydwa związki wykazują bardzo podobną strukturę, która różni się przemieszczeniem się wiązania podwójnego w łańcuchu bocznym związku

egzocyklicznego pierścienia. Podczas oceny stabilność termicznej oleuropeiny nie zaobserwowano znaczącej utraty tej substancji, gdy wyciąg z liści drzewa oliwnego poddano działaniu temperatury 100°C przez 12 godzin, natomiast po inkubacji w temperaturze 105°C przez godzinę, wykazano stratę 75% substancji. Badania sugerują, że wysoka temperatura w czasie wyłaczania może mieć negatywny wpływ na stabilność oleuropein. Również wpływ na to mogą mieć czynniki takie jak: oddziaływanie monomeru z tworzywa polimerowego, wzrost ciśnienia oraz równowaga związków [32]. Folie przeciwutleniające wykazują dużą ilość aktywnych rodników 2,2-difenylo-1-picrylhydrazyl, które są używane do pomiaru zdolności przeciwutleniającej powłok [24].

Rola nanokompozytów w biodegradowalnych opakowaniach do żywności

Pojęcie nanotechnologii zostało wprowadzone przez Richarda Feynmana w 1959 roku na spotkaniu American Physical Society [33, 34]. Z biegiem lat nanotechnologia stała się nauką interdyscyplinarną. Nanotechnologia daje możliwość pracy w skali 1–100 nm, charakteryzacji struktur i systemów materiałowych do tworzenia wyrobów o nowych właściwościach wynikających z ich nanostruktur [34, 35]. Większość stosowanych obecnie materiałów do opakowań żywności nie ulega biodegradacji lub ulega w słabym stopniu, co stwarza problemy dla środowiska naturalnego. Biopolimery wykorzystywane są do wytwarzania materiałów i opakowań do żywności organicznej. Bardzo często nanocząsteczki dodane do polimeru pełnią funkcję antybakteryjną. Obecnie najnowsza tematyka badań koncentruje się na warstwach glinek i krzemianów, ze względu na ich dostępność, niskie koszty oraz prostotę przystosowania do środowiska, w którym się znajdują. Interakcje między związkami krzemu i łańcuchami polimerowymi prowadzą do powstania perfekcyjnych typów nanokompozytów.

Takie nanokompozyty są wynikiem dyfuzji łańcuchów polimerowych w warstwach glinki, co prowadzi do struktury wielowarstwowej naprzemiennych warstw polimerowych i materiałów nieorganicznych, powtarzających się w odległości kilku nm [36]. Przenikanie nanokompozytów obejmuje rozległe przenikanie polimerów i warstw glinki, aby losowo rozpraszać się w matrycy [37]. Warstwa glinki stanowi barierę dla gazu i wody, zmuszając je do przejścia krętą skomplikowaną ścieżką. Wprowadzenie nanoglinki do struktury biopolimeru zwiększa barierowość dla gazu i wody. Dodanie glinki do nanokompozytów zmniejsza także przepuszczalność pary wodnej. Optymalne stężenie nanoglinki i plastifikatora z wytworzeniem żelu skrobiowego, poprawia właściwości mechaniczne kompozytu [34]. W wyniku dodatku celulozy można wytwarzać między innymi nanowłókna. Są one wytrzymałe, przyjazne dla środowiska i łatwe w spalaniu, wymagają niskiego zużycia energii podczas ich produkcji i z tego też względu koszty wytwarzania ich są niskie [34, 38, 39]. Zasadniczo istnieją dwa typy nanowzmocniaczy, które można otrzymać z celulozy – mikrofibryle i whiskersy [40]. Podstawowym sposobem uzyskania celulozo-

wych whiskersów jest hydroliza kwasowa, polegająca na usunięciu amorficznych obszarów włókien, przy pozostawieniu nienaruszonych obszarów krystalicznych. Celuloza mikrokrystaliczna jest tworzona przez cząstki hydrolizowanej celulozy, składające się z dużej liczby mikrokryształów w strefie amorficznej celulozy [34]. Wyniki badań dowodzą, że chemiczna modyfikacja powierzchni włókien celulozowych powoduje poprawienie przyczepności między włóknem i matrycą, co jest poważnym problemem kompozytów. W celu zwiększenia przyczepności do polietylenowej matrycy włókna celulozowe są poddawane modyfikacji poprzez acylowanie kwasem tłuszczowym. Modyfikacja zapewnia jednocześnie zwiększenie mechanicznej i termicznej trwałości, jak również zmniejszenie pochłaniania wody przez kompozyt [41]. Dodatek środka powierzchniowo czynnego może poprawiać zgodność między celulozą i hydrofobową matrycą. Hydrofilowa grupa powierzchniowo czynna zaabsorbowana na powierzchni celulozy i grupa hydrofobowa zakotwiczona w matrycy, zmniejsza agregację wypełniaczy celulozy i zapewnia stabilność stearyny. W takich przypadkach następuje zwiększona wydajność nanokompozytu dzięki lepszej zwilżalności i przyczepności między fazami, a także uzyskuje się bardziej jednorodny rozkład napelnacza w matrycy [34]. Dodając nanocząstki krzemionki do polipropylenu poprawiają się właściwości mechaniczne przy rozciąganiu i następuje zwiększenie wydłużenia. Produkuje się także nanokompozyty alkoholu winylowego z nanocząstkami krzemionki poprzez kopolimeryzację rodnikową winylowych nanocząstek krzemionki i octanu winylu. Takie nanokompozyty wykazują lepsze właściwości termiczne i mechaniczne, w porównaniu z czystym nanokompozytem alkoholu winylowego, ze względu na silne oddziaływania między nanocząstkami krzemionki i matrycy polimeru przez wiązanie kowalencyjne [34, 42, 43].

Poli(kwas mlekowy) ma potencjał jako odnawialny materiał opakowaniowy. Rys. 7 przedstawia biodegradowalne opakowanie foliowe z poli(kwasem mlekowym). Monomery kwasu mlekowego mogą być łatwo wytwarzane przez fermentację węglowodanów.

Surowiec węglowodanowy może być produktem rolnym, takim jak kukurydza, pszenica, serwatka, melasa. Właściwości poli(kwasu mlekowego) są podobne do dwóch form (L lub D), monomerów kwasu mlekowego. Monomery L charakteryzują materiał o wysokiej temperaturze topnienia i dużej krystaliczności. W przeciwieństwie do tego, mieszanina monomerów D i L charakteryzuje amorficzny polimer o niskiej temperaturze zeszklenia. Polihydroksymaślan gromadzony jest przez dużą liczbę bakterii jako rezerwa energii i węgla. Biodegradowalność i biokompatybilność powoduje, że materiały takie mogą być stosowane przemysłowo [44, 45]. Polihydroksymaślan jest wysoce krystalicznym materiałem termoplastycznym o niskiej przepuszczalności pary wodnej. Kwas mlekowy i polihydroksymaślan oferują wiele możliwości do wykorzystania w produkcji opakowań do żywności. Mogą one mieć postać folii lub mogą być wykorzystywane do wytwarzania termoformowanych przedmio-

tów. Można stosować je do produktów mlecznych, napojów, świeżych produktów mięsnych oraz dań gotowych [46]. Temperatura przejścia w stan szklisty zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości glinki. Może to być spowodowane mikrostrukturą kompozytu. Warstwowe nanokompozyty krzemianowe z poli(kwasu mlekowego), stosowane są do poprawy właściwości materiału w stanie stałym i w stanie stopionym w porównaniu z podłożem nieglinkowym [45, 47]. Polikaprolakton jest poliestrem liniowym wytwarzanym przez polimeryzację z otwarciem pierścienia, z 3-caprolactonu. Jest polimerem półkryształicznym o wysokim stopniu krystaliczności, (około 50%). To wskazuje na wysoką odporność przy zerwaniu i niską sztywność. Jego właściwości fizyczne i udostępnienie materiału komercyjnie powoduje, że jest bardzo atrakcyjny jako materiał do zastosowań w wytwarzaniu kompozytów. Jest to ciekawy materiał dla medycyny i rolnictwa [48]. Ze względu na niską temperaturę topnienia musi być mieszany z innymi polimerami, [49–52]. Były prowadzone badania nad korelacją między morfologią i właściwościami kompozytów powstałych przez połączenia polikaprolaktonu z montmorilnitem. Badano właściwości barierowe dla pary wodnej i dichlorometanu jako rozpuszczalnika organicznego. Stwierdzono, wzrost sorpcji wody wraz ze wzrostem zawartości montmorylonitu, zwłaszcza w mikrokompozytach zawierających niezmodyfikowany montmorylonit [45]. W nanokompozytach wypełnionych warstwami krzemianu o wysokim współczynniku kształtu, sprawdzano właściwości mechaniczne, takie jak udurowienie, moduł Younga, moduł sprężystości przy zginaniu i temperatura ugięcia. Czynniki te uzyskują wyższe wartości. Sugeruje to, że montmorylonit może wzmocnić polimerową matrycę, w zastosowaniach wymagających odporności mechanicznej.

Opakowanie bio powinno ulegać biodegradacji płynnie po upływie określonego okresu czasu. Wprowadzenie cząstek nieorganicznych w biopolimerową matrycę jest odpowiednie, aby poprawić właściwości fizyczne pierwotnego polimeru, ale również nadają się one do zwiększenia szybkości biodegradacji. Biodegradowalność nanokompozytów–biopolimerów zależna jest od charakteru warstw krzemianu i środków powierzchniowo czynnych stosowanych do modyfikacji warstw krzemianowych. Jest zatem możliwe kontrolowanie tempa biodegradacji przez wybór kilku biopolimerów organicznie modyfikowanych warstwami krzemianu. Dodawanie do matrycy polikaprolaktonu powoduje uwalnianie cząsteczek z warstwy i następuje to znacznie szybciej niż bez dodatku polikaprolaktonu. W związku z tym układy te są bardzo obiecujące w wytwarzaniu aktywnych opakowań do żywności [45].



Rys. 7. Biodegradowalne foliowe opakowanie z PLA do przechowywania biobananów [72]

Zastosowanie biotworzyw do pakowania żywności

Polimery cechują się bardzo atrakcyjnymi właściwościami takimi jak: dobra wytrzymałość, miękkość, przejrzystość, lekkość. Jednak rosnące stosowanie, szczególnie w pakowaniu żywności, doprowadziło do problemów środowiskowych związanych z ich bardzo kłopotliwą biodegradacją. Bardzo popularne są tworzywa takie jak: politereftalan etylenu, polietylen, polipropylen, polistyren czy poliamid. Są dostępne w niskiej cenie, mają dobre właściwości mechaniczne takie jak: wytrzymałość na rozciąganie na sucho, wytrzymałość na rozrywanie, są dość dobrą barierą dla tlenu i dwutlenku węgla. Jednak ich stosowanie musi być ograniczone, ponieważ odpady z opakowań z nich wykonanych często nie są przydatne do recyklingu i mogą powodować poważne problemy środowiskowe [53]. Pod względem biodegradacji szczególnie ważny jest rodzaj wiązania chemicznego, które mikroby mogą biodegradować w materiale przy określonym czasie. Liczne naturalne polimery ulegają biodegradacji i nadają się do kompostowania, przykładem może być skrobia, celuloza, lignina, które mają naturalne polimery w budowie oparte na węglu.

Niektóre biopolimery na bazie naturalnych monomerów mogą stracić zdolność biodegradacji przez chemiczną modyfikację. Takie jak, na przykład, nylon 9 - polimer otrzymany przez polimeryzację monomeru kwasu oleinowego, poliamid 11 otrzymany przez polimeryzację monomeru oleju rycynowego [53]. Istnieje wiele biopolimerów zawierających mieszankę składników, takich jak syntetyczne polimery i dodatki do poprawy właściwości funkcjonalnych gotowego produktu w celu rozszerzenia zakresu stosowania.

Jeśli dodatki i pigmenty mogą być oparte na odnawialnych źródłach energii, można uzyskać polimer o około 100% wagowych związków ulegających biodegradacji [53]. Jest to również ważne dla analizy zmian, które mogą wystąpić podczas oddziaływania biotworzyw z żywnością [54]. Rys. 8 przedstawia przykład biotworzywa, służącego do przechowywania żywności.



Rys. 8. Biodegradowalny pojemnik (PLA) do przechowywania żywności [73]

Procesy chemiczne w biodegradacji nanokompozytów

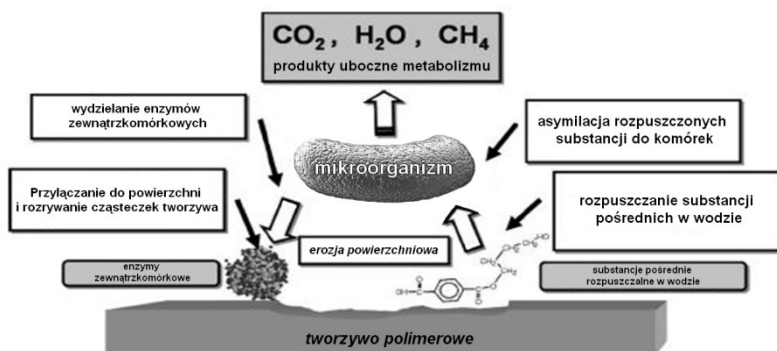
Generalnie biodegradowalne polimery mogą być klasyfikowane w zależności od ich źródła [45]:

- polimery bezpośredniej ekstrakcji biomasy (polisacharydy, białka, polipeptydy, polinukleotydy),
- produkty otrzymane na drodze syntezy chemicznej albo z monomerów na bazie odnawialnych lub mieszanych naturalnych źródeł biomasy i oleju (kwas mlekowy lub poliestry biologiczne),
- polimery wytwarzane przez mikroorganizmy oparte na genetycznej modyfikacji bakterii. (polihydroksymaślan, celuloza bakteryjna, ksantan, curdian, pullulan).

Istnieje kilka problemów związanych z biodegradowalnymi polimerami, takie jak właściwości, skomplikowana obróbka i koszty. W szczególności, kruchość i przepuszczalności dla pary wodnej i gazu oraz słaba odporność na długotrwałe operacje przetwarzania powodują ograniczenia ich stosowania. Zastosowanie nanotechnologii dla tych polimerów może otworzyć nowe możliwości w celu poprawy ich właściwości i cech takich jak koszt czy wydajność. Nanokompozyty mogą wykazywać znaczną poprawę czynników mechanicznych, termicznych i fizykochemicznej bariery w porównaniu do polimerów wyjściowych. W szczególności wykazują one doskonałe właściwości barierowe w związku z obecnością warstwy glinki, spowalnia wędrówkę cząsteczek gazów, zwiększając barierowość [55, 56, 57]. Biopolimery powinny naśladować cykl życia biomasy, który umożliwia ochronę zasobów kopalnych, wody i produkcji dwutlenku węgla. Szybkość biodegradacji jest zależna od temperatury i wilgotności powietrza oraz ilości i rodzaju mikroorganizmów. Gdy obecne są wszystkie te warunki następuje szybki proces degradacji. Przemysłowe kompostowanie biopolimerów konwertowane ich do biomasy, wody i dwutlenku węgla zachodzi w czasie około 6 do 12 tygodni [53]. Pro-

dukty polimerowe muszą być biodegradowane w kontrolowany sposób: naturalne polimery, takie jak lateks, lignina, humus i polimery syntetyczne, jak poliolefiny oparte są na mechanizmie okso-biodegradacji. W czasie degradacji okso-karboksylowej cząsteczki aldehydów i ketonów z biodegradacji niskiej masy cząsteczkowej są wytwarzane przez peroksydację zainicjowaną przez ciepło lub światło, które są główną przyczyną utraty właściwości mechanicznych polimeru węglowodanowego. Następnie enzymy bakterii i grzybów rozpoczynają bioasymilację. Rysunek 8 przedstawia degradację polimeru, poprzez mechanizm katalizowany enzymem wytwarzanym przez mikroorganizm. Następuje zwiększenie ilości biomasy i powstawanie CO₂, co może prowadzić do pęknięć i dezintegracji materiału. Syntetyczne polimery zawierają przeciwutleniacze i stabilizatory, które dodaje się w celu ochrony polimeru przed utlenianiem podczas obróbki mechanicznej i zapewnieniu wymaganej przydatności do użytku. Z jednej strony, zastosowanie przeciwutleniaczy jest niezbędne do poprawy właściwości materiałów, ale z drugiej strony, w przypadku biodegradacji, antyoksydanty utrudniają przebieg procesów degradacji podczas przetwarzania polimeru [53].

Hydrobiodegradacja jest procesem, podczas którego powstają produkty bio przyswajalne z celulozy, skrobi, poliestrów. Poliestry alifatyczne takie jak skrobia i celuloza są szybko hydrolizowane i bio przyswajalne w środowisku wodnym [58]. Produkty naturalne, takie jak skrobia, celuloza, polimery hydrofilowe pęcznieją w wodzie i dlatego łatwiej ulegają biodegradacji. Nie są one przydatne do pakowania w technologii żywności, w której jest wymagane uzyskanie odporności na wodę. Między tymi dwoma skrajnymi są hydrobiodegradowalne poliestry alifatyczne, takie jak poli(kwas mlekowy) [58]. Produkt może być określony biodegradowalnym przez kompostowanie jeśli rozpada się w krótkim czasie i należy wykluczyć go z działania mikroorganizmów w wodzie oraz może tworzyć bezwodnik węglowy kompostu [58]. Konieczne jest, aby ocenić skuteczność i przydatność biopolimerów w zakresie rozwiązań dotyczących przechowywania i żywności. Absorpcja i interakcje między chemikaliami i polimerami mogą wpływać na właściwości mechaniczne polimeru. Odporność chemiczna jest testowana poprzez pomiar wytrzymałości, wydłużenia oraz odporności na zrywanie. Elastyczność próbki jest kontrolowana przez zanurzenie w silnych i słabych kwasach, w funkcji czasu, podczas symulacji rzeczywistych warunków w temperaturze otoczenia (23°C) oraz w temperaturach 18°C, 23°C i 29°C. Roztwór słabego kwasu jest produkowany z kwasu octowego i silnego roztworu kwasu otrzymanego z kwasu solnego [59, 60].



Rys. 8. Degradacja polimeru na podstawie mechanizmu hydrolizy katalizowanej enzymem [61]

Biodegradowalne materiały opakowaniowe są odpowiednie dla procesów kompostowania i mogą otworzyć nowe możliwości składowania odpadów [62].

Istnieje wiele technologii, przeznaczonych do obróbki odpadów opakowaniowych [63, 64]:

- spalanie z odzyskiem energii,
- spopielenie tworzyw sztucznych o wysokiej wartości opałowej np. odpadów z gospodarstw domowych do selektywnego spalania,
- selektywna zbiórka odpadów z tworzyw sztucznych, sortowanie, czyszczenie i recykling mechaniczny.

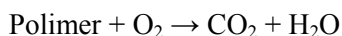
W przypadku spalania poliolefiny mają szczególnie wysoką wartość opałową – jeszcze wyższą niż węgiel. Tworzywa polimerowe miesza się z dodatkami (na przykład nieorganicznymi wypełniaczami i pigmentami albo z włóknem szklanym) i w ten sposób powstaje tendencja do niższej wartości opałowej i wynoszącej tylko około 18–28 MJ/kg, w porównaniu z wysoką wartością opałową materiałów macierzystych, których wartości wynoszą zwykle od 28 do 42 MJ/kg [64, 65]. Polimery, takie jak skrobia i włókna naturalne mają wartość opałową znacznie niższą. Włączenie do kompozytu włókien naturalnych zamiast włókien szklanych może zredukować wpływ na środowisko, charakteryzuje się to tym, że w wyniku spalania zmniejsza się ilość niepalnych cząstek stałych oraz uwalnia CO_2 tylko w odniesieniu do absorbujących roślin rosnących [66].

W procesie biodegradacji aktywny udział mają mikro i makroorganizmy. Bakterie i makroorganizmy, takie jak owady i bezkręgowce zużywają polimery jako pokarm. Większość tworzyw – pochodnych ropy naftowej jest odporna na drobnoustroje, ponieważ nie mają one enzymów zdolnych do degradacji polimerów syntetycznych. Procesy biodegradacji w środowisku przebiegają w wyniku foto- i termooksydacji. W przypadku fotodegradacji znaczącą rolę pełni promieniowanie ultrafioletowe, podczas gdy w procesie kompostowania

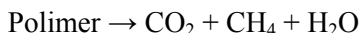
główną rolę odgrywa utlenianie i temperatura [63, 67]. Polimery ulegające biodegradacji są rozkładane przy użyciu tego samego mechanizmu, co materia organiczna podczas tlenowego systemu kompostowania. Zapoczątkować rozkład mogą drobnoustroje przez hydrolizę lub utlenianie podatnych składników substancji osadzonych w łańcuchu głównym polimeru lub przez alternatywne dodatki, które katalizują rozpad łańcuchów polimerowych, [62, 64, 68].

Procesy biodegradacji odbywają się poprzez działanie występujących naturalnie mikroorganizmów (na przykład bakterii i grzybów), zwłaszcza w glebie i w kompostach. Biodegradacja rozpoczyna się, gdy mikroorganizmy rosnące na powierzchni polimeru wydzielają enzymy, które rozkładają polimer [69]. Proces biodegradacji przebiega pod wpływem wielu czynników, takich jak aktywność drobnoustrojów w środowisku, na powierzchni polimeru, temperatura, pH, oraz dzięki właściwościom polimerów takim jak: ciężar cząsteczkowy, krystaliczność polimeru i konstrukcja mineralna środowiska [62, 63]. Od procesu biodegradacji polimerów oczekuje się, aby doprowadzał do całkowitej mineralizacji. Ważne jest, że produkty rozkładu nie są toksyczne dla środowiska.

Tlenowa biodegradacja (taka jak kompostowanie)



Biodegradacja beztlenowa (na przykład wysypiska i beztlenowe wytrawianie)



W ostatnich latach, wzrasta zainteresowanie opakowaniami, które ulegają biodegradacji. Wynika to z faktu, że ludzie chcą używać opakowań, które ulegają biodegradacji oraz fakt, że dbamy o dobro środowiska, wytwarzane są coraz bardziej zaawansowane materiały do tworzenia opakowań, choć proces ich uzyskania jest droższy.



Rys. 9. Wchłaniania nić chirurgiczna wykonana z poliglaktyny - kopolimer poli(glikolidu-co-L-laktydu) (90/10) złożony z 90% poliglikolidu i 10% polilaktydu poli(kwasu mlekowego) [73]

Są one odpowiednie do domowego i handlowego systemu kompostowania [63]. Również bariera tworzona przez wyższe koszty wytwarzania nie stanowi już tak dużego problemu. Biodegradowalne tworzywa znajdują coraz szersze zastosowanie, od opakowań do produktów spożywczych, poprzez medycynę po przedmioty codziennego użytku.



Rys. 10. Polimerowe opakowania środków medycznych
[fotografia własna]

Rysunki powyżej przedstawiają przykłady zastosowania polimerów w medycynie. Rys. 9 przedstawia nić chirurgiczną, wykonaną z kopolimerów, które są wchłaniane przez tkankę i nie powoduje występowania toksycznych interakcji w organizmie. Rys. 10 przedstawia przykład polimerowego opakowania środka medycznego, stosowanego zamiast nici chirurgicznych. Substancja znajduje się w polimerowym opakowaniu, które nie wykazuje negatywnej interakcji ze znajdującą się wewnątrz substancją, stosowaną do łączenia tkanek.

Posumowanie

Wprowadzenie nowych przyjaznych dla środowiska i tworzyw w sektorze opakowań żywności i przemyśle może rozwiązać główne problemy w zakresie gospodarki odpadami. Należy podkreślić znaczenie polimerów ze źródeł odnawialnych takich jak polihydroksyalkiniany. Generalnie rozkład polimeru zachodzi głównie poprzez rozszczepienie łańcuchów bocznych cząsteczek indukowanych przez aktywację termiczną, utlenianie, fotolizę, radiolizę lub hydrolizę. Degradacja hydrolityczna polimeru może być zdefiniowana jako rozszczepienie wiązań chemicznych w polimerze, poprzez pobieranie wody z wytworzeniem oligomerów i monomerów. W pierwszym etapie cząsteczki

wody atakują wiązania wodnoustabilne przez bezpośredni dostęp do powierzchni polimeru lub wchłonięcie w macierz polimeru, w procesie opartym na hydrolizie wiązań. Niektóre polimery ulegają degradacji w środowisku biologicznym, gdy mikroorganizmy są obecne wokół materiałów polimerowych. Takie środowisko obejmuje gleby, morza, rzeki, jeziora. Biodegradacja oparta na ataku drobnoustrojów zachodzi na materiałach polimerowych nierozpuszczalnych w wodzie. Ze względu na brak rozpuszczalności w wodzie i wysoką masę cząsteczkową polimerów, mikroorganizmy, wydzielające enzymy nie są zdolne do przeniknięcia przez membrany, gdzie ma miejsce większość biochemicznych procesów. W związku z tym wydzielanie enzymów zewnątrzkomórkowych następuje najpierw przez depolimeryzację polimerów na zewnątrz komórek. Gdy masa cząsteczkowa polimeru jest dostatecznie zmniejszona, aby rozpuścić w wodzie związki pośrednie, mogą być wprowadzone na szlaki metaboliczne mikroorganizmów. W ostatecznym wyniku tych procesów powstają produkty końcowe takie jak: woda, dwutlenek węgla, metan i w przypadku rozkładu beztlenowego jest produkowana nowa biomasa. Tworzy to bardzo duże możliwości w wykorzystaniu opakowań biodegradowalnych, oraz powoduje, że biodegradowalne materiały są coraz bardziej obecne jako przedmioty codziennego użytku.

Literatura

- [1] Soroka, W., *Fundamentals of Packaging Technology*, Institute of Packaging Professionals, Herndon, VA, USA 1995.
- [2] Miller K.S., Krochta J.M., *Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review*, Trends In Food Science & Technology, 1995, vol. 8, 2.
- [3] Guilbert S., Gontard N., Gorris L., *Prolongation of the Shelf-life of Perishable Food Products using Biodegradable Films and Coatings*, Lebensm.-Wiss. u.-Technol, 1996, vol. 29, s. 10–17.
- [4] Lambert, J. F., Poncelet, G., *Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations*. Topics in Catalysis, 1997, 4, s. 43–56.
- [5] Petersen K., Nielsen P., Bertelsen G., Lawther M., Olsen B., Nilsson N., Mortensen G., *Potential of biobased materials for food packaging*, Trends in Food Science & Technology, 1999, vol. 10, s. 52–68.
- [6] Avello M., De Vlieger J., Errico M., Fischer S., Vacca P., Volpe M., *Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications*, Food Chemistry, 2005, vol. 93, s. 467–474.
- [7] Plee, D., Borg, F., Gatineau, L., & Fripiat, J., *High-resolution solid-state ²⁷Al and ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance Study of pillared clays*. Journal of American Chemical Society, 1985, vol. 107, s. 2362–2369.
- [8] Bourtoom T., Review Article, *Edible films and coatings: characteristics and properties*, International Food Research Journal, 2008, vol. 15, 3, s. 237–248.

- [9] Donhowe, I., Fennema O., *The effects of plasticizers on crystallinity, permeability, and mechanical properties of methylcellulose films*. Journal of Food Processing and Preservation, 1993, 17, s. 247–257.
- [10] Krocht J., Mulder-Johnston C., *Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities*. Food Technology. 1997, vol. 51, 2, s. 61–74.
- [11] Kester J., Fennema O., *Edible Films and Coatings: A Review*. Food Technology, 1986, vol. 40, 12, s. 47–59.
- [12] Andrady A., Xu L., *Elastic behavior of chitosan films. It is chemically poly (β (1–4) –2–acetamide–D–glucose*, Journal of Polymer Science, 1997, vol. 5, s. 307–521.
- [13] Muzzarelli R., *Chitosan-based dietary foods*. Carbohydrate Polymer, 1996, vol. 29, s. 309–316.
- [14] El Ghaouth A., Arul J., Ponnampalam R., Boulet M., *Chitosan coating effect on stability of fresh strawberries*. Journal of Food Science, 1991, vol. 57, s. 1618–1620.
- [15] Xu X., Kim K., Hanna M., Nag D., *Chitosan-starch composite movie: preparation and characterization*. Industrial Crops and Products an International Journal, 2005, vol. 21, s. 185–192.
- [16] Smith J., Hoshino J., Abe Y., *Interactive packaging involving sachet technology*. In M. L. Rooney (Ed.), Active food packaging, 1995, s. 143–173.
- [17] Hagenmaier R., Baker R., *Reduction in gas exchange of citrus fruit to wax coatings*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1993, vol. 41, 2, s. 283–287.
- [18] Scope R., *Separation by precipitation*. In Scope, RK (Ed.), Protein Purification, Principles and Practice, New York: Springer–Verlag, 1994, s. 71–101.
- [19] Gennadios A., McHugh T., Weller C., Krocht J., *Edible coating and films based on proteins*. In Krocht, JM, Balwin, EA and Niperos-Carriedo, MO (Eds.). Edible Coatings and Films to Improve Food Quality, Lancaster. Basel: Technomic Publishing, 1994, s. 201–277.
- [20] Park H., *Edible coatings for fruit and vegetables: Determination of gas diffusivities, prediction of internal gas composition and effects of coating on shelf life*. Georgia, USA: University of Georgia, Ph.D. Thesis, 1991.
- [21] Rhim, J., *Mechanical and water barrier properties of biopolyester films prepared by thermo-compression*. Food Science and Biotechnology, 2007, vol. 16, 1, s. 62–66.
- [22] Sin L., Rahmat A., Rahman W., A. *Overview of poly(lactic Acid)*. In S. Ebnesajjad (Ed.), Handbook of biopolymers and biodegradable plastics, Boston: William Andrew Publishing, 2013, s. 11–54.
- [23] Lim L., Auras R., Rubino M., *Processing technologies for poly(lactic acid)*. Progress in Polymer Science, 2008, vol. 33, 8, s. 820–852.

- [24] Marcos B., Sa'rraga C., Castellari M., Kappen F., Schennink G., Arnau J., *Development of biodegradable films with antioxidant properties based on polyesters containing α -tocopherol and olive leaf extract for food packaging applications*. Food Packaging and Shelf Life, 2014, s. 140–150.
- [25] Lo'pez-de-Dicastillo C., Alonso J., Catala'R., Gavara R., & Herna'ndez-Mun'oz P., *Improving the antioxidant protection of packaged food by incorporating natural flavonoids into ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) films*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 58, 20, s. 10958–10964.
- [26] Bolumar T., Andersen M., Orlie'n V., *Antioxidant active packaging for chicken meat processed by high pressure treatment*. Food Chemistry, 2011, vol. 129, 4, s. 1406–1412.
- [27] Camo J., Lore's A., Djenane D., Beltra'n J., Roncale's P., *Display life of beef packaged with an antioxidant active film as a function of the concentration of oregano extract*. Meat Science, 2011, vol. 88, 1, s. 174–178.
- [28] Mastromatteo M., Barbuzzi G., Conte A., Del Nobile M., *Controlled release of thymol from zein based film*. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2009, vol. 10, 2, s. 222–227.
- [29] Neri'n C., Tovar L., Djenane D., Camo J., Salafranca J., Beltra'n, J., et al., *Stabilization of beef meat by a new active packaging containing natural antioxidants*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, vol. 54, 20, s. 7840–7846.
- [30] Souza C., Silva L., Silva J., Lo'ez, J., Veiga-Santos P., Druzian J., *Mango and acerola pulps as antioxidant additives in cassava starch bio-based film*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, vol. 59, 6, s. 2248–2254.
- [31] Manzanarez-Lo'pez, F., Soto-Valdez, H., Auras, R., Peralta E., *Release of α -tocopherol from poly(lactic acid) films, and its effect on the oxidative stability of soybean oil*. Journal of Food Engineering, 2011, vol. 104, 4, s. 508–517.
- [32] Laguerre M., Lo'pez Giraldo L., Piombo G., Figueroa-Espinoza M., Pina M., Benaissa M., et al. *Characterization of olive-leaf phenolics by ESI-MS and evaluation of their antioxidant capacities by the CAT assay*. Journal of American Oils Chemists Society, 2009, vol. 86, 12, s. 12–15.
- [33] Khademhosseini A., Langer R., *Nanobiotechnology: drug delivery and tissue engineering*. Chemical Engineering Progress, 2006, vol. 102, 2, s. 38–42.
- [34] de Azeredo H., *Nanocomposites for food packaging applications*, Food Research International, 2009, vol. 42, s. 1240–1253.

- [35] Roco M., *Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine*. Current Opinion in Biotechnology, 2003, vol.14, 3, s. 337–346.
- [36] Weiss J., Takhistov P., McClements D., *Functional materials in food nanotechnology*. Journal of Food Science, 2006, vol. 71, 9, s. 107–116.
- [37] Luduena L., Alvarez V., Vasquez A., *Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites*. Materials Science and Engineering, 2007, s. 121–128.
- [38] Helbert W., Cavaille C., Dufresne A., *Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers*. Part I: processing and mechanical behaviour. Polymer Composites, 1996, 17, 4, s. 604–611.
- [39] Podsiadlo P., Choi S., Shim B., Lee J., Cuddihy M., Kotov N., *Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals*. Biomacromolecules, 2005, vol. 6, s. 2914–2918.
- [40] Azizi Samir M., Alloin F., Dufresne A., *Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field*. Biomacromolecules, 2005, vol. 6, s. 612–626.
- [41] Freire C., Silvestre A., Pascoal Neto C., Gandini A., Martin L., Mondragon I., *Composites based on acylated cellulose fibers and low density polyethylene: effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties*. Composites Science and Technology, 2008, 68, 15–16, s. 3358–3364.
- [42] Jia X., Li Y., Cheng Q., Zhang S., Zhang B., *Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/silica nanocomposites derived from copolymerization of vinyl silica nanoparticles and vinyl acetate*. European Polymer Journal, 2007, vol. 43, s. 1123–1131.
- [43] Tang S., Zou P., Xiong H., Tang H., *Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films*. Carbohydrate Polymers, 2008, vol. 72, s. 521–526.
- [44] Van derWalle G., Buisman G., Weshuis R., Eggink G., *Development of environmentally friendly coatings and paints using medium-chain-length poly(3-hydroxy-alkanoates) as the polymer binder*. International Journal of Biological Macromolecules, 2000, vol. 25, s. 123–128.
- [45] Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V., *Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications*, Trends in Food Science & Technology, 2007 vol. 18, s. 84–95.
- [46] Chang J., Uk-An Y., Sur G., *Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2003 vol. 41, s. 94–103.
- [47] Sinha Ray S., Maiti P., Okamoto M., Yamada K., Ueda K., *New polylactide/layered silicate nanocomposites. I. Preparation, characterization and properties*. Macromolecules, 2002 vol. 35, s. 3104–3110.

- [48] Nakayama A., Kawasaki N., Maeda Y., Arvanitoyannis I., Ariba S., Yamamoto N., *Study of biodegradability of poly(3-valerolactone-co-L-lactides)*. Journal of Applied Polymer Science, 1997, vol. 66, s. 741–748.
- [49] Ishiaku U., Pang K., Lee W., Ishak Z., *Mechanical properties and enzymic degradation of thermoplastic and granular sago starch filled poly(3-caprolactone)*. European Polymer Journal, 2002, vol. 38, s. 393–401.
- [50] Lee S., Park H., Lim H., Kang T., Li X., Cho W., et al. *Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites*. Polymer, 2002, vol. 43, s. 2495–2500.
- [51] Lim S., Hyun Y., Choi H., Jhon M., *Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocomposites*. Chemistry of Materials, 2002, vol. 14, s. 1839–1844.
- [52] Kesel C., Wauven C., David C., *Biodegradation of polycaprolactone and its blends with poly(vinylalcohol) by micro-organisms from a compost of house-hold refuse*. Polymer Degradation and Stability, 1997 vol. 55, s. 107–113.
- [53] Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Dalla Rosa M., *Biodegradable polymers for food packaging: a review.*, Trends in Food Science & Technology, 2008, vol. 19, s. 634–643.
- [54] Scott G., *Green polymer*. Polymer Degradation and Stability, 2000, vol. 68, s. 1–7.
- [55] Bharadwaj R., *Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites*. Macromolecules, 2001, vol. 34, s. 9189–9192.
- [56] Neilsen L., *Models for the permeability of filled polymers*. Journal of Macromolecular Science Chemistry, 1967, vol. 5, s. 929–942.
- [57] Sorrentino A., Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V., *Barrier properties of polymer/clay nanocomposites*. Chapter 11. In Yiu-Wing Mai, & Zhong-Zhen Yu (Eds.), Polymer nanocomposites Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2006, s. 273–292.
- [58] Scott G., Wiles D., *Reviews e programmed-life plastics from polyolefins: a new look at sustainability*. Biomacromolecules, 2001, vol. 2, 3, s. 615–622.
- [59] Auras R., Singh S., Singh J., *Evaluation of oriented poly(-lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers*. Packaging Technology and Science, 2005, vol. 18, s. 207–216.
- [60] Bohlmann G., *Biodegradable packaging life-cycle assessment*. Environmental Progress, 2004, vol. 23, 4, s. 342–346.
- [61] Rydz J., Sikorska W., Kyulavska M., Christowa D., *Polyester-Based (Bio)degradable Polymers as Environmentally Friendly Materials for Sustainable Development.*, Int. J. Mol. Sci., 2015, vol. 16, s. 564–596.
- [62] Moore G., Saunders S., *Advances in Biodegradable Polymers*. Rapra Review Reports. Report 98, 1997, vol. 9, 2.

- [63] Davis G., Song J., *Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management*. Industrial Crops and Products, 2006, vol. 23, s. 147–161.
- [64] Davis G., *To Degrade or not to Degrade?* Composting News. The Composting Association, UK, 2003, vol. 7, issue 2, s. 16–19.
- [65] Eagles A., *Energy in the life-cycle of polymers*. Plast. Rubber Int, 1985, vol. 10, s. 30–33.
- [66] Jacquinet P., *Calorific value of composites*. Composites Plastiques Renforces Fibres de Verre Textile, 1985, vol. 25, s. 14–16.
- [67] Davis G., Bulson H., Harrison D., Billett E., *The Performance of Degradable Polymers within Wastes Management*. Waste Management and the Environment. WIT Press, Southampton, 2002, s. 287–296.
- [68] Narayan R., *Starch based biodegradable plastics and products*. Proceedings from Natural Polymers and Composites Conference, Sao Pedro, Brazil, 14-17 May, 2000, s. 201–205.
- [69] Nayak P., *Biodegradable polymers: opportunities and challenges*. Rev. Macromol. Chem. Phys. C39, 1999, s. 481–505.
- [70] <http://www.niam.pl>
- [71] <http://www.greatwestcasings.com>
- [72] <http://silbo.pl>
- [73] <http://www.intrapack.pl>
- [74] <http://www.nicichirurgiczne.eu>

1.2. Materiały polimerowe stosowane do budowy sieci wodociągowej

Instalacje wodociągowe to konieczny element zarówno w budownictwie mieszkaniowym jak i w budynkach użyteczności publicznej m.in. biurowcach, restauracjach, urzędach, hotelach, szpitalach itp. Obecnie głównym problemem przedsiębiorstw wodociągowych jest utrzymanie wymaganej jakości wody dostarczanej odbiorcom. Dostosowanie polskich przepisów prawnych dotyczących jakości wody do spożycia do przepisów Unii Europejskiej zaostrzyło wymagania dotyczące parametrów wody w punkcie jej poboru przez odbiorcę. Do dystrybucji wody przeznaczonej do spożycia wykorzystywane są różne materiały techniczne, wśród których wyróżniamy te oparte na surowcach naturalnych takie jak stal, miedź czy żeliwo oraz wytwarzane w procesach chemicznych przez człowieka określane mianem tworzyw polimerowych, do których należą polietylen PE, polietylen sieciowy PE-X, polietylen PE-RT (kopolimer octanowy etylenu) o unikalnej strukturze molekularnej, decydującej o dużej wytrzymałości materiału w wysokich temperaturach, polipropylen PP, polibutylen PB, polichlorek winylu PVC, chlorowany polichlorek winylu PVC-C. Materiały te można stosować również do tworzenia rur wielowarstwowych, wykonanych z różnych rodzajów tworzyw [1–6].

Zgodnie z zapisami norm wymagania dla materiałów instalacyjnych są następujące:

- wszystkie materiały instalacyjne stykające się bezpośrednio z wodą powinny mieć świadectwo Państwowego Zakładu Higieny o dopuszczeniu do kontaktu z wodą do picia;
- elementy instalacji, urządzenia, wyposażenie wbudowywane w instalację powinny odpowiadać normom przedmiotowym lub mieć świadectwo o dopuszczeniu do stosowania w budownictwie;
- jeśli z układu zasilania wynika, że fragment instalacji pracuje przy ciśnieniu roboczym wyższym od 0,6 MPa, to elementy tworzące ten fragment instalacji powinny odpowiadać temu ciśnieniu;
- instalacja ciepłej wody powinna być wykonana z materiałów przystosowanych do pracy w zakresach temperatur odpowiadających zakresom temperatur wody.

Rury polimerowe mają małą masę, koszty wytwarzania i instalacji są niskie, a ponadto nie ulegają one korozji, tak jak alternatywne rozwiązania wykonane z metalu. Technika łączenia rur polimerowych umożliwia ich szybką wymianę czy też demontaż. Można je zgrzewać, sklejać, skręcać. Wadami rozwiązań wykorzystującymi zastosowanie rur polimerowych do dystrybucji wody są: mała odporność na wysokie temperatury i stosunkowo szybkie starzenie się materiału. Analizując poszczególne materiały stosowane w instalacjach należy zatem zwrócić uwagę na ich wady i zalety, parametry, podatność na korozję

i obrastanie kamieniem czy też biofilmem wytworzonym przez bakterie oraz rodzaje połączeń, jakie można stosować pomiędzy rurami [7, 8].

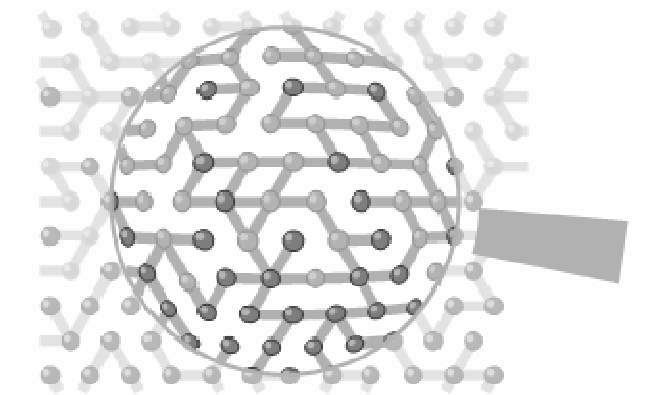
Rury do wody z tworzyw polimerowych

Rozwój technologii w zakresie produkcji systemów z PE spowodował, że materiał ten jest obecnie najpopularniejszym i jednocześnie jednym z najlepszych materiałów do budowy sieci wodociągowych. W odróżnieniu od innych tradycyjnych materiałów, z użyciem rur i kształtek PE można obecnie zbudować kompletną sieć, począwszy od najmniejszych średnic, np. 25 mm na przyłączach domowych, następnie przez szereg średnic do budowy sieci rozdzielczych, aż po największe, umożliwiające montaż magistrali wodociągowych, np. 1200 mm czy 2000 mm. Rury polietylenowe występują w 4 kolorach: białym, który jest naturalnym kolorem polietylenu, czarnym, żółtym oraz niebieskim. Kolor zależy od rodzaju polietylenu oraz tego, jakie zastosowano w nim napelniacze.

Różnice w zabarwieniu nie są jedyną cechą pozwalającą rozróżnić poszczególne typy polietylenu. Decydują o tym przede wszystkim właściwości fizykochemiczne i mechaniczne materiałów. Polietyleny to miękkie i elastyczne termoplasty. Są częściowo krystaliczne, a ich struktura, krystaliczność, ciężar cząsteczkowy oraz właściwości w dużej mierze zależą od metody polimeryzacji. Polietylen PE-HD (high density) charakteryzuje się dużą gęstością (960 kg/m^3) i małą elastycznością, polietylen PE-MD (medium density) średnią gęstością i elastycznością ($925\div 935 \text{ kg/m}^3$), natomiast polietylen PE-LD (low density) to materiał o najmniejszej gęstości (915 kg/m^3) i dużej elastyczności. Polietylen PE-UHMW (ultra high molecular weight) charakteryzuje się bardzo dużym ciężarem cząsteczkowym i polepszonymi właściwościami mechanicznymi [1–8, 10].

Polietylen spełnia podstawowe wymagania stawiane instalacjom dla wody pitnej. Jest on obojętny chemicznie, dzięki czemu nie zmienia właściwości chemicznych przesyłanej wody, jej smaku i czystości. Jest materiałem wytrzymałym, nie jest łamliwy, doskonale znosi długotrwałe naprężenia. Niestety czyste, jednorodne tworzywa polietylenowe ulegają szybkiej korozji fizycznej i chemicznej. Dlatego też często w trakcie produkcji dodawane są środki pomocnicze. Są nimi pigmenty i stabilizatory. Wzmacniają one odporność materiału. Ponadto polietylen cechuje się dużą odpornością na działanie substancji chemicznych oraz na korozję biologiczną. Bardzo wrażliwy jest natomiast na działanie energii cieplnej. Ogranicza to ich przydatność do przesyłania wody o podwyższonej temperaturze [8, 10–11]. Dlatego materiały polimerowe znalazły zastosowanie tylko w przypadku instalacji wody zimnej (w temperaturze powyżej 20°C ich wytrzymałość gwałtownie maleje). Istnieje także inna odmiana polietylenu – polietylen o średniej gęstości (PE-RT) o podwyższonej stabilności cieplnej. Oznaczenie –

RT charakteryzuje rodzaj polietylenu, który został poddany procesowi utworzenia dodatkowych odgałęzień oktanowych polimerów, czyli mających 8 atomów wodoru. Struktura przestrzenna polietylenu PE-RT przypomina postać wełny, w której poszczególne elementy („nici”) są wzajemnie splątane. Łańcuchy główne, każdy równej długości, mają boczne gałęzie tworzące skłębioną strukturę.



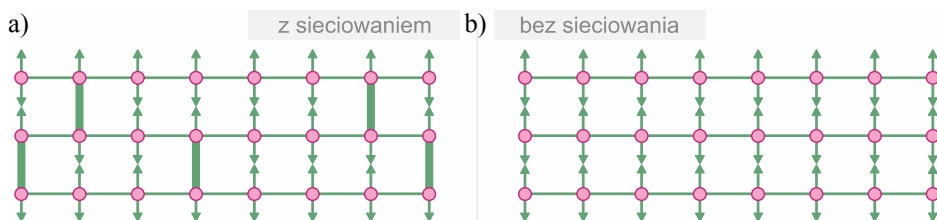
Rys. 1. Schemat struktury PE-RT [9]

Dla porównania standardowy polietylen ma krótkie łańcuchy boczne (butencomomery), a gałęzie PE-RT są aż trzy razy dłuższe (octencomomery), co znacznie zwiększa jego wytrzymałość na naprężenia przy wysokiej temperaturze i uodparnia na procesy starzenia.

Dodatkowo, w zależności od gęstości wyróżniamy PE-RT typ I z polietylenu o mniejszej gęstości oraz PE-RT typ II z polietylenu o wysokiej gęstości. Wszystkie rury wykonane z tego rodzaju polietylenu są ciągliwe i elastyczne, można je więc swobodnie wyginać. Dużą zaletą tego tworzywa jest niska temperatura kruchości -25°C . Nie ma więc żadnych przeciwwskazań do stosowania go na zewnątrz, w instalacjach, które mogą być narażone na zamarzanie.

Kolejnym tworzywem jest polietylen sieciowany PE-X. Materiał ten poddaje się specjalnej dodatkowej obróbce – sieciowaniu [8, 11]. Sieciowanie jest sposobem na podniesienie granicznej temperatury pracy polietylenów PE-HD do 110°C . Makrocząsteczki polietylenu ułożone liniowo, łączą się ze sobą tworząc bardzo wytrzymałą sieć. Materiał poddany temu procesowi oznaczony jest dodatkowo literą X oraz małą literą a, b lub c, która wskazuje sposób sieciowania:

- PE-Xa nadtlenkowa metoda sieciowania,
- PE-Xb silanowa metoda sieciowania,
- PE-Xc elektronowa metoda sieciowania,
- PE-Xd azowa metoda sieciowania.



Rys. 2. Schemat struktury polietylenu: a) usieciowanego, b) bez sieciowania [9]

Główne różnice między rurami PEX sieciowanymi ww. metodami związane są z procesem produkcji. Metoda „c” umożliwia np. wytworzenie poprzecznych wiązań bez udziału jakichkolwiek związków chemicznych, a stopień usieciowania jest najniższy (rury PE-Xc są bardziej odporne na ciśnienie i temperaturę oraz na proces starzenia).

Ogólnie wyroby z PE-X są elastyczne i odporne na uszkodzenia wywołane przez naprężenia, a rury wykonane z niego charakteryzują się pamięcią kształtu. Jest odporny na działanie promieni UV, na korozję i tzw. zarastanie rur osadami. Dzięki dużej wytrzymałości w dużym zakresie temperatur (od -10°C do 95°C) materiał ten jest wykorzystywany do budowy instalacji zimnej i ciepłej wody oraz wody do instalacji grzewczych [10–11].

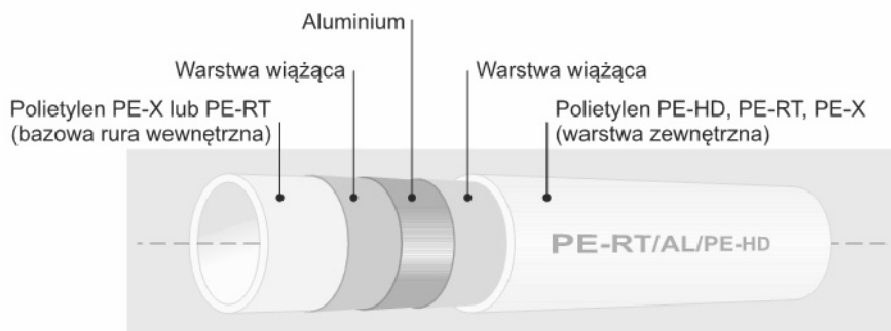
Postępujący rozwój systemów ciśnieniowych rur z polietylenu spowodował wprowadzenie do rur warstw ochronnych, a wyroby tego typu zwane są też rurami specjalnymi. Dostępna obecnie oferta polietylenowych rur warstwowych jest dość szeroka i ciągle się powiększa. Mimo różnic pod względem technologii wytwarzania i szczegółowych właściwości tych rur, generalnie mają one zapewnić zwiększoną wytrzymałość na zarysowania i mechaniczne uszkodzenia powierzchni zewnętrznej rury. Z kolei w przypadku najbardziej zaawansowanych rozwiązań gwarantują one również odporność na naciski punktowe powszechnie występujące przy ułożeniu rur bezpośrednio w gruncie.

Rury wielowarstwowe charakteryzują się następującymi, przykładowymi warstwami w przekroju poprzecznym:

- PE-RT/Al/PE-RT, gdzie PE-RT jest polietylenem liniowym o podwyższonej odporności na temperaturę, a Al warstwą aluminium;
- PE-Xc/Al/PE-Xb, gdzie PE-Xc,b jest polietylenem sieciowanym, a Al warstwą aluminium.

W tym przypadku warstwa aluminium (folia Al) stanowi tutaj rodzaj stabilizatora zapewniającego zmniejszenie do minimum wydłużenia pod wpływem zmian temperatury. Aluminium pełni również funkcję bariery antydyfuzyjnej, zapobiegającej przedostawaniu się tlenu do instalacji oraz do innych metalowych elementów systemu. Istotna jest przy tym grubość aluminium oraz sposób jego łączenia, które może być dokonane

metodą ultradźwiękowego zgrzewania doczołowego lub spawania laserem na zakładkę [7, 12, 13].



Rys 3. Przykład rury wielowarstwowej [14]

DN	Średnica zewnętrzna i grubość ścianki [mm x mm]	Grubość ścianki [mm]	Średnica wewnętrzna [mm]	Masa jednostkowa [kg/m]	Pojemność wodna jednostkowa [dm ³ /m]
PE-RT/Al/PE-RT Multi Universal					
14	14x2,0	2,0	10	0,102	0,079
16	16x2,0	2,0	12	0,129	0,113
20	20x2,0	2,0	16	0,152	0,201
25	25x2,5	2,5	20	0,239	0,314
26	26x3,0	3,0	20	0,296	0,314
32	32x3,0	3,0	26	0,365	0,531
40	40x3,5	3,5	33	0,510	0,855
PE-RT/Al/PE-RT Multi Universal					
32	32x3,0	3,0	26	0,365	0,531
40	40x3,5	3,5	33	0,510	0,855
PE-X/Al/PE-X Multi Universal					
50	50x4,0	4,0	42	0,885	1,385
63	63x4,5	4,5	54	1,265	2,290

Rys. 4. Parametry wymiarowe rur wielowarstwowych [7]

W instalacjach wodnych szerokie zastosowanie znalazł też polipropylen PP, który można podzielić na trzy podstawowe grupy:

- homopolimer polipropylenu (PP-H), który obejmuje wszystkie homopolimery polipropylenowe, znany również jako typ 1, charakteryzuje się dużą sztywnością,
- kopolimer blokowy polipropylenu (PP-B), który obejmuje kopolimery z termoplastycznym „blokiem” propylenowym, mające nie więcej niż 50% innego monomeru lub monomerów olefinowych, niemające innych niż olefinowe grup frakcyjnych, kopolimeryzowanych z polipropylenem, znany również jako typ 2; jest to materiał o podwyższonej udarności, również w niskich temperaturach,
- kopolimer statyczny polipropylenu (random) (PP-R), który obejmuje termoplastyczne kopolimery statystyczne propylenu mające nie więcej niż 50% innego monomeru lub monomerów olefinowych, niemające innych niż olefinowe grup frakcyjnych, kopolimeryzowanych z polipropylenem, znany również jako typ 3, w materiale tym połączono wysoką przezroczystość z dobrą udarnością [8, 13].

Na istotną uwagę zasługuje polipropylen typu random oznaczany skrótem PP-R, PP typ 3 lub krócej PP-3.

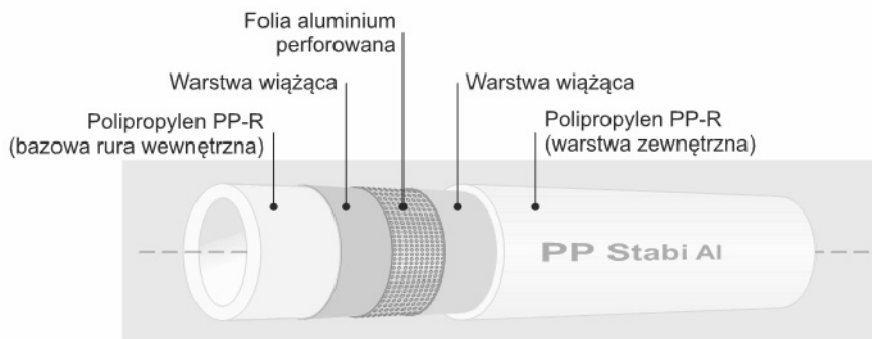
Zaletami instalacji wykonywanych z polipropylenu PP-R są: niska cena, trwałość, obojętność fizjologiczna i mikrobiologiczna, doskonała odporność chemiczna, całkowity brak korozji, duża gładkość powierzchni wewnętrznych (chropowatość 0,007 mm), brak inkrustacji, czyli porastania kamieniem). Polipropylen posiada własności samoizolacyjne (przewodność cieplna 0,22 W/mK), przez co ograniczone jest schładzanie wody w instalacji.

Jego największą wadą, w stosunku do polietylenu, jest mniejsza odporność chemiczna. Niekorzystnie na wyroby z polipropylenu oddziałuje także promieniowanie ultrafioletowe i w związku z tym rury narażone na promieniowanie UV powinny być osłonięte lub zabezpieczone poprzez malowanie powłoką ochronną [7].



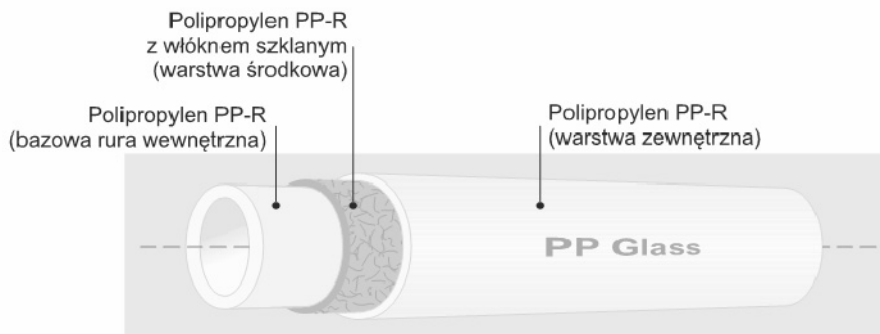
Rys 5. Rury do ciepłej i zimnej wody użytkowej oraz instalacji grzewczych z polipropylenu random PP-R [15]

Ciekawym rozwiązaniem są rury zespolone (Stabi Al oraz Glass), charakteryzujące się znacznie mniejszą wydłużalnością cieplną. Rury zespolone PP Stabi Al składają się z jednorodnej ścianki bazowej z polipropylenu PP-R otoczonej płaszczem z perforowanej taśmy aluminiowej pokrytej dodatkowo ochronną warstwą polipropylenu. Dla większego zespolenia warstwy aluminium z polipropylenem stosuje się obustronnie specjalne wiążące warstwy kleju [8, 16, 17].



Rys 6. Konstrukcja rur zespolonych PP Stabi Al [16]

Rury PP Stabi Glass mają również konstrukcję wielowarstwową. Rura składa się z trzech warstw z polipropylenu PP-R, z których środkowa (40% całkowitej grubości ścianki) może być wzmocniona włóknem szklanym, które pełni rolę stabilizatora mechanicznego [17].



Rys 7. Konstrukcja rur zespolonych PP Stabi Glass [16]

Rury PP Glass, zachowując wszystkie zalety rur Stabi, charakteryzują się dodatkowymi właściwościami:

- wydłużalność liniowa jest pięciokrotnie mniejsza od standardowych rur z PP-R,
- mają mniejszą masę,

- wykazują wyższą sztywność rurociągu,
- wyższą odporność na niskie temperatury,
- charakteryzują się szybszym czasem montażu – ponieważ nie ma konieczności zdzierania powłoki aluminiowej,
- dodatkowo istnieje możliwość zastosowania na powierzchni tego typu rur powłoki z polietylenu, który jest odporny na promieniowanie UV,
- ponadto odznaczają się większą wytrzymałością na ciśnienie wewnętrzne [18].

Polimerem o procentowym udziale w sieciach wodociągowych zbliżonym do polipropylenu jest poli-1-buten. Podczas gdy polichlorek winylu czy polietylen był wykorzystywany już w latach 30 i 40 w skali przemysłowej, polibutylen pojawił się dopiero trzydzieści lat później. Został on wyprodukowany po raz pierwszy w 1965 roku przez niemiecką firmę Chemische Werke, lecz dopiero dalsze prace firmy Shell Chemicals z USA nad tym materiałem doprowadziły do jego szerszego zastosowania w instalacjach wodociągowych i grzewczych.

W Europie polibutylen jest znany od lat 80-tych, kiedy Shell Chemicals wprowadził udoskonalony rodzaj materiału, poszerzając jednocześnie zakres jego zastosowania do maksymalnych parametrów 70°C/10 atm. dla instalacji wodnych, oraz 90°C/6 atm. dla instalacji grzewczych [8].

Polibutylen (PB) jest termoplastem z grupy poliolefin. Wykazuje on niezwykłą kombinację uderzalności, elastyczności i wysokiej odporności na pękanie, pęknięcia naprężeniowe i ścieranie. Stosowany jest tam, gdzie wymaga się odpowiedniej stabilności, przy dużych naprężeniach w podwyższonych temperaturach (instalacje grzewcze). Wysoka elastyczność oznacza, że polibutylen może być układany w tzw. systemie kablowym. Daje to możliwość rozwinięcia rur ze zwoju, co ułatwia ich układanie. Pozwala to też na ograniczenie liczby kształtek (głównie kolanek) i złązek. Rurę można wyginać ręcznie, poprzez wykonanie łuku odpowiadającego 8 średnicom zewnętrznym. Przekłada się to na aspekt ekonomiczny, a poprzez to uzyskuje się niższe koszty materiału (kształtki są najdroższym elementem systemu instalacyjnego) oraz robocizny. Wielką zaletą wynikającą z elastyczności materiału jest także zdolność tłumienia drgań. W praktyce przekłada się to na dobre tłumienie hałasu nawet przy dużych prędkościach wody przepływającej przez instalację. Ponadto wykonana z tego materiału rura jest odporna na zmiany prędkości płynącej w niej wody, np. na gwałtowny jej wzrost, który może prowadzić do uderzenia hydraulicznego [8, 13].

Dzięki wysokiej elastyczności polibutylen ma szeroki zakres pracy, jeśli chodzi o temperatury. Rura PB zachowuje elastyczność aż do -15°C. Dzięki temu może być układana w warunkach zimowych. Może swobodnie odkształcać się i powracać do zwykłego kształtu, nawet jeśli oddziałuje na nią zamarzająca i odmarzająca woda [19]. Rury z PB są odporne na chlor i nawet

po przekroczeniu o 100% jego maksymalnej dawki w wodzie pitnej (na przykład w Warszawie wynosi ona 0,5 mg/l) nie wydzielają żadnych toksycznych substancji. Woda w rurach nie powinna jednak zawierać więcej chloru niż 2 mg/l i dlatego nie należy ich stosować do instalacji na basenach kąpielowych. Rury polibutylenowe najlepiej wśród innych tworzyw opierają się też rozwojowi mikroorganizmów w instalacjach wody pitnej. Instalacji z polibutylenu nie można malować farbami produkowanymi na bazie rozpuszczalników, ponieważ ich składniki (benzen i toluen) rozpuszczają tworzywo. Można natomiast używać do ich malowania farb akrylowych wytwarzanych na bazie wody [13, 21].



Rys 7. Przykład instalacji z rur polibutylenowych [20]

Polichlorek winylu jest relatywnie najtańszym materiałem do rozwiązań w instalacjach wodnych. Koszt złączek i rur, a przede wszystkim narzędzi jest tutaj najniższy ze wszystkich dostępnych systemów. Z polichlorku winylu wykonuje się obecnie bardzo dużo systemów sanitarnych: kanalizację wewnętrzną i zewnętrzną, systemy rynnowe, systemy centralnego odkurzania, odwodnienia liniowe, studzienki kanalizacyjne, etc., Jako materiał na instalacje wodociągowe i centralnego ogrzewania jest rzadziej stosowany. Być może decyduje o tym kruchość materiału, szczególnie w niskich (ujemnych) temperaturach, co ogranicza jego montaż w okresie zimowym. System łączenia rur za pomocą klejenia klejami na bazie acetonu powoduje też problemy organizacyjne, konieczność wietrzenia pomieszczeń i stosowanie się do zasad BHP.

Do wody zimnej stosuje się rury i złączki wykonane z PVC-U (twardego polichlorku winylu), a do wody ciepłej z innego tworzywa PVC-C (polichlorku winylu chlorowanego). Obecnie zastosowanie systemów ciśnieniowych z PVC-U ogranicza się do samych sieci dystrybucyjnych w zakresie średnic od 90 mm do 400 mm, a sporadycznie też dla większych do 630 mm. Systemy te, dzięki łatwemu montażowi i walorom użytkowemu szybko zyskały

uznanie wszędzie tam, gdzie konieczne jest krótkoterminowe i nisko kosztowe wybudowanie sieci wodociągowej, zwłaszcza na terenach nieurbanizowanych. W połączeniu z popularną armaturą żeliwną otrzymujemy prosty w montażu system dla nieskomplikowanych sieci wodociągowych. PVC-U ma jednak ograniczone zastosowanie ze względu na niski zakres temperatur, w jakich zachowuje swoje właściwości. Sprawia to, że materiał ten nadaje się tylko do instalacji wody zimnej. Natomiast PVC-C posiada lepsze właściwości i może być używany do ciepłej i zimnej wody, ale jest zdecydowanie droższy od PVC-U. Rury te dostarcza się wyłącznie w odcinkach prostych i łącząc za pomocą kielicha [8, 13].

Podsumowanie

Nowe europejskie standardy higieniczne są bardzo restrykcyjne w stosunku do materiałów wykorzystywanych do dystrybucji wody pitnej. Problemem, na który zwraca się uwagę, jest sytuacja, gdy woda nie płynie w rurach przez kilka lub kilkanaście godzin. W takim przypadku nieco problematyczne, przede wszystkim ze względów ekonomicznych, wydaje się zastosowanie miedzi do instalacji wody pitnej. W takich warunkach dobrze sprawdzają się tworzywa polimerowe. Spośród nich tylko polibutylen w niewielkim stopniu sprzyja rozwojowi flory bakteryjnej. Niestety, najczęściej stosowane metody niszczenia flory bakteryjnej wody o wysokiej temperaturze, niekorzystnie działają na żywotność tworzyw w instalacjach. Jednak w przypadku polibutylenu wysokie temperatury i okresowe wysokie parametry nie obniżają żywotności systemu. Porównując tworzywa tej samej serii (czyli pod względem grubości ścianek) polibutylen przewyższa pozostałe wytrzymałością kilka razy większą. Niektóre materiały, np. PEX przy parametrach: temperatura 95°C i ciśnieniu 6 bar, wytrzymuje zaledwie 260 godzin ciągłej pracy, a polibutylen w tych samych warunkach może pracować nieustannie nawet przez 5 lat.

Tworzywa polimerowe w systemach wodociągowych wprowadziły duże udogodnienia i pozwoliły na podniesienie standardu w zakresie jakości dostarczanej do odbiorców wody. Pośród zalet tworzyw polimerowych, które poprawiają jakość wody są:

- odporność chemiczna, która zapewnia brak wpływu na jakość wody,
- odporność na korozję powoduje brak inkrustacji i zarastania rurociągów,
- mała chropowatość, dająca trwale wysoką hydraulikę,
- wytrzymałość, która pozwala na stosowanie całego zakresu ciśnień roboczych w sieciach wodociągowych.

Przy doborze materiału na instalacje wodociągowe należy wziąć pod uwagę wiele czynników, ale przede wszystkim agresywność korozyjną wody zasilającej instalację, ocenę ryzyka dla ludzi w przypadku skażenia mikrobiologicznego wody oraz wymagania dotyczące przeprowadzenia dezynfekcji termicznej instalacji oraz urządzeń. Bez względu na rodzaj zastosowanego materiału

instalacyjnego, jakość wody pobieranej przez ludzi, ich komfort życia i zdrowie zależą od tego czy instalacja jest właściwie zaprojektowana, wykonana, uruchomiona i użytkowana.

Literatura

- [1] Gaßner A., *Instalacje sanitarne – Poradnik dla projektantów i instalatorów*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, 2008.
- [2] Szaflik W., *Technika instalacyjna w budownictwie*, Warszawa, Wydawnictwo Ośrodek Informacji, 2011.
- [3] Dąbrowski W., Kwietniewski M., Miłaszewski R., Morga B., Roszkowski A., Starzyński J., Szatkiewicz K., Tłoczek M., Wichrowska B., Wysocki L., *Zasady doboru rozwiązań materiałowo-konstrukcyjnych do budowy przewodów wodociągowych*. Wyd. Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji w m. st. Warszawie i Izba Gospodarcza Wodociągi Polskie, Bydgoszcz, 2011.
- [4] Kwietniewski M., *Sieci wodociągowe i kanalizacyjne w Polsce oraz problem doboru rozwiązań materiałowych do ich budowy*, Materiały Konferencyjne, 2011.
- [5] Matuszczak M., *Raport – Tworzywa sztuczne w sieciach wodociągowych*. Wodociągi kanalizacji, 2011, 6.
- [6] http://www.prik.pl/pdf/ts_w_sieciach_zewnetrznych.pdf [dostęp 28.10.2008].
- [7] <https://poradnikprojektanta.pl/rury-do-wody-stal-cu-pp-pe-pex/> [dostęp 19.10.2008].
- [8] Kruszelnicka, I. Ginter-Kramarczyk, D. Karpezo, E., *Materiały do budowy sieci i instalacji wodociągowych*. Wodociągi - Kanalizacja 2012, 10, s.30–32.
- [9] <http://instalreporter.pl/ogolna/polietylen-w-natarciu-czyli-rury-do-instalacji-grzewczych-i-wody-z-pe-x-i-pe-rt/>.
- [10] Whelton, A. J., Dietrich, A. M., and Gallagher, D. L., *Contaminant diffusion and solubility and material property differences between HDPE and PEX potable water pipes*. Journal of Environmental Engineering, 2010, 136, s.227–237.
- [11] Whelton, A. J., Dietrich, A. M., and Gallagher, D. L., *The impact of chlorinated water exposure on contaminant diffusion and solubility for HDPE resin, HDPE, PEX-A and PEX-B pipes*. Journal of Environmental Engineering, 2011, 137, s. 559–568.
- [12] <http://instalreporter.pl/ogolna/polietylen-w-natarciu-czyli-rury-do-instalacji-grzewczych-i-wody-z-pe-x-i-pe-rt/>.
- [13] Whelton A. J., Nguyen T., *Contaminant Migration From Polymeric Pipes Used in Buried Potable Water Distribution Systems: A Review*, Critical

Reviews in Environmental Science and Technology, 2013, 43, 7, s. 679–751, DOI: 10.1080/10643389.2011.627005.

- [14] http://pl.kantherm.com/system_kan_therm/systems/system_kan_therm_press/rury.html.
- [15] <http://www.instalacjebudowlane.pl/galeria/zdjecia-sanitarne.Systemy-rurowe-z-tworzyw-sztucznych-Pipelife-Polska-Rury-do-ciep%C5%82ej-i-zimnej-wody-u%C5%BCytkowej-oraz-instalacji-grzewczych-z-polipropylenu-random-PP-R-2-107-5209-zdjecie.html>.
- [16] http://pl.kantherm.com/system_kan_therm/systems/system_kan_therm_pp/rury.html.
- [17] http://www.pipelife.com/media/pl/pobierz/k_PP-R_Pipelife.pdf
- [18] Świerszcz A. *Rury z wkładką*. Systemy połączeń w instalacjach z *PP-R*. Magazyn instalatora, 2014, 8 (192), s. 48-49.
- [19] http://www.hep2o.com.pl/dane_techiczne.html.
- [20] http://muratordom.pl/instalacje/ogrzewanie-domu/zastanawiasz-sie-nad-instalacja-ogrzewania-podlogowego-poznaj-jego-zalety-i-mozliwosci,222_11717.html.
- [21] <http://www.instsani.pl/ruryPB.htm>.

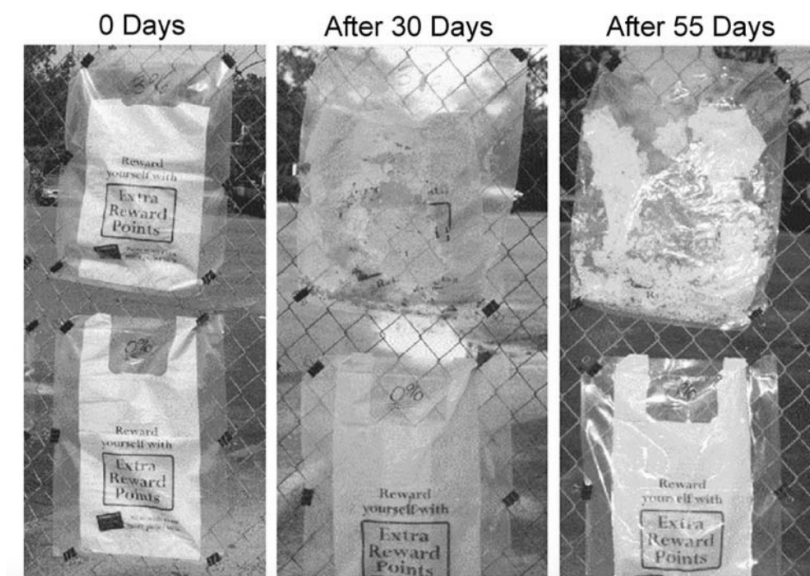
1.3. Polimery biodegradowalne – przykłady zastosowań

Wstęp

Tworzywa biodegradowalne obecne są na rynku europejskim już od ponad dwóch dekad. Klienci utożsamiają je jednak najczęściej z workami przeznaczonymi do kompostowania odpadów organicznych oraz woreczków do pakowania produktów luzem. Dostępne są już biodegradowalne produkty dla gastronomii, motoryzacji, rolnictwa, włókiennictwa aż po segment elektroniki użytkowej, w którym spotykane są nawet biodegradowalne klawiatury, laptopy czy telefony. Czynnikiem mającym wpływ na rozwój rynku biotworzyw są akcje ekologiczne, promujące ochronę środowiska naturalnego oraz wspieranie postaw ekologicznych wśród konsumentów. Rynek tworzyw biodegradowalnych popularyzowany jest przez niektóre kraje członkowskie Unii, jak również przez 7 Program Ramowy czy Europejską Platformę Technologiczną. Znaczący wzrost finansowania projektów tego rodzaju w latach 2014–2020, ogłosił europejski program badawczy „Horyzont 2020”.

Badania rynku wykazały, że konsumenci oczekują większej gamy produktów wykonanych z tworzyw biodegradowalnych [53]. Mimo wszystko tworzywa biodegradowalne wciąż przez niektórych konsumentów mogą być błędnie utożsamiane z produktami droższymi a przy tym niższej jakości w porównaniu z odpowiednikami wytwarzanymi z surowców petrochemicznych. Konsumenci nieprawidłowo oceniają też tworzywa polimerowe (PP, PE) z dodatkiem prodegradantów (np. D₂W, TDPA), jako jeden z rodzajów materiałów biodegradowalnych. Na poniższym rysunku (rys.1) przedstawiono wyniki testu prezentowanego przez producenta dodatku TDPA. Dodatek ten przyspiesza fot- i termodegradację reklamówek z PE-LD. Przydatność i bezpieczeństwo dla środowiska tego rodzaju prodegradantów jest dyskusyjna i od lat toczony są spory na temat zasadności ich stosowania. Z całą pewnością tego rodzaju rozwiązań nie można nazywać przedrostkiem „bio”, ponieważ mechanizm i efekt rozpadu tworzyw nie spełnia wymagań zdefiniowanych dla materiałów ulegających biodegradacji.

Światowe marki, takie jak: Procter & Gamble, Coca-Cola, Danone, Puma, Samsung czy Toyota wprowadziły już pierwsze produkty na dużą skalę w Europie. Pepsico, Heinz, Tetra Pak i wiele innych ogłosiło takie plany do publicznej wiadomości. Wraz ze wzrostem ilości biotworzyw na rynku, koszty produkcji mają szansę zbliżyć się do cen materiałów konwencjonalnych.



Rys. 1. Test materiałów z dodatkiem TDPA (górny rząd) w porównaniu do próby kontrolnej (bez dodatku, dolny rząd) [55]

Kierunki zastosowań polimerów biodegradowalnych

Europejskie supermarkety, jak Sainsbury w Wielkiej Brytanii czy Aldi w Niemczech są pionierami wdrożenia materiałów biodegradowalnych dla branży spożywczej. Aspekt środowiskowy i wysoka akceptacja konsumentów w tych krajach są dodatkowymi zachętami rozwoju tego trendu. Biotworzywa charakteryzują się specyficznymi właściwościami, które niekiedy różnią je od konwencjonalnych tworzyw sztucznych w zakresie właściwości, takich jak: połysk, barierowość, antystatyczność, możliwość nadruku, chwyt i inne.

Tworzywa ulegające biologicznej degradacji można spotkać także w branży motoryzacyjnej oraz sprzętu elektronicznego. Japońska firma Sanyo Mavic Media wspólnie z Mitsui Chemicals opracowała pierwsze biodegradowalne płyty CD. Coraz większym zainteresowaniem cieszą się także przyjazne dla środowiska karty telefoniczne i kredytowe oraz szczoteczki do zębów. Rosnące zapotrzebowanie na biodegradowalne tworzywa jest ponadto odnotowywane w rolnictwie. Mając na uwadze lepszą jakość i wydajność zbiorów, nowoczesne metody uprawy wykorzystują specyficzne folie do ściółkowania oraz taśmy ułatwiające kiełkowanie i ukorzenianie roślin [4]. Poniżej wymieniono główne segmenty rynku, w których można spotkać tworzywa biodegradowalne:

- opakowania (rys. 2),
- żywność i gastronomia,

- rolnictwo i ogrodnictwo,
- elektronika,
- branża motoryzacyjna,
- AGD, gospodarstwo domowe,
- budownictwo i architektura,
- tekstylia/odzież (jednorazowa odzież medyczna i bielizna szpitalna),
- medycyna/stomatologia (resorbowalne nici chirurgiczne, opatrunki, implanty),
- farmacja (nośniki leków o kontrolowanym uwalnianiu),
- artykuły higieniczne (rys. 3),
- kosmetyka, chemia gospodarcza i inne.



Rys. 2. Biodegradowalny kubek jednorazowy [58]



Rys. 3. Biodegradowalne pieluchy dla niemowląt [59]

Charakterystyka procesu biologicznego rozpadu

Normy przedmiotowe nie określają szczegółowo zakresu pojęcia biodegradacja, co może być kłopotliwe szczególnie dla konsumentów. I tak biodegradacja jest definiowana przez normy przedmiotowe, jako:

- „rozkład tworzywa, którego degradacja jest skutkiem działalności naturalnie występujących mikroorganizmów takich jak bakterie, grzyby i glony” [ASTM D 6400-04],
- „rozkład tworzywa, który objawia się zmniejszeniem masy molowej fragmentów łańcucha, wywołanym przez działanie naturalnie występujących mikroorganizmów, takich jak bakterie, grzyby i glony” [PN-EN ISO 472:2002].

Biodegradowalność materiału nie jest synonimem terminu kompostowalność. Wszystkie polimery kompostowalne są biodegradowalne, natomiast nie każdy polimer biodegradowalny posiada status kompostowalnego. Powstający w procesie biologicznego rozpadu tworzywa kompost podlega wymaganiom

dotyczącym nawozów i nie może zawierać substancji toksycznych ani niepodlegających rozkładowi, takich jak m.in. farby drukarskie.

Biodegradowalność i/lub kompostowalność materiałów potwierdzane są poprzez spełnienie wymagań odpowiednich norm przedmiotowych dotyczących środowiska, w którym materiał ulega rozpadowi (biodegradacja w glebie, kompostowanie w warunkach domowych, kompostowanie w warunkach przemysłowych i inne), czasu i stopnia rozpadu a następnie certyfikowane przez odpowiednie jednostki.

Termin biodegradacja, stosowany jest często niepoprawnie, w odwołaniu do innych mechanizmów, powodujących rozpad tworzyw, takich jak biokorozja, degradacja in vivo czy rozpad w środowisku. Proces biokorozji, choć przebiega na skutek ataku mikroorganizmów, zachodzi jednak w sposób selektywny, tzn. poprzez degradację tylko jednego składnika, np. plastyfikatora czy wypełniacza i przebiega w oparciu o inne, niebiologiczne mechanizmy hydrolizy czy utleniania. Degradacja in vivo dotyczy polimerów do zastosowań medycznych (np. implantów kości), która przebiega w otoczeniu żywych tkanek organizmu. W odniesieniu do mechanizmu tego procesu, właściwe jest jednak określenie bioresorpcja czy biokompatybilność, ponieważ jego mechanizm jest wyłącznie abiotyczny [5].

Mechanizm procesu biodegradacji

Klasyczny proces biodegradacji przebiega dwuetapowo. Początkowo następuje proces dezintegracji materiału wywołany czynnikami abiotycznymi w obecności tlenu, a następnie bioasymilacja przez mikroorganizmy. Większość tworzyw biodegradowalnych jest nierozpuszczalna w wodzie lub rozpuszczalna są tylko w niewielkim stopniu, dlatego proces trawienia i wchłaniania przez mikroorganizmy przebiega poza komórkami bakterii, grzybów i glonów, gdzie następuje wstępne trawienie i biofragmentacja łańcucha, dalej tworzywo zostaje transportowane do komórek, jest następnie asymilowane i metabolizowane do produktów, takich jak woda, ditlenek węgla i inne produkty. Proces ten określany jest jako mineralizacja [3].

Wyjątkiem są tworzywa otrzymywane z celulozy oraz PHA poli(hidroksyalkaniany), które ulegają jednoetapowemu procesowi biorozpadu bez fazy rozdrobnienia [41]. O podatności tworzywa na biodegradację decyduje wiele czynników związanych z budową chemiczną polimeru, jego strukturą, udziałem substancji dodatkowych oraz wymiarami. Odgałęzienia boczne łańcucha ograniczają dostęp enzymów zewnątrzwydzielniczych rozpoczynających proces trawienia przez mikroorganizmy. Obecność grup estrowych, hydroksylowych oraz eterowych, mały stopień krystaliczności, mała masa molowa oraz niski stopień usieciowania zwiększają podatność tworzyw na biodegradację [24].

Określenie „polimery biodegradowalne” po raz pierwszy pojawiło się w latach osiemdziesiątych. Polimery biodegradowalne nazywane są również

polimerami przyjaznymi środowisku (ang. environmentally friendly polymers). Często dochodzi do nadużyć w warstwie komunikacyjnej poprzez stosowanie określeń wskazujących na ekologiczny potencjał materiału, np. w odniesieniu do materiałów okso-degradowalnych (np. PE z dodatkiem prodegradanta, który powoduje dezintegrację materiału), pochodzących z surowców odnawialnych, ale nie ulegających biologicznemu rozpadowi czy materiałów podatnych do recyklingu innego niż biologiczny czy ponownego użycia.

W procesie biologicznego rozpadu w kompoście następuje dekompozycja struktury oraz jego transformacja w tzw. humus. Aktywność mikroorganizmów rozkładających substancje organiczną, powoduje wydzielanie pewnych ilości CO₂, wody oraz ciepła. W optymalnych warunkach proces kompostowania przebiega w czterech fazach wymienionych w poniższej tabeli (tab. 1).

Tabela 1. Charakterystyka faz procesu kompostowania

Fazy procesu/czas	Charakterystyka
Faza wstępnego kompostowania • do kilku dni	• faza mezofilowa • wzrost temperatury do 45 °C • pH 5–5,5 • rozpad cukrów prostych, skrobi i tłuszczów • rozpad białek, powstawanie amoniaku, wzrost pH do 8–9
II. Faza intensywnego kompostowania • od kilku dni do kilku tygodni	• faza termofilowa • bakterie z rodzaju <i>Bacillus</i> • faza wysokotemperaturowa od 50 °C do 55 °C • rozkład związków organicznych łatwo ulegających biodegradacji • produkty rozkładu: H₂O, CO₂ i NH₃
III. Faza kompostowania właściwego • od 3–5 tygodnia • przez 3–5 tygodni	• ochładzanie oraz dojrzewanie • spadek temperatury • rozpad trudno rozkładających się związków (ligniny, tłuszcze, woski, żywice) przez bakterie mezofilne oraz grzyby • zmniejszenie objętości odpadów
IV. Faza dojrzewania (kompostowanie wtórne) • kilka miesięcy	• wychładzanie • tworzenie stabilnej frakcji kompostu (humus) • pojawienie się makrofauny

Źródło: opracowanie własne na podstawie Jędrzak 2008 i Rudnik 2008

Przebieg procesu kompostowania zależy od wielu parametrów:

- **liczba i rodzaj mikroorganizmów:** mikroflora niezbędna w procesie kompostowania jest zwykle obecna w większości odpadów poddanych

temu procesowi, jednak niedostateczna ich ilość, może ograniczać szybkość i jakość całego procesu, w pierwszym etapie kompostowania, jako pierwsze rozwijają się mikroorganizmy, które przekształcają łatwo ulegające biodegradacji źródła energii (proste białka i węglowodany); w późniejszych fazach procesu pojawiają się grzyby, które konkurują z bakteriami o pożywienie; w fazie dojrzewania dochodzi do rozwoju promieniowców, których obecność może być znakiem dojrzałości kompostu;

Tabela 2. Skład oraz rola mikroflory obecnej w procesie kompostowania

	Rola w procesie kompostowania	Uwagi
Bakterie	• najliczniejsza grupa organizmów żywych w masie kompostowej • Bacillus – w fazie termofilowej • w temperaturze do 75 °C pojawiają się bakterie z rodzaju Thermus • w niedogodnych do rozwoju warunkach wytwarzają formy przetrwalnikowe • wytwarzanie enzymów kompostowych rozkładających związki organiczne • odpowiadają za wytwarzanie ciepła w kompoście	• im bardziej dojrzały kompost, tym większa jest różnorodność mikroorganizmów • optymalne pH od 6 do 7,5
Promieniowce	• wytwarzanie enzymów rozkładających złożone związki organiczne pochodzące ze zdrewniałych części roślin, kory lub papieru • przetwarzanie złożonych związków organicznych, jak: celuloza, lignina i chityna • w niedogodnych do rozwoju warunkach wytwarzają formy przetrwalnikowe: konidia (Actinomycelates)	• promieniowce odpowiadają za charakterystyczny ziemisty zapach kompostu • tworzą siwą sieć pajęczynki na zewnętrznej warstwie kompostu lub koliste kolonie, stopniowo zwiększające średnicę • w przypadku mechanicznego przerzucania kompostu, kolonie nie są widoczne
Grzyby	• rozkładają złożone węglowodany • umożliwiają bakteriom	• obecne są w fazie mezofilowej i termofilowej

	kontynuację procesu rozkładu celulozy, po wcześniejszym rozpoczęciu rozkładu	• najczęściej występują w zewnętrznej warstwie kompostu, tworząc luźne strzępki, widoczne jako szary lub biały puszek • optymalne pH od 5,5 do 8
Pierwotniaki	• jednokomórkowe organizmy zwierzęce, których źródłem pokarmu jest materia organiczna, bakterie i grzyby	• rozwijają się w skroplonej w kompoście wodzie
Wrotki	• organizmy wielokomórkowe • odżywiają się bakteriami i grzybami	• występują w wodzie otaczającej ziarna kompostu

Źródło: opracowanie własne na podstawie Jędrzak 2008

- **stężenie tlenu:** kluczowe do rozwoju mikroorganizmów oraz prowadzeniu procesu tlenowego rozpadu w kompoście, niedobór tlenu prowadzi do zachodzenia procesów gnicia;
- **stopień rozdrobnienia odpadów:** decyduje o swobodnej wymianie gazów i wilgoci w pryzmie;
- **zawartość wody:** środowisko życia mikroflory;
- **temperatura:** rozkład wywołany przez bakterie mezofilne powoduje wzrost temperatury; w temperaturze 45°C bakterie mezofilne obumierają; w temperaturze 55°C obumiera większość organizmów patogennych dla ludzi i zwierząt oraz następuje dezaktywacja nasion chwastów; podwyższona temperatura umożliwia rozkład białek, tłuszczów i węglowodanów złożonych, jak celuloza i hemicelulozy; wraz ze spadkiem obfitości źródeł pokarmowych aktywność mikroorganizmów obniża się i temperatura spada;
- **odczyn środowiska:** szybkość procesu kompostowania w niewielkim stopniu zależy od wartości pH, dlatego też ścisła kontrola nie jest konieczna.
- Najważniejszymi grupami odpadów przydatnych do kompostowania są: odpady biologiczne z selektywnej zbiórki odpadów kuchennych i ogrodowych, odpady z ogrodów i parków miejskich, komunalno-podobne odpady z przemysłu, organiczne pozostałości przemysłu spożywczego, osady z oczyszczalni ścieków.

Proces kompostowania uznaje się za zakończony, kiedy ustaje biologiczna aktywność kompostu. Wówczas kompost powinien charakteryzować się „stabilnością” oraz „dojrzałością”. Kompost „stabilny” oceniany jest na podstawie stopnia przekształcenia, tj. utlenienia substancji organicznych

do form bardziej trwałych. Teoretycznie stanem pełnej stabilizacji kompostu można określić moment, kiedy wszystkie substancje organiczne zostaną utlenione do CO_2 i H_2O . W rzeczywistości jednak jest to stan, kiedy materiał zawiera związki organiczne trudno ulegające rozkładowi lub związki typowe dla humusu. Miarą stabilności kompostu może być także brak zdolności do emitowania odorów. Kompost „dojrzały”, charakteryzuje jego stan organicznochemiczny, który zmiennym jest brakiem fitotoksycznych kwasów organicznych oraz innych substancji działających hamująco na kiełkowanie i wzrost roślin, tj. zasolenie, obecność metali ciężkich, amoniaku i innych. W celu określenia stopnia stabilizacji oraz „dojrzałości” kompostu [22].



compostable

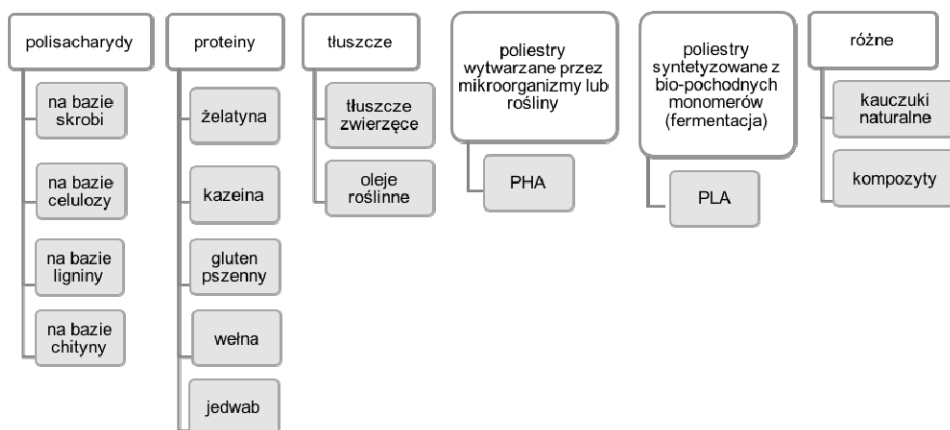
Rys. 4. Znak tzw. „sadzonki” określający spełnienie wymagań odpowiednich norm w zakresie biodegradacji lub kompostowania materiałów [56]

Podział biotworzyw

Tworzywa polimerowe wytwarzane przy użyciu nowych technologii, według definicji stowarzyszenia European Bioplastics [47], określa się jako biotworzywa. Materiały przyjazne środowisku można podzielić na trzy podstawowe kategorie:

- I. biodegradowalne, kompostowalne wytwarzane na bazie surowców odnawialnych,
- II. biodegradowalne, wytwarzane na bazie surowców petrochemicznych,
- III. niebiodegradowalne, wytwarzane na bazie surowców odnawialnych.

Polimery biodegradowalne pochodzące z naturalnych źródeł, czyli surowców odnawialnych, można podzielić na sześć podgrup (rys. 5):



Rys. 5. Podział polimerów wytwarzanych z biomasy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego [41]

Averous i Boquillon sklasyfikowali biodegradowalne polimery w następujących grupach [2]:

- A. polimery izolowane z **biomasy** pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, do których należą polisacharydy, lipidy oraz białka,
- B. polimery **syntetyzowane przez mikroorganizmy** lub genetycznie modyfikowane rośliny, poliestry hydroksykwasów (PHA),
- C. polimery **syntetyzowane chemicznie** z monomerów otrzymywanych w procesie fermentacji biomasy, np. polilaktyd (PLA),
- D. polimery **otrzymywane z surowców petrochemicznych**: polikaprolaktony (PCL), poliesterioamidy (PEA), alifatyczne kopoliestry oraz aromatyczne kopolimery.

Do polimerów niebiodegradowalnych (tzn. nie ulegających rozpadowi biologicznemu w procesie kompostowania), ale wytwarzanych z surowców odnawialnych, należą m.in. polietylen, polipropylen, poliamid i poli(chlorek winylu). Wówczas nazwy poprzedzane są przedrostkiem „bio” lub „zielony”. „Zielone poliolefiny” dostępne są na rynku od 2008 r. Podstawową zaletą tej grupy tworzyw jest fakt, że nie różnią się właściwościami od ich petrochemicznych odpowiedników, poza źródłem pochodzenia surowców do ich syntezy. „Bio-PE”, czyli tzw. zielony polietylen wytwarzany jest m.in. z etylenu uzyskiwanego z alkoholu etylowego (bioetanol) wytwarzanego w procesie fermentacji trzciny cukrowej, stąd często stosuje się skrót myślowy, że „bio-PE” pochodzi wprost z trzciny cukrowej.

Podobnie wytwarzany jest „zielony-PP”, który dzięki identycznym właściwościom, co klasycznie syntetyzowany PP, wykorzystywany jest

do produkcji opakowań, zamknąć butelek typu flip-top, czy folii orientowanych dwuosiowo (BOPP).

„Bio-PET”, to kolejny komercyjny przedstawiciel zielonych polimerów, reklamowany w produktach „PlantBottle” (rys. 6) [54]. Produkowany jest z kwasu tereftalowego (pochodzenia petrochemicznego) i glikolu etylenowego (z fermentacji surowców roślinnych).

Planowane jest wprowadzenia PET wyprodukowanego w 100% z surowców odnawialnych. „PlantBottle” funkcjonuje już na rynku co najmniej 10 krajów, m.in. Danii, Norwegii, Szwecji, USA, Kanady, Meksyku czy Brazylii.



Rys. 6. Znak „PlantBottle” charakteryzujący opakowania wykonane z udziałem materiałów pochodzenia roślinnego [60]

Charakterystyka wybranych grup przedstawicieli materiałów biodegradowalnych

Folie celulozowe

Celuloza jest jednym z najstarszych biodegradowalnych surowców stosowanych w przemyśle opakowaniowym. Pod względem chemicznym jest to liniowy homoglukan zbudowany z cząsteczek β -D-glukopiranozy połączonych wiązaniami β -(1,4)-glikozydowymi. W formie natywnej łańcuchy celulozy tworzą włókniste struktury, w których cząsteczki celulozy są ułożone warstwowo i tworzą struktury krystaliczne, stabilizowane w płaszczyźnie poziomej i pionowej przez wiązania wodorowe. Struktura ta jest bardzo trwała, wytrzymała na czynniki chemiczne i mechaniczne [41, 16]. Do celów przemysłowych uzyskiwana jest przede wszystkim z drzew, kwiatów bawełny oraz z wyłoków łodyg trzciny cukrowej [41]. Właściwości użytkowe celulozy wynikają bezpośrednio z jej budowy. Konsekwencją złożonej struktury chemicznej oraz struktury krystalicznej celulozy jest brak rozpuszczalności w wodzie oraz w popularnych rozpuszczalnikach organicznych. Ze względów

przetwórczych celulozę poddaje się procesowi obróbki chemicznej w procesie estryfikacji (acetyloceluloza (CA), propionian acetylocelulozy (CAP) oraz maślan acetylocelulozy (CAB). Estrы celulozy są skomercjalizowane od prawie stu lat i posiadają wiele zastosowań w farmacji, kosmetyce czy rolnictwie [23].

W opakowalnictwie powszechnie stosowana była celuloza regenerowana (*ang.* cellophane, *pol.* tomofan). Tomofan był pierwszym giętym i przezroczystym tworzywem sztucznym, stosowanym jako materiał opakowaniowy wielu produktów spożywczych oraz wyrobów tytoniowych już od roku 1927.

Folie celulozowe charakteryzuje dobra barierowość wobec tłuszczów i gazów. Może być stosowana do pakowania produktów podgrzewanych w kuchenkach mikrofalowych. Łatwo przywiera do powierzchni, dzięki czemu może być stosowana, do produkcji etykiet, nadaje się także do zadruku [41]. Materiał charakteryzuje dobra barierowość wobec tlenu, natomiast słaba względem wilgoci, dlatego folie takie stosuje się m. in. do owijania i wędzenia.

Folia celulozowa nie jest termozgrzewalna, jednak dla umożliwienia zgrzewania powleka się je lakierem termozgrzewalnym, stanowiącym dodatkową barierę dla przenikania wilgoci. Poziom barierowości można regulować poprzez zastosowanie odpowiednich lakierów.

Folie celulozowe mogą występować w wersji przezroczystej, białej, metalizowanej, kolorowej barwione w masie. Można łączyć ją z innymi materiałami w postaci laminatów umożliwiając uzyskanie druku międzywarstwowego. Folia celulozowa jest biodegradowalna, natomiast dzięki zastosowanej technologii produkcji oraz zadruku folie są także kompostowalne.

Folie na bazie skrobi

Chemicznie, skrobia jest polimerem składającym się z węglowodanów złożonych (polisacharydów)–amylozy i amylopektyny. Długość łańcucha skrobi zależy od surowca, z którego pochodzi. Większość dostępnej na rynku skrobi jest izolowana z ziaren (kukurydzy, ryżu i pszenicy) oraz z bulw roślin (ziemniaków, manioku i tapioki). Jest to tzw. skrobia natywna, wydobyta z surowca w procesie technologicznym.

Rozgałęziona molekula amylopektyny zbudowana jest z 10^5 – 10^7 cząsteczek glukozy. W skład amylopektyny wchodzi krótkie, połączone wiązaniami (1→4)– α -D–glikozydowymi, proste łańcuchy stanowiące szkielet, od którego co około 20–25 jednostek glukozy odchodzą boczne wiązania rozgałęziające (1→6)– α -D–glikozydowe [33].

W przetwórstwie tworzyw sztucznych, skrobia krystaliczna może być stosowana jako wypełniacz lub modyfikowana do skrobi termoplastycznej (TPS). Otrzymywanie skrobi termoplastycznej wiąże się ze zniszczeniem struktury krystalicznej poprzez działanie ciśnienia, ciepła, pracy mechanicznej lub

plastyfikatorów. TPS wykazuje słabe właściwości mechaniczne oraz małą barierowość. Jest materiałem wyjściowym do produkcji wyrobów, które w swoim składzie zawierają naturalne plastyfikatory i hydrofilowe substancje biodegradowalne otrzymywane z syntetycznych polimerów. Materiał ten ulega rozkładowi zarówno w obecności tlenu, jak i w warunkach beztlenowych. TPS może być przetwarzany metodą ekstruzji.

Na rynku spotykane są tworzywa na bazie skrobi (powyżej 40% w składzie) oraz modyfikowane skrobią (do 40% w składzie). Podział ten nie jest jednak doprecyzowany w literaturze przedmiotu, dlatego podane wartości należy traktować umownie.

Zastępowanie polimerów syntetycznych jest ekonomicznie uzasadnione, nawet do 50% syntetycznego poliestru może być zastąpione skrobią, co pozwala na obniżenie kosztów produkcji materiału. Mieszaniny otrzymane przez zmieszanie do 45% skrobi z PCL wykazują dobrą wytrzymałość mechaniczną. Wadami są niskie temperatury płynięcia (60 °C) i zeszklenia (ok. 40 °C). Blendy skrobi z poliestrami alifatycznymi całkowicie degradują w glebie już po ośmiu tygodniach.

Do podstawowych ograniczeń stosowania skrobi należy zaliczyć jej hydrofilowy charakter w porównaniu z tworzywami konwencjonalnymi, dlatego skrobia często łączona jest z innymi polimerami np. z PE-LD, alifatycznymi poliestrami czy PVAL [34, 45, 12].

Skrobia, wykazuje szereg wad, takich jak silny charakter hydrofilowy oraz słabe właściwości mechaniczne w porównaniu do konwencjonalnych polimerów syntetycznych. Jednym ze sposobów poprawy tego parametru jest chemiczna modyfikacja skrobi, np. kwasem cytrynowym.

Pomiędzy grupami –OH i –COOH kwasu a grupami –OH skrobi może dochodzić do interakcji, co w efekcie skutkuje ograniczeniem skłonności do absorpcji wody poprzez zmniejszenie ilości dostępnych grup –OH [5] oraz poprawy właściwości mechanicznych na skutek sieciowania [39]. Chemiczna modyfikacja skrobi kwasem cytrynowym jest bezpieczna, ponieważ jest on nietoksycznym produktem przemiany metabolicznej organizmu (cykl Krebsa lub cykl kwasu cytrynowego) a ponadto został on zatwierdzony przez FDA do stosowania w preparatach do żywności [46]. Innym sposobem poprawy właściwości funkcjonalnych folii skrobiowych jest połączenie jej z syntetycznymi polimerami. Większość tworzyw jest hydrofobowa i nie miesza się z hydrofilową skrobią, z tego powodu dochodzi do niezgodności faz i słabych mechanicznych właściwości produktu. W związku z tym obecne badania skupiają się na wykorzystaniu biodegradowalnych hydrofilowych polimerów i włókien, wytworzenia biokompozytów [31,12].

Biodegradacja polimerów zawierających skrobię jest wynikiem ataku enzymatycznego na wiązania glikozydowe znajdujące się pomiędzy cząsteczkami cukru, prowadzącego do redukcji długości łańcucha w jednostce cukrowej. Przy zawartości skrobi, poniżej 60% w matrycy tworzywowej,

cząsteczki mają bardzo słabe wiązania, które stają się miejscem biologicznego ataku. Prowadzi to do rozpadu tworzywa na małe fragmenty, lecz nie powoduje biodegradacji całej struktury polimerowej a jedynie jej defragmentację.

Folie z poli(kwasu mlekowego)

Poli(kwas mlekowy) (PLA, polilaktyd) zaliczany jest do poliestrów termoplastycznych pochodzących ze źródeł odnawialnych. Jest polimerem krystalicznym o temperaturze topnienia od 130 do 210°C (w zależności od budowy chemicznej). Do produkcji PLA najczęściej wykorzystywana jest kukurydza lub buraki cukrowe. Do wyprodukowania 1 kg PLA potrzebne jest ok. 2,5 kg ziarna kukurydzy. Ilość ta zależna jest od zawartości skrobi w ziarnach, oraz od wydajności każdego z etapów procesu produkcji polimeru: konwersji skrobi do dekstrozy, konwersji dekstrozy do kwasu mlekowego i reakcji polimeryzacji. Jedną z metod produkcji polikwasu mlekowego jest reakcja polimeryzacji z otwarciem pierścienia (Ring Opening Polymerization, ROP) lub reakcja polikondensacji [37].

Dzięki właściwościom przetwórczym polimer może być przetwarzany w większości urządzeń stosowanych do przetwórstwa klasycznych polimerów. Z PLA otrzymać można transparentne folie lub wtryskowo formować preformy do rozdmuchu, podobnie jak PET. Jako materiał opakowaniowy spełnia wymagania dotyczące dopuszczenia do kontaktu z żywnością.

Spotykane są liczne połączenia PLA:

- blendy PLA z polisacharydami, np. skrobią, która obniża cenę i skraca czas biologicznego rozkładu, celulozą w postaci włókien, zwiększającą sztywność i odporność na temperaturę,
- blendy PLA z napełniaczami nieorganicznymi takimi jak talk, mika, szkło itp.,
- blendy PLA z kauczukiem naturalnym, elastomerami poliuretanowymi, alifatycznymi poliestrami, alifatyczno/aromatycznymi poliestrami, modyfikowanymi funkcjonalnymi elastomerami poliolefinowymi [37].

Poliakrylany, zwłaszcza PMMA (poli(metakrylan metylu)) dobrze mieszają się z PLA, a uzyskane folie są transparentne, mają wyższą temperaturę zeszklenia, lecz niższą krystaliczność w stosunku do czystego PLA. Poliwęglany poprawiają odporność na temperaturę i pękanie. Firmy Fujitsu i Toray opracowały blendę 50/50 PC z PLA do zastosowań w branży elektronicznej (komputery osobiste). PLA znajduje zastosowanie w wielu branżach, m.in. opakowaniowej, budowlanej, technicznej, w optyce i przemyśle samochodowym. PLA stosowany jest także w medycynie i farmacji, w postaci implantów, śrub, nici chirurgicznych itp.

Ze względu na chiralną naturę kwasu mlekowego można wyróżnić kilka form polilaktydu: poli-L-laktyd (PLLA), poli-D-laktyd (PDLA). Polimeryzacja

racemicznej mieszanki L i D-laktydów prowadzi do syntezy amorficznego poli-DL-laktydu (PDLA). Temperatura topnienia PLA wynosi od 150–180°C, jest uzależniona od stopnia krystaliczności polimeru. Można ją podwyższać nawet o 40–50 °C poprzez mieszanie PLLA z PDLA.

Dzięki obecności bocznych ugrupowań $-CH_3$ w łańcuchu, PLA wykazuje dobrą odporność hydrolityczną w temperaturze pokojowej. W warunkach podwyższonej temperatury i wilgoci ulega hydrolizie, a powstałe półprodukty degradacji ulegają mineralizacji w wyniku działania mikroorganizmów do metabolitów: CO_2 , H_2O i CH_4 . Stopień hydrolizy polimeru alifatycznego determinowany jest wieloma czynnikami: stopniem krystaliczności, pozostałością monomeru, zanieczyszczeniami, geometrią łańcucha oraz ciężarem cząsteczkowym [21, 38]. Zwiększona zawartość fazy amorficznej determinuje degradację dwustopniową w środowisku wodnym [9]. W pierwszym etapie następuje dyfuzja wody w rejony amorficzne, których gorsze uporządkowanie nie ogranicza penetracji wody, drugi etap rozpoczyna się, gdy większość fazy amorficznej ulega degradacji. Obecność niektórych enzymów, np. proteinazy K czy bromeliny również wpływa na zwiększenie stopnia hydrolizy PLA [32].

Rozpad PLA przyspiesza podwyższona temperatura, hydroliza i degradacja enzymatyczna wywołana atakiem mikroorganizmów w procesie kompostowania. W warunkach abiotycznych przeważa przypadkowa hydroliza wiązań estrowych [17, 18]. Badania [11] dowodzą, iż degradacja PLA w początkowej fazie przebiega na drodze hydrolizy, która nie jest katalizowana enzymatycznie, dalej następuje rozpad wiązań estrowych łańcucha, dochodzi do powstania oligomerów i kwasu mlekowego rozpuszczalnego w wodzie, który następnie dzięki mikroorganizmom przekształcany jest w wodę, CO_2 i biomasę.

Biodegradacja PLA zależy od jego struktury, jak również od warunków prowadzenia procesu. Biorozkład zachodzi szybciej w warunkach kontrolowanego i naturalnego kompostowania, niż w osadzie czynnym, glebie czy wysypiskach odpadów. Wśród bakterii degradujących PLA znajdują się *Amycolatopsis*, *Saccharothrix sp.*, *Kibdelosporangium aridum* oraz termofilowe szczepy *Brevibacillus*, *Bacillus stearothermophilus* i *Geobacillus thermocatenulatus* [1].

Folie z poli(alkoholu winylowego)

Poli(alkohol winylowy) (PVAL, PVOH, PVA) jest przedstawicielem grupy polimerów pochodzenia petrochemicznego, rozpuszczalnych w wodzie. Tworzywo to PVOH nie jest syntetyzowany poprzez bezpośrednią polimeryzację z monomeru, ponieważ alkohol winylowy ma tendencję do przekształcania się w fenolową formę aldehydu octowego. Polimer uzyskiwany jest natomiast z homopolimeru octanu winylu, wg mechanizmu wolnorodnikowego, w roztworze alkoholowym (metanol, etanol) lub na drodze polimeryzacji w zawiesinie. Na skalę przemysłową PVOH syntetyzowany jest także przez hydrolizę z PVAC, poly(octanu winylu). Metody syntezy PVOH

zostały opisane w literaturze [15]. Podstawowa charakterystyka PVOH uzależniona jest od sposobu i warunków prowadzenia syntezy oraz stopnia polimeryzacji, rozmieszczenia grup hydroksylowych, stereoregularności oraz krystaliczności [7, 8]. Ze wzrostem stopnia polimeryzacji spada rozpuszczalność PVOH w wodzie [19].

PVOH został uznany za polimer biodegradowalny w latach 30 ubiegłego wieku [10]. Stwierdzono wówczas, że jest on podatny na biodegradację wywołaną działaniem grzybów z rodzaju *Fusarium* linii, bakterii tlenowych *Pseudomonas*, *Alcaligenes* i *Bacillus* [7]. Łatwo ulega on także biodegradacji w osadach gospodarki wodno-ściekowej. Kontrolowane utlenianie chemiczne PVOH prowadzi do uzyskania poli(enolo-ketonu) (PEK) o podobnej strukturze do PVOH. PEK natomiast jest znacznie bardziej podatny na hydrolizę i biodegradację niż wyjściowy PVOH.

PVOH jest materiałem potencjalnie użytecznym dla rolnictwa, nauk biomedycznych, oczyszczania wody, jako flokulant czy sorbent jonów metali [6]. Polymer charakteryzuje się dobrą przejrzystością, połyskiem, właściwościami antyelektrostatycznymi i odpornością chemiczną [13]. Wykazuje dobre właściwości barierowe oraz drukowalność. Folie PVOH wytwarzane są dwiema metodami: wylewania oraz wytłaczania z rozdmuchem. Główną trudnością odróbki termicznej PVOH jest niewielka różnica między temperaturą topnienia i temperaturą rozkładu. W zależności od gatunku PVOH degradacja termiczna rozpoczyna się od ok. 150 °C. Proces degradacji PVOH prowadzi do uwolnienia wody z matrycy polimerowej, któremu towarzyszy powstawanie lotnych produktów rozkładu, takich jak kwas octowy, aldehydy i ketony [7]. Badania nad degradacją PVOH zostały opisane w literaturze [20].

Folie z chitozanem

Chitozan o symbolu poli[β -(1,4)-2-amonio-2-deoxy-D-glukopiranoza] jest pseudonaturalnym, nietoksycznym, polikationowym biopolimerem. Jest zbudowany z reszt N-acetylo-D-glukozaminy oraz D-glukozaminy, połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Przemysłowo otrzymuje się go na drodze chemicznej N-deacetylacji chityny, która stanowi główny składnik ściany komórkowej grzybów z klasy *Zygomycetes*, np. *Absidia*, *Mucor*, *Rhizopus*, występuje także w strukturach szkieletów zewnętrznych licznych bezkręgowców, w tym skorupiaków i owadów [28]. Hydrofilowy charakter oraz wrażliwość na zmiany pH środowiska powodują, że stabilność chitozanu jest dużo gorsza niż chityny. Dobrze rozpuszcza się w wodnych roztworach kwasów. Sieciowanie powoduje wzrost przestrzeni pomiędzy łańcuchami, co wywołuje częściową degradację struktury krystalicznej oraz spadek rozpuszczalności [26], natomiast wzrasta pojemność sorpcyjna [14].

Chitozan jest polimerem bioaktywnym, biokompatybilnym, biodegradowalnym, nietoksycznym, o wysokiej adhezyności, dlatego też znajduje zastosowa-

nie w wielu dziedzinach, m.in. w rolnictwie, ochronie środowiska, w przemyśle spożywczym oraz kosmetycznym, a także w biomedycynie [36]. Ze względu na swoje właściwości przeciwdrobnoustrojowe chitozan może być stosowany w produktach żywnościowych przedłużając ich trwałość oraz jako składnik folii opakowaniowych. Chitozan i jego pochodne wykazują silne działanie biobójcze wobec różnych grup bakterii G(+) oraz G(-), grzybów i wirusów. Właściwości chitozanu zależą od jego ciężaru cząsteczkowego, stopnia deacetylacji, stężenia, pH i składu środowiska, w którym się znajduje. Dodatnio naładowane grupy aminowe mogą powodować łączenie chitozanu ze ścianą komórkową bakterii, powodując destrukcję membrany. Po adsorpcji na ścianie komórkowej następuje проникnięcie chitozanu do wnętrza żywej komórki, co powoduje zahamowanie działania enzymów i zaburzenia syntezy mRNA oraz protein [26, 30].

Octan chitozanu tworzy kompleksy jonowe z wieloma rozpuszczalnymi w wodzie polimerami np. poli(tlenkiem etylenu), poli(alkoholem winylowym), hydroksypropylocelulozą czy poli(kwasem akrylowym). Kompleksy te są powszechnie stosowane w stomatologii, w produkcji membran czy impregnacji papieru. Chitozan spotykany jest także w wielu innych kompozytach, np. z poliamidem [35], włóknami celulozowymi [44], nanoproszkiem ZnO [27], hydroksyapatytem [29] i innymi. Chitozan może być formowany w folie o wysokiej barierowości względem gazów. Ich kruchość wymaga jednak zastosowania w przetwórstwie środków zmiękczających, takich jak poliole (gliceryna, sorbitol, glikol polietylenowy) i kwasy tłuszczowe (kwas stearynowy i palmitynowy) [42, 43].

Fizyczna modyfikacja mieszanek skrobiowo-chitozanowych promieniowaniem gamma czy ultradźwiękami może modyfikować je poprzez sieciowanie wpływając na poprawę funkcjonalności materiałów [40].

Literatura

- [1] Auras, R., Lim, L. T., Selke, S., Tsuji, H., *Poly(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and applications*, Wiley&Sons, 2010.
- [2] Avérous, L., Boquillon, N., *Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours*, Carbohydrate Polymers, 2004 56, 2, s.111–122.
- [3] Bastioli, C., *Handbook of Biodegradable Polymers*, RAPRA Technology Limited, 2005, s. 304–306.
- [4] Bolkowska, Z., *Perspektywy rynku biopolimerów i biodegradowalnych tworzyw*, cz. 2, Rynek Tworzyw, 2008, 1.
- [5] Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J., Panayiotou, C., *Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE*, Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65, s. 705–721.
- [6] Chandra, R., Rustgi, R., *Biodegradable polymers*, Progress in Polymer Science, 1998, 23, s. 1273–1335.

- [7] Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S., Solaro, R., *Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials*, Progress in Polymer Science, 2003, 28, 963.
- [8] Chiellini, E., Corti, A., Solaro, R., *Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions*, Polymer Degradation and Stability, 1999, 64, 305.
- [9] Chu, C., *Hydrolytic degradation of polyglycolic acid: Tensile strength and crystallinity study*, Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26, 5, s.1727–1734.
- [10] Corti, A., Solaro, R., Chiellini, E., *Biodegradation of poly(vinyl alcohol) in selected mixed culture and relevant culture filtrate*, Polymer Degradation and Stability, 2002, 75, 447.
- [11] Foltynowicz, Z., Jakubiak, P., *Polylactic acid - biodegradable polymer obtained from vegetable resources*, Polimery, 2002, 11-12, 769–774.
- [12] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Entezami, A., *Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose*, Industrial Crops and Products, 2011, 33, s. 229–235.
- [13] Gohil, J. M., Bhattacharya, A., Ray, P., *Studies on the cross-linking of poly(vinyl alcohol)*, Journal of Polymer Research, 2006, 13, 161.
- [14] Goncalves, V., Laranjeira, M., Valfredo, Favere, V., Pedrosa, R., *Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium*, Polimeros: Ciencia e Tecnologia, 2005, 15, 1, s. 6–12.
- [15] Grigat, E., Koch, R., Timmermann, R., *Completely biodegradable synthetic thermoplastics*, Polymer Degradation and Stability, 1998, 59, s. 223–226.
- [16] Grodzka, K., Krygier, K., *Celuloza i jej pochodne jako dodatki do żywności*, Przemysł Spożywczy, 2004, 8, s. 44–49.
- [17] Hakkarainen, M., Karlsson, S., Albertsson, A., *Rapid (bio)degradation of polylactide by mixed culture of compost microorganisms-low molecular weight products and matrix changes*, Polymer, 2000, 41, s. 2331–2338.
- [18] Hakkarainen, M., Karlsson, S., Albertsson, A., *Influence of low molecular weight lactic acid derivatives on degradability of polylactide*, Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76, 2, s. 228–239.
- [19] Hassan, C. M., Peppas, N. A., *Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by reezing/thawing methods*, Advances in Polymer Science, 2000, 153, 37.
- [20] Holland, B., Hay, J., *The thermal degradation of poly(vinyl alcohol)*, Polymer, 2004, 42, 6775.
- [21] Hyon, S. H., Jamshidi, K., Ikada, Y., *Effects of residual monomer on the degradation of DL-lactide polymer*, Polymer International, 1998, 46, s.196–202.
- [22] Jędrzak, A., *Biologiczne przetwarzanie odpadów*, 2008, Wyd. PWN.

- [23] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., Bohn, A., 2005, *Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material*, Angewandte Chemie International Edition, 2003, 44, 3358.
- [24] Kolybaba, M., Tabil, L., Panigrahi, S., Crerar, W., Powell, T., Wang, B., *Biodegradable Polymers: Past, Present and Future*, ASAE RRV03-0007, 2003.
- [25] Korzeniowski, A., Ankiel-Homa, M., Czaja-Jagielska, M., *Innowacje w opakowalnictwie*, 2011, Wyd. UE w Poznaniu.
- [26] Krzesińska, M., Majewska, J., *Biomorficzne materiały węglowe i węglowo-polimerowe*, 2011, Wyd. Śląsk.
- [27] Lui, Z., Liu, Y., Shen, G., Tu, R., *Nano-ZnO/Chitosan Composite Film Modified Electrode for Voltammetric Detection of DNA Hybrydyzation*, Analytical Letters, 2008, 41, s.1083–1095.
- [28] Malinowska-Pańczyk, E., Sztuka, K., Kołodziejska, I., *Substancje o działaniu przeciwdrobnoustrojowym jako składniki biodegradowalnych folii z polimerów naturalnych*, Polimery, 2010, 9, s. 625–706.
- [29] Mano, J., Sousa, R., Boesel, L., Neves, N., Reis, R., *Bioinert, biodegradable and injectable polymeric materix composites for hard tissue replacement: state of the art and recent developments*, Composites Science and Technology, 2004, 64, s. 789–817.
- [30] Modrzejewska, Z., *Formy chitozanowe do zastosowań w inżynierii biomedycznej*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 2011, 50, 5, s. 74–75.
- [31] Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T., *Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world*, Journal of Polymers and the Environment, 2002, 10 (1/2), s. 19–26.
- [32] Ohkita, T., Lee, S. H., *Thermal degradation and biodegradability of poly(lactic acid)/corn starch biocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100, s. 3009–3017.
- [33] Orłowska, M., *Budowa i właściwości skrobi w świetle najnowszych badań (cz. I)*, Przegląd Piekarski i Cukierniczy, 2008, 2, s.14–17.
- [34] Ramaraj, B., 2007, *Crosslinked poly(vinyl alcohol) and starch composite films. II. Physicomechanical, thermal properties and swelling studies*, Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103, s. 909–916.
- [35] Ratto, J., Chen, C., Blumstein, R., *Phase Behavior Study of Chitosan/Polyamide Blends*, Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59, s.1451–1461.
- [36] Rinaudo, R., *Chitin and chitosan: Properties and applications*, Progress in Polymer Science, 2006, 31, s. 603–632.
- [37] Rudnik, E., *Compostable Polymer Materials*, 2008, 1st Edition, Elsevier.
- [38] Schwach, G., Vert, M., *In vitro and in vivo degradation of lactic acid-based interference screws used in cruciate ligament reconstruction*, International Journal of Biological Macromolecules, 1999, 25, s. 283–291.

- [39] Shi, R., Zhang, Z., Liu, Q., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., *Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending*, Carbohydrate Polymers, 2007, 69, s.748–755.
- [40] Sindhu, M., Abraham, T., *Characterisation of ferulic acid incorporated starch-chitosan blend films*, Food Hydrocolloids, 2008, 22, s. 826–835.
- [41] Smith, R., 2005, *Biodegradable polymers for industrial applications*, CRC Press. 2005.
- [42] Srinivasa, P., Ramesh, M., Tharanathan, R., *Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films*, Food Hydrocolloids, 2007, 21, 1113.
- [43] Srinivasa, P., Tharanathan, R., *Chitin/chitosan-safe, ecofriendly packaging materials with multiple potential uses*, Food Reviews International, 2007, 23, 53.
- [44] Wang, Z., Hu, Q., Dai, X., Wu, H., Wang, Y., Shen, J., *Preparation and Characterization of Cellulose Fiber/Chitosan Composites*, Polymer Composites, 2008, 30, 10.
- [45] Xiong, H. G., Tang, S. W., Tang, H. L., Zou, P., 2008, *The structure and properties of a starch-based biodegradable film*, Polymer Composites, 2008, 71, s. 263–268.
- [46] Yang, J., Webb, A., Ameer, G., *Novel citric acid-based biodegradable elastomers for tissue engineering*, Advanced Materials, 2004, 16, s. 511–516.
- [47] Żakowska, H., *Przyszłość opakowań z biotworzyw, Przemysł Opakowań w Polsce: stan, perspektywy, oferta*, Wyd. Polska Izba Opakowań, 2012, s. 53–61.
- [48] ASTM D6400-04 Standard Specification for Compostable Plastics.
- [49] ISO 17088: 2012 Specifications for compostable plastics.
- [50] PN-EN 13432: 2002 *Opakowania. Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację. Program badań i kryteria oceny do ostatecznej*.
- [51] PN-EN 14995: 2009 *Tworzywa sztuczne – Ocena zdolności do kompostowania – Program badania i specyfikacja*.
- [52] PN-EN ISO 472: 2002 *Tworzywa sztuczne - Terminologia*.
- [53] <http://www.european-bioplastics.org/market/market-drivers/> [dostęp dnia 3 grudnia 2016].
- [54] <http://www.greenpacks.org> [dostęp dnia 5 grudnia 2016].
- [55] <http://www.epi-global.com/img/file/plastic%20bag%20test.pdf> [dostęp dnia 7 grudnia 2016].
- [56] http://www.cobro.org.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=154%3Acertyfikacja-wyrobow-przydatnych-do-kompostowania&catid=34&Itemid=75&lang=en [dostęp dnia 7 grudnia 2016].

- [57] <http://greenwashingindex.com/coca-cola-new-plant-bottle/> [dostęp dnia 7 grudnia 2016].
- [58] <https://www.jovoto.com/projects/betacup/ideas/5330> [dostęp dnia 7 grudnia 2016].
- [59] <http://www.smyk.com/beamig-baby-jednorazowe-pieluszki-biodegradowalne-midi-5-8-kg-40-szt.html> [dostęp dnia 7 grudnia 2016].
- [60] <http://greenwashingindex.com/coca-cola-new-plant-bottle/> [dostęp dnia 7 grudnia 2016].

1.4. Polimery przewodzące prąd elektryczny

Od początków swojej historii przed długie dziesięciolecia kolejne rodzaje odkrywanych tworzyw polimerowych niezmiennie charakteryzowały się brakiem zdolności przewodzenia prądu elektrycznego i w powszechnym rozumieniu stały się synonimem materiałów o doskonałych właściwościach izolacyjnych. Intensywny rozwój nauki w zakresie budowy i właściwości polimerów doprowadził do sytuacji, w której po raz kolejny w nad wyraz ciekawej historii tworzyw sztucznych złamano utarte schematy i stworzono materiał wcześniej nieistniejący – polimery przewodzące prąd elektryczny.

Rozwój polimerów przewodzących

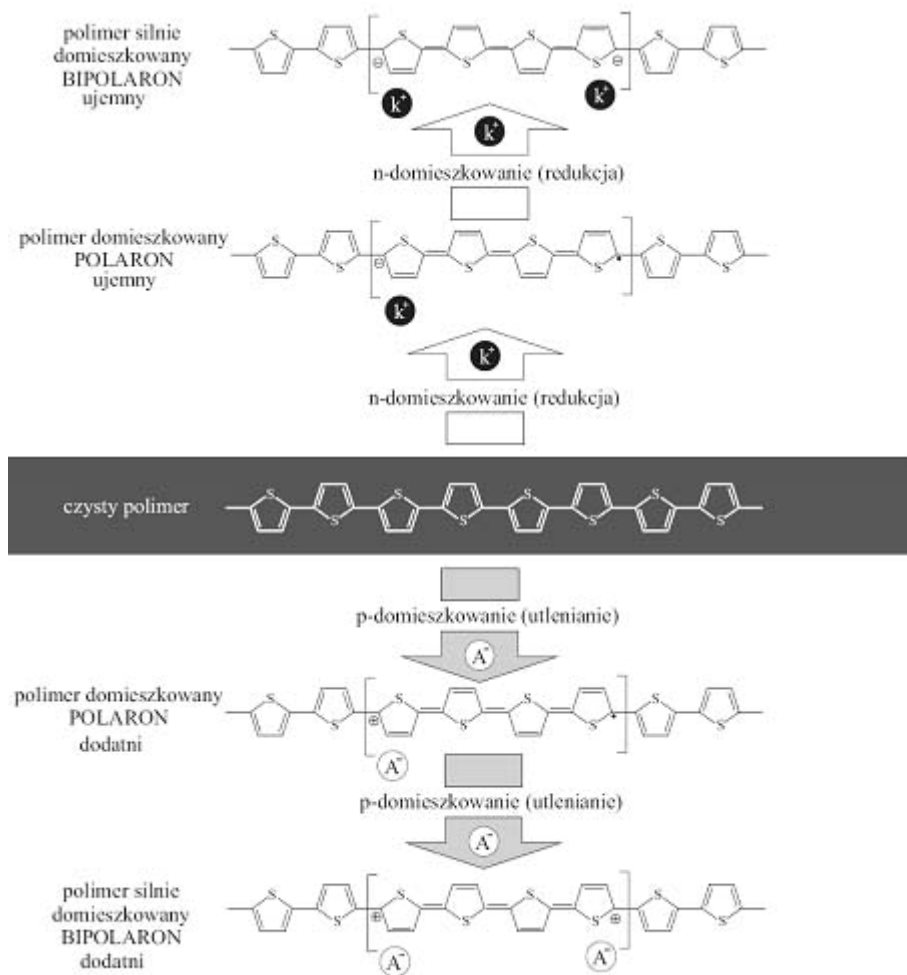
Wprawdzie polianilinę zsyntetyzował już w 1862 r. H. Letheby, ale z uwagi na ówczesny stan techniki nie znalazła ona wtedy praktycznego zastosowania. Nowożytna historia polimerów przewodzących rozpoczęła się w 1958 r., gdy G. Natta, poszukując nowych katalizatorów polimeryzacji uzyskał poliacetylen, w postaci uznanego za nieprzydatny czarnego, nierozpuszczalnego proszku, który ulegał stopniowej degradacji pod wpływem powietrza. W 1968 r. H. Shirakawa prowadził syntezę poliacetyleny, ale na skutek przypadkowego zastosowania tysiąckrotnego nadmiaru katalizatora, otrzymał poliacetylen w postaci srebrzystej błony, u której wykryto wysokie, jak na związek organiczny, przewodnictwo elektryczne. W latach siedemdziesiątych A. MacDiarmid wykazał różnice w przewodności elektrycznej polianiliny w zależności od jej stopnia polimeryzacji i stanu utlenienia, a razem z A. Heegerem badał właściwości poliacetyleny. Na początku lat osiemdziesiątych V. Enkelmann ze współpracownikami opracował syntezę poliacetyleny z użyciem jako katalizatorów mieszaniny azotanu kobaltu i borowodoru sodu, a potem J. Edwards i W. Feast otrzymali poliacetylen nie zanieczyszczony katalizatorem stosując odwróconą reakcję Dielsa-Adlera i termiczny rozkładu prekursora – polichloru winylu. W 1989 roku u polifenylenu odkryto zjawisko emisji światła pod wpływem przyłożenia napięcia elektrycznego, co w dalszych latach zaowocowało powstaniem polimerowych diod elektroluminescencyjnych (PLED, OLED, PMLED, AMOLED) i nowych odmian polimerów przewodzących: politiofenu, polipirydyny, polifluoreny, polifeniloacetyleny i innych. W dwóch ostatnich dekadach XX w. nastąpił dynamiczny rozwój badań nad polimerami przewodzącymi, którego ukoronowaniem było przyznanie w 2000 r. Nagrody Nobla z dziedziny chemii za odkrycie i badania polimerów przewodzących, którą otrzymali H. Shirakawa, A. Heeger oraz A. MacDiarmid. W XXI wieku rola polimerów przewodzących sukcesywnie rośnie i znajdują one coraz szersze zastosowanie [1, 3, 4].

Mechanizm przewodnictwa tworzyw

Wyróżnia się trzy mechanizmy przewodnictwa tworzyw polimerowych. W pierwszym z nich przewodzenie prądu odbywa się podobnie jak w metalach, na skutek istnienia pasm przewodnictwa powstających w wyniku delokalizacji elektronów w wiązaniach chemicznych, z tego powodu jest nazywane przewodzeniem „po głównym łańcuchu”. W polimerach z tej grupy, nazywanych niekiedy metalicznymi, występują najczęściej układy sprzężonych wiązań wielokrotnych, natomiast w sytuacji, kiedy w budowie polimeru nie ma takich wiązań, wówczas przewodnictwo wynika z nakładania się pustych orbitali d wzdłuż łańcucha głównego. W polimerach tego typu, podobnie jak w metalach, wzrost temperatury powoduje pogorszenie przewodnictwa elektrycznego [1, 3, 4, 7].

Druga metoda przewodzenia prądu elektrycznego przez polimery opiera się na wykorzystaniu mechanizmu kompleksowania z przeniesieniem ładunku. Polimery tego typu mają grupy boczne o strukturze kompleksów zdolnych do przenoszenia ładunku elektrycznego. Taka izolowana przestrzeń i elektrycznie grupa funkcyjna może być odwracalnie redukowana i utleniana, wiążąc się z łańcuchem głównym polimeru kowalencyjnie lub elektrostatycznie. Wówczas przewodzenie prądu elektrycznego następuje przez przeskakiwanie elektronów między grupami funkcyjnymi będącymi związkami chemicznymi metali przejściowych. Zakres przewodnictwa takich polimerów jest stosunkowo wąski i zależy od stosunku formy utlenionej do zredukowanej grupy funkcyjnej [1, 3, 4, 5].

Trzecim mechanizmem jest przewodnictwo jonowe, polegające na tym, że jony są transportowane przez kanały występujące między łańcuchami polimerów. Polielektrolity posiadać muszą grupy jonowymienne lub elektronodonorowe przyłączone do łańcucha głównego. W takich polimerach zazwyczaj elementem odpowiedzialnym za przewodnictwo jest kation, poruszający się skokowo pomiędzy grupami elektronodonorowymi. Ruch kationu, zgodnie z zasadą zachowania elektroobojętności, powoduje ruch anionu w przeciwną stronę. W przypadku polimerów przewodzących jonowo przewodnictwo rośnie wraz ze wzrostem temperatury, bowiem wyższa temperatura zmniejsza lepkość polimeru i zwiększa ruchliwość jonów. Wpływ na przewodnictwo w tym przypadku ma także stężenie soli, będącej elektrolitem, podobnie jak w klasycznych roztworach elektrolitów. Polimery wykazujące przewodnictwo jonowe nazywa się niekiedy elektrolitami stałymi i charakteryzuje za pomocą liczby jonowej i ruchliwości jonowej. Wyższe wartości tych parametrów wskazują na lepsze przewodnictwo elektryczne i lepsze właściwości ogniw, w których takie polimery zastosowano [1, 3, 4].



Rys. 1. Rodzaje domieszkowania polimerów oraz nośniki ładunku elektrycznego na przykładzie politiofenu [15]

Wymienione mechanizmy przewodzenia polimerów występują często obok siebie w jednym materiale, aby zwiększyć przewodnictwo elektryczne, czego przykładem są polimery przewodzące "po głównym łańcuchu", które modyfikuje się wprowadzeniem grup funkcyjnych umożliwiających przeniesienie ładunku [3, 6]. Rodzaje domieszkowania polimerów oraz nośniki ładunku elektrycznego na przykładzie politiofenu (PTh) pokazano na rys. 1.

Kluczem do gwałtownego rozwoju polimerów przewodzących stała się możliwość ich domieszkowania, podobnie jak klasycznych półprzewodników, dzięki czemu modyfikuje się właściwości elektryczne polimerów przewodzących poprzez usuwanie lub wprowadzanie elektronów do układu.

W przeciwieństwie do półprzewodników nieorganicznych, w przypadku półprzewodników organicznych nie stosuje się domieszek pierwiastków bogatych lub ubogich w elektrony, lecz przeprowadza się częściową redukcję lub utlenienie makrocząsteczek tworzących polimer, co prowadzi do wytworzenia jonorodników. Przykładem skuteczności domieszkowania jest poliacetylen, który po utlenianiu związkami jodu zwiększa swoją przewodność elektryczną 10^{13} razy. W zależności od sposobu domieszkowania wyróżnia się n-domieszkowanie (redukcję) oraz p-domieszkowanie (utlenianie) [1, 3].

Rodzaje polimerów przewodzących

Pomimo krótkiego okresu rozwoju polimerów przewodzących prąd elektryczny znanych jest dzisiaj kilkadziesiąt ich rodzajów (wliczając pochodne). Do najważniejszych polimerów wykazujących zdolność przewodnictwa elektrycznego zalicza się polimery zawierające wiązania podwójne: poliacetylen (PA) i polifenyloacetylen (PPA), polimery zawierające pierścień aromatyczny: polifluoren (PF) i poliparafenylene (PPP), polimery heterocykliczne z atomem azotu: polianilinę (PANI), polipirol (PPy) i polipirydynę (PPY), polimery heterocykliczne z atomem siarki: politiofen (PTh) i polietylenodioksytiofen (PEDOT), a także polifenylenewinylene (PPV), polifuran (PFu), policyjanamid (PCN) i poliwinyleneferrocene (pVFc). Polimery przewodzące elektronowo mogą występować w postaci neutralnej (brak ładunku), utlenionej (czyli w postaci kationowej) lub zredukowanej (postać anionowa).

Ta ostatnia forma jest najczęściej nietrwała, szczególnie w kontakcie z powietrzem, a niska stabilność polimerów elektroprzewodzących jest jedną z ich największych wad [1, 3, 4, 7].

Polianilina, zwana także czernią anilinową, została otrzymana w XIX wieku i jest najstarszym i jednym z najdokładniej przebadanych polimerów przewodzących. Nedomieszkowana jak i domieszkowana klasycznymi domieszkami nieorganicznymi, wykazuje słabe własności mechaniczne i źle się przetwarza, jednakże stanowi jeden z najbardziej stabilnych czasowo polimerów przewodzących. Czysta polianilina osiąga przewodnictwo do 10^4 S/cm.

Poliacetylen występuje w dwóch formach izomerycznych *cis* oraz *trans*. Forma *cis* jest niestabilna i w podwyższonej temperaturze ulega samorzutnej przemianie do postaci *trans*. Przewodnictwo czystego poliacetyleny jest niewielkie i wynosi od 10^{-9} S/cm w postaci *cis* do 10^{-4} S/cm w postaci *trans*. Po domieszkowaniu przewodnictwo poliacetyleny wzrasta nawet o 13 rzędów wielkości.

Polipirol charakteryzuje się znaczną stabilnością prądową i jest trwały w warunkach atmosferycznych i środowisku wodnym, a także cechuje się bardzo dużą biokompatybilnością.

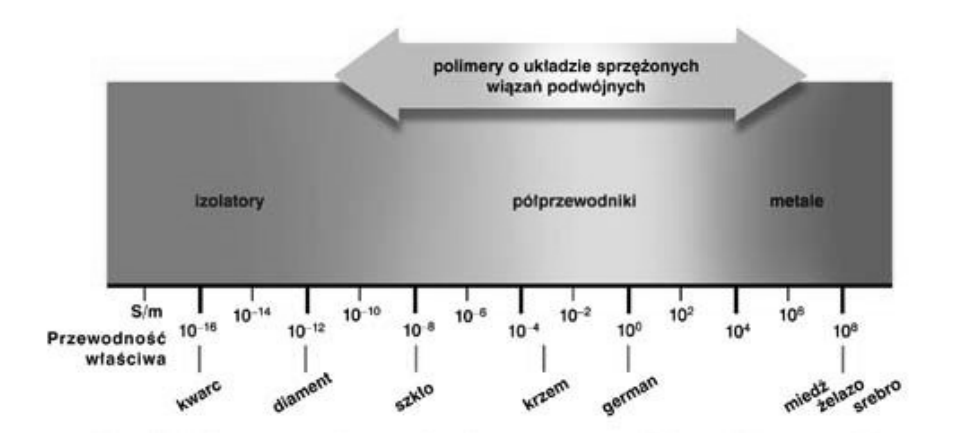
Politiofen oraz jego alkilopochodne wykazują bardzo dobrą odporność chemiczną. Istnieje możliwość szerokiej modyfikacji właściwości tego polimeru

przez ingerencję w strukturę monomeru, w efekcie czego uzyskano m.in. uzyskano polietylenodioksytyfen, czyli 3,4-dioksyetylenową pochodną politiofenu. Polymer ten cechuje się elektroluminescencją i znalazł zastosowanie w wyświetlaczach elektronicznych. Przewodnictwo elektryczne domieszkowanego politiofenu sięga $10^2\text{--}10^3\text{ S/cm}$. Inną z cech politiofenu jest to, że kurczy się bądź rozciąga pod wpływem prądu elektrycznego, a w temperaturze $-235\text{ }^\circ\text{C}$ staje się nadprzewodnikiem.

W tabeli 1 porównano przewodnictwo elektryczne polimerów nieprzewodzących i przewodzących, natomiast na rys. 2 został pokazany zakres przewodnictwa elektrycznego polimerów przewodzących na skali od przewodników do izolatorów.

Tabela 1. Wartości przewodnictwa elektrycznego σ polimerów nieprzewodzących i przewodzących [15]

Polimery nieprzewodzące	σ [S/cm]	Polimery przewodzące	σ [S/cm]
Polietylen	10^{-15}	Poliacetylen	$10^3\text{--}10^5$
Politetrafluoroetylen	10^{-18}	Poli(para-fenylen)	10^3
Polistyren	$10^{-17}\text{--}10^{-19}$	Poli(para-fenylowinylen)	10^3
Żywicę epoksydowe	$10^{-12}\text{--}0^{-17}$	Polipirole	10^2
Poliimidy	10^{-16}	Politiofeny	10^2
Poliester	10^{-17}	Polianilina	$10^1\text{--}10^3$



Rys. 2. Zakres przewodności właściwej polimerów przewodzących [9]

Metody otrzymywania polimerów przewodzących

Polimery przewodzące otrzymywać stosując metodą klasyczną, na skutek syntezy chemicznej oraz za pomocą polimeryzacji elektrochemicznej.

Synteza chemiczna polimerów przewodzących jest prowadzona z reguły w obecności katalizatorów Zieglera-Natty, chociaż znane są także procesy bezkatalityczne (stosowane do wytwarzania poliacetyleny). Zastosowanie katalizatorów zawierających metale przejściowe wpływa jednak niekorzystnie na właściwości elektryczne otrzymywanych polimerów.

Polimeryzacja elektrochemiczna (ECP) polega na elektrolizie monomeru w rozpuszczalniku, zawierającym często także elektrolit. W tym celu prowadzi się anodowe utlenienie monomeru z wytworzeniem kationorodników, które następnie reagują z monomerem lub ze sobą nawzajem, aż do wytworzenia produktu przejściowego, mającego budowę dikationu. Powstałe dikationy, zawierające pewien układ wiązań sprzężonych mogą łatwo odszczepiać kationy wodorowe, pozbywając się ładunku elektrycznego. Produktami takiego odszczepiania są obojętne oligomery, które następnie mogą dyfundować do anody, gdzie zostaną ponownie utlenione. Powyższy cykl powtarza się aż do momentu, w którym stopień polimeryzacji osiągnie tak wysoką wartość, że polimer zacznie osadzać się na anodzie w postaci błony.

Polimeryzacja elektrochemiczna może odbywać się w klasycznych elektrolizerach, z reguły jednak stosuje się układy elektrolityczne o trzech elektrodach, aby skutecznie kontrolować proces polimeryzacji. Najczęściej polimeryzacja prowadzona jest metodą woltamperometrii cyklicznej, co umożliwia precyzyjną kontrolę grubości, morfologii, właściwości oraz stopnia utlenienia i domieszkowania powstającej warstwy polimeru przewodzącego.

Na przebieg procesu polimeryzacji elektrochemicznej mają wpływ takie czynniki jak zasadowość zastosowanego rozpuszczalnika, rodzaj elektrolitu, pH roztworu elektrolitu, a nawet dodatek surfaktantów. W tabeli 2 przedstawiono porównanie podstawowych cech charakteryzujących syntezę chemiczną i polimeryzację elektrochemiczną.

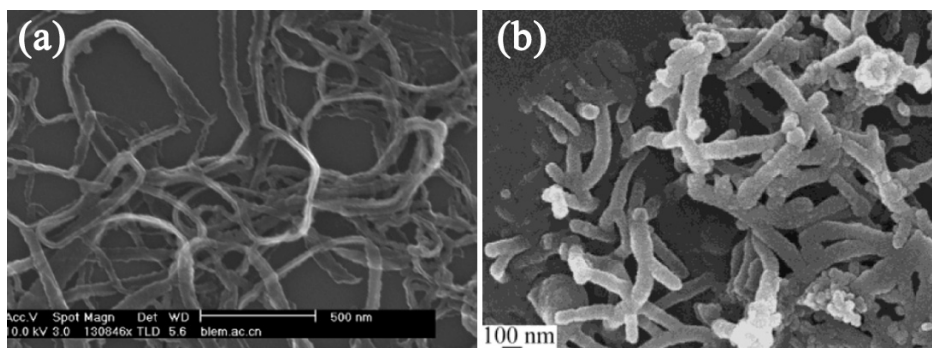
Tabela 2. Porównanie metod syntezy chemicznej i polimeryzacji elektrochemicznej [15]

Polimeryzacja elektrochemiczna	Synteza chemiczna
Dobra kontrola grubości, morfologii i stopnia utlenienia polimeru	Skomplikowane i mało precyzyjne metody kontroli, trudności z uzyskaniem częściowo utlenionego polimeru.
Śladowe ilości produktów ubocznych	Powstają produkty uboczne
Polimer wysokiej czystości	Polimer zanieczyszczony katalizatorami
Możliwość jednoczesnej syntezy i domieszkowania	Synteza i domieszkowanie w odrębnych etapach

Zastosowanie polimerów przewodzących

Polimery zdolne przewodzić prąd elektryczny bardzo szybko znalazły szerokie zastosowanie, wkraczając w bardzo wiele obszarów życia codziennego, w wyraźny sposób wpływając na postęp technologiczny i rozwój cywilizacyjny społeczeństwa.

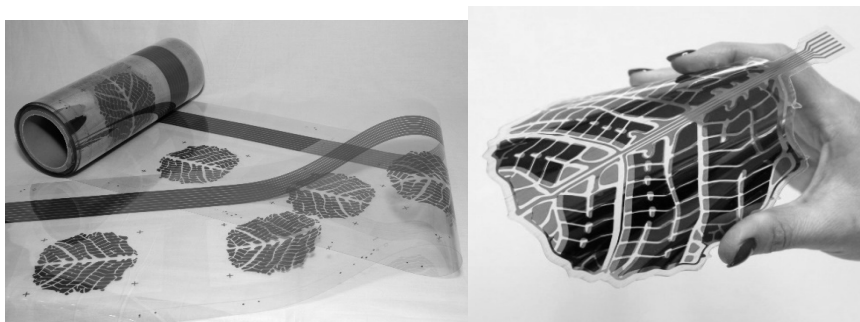
Ze względu na swoje dobre przewodnictwo elektryczne, zbliżone do przewodnictwa metali, polimery przewodzące nazywa się nie do końca trafnie syntetycznymi metalami. Przewodność elektryczna współczesnych polimerów przewodzących zbliża się do przewodności elektrycznej metali, a według niektórych źródeł nawet ją przewyższa. Istotną przewagą polimerów jest to, że układy przewodzące można budować w ich przypadku w skali makrocząsteczki, czego przykładem są nanowłókna z polianiliny. Dzięki temu istnieje możliwość dalszej miniaturyzacji układów zasilających lub sterujących oraz konstrukcji maszyn i robotów w skali mikro- i nano- [1, 3, 4, 12]. Na rys. 3 pokazano zarejestrowany skaningowym mikroskopem elektronowym obraz nanowłókien polimerów przewodzących – polipyrrolu oraz polianiliny.



Rys. 3. Obrazy SEM nanowłókien polimerów przewodzących:
a) polipyrrol, b) polianilina [12]

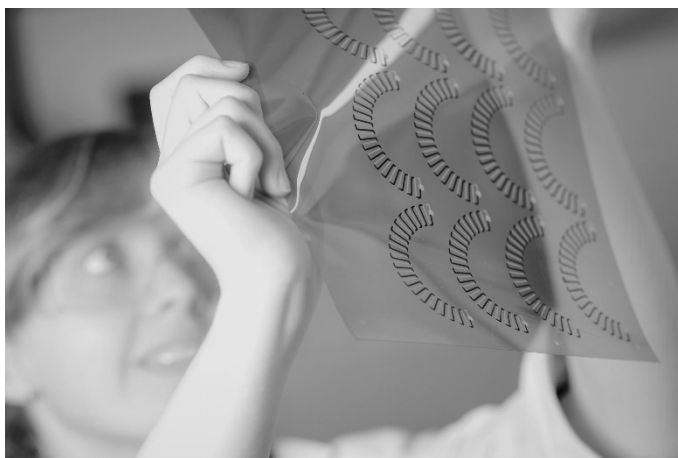
Jednym z ważniejszych zastosowań polimerów przewodzących jest wykorzystanie ich do wytwarzania źródeł energii elektrycznej (baterii i kondensatorów), które charakteryzują się znacznie mniejszą masą, wymiarami i większą pojemnością niż klasyczne ogniwa galwaniczne, ponadto są bezpieczniejsze dla środowiska naturalnego [2, 9, 11].

Zjawisko zależności barwy polimeru przewodzącego od stopnia jego domieszkowania wykorzystano w konstrukcji wskaźników i wyświetlaczy, gdzie uzyskana barwa zależy od przyłożonego napięcia elektrycznego oraz do wytwarzania szyb, które pokryte warstwą polimeru mogą zmieniać stopień swojego zaciemnienia w zależności od wartości przyłożonego potencjału elektrycznego [3].

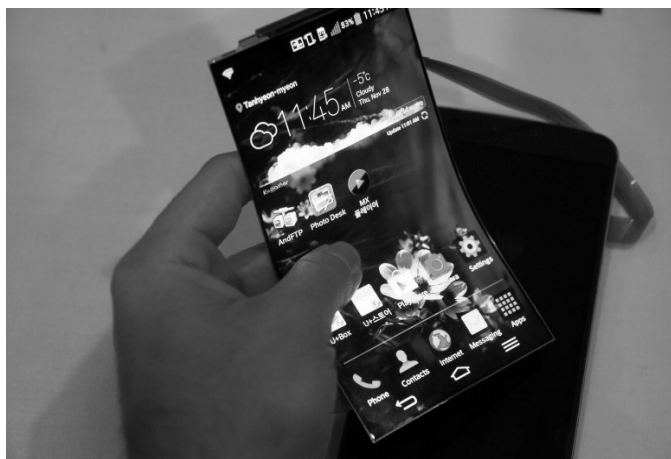


Rys. 4. Panel solarny w kształcie liścia pokryty ogniwami z fotopolimeru [11]

Kolejną interesującą cechą polimerów przewodzących jest możliwość łatwej zmiany ich przewodności elektrycznej za pomocą różnych czynników, np. oświetlenia, temperatury, ilości i rodzaju domieszek, a nawet atomów gazów osadzonych na ich powierzchni. Polimery, których przewodność elektryczna zmienia się pod wpływem oświetlenia są nazywane polimerami foto-przewodzącymi i znalazły zastosowanie m.in. w kopiarkach i drukarkach. Zależność zmiany przewodności elektrycznej od temperatury niektórych polimerów przewodzących pozwoliła na wykorzystanie ich do budowy termometrów. Osadzanie się atomów na powierzchni cienkich lub porowatych warstw wykonanych z polimerów przewodzących powoduje zmianę ich przewodności elektrycznej, co jest skutkiem uwalniania lub wiązania nośników prądu przez te atomy. Takie warstwy stosowane są jako czujniki do wykrywania gazów, a nawet do rozróżniania zapachów [1, 3].



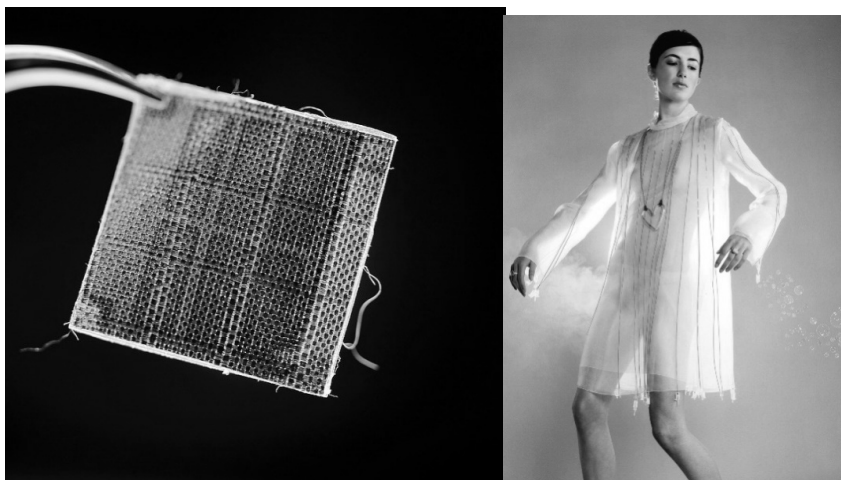
Rys. 5. Elastyczne ogniwo termoelektryczne z fotopolimeru do zastosowań na powierzchniach zakrzywionych [14]



Rys. 6. Elastyczny wyświetlacz GFlex do smartfona [10]

Odkrycie polimerów przewodzących posiadających zdolność elektroluminescencji umożliwiło stworzenie diod emitujących światło, co stało się milowym krokiem w rozwoju konstrukcji wszelkiego rodzaju źródeł światła oraz wyświetlaczy w urządzeniach elektronicznych. Diody LED i ich kolejne wersje rozwojowe: PLED (Polymer Light Emitting Diode), OLED (Organic Light Emitting Diode), PMOLED (Passive Matrix OLED) i AMOLED (Active Matrix OLED) stosowane do wytwarzania ekranów zmieniły całkowicie tę branżę przemysłu, które wykorzystywały tego typu podzespoły. Kineskopowe telewizory i monitory komputerowe bezpowrotnie odeszły w cień historii, w przestrzeni publicznej pojawiła się nowa jakość usług telekomunikacyjnych w postaci komunikacji mobilnej pełnej laptopów, palmtopów, tabletów i smartfonów włączonych w globalną sieć, a w zasięgu ręki konstruktorów są naklejane na ścianę ultra płaskie telewizory, elastyczne wyświetlacze (rys. 6), a także e-papier, mający całkiem wyprzeć z rynku tradycyjne gazety i książki. Polimerowe diody elektroluminescencyjne charakteryzują się niskim zużyciem energii, brakiem strat cieplnych i już oferują natężenie światła mocniejsze niż w przypadku żarówek i świetlówek, uzupełniając to szerokim zakresem możliwych kolorów i temperatury barwowej [1, 3, 4, 10].

Następnym obszarem, gdzie znajdują zastosowanie polimery przewodzące są e-tkaniny, które mają za zadanie generować ciepło (rys. 7). Przewiduje się, że znajdą one zastosowanie zarówno w specjalistycznych kombinezonach jak i „energetycznych” firankach lub dywanach, które będą mogły zastąpić dotychczas znane instalacje centralnego ogrzewania. W warunkach laboratoryjnych udało się rozgrzać prototypową firankę wykonaną z włókien poliestrowych impregnowanych polipirolem do 45°C przy przepływie prądu 65mA. Gęstość mocy wynosiła do 450 W/m², podczas gdy dla porównania standardowa wodna instalacja centralnego ogrzewania to około 150 W/m² [1, 8].



Rys. 7. Tkaniny zawierające włókna z polimerów przewodzących: po lewej – tkanina z fotopolimeru, działająca jak panel słoneczny [13], po prawej – sukienka zawierająca włókna z polimeru przewodzącego, emitujące światło i generujące ciepło [8]

Podsumowanie

Polimery są grupą materiałów konstrukcyjnych, które na przestrzeni ostatniego stulecia zanotowały najintensywniejszy rozwój, łamiąc kolejne bariery ograniczające ich stosowanie. Początkowo nieodporne na starzenie, kruche, łatwopalne i trudne do przetwórstwa stały się pełnoprawnymi materiałami konstrukcyjnymi, a ponadto zaczęły wykazywać cechy niespotykane w materiałach konwencjonalnych: wytrzymałość względną większą od stali, elastyczność lepszą od kauczuku, przezroczystość wyższą od szkła, odporność na coraz wyższe temperatury, niepalność, biogodność i zdolność zastępowania tkanek, pamięć kształtu, umiejętność samonaprawy czy podkreśloną w tym artykule zdolność przewodzenia prądu elektrycznego. W obszarze tworzyw przewodzących na ścieżce postępu swe ślady zaznaczyła poprawa trwałości w warunkach atmosferycznych i właściwości przetwórczych, bowiem pierwsze polimery przewodzące były nieodporne na działanie tlenu, kruche, nie dawały się wtryskiwać i wytłaczać oraz charakteryzowały się bardzo słabą rozpuszczalnością w znanych rozpuszczalnikach. Dzięki modyfikacji monomerów oraz odpowiedniemu domieszkowaniu udało się otrzymać polimery przewodzące prąd elektryczny rozpuszczalne w określonych rozpuszczalnikach organicznych, a także w wodzie.

Polimery przewodzące stały się materiałami, które umożliwiły powstanie przełomowych rozwiązań w różnych dziedzinach techniki i można mieć pewność, że zajmujący się nimi naukowcy nie powiedzieli jeszcze ostatniego słowa.

Literatura

- [1] Bakshi A. K., Bhalla G., *Materials of the twenty first century*. Journal of Scientific & Industrial Research, 2004, 63, s.715–728.
- [2] Bryan A. M., Santino L. M., Yang Lu, Acharya S., D'Arcy J. M., *Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage*. Chemistry of Materials, 2016, 28, 17, s. 5989–5998. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01762.
- [3] Kruk T., *Wykorzystanie cienkich warstw polielektrolitowych zawierających polimery przewodzące do otrzymania ultracienkich ogniw słonecznych*. LAB Laboratoria Badania Aparatura 2012, 17, 3, s. 6–13.
- [4] Inzelt G., *Conducting Polymers*, Springer Verlag, Heidelberg, 2008.
- [5] Cameron C. G., *Enhanced Rates of Electron Transport in Conjugated-Redox Polymer Hybrids*. Springer Verlag, Heidelberg 1997.
- [6] Łapkowski M., Golba S., Żak J., Stolarczyk A., Sołoducho J., Daskocz J., Sułkowski W. W., Bartoszek M., *Polimery przewodzące zawierające jednostkę fenotiazynową w łańcuchu głównym*. Polimery 2009, 54, 4, s. 255–260.
- [7] Nowaczyk J., *Wpływ ozonu na właściwości fizykochemiczne polimerów przewodzących z grupy pochodnych poliofenolu*. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2014.
- [8] Raymond O., Tillotson J., Toomey A., *Bioengineered Textiles and Nonwovens – The Convergence of Biominiaturisation and Electroactive Conductive Polymers for Assistive Healthcare, Portable Power and Design-led Wearable Technology*. Journal of Fibers Bioengineering and Informatics 2009, 2, 1, s. 1–13.
- [9] Proń A.: *Syntetyczne metale*. Wiedza i życie 2001, 2. Wersja cyfrowa z <http://www.archiwum.wiz.pl/2001/01021100.asp>.
- [10] <http://www.TechGenMag/techgenmag.com>
- [11] <http://www.vttresearch.com>.
- [12] WooSeok Choi, Taechang A., Geunbae L., *Fabrication of Conducting Polymer Nanowires*, Nanowires-Implementations and Applications, Intech Open Science, 2011.
- [13] <https://www.mariannefairbanks.com/solar-textiles>.
- [14] <http://www.wwww.iws.fraunhofer.de>.
- [15] <http://www.wmc.org.pl>.

2. Innowacyjne metody przetwórstwa tworzyw

2.1. Medyczne aplikacje druku 3D z wykorzystaniem materiałów polimerowych

Wprowadzenie

Druk 3D jest stosunkowo nową technologią, sprzyjającą zmianom koncepcyjnym, ekonomicznym i społecznym poprzez poprawę lub zastąpienie obecnych modeli wytwarzania, dystrybucji oraz konsumpcji towarów i usług. Dotyczy to niemal wszystkich obszarów: od przemysłu, nauki, sztuki i architektury aż po bezpieczeństwo narodowe, szkolnictwo czy medycynę. Jako zasadnicze obszary zastosowań druku 3D oraz technologii z nim związanych (skanowania 3D, inżynierii odwrotnej) można wskazać:

- wytwarzanie obiektów, zarówno istniejących fizycznie (również: w innej skali, w innym materiale itp.), jak również istniejących jedynie w pamięci komputera w postaci plików cyfrowych,
- bezdotykowe dokumentowanie obiektów fizycznych (poprzez skanowanie 3D) i ich charakterystyk w formie plików cyfrowych,
- powielanie, testowanie, modernizację obiektu (dzięki inżynierii odwrotnej) poprzez kolejne tworzenie dokumentacji 3D obiektów fizycznych o różnej wielkości, przetwarzanie ww. danych stosownie do potrzeb oraz druk 3D.

Takie podejście daje możliwość szybkiego tworzenia lub odtwarzania (najczęściej metodą kolejnego nakładania warstw – różnymi technologiami takimi jak MEM/FDM, LOM lub innymi) obiektów o skomplikowanych kształtach i strukturze wewnętrznej z precyzją niemożliwą do osiągnięcia za pomocą klasycznych technologii.

Szanse i wyzwania

Planowane, przemysłane i celowe łączenie ww. technologii w formie procesowej lub projektowej niesie ze sobą następujące zalety:

- szybkość obróbki i druku (w porównaniu z tradycyjnym prototypowaniem czy produkcją seryjną),
- prostotę obsługi (w oparciu o specjalistyczne oprogramowanie zapewniające obróbkę wyników, zapis danych w najczęściej spotykanych formatach plików oraz możliwość wymiany danych z innymi użytkownikami), w tym także w ramach pracy zespołowej,
- stosunkowo niski koszt wytwarzania – zarówno dzięki zmniejszeniu zespołu projektowego, jak i wykorzystaniu recyklatów,

- niższy koszt i krótszy czas dostawy (brak magazynów i sklepów oraz w opcji druku bezpośrednio u końcowego użytkownika),
- możliwość doboru materiałów i technologii, często innych niż oryginalnie planowane (druk z tworzyw polimerowych, metali, ceramiki, żywych komórek czy z surowców żywnościowych, jak również jednoczesny druk z wielu różnych materiałów,
- możliwość automatyzacji procesu pomiaru, obróbki i/lub druku (w części zastosowań),
- większą dokładność pomiarów i druku przy braku każdorazowej kalibracji, również przy odtwarzaniu nie tylko kształtu, ale i tekstury obiektów,
- zwartą budowę urządzeń, mobilność (istotne w wielu zastosowaniach),
- nieinwazyjność (istotne w odniesieniu do odtwarzania obiektów żywych, eksponatów muzealnych, itp.),
- estetykę wykonania produktów końcowych,
- poprawa poziomu zabezpieczenia tajemnicy handlowej - poprzez ograniczenie liczby członków zespołów projektowych, liczby prototypów, szyfrowanie plików cyfrowych, braku tradycyjnych prototypów i form do produkcji [1].

Trzeba przy tym zauważyć, że oprócz zastosowań naukowych i przemysłowych rośnie dostępność tanich zestawów domowych (ang. low-cost 3D printing) oraz darmowego oprogramowania. Ułatwia to rozpowszechnianie ww. technologii oraz tworzy nowy rynek, zaspokajający dwie pozornie sprzeczne potrzeby:

- taniej, masowej produkcji dostępnej dla większości klientów na rynku,
- potrzeby posiadania przez klientów przedmiotów niepowtarzalnych.

Szerokie wykorzystanie omawianej grupy technologii w zastosowaniach biomedycznych może przełożyć się na:

- obniżenie kosztu projektowania, wdrożenia i stosowania nowych metod terapeutycznych oraz optymalizację metod dotychczasowych,
- przyspieszenie dynamiki rozwoju medycyny personalizowanej,
- poprawę „dopasowania” produktów medycznych (narzędzi, implantów, zaopatrzenia ortopedycznego, leków i innych) do specyfiki terapii lub choroby pacjenta.

Zakłada się, że postęp ten przełoży się na zwiększenie poziomu efektywności terapii, skrócenie czasu oczekiwania na terapię i czasu hospitalizacji pacjenta oraz przeniesienie części terapii z warunków szpitalnych do ambulatoryjnych lub domowych. Pozwoli to na lepsze wykorzystanie personelu medycznego oraz innych zasobów systemu opieki zdrowotnej i społecznej.

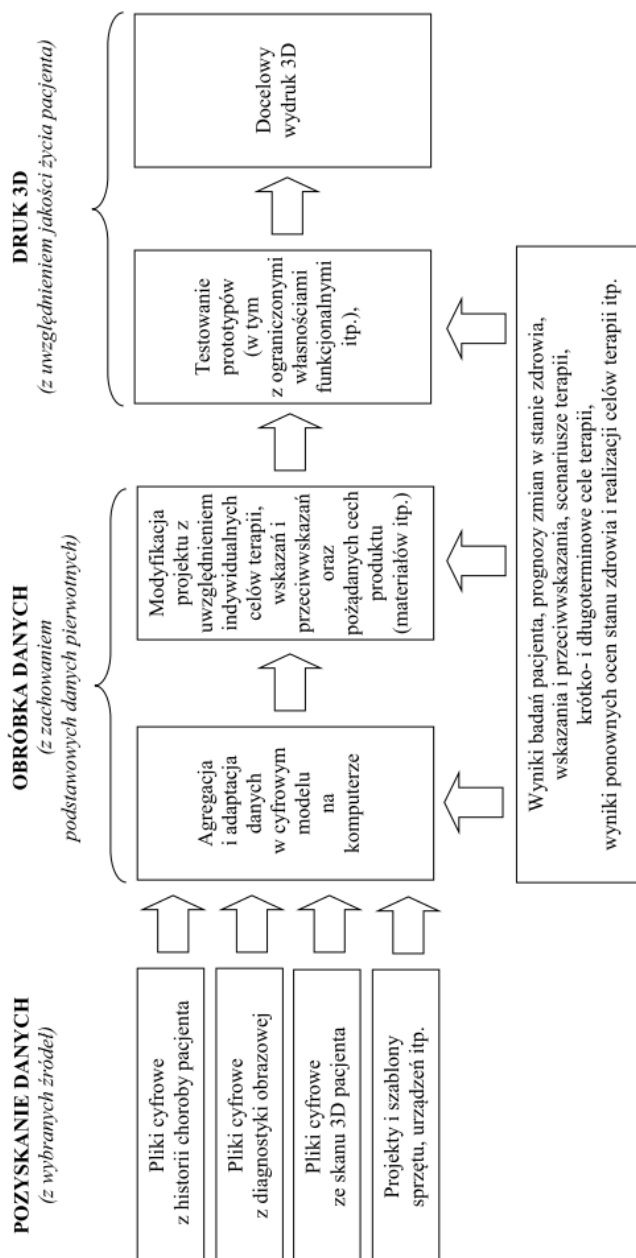
W przypadku implementacji koncepcji długofalowej wymaga to zaangażowania, adaptacji oraz synergii efektów działania nowych oraz obecnie wykorzystywanych w biomedycynie technologii 3D, takich jak:

- diagnostyka obrazowa 3D oraz rekonstrukcja obrazów 2D do 3D,
- budowa sztucznych tkanek i organów,
- realistyczne fantomy i inne pomoce dydaktyczne,
- szersze wykorzystanie cyfrowych atlasów anatomicznych 3D,
- przestrzenna lokalizacja położenia źródeł sygnałów: elektroencefalograficznego (EEG) lub magnetoencefalograficznego (MEG),
- technologie przyszłościowe, w tym nanomedyczne i zintegrowane.

W związku z dynamicznym rozwojem ww. technologii spodziewany jest szybki postęp w szkoleniu specjalistów medycznych, diagnostyce, planowaniu leczenia, rehabilitacji i opieki. Kluczowe obszary badań naukowych oraz zastosowań klinicznych stanowią:

- drukowanie tkanek i organów z komórek biologicznych: od zębów aż po protezy całych kończyn – w tym protetykę personalizowaną, minimalizującą ryzyko odrzucenia [6],
- spersonalizowane (drukowane) formy dystrybucji leków w organizmie (np. nowe formy leków dla dzieci),
- drukowanie opatrunków o pożądanym kształcie i właściwościach,
- szybkie skany 3D twarzy/głowy lub całego ciała na potrzeby protetyki lub chirurgii rekonstrukcyjnej oraz związany z tym proces wytwarzania implantów kości i tkanek,
- szybkie tanie dopasowanie i drukowanie przedmiotów zaopatrzenia ortopedycznego czy personalizowanych akcesoriów komputerowych dla osób z różnego rodzaju deficytami,
- drukowanie fizjologicznych i patologicznych modeli anatomicznych i fantomów oraz komponentów do badań naukowych (w tym do testowania właściwości kości i tkanek miękkich),
- drukowanie elementów urządzeń medycznych (szczególnie tych podlegających szybkiemu zużyciu) [1, 4, 5].

Najważniejszą zaletą zastosowania druku 3D w obszarze klinicznym jest szybka i niemal dowolna obróbka plików cyfrowych 3D: modyfikacja parametrów geometrycznych, skalowanie i adaptacja rozwiązań, dobór materiałów o pożądanym właściwościach lub ich łączenia (Rys.1).



Rys. 1. Model wytwarzania produktów medycznych metodą druku 3D [4,5]

Omawiana grupa technologii stanowi jednocześnie źródło poważnych zagrożeń, których nie wolno lekceważyć, szczególnie w początkowym okresie wdrażania, gdy standardy i rekomendacje nie są jeszcze ostatecznie ukształtowane. Ograniczenia powyższej technologii obejmują przede wszystkim:

- dokładności,
- liczby dostępnych materiałów i ich parametrów oraz dobór do różnorodnych zastosowań,
- zależności charakterystyk produktu od złożoności obiektu, rozdzielczości czy szybkości druku,
- obostrzeń prawnych dotyczących np. wytwarzania elementów broni, przywłaszczenia praw autorskich, powielania dzieł sztuki itp.

Nie do przewidzenia zagrożenie stanowi zbytne przecenianie możliwości nowych technologii oraz, ze względów marketingowych, próby zastosowania druku 3D w różnych obszarach przy jednoczesnej niewielkiej liczbie badań i publikacji, w tym z zakresu wpływu upływającego czasu na parametry drukowanych produktów czy ich oddziaływanie na żywą tkankę.

Wyzwania i problemy do rozwiązania stanowią:

- problemy technologiczne: jakość, trwałość, dokładność wykonania, utrata części informacji o rzeczywistych cechach powierzchni obiektu (np. fakturze),
- problemy medyczne i etyczne: próby niekończącego się przedłużania życia, poprawa wydolności jako doping u sportowców, wymiana tkanek i organów "na życzenie",
- problemy społeczne: zmiany strategii handlu i usług (zmiana roli wielkich korporacji),
- problemy prawne: z zakresu prawa autorskiego i ochrony własności intelektualnej.

W odniesieniu do zastosowań medycznych największymi ograniczeniami są własności materiałów używanych do druku:

- długotrwały kontakt z żywymi tkankami,
- odporność na wilgoć, kontakt z lekami oraz własności antyalergiczne,
- mnogość jednoczesnych wymagań, co wymaga np. druku wielowarstwowego z wielu materiałów,
- ograniczona liczba materiałów spełniających wszystkie wymagania (antyalergiczność, wodoodporność, odpowiednie połączenie sztywności i elastyczności) oraz trudność w zastąpieniu niektórych materiałów tradycyjnych takich jak drewno, skóra czy niektóre metale [1,4].

Ogromne wyzwanie stanowi interdyscyplinarność badań w omawianym zakresie. Pociąga to za sobą potrzebę tworzenia zespołów badawczo-wdrożeniowych składających się ze specjalistów z różnych obszarów, dziedzin i dyscyplin naukowych. Utrudnia to brak jednolitej metodyki badań, warsztatu badawczego, standaryzacji narzędzi i produktów, niekiedy również problemy

z finansowaniem takich badań, które trudno jednoznacznie przypisać do jednego obszaru nauk. W skrajnym przypadku może to skutkować negatywną selekcją badań mniej przydatnych rynkowo, ale bezpiecznych „dyscyplinarnie”.

Badania własne

Badania własne, prowadzone również we współpracy międzyuczelnianej, koncentrujemy na trzech głównych obszarach:

- opracowanie koncepcji oraz wdrożenie innowacyjnej metody wytwarzania sztucznych narządów,
- budowa bydgoskiego repozytorium obrazów 3D na potrzeby inżynierii odwrotnej i symulacji medycznej,
- nowatorskie zastosowania druku 3D w szeroko pojętej technologii wspomagającej (ang. assistive technology - AT), w tym konstruowaniu i budowie egzoszkieleatów medycznych i aktywnych ortez w oparciu o elementy wykonane metodą druku 3D.

Obecnie badania te są prowadzone w Instytucie Mechaniki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy samodzielnie lub we współpracy z Katedrą Fizjoterapii Collegium Medicum im. Ludwika Rydygiera Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Bydgoszczy oraz Laboratorium Neurokognitywnym Interdyscyplinarnego Centrum Nowoczesnych Technologii (LNK ICNT) Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Przedmiotem projektu „Opracowanie koncepcji oraz wdrożenie innowacyjnej metody wytwarzania sztucznych narządów, na podstawie cech anatomicznych pacjenta” było opracowanie koncepcji oraz wdrożenie innowacyjnej metody wytwarzania sztucznych narządów, które docelowo posłużą do budowy тренаżerów mechatronicznych. Dzięki тренаżerom można będzie przeprowadzić chirurgiczne zabiegi szkoleniowe przy zachowaniu warunków zbliżonych do warunków rzeczywistych podczas operacji urologicznych. Do tego celu planowane jest wykorzystanie nowoczesnych metod z zakresu inżynierii odwrotnej 3D oraz specjalistycznych metod z zakresu diagnostyki medycznej.

Przedmiot projektu obejmuje opracowanie odpowiednich materiałów imitujących właściwości fizyczne i mechaniczne narządów oraz pozyskanie danych geometrii narządów 3D, między innymi w oparciu o skany tomograficzne i dane z rezonansu magnetycznego (również w oparciu o dane pacjenta), przeznaczonych do ich wytworzenia, przetworzenie danych (chmury punktów) o obiekcie i utworzenie algorytmu optymalizacyjnego dotyczącego końcowego modelu geometrycznego, przystosowanie technologii druku 3D w celu zapewnienia oczekiwanej dokładności geometrycznej, modyfikacje materiałowe w zakresie druku 3D, określenie i badania szczegółowych właściwości fizycznych i mechanicznych tych narządów, wytworzenie metodą druku 3D sztucznych narządów odpowiadających właściwościami narządom rzeczywistym, weryfikacja, od strony medycznej, powstałych modeli. Planowanym rezultatem projektu jest

opracowanie technologii wytwarzania sztucznych narządów, które zostaną wykorzystane w prowadzonych szkoleniach i warsztatach.

Innowacyjna metoda wytwarzania sztucznych narządów na podstawie cech anatomicznych pacjenta w dalszej kolejności zostanie wykorzystana do budowy mechatronicznych trenażerów, umożliwiających realizację zaawansowanych badań, operacji, szkoleń i warsztatów z zakresu chirurgii urologicznej. Pozyskanie danych geometrii narządów 3D następuje między innymi w oparciu o skany tomograficzne i dane z rezonansu magnetycznego.

W ramach tych prac skupiono się na następujących etapach:

- przetworzenie danych (chmury punktów) o obiekcie i utworzenie algorytmu optymalizacyjnego dotyczącego końcowego modelu geometrycznego,
- przystosowanie technologii druku 3D w celu zapewnienia oczekiwanej dokładności geometrycznej,
- modyfikacje materiałowe w zakresie druku 3D,
- określenie i badania szczegółowych właściwości fizycznych i mechanicznych tych narządów,
- wytworzenie (w warunkach technologii addytywnych – druku 3D) sztucznych narządów odpowiadających właściwościami narządom rzeczywistym,
- weryfikacja, od strony medycznej, powstałych prototypów (modeli).

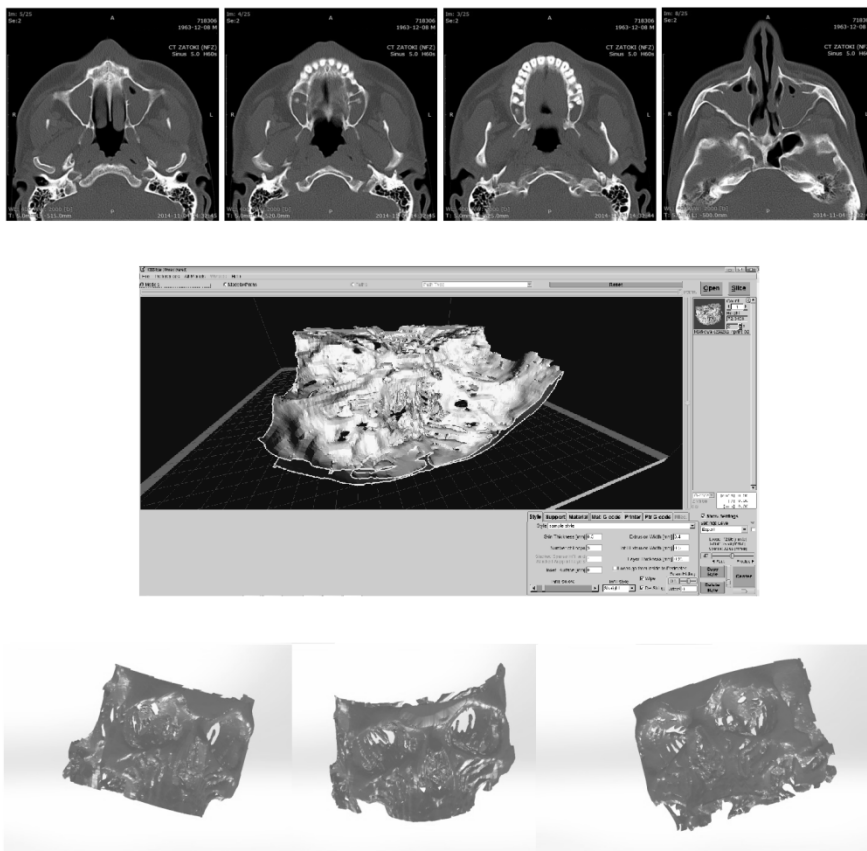
W proces tworzenia nowego wyrobu są włączeni końcowi użytkownicy, zwłaszcza poprzez ich udział w testowaniu, recenzowaniu, opiniowaniu, identyfikacji potrzeb w zakresie nowego wyrobu. Rezultatem końcowym będzie opracowanie metody wytwarzania sztucznych narządów imitujących organy i narządy ludzkie, które będą wykorzystywane w celu prowadzenia szkoleń i warsztatów praktycznych. Narządy te będą stanowić nowy wyrób, który zastąpi narządy zwierzęce lub dotychczasowe narządy niskiej jakości z tworzyw polimerowych. Dzięki temu zaawansowane szkolenia specjalistyczne będą charakteryzowały się wyższą jakością i w znaczący sposób będą podnosić poziom umiejętności adeptów z zakresu chirurgii urologicznej. Zastosowanie sztucznych narządów wytworzonych w oparciu o dane tomograficzne i z rezonansu magnetycznego konkretnego pacjenta pozwoli na utworzenie symulacji warunków, zbliżonych do obserwowanych w trakcie rzeczywistej operacji chirurgicznej. Sztuczne narządy będą się charakteryzowały konsystencją, warunkami plastycznymi, sprężystością zbliżonymi do narządów rzeczywistych. Ponadto, ich zastosowanie będzie zapewniało materiał dla chirurgów do szkoleń, a także skrócenie "krzywej nauki" operatorów.

Zanim przyszły chirurg zetknie się z prawdziwym pacjentem powinien mieć możliwość uzyskania i rozwoju swoich umiejętności chirurgicznych. Zdobywanie warsztatu chirurgicznego zwłaszcza w zakresie urologii powinno polegać na ćwiczeniach na zaawansowanych trenażerach wyposażonych

w narządy imitujące organy i narządy ludzkie wytworzone przy wykorzystaniu najnowocześniejszych technologii i metod z zakresu inżynierii odwrotnej, technologii naddatkowych, utworzenie algorytmów tworzenia modeli przy wykorzystaniu danych z zakresu geometrii 3D oraz modyfikacji materiałowych z zakresu druku 3D. Rezultat projektu wyjdzie naprzeciw zróżnicowanym potrzebom klienta, proponując w swojej ofercie różnorodne operacje, szkolenia i warsztaty z zakresu urologii służące rozwojowi umiejętności chirurgicznych od prostych po bardziej skomplikowane procedury medyczne. Lekarze przeprowadzający operacje powinni być poddawani intensywnemu szkoleniu w warunkach jak najbardziej odpowiadających warunkom panującym w czasie rzeczywistej operacji. Taka sytuacja wymaga opracowania odpowiednich materiałów i metod. Spowoduje to zmniejszenie ilości objawów niepożądanych wynikających z „krzywej szkolenia”.

Sztuczne narządy wytworzone w oparciu o indywidualne dane pacjenta wynikające ze skanów tomograficznych oraz danych z rezonansu magnetycznego pozwolą wprowadzić na rynek atrakcyjne i niepowtarzalne szkolenia, które są konieczne do ustawicznego dokształcania się specjalistów. Narządy te będą imitować materiał badawczy, a szkolenia i warsztaty z zastosowaniem takich sztucznych narządów będą niepowtarzalne, a wynika z faktu wzbogacania nie tylko wiedzy teoretycznej, ale również i przede wszystkim wiedzy praktycznej. Jest to tym bardziej istotne, gdyż luka między teorią a praktyką może istnieć nadal, bez względu na liczbę przedsięwzięć naukowych, w których lekarz specjalista bierze udział. Stąd szkolenia i warsztaty praktyczne mają bardzo istotne znaczenie w dziedzinie, w której liczy się skuteczność w praktyce co najmniej tak samo jak wiedza teoretyczna. Posiadane zasoby ludzkie oraz doświadczenie i umiejętności praktyczne wnioskodawcy wskazują na potencjał i możliwość realizacji zaawansowanych szkoleń i warsztatów z wykorzystaniem sztucznych narządów, przyczyniając się tym samym do skutecznego doskonalenia zawodowego lekarzy. Jednocześnie pośrednimi odbiorcami będą wszyscy pacjenci, ponieważ zwiększenie wiedzy i doświadczenia lekarzy przyczynia się do szybkiej i bardziej skutecznej diagnostyki oraz do prawidłowej terapii bez powikłań [3].

Podobne prace realizowane są wspólnie z zespołem laryngologów w celu wytworzenia modelu czaszki pacjenta z wiernym odwzorowaniem skomplikowanych kształtów zatok (rys. 2).



Rys. 2. Tworzenie modelu cyfrowego w repozytorium (wariant – opracowanie własne).

W ramach kolejnego projektu rozbudowujemy bydgoskie repozytorium obrazów medycznych na potrzeby inżynierii odwrotnej i symulacji medycznej. Ze względu na lokalizację w Instytucie Mechaniki Informatyki Stosowanej UKW ośrodka badań nad substancjami porowatymi (w tym kośćmi i układem limfatycznym człowieka) repozytorium rozpoczęło działalność od gromadzenia obrazów 3D kości, w tym kręgosłupa. Stosowane dotychczas modele komputerowe i charakterystyki struktur porowatych mogą okazać się bardzo przydatne w dalszych badaniach, niosąc ze sobą nowe metody opisu własności tkanek i organów, nie tylko w obszarze kości. Repozytorium stanowi uzupełnienie dotychczas istniejących cyfrowych atlasów anatomicznych 3D o uproszczoną i częściowo zautomatyzowaną technologię inżynierii odwrotnej, umożliwiającą korzystanie z niej osobom bez wykształcenia inżynierskiego. Modele w repozytorium są dostępne zarówno w podziałce naturalnej, jak i zmienionej (np. powiększonej dla celów edukacyjnych). Możliwe jest naniesienie barwnych oznaczeń lub czytelne oznakowanie poszczególnych

elementów anatomicznych lub zmian patologicznych. Rozwiązaniem docelowym jest wyszukiwanie plików cyfrowych według schorzenia, wieku, płci czy patologii/deformacji. Pierwsze doświadczenia dotyczyły nie tylko kości czy tkanek, ale również zaopatrzenia rehabilitacyjnego dobieranego indywidualnie do pacjenta, takiego jak ortezy czy wkładki do wózków dla osób niepełnosprawnych ze skostnieniami okołostawowymi.

Najbardziej zaawansowana wersja dotyczy możliwości łączenia obrazów 3D konkretnego pacjenta oraz szablonów (zmian patologicznych, zmian związanych ze wzrostem organizmu, zaopatrzenia rehabilitacyjnego) pobranych z repozytorium [2]. Z technicznego i wdrożeniowego punktu widzenia dostęp do repozytorium, po uruchomieniu w formie usługi komercyjnej, może być ograniczony do bydgoskich uczelni i placówek opieki zdrowotnej. Stosunkowo niedrogi sprzęt i oprogramowanie w połączeniu z technologią przyjazną dla użytkownika mogą stanowić ważny krok nie tylko w szkoleniu studentów i specjalistów medycznych, ale również jako narzędzie przydatne w badaniach naukowych i codziennej praktyce klinicznej. Jak pokazują doświadczenia amerykańskie – z modeli drukowanych 3D korzysta nawet 95,8% specjalistów medycznych [13], a repozytoria stają się coraz popularniejsze. Pomimo korzystnych perspektyw, największe ograniczenia rozwoju ww. repozytoriów to:

- wczesna faza rozwoju badań i technologii,
- wysoki początkowy koszt uruchomienia,
- trudności z komercjalizacją, jeśli cele są wyłącznie naukowe i szkoleniowe,
- kilkuletni okres uruchomienia i wdrażania,
- ograniczone wykorzystanie zaawansowanych funkcji przez osoby bez wykształcenia technicznego,
- potrzeba dalszych badań,
- potrzeba standaryzacji,
- większa świadomość społeczna (podobnie jak w przypadku centrów symulacji medycznej),
- konieczność pozyskania interesariuszy projektu oraz współpracy instytucji naukowych, klinicznych, edukacyjnych i ich biznesowego otoczenia.

Dalsza popularyzacja oraz spadek kosztów druku 3D będzie czynnikiem sprzyjającym szybkiemu rozwojowi omawianej grupy repozytoriów [7, 9, 10].

W obszarze egzoszkieletów wykonywanych metodą druku 3D prowadzimy badania nad rozwiązaniami dla dzieci „rosnącymi” wraz z nimi dzięki stosowaniu elementów regulowanych i/lub wymiennych. Druk indywidualnie dopasowywanych do stanu zdrowia i deficytów pacjenta elementów, w tym regulowanych elementów egzoszkieletów i robotów rehabilitacyjnych, stanowi prawdziwe wyzwanie. Korzystamy przy tym z doświadczeń twórcy egzoszkieletu pasywnego dla dzieci z artrogrypozą (WREX). W pierwszym

etapie badań skupiliśmy się na egzoszkielecie pasywnym na kończyny górne, w kolejnych etapach przejdziemy do egzoszkieletu aktywnego, z pasywnym i aktywnym wsparciem funkcji dłoni oraz wsparciem funkcji kończyn dolnych. Komercjalizacja ww. rozwiązań powinna znacząco zwiększyć dostępność tych rozwiązań w Polsce, zarówno ze względu na obniżenie ceny, jak i możliwość pomiaru i dopasowania elementów egzoszkieletu na miejscu.

Wyniki ww. projektów mogą szeroko oddziaływać na inne prowadzone badania, wymuszając ich modyfikację. Przykładem są tu badania nad budową teleinformatycznego środowiska osoby niepełnosprawnej czy badania nad własnościami biochemicznymi materiałów znajdujących się w kontakcie z tkankami pacjenta.

Kierunki rozwoju

Bieżące kierunki rozwoju druku 3D, również przy wykorzystaniu materiałów polimerowych, stwarzają wiele nowych możliwości dla naukowców i klinicystów, szczególnie w obszarze przygotowania warunków do wprowadzenia medycyny personalizowanej (w tym druku leków, tkanek czy organów „na żądanie”). Do tak postawionego celu jest jeszcze daleka droga, stąd kierunki dalszych badań obejmują:

- wzrost świadomości, szkolenie i przygotowanie personelu medycznego,
- wpasowanie opisywanej grupy technologii w technologie tradycyjne w przypadkach, gdy nie mogą być zastąpione,
- testowanie technologii druku 3D, połączone z ich kształtowaniem w kierunku wykorzystania medycznego,
- testowanie nowych materiałów, w tym „*bio-inku*” do druku żywymi tkankami,
- unerwianie i unaczynianie drukowanych implantów,
- nowe modele współpracy w ramach interdyscyplinarnych zespołów terapeutycznych, szczególnie w chirurgii i transplantologii, ale również neurochirurgii i rehabilitacji neurologicznej,
- opracowanie wskazań i przeciwwskazań do interwencji drukowanymi elementami,
- regeneracja lub zastępowanie złożonych organów (serce, płuca, trzustka, wątroba),
- wskazania do rehabilitacji i opieki nad osobami będącymi po wszczepieniu drukowanych implantów o różnej skali trudności zabiegu, złożoności i technologii implantu,
- stosunkowo tanie i dostępne rozwiązania komercyjne,
- rozwiązywanie problemów prawnych i etycznych [8, 12].

Musimy być świadomi, że nie znamy zarówno pełnych możliwości omawianej grupy technologii, jak i zapewne większości ich ograniczeń, które wyłonią się być może dopiero w wyniku obserwacji efektów długoterminowych poszczególnych terapii. Zupełnie przyszłościowe wyzwania stanowią:

- wieloelementowe produkty drukowanych z materiałów o różnych właściwościach za pomocą tzw. *multimaterial 3D printers* umożliwiające drukowanie urządzeń elektronicznych niemożliwych do realizacji metodami tradycyjnymi czy wieloskładnikowych leków,
- technologie druku 4D o zaprogramowanej reakcji na czynniki typu wpływ czasu, światło, poziom wilgotności, temperatura itp.,
- drukowanie materiałów inteligentnych,
- drukowanie personalizowanej żywności, umożliwiającej optymalizację diety osób chorych czy sportowców (por. *ultrasonic agglomeration to 3D print small snack-type items* do drukowania pizzy czy zapiekanek).

Podsumowanie

Dotychczasowe możliwości druku 3D w zastosowaniach medycznych nie są w pełni wykorzystywane. Pomimo początkowej fazy rozwoju, technologie te mogą już wprowadzić zmiany w obszarze terapii personalizowanych czy zaopatrzenia rehabilitacyjnego. Obecna sytuacja wymaga prowadzenia ukierunkowanych badań z udziałem interdyscyplinarnych zespołów naukowców i klinicystów. Szybki rozwój w tym obszarze może wpłynąć stymulująco na dalsze obszary badań, co zwiększy szanse na komercyjny sukces druku 3D i jego optymalne wykorzystanie w przyszłości.

Literatura

- [1] Mikołajewska E., Macko M., Mikołajewski D., Ziarnicki Ł., Stańczak S., Kawalec P., *Medical and military applications of 3d printing*, Zeszyty Naukowe Wyższa Szkoła Oficerska Wojsk Lądowych im. generała Tadeusza Kościuszki, 2016, T. 179, nr 1, s. 128–141.
- [2] Macko M., Mikołajewska E., Szczepański Z., Augustyńska B., Mikołajewski D., *Repository of images for reverse engineering and medical simulation purposes*, Medical and Biological Sciences, 2016, vol. 30, 3, s. 23–29.
- [3] Macko M., Szczepański Z., Mikołajewski D., Mikołajewska E., Nowak J., Listopadzki S., *The method of artificial organs fabrication based on reverse engineering in medicine*, W: III International Scientific Conference: Morpho-Biomechanical and Psycho-Physical Aspects of Youth Lifestyle in V4 Countries / [kom. nauk.] Paweł Marek Napierała i wsp., Bydgoszcz: Institute of Physical Education, Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz, 2016, s. 45–48.

- [4] Mikołajewska E., Macko M., Ziarniecki Ł., Stańczak S., Kawalec P., Mikołajewski D., *3D printing technologies in rehabilitation engineering*, Journal of Health Sciences, 2014, vol. 4, no 12, s. 78–83.
- [5] Radenkovic D., Solouk A., Seifalian A., *Personalized development of human organs using 3D printing technology*, Medical Hypotheses, 2016, vol. 87, s. 3–33.
- [6] Visser J., Melchels F. P., Dhert W. J., Malda J. *Tissue printing; the potential application of 3D printing in medicine*. Ned Tijdschr Geneesk, 2013, vol. 157, 52, s. 7043.
- [7] Naftulin J. S., Kimchi E. Y., Cash S. S. *Streamlined, Inexpensive 3D Printing of the Brain and Skull*, PLoS One, 2015, vol. 10, 8, s. 136–198.
- [8] Gür Y., *Additive Manufacturing of Anatomical Models from Computed Tomography Scan Data*, Molecular & Cellular Biomechanics, 2014, vol. 11, 4, s. 249–258.
- [9] He Y., Xue G. H., Fu J. Z., *Fabrication of low cost soft tissue prostheses with the desktop 3D printer*, Scientific Reports 2014, vol. 4, s. 69–73.
- [10] Choonara Y. E., du Toit L. C., Kumar P., Kondiah P. P., Pillay V., *3D-printing and the effect on medical costs: a new era*, Expert Review of Pharmacoeconomics & Outcomes Research, 2016, vol. 16, 1, s. 23–32.
- [11] Gu Q., Hao J., Lu Y., Wang L., Wallace G. G., Zhou Q., *Three-dimensional bio-printing*, Science China Life Sciences, 2015, vol. 58, 5, s. 411–419.
- [12] Schubert C., van Langeveld M. C., Donoso L. A. *Innovations in 3D printing: a 3D overview from optics to organs*, British Journal of Ophthalmology, 2014, vol. 98, 2, s. 159–161.
- [13] Jones D.B., Sung R., Weinberg C., Korelitz T., Andrews R. *Three-Dimensional Modeling May Improve Surgical Education and Clinical Practice*, Surgical Innovation, 2015, vol. 29, DOI: 1553350615607641.

2.2. Projektowanie procesu wytwarzania otwartych elementów o budowie cienkościennej

Wstęp

Współczesny rynek zbytu oczekuje od technologów i konstruktorów, projektujących wyroby z tworzyw polimerowych i linie technologiczne do ich wytwarzania, zaspokojenia konkretnych i bardzo rygorystycznych potrzeb. Podczas projektowania muszą oni uwzględniać nie tylko cechy użytkowe i konstrukcyjne, ale także wielkość nakładów produkcyjnych czy konieczność obniżania kosztów produkcji, która podyktowana jest dużą konkurencją. Dlatego aby sprostać nowoczesnym wymaganiom konstrukcyjnym, technologicznym i ekonomicznym konieczne jest stosowanie zaawansowanych technologii i rozwiązań przy produkcji pozornie prostych i mało odpowiedzialnych elementów takich jak drobne pojemniki, wiaderka, doniczki i inne elementy stosowane np. w ogrodnictwie. Należy zwracać szczególną uwagę na takie aspekty wytwarzania, jak czas trwania cyklu produkcyjnego, zużycie energii, cena półfabrykatów i możliwości potencjalnego wykorzystania odpadów technologicznych pozostających po procesie produkcyjnym [1].

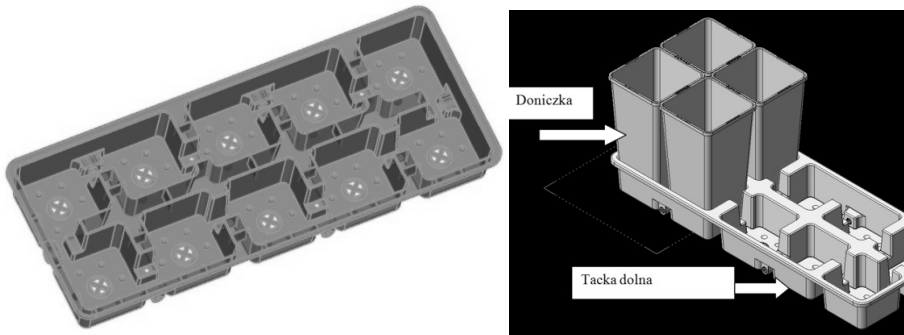
W poniższej pracy przedstawiono przegląd dostępnych metod wytwarzania otwartych elementów o budowie cienkościennej z tworzyw polimerowych, analizę ich zalet i wad w odniesieniu do konstrukcji analizowanego elementu, rolę symulacji komputerowej w projektowaniu procesu przetwórstwa oraz wyniki takiej symulacji przeprowadzonej dla profilowanej podstawki przeznaczonej do organizacji wysokonakładowych upraw roślin krzewiastych.

Konstrukcja analizowanego wytworu

Przedmiotem analizy poniższej pracy jest profilowana podstawka o skomplikowanej geometrii, posiadająca dziesięć gniazd przeznaczonych do umieszczenia w nich wysokich kwadratowych doniczek. Element w formie modelu CAD przedstawiony został, wraz z przykładem wykorzystania, na rysunku 1. Stanowi on część składową zintegrowanego zestawu do upraw krzewów z systemem hydroponicznym do organizacji wielkonakładowej hodowli roślin. Aby zestaw mógł poprawnie funkcjonować podstawka wyposażona została w takie struktury jak otwory gwintowane do przyłączania elementów usztywniających i doprowadzenia wody, kratki odpływowe czy asymetrycznie rozłożone gniazda na doniczki.

Rozmiar analizowanego przedmiotu, jego głębokość, długość oraz obecność otworów i rantów sprawiają, że wykonanie takiego elementu, z zachowaniem zadowalającej jakości i estetyki, wytrzymałości i tolerancji wymiarów, może być kłopotliwe. Dlatego przed wyborem technologii wytwarzania należy dokładnie przeanalizować wady i zalety dostępnych metod przetwórstwa, biorąc

jednocześnie pod uwagę materiał, z jakiego będzie on wykonany, czyli termoplastyczny polipropylen.

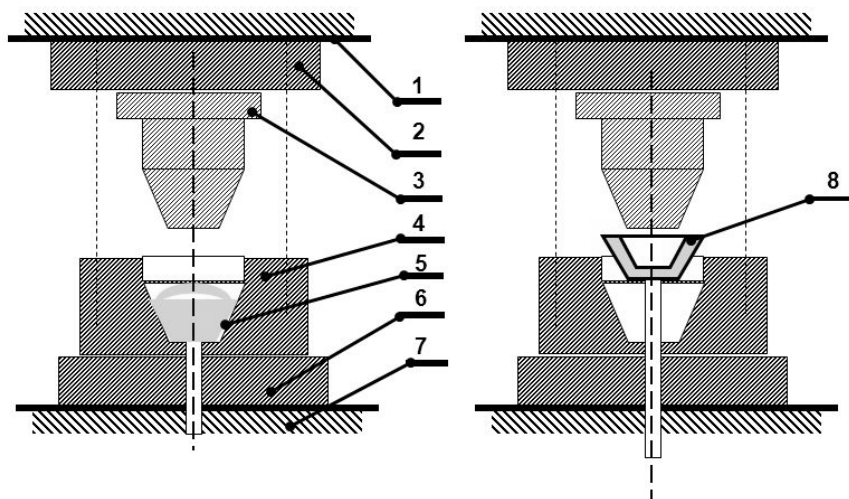


Rys. 1. Model CAD podstawki i sposób mocowania doniczek

Analiza dostępnych technologii wytwarzania

Obecnie w przemyśle tworzyw polimerowych wyróżnić można trzy podstawowe metody przetwórstwa umożliwiające wytwarzanie cienkościennych otwartych elementów o dużej powierzchni, takich jak podstawa zintegrowanego zestawu uprawowego. Metodami tymi są prasowanie, termoformowanie oraz wtryskiwanie konwencjonalne. Poniżej przedstawiono krótko charakter każdej metody oraz wynikające z przebiegu procesu wady i zalety w odniesieniu do analizowanego elementu [5].

Pierwszą metodą jest prasowanie tworzyw, przedstawione na rysunku 2. Proces prasowania zazwyczaj prowadzony jest na prasach z użyciem specjalnie przygotowanego narzędzia, którym jest forma prasownicza mająca gniazdo formujące. Można wyróżnić dwa podstawowe rodzaje procesu prasowania, są to prasowanie tłoczne oraz prasowanie przetłoczne. Prasowanie tłoczne jest to kształtowanie przedmiotów w formach, co najmniej dwudzielonych, w których matryca i stempel nadają przedmiotowi żądany kształt. Chłodne lub wstępnie ogrzane tworzywo, w postaci rozdrobnionej lub scalonej, umieszcza się w gnieździe formy, a następnie po ogrzaniu, co prowadzi do uplastycznienia tworzywa, doprowadza się je przez nacisk stempla do płynięcia tak, aby całkowicie wypełniło gniazdo formy. Po zestaleniu wypraski w podwyższonej (tworzywa termoutwardzalne) lub obniżonej temperaturze (tworzywa termoplastyczne) wypraskę usuwa się z formy i cykl formowania można rozpocząć ponownie. Metodą tą przetwarza się przede wszystkim tworzywa termoutwardzalne, rzadziej termoplastyczne. Prasowanie przetłoczne polega na tym, że niezbędną ilość tłoczywa, najczęściej wstępnie ogrzanego, umieszcza się w cylindrze, z którego, w postaci całkowicie uplastycznionej, zostaje przetłoczone przez jeden lub więcej kanałów do formy. Stosuje się zwykle tłoczywo wstępnie tabletkowane [3, 4, 5].



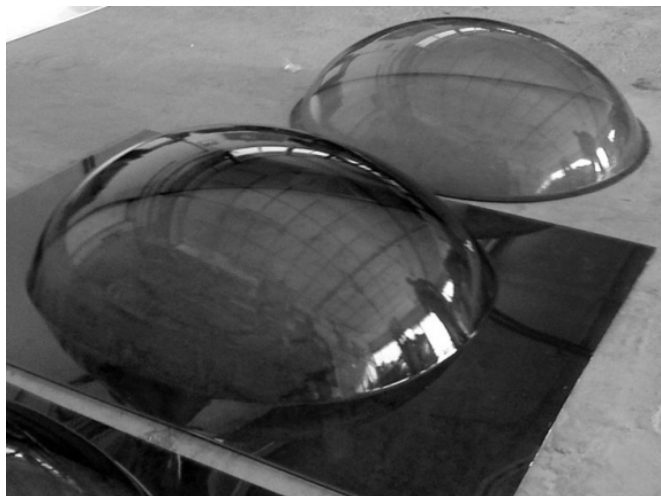
Rys. 2. Schemat procesu prasowania tłocznego: 1–stół ruchomy, 2–płyta mocująca górna, 3–stempel, 4–matryca, 5–tłoczywo, 6–płyta mocująca dolna, 7–stół stały, dolny, 8– wypraska [10]

Prasowanie jest zatem procesem cyklicznym i polega na wprowadzaniu tworzywa, które może być w postaci proszku lub granulatu, do zamkniętego gniazda formującego, następnie jego uplastycznieniu i stapianiu w zamkniętym gnieździe. Po nagrzeniu tworzywa i uzyskaniu wystarczającego stanu uplastycznienia, na tworzywo wywierany jest nacisk w celu rozprrowadzenia go po całym gnieździe formującym. Kolejnym krokiem jest ochłodzenie tworzywa do jego utwardzenia, a po zestaleniu wyciąga się z gniazda przedmiot zwany w tym przypadku wypraską prasowniczą. Już podczas załadunku tworzywa napotyka się pierwsze utrudnienie. Mianowicie konieczne jest precyzyjne odmierzenie porcji tworzywa angażując w to operatora lub wyposażając linię technologiczną w jakiegoś rodzaju urządzenie wykonujące to automatycznie.

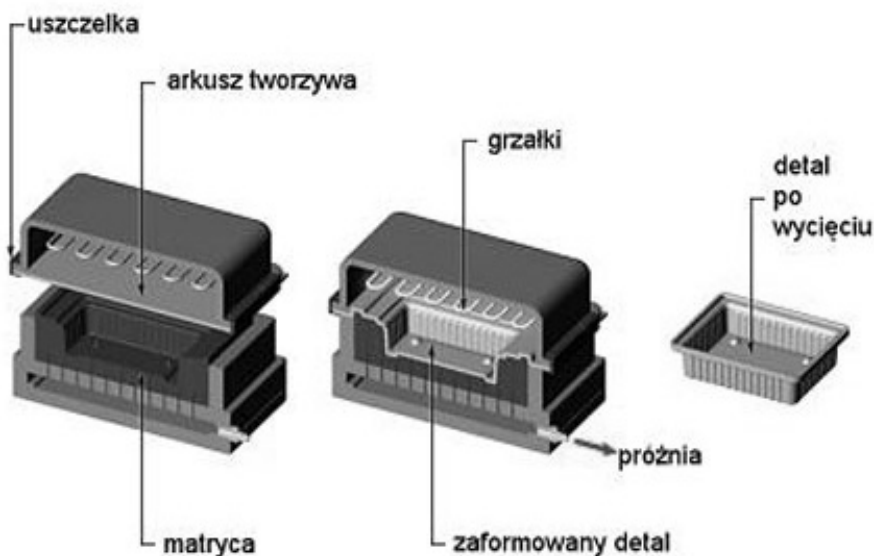
W przeciwnym razie konieczne będzie odrzucanie elementów niedołanych (gdy tworzywa jest za mało) lub usuwanie powstałych wypływek (gdy tworzywa było za dużo) lub kanałów doprowadzających (gdy zastosujemy prasowanie przetłoczone) w dodatkowym procesie obróbki ubytkowej. Dodatkowych procesów obróbki wykańczającej i tak nie dałoby się jednak uniknąć z uwagi na fakt, że metoda prasowania nie daje możliwości wykonania chociażby otworów i krętek odpływowych, których łącznie w analizowanej podstawie jest aż 20. Dość długi jest także czas wykonania pojedynczego elementu, dlatego wydajność procesu może być niezadowalająca [3, 4, 5].

Drugą metodą przetwórstwa tworzyw potencjalnie nadającą się do wytwarzania otwartych elementów cienkościennych jest termoformowanie próżniowe. Termoformowanie polega na przekształceniu bardzo prostego w kształcie półwyrobu, w wyrób o kształcie bardziej lub mniej rozwiniętym

w przestrzeni. Wspomnianym półwyrobem do przekształcenia może być tylko wyrób z tworzywa termoplastycznego, ponieważ tylko takie materiały konstrukcyjne wykazują stan wysokiej elastyczności, który osiągają w podwyższonej temperaturze, czyli stan, w którym tworzywo daje się kształtować na drodze rozciągania bez utraty spójności materiału. Materiały wykorzystywane najczęściej w tej metodzie przetwórstwa to poliwęglan (PC), polimetakrylan metylu (PMMA), poliamid (PA), ABS, politereftalan etylenu (PET), polistyren (PS), polichlorek winylu (PVC), polietylen (PE) i wybrany do wytworzenia analizowanej podstawki polipropylen (PP), które stosowane są najczęściej do wytwarzania opakowań (rysunek 3). Do termoformowania używamy najczęściej półwyrobów płaskich, takich jak cienkie folie i grubsze, czyli płyty. Dla osiągnięcia specjalnych właściwości powłoki wyrobu termoformowanego można zastosować półwyroby wielowarstwowe. Płyta lub folia jeszcze przed procesem formowania utwardzona zostaje na krawędziach między ramką dolną i ramką górną. Pierwszym krokiem w technologii termoformowania (rysunek 4) jest doprowadzenie półwyrobu do stanu wysokiej elastyczności. Można to osiągnąć przez ogrzanie płyty lub folii przez system grzałek. Grzanie powinno być możliwie szybkie a nagrzanie równomierne na całej powierzchni. Temperaturę, do jakiej należy nagrzać tworzywo wygodnie jest odczytać z krzywej termo-mechanicznej, wykonanej dla wybranego tworzywa. Grzanie półwyrobu może odbywać się w dowolnym miejscu. Istotne jednak jest by w miejscu formowania półwyrób miał odpowiednią temperaturę. Ważny jest więc czas, jaki upływa między końcem grzania a początkiem formowania. W zależności od grubości półwyrobu zaleca się grzanie jednostronne lub dwustronne [11, 14].



Rys. 3. Przykład elementu kształtowanego metodą termoformowania próżniowego, bezpośrednio po procesie przetwórstwa [15]



Rys. 4. Schemat przedstawiający przebieg procesu termo formowania próżniowego [9]

Gabaryty analizowanej podstawki oraz konieczność zachowania wymaganej sztywności, aby mogła spełniać później swoją funkcję, wymusza konieczność zastosowania półwyrobu w postaci płyty. Przekształcanie płaskiego półwyrobu w wyrób rozwinięty w przestrzeni odbywa się przez rozciąganie jego powierzchni. Powoduje to, przy nie zmiennej objętości półwyrobu, zmniejszanie się jego grubości. Znaczna głębokość elementu sprawi zatem, że pionowe ścianki podstawki ulegną znacznemu pocienieniu podczas kształtowania, podczas gdy ścianki poziome praktycznie nie zmieniają swojej grubości. Aby zapewnić odpowiednią sztywność elementu należałoby zastosować grubszą płytę osiągając przez to grubość ścianek poziomych znacznie większą niż to konieczne. Prowadzi to do zużywania nadmiernej ilości materiału, którego cena i tak jest znacznie większa niż np. granulatu stosowanego w procesach prasowania czy wtryskiwania. Praktyczne nie jest możliwe wyprodukowanie przez termo formowanie wyrobu, który ma we wszystkich miejscach taką samą grubość ścianki. Kolejnym utrudnieniem technologicznym jest dwustronne grzanie zalecane w przypadku stosowania grubszych płyt, które wymagają dodatkowo podtrzymywania, gdyż nagrzane ulegają opadaniu w wyniku oddziaływania przyciągania ziemskiego. Podobnie jak w przypadku procesu prasowania konieczne jest prowadzenie dodatkowych procesów obróbki wykańczającej, mających na celu okrawanie pozostałego wokół wyrobu kołnierza (rys. 3), który stanowi odpad technologiczny, nawiercanie otworów i wycinanie kratek odpływowych, których nie można

wykonać bezpośrednio w procesie termoformowania. Obecność znacznych ilości odpadów technologicznych i brak możliwości ich bezpośredniego zagospodarowania dodatkowo jeszcze bardziej podnosi koszty materiałowe opisanej produkcji [11, 14].

Trzecią metodą nadającą się wytwarzania elementów cienkościennych z termoplastycznych tworzyw polimerowych jest formowanie wtryskowe. Istota formowania wtryskowego polega na ciągłym uplastycznianiu tworzywa i cyklicznym wtryskiwaniu go pod wysokim ciśnieniem do zamkniętej formy, której gniazdo formujące odwzorowuje kształt wytwarzanego elementu. Przetwarzane tworzywo polimerowe podawane jest do cylindra poprzez lej zasypowy na obracający się ślimak. Ruch obrotowy ślimaka powoduje przesuwanie masy do gorącej strefy cylindra. Obracający się ślimak powoduje wciąganie tworzywa w swoje wręby i intensywne mieszanie granulek zapewniając równomierne ich nagrzanie (od ścianki cylindra). W wyniku ruchu obrotowego ślimaka, tworzywo przemieszczane jest do przedniej części cylindra wypełniając je całkowicie. Dalsze napływające porcje tworzywa, powodując wzrost ciśnienia wywołują samoczynny ruch wsteczny ślimaka do pozycji tylnej. Tworzywo w czasie uplastyczniania, sprężone w przedniej części cylindra nie może wypłynąć przez dyszę, która jest w tym czasie zamknięta (jest to tzw. dysza samozamykająca).

Otwarcie dyszy następuje dopiero wówczas, gdy cylinder zostanie dociśnięty do formy wtryskowej. Wtrysk tworzywa do formy poprzedzony jest zamknięciem formy wtryskowej i dosunięciem agregatu uplastyczniającego do formy tak, aby zachodziło silne zwarcie dyszy wtryskowej cylindra z tulejką wtryskową. Wtrysk tworzywa do formy jest realizowany postępowym ruchem ślimaka do przodu. Uplastycznione tworzywo wpływa przez dyszę wtryskową do kanału centralnego formy wtryskowej, a następnie przez kanały doprowadzające zakończone przewężką wpływają do gniazda formującego formy wtryskowej. Forma wtryskowa jest narzędziem (oprzyrządowaniem) indywidualnie zaprojektowanym i wykonanym dla każdego wytwarzanego elementu i nie stanowi integralnej części wtryskarki. Zasadniczymi jej elementami są dwie grubościenne płyty. Jedna płyta przymocowana jest to nieruchomego stołu wtryskarki i określana jest mianem zespołu nieruchomego formy wtryskowej. Druga płyta zaś przymocowana jest do stołu ruchomego i dlatego nazywana jest zespołem ruchomym formy wtryskowej. W płaszczyźnie styku obu płyt znajduje się gniazdo formujące, zaprojektowane tak, by po rozsunięciu możliwe było usunięcie uzyskanej kształtki. Po ostygnięciu tworzywa gotowy element, zwany wypraską wtryskową, jest usuwany z gniazda przez zespół trzpieni zwanych wypychaczami. Formy wtryskowe są bardzo skomplikowanymi narzędziami i dlatego ich wytwarzanie jest opłacalne jedynie przy produkcji wielkoseryjnej i masowej, tak samo jak zakup samej wtryskarki, która może być nawet kilkukrotnie droższa niż termo formierka czy prosta prasa. Stanowi to największą wadę przetwórstwa metodą wtryskiwania. Sam proces

wtryskiwania, dzięki swojej złożoności, daje możliwość wykonywania bardzo skomplikowanych elementów w jednym kroku technologicznym. Można przez to ograniczyć lub całkowicie wyeliminować operacje obróbki wykańczającej. Dodając do tego niski koszt półfabrykatu otrzymujemy niski koszt jednostkowy przy dużych nakładach produkcyjnych [2, 4, 8].

Proces wtryskiwania oferuje szereg korzyści niemożliwych do osiągnięcia przy wykorzystaniu innych metod przetwórstwa. Najważniejszą jest z nich jest możliwość wytworzenia nawet najbardziej skomplikowanych elementów w jednym procesie technologicznym, minimalizując lub całkowicie eliminując udział obróbek wykańczających. Oprócz tego wyroby wykonane w procesie wtryskiwania cechuje wysoka jakość oraz powtarzalność wymiarów i właściwości, a sam proces może być w pełni zautomatyzowany i sterowany komputerowo, dlatego łatwo przystosować go do nawet bardzo dużych nakładów produkcyjnych [2, 4, 8].

Z uwagi na szereg udogodnień podyktowanych specyfiką procesu, wtryskiwanie jest zatem najkorzystniejszą metodą jeśli chodzi o wytwarzanie skomplikowanych elementów, takich jak podstawka zintegrowanego zestawu uprawowego, która cechuje się cienkościnną budową oraz złożoną geometrią przez obecność licznych wypustów, otworów, gwintów czy zatrzasków.

Komputerowa analiza procesu wytwarzania

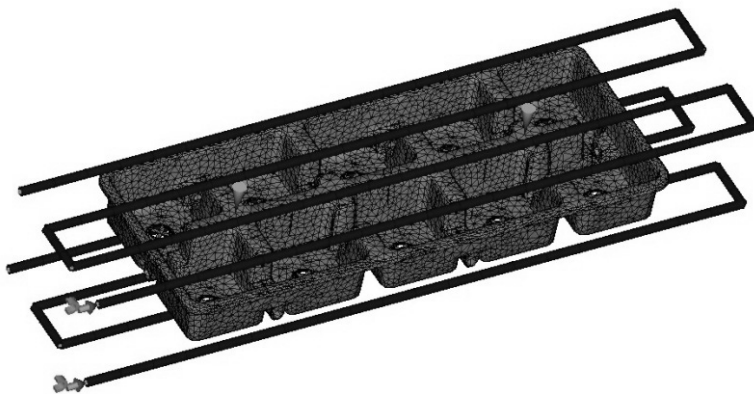
Dobór odpowiedniej metody wytwarzania, posiadającej największy potencjał w odniesieniu do badanego elementu to dopiero pierwszy krok. Kolejnym działaniem powinno być zaplanowanie przebiegu wybranego procesu, czyli dobranie odpowiednich parametrów technologicznych przetwórstwa, przeanalizowanie konstrukcji form kształtujących, jak i geometrii gniazd formujących. Z pomocą przychodzi wtedy już powszechnie stosowane komputerowe wspomaganie projektowania z wykorzystaniem systemów CAE (Computer Aided Engineering).

Uruchomienie linii przemysłowej do wtryskiwania jest bardzo kosztowne i pracochłonne z uwagi na skomplikowany proces projektowania oraz wykonania formy wtryskowej. Oszczędność czasu oraz minimalizację kosztów można osiągnąć poprzez przeprowadzenie odpowiednich symulacji komputerowych w środowisku programów z grupy CAE, które wykażą potencjalne błędy w konstrukcji formy oraz ułatwią wybór lokalizacji przewęzek, dobór parametrów procesu itp. Symulacje procesu wtryskiwania oparte są na metodzie elementów skończonych, gdzie dodatkowo możemy wyróżnić dwa najczęściej stosowane schematy obliczeniowe – Dual Domain oraz 3D. Metoda obliczeniowa typu Dual Domain dedykowana jest dla elementów cienkościennych i polega na uproszczeniu każdej ścianki do postaci jej powierzchni zewnętrznych, a każdy węzeł znajdujący się na powierzchni zewnętrznej posiada odpowiadający mu węzeł na powierzchni przeciwległej.

Metoda ta pozwala przeprowadzić symulację bezpośrednio na modelu bryłowym części zaimplementowanym z programu CAD (Computer Aided Design). Metoda obliczeniowa typu 3D wymaga stworzenia siatki elementów, które na przekroju ścianki tworzą warstwy, co umożliwia prowadzenie analiz dla elementów grubościennych lub o zmiennej grubości ścianki. Wymaga to jednak znacznie większej ilości obliczeń i wydłuża czas prowadzenia analiz numerycznych [1, 6].

W dalszej części opisano sposób przygotowania i przeprowadzenia symulacji oraz opisano parametry wyjściowe symulacji i jak należy je interpretować. Przetawiono również wyniki najkorzystniejszej analizy uzyskane w programie MoldFlow firmy Autodesk. W tabeli 1 przedstawiono podstawowe parametry wyjściowe prowadzonej symulacji.

W celu przystąpienia do jakiegokolwiek analizy opartej o metodę elementów skończonych należy zaimportować do programu symulacyjnego przestrzenny model CAD (rys. 1). Kolejnym krokiem jest nałożenie na model CAD odpowiedniej siatki elementów skończonych. W zależności od geometrii obiektu i grubości ścianek należy wybrać właściwy dla niego schemat obliczeniowy, tj. Dual-Domain lub 3D. W przypadku analizowanej podstawki optymalnym rozwiązaniem było zastosowanie modelu obliczeniowego 3D. Model z nałożoną siatką elementów skończonych i ustalonymi punktami wtrysku przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Model podstawki z nałożoną siatką elementów skończonych, ustalonymi dwoma punktami wtrysku oraz zaprojektowanym układem chłodzenia w postaci dwóch węzownic

Po przygotowaniu modelu przeprowadza się symulacje wstępne, które ułatwiają dobór odpowiednich parametrów procesu właściwego już wtryskiwania. Analiza wskaźnika oporu przepływu pozwala precyzyjnie określić optymalne miejsca lokalizacji przewężeń dla zadanego tworzywa polimerowego. Parametry charakterystyczne samego tworzywa (gęstość, zakres temperatury przetwórstwa, właściwości reologiczne i termiczne, krzywe p_vT) determinują natomiast para-

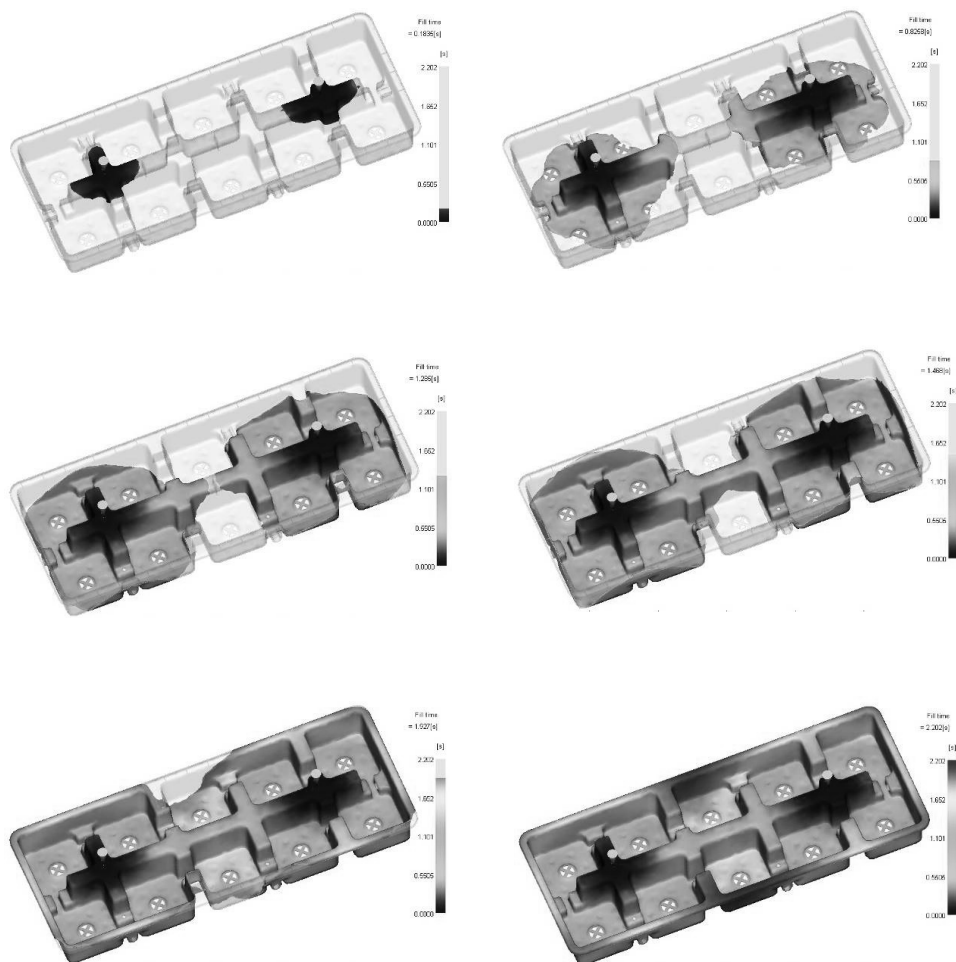
metry procesu technologicznego (temperatura formy, maksymalna temperatura w układzie uplastyczniającym, ciśnienie wtryskiwania, czas wtrysku, czas chłodzenia, czas zamykania i otwierania formy, przebieg krzywej ciśnienia docisku), które bezpośrednio wpływają na właściwości i jakość wypraski wtryskowej [6, 12].

Tab. 1. Wybrane parametry wejściowe dla przeprowadzonej symulacji

Parametr	Wartość
Temperatura maks.	275 °C
Ciśnienie wtryskiwania	1700 bar
Czas wtrysku	2,3 s
Czas docisku	1,5 s
Temperatura formy	45 °C
Czas chłodzenia	6 s
Siła zwarcia formy	1750 N

Na początku program komputerowy dokonuje analizy wypełniania gniazda formy wtryskowej nakreślając drogę przepływu tworzywa przez kolejne obszary gniazda formującego. Analiza drogi tworzywa pozwala na oznaczenie takich parametrów jak miejsca łączenia strug tworzywa pochodzących z różnych przewęzek, czas wypełniania gniazda formującego, lokalizacje potencjalnych pułapek powietrznych czy miejsca niedolania w przypadku np. zbyt niskiego ciśnienia wtryskiwania. Wybrane wyniki symulacji wypełniania gniazda formującego podstawki przedstawiono na rysunku 6. Wypełnianie gniazda formy wtryskowej przebiega bez żadnych zakłóceń i zastoju. Widoczne są miejsca łączenia się strumieni tworzywa pochodzących z różnych przewęzek [6, 12].

Wyniki temperatury frontu przepływu tworzywa wykazują temperaturę polimeru, gdy jego czoło przepływu dochodzi do określonego punktu na środku przekroju wypraski wtryskowej. Diagram temperatury frontu przepływu tworzywa wykorzystuje skalę barw, pokazując obszary o najniższej temperaturze na niebiesko, a obszary o najwyższej temperaturze na czerwono. Kolor reprezentuje temperaturę tworzywa w danym punkcie w momencie wypełniania, natomiast wynik zbiorczy przedstawia tendencję zmian temperatury tworzywa podczas wypełniania. Temperatura frontu przepływu tworzywa nie powinna spadać o więcej niż 2 do 5 stopni Celsjusza podczas fazy napelniania.



Rys. 6. Wybrane wyniki symulacji wypełniania gniazda formującego

Większe zmiany mogą wskazywać na zbyt krótki czas wtrysku lub na powstawanie zastoju tworzywa w określonym punkcie wypraski. W miejscach, w których temperatura frontu przepływu tworzywa wzrasta o kilka stopni może dochodzić do degradacji tworzywa lub powstawania defektów powierzchniowych. Wyniki przedstawiające zmiany temperatury frontu przepływu tworzywa w formie (rys 7). Im mniejsze przechłodzenie frontu przepływu, tym większa jednorodność wypraski. W przypadku analizowanego modelu zaobserwowano bardzo duży rozrzut wynoszący ponad 50°C. Potencjalną przyczyną takich wyników może być znaczny rozmiar wypraski i zastosowanie tylko dwóch punktów wtrysku [6, 7, 12].

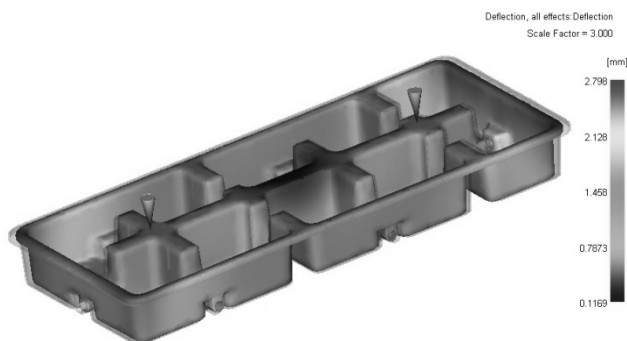


Rys. 7. Wyniki zmiany temperatury frontu przepływu tworzywa w formie

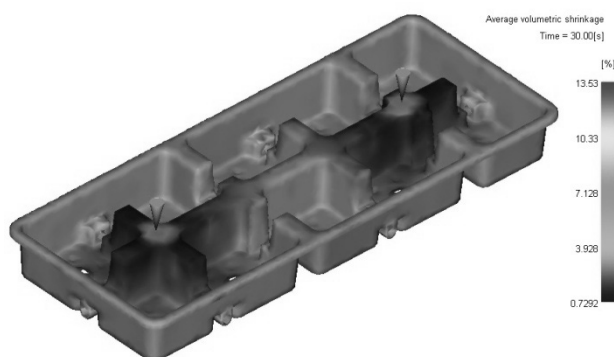
Przetwórcze odkształcenie postaciowe jest to zmiana kształtu gotowego wyrobu w wyniku zachodzących w nim zjawisk po procesie przetwórstwa. Przykładami takiego odkształcenia może być ścinanie lub skręcanie. Analiza prędkości chłodzenia w konkretnych rejonach wypraski oraz zjawiska skurczu przetwórczego dają możliwość przewidzenia kierunków potencjalnego odkształcenia. Wyniki przetwórczego odkształcenia postaciowego nie podają rzeczywistych wielkości tego odkształcenia, pozwalają je jedynie oszacować, ale pokazują tendencję zmian kształtu oraz pozwalają ocenić czy deformacja dotyczy całego elementu czy tylko jego fragmentu [6, 7].

Wyniki przedstawione na diagramie przetwórczych odkształceń postaciowych (rys. 8), czyli tzw. wypaczenia, zostały przerysowane w skali 1:3 w celu pokazania trendu. Wyniki zostały przerysowane w skali 1:3 w celu pokazania trendu. Nie zaobserwowano żadnego wygięcia wypraski.

Wizualizacja uśrednionego skurczu objętościowego przedstawia procentowy ubytek objętości dla każdego obszaru w odniesieniu do początkowej objętości modelu. Wartości te dotyczą momentu całkowitego wypełnienia gniazda formującego formy wtryskowej, jeszcze przed fazą docisku. Obszary charakteryzujące się dużą wartością skurczu mogą być podatne na występowanie takich zjawisk jak wewnętrzne pustki lub zapadnięcia powierzchni. Wartości skurczu korzystnie powinny utrzymywać się na stałym porównywalnym poziomie w obrębie całej wypraski wtryskowej. Jest to istotne dla odpowiedniego upakowania materiału, co zapewnia dobrą integralność strukturalną i wizualną elementu. Ujemne wartości zmiany objętości wskazują natomiast na ekspansję objętościową, czyli zjawisko odwrotne do skurczu. Należy bezwzględnie unikać ekspansji objętościowej na takich elementach jak żebra, ponieważ może to stwarzać trudności w usunięciu wypraski wtryskowej z gniazda formy [6, 7].



Rys. 8. Diagram przetwórczych odkształceń postaciowych



Rys. 9. Wartości uśrednionego po grubości ścianki skurczu przetwórczego

Wartości uśrednionego po grubości ścianki skurczu przetwórczego, podane na rysunku 9, dotyczą momentu całkowitego wypełnienia gniazda formującego, jeszcze przed fazą docisku. Otrzymane wartości są zgodne z przewidywaniami i typowe dla zastosowanego polipropylenu.

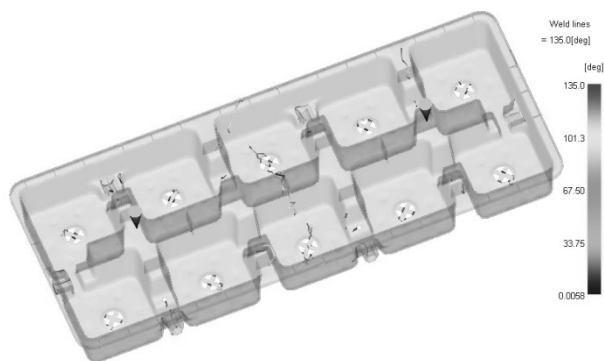
Zapadnięcia są zagłębieniami na powierzchni wypraski, które czasami można zidentyfikować jako obszary o innym niż otoczenie połysku. Pojawiają się one głównie w obszarach zgromadzenia większej ilości tworzywa, typowo na stronie przeciwnej do znajdującego się pod spodem żebra. Większa grubość wypraski powoduje lokalne zwiększenie skurczu objętościowego. To wciąga warstwę powierzchniową do wnętrza. Jeśli warstwa powierzchniowa nie popłynie, wówczas w miejsce zapadnięć tworzą się pęcherze (jamy skurczowe). Czasami zapadnięcia tworzą się zaraz po wyjęciu wypraski z formy, kiedy gorący rdzeń kształtki rozgrzewa już schłodzone zewnętrzne warstwy i powoduje ich zmiękczenie. Diagram przedstawiający przewidywane miejsca wystąpienia jam skurczowych (rys. 9), czyli tak zwanych zapadnięć, wykazał ich obecność w miejscach o największej grubości ścianki. Jednak same wartości zapadnięć są pomijalnie małe [7].



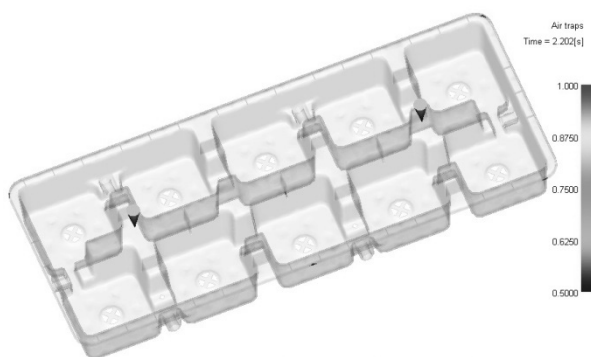
Rys. 9. Diagram przedstawiający lokalizację oraz wartości jam skurczowych

Linie łączenia strug tworzywa powstają podczas stosowania więcej niż jednego miejsca doprowadzania tworzywa. Główna linia podziału wypada w okolicach środka wypraski i jest efektem łączenia się dwóch frontów tworzywa pochodzących z przeciwległych przewężek. Obecność drobnych linii łączenia strug tworzywa może być podyktowane geometrią analizowanego obiektu, np. obecnością otworów. Tworzywo musi wtedy opłynąć wszelkie przeszkody, które stanowią części formy wtryskowej odpowiedzialne za kształtowanie otworów. Po opłynięciu przeszkody strugi tworzywa spotykają się ponownie tworząc kolejną linię łączenia. Linie łączenia strug tworzywa obniżają wytrzymałość wypraski w miejscu występowania. W przypadku wystąpienia linii łączenia w miejscu o zwiększonej odpowiedzialności wytrzymałościowej, np. żebro wzmacniające, może zaistnieć konieczność zmiany miejsca wtrysku w celu przemieszczenia linii łączenia strug tworzywa. Diagram przedstawiający linie łączenia strug tworzywa przedstawiono na rysunku 10. Widoczne są liczne linie łączenia wynikające z opływania przez masę tworzywa elementów formy kształtujących otwory. Linie łączenia znajdują się w bezpiecznych miejscach i nie stwarzają zagrożenia uszkodzenia elementu podczas standardowej eksploatacji. Główne linie łączenia mas tworzywa z różnych punktów wtrysku w okolicy środka wypraski [7, 13].

Pęcherze powietrza są negatywnym zjawiskiem pojawiającym się zazwyczaj w okolicach otworów oraz ostrych i zaoblonych krawędzi wypraski. Obniżają estetykę wyrobu oraz pogarszają właściwości wytrzymałościowe przez redukcję pola przekroju w płaszczyźnie występowania. Niekiedy mogą stanowić przesłanki do zmiany umiejscowienia przewężek, aby zmienić drogę przepływu tworzywa oraz umiejscowienie pułapek powietrznych, lub zaprojektowania specjalnych kanałów odpowietrzających. W rozpatrywanym przypadku nie stwierdzono ryzyka zamknięcia pęcherzy gazu (rys. 11) [7, 13].



Rys.10. Diagram lokalizacji linii łączenia strug tworzywa



Rys. 11. Diagram lokalizacji pęcherzy gazu

Podsumowanie

Dobór odpowiedniej metody przetwórstwa w oparciu planowane nakłady produkcyjne analizowanego elementu ma kluczowe znaczenie dla późniejszego planowania kosztów związanych z zakupem materiałów, wyposażeniem linii technologicznej i zagospodarowaniem potencjalnych odpadów technologicznych. Przy małych nakładach lepiej wybrać metodę generującą mniejsze koszty otwarcia produkcji, takie jak prasowanie czy termoformowanie próżniowe, z uwagi na niski koszt maszyn i narzędzi kształtujących. Konieczność wprowadzenia dodatkowych operacji obróbki wykańczającej nie będzie wtedy stanowić kryterium dyskwalifikującego, ponieważ w ogólnym rozrachunku i tak pozwoli na zaoszczędzenie dużych sum pieniędzy. Kiedy jednak planowana jest produkcja wielkonakładowa, lepiej zainwestować w metodę zapewniającą większą wydajność linii produkcyjnej i zmniejszającą jednostkowy czas wytworzenia gotowego produktu. Elementy takie jak doniczki czy organizery do prowadzenia dużych hodowli roślinnych wykorzystywane są w ilościach

setek, czy nawet tysięcy sztuk przez takie podmioty jak szkoły leśne czy gospodarstwa rolne. Dlatego wybrano proces wtryskiwania jako optymalną metodę wytwarzania podstawki będącej przedmiotem tej pracy.

Wykonanie tak skomplikowanego narzędzia, jakim jest forma wtryskowa, oprócz tego, że jest kosztowne, może nastręczać pewnych trudności już na etapie projektowania. Trudno jest przewidzieć drogę płynięcia uplastycznionego tworzywa, lokalizację wystąpienia potencjalnych pułapek powietrznych, linie łączenia strug tworzyw itp. bez posiłkowania się jakimkolwiek komputerowym programem inżynierskim. Dlatego symulacja komputerowa procesu wtryskiwania stała się nieocenioną metodą weryfikacji poprawności geometrycznej analizowanego modelu i wykrywania potencjalnych zagrożeń wynikających np. z obecności pęcherzy gazów czy linii łączenia strug tworzywa w miejscach silnie obciążonych podczas eksploatacji. Analiza numeryczna pozwala również na oszacowanie wpływu skurczu przetwórczego na dokładność wymiarową oraz kierunku przepływu tworzywa na późniejszą deformację lub wypaczenia.

Istnieje również możliwość przeanalizowania wpływu temperatur na przebieg procesu wtryskiwania, od temperatury trysku po temperaturę formy i pozwala na dobranie optymalnego czasu chłodzenia w formie. Wykorzystanie symulacji komputerowej znacząco zmniejsza ryzyko popełnienia błędu podczas projektowania formy wtryskowej i pozwala uniknąć kosztownych poprawek formy lub, w skrajnych przypadkach, nawet wykonywania jej od nowa. Wprowadzenie własnych parametrów tworzywa do bazy danych dodatkowo zwiększa dokładność otrzymywanych wyników.

Literatura

- [1] Kaczmar J. W., Dmitruk A. G., *Analiza techniczna i ekonomiczna wytwarzania wyrobów z tworzyw polimerowych i ze stali*. Przetwórstwo Tworzyw, 2013, 151, s. 9–15.
- [2] Garbacz T., Sikora J. W., *Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Ćwiczenia laboratoryjne. Część 1*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2012.
- [3] Jachowicz T., Klepka T., *Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Ćwiczenia laboratoryjne. Część 2*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2012.
- [4] Sikora R., *Maszyny i urządzenia do przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych. Ćwiczenia laboratoryjne*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2001.
- [5] Materiały dydaktyczne Politechniki Wrocławskiej – *Technologie przetwórstwa tworzyw polimerowych*:
<http://www.tworzywa.pwr.wroc.pl/pl/dydaktyka/techniki-wytwarzania>

- [6] Portal programów inżynierskich:
<http://www.procad.pl/autodesk/mechanika/autodesk-simulation-moldflow/narzedzia-wymiany-i-obrobki-danych-cad>
- [7] Materiały dydaktyczne Politechniki Rzeszowskiej – *Usuwanie i zapobieganie defektom wyprasek*:
http://www.prz.rzeszow.pl/chemia/zts/Wady_usuwanie_polski_moje.pdf
- [8] Materiały dydaktyczne Politechniki Warszawskiej – *Formowanie wtryskowe tworzyw polimerowych*:
<http://grafit.mchtr.pw.edu.pl/~askalski/PTW-lab/PTW1.pdf>
- [9] Zakładka branżowa firmy Trach – Termoformowanie próżniowe tworzyw sztucznych:
- [10] <http://www.trach.pl/termoformowanie-prozniowe/>
- [11] Strona branżowa poświęcona procesom przetwórstwa tworzyw sztucznych:
- [12] <https://produkcjatorzyw.wordpress.com/2014/10/15/prasowanie/>
- [13] <http://www.toolsfactory.com/>
- [14] <http://www.toolsfactory.pl/co-to-jest-termoformowanie/>
- [15] Bociąga E.: *Modelowanie procesu wypełniania gniazda formy wtryskowej*. Polimery, 2002, 47, s.122–129.
- [16] Bociąga E., Jaruga T.: *Powstawanie obszarów łączenia strumieni tworzywa w wypraskach z wielogniazdowej formy wtryskowej*. Polimery, 2009, 54, s. 654–661.
- [17] Strona branżowa poświęcona procesom przetwórstwa tworzyw sztucznych:
- [18] <http://tworzywa.blogspot.com/2009/05/termoformowanie-tworzyw-sztucznych.html>
- [19] <http://radpol.info/index.php?id=4&album=5>

2.3. Wtryskiwanie wyrobów z jednoczesnym łączeniem w formie

Wstęp

Obecnie tworzywa polimerowe wykorzystywane są do wytwarzania wyrobów wykorzystywanych we wszystkich branżach przemysłowych. Szczególną dziedziną przemysłu jest inżynieria biomedyczna. Wykorzystywane są w niej materiały o ściśle określonych właściwościach, a wyroby muszą spełniać rygorystyczne wymagania jakościowe.

Do wytwarzania wytworów wykorzystuje się wiele metod przetwórstwa, skategoryzowanych w trzech głównych grupach: PCF, PFC I oraz PFC II. Obecnie do najbardziej popularnych metod należy wtryskiwanie oraz wytłaczanie. Technologie te są stale rozwijane w celu uzyskania najlepszych rezultatów wytwarzania. Przykładem nowej metody wtryskiwania jest wtryskiwanie z łączeniem w formie (IMA), pozwalająca uzyskiwać złożone wypraski, już na poziomie wtryskiwania w formie, bez konieczności zewnętrznego składania poszczególnych części.

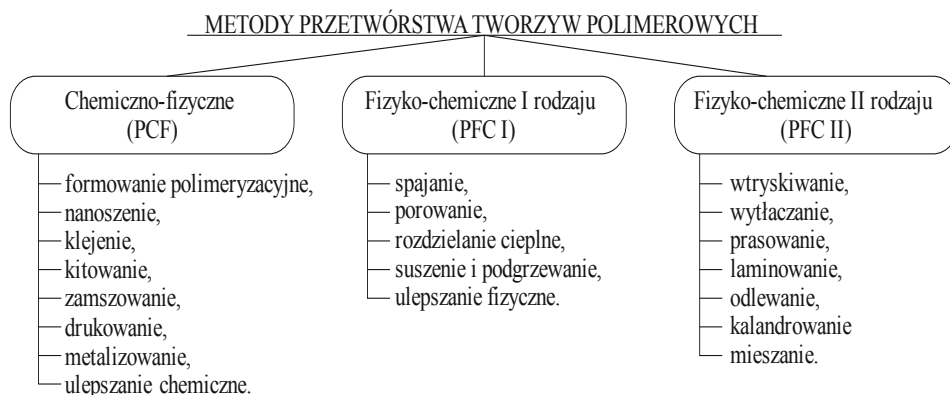
Wyroby polimerowe stosowane w medycynie są wytwarzane z materiałów, posiadających właściwości fizyczne, mechaniczne, termiczne oraz niekiedy elektryczne, czy magnetyczne, zapewniające ich bezpieczne użytkowanie. W tym celu powszechnie znane tworzywa są modyfikowane w celu nadania im dodatkowych cech jak odporność radiacyjna, możliwość dezynfekcji, itp.

Przykładem wyrobów polimerowych stosowanych w medycynie są filtry strzykawkowe, umożliwiające filtrację podawanej cieczy przed aplikacją. Filtry te są obecnie wytwarzane na podstawie konstrukcji ze zgłoszenia patentowego, co oznacza, że pomimo wytwarzania ich przez wielu producentów, są one takie same. Zasadne jest więc stworzenie nowej konstrukcji filtra, alternatywnej do obecnie znanej, spełniającej tą samą funkcję, lecz z lepszego materiału, z wykorzystaniem nowego sposobu rozprowadzania i zbierania filtrowanej cieczy oraz wytwarzanego w sposób szybszy i dokładniejszy, a więc i ekonomiczniejszy, dzięki zastosowaniu innowacyjnej metody przetwórstwa, jaką jest wtryskiwanie z łączeniem w formie (z ang. In Mould Assembly).

W pracy omówiono przebieg prac nad doborem odpowiedniej technologii wytwarzania i opracowaniu nowej konstrukcji.

Przegląd wybranych metod przetwórstwa tworzyw polimerowych

Metody przetwórstwa tworzyw polimerowych dzielą na się 3 główne grupy: fizyczno-chemiczne I rodzaju, fizyczno-chemiczne II-rodzaju oraz chemiczno-fizyczne. Metody fizyczno-chemiczne charakteryzują wspólną cechą, jaką jest przetwórstwo poprzez uplastycznianie, natomiast w metodach chemiczno-fizycznych przetwórstwo odbywa się na skutek zmian struktury chemicznej wytworów. Podział metod przetwórstwa został przedstawiony na rysunku 1.



Rys. 1. Podział metod przetwórstwa tworzyw polimerowych [12]

Metody fizyko-chemiczne I rodzaju są to metody przetwórstwa tworzyw polimerowych, charakteryzujące się prostymi technologicznie rozwiązaniami kształtowania wyrobów. Metody te są stosowane do zmiany struktury geometrycznej, powierzchni lub właściwości fizycznych wyrobów otrzymanych uprzednio przy wykorzystaniu metod fizyko-chemicznych II rodzaju. [10, 11, 12, 13].

Metody fizyko-chemiczne II rodzaju są to metody przetwórstwa tworzyw polimerowych, charakteryzujące się złożonymi technologicznie rozwiązaniami kształtowania wyrobów. Metody te są stosowane do nadawania struktury geometrycznej (kształt, wymiar, rodzaj powierzchni, itp.) wyrobom, w wyniku kształtowania uplastycznionego, w strefie uplastyczniania, tworzywa, w postaci granulatu albo proszku lub w wyniku kształtowania tworzywa polimerizowanego bezpośrednio w procesie wytwarzania wyrobu.

Wtryskiwanie z łączeniem w formie (IMA)

Obecnie rozwijane są nowe metody wtryskiwania, mające na celu, nie tylko nadanie kształtu wytworowi, ale również zapewnienie możliwości łączenia kilku tworzyw lub kształtów już na etapie wtrysku. Przykładem takich metod może być obtrysk, czy wtryskiwanie sandwich. Jedną ze stosunkowo młodych technik wtryskiwania jest In Mould Assembly, polegająca na wtryskiwaniu kolejno kilku tworzyw do jednej formy, z gniazdami o różnym kształcie, w celu uzyskania jednego wyrobu, z wielu materiałów o różnych kształtach (połączonych ze sobą). W tym celu projektowane są specjalne formy wtryskowe, a poszczególne partycje wypraski są wtryskiwane w odpowiednie gniazda, po czym następuję zmiana miejsc form lub gniazd i kolejny wtrysk [1–3, 6–8].

Przykładowe wytwory otrzymywane poprzez zastosowanie IMA przedstawiono na rysunku 2.



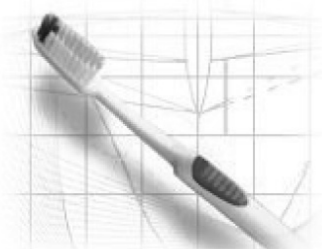
Zabawki



Wytwory medyczne



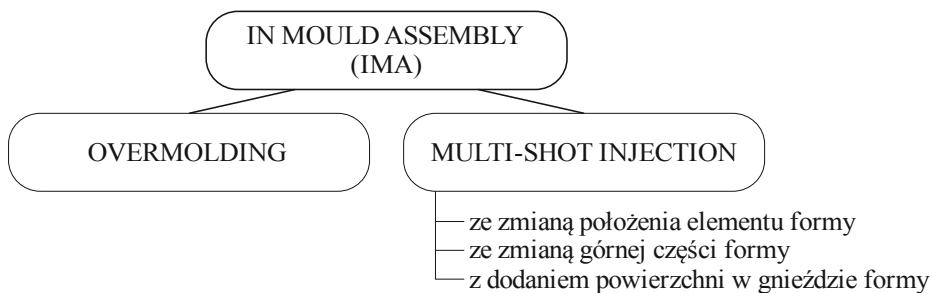
Obudowy elektronarzędzi



Szczoteczki do zębów

Rys. 2. Przykładowe wytwory otrzymywane technologią IMA

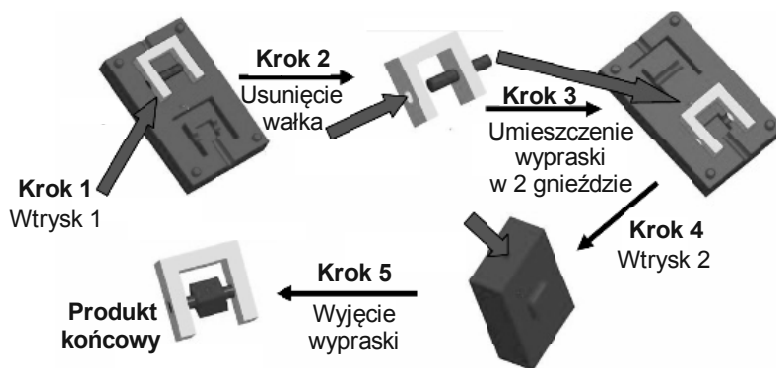
Istnieje kilka rozwiązań tej metody, a najbardziej popularne odmiany to overmolding oraz multi-shot molding process (rys. 3).



Rys. 3. Podział rozwiązań metody wtryskiwania z łączeniem w formie (IMA)

Rozwiązanie o nazwie „overmolding” polega na wstępnym uformowaniu elementu, w gnieździe wtryskowym (również z wykorzystaniem elementów pomocniczych możliwych do usunięcia), a następnie umieszczenia ręcznego lub automatycznego w drugim gnieździe formy wtryskowej i wtrysku. Metoda ta

możliwa jest do realizacji przy wykorzystaniu tradycyjnych form wtryskowych. Przykład przebiegu tego procesu został przedstawiony na rysunku 4.



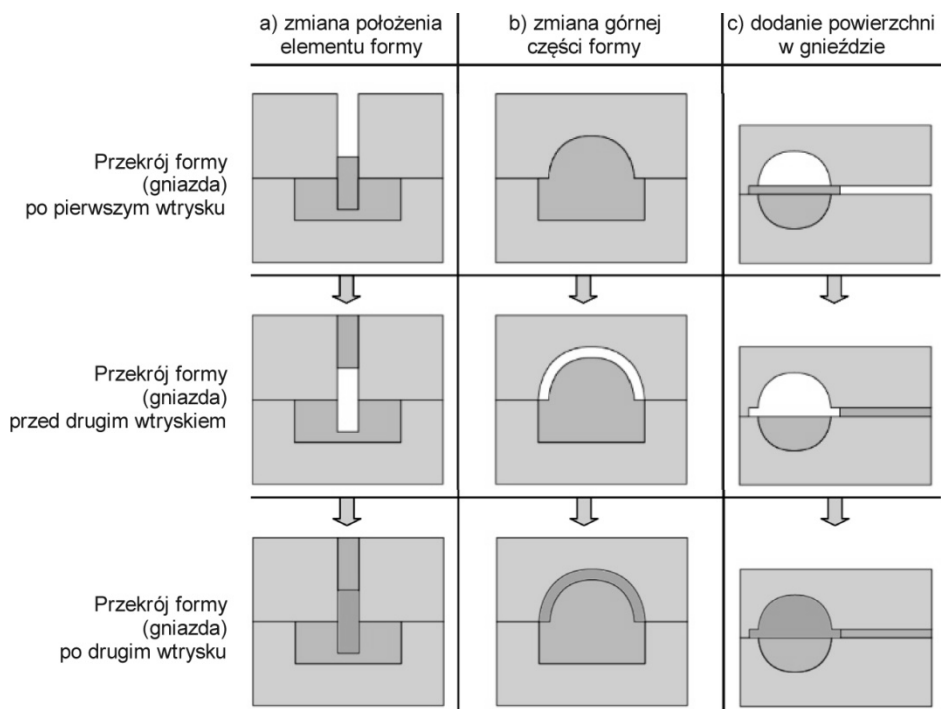
Rys. 4. Przebieg procesu IMA przegubu, przy wykorzystaniu rozwiązania overmoldingu

Drugie rozwiązanie polega na użyciu zmiennego kształtu gniazda formy (z ang. „multi-shot injection molding process”). W tym rozwiązaniu wypraska uzyskana pierwszym wtryskiem, pozostaje w formie na drugi wtrysk. Przed drugim wtryskiem kształt gniazda formy jest zmieniany. Istnieje wiele sposobów zmiany geometrii gniazda przed drugim wtryskiem, ale najpopularniejsze są trzy metody:

- zmiana położenia jednego lub kilku elementów formy po pierwszym wtrysku,
- zmiana połowy lub części formy wtryskowej (z gniazdem),
- dodanie lub odjęcie powierzchni gniazda w formie wtryskowej [1].

Przebieg procesu IMA z wykorzystaniem zmiennego kształtu gniazda formy (multi-shot injection) został przedstawiony na rysunku 5.

Rozwiązanie wykorzystujące zmienny kształt gniazda formy wtryskowej, zapewnia stałe położenie wypraski podczas procesu wtryskiwania, dzięki czemu unika się ryzyka przesunięcia wtrysku 1 względem 2, możliwego w rozwiązaniu „overmoldingu”. Rozwiązanie to wymaga jedna zastosowania specjalistycznych form wtryskowych, przez co jest bardziej kosztowne [1, 2, 3, 6, 7, 8].



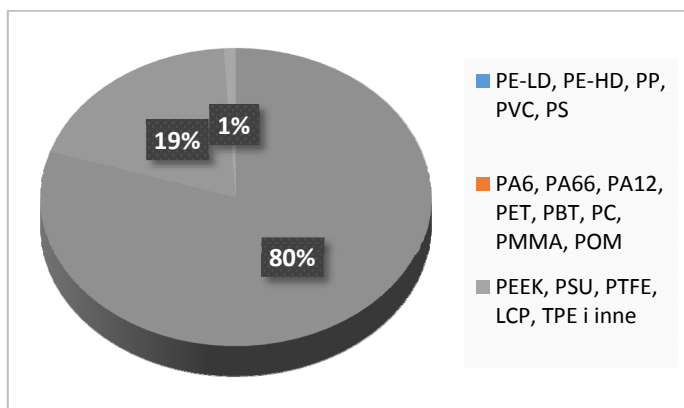
Rys. 5. Przebieg procesu IMA z wykorzystaniem zmiennego kształtu gniazda formy [1]

Charakterystyka tworzyw polimerowych wykorzystywanych w medycynie

Tworzywa polimerowe używane są w medycynie od początku XIX wieku. Przykładem jednego z pierwszych zastosowań są młoteczki z galalitu do badań neurologicznych, a także późniejsze stetoskopy z bakelitu, czy stosowanie celuloиду do uzupełniania ubytków kości czaszki.

Ze względu na łatwość obróbki oraz cenę zarówno materiału, jak i technologii przetwarzania, tworzywa polimerowe coraz częściej stosuje się do wykonywania przyrządów medycznych, takich jak np. strzykawki, rękawiczki jednorazowe, dreny i części maszyn diagnostycznych. Ponad połowa materiałów polimerowych (ok. 55%) wykorzystywana jest do wytwarzania sprzętu pomocniczego, instrumentów i aparatury oraz protez i innych implantów. Pozostałe 45% to opakowania stosowane w medycynie i farmacji.

Najczęściej stosowanymi tworzywami polimerowymi w medycynie są: polichlorek winylu (PVC), polipropylen (PP), polietylen (PE) i poliamid (PA) (rys. 6) [9].



Rys. 6. Procentowy udział tworzyw polimerowych stosowanych w medycynie [14]

Ze względu na specyficzną branżę, jaką jest medycyna, materiały w niej stosowane muszą spełniać dużą liczbę właściwości, takich jak np. jałowość czy biogodność lub odporność chemiczna. Materiał musi wykazywać dobrą odporność na czynniki sterylizujące, aby nie nastąpiła deformacja kształtu wyrobu, uwalnianie toksycznych substancji lub rozpad materiału.

Na potrzeby medycyny opracowano wiele materiałów, dedykowanych do wytwarzania wyrobów do różnych zastosowań. Przykładem takiego tworzywa jest Polipropylen (PP) o nazwie handlowej Malen P J601 (tzw. medyczny), wytwarzany przez Petrochemię S.A. Płock. Wadą polipropylenów jest brak odporności radiacyjnej, wymaganej przy niektórych wytworach dla medycyny. Pod wpływem działania wiązki szybkich elektronów w czasie sterylizacji zachodzi proces radiolizy, tj. powstają rodniki wskutek oderwania (wybicia) elektronu w najbliższym miejscu łańcucha polimeru. W przypadku polipropylenu w wyniku tego procesu następuje pękanie łańcucha (degradacja) oraz tworzenie się małych cząsteczkowych związków chemicznych zdolnych do migracji do wody i innych układów ciekłych [4]. W związku z tym opracowywane są materiały modyfikowane, mające polepszoną odporność radiacyjną. Przykładem takiego tworzywa jest PP-Mod (Patent PL 169177). Składnikiem podstawowym kompozycji PP-Mod jest homopolimer polipropylenu, Malen PJ601 (tzw. medyczny). Stanowi on 80% zawartości kompozycji. Ważnym dodatkiem jest także kopolimer poli(propylen-co-etylen), Malen P J330 odznaczający się zwiększoną odpornością, który spełnia rolę wewnętrznego efektu ochronnego w tej kompozycji.

Dodatkowo dodany jest kopolimer poli(etylen-co-octan winylu), Eseeorene UL00115, będący odpornym na radiolizę poniżej 60 kGy, który oprócz dodatkowego efektu ochronnego umożliwia równomierne rozprzowanie składników w kompozycji (tzw. proces dyspergowania) [4, 5].

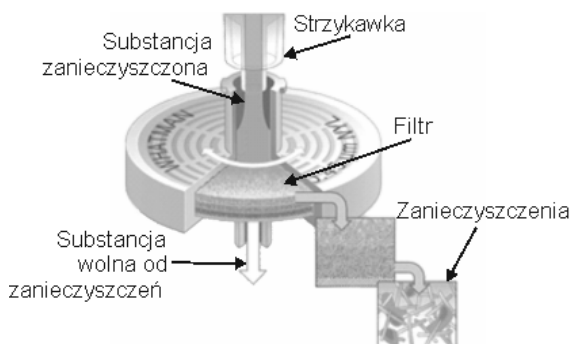
Dostępne tworzywa polimerowe można modyfikować w zależności od określonych wymagań. Wytworzone kompozycje tworzyw można sprawdzić, pod względem wymaganych właściwości, korzystając z takich metod jak np. elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR).

Budowa filtra strzykawkowego

Filtr strzykawkowy służy to oddzielania zanieczyszczeń stałych z płynów znajdujących się w komorze strzykawki podczas jej opróżniania. Obecnie znane jest rozwiązanie konstrukcyjne zawarte w zgłoszeniu patentowym US 2013/0264266 [15]. Wygląd przykładowego filtra przedstawiono na rysunku 7, a zasada działania filtra została przedstawiona na rys. 8.

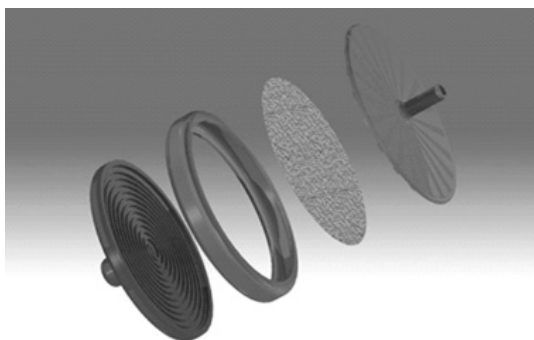


Rys. 7. Wygląd przykładowego filtra strzykawkowego



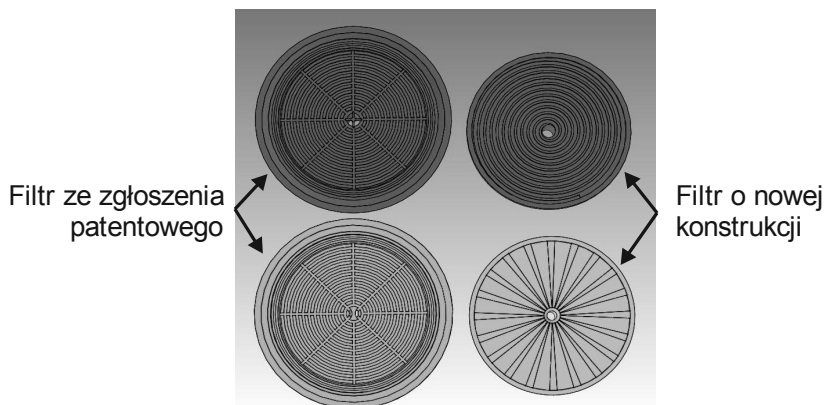
Rys. 8. Zasada działania filtra strzykawkowego

Filtr składa się z czterech części: obudowy górnej (rozpraszającej), materiału filtrującego, obudowy dolnej (zbierającej) oraz obręczy łączącej obudowy (rys. 9).



Rys. 9. Budowa filtra strzykawkowego (od lewej: obudowa górna, pierścień łączący, materiał filtrujący, obudowa dolna)

Jednym z celów badawczych było opracowanie alternatywnej konstrukcji obudowy filtra strzykawkowego. Nowa konstrukcja zawierać ma zmianę w budowie elementu rozprowadzającego płyn oraz elementu zbierającego płyn. Porównanie dwóch rodzajów filtrów zostało przedstawione na rys. 10.



Rys. 10. Porównanie konstrukcji filtra

Metody wytwarzania filtra strzykawkowego

Do wytworzenia filtra niezbędne jest zastosowanie metod przetwórstwa tworzyw polimerowych, w celu uzyskania obudowy górnej, dolnej oraz pierścienia łączącego. Do tego celu zalecane są metody wtryskiwania dokładnościowego ze zgrzewaniem, obtryskiem lub wtryskiwanie z łączeniem w formie. Z pośród dostępnych metod przetwórstwa tworzyw polimerowych, optymalną dla wytwarzania obudów filtra jest wtryskiwanie. Metoda ta pozwala uzyskać dokładne odwzorowanie struktury geometrycznej kanałów rozprowadzających i zbierających ciecz podczas filtrowania.

W celu wytworzenia kompletnego wyrobu, niezbędne jest przeprowadzenie zautomatyzowanego procesu wytwarzania, dzielącego się na etapy:

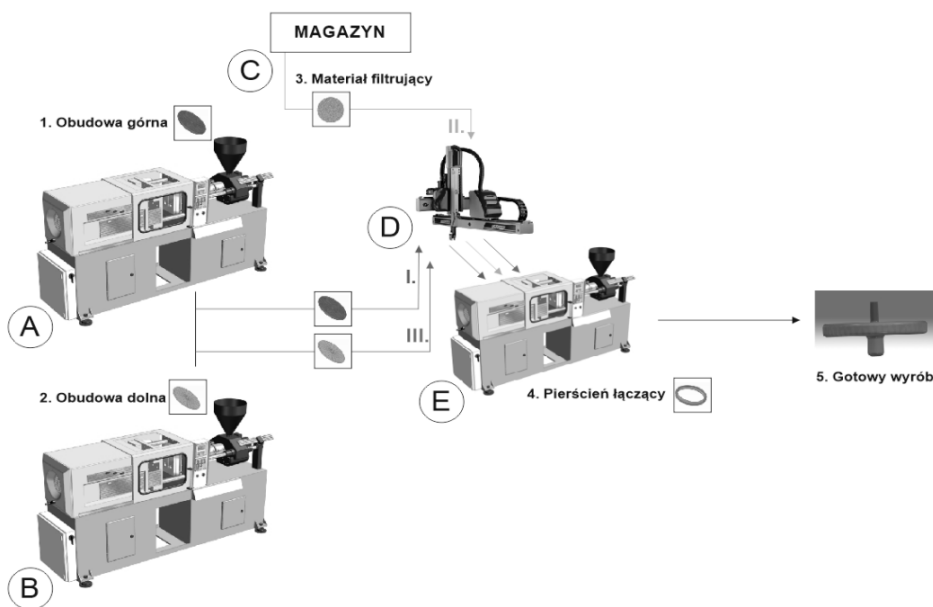
- wytworzenie obudowy górnej,
- wytworzenie obudowy dolnej,
- umieszczenie materiału filtrującego między dwie obudowy,
- szczelne zespojenie obydwu obudów.

W oparciu o znane metody przetwórstwa opracowano trzy rozwiązania wytwarzania:

- wtryskiwanie dokładnościowe z obtryskiem,
- wtryskiwanie dokładnościowe ze zgrzewaniem indukcyjnym,
- wtryskiwanie z łączeniem w formie (IMA).

Wtryskiwanie dokładnościowe z obtryskiem

W celu uzyskania kompletnego filtra strzykawkowego możliwe jest stworzenie linii technologicznej, integrującej procesy wtryskiwania dokładnościowego, podawania automatycznego oraz obtryskiwania, zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 11.

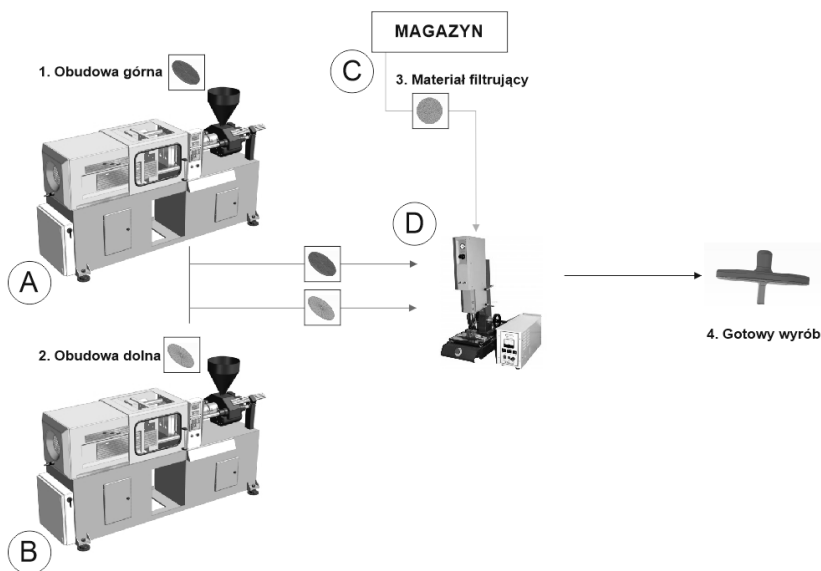


Rys. 11. Schemat linii technologicznej wtryskiwania dokładnościowego z obtryskiem

Linia technologiczna do wytwarzania gotowego wyrobu, przedstawiona na rysunku 11, składa się z 5 głównych stanowisk, połączonych ze sobą za pomocą taśmociągów. Stanowiska A, B oraz E to wtryskarki dokładnościowe (można zastąpić jedną o dwóch różnych gniazdach), stanowisko C to magazyn materiału filtrującego, a stanowisko D to robot podający półprodukty do gniazda wtryskarki (w celu obtrysku). Wypraski obudów wykonane na stanowiskach A oraz B, są transportowane poprzez dwa taśmociągi, (na których są ułożone w specjalnych gniazdach) do robota o symbolu D. Do robota jednocześnie transportowany jest materiał filtrujący. Robot D w określonej kolejności (obudowa górna-materiał filtrujący-obudowa dolna) pobiera półprodukty i umieszcza je w gnieździe formy wtryskowej na wtryskarce E. Następnie wykonywany jest obtrysk, kształtujący pierścień łączący, który szczelnie zespaja ze sobą obydwie obudowy. Gotowy wyrób jest transportowany do działu kontroli jakości.

Wtryskiwanie dokładnościowe ze zgrzewaniem indukcyjnym

Innym rozwiązaniem umożliwiającym otrzymanie filtra jest połączenie technologii wtryskiwania dokładnościowego ze zgrzewaniem. Ze względu na kształt i wymiary elementów łączony oraz rodzaj tworzywa, dla filtra strzykawkowego optymalne będzie zgrzewanie indukcyjne. Schemat takiej linii technologicznej został przedstawiony na rysunku 12.



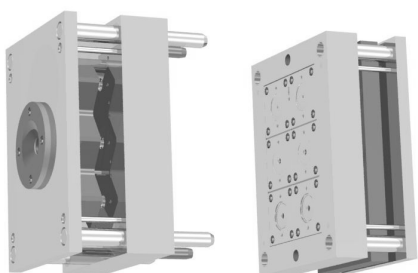
Rys. 12. Schemat linii technologicznej wtryskiwania dokładnościowego ze zgrzewaniem indukcyjnym

Linia technologiczna do wytwarzania filtra, przedstawiona na rysunku 12, składa się z 4 stanowisk: dwóch wtryskarek (A oraz B), magazynu materiału filtrującego (C) oraz zgrzewarki indukcyjnej (D). W przypadku tej linii można zastosować 2 rozwiązania podawania półproduktów: taśmowe lub ręczne. Przebieg procesu przebiega następująco: na wtryskarkach wykonywane są obudowy (możliwe jest wytwarzanie na jednej wtryskarce o 2 rodzajach gniazd formy). Następnie obudowy oraz materiał filtrujący dostarczany jest na stanowisko zgrzewania. Po złożeniu części w określonej kolejności następuje zgrzanie wyrobu na krawędziach zewnętrznych. Gotowy wyrób trafia do działu kontroli jakości.

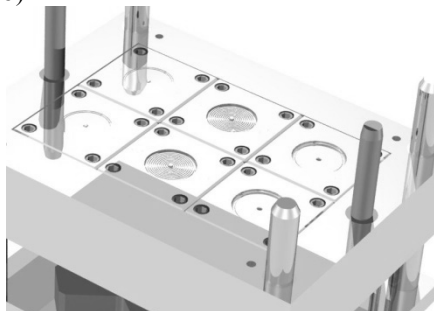
Wtryskiwanie z łączeniem w formie (IMA)

Kolejnym sposobem wytwarzania filtra jest zastosowanie metody wtryskiwania z łączeniem w formie (wygląd formy rys. 13).

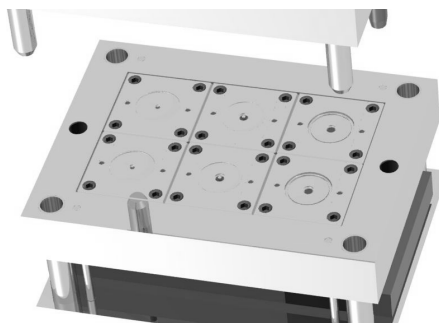
a)



b)

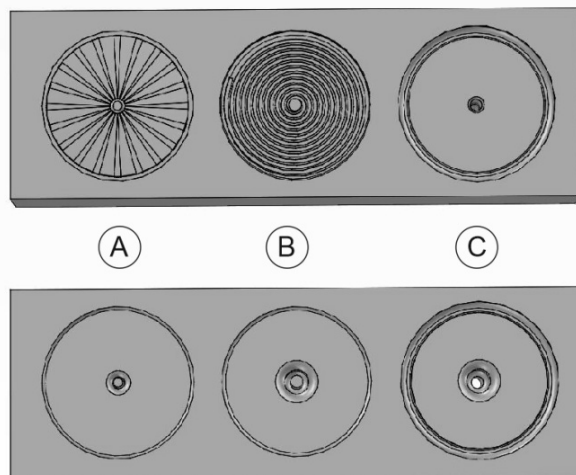


c)



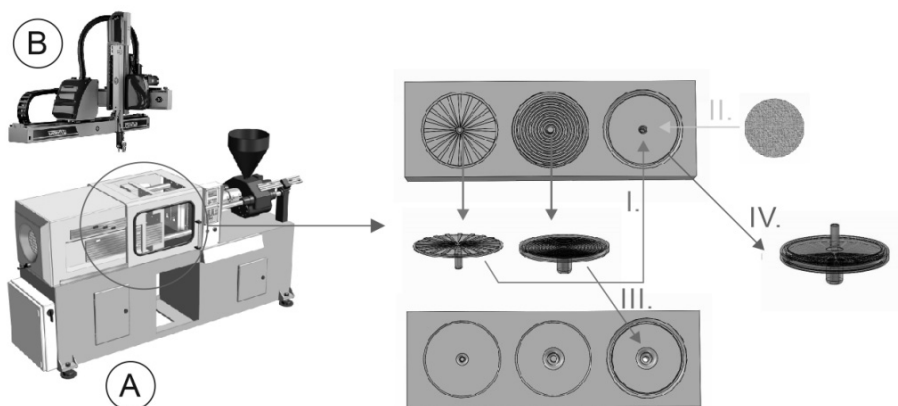
Rys. 13. Wygląd formy wtryskowej do wytwarzania filtra technologią IMA: a) otwarta forma, b) połowa formy nieruchoma, c) połowa formy ruchoma)

Forma wykorzystana podczas procesu wtryskiwania z łączeniem w formie, posiada trzy różne gniazda formujące w celu uzyskania trzech elementów przy jednym wtrysku- obudowy górnej, obudowy dolnej oraz pierścienia łączącego obudowę górną z dolną. Uproszczony wygląd gniazd formy został przedstawiony na rysunku 14.



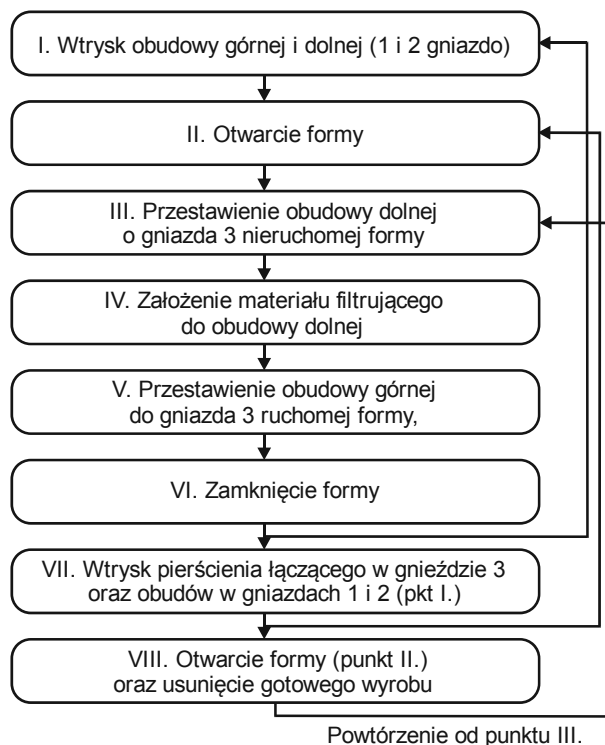
Rys. 14. Uproszczony wygląd dwóch połówek formy (na górze nieruchoma, na dole ruchoma) wtryskowej do IMA.

W przypadku wytwarzania danego wyrobu, technologii tę należy rozszerzyć o automatyczne podawanie materiału filtrującego. Przebieg procesu wytwarzania z wykorzystaniem IMA (metoda overmolding) został przedstawiony na rysunku 15.



Rys. 15. Schemat linii technologicznej In Mould Assembly

Linia technologiczna do wytwarzania gotowego wyrobu składa się z dwu stanowisk: wtryskarki (o dwóch lub trzech układach uplastyczniających, w zależności od używanej liczby materiałów podczas wtrysku) oraz robota A i B. Proces wytwarzania elementu przedstawiony został na rysunku 16.



Rys. 16. Schemat przebiegu procesu IMA

Podsumowanie

Obudowy filtra powinny zostać wykonane z tworzywa wykorzystywanego do zastosowań medycznych, wolnego od zanieczyszczeń szkodliwych. Do wytwarzania tych części został wybrany polipropylen modyfikowany (PP-Mod), odporny radiacyjnie o jakości medycznej (patent PL 169177), otrzymany w wyniku połączenia polipropylenu Malen P J601 (80% ogólnej zawartości), kopolimeru poli(propylen-co-etylen) o oznaczeniu Malen P J330 oraz kopolimeru poli(etylen-co-octan winylu) o oznaczeniu Escorene UL00115, z dodatkiem amidowego środka poślizgowego, wykorzystywany również do wytwarzania strzykawk (zgodnych z normą PN-EN ISO 7886-1:2000). Pierścień łączący obudowy może być wykonany z polipropylenu (np. Malen P J601) lub polietylenu dużej gęstości. Z uwagi na właściwości przetwórcze zaleca się jednak wykorzystanie polipropylenu (w celu optymalnego połączenia z obudowami). Materiał filtrujący jest dostarczany przez zewnętrznego producenta, ze względu na wiele odmian tego elementu.

Przedstawione zostały trzy rodzaje linii technologicznych zdolnych wytworzyć zadany wyrób. Na podstawie analizy każdego z nich, wybrano jeden,

optymalnych pod względem czasu wytwarzania, kosztów oraz ilości niezbędnych stanowisk.

Pierwsze rozwiązanie wymaga posiadania dużej ilości stanowisk technologicznych, a co za tym idzie przestrzeni warsztatowej. Dodatkowo jest niekorzystne ze względu na straty czasowe spowodowane transportowaniem półproduktów między poszczególnymi stanowiskami. Rozwiązanie to zapewnia jednak dobrą dokładność wykonanych detali oraz pełną automatyzację pracy.

Drugie rozwiązanie, zastępuje proces obtryskiwania, procesem zgrzewania indukcyjnego, przez co rezygnuje się z dodatkowego elementu filtra w postaci pierścienia łączącego. Rozwiązanie to można zrealizować przy wykorzystaniu dwóch stanowisk (wtryskarka i zgrzewarka), przy założeniu ręcznego transportu i ustawiania części. Dzięki temu zmniejszają się koszty wytwarzania. Zwiększają się natomiast straty czasowe. Dodatkowo minusem tego rozwiązania, związanym z rezygnacją z pierścienia łączącego, jest ryzyko nieszczelności lub rozszczelniania się zgrzewu pod wpływem naporu cieczy.

Trzecie rozwiązanie wymaga najmniejszej ilości stanowisk technologicznych, w związku z czym zmniejszają się koszty utrzymania i amortyzacji maszyn. Wymagana jest jedna wtryskarka z minimum 2 układami uplastyczniania ze względu na korzystanie z jednej formy wtryskowej dla kilku tworzyw. Dużą zaletą tego rozwiązania są minimalne straty czasowe spowodowane przekładaniem półproduktów wewnątrz formy wtryskowej. Kolejną pozytywną cechą jest w pełni zautomatyzowany proces wytwarzania.

Literatura

- [1] Ananthanarayanan A., *Development of In-Mold Assembly Methods for Producing Mesoscale Revolute Joints*, ProQuest LLC, Ann Arbor 2009.
- [2] Beaumont J.P., Nagel R., Sherman R.: *Successful Injection Molding: Process, Design, and Simulation*. 1st Edition ed. Hanser Gardner Publications, 2002.
- [3] Beaumont J.P., *Runner and Gating Design Handbook: Tools for Successful Injection Molding*. Hanser Gardner Publications, 2004.
- [4] Bojarski J., Zimek Z., *Polipropylen modyfikowany odporny radiacyjnie*. PL 9702411
- [5] Bojarski J., Zimek Z., *Polipropylen modyfikowany odporny radiacyjnie*. PL 9702411
- [6] Grabowska B., *Biodegradacja tworzyw polimerowych*. Archives of foundry engineering, 2010, 10, 2, s. 57–60.
- [7] Knights M., *In-Mold Assembly: The New Frontier od Multi-Shot Molding*. Plastics Technology, 2007.
- [8] Malloy R.A., *Part Design for Injection Molding*. Hanser Gardner Publications, 1994.

- [9] Olędzka E., Sobczak M., Kołodziejski W.L., *Polimery w medycynie – przegląd dotychczasowych osiągnięć*. Polimery, 2007, nr. 11-12, s. 795–803
- [10] Pielichowski J., Pruszyński A., *Technologia tworzyw sztucznych*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1998.
- [11] Praca zbiorowa pod red. R. Sikory, *Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Podstawy logiczne, formalne i terminologiczne*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006.
- [12] Sikora R., *Przetwórstwo tworzyw wielocząsteczkowych*,. Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa, 1993.
- [13] Strankowski M., *Wytwarzanie i przetwórstwo polimerów*. Materiały dydaktyczne. Politechnika Gdańska, 2003.
- [14] Wilczyński K., *Przetwórstwo tworzyw sztucznych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2000.
- [15] Zgłoszenie patentowe nr US 0264266 (2013).

3. Maszyny i narzędzia stosowane do nowych technologii

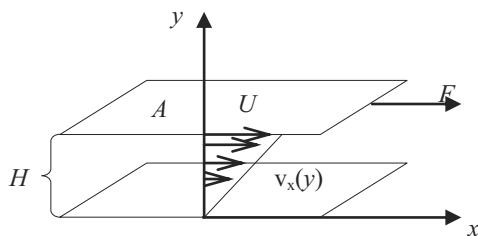
3.1. Ocena lepkości wzdłużnej materiałów polimerowych

Wstęp

Znajomość właściwości reologicznych materiałów polimerowych stanowi podstawę właściwego przebiegu przetwórczych procesów technologicznych oraz uzyskania produktów o założonych parametrach użytkowych. Ocenę przetwarzalności polimerów prowadzi się w oparciu o tzw. wskaźniki przetwarzalności, które szczegółowo zostały opisane we wcześniejszej publikacji [1]. Większość z wskaźników stanowi wielkości reologiczne, charakteryzujące zachowanie się polimeru w warunkach przepływu i mogą być określane ilościowo i jakościowo tylko w takich warunkach. Do podstawowych parametrów reologicznych zaliczyć można lepkość, którą w najbardziej ogólnym rozumieniu tego pojęcia, można zdefiniować jako właściwość płynu określającą opory stawiane przez płyn podczas jego przepływu. Za pomocą lepkości można ilościowo określić wielkość tarcia wewnętrznego płynu. W zależności od typu badanego materiału, jego charakteru oraz warunków przepływu stosuje się różne rodzaje lepkości, między innymi: lepkość dynamiczną, lepkość kinematyczną, lepkość wzdłużną.

Rodzaje lepkości

Najlepiej poznanym i najbardziej rozpowszechnionym rodzajem lepkości jest lepkość dynamiczna. Jest to wartość określająca zachowanie płynu podczas przepływu wleczonego (ścinalania).



Rys. 1. Schemat przepływu ścinającego prostego [2–6]: A – powierzchnia płyty, F – siła, U – prędkość ruchomej płyty, H – odległość między płytami, $v_x(y)$ – rozkład prędkości

Model przepływu ścinającego przedstawia powyższy schemat (rys. 1). Zakłada on, że rozpatrywany element płynu znajduje się pomiędzy dwoma płytami o znanej powierzchni. Jedna z nich jest nieruchoma, a druga porusza się ze znaną prędkością pod wpływem siły zewnętrznej. Na powierzchni płyt

nie występuje zjawisko poślizgu. Przepływ wywołany w ten sposób charakteryzuje się liniowym rozkładem prędkości. Prędkość przy powierzchni płyty ruchomej równa jest prędkości płyty, natomiast przy powierzchni płyty nieruchomej równa jest zeru [2–7].

W przedstawionym układzie naprężenie styczne (τ_{yx}) stanowi stosunek siły (F) do powierzchni płyty (A). Szybkość ścinania określana jest jako gradient prędkości w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu. Lepkość dynamiczna rozpatrywanego elementu płynu (η) jest współczynnikiem proporcjonalności zależności naprężenia od szybkości ścinania:

$$\tau_{yx} = \eta \cdot \frac{dv_x}{dy} \quad (1)$$

Powyższy wzór, znany jako prawo lepkości Newtona, opisuje lepkość dynamiczną w sposób ogólny. Jest on słuszny dla gazów, cieczy oraz roztworów o małej masie cząsteczkowej. Dla płynów niespełniających prawa lepkości Newtona opracowano bardziej szczegółowe modele reologiczne (Ostwalda-de Waele, Bingham, Herschela-Bulkleya), szczegółowo opisane w literaturze [2–6].

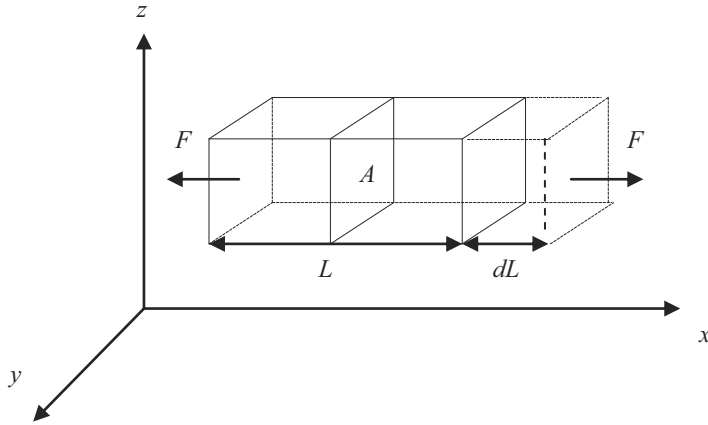
Innym, często spotykanym w literaturze rodzajem lepkości jest lepkość kinematyczna. Podobnie jak lepkość dynamiczna odnosi się ona do przepływu ścinającego. Jej wartość określana jest jako lepkość dynamiczna odniesiona do gęstości badanego materiału (ρ) w danej temperaturze [2–6]:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2)$$

Lepkość wzdłużna

Przedstawione powyżej rodzaje lepkości odnoszą się do przepływów ścinających, które to należą do najczęściej występujących w przemyśle typów przepływów. Do połowy lat 60-tych ubiegłego stulecia reologia zajmowała się zagadnieniami lepkości z punktu widzenia przepływów ścinających. Rozwój przetwórstwa tworzyw polimerowych, a w szczególności pojawienie się takich procesów przetwórstwa jak przedzenie włókien, wytłaczanie z rozdmuchiowaniem (swobodnym, nieswobodnym), wtryskiwanie z rozdmuchiowaniem, wymusił konieczność analizy lepkości tworzyw polimerowych w przepływach rozciągających [2, 5, 7]. Przepływy rozciągające występują również w kanałach narzędzi przetwórczych (formy wtryskowe, głowice wytłaczarskie), każda zmiana geometrii kanału powoduje przepływ z udziałem rozciągania. W większości z wyżej wymienionych procesów, lub na ich poszczególnym etapie przebiegu (np.: rozdmuch strugi w formie, rozdmuch rękawa foliowego), występuje przewaga przepływów rozciągających w stosunku do przepływów ścinających.

Od przepływu ścinającego przepływ rozciągający odróżnia się bezpośrednim przyłożeniem siły do elementu płynu oraz brakiem ograniczenia obszaru przepływu za pomocą jakichkolwiek powierzchni. Pojęcie lepkości, w odniesieniu do przepływów rozciągających, wprowadził Trouton w 1906 r. Określił on miarę oporu materiału podczas takich przepływów, jako stosunek naprężenia normalnego do szybkości odkształcenia przy rozciąganiu [2, 8]. Model jednoosiowego przepływu rozciągającego przedstawić można za pomocą poniższego schematu (rys. 2).



Rys. 2. Schemat jednoosiowego przepływu rozciągającego [2, 6]: L – długość elementu płynu, dL – wydłużenie elementu płynu, F – siła rozciągająca, A – powierzchnia przekroju elementu płynu

Jak wynika z powyższego rysunku, element płynu o długości L , po upływie czasu dt , zostanie wydłużony o odcinek dL , tym samym odkształcenie będzie równe [2]:

$$d\varepsilon = \frac{dL}{L} \quad (3)$$

Ponieważ $dL = Udt$, powstaje wyrażenie wyznaczające prędkość odkształcenia, czyli szybkość rozciągania [2]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \dot{\varepsilon} = \frac{dL}{L} \cdot \frac{1}{dt} = \frac{U}{L} = \frac{dv_x}{dx} \quad (4)$$

gdzie: U – prędkość czoła próbki podczas rozciągania.

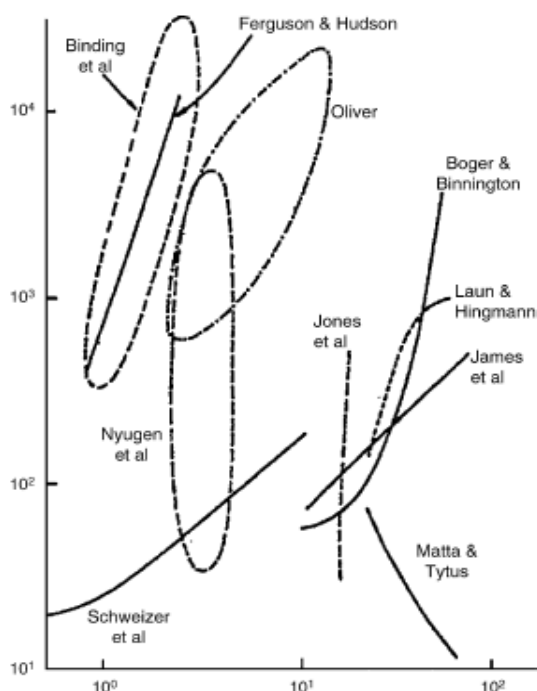
Lepkość wzdłużną, zgodnie z definicją Troutona [2, 8], określa stosunek naprężenia normalnego (σ_n) do szybkości rozciągania:

$$\eta_e = \frac{\sigma_n}{\dot{\varepsilon}} = \frac{\sigma_{xx}}{\left(\frac{dv_x}{dx}\right)} \quad (5)$$

gdzie: η_e – lepkość przy rozciąganiu, zwana również lepkością wzdłużną.

Wyznaczanie lepkości wzdłużnej

Pomiary lepkości wzdłużnej ze względu na rodzaj i specyfikę próbek (płyny o różnej lepkości) oraz złożoność zjawiska, stwarzają wiele problemów technicznych oraz determinują ciągły rozwój stosowanych w tym zakresie technik pomiarowych [6]. Wyniki silnie zależą od stosowanej metody pomiarowej oraz modelu reologicznego. Potwierdzenie tego stanowi zestawienie dokonane przez Petrie [9], przedstawiające zależności lepkości wzdłużnych od szybkości rozciągania, wyznaczone według różnych technik pomiarowych. W zależności od stosowanego modelu reologicznego omawiane zależności charakteryzują się różnym przebiegiem oraz wartościami lepkości wzdłużnej, w tych samych zakresach szybkości rozciągania.



Rys. 3. Zależność lepkości wzdłużnej w funkcji szybkości rozciągania, według różnych modeli reologicznych [9]

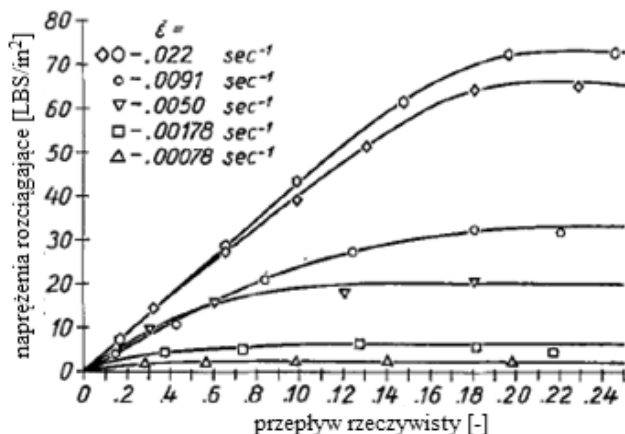
Za pierwsze próby wyznaczenia lepkości wzdłużnej uznaje się badania prowadzone przez Troutona, opublikowane w 1906 roku. Ich tematem były właściwości smoły poddanej przepływowi wzdłużnym. Przepływy rozciągające uzyskiwane były poprzez zamocowanie do specjalnie ukształtowanej próbki skrzynki z obciążnikami [8]. Pierwsza praca podejmująca zagadnienie lepkości wzdłużnej uplastycznionych polimerów została opublikowana przez Ballmana [10] i dotyczyła pomiaru η_e polistyrenu z szybkością rozciągania w zakresie od $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ do około $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Ballman do badań wykorzystał aparaturę (Materials Technology Tester Model No. VHS-21) umożliwiającą uzyskanie stałej szybkości rozciągania ($\dot{\varepsilon}$), poprzez dobranie szybkości przesuwu szczęk mocujących próbkę, według wzoru [10]:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d \ln \left(\frac{l}{l_0} \right)}{dt} \quad (6)$$

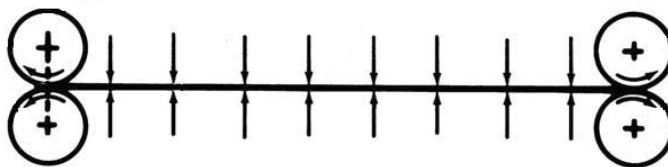
gdzie: l_0 – początkowa odległość pomiędzy uchwytami, l – odległość pomiędzy uchwytami w czasie t .

Zastosowane urządzenie pomiarowe wyposażone było w piec grzewczy umożliwiający przeprowadzenie próbki w stan stopiony. Pomiary prowadzono w temperaturze około 150°C . Uzyskane szybkości rozciągania mieściły się w zakresie od około $0,00078$ do około $0,22 \text{ s}^{-1}$. Wartość lepkości wzdłużnej polistyrenu wyznaczono z wykresów zależności naprężenia od szybkości rozciągania (rys. 4).



Rys. 4. Zależność naprężenia w funkcji przepływu całkowitego [10]
(1 LBS/in² = 6894,41 Pa)

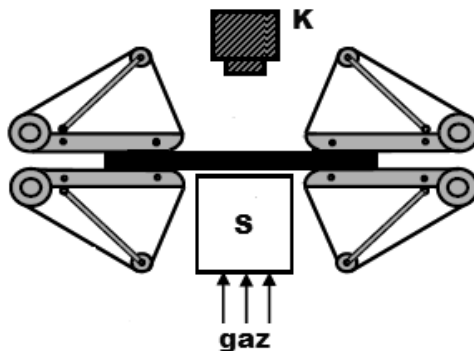
Pomiarami lepkości wzdłużnej polimerów zainteresowali się kolejni badacze. I tak w roku 1969 roku Meissner wraz z firmą BASF opracowali kolejny aparat do wyznaczania lepkości wzdłużnej (różniący się w zasadzie działania od konstrukcji Ballmana) [10]. Próbki w postaci wytłoczonych prętów polimerowych umieszczano w łaźni olejowej. Temperaturę łaźni dobierano tak, aby przeprowadzić polimer do stanu stopionego. Próbki unosiły się swobodnie na powierzchni cieczy. Uchwyty mocujące próbkę składały się z dwóch ruchomych walców, których obroty umożliwiały uzyskanie przepływu rozciągającego (rys. 5).



Rys. 5. Schemat budowy reometru Meissnera [10]

Powyższy aparat posłużył do wyznaczenia lepkości wzdłużnej polietylenu. Temperatura łaźni olejowej wynosiła 150°C, a uzyskane wartości szybkości rozciągania mieściły się w zakresie od 0,001, do 0,01 s⁻¹. Uzyskane krzywe naprężenie – przepływ całkowity odpowiadały krzywom uzyskanym wcześniej przez Ballmana.

W kolejnych latach konstrukcja reometru Meissnera została zmodyfikowana przez Hastettlera. W tym przypadku walce, służące jako uchwyty do zamontowania próbki, zostały zastąpione zaciskami taśmowymi (rys. 6).

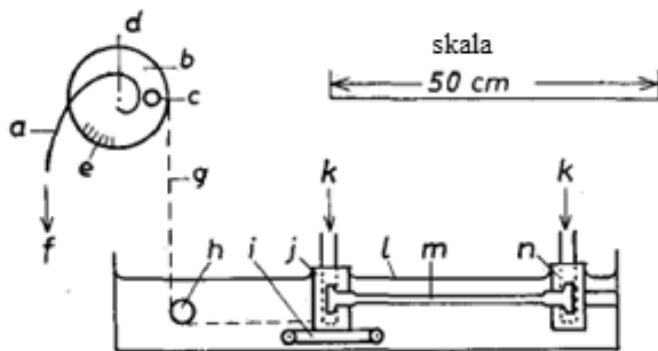


Rys. 6. Schemat budowy reometru Meissnera – Hastettlera [12]:
(K – kamera, S – porowaty stolik)

Rozwiązanie tego typu umożliwiło prowadzenie badań na próbkach prostokątnych. W reometrze konstrukcji Meissnera – Hastettlera zrezygnowano

z ogrzewania próbki przy użyciu kąpeli olejowej. Zastosowano poduszkę powietrzną, która pozwoliła zapobiec występowaniu odkształceń uplastycznionej próbki pod własnym ciężarem [12]. Wyeliminowanie kąpeli olejowej umożliwiło prowadzenie pomiarów w wyższych temperaturach do 350°C. Maksymalna wartość szybkości rozciągania uzyskiwana w reometrze Meissnera–Hastettlera, wynosiła około 1 s⁻¹. Pomiar szybkości rozciągania dokonywano na podstawie obserwacji ruchu cząsteczek za pomocą kamery. Opisywane urządzenie zostało wprowadzone do produkcji przez firmę Rheometric Scientific [12].

Przełomowa praca z zakresu oceny lepkości wzdluznej ukazała się w roku 1969 [13]. Przedmiotem badań, opublikowanych przez Cogswella, było porównanie wyników uzyskiwanych z trzech odrębnych eksperymentów (technik badawczych). Lepkość wzdluzna została wyznaczona podczas przepływu zbieżnego w dyszy wytłaczarskiej, podczas wyciągania włókien oraz za pomocą reometru rozciągającego, którego budowa zbliżona była do reometru Meissnera. Użyty w badaniach reometr rozciągający składał się, podobnie jak reometr Meissnera, z łaźni olejowej, w której znajdowała się próbka w stanie stopionym. Zastosowano uchwyty na próbkę w formie zacisków zamiast walców. Jeden z uchwytów zamontowano na ruchomym wózku. Siłę rozciągającą wywoływano stosując odpowiednie obciążenie poprzez koło napędowe. Schemat reometru rozciągającego konstrukcji Cogswella przedstawia rysunek 7. Tego typu rozwiązanie konstrukcyjne reometru umożliwiło prowadzenie badań przy stałym naprężeniu i dokładnie zdefiniowanym przepływie. Wadą aparatu było ograniczenie czasu rozciągania do dziesięciu sekund oraz badanych materiałów do takich, których lepkość jest większa niż 10⁶ Pa·s.



Rys. 7. Schemat budowy stałonaprężeniowego reometru rozciągającego [13]:
a – krzywka prowadząca, b – koło napędowe, c – przeciwwaga, d – oś, e – wskaźnik odkształcenia, f – obciążenie, g – łańcuch, h – rolka, i – wózek, j – ruchomy zacisk, k – woda chłodząca, l – olej, m – próbka, n – nieruchomy zacisk

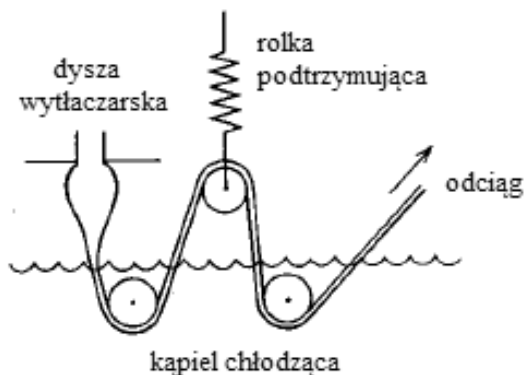
Do oceny lepkości wzdłużnej podczas wyciągania włókien, Cogswell zaproponował technikę przędzenia ze stopu. Materiał polimerowy poddawano procesowi uplastyczniania we włókniarce, a następnie przetłaczano przez dyszę do kąpieli chłodzącej. Odciągane włókno podgrzewano powyżej temperatury topnienia, w celu wyeliminowania naprężeń zamrożonych podczas gwałtownego chłodzenia. Schemat przebiegu eksperymentu przedstawiono na rysunku 8. Wyznaczanie lepkości wzdłużnej podczas wyciągania włókien oparte jest o znajomość objętościowego natężenia przepływu ($\dot{Q}$), wysokości odciągania (h), odkształcenia plastycznego (ε_v), oraz siły powstającej na rolce podtrzymującej (T_g) [13]:

$$\eta_e = \frac{T_g \cdot h}{\dot{Q} \cdot \varepsilon_v} \quad (7)$$

Odształcenia określane są na podstawie stosunku promieni strugi w różnych fazach procesu:

$$\varepsilon_T = \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 \quad \varepsilon_R = \ln\left(\frac{r_3}{r_2}\right)^2 \quad \varepsilon_V = \ln\left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2 \quad (8)$$

gdzie: r_1 – promień próbki przed rozciąganiem, r_2 – promień próbki po rozciągnięciu, r_3 – promień próbki po relaksacji, ε_T – odkształcenie całkowite, ε_R – odkształcenie sprężyste, ε_V – odkształcenie plastyczne.



Rys. 8. Schemat procesu przędzenia włókien [13]

Trzecia z porównywanych przez Cogswella metod wyznaczania lepkości wzdłużnej opierała się na zjawiskach towarzyszących przepływowi stopionego tworzywa przez kapilarę. Podstawę tej metody stanowiła analiza straty wlotowej

ciśnienia Δp_e [2,13,14]. Lepkość wzdłużną oraz szybkość rozciągania wyznacza się w tym przypadku z następujących zależności [2,13,14]:

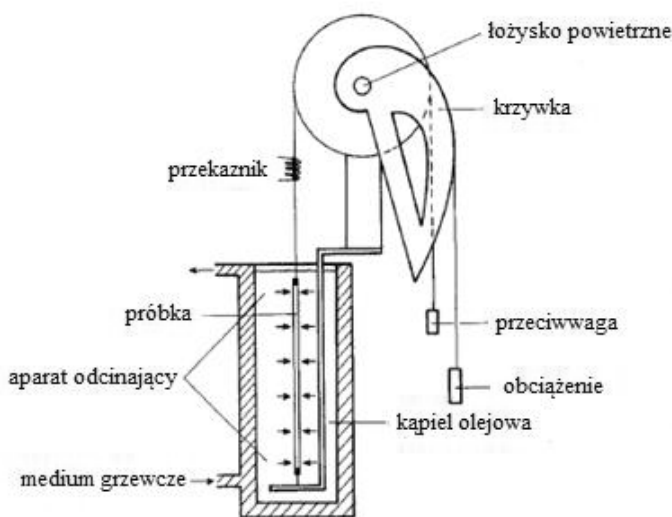
$$\eta_e = \frac{9(n+1)^2 \Delta p_e}{32 \dot{\eta}_a (\dot{\gamma}_a)^2} \quad (9)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{4 \dot{\eta}_a (\dot{\gamma}_a)^2}{3(n+1) \Delta p_e} \quad (10)$$

gdzie: n – wykładnik płynięcia, Δp_e – spadek ciśnienia w odcinku wlotowym, $\dot{\gamma}_a$ – nieskorygowana szybkość ścinania, η_e – lepkość dynamiczna.

W praktyce wartość spadku ciśnienia w odcinku wlotowym (Δp_e) kanału dyszy pomiarowej ocenić można na podstawie pomiarów całkowitego spadku ciśnienia (Δp_c) dla przepływu polimeru przez dysze o różnym stosunku L/D , przy pewnej stałej wartości nieskorygowanej szybkości ścinania [15].

Nowe rozwiązanie techniczne w zakresie aparatów do charakteryzowania zachowania się polimerów w przepływach wzdłużnych zaproponował Münsterdt, w roku 1975. Odmienne niż w rozwiązaniach poprzednich pomiar opierał się na zjawisku pełzania przy rozciąganiu – stosowano stałe naprężenia zamiast stałej szybkości rozciągania (rys. 9) [16].



Rys. 9. Reometr stałonapężeniowy Münsterdta [16]

Próbki badawcze w postaci prętów o średnicy 4 mm i długości 30–50 mm, przytwierdzano za pomocą kleju do wytrawionych metalowych płytek, które następnie przytwierdza się do zacisków urządzenia pomiarowego. Próbkę, podobnie jak w aparacie Meissnera, umieszcza się w łaźni olejowej.

Temperatura i gęstość oleju musi być dobrana w taki sposób, aby próbka została stopiona, a działająca na nią siła grawitacji została zrównoważona siłą wyporu. Naprężenie wywoływane jest dzięki przyłożeniu do jednego końca próbki obciążenia. Uzyskanie stałej wartości naprężenia umożliwia krzywka prowadząca. Zmniejsza ona ramię, na którym zawieszone jest obciążenie wraz ze wzrostem odkształcenia próbki. Pomiar odkształcenia dokonywany jest za pomocą przetwornika mierzącego ruch obciążnika [16].

Rok później (1976 r.) Münstedt przeprowadził porównanie wartości lepkości wzdłużnej wyznaczonej za pomocą opisywanego aparatu z wynikami uzyskanymi wcześniej przez Meissnera. Różnice nie przekraczały kilku procent porównywanych wartości [17]. W późniejszym czasie reometr rozciągający Münstedta zmodyfikowano poprzez zastąpienie dotychczasowego układu obciążającego nowym, składającym się z silnika, przekładni oraz łańcucha mocowanego do uchwytu próbki. Rozwiązanie to uprościło budowę aparatu (eliminacja krzywek prowadzących), oraz umożliwiło prowadzenie badań przy stałej szybkości rozciągania. Według danych literaturowych przy zastosowaniu zmodyfikowanego reometru Münstedta można uzyskać prędkości rozciągania do 5 s^{-1} [12].

Jednym z najnowszych rozwiązań w dziedzinie wyznaczania lepkości wzdłużnej polimerów jest reometr rozciągający Sentmanata (SER). Urządzenie to stanowi modyfikację standardowego reometru rotacyjnego, polegającą na stosowaniu zamiast układów typu płytko–stożek, płytko–płytko itp. przystawki o odpowiedniej konstrukcji (rys. 10). SER składa się z dwóch obracających się walców. Walec główny (*Master*) napędzany jest przez wał napędowy reometru.

Walec pomocniczy (*Slave*) nie posiada osobnego napędu. Dzięki odpowiedniemu układowi przekładni porusza się z tą samą prędkością, co walec główny, lecz w przeciwnym kierunku. Jego ruch jest całkowicie zależny od ruchu walca głównego. Podczas pomiaru rejestrowany jest moment obrotowy wału napędowego, co umożliwia wyznaczenie naprężeń powstających w próbce. Próbki mocowane są do walców za pomocą klipsów. W celu poprawy adhezji próbki do walców można zastosować walce o chropowatej powierzchni [18].

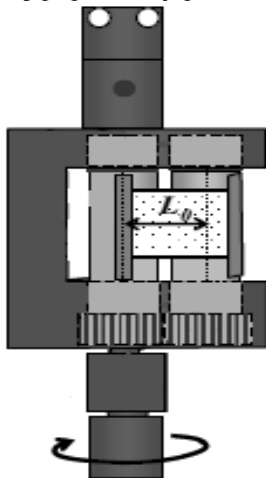
Wynikiem badania przeprowadzonego za pomocą reometru Sentmanata jest tzw. funkcja wzrostu naprężenia podczas rozciągania, czyli lepkość wzdłużna w funkcji czasu. Zależność ta opisywana jest wzorem [18]:

$$\eta^+_{\text{E}}(t) = \frac{F(t)}{\dot{\varepsilon} \cdot A(t)} \quad (11)$$

Zależność siły od czasu $F(t)$ uzyskiwana jest na podstawie pomiaru momentu obrotowego wału podczas rozciągania próbki. Przekrój poprzeczny próbki w chwili t , określa wzór:

$$A(t) = A_0 \cdot \exp [-(\dot{\epsilon} \cdot t)] \quad (12)$$

gdzie A_0 - początkowy przekrój poprzeczny próbki.



Rys. 10. Reometr Sentmanata [12]: L_0 – początkowa długość próbki; dolny wał jest wałem napędowym i napędza oba walce, do których przymocowana jest próbka. Górny wał mierzy moment obrotowy.

Wyznaczanie lepkości wzdłużnej przy użyciu maszyny wytrzymałościowej

Pomiaru lepkości wzdłużnej materiałów polimerowych można również dokonać przy użyciu odpowiednio dostosowanej maszyny wytrzymałościowej, zgodnie z modelem zaproponowanym przez Ballmana [10]. Tego typu pomiary zostały przeprowadzone w wyniku badań własnych, dla polietylenu średniej gęstości (PE-MD), o wskaźniku szybkości płynięcia $MFR_{(2,16; 190)} = 0,15$ g/10min. Do badań zastosowano uniwersalną maszynę wytrzymałościową firmy Zwick, model Roell Z020, wyposażoną w komorę grzewczą – chłodzącą oraz układ rejestracji zmian grubości próbek autorskiej konstrukcji. Przyjęto szybkość rozciągania równą 0,02 1/s. Początkowa pozycja górnego uchwytu determinowana była długością początkową próbki i wynosiła 50 mm. Ze względu na ograniczenia techniczne maszyny szybkość przesuwu trawersy zmieniano co sekundę, pomiar trwał 56s, co umożliwiło uzyskanie wydłużenia 300% i przepływu całkowitego równego $\epsilon_R = 1,12$. Próbkę badano w temperaturze mięknięcia polimeru, około 90°C. Próbkę przed rozpoczęciem pomiaru były kondycjonowane w temperaturze pomiarowej przez 10 min.

W celu uzyskania stałej szybkości rozciągania konieczne było wprowadzenie programu przesuwu trawersy maszyny wytrzymałościowej zgodnie z równaniem:

$$L(t) = L_0 \exp(\dot{\varepsilon}_0 \cdot t) \quad (13)$$

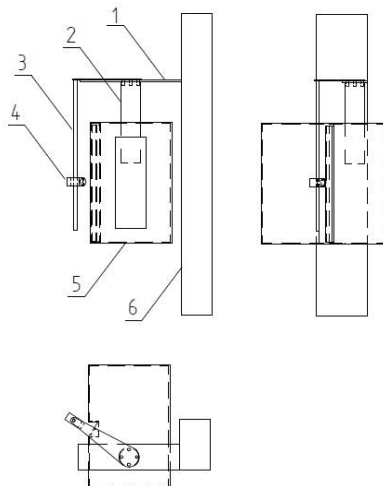
gdzie: $L(t)$ – pozycja górnego uchwytu w chwili t , L_0 – początkowa pozycja górnego uchwytu, $\dot{\varepsilon}_0$ – zadana prędkość rozciągania.

Ponadto, w celu wyznaczenia naprężeń powstających w próbce konieczna jest znajomość jej rzeczywistej geometrii w każdej chwili trwania pomiaru. Do pomiarów wykorzystano próbki w formie litych prętów o przekroju kołowym (uzyskane w procesie wytłaczania). Naprężenia rozciągające dla opisywanych próbek określane są wzorem:

$$\sigma_n = \frac{F}{\pi \cdot R^2} \quad (14)$$

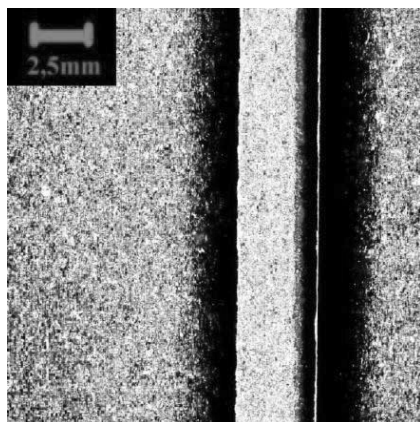
gdzie: F – siła rozciągająca, R – rzeczywisty promień próbki.

Przeprowadzenie poprawnej kontroli promienia próbki wymagało ciągłej kontroli zmian jej grubości w miejscu przewężenia. Ze względu na duże wartości wydłużenia (300%) niemożliwe było wykorzystanie do tego celu stacjonarnego ekstensometru, będącego na wyposażeniu standardowym maszyny. Z kolei konieczność stosowania komory grzewczej utrudnia zastosowanie ekstensometrów montowanych bezpośrednio do próbki. Ze względu na to do monitorowania promienia próbki użyto kamery HD zamocowanej do trawersy maszyny wytrzymałościowej, za pomocą specjalnego ramienia. Schemat zastosowanego rozwiązania przedstawiono na rysunku 11.



Rys. 11. Schemat zmodyfikowanej maszyny wytrzymałościowej, dostosowanej do pomiaru lepkości wzdłużnej: 1 – trawersa, 2 – ramię rozciągające, 3 – ramię kamery, 4 – kamera, 5 – komora temperaturowa, 6 – kolumna (na rysunku pominięto lewą kolumnę maszyny wytrzymałościowej)

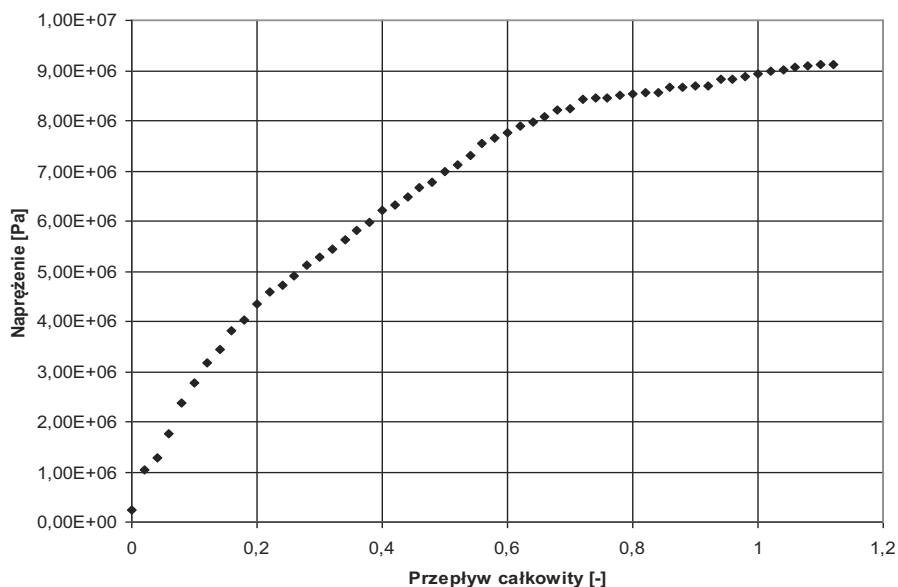
Do kontroli promienia próbki użyto kamery HD firmy Sony, model HDR-XR155 z funkcją „makro” umożliwiającą nagranie przebiegu rozciągania próbki. Z otrzymanych filmów uzyskiwano wysokiej rozdzielczości obrazy wykonane co sekundę. Zdjęcia poddawano obróbce graficznej, co umożliwiło kontrolę promienia próbki podczas całego procesu rozciągania z dokładnością do 0,05 mm. Przykładowe zdjęcie rozciąganej próbki, po obróbce graficznej, przedstawia rysunek 12.



Rys. 12. Obraz rozciąganej próbki cylindrycznej o przekroju kołowym (PE-MD), po obróbce graficznej

Znajomość promienia próbki w dowolnym momencie rozciągania umożliwiła wyznaczenie zależności naprężenia od przepływu rzeczywistego. Uzyskane wartości dla PE-MD, w 90°C przy szybkości rozciągania $\epsilon_R = 0,02$, przedstawia rysunek 13.

Porównując powyższą zależność z wartościami uzyskanymi przez Ballmana [10] dla polistyrenu (wypłaszczenie krzywej przy prędkości rozciągania $\epsilon_R = 0,02$ dla wartości naprężeń $70 \text{ LBS/in}^2 \approx 4,83 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) można zauważyć, że uzyskane wartości naprężenia są ok. 15 razy większe niż oczekiwano. Można wnioskować, że jest to spowodowane faktem, iż pomiary przeprowadzono w temperaturze mięknienia, a nie w temperaturze, w której tworzywo jest w pełni uplastycznione. Ze względu na brak rozwiązania zapobiegającego niepożądanym odkształceniom próbki uplastycznionej, zwiększenie temperatury w stosowanym układzie pomiarowym było niemożliwe. Opisywane rozwiązanie może być stosowane do pomiaru lepkości wzdłużnej polimerów, tylko w temperaturach zbliżonych do temperatury mięknienia danego materiału. Tym samym ogranicza to jego możliwości pomiarowe, w stosunku do stosowanych obecnie urządzeń pomiarowych np.: SER. Pozwala jednak uzyskać informacje na temat zachowania się materiału polimerowego w warunkach przepływu rozciągającego i może być wykorzystywane w badaniach porównawczych.



Rys. 13. Zależność napężenia od przepływu całkowitego, dla PE-MD, wyznaczona za pomocą odpowiednio dostosowanej uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej, w temperaturze pomiaru wynoszącej 90°C

Podsumowanie

Pomimo dominacji w przetwórstwie tworzyw polimerowych technik, w których występują przepływy ścinające, w niektórych procesach większe znaczenie odgrywają przepływy rozciągające (wzdłużne). Do tego typu technik zaliczamy między innymi procesy przedzenia włókien, termoformowanie, rozdmuchiwanie w procesie wytłaczania i wtryskiwania, czy też szeroko pojętą technologię produkcji folii. Konstrukcja narzędzi przetwórczych stosowanych w w/w technologiach oraz stosowanie optymalnych nastaw parametrów procesowych, wymaga znajomości zachowania się materiałów polimerowych w warunkach przepływów rozciągających. Tego typu informacji dostarcza nam znajomość lepkości wzdłużnej i jej zmian w warunkach przepływu wzdłużnego. Charakterystykę lepkości wzdłużnej polimerów można przeprowadzić stosując techniki pomiarowe opisane w niniejszej pracy. Jak wykazano, zagadnienie lepkości wzdłużnej stanowi obiekt licznych badań, nastawionych głównie na rozwój technik pomiarowych w kierunku ich uproszczenia i uniwersalizacji; jak również rozszerzenia zakresów pomiarowych, by zbliżyć się do warunków panujących w przepływach rozciągających w warunkach technologicznych.

Literatura

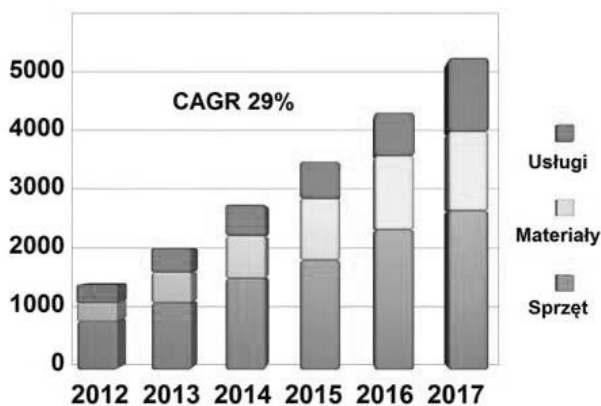
- [1] Kłodziński A., *Kontrola właściwości reologicznych materiałów polimerowych i ich znaczenie w procesach przetwórczych*, Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo. Część 2, pod redakcją Tomasza Klepki, wyd. Politechnika Lubelska, 2015.
- [2] Wilczyński K., *Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych*, Warszawa, WNT, 2001.
- [3] Ferguson J., Kębłowski Z., *Reologia stosowana płynów*, Łódź, Wyd. Marcus, 1995.
- [4] Szlezzyngier W., *Podstawy reologii polimerów*, Rzeszów, Wydawnictwo Politechnika Rzeszowska, 1994.
- [5] Sikora R., *Podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin, 1992.
- [6] Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J., *Podstawy reologii i reometrii płynów*, Łódź, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2009.
- [7] Barnes H. A., Huston J. F. Walters K., *An introduction to rheology*, Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1993.
- [8] Trouton F.T., *On the coefficient of viscous traction and its relation to that of viscosity*, Proc. Roy. Soc., 1906, A77, s. 426–440.
- [9] Petrie J. S. C., *Extensional Viscosity: A critical discussion*, J. Non Newtonian Fluid Mechanics, 2006, 137, s. 15–23.
- [10] Ballman R. L., *Extensional Flow of Polystyrene Melt*, Rheological Acta 1965, 4, s. 2.
- [11] Meissner J., *Rheometer zur Untersuchung der deformationsmechanischen Eigenschaften von Kunststoff. Schmelzen unter definierter Zugbeanspruchung*, Rheological Acta, 1969, 8, s. 1.
- [12] Dealy J.M.; Larson R.G.: *Structure and Rheology of Molten Polymers – From Structure to Flow Behaviour and Back Again*, Hanser Publishers, 2006.
- [13] Cogswell F. N., *Tensile deformations in molten polymers*, Rheological Acta, 1969, 8, s. 2.
- [14] Birley A. W., Haworth B., Batchelor J., *Physics of Plastics – Processing, Properties and Materials Engineering*, Hanser Publishers Munch Vienna New York Barcelona, 1992.
- [15] Kłodziński A., Sterzyński T., *Ocena poprawki Bagleya na podstawie pomiarów w linii wylączarskiej*, Polimery 2005, vol. 50, s. 455–462.
- [16] Münstedt H., *Viscoelasticity of polystyrene melts in tensile creep experiments*, Rheological Acta, 1975, 14, s. 1077–1088.
- [17] Münstedt H., *Comparison of the elongational behavior of a polyethylene melt at constant stress and constant strain rate*, Rheological Acta, 1976, 15, s. 517–524.

- [18] Sentmanat M. L., *Minature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behavior*, Rheological Acta, 2004, 43, s. 657–669.

Autor rozdziału pragnie wyrazić szczególne podziękowania Panu Tomaszowi Buzalskiemu, za pomoc w realizacji niniejszej pracy.

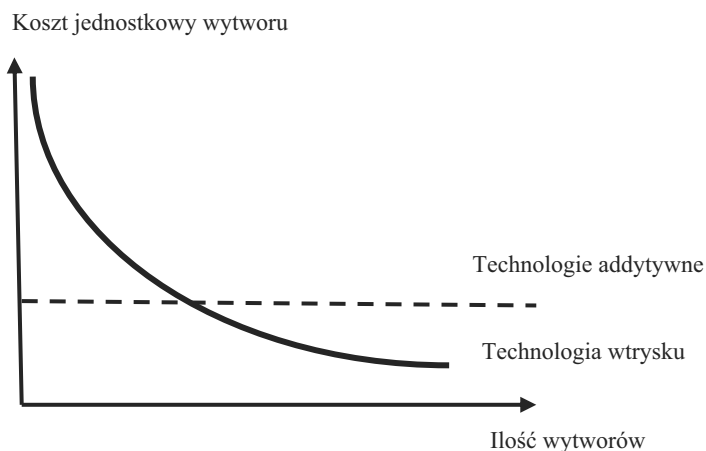
3.2. TWORZYWA POLIMEROWE W TECHNOLOGII ADDYTYWNEJ (AM) – SLS

Technologie addytywne (ang. AM - additive manufacturing) stanowią dzisiaj jedną z bardziej perspektywicznych metod ekologicznego wytwarzania elementów. Choć ta technologia jest znana przynajmniej od 30 lat to zainteresowanie nią ciągle wzrasta. Jak wynika z prowadzonych analiz szacuje się, że do 2020 r. wydatki związane z materiałami, serwisem oraz urządzeniami do druku 3D będą wzrastały ok. 25% rocznie (rys.1) [1].



Rys. 1. Perspektywy rozwoju rynku druku 3D [1]

Istnieje szereg przyczyn tego stanu, ale najważniejsze jest to, że w metodach tych do wytworzenia elementu zużywa się ściśle określoną ilość materiału równą masie wyrobu oraz wytwarzając wytwór jest możliwość poczynienia nawet do 70% oszczędności materiału podstawowego, co wynika ze sposobu konstrukcji wyrobu. Dodatkowym atutem tych technologii jest możliwość tworzenia skomplikowanych elementów bez konieczności udziału w tym złożonych linii technologicznych oraz wszelkich problemów logistycznych. Poszukiwanie czystych bezodpadowych technologii jest istotnym wyzwaniem dla nauki i przemysłu. Stąd też zaangażowanie w rozwój technologii przyrostowych w 38% przypada USA; 9,7% Japonii; 9,4 %, Niemcom; 8,7% Chinom. Jednocześnie 90% wszystkich patentów w zakresie urządzeń do druku 3D oraz materiałów stanowi własność Południowej Korei, USA, Japonii i Chin. Rozwój technik addytywnych kształtuje nową filozofię produkcji „od pomysłu do wyrobu”, a mianowicie skrócenie czasu wytworzenia wyrobu. W wielu przypadkach zwłaszcza przy produkcji prototypowej, jednostkowej pominięcie szeregu etapów procesu produkcyjnego pozwala na skrócenie czasu produkcji. Analizując koszty produkcji wyrobów wytwarzanych tradycyjnymi technologiami (przetwórstwo wtryskowe vs druk 3D) można zauważyć, że dla produkcji wielkoseryjnej technologie addytywne nie są konkurencyjne (rys.2).



Rys. 2. Porównanie kosztów wytwarzania elementów w tradycyjnej technologii (wtrysk) oraz przy użyciu technologii addytywnych (druk 3D).

Na przestrzeni ostatnich lat można zaobserwować rozwój szeregu technik addytywnych (SLA, SLS, SLM, FDM), które to różnią się sposobem wytwarzania elementów, jakością otrzymanych wyrobów, rodzajem i postacią stosowanych materiałów (ciekłe, stałe proszkowe, drut z ekstruzji), przeznaczeniem, dostępnością, sposobem obsługi itp. (tab.1). W wielu przypadkach rozwój technik przyrostowych (druk 3D) związany jest z ekonomiką procesu, kosztami urządzeń, materiału czy też obsługi. Takim przykładem jest rozwój technologii FDM gdzie na przestrzeni ostatnich 10 lat koszt urządzenia uległ 10–20 krotnemu obniżeniu. W technologii tej większość urządzeń należy do grupy niskobudżetowej (poniżej 500\$ USD). Koszt ten spowodował duże zainteresowanie techniką druku w różnych dziedzinach poczynając od medycyny a kończąc na przemyśle lotniczym.

Równocześnie z postęпом w konstrukcjach urządzeń dynamicznie rozwijał się rynek materiałów, co w konsekwencji pozwoliło na opracowanie ich nowych rodzajów (PA, ABS/PC, PA/GF, PEEK). Istnieje bogata literatura światowa i krajowa dotycząca problematyki druku, materiałów, urządzeń oraz właściwości wytwarzanych elementów [2–5]. Analizując dostępną literaturę w zakresie druku 3D można zauważyć, że istotnym ograniczeniem w wytwarzaniu elementów jest wielkość komory roboczej drukarki oraz szybkość drukowania. Są to problemy, których rozwiązanie pozwoli na większe możliwości wykorzystania drukarek do różnych specjalistycznych zastosowań. Spośród stosowanych technologii przyrostowych (druk 3D) zwrócono uwagę na druk w technologii SLS. Poniżej przedstawiono technologię druku SLS, metody wytwarzania materiałów do druku oraz stosowane materiały polimerowe ich właściwości.

Tab. 1. Ocena jakościowa technik addytywnych uwzględniająca właściwości detali i główne zastosowania, na podstawie [6]

Metoda	FDM FFF	SLS SLM	PJM druk woskiem	3D-P	MJP multijet printing	SLA Stereolitografia
Zasada procesu	filament, wytłacz.	proszek, spiekanie	wosk, drukowanie	zlepiające środki, drukowanie	fotopolimery, drukowanie	utwardzanie UV
struktury podporowe	tak	nie	tak	nie	tak	tak
OCENA JAKOŚCI WYKONANYCH DETALI						
właściwości mechaniczne	+++	++++	+---	+---	++--	++--
właściwości termiczne	++--	+++	----	+++	++--	+---
precyzyjność wykonania	+---	++--	++++	++--	++++	++++
jakość powierzchni	+---	++--	++++	++--	++++	++++
wytrż. długotrwała	+++	+++	+---	++--	----	----
ZASTOSOWANIE						
budowa modeli	x		x	x	x	x
projekt. produktów	x	x	x		x	x
części funkcjonalne	(x)	x				

++++ b. dobre właściwości

+++ - dobre właściwości

++ - wystarczające właściwości

+ - ledwo wystarczające właściwości

--- niewystarczające właściwości

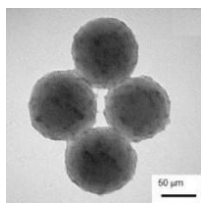
FDM-Fused Deposition Modelling; FFF- Fused Filament Fabrication;

SLS- Selective Laser Sintering; SLM- Selective Laser Melting;

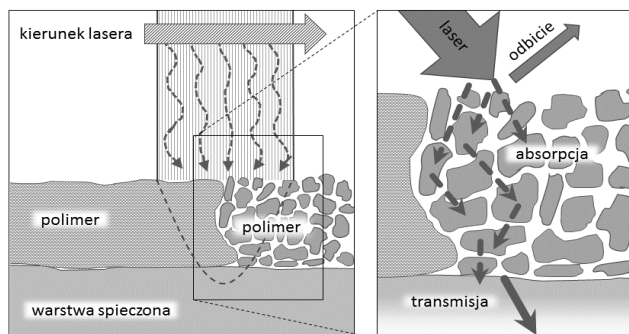
SLA-Stereolithography.

Technologia druku SLS (Selective laser sintering)

SLS-Selective Laser Sintering jest technologią pozwalającą wytwarzać modele 3D w wyniku łączenia drobnych cząstek tworzyw polimerowych tworząc z nich cienkie warstwy. Technika ta bazuje na spiekaniu cienkich warstw materiałów proszkowych przy użyciu energii lasera. W przetwórstwie materiałów polimerowych stosuje się najczęściej lasery CO_2 ze względu na cenę, dostępność oraz odpowiedni dla większości materiałów polimerowych zakres widma ($10, 6\ \mu\text{m}$, $943\ \text{cm}^{-1}$). Współczynnik absorpcji w tym zakresie dla większości polimerów jest na tyle wysoki, by mógł zajść proces topienia. Ze względu na to, że absorpcja promieniowania nigdy nie osiąga maksimum, większość polimerów zawiera dodatki (metale, tlenek tytanu lub krzemu, sadza), które ją zwiększają. W procesie spiekania materiał w postaci proszku o odpowiedniej wielkości cząstek ($50\text{--}70\ \mu$) podlega uplastycznieniu w komorze roboczej urządzenia. Schemat procesu łączenia cząstek polimerowych przedstawia rys. 3. Dalsze nadtapianie powierzchni cząstek materiału, w wyniku działania wiązki laserowej, prowadzi do łączenia się ich ze sobą na zasadzie adhezji i utworzenia jednolitej warstwy. Działanie układu lasera i współdziałanie z warstwą proszku przedstawia rys. 4

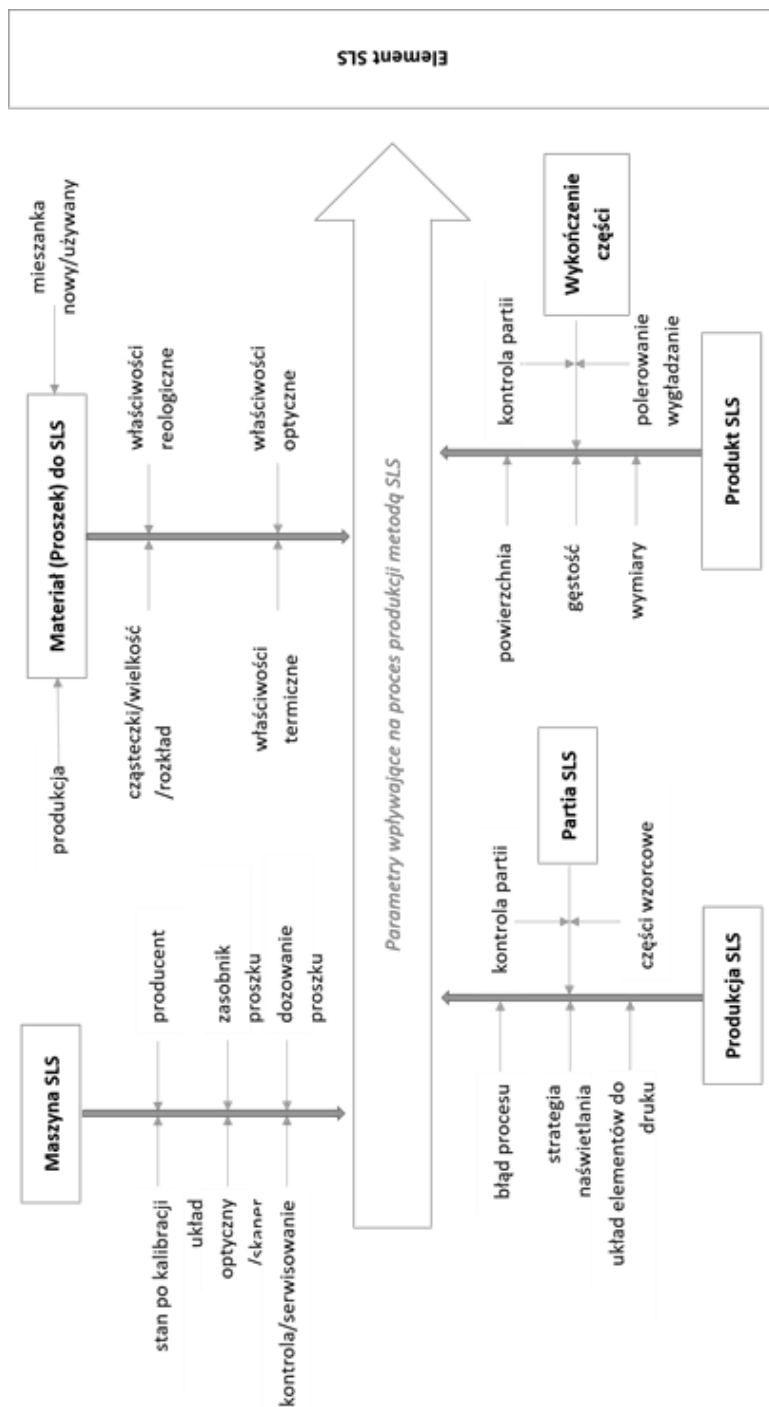


Rys. 3. Schemat łączenia cząstek polimeru stosowanego w druku SLS



Rys. 4. Spiekanie materiału polimerowego w procesie SLS [6].

Utrzymanie wysokiego standardu wykonania części wiąże się ze znajomością szeregu etapów procesu zapewniających powtarzalność wyników. Na rys. 5 przedstawiono przegląd wybranych czynników (ogólnie jest ich ponad 256) mających znaczący wpływ na proces SLS. Jak widać, jednym z wiodących jest rodzaj, jak i charakterystyka materiału proszkowego. Dlatego też znaczny nacisk kładziony jest na rozwój nowych materiałów oraz modyfikacje już sprawdzonych materiałów nadających się do przetwórstwa tą metodą.



Rys. 5. Przegląd parametrów wpływających na proces produkcji metodą SLS [6]

Materiały polimerowe w technologii SLS

W metodzie SLS oprócz materiałów metalowych szerokie zastosowanie znalazły wybrane materiały polimerowe. W pierwszych próbach SLS stosowano materiały amorficzne, jak np. poliwęglany, ABS, czy polistyren. Jednak w miarę szybko stwierdzono, że materiały amorficzne ze względu na swoje właściwości termiczne (jedynie temperatura zeszklenia), fizykochemiczne stwarzają zbyt wiele problemów i są bardzo trudne do przetwarzania tą metodą [6]. Dalsze próby znalezienia odpowiedniego materiału kierunkowano na materiały semikrystaliczne. Materiałem, który zdecydowanie przejął rynek i w krótkim czasie stał się „złotym standardem SLS” został poliamid 12.

Na podstawie wcześniejszych badań i eksperymentów określono szereg kryteriów w stosunku do materiałów polimerowych stosowanych w przetwórstwie SLS [7, 8]. Stwierdzono, że dla uzyskania najlepszych wyników wymagane jest by materiał posiadał określone właściwości takie jak:

- wąski obszar temperatury topnienia polimeru (do czasu całkowitego stopnienia),
- wysoka entalpia ΔH_m , by osiągnąć ostry rozdział stopionego materiału od proszku,
- duży zakres temperatur pomiędzy temperaturą topnienia a krystalizacją,
- wolna prędkość krystalizacji lub amorficznego krzepnięcia,
- określona wartość siły napięcia powierzchniowego σ_s potrzebna do stopienia cząsteczek proszku,
- możliwie duża różnica między energią powierzchniową γ proszku a energią powierzchniową σ_s stopu dla otrzymania wysokiej ostrości krawędzi,
- wąski rozkład wielkości cząstek dla jednorodnego pochłaniania energii,
- odpowiednią lepkość stopu, bowiem ona określa prędkość stapiania (spiekania) materiału.

Aby powyższe kryteria mogły być spełnione w 100%, materiał polimerowy musi być bardzo jednorodny, co w praktyce jest właściwie niemożliwe do zrealizowania ze względów technologicznych i finansowych.

Produkcja materiałów proszkowych dla SLS – przegląd możliwych procesów

Polimerowe materiały proszkowe znajdują szerokie zastosowanie w różnych branżach przemysłowych, począwszy od lakierów proszkowych, a skończywszy na branży związanej z mikrokapsułkowaniem leków. W zależności od zastosowania i branży, materiałom tym stawiane są specyficzne wymagania związane zarówno z ich właściwościami fizykochemicznymi, jak również z kształtem, wielkością oraz rozrzutem wielkości cząsteczek w masie. Stąd też

istnieje możliwość dostosowania właściwości danego materiału poprzez dobór odpowiedniej technologii produkcji.

Proszki polimerowe mogą zostać wytworzone w różny sposób, niemniej jakość i powtarzalność właściwości waha się w zależności od poniesionych nakładów oraz jakości dostępnych materiałów wyjściowych. Produkcja proszku może być przeprowadzona w procesie bezpośrednim tzn. już podczas polimeryzacji materiału lub też pośrednim przy użyciu spolimeryzowanego materiału, który zostaje sproszkowany w późniejszych dodatkowych procesach. Obecnie na rynku produkcji proszków dla zastosowań na materiały dla technologii przyrostowej, można wyróżnić cztery podstawowe procesy przedstawione na rys. 6.

METODA	POLIMERYZACJA SUSPENSYJNA I EMULSYJNA	WYTRĄCANIE Z ROZTWORU	ROZDRABNIANIE MECHANICZNE I MIELENIE	COEKSTRUZJA
MATERIAŁ KOMERCYJNIE DOSTĘPNY	PA 12	PA12, PA11	TPU, PA11, PA6	PP
ZALETY	sferyczne cząsteczki, jednolity rozkład	cząsteczki o nieregularnym kształcie "ziemniaki", dobra sypkosć	prosty proces, możliwy dla prawie wszystkich materiałów	prawie idealnie sferyczne cząsteczki proces ciągły
WADY	skomplikowany proces, wymaga dużych nakładów i wiedzy	skomplikowany proces, wymaga dużych nakładów i wiedzy	cząsteczki o nieregularnym kształcie, niewystarczająca sypkosć	skomplikowany proces, wymaga dużych nakładów i wiedzy

Rys. 6. Przegląd procesów wytwarzania proszków polimerowych dla technologii SLS [3]

Proces bezpośredni – proces polimeryzacji suspensyjnej i emulsyjnej

Proces polimeryzacji suspensyjnej i emulsyjnej jest szeroko stosowany w produkcji polimerów technicznych takich jak polistyren, polichlorek winylu, czy też akrylatów [9]. Jako rezultat końcowy otrzymany polimer posiada postać drobnego proszku o bardzo regularnych sferycznych ziarnach podobnych do pereł (stąd często mówi się o polimeryzacji perełkowej), co jest niezmiernie dużą zaletą tego procesu. Stąd też jest duże zainteresowanie ze strony producentów materiałów dla SLS produkcją bezpośrednią. Polimeryzacja suspensyjna przebiega pod wpływem inicjatora rozpuszczonego w dużych kroplach monomeru, zdyspergowanych w wodnym roztworze (koloidów organicznych lub zawiesiny soli nieorganicznych), stanowiących stabilizatory, czyli utrwalcze suspensji [9]. Podczas polimeryzacji emulsyjnej monomer zostaje dyspergowany w wodzie za pomocą emulgatorów i poddany

polimeryzacji w obecności rozpuszczalnych w wodzie inicjatorów. Zaletą tego procesu jest to, że materiały otrzymane w ten sposób charakteryzują się jednorodnym rozkładem cząsteczek, co jest kluczowe dla jakości wytworów produkowanych techniką SLS. W analogiczny sposób wytwarza się na skalę komercyjną między innymi poliamid 12 (Orgasol®) produkowany przez firmę Arkema. Jest to jedyny dotychczas komercyjny polimer używany w technologii addytywnej SLS produkowany w procesie bezpośrednim (proces polimeryzacji).

Procesy pośrednie

Wytrącanie z roztworu

Proszki polimerowe można uzyskiwać również w procesie wytrącania z roztworu. Wówczas polimer zostaje zdyspergowany w tzw. „nie rozpuszczalniku”. Dyspersja taka zostaje podgrzana powyżej temperatury topnienia polimeru, przy jednoczesnym ciągłym mieszaniu w warunkach podwyższonego ciśnienia. W wyniku ciągłego mieszania dyspersja przekształca się w emulsję, czyli stopiony, upłynniony polimer, tworzy krople w inertej masie. Dzięki bardzo dokładnej kontroli i regulacji parametrów procesu, prowadzonej zazwyczaj poprzez ochładzanie i/lub zmianę ciśnienia otoczenia, cząsteczki polimerowe w momencie przejścia przez temperaturę topnienia ulegają zestaleniu zatrzymując tym samym swój „kropelkowy” kształt. Dużą zaletą tego procesu jest możliwość wpływu na przebieg krystalizacji materiałów częściowo-krystalicznych poprzez ukierunkowane sterowanie parametrami procesu [6]. Proces ten jest najczęściej używanym do wytwarzania proszków poliamidowych do SLS (Duraform® PA, Fa. 3D-Systems, PA 2200 Fa. EOS). Produkcja proszku poliamidowego przeprowadzana jest na zasadzie wytrącania poliamidu z roztworu etanolu. PA12 zostaje rozpuszczone w etanolu w wysokiej temperaturze (powyżej 140°C), oraz podwyższonym ciśnieniu. Następnie, powoli, w bardzo kontrolowany sposób przeprowadzana jest destylacja rozpuszczalnika, a dzięki ciągłemu ochładzaniu reaktora zachodzi wytrącanie PA12 z przesyconego roztworu. Wielkość cząsteczek proszku zależy m.in. od prędkości mieszania w reaktorze.

Materiał ten charakteryzują następujące właściwości:

- quasisferyczna i gładka powierzchnia (kształt ziemniaków),
- wysoki stopień krystaliczności,
- jednolite krystality, otrzymane poprzez powolne kontrolowane ochładzanie,
- wyższa (w porównaniu z materiałem wyjściowym) temperatura topnienia, ze względu na utworzenie specyficznych, regularnych struktur krystalitów (jednoskośne, pseudo heksagonalne).

Proces ten od strony technicznej jest bardzo złożony i wymaga podwyższonych standardów bezpieczeństwa, ze względu na pracę z rozpuszczalnikami pod dużym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze.

Mechaniczne rozdrabnianie i mielenie

Inną metodą produkcji proszków polimerowych jest rozdrabnianie granulatów przy zastosowaniu różnego rodzaju systemów rozdrabniających, jak np. młynków. Jednakże podczas rozdrabniania materiałów dochodzi do nagrzania materiału wskutek działania sił tarcia, co w ostateczności może spowodować uszkodzenia materiału. Z tego względu procesy rozdrabniania lub mielenia materiałów polimerowych prowadzone są często w obniżonej temperaturze, najczęściej poniżej temperatury zeszklenia, przy zastosowaniu chłodzenia ciekłym azotem (kriorozdrabnianie). Zaletą tej metody jest możliwość zastosowania jej do praktycznie wszystkich polimerów. Otrzymane w rezultacie cząsteczki wykazują szeroki rozkład wielkości w przedziale od 20 do 80 μm , co znacznie ogranicza możliwość zastosowania w procesie SLS bez poddania ich dalszej obróbce. W procesie rozdrabniania i mielenia powstają cząsteczki o niskim stopniu sferyczności i często o bardzo zniszczonej powierzchni. To również utrudnia dostosowanie parametrów procesów spiekania i produkcję elementów o odpowiedniej gęstości i jakości. W ten sposób otrzymane materiały najczęściej muszą zostać poddane dalszym procesom gładzenia i polerowania. Obecnie tylko niewielka liczba materiałów polimerowych na potrzeby komercyjnego zastosowania dla technologii przyrostowych przetwarzana jest w ten sposób.

Współwytłaczanie – coekstruzja

Metoda współwytłaczania stosowana jest dotąd na szeroka skalę praktycznie jedynie w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. Technologia ta polega na współwytłaczaniu dwóch ze sobą niemieszalnych polimerów. Materiały wytłoczone charakteryzują się specjalną budową, w której jeden tworzy krople zdyspergowane w osnowie utworzonej z drugiego materiału. Często jako „osnowy” stosuje się materiały rozpuszczalne w wodzie, by łatwo, w procesie rozpuszczania można było z wytłoczonego materiału odzyskać proszek polimerowy z docelowego materiału. Wielkość cząsteczek proszku może być sterowana poprzez odpowiednie prowadzenie procesu, czy też odpowiedni skład mieszanki. Zaletą procesu współwytłaczania jest bardzo wysoka jakość otrzymanego materiału, a zwłaszcza sferyczność cząsteczek. Niemniej jednak jest wciąż problematycznym odzysk materiałów matrycowych, które mogłyby być ponownie wykorzystywane. Obecnie tą metodą na skalę komercyjną wytwarzany jest jedynie japoński polipropylen (Asphia).

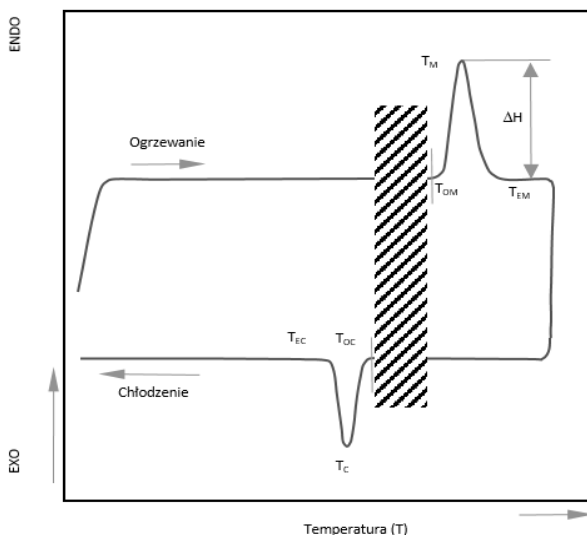
Charakterystyka wybranych właściwości materiałów do zastosowania w technologii SLS

Jak wiadomo, możliwość przetwórstwa materiału jak i właściwości elementów z niego wytworzonych zależą głównie od czterech podstawowych parametrów:

- właściwości fizycznych oraz przetwórczych materiału (m.in. wielkości cząsteczek, kształtu),
- właściwości termicznych materiału (m.in. temperatury zeszklenia, topnienia, krystalizacji, ciepła właściwego, przewodności),
- parametrów procesu SLS włącznie z parametrami lasera,
- zachowania się materiału w trakcie procesu (jako proszku oraz stopionego proszku).

Właściwości termiczne – topnienie i krystalizacja

Dla przeprowadzenia procesu spiekania, idealny materiał powinien charakteryzować tzw. „przedział spiekania”. W tym zakresie faza stała i ciekła polimeru istnieją obok siebie. „Przedział spiekania” definiuje się powszechnie jako przedział temperaturowy pomiędzy punktami charakteryzującymi początek krystalizacji (T_k onset, podczas ochładzania) i początek topnienia (T_m onset, podczas ogrzewania) materiału (rys. 7).



Rys. 76. Termogram DSC PA12 stosowanego w technologii SLS

Na podstawie badań właściwości termicznych polimeru (m.in. przebieg krzywej topienia i krystalizacji dla materiałów częściowo krystalicznych, określenie charakterystycznych temperatur, stopnia krystaliczności) przy zastosowaniu np. kalorymetrii skaningowej (DSC), można określić możliwość zastosowania danego polimeru. Z przeprowadzonych badań

dla materiałów częściowo krystalicznych wynika, że jeżeli dla danego polimeru proces jego krystalizacji i topnienia nakładają się na siebie w znaczącym stopniu, wówczas istnieje duże prawdopodobieństwo, że materiał ten nie będzie nadawał się do przetwórstwa metodą SLS.

Właściwości reologiczne – lepkość

Właściwości reologiczne materiału stanowią następny ważny parametr dla procesu spiekania laserowego. Właściwości stopionego polimeru, w tym wypadku lepkość stopu ma istotny wpływ na właściwości końcowego produktu, jak i też parametrów prowadzenia procesu. Prawdopodobieństwo całkowitego stopienia i spiekania cząsteczek proszku w trakcie procesu może nastąpić jedynie, gdy materiał charakteryzuje się niską lepkością w stanie stopionym.

Charakterystyka proszków pod względem właściwości przetwórczych

Oprócz charakterystycznych dla każdego materiału właściwości fizykochemicznych dla technologii SLS znacząca rolę odgrywają właściwości przetwórcze, które zależą w dużym stopniu od m.in.:

- budowy cząsteczek,
- kształtu i sferyczności cząsteczek proszku,
- jakość powierzchni,
- właściwości proszku,
- wielkości cząsteczek, która powinna wahać się pomiędzy 40 a 60 μm ,
- rozkładu wielkości cząsteczek 20 a 80 μm ,
- sypkość proszku,
- właściwości optycznych,
- absorpcji fali o długości 10,6 μm ,
- reologii stopionych materiałów.

Wszystkie te atrybuty wpływają bezpośrednio na sam proces przetwórczy oraz na jakość otrzymanego wyrobu. Jeśli cząsteczki proszku nie są wystarczająco okrągłe, a powierzchnia dodatkowo chropowata, wówczas utworzenie homogenicznej warstwy podczas nanoszenia materiału staje się niemożliwe, a tym samym narusza to cały proces spiekania. W następstwie powstają elementy o nierównomiernej powierzchni i gęstości, co w efekcie daje części nie nadające się do zastosowania.

Polimerowe materiały proszkowe dla technologii SLS

Obecnie na rynku znajduje się ok. 90 różnych rodzajów proszków polimerowych przeznaczonych dla technologii SLS. Najczęściej stosowanymi materiałami w technologii SLS są poliamidy (głównie PA12 oraz PA11) oraz ich mieszaniny z różnymi napełniaczami (m.in. mączką szklaną, proszkiem aluminiowym, krótkimi włóknami węglowymi) stanowiące ok. 85% wszystkich dostępnych materiałów. Pozostałe stosowane materiały to TPE, PU, PP, PE,

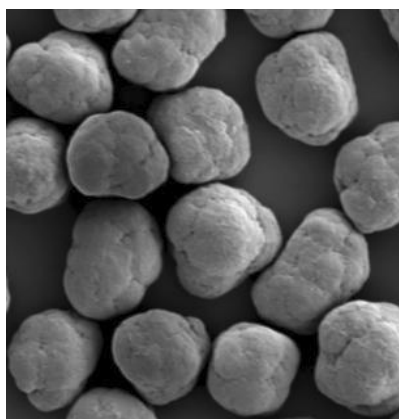
PEEK. Informacje o producentach i materiałach dostępnych komercyjnie zostały przedstawione na rys. 9. Jednocześnie w literaturze specjalistycznej opisane są również materiały nie dostępne na rynku, do których należą różne modyfikacje PA12 napelniającymi takimi jak: nanorurki węglowe, CNT (carbon nanotubes) [10], nanowłókna węglowe, CNF [11], karbidy SiC [11], grafit [12], AlCuFeB [13], hydroksyapatit [14]. Prowadzono również badania nad możliwością zastosowania materiałów polimerowych takich jak POM [16, 17], PBT [18, 19], PE-UHMW [20], PEO [16], PE-HD [21].

Poliamidy – właściwości i rynek

Głównymi producentami proszków polimerowych na bazie poliamidu 12 są firmy EOS, 3D Systems oraz Arkema. Firmy EOS i 3D Systems korzystają z materiału firmy EVONIK Vestosint® (rys. 8) oraz procesu wytrącania z roztworu (metoda pośrednia), natomiast Arkema produkuje własny produkt o nazwie Orgasol® (rys. 9), który otrzymywany jest bezpośrednio podczas polimeryzacji.



Rys. 8. VESTONIT, Poliamid 12, proszek, (EVONIK)

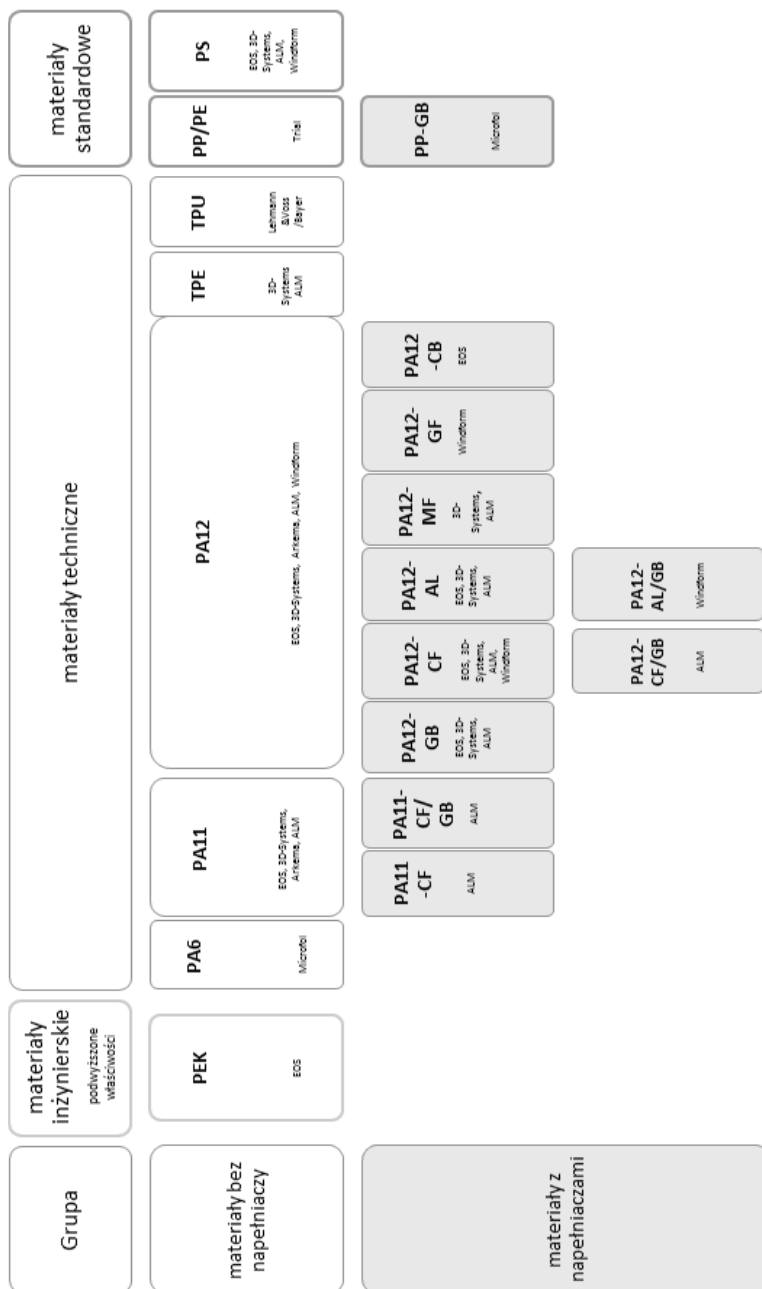


Rys. 9. Orgasol, PA12 (Arkema)

Poliamid 12

Ze względu na właściwości jak również możliwość produkcji, przetwórstwa oraz szerokiego zastosowania, poliamid 12 stał się standardowym i najczęściej używanym materiałem polimerowym dla technologii SLS. Materiały te charakteryzują się:

- wysoką wytrzymałością i sztywnością,
- dobrą odpornością chemiczną,
- doskonałą trwałością,
- dużą dokładnością wyrobu.



CF – włókno węglowe, GB – kulki szklane, GF – włókno szklane, MF – włókno mineralne, AL – kulki

Rys. 10. Przegląd komercyjnych materiałów dostępnych dla technologii SLS

Równie ważne są możliwości wykończenia elementów z tego materiału poprzez np. metalizację, lakierowanie piecowe, szlifowanie wibracyjne, malowanie proszkowe, klejenie, flokowanie, dla uzyskania specjalnych efektów wyrobu. Część poliamidów została przetestowana na potrzeby przemysłu biomedycznego i wykazuje się biokompatybilnością zgodnie z normą EN ISO 10993-1, jak również posiada dopuszczenie do zastosowań jako USP/klasa VI/121 °C. Materiały te posiadają dopuszczenie do kontaktu z żywnością zgodnie z dyrektywą europejską 2002/72/EC (z wyjątkiem wyrobów alkoholowych). Specjalne typy PA12 zawierają dodatki zmniejszające palność jak np. PA2210 FR, posiadają klasę palności UL 94/V-0 (dla ścianek o grubości większej lub równej 2 mm) a tym samym mogą zostać zastosowane w przemyśle lotniczym, elektrycznym i elektronicznym. Wzmocnienie PA12 włóknami węglowymi, mączką szklaną zwiększa zasadniczo właściwości mechaniczne. W tabeli 3 przedstawiono przegląd podstawowych materiałów na bazie PA12 (oraz jego modyfikacji) dostępnych na rynku oraz ich właściwości.

Poliamid 11

Pomimo, że to właśnie poliamid 11 był pierwszym materiałem, który miał znaleźć zastosowanie na szeroką skalę, z upływem czasu ustąpił on miejsca PA12. Pomimo swoich bardzo interesujących właściwości, materiał ten był stosunkowo trudny w przetwórstwie ze względu na bardzo mały przedział temperaturowy, w jakim można go spiekać, co prowadziło często do wytwarzania części o niskiej jakości zwłaszcza ze względu na skurcz materiałowy produktów. Możliwość zastosowania tego materiału była również w znacznym stopniu ograniczana brakiem możliwości utrzymania stałych warunków termicznych wewnątrz urządzeń SLS. Rozwój technologiczny urządzeń do spiekania SLS spowodował, że w ostatnim czasie PA11 został „ponownie odkryty” i coraz więcej materiałów tego typu znajduje się na rynku. Dostępne materiały na osnowie PA11 przedstawiono w tab.2.

Poliamid PA 11 w porównaniu z PA12, wykazuje szereg dodatkowych zalet. Jedną z ważniejszych jest możliwość produkcji proszku w procesie mielenia materiału polimerowego. Upraszcza to w znacznym stopniu sam proces produkcji proszku w porównaniu ze skomplikowanymi procedurami rozpuszczania i wytrącania niezbędnymi dla uzyskania proszku PA12. Aby polepszyć właściwości przetwórcze materiału zostaje on poddany dodatkowo procesowi obróbki termicznej, w wyniku którego następuje przesunięcie temperatury topnienia w kierunku wyższych temperatur, a tym samym rozszerza się zakres przetwórczy dla tego materiału. Właściwości mechaniczne Poliamid 11 charakteryzuje się przede wszystkim wyższą udurowieniem oraz lepszą wytrzymałością na zmienne temperatury niż PA12. Dzięki temu elementy wykonane z PA11 charakteryzują się wysoką odpornością na uderzenia, co przy wysokim obciążeniu mechanicznym nie wywołuje odprysków czy pęknięć.

Tab. 2. Przegląd wybranych materiałów na osnowie PA 12 i PA 11

Nazwa rynkowa	Materiał	Producent	E-Mod (x) [GPa]	Wydłużenie przy rozciąganiu (x) [MPa]	Tm [°C]	Gęstość (po spiekaniu) [kg/m³]
PA12						
PA2105	PA12	EOS	1,85	20	176	0,95
PA2200 Balance	PA12	EOS	1,65	18	176	0,93
PA 2200 Performance 1.0	PA12	EOS	1,70	20	176	0,93
PA 2200 Speed 1.0	PA12	EOS	1,60	18	176	0,93
PA 2200 Top Speed 1.0	PA12	EOS	1,50	18	176	0,93
PA2200 Top Quality 1.0	PA12	EOS	1,80	20	176	0,93
PA2201	PA12	EOS	1,70	15	176	0,93
PA2202 black	PA12	EOS	1,85	12	176	0,98
Duraform PA	PA12	3D Systems	1,60	14	184	1,0
Duraform ProX	PA12	3D Systems	1,8	20	185	1,0
AdSint® PA12	PA12	ADVANC3D	1,65–1,85	20–24	180–184	0,94–1,04
AdSint® PA12 black	PA12	ADVANC3D	1,51–1,53		180–184	
Innov'PA 1550 Xs	PA12	Exceltec	1,40–1,70	13 17	181–185	0,93–1,03
Innov'PA 2550 GBAL		Exceltec	2,45–2,65	7–9	181–185	1,00–1,10
PA 11						
ALM FR 106 Nylon 11	PA11	ALM	1,345	38	189	1,07
ALM PA 850 Black Nylon 11	PA11	ALM	1,480	51	200	1,03
ALM PA 850-Nat Nylon 11	PA11	ALM	1,517	47	189	1,01
ALM PA 860	PA11	ALM	1,475	51	201	1,03
Duraform EX Impact-Resistant	PA11	3D Systems	1,517	47		1,01
PA 1101	PA11	EOS	1,60	45	201	0,99
PA1102 black	PA11	EOS	1,56	45	201	0,99
AdSint® PA11 natural	PA11	ADVANC3D	1,62–1,72	41–51	201	0,95–1,05
AdSint® PA11 black *sadza	PA11	ADVANC3D	1,53–1,80	34–40	199–203	1,0–1,1
Innov'PA 1450 ETx	PA11	Exceltec	1,20–1,50	40–50	196–202	0,97–1,07
Innov'PA 1350 ETx (black)	PA11	Exceltec	1200–1500	40–50	196–202	0,97–1,07

Dodatkowym atrybutem jest możliwość produkcji PA11 z zasobów odnawialnych (olej rycynowy). Większość dostępnych poliamidów produkowanych jest na bazie polimeru firmy Arkema pod nazwą Rilsan Invent (Natural i Black).

Poliamid 6 – PA6

W 2012 roku firma Solvay/Rhodia wypuściła na rynek specjalnie zaprojektowany na potrzeby przetwórstwa metodą SLS kolejny materiał z grupy poliamidów, poliamid 6 (PA6) pod nazwą handlową Sinterline™. Kluczowe właściwości tego materiału to właściwości mechaniczne, przy czym moduł Younga dla materiału bez wypełniacza osiąga wartość ok. 3360 MPa oraz wzrasta do 6010 MPa przy modyfikacji napelniaczem w postaci włókna szklanego.

Polieteroeteroketon PEEK

Polieteroeteroketon należy do grupy materiałów inżynierskich z grupy poliaroeteroketonów (PAEK) o wysokich właściwościach mechanicznych. Materiały te charakteryzuje bardzo wysoka temperatura topnienia powyżej 300°C, co znacznie utrudnia ich przetwórstwo. W wyniku budowy chemicznej PEEK wykazuje się ogromną stabilnością chemiczną jak i termiczną. W roku 2008 firma EOS przedstawiła nie tylko swoją pierwszą maszynę do przetwórstwa polimerów w temperaturach do 385°C EOSINT P 800, ale również materiał odpowiednio przygotowany PEEK. W roku 2009 firma EOS razem z głównym producentem PEEKu firmą Vitrex przedstawiła komercyjne wprowadzenie na rynek nowego materiału na bazie PEEK, pod nazwą handlową PEEK HP3. Produkty wykonane z tego materiału osiągają wytrzymałość na rozciąganie do 95 MPa oraz moduł Younga do 4400 MPa. Te wartości są do 100% wyższe niż dla dominujących na rynku materiałów PA12 i PA11. Temperaturowy zakres stosowania EOS PEEK HP3 to 180°C (dynamiczne obciążenie mechaniczne), 240°C (statyczne obciążenie mechaniczne) i 260°C (obciążenie elektryczne). Ponadto materiał PEEK ze względu na swoją biogodność może być stosowany do budowy implantów kostnych jako zamiennik dla implantów tytanowych (po przeprowadzeniu certyfikacji odpowiedniej dla lokalnych przepisów danego kraju).

Polieter keton keton - PEKK

Innym materiałem należącym do tej grupy, jest wprowadzony na rynek polieter keton keton - PEKK przez firmę Oxford Performance Materials (OPM) działającą od roku 2000. Materiał ten znany jest pod nazwą handlową OXPEKK. W roku 2006 firma OPM wyprodukowała pierwszy materiał na długotrwałe zastosowania biomedyczne, a w 2011 wprowadziła na rynek pierwsze długotrwałe implanty w postaci płyt czaszkowo-szczękowo-twarzowych dla rekonstrukcji czaszki indywidualnie dostosowanych do pacjenta. W 2015 roku OPM otrzymało kolejną certyfikację na implanty trzonu kręgu w kręgosłupie znajdujące się pod ciągłym obciążeniem (SpineFab®VBR implant system). Jak dotąd są to jedyne drukowane implanty dostępne na rynku. Materiał ten posiada certyfikację FDA.

OPEKK charakteryzują następujące właściwości:

- gęstość: 1310 kg/m^3 (81.8 lb/ft³) ,
- moduł Younga: 3,940 MPa (571,000 psi),
- wydłużenie przy rozerwaniu: 2.5%

Polipropylen

Polipropylen należy do grupy materiałów poliolefinowych i jak dotychczas był raczej rzadko używany w technologii SLS. W 2014 r. niemiecka Firma Diamond Plastics ogłosiła wprowadzenie polipropylenu na rynek pod nazwą handlową PPCP 22. Materiał ten może być przetwarzany na każdej maszynie do technologii SLS. Japońska firma Aspec wprowadziła w ostatnim czasie nowy materiał na bazie PP produkowany w procesie koekstruzji o nazwie handlowej Asphia-PP. Dzięki tej metodzie, materiał wykazuje się prawie idealną sferycznością, co ma w dużym stopniu ułatwić przetwórstwo i podnieść jakość wytwarzanych wyrobów. Wybrane właściwości materiału przedstawione są poniżej :

- temperatura topnienia: $\geq 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- temperatura krystalizacji: $\geq 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- moduł Younga: $\geq 800 \text{ MPa}$
- wytrzymałość przy statycznym rozciąganiu: $\geq 18 \text{ MPa}$
- uderność bez karbu: $\geq 40 \text{ kJ/m}^2$

Elastomery termoplastyczne (TPE)

Ze względu na swoją budowę chemiczną elastomery termoplastyczne zachowują się w temperaturze eksploatacji jak materiały elastomerowe, a jednocześnie można je przetwarzać jak materiały termoplastyczne po przekroczeniu temperatury topnienia. Obecnie na rynku materiałów do SLS są wybrane TPE, do których należą:

- Duraform Flex firmy 3D Systems, na bazie poliestrowej (TPE-E), Primerpart ST (PEBA 2301), firmy Eos, na bazie poliamidowej (blokowy polieteramid),
- TPE 210 S, firmy ALM, Aspect-TPE, firmy Aspekt.

Podsumowanie

Nowe bezodpadowe i ekologiczne technologie produkcji będą sukcesywnie wypierać tradycyjne sposoby wytwarzania wyrobów. Istotny udział w tym mają technologie addytywne (przyrostowe) oparte na wykorzystaniu w nich materiałów polimerowych. Przy dynamicznie rozwijającym się zapotrzebowaniu przemysłu na usługi w tym zakresie (światowa dynamika wzrostu 22% w skali

roku) konieczne będą nowe materiały o specjalnych właściwościach do zastosowań w różnych dziedzinach „od medycyny do kosmosu” Aktualnie nie wielu jest producentów materiałów spełniających wysokie wymagania dla zastosowania ich w technologii SLS. Stąd też i cena niektórych materiałów np. do medycyny osiąga wartość powyżej 2000\$ USD. Istotnym ograniczeniem w wielkoseryjnej produkcji przemysłowej wyrobów drukiem 3D jest zbyt niska szybkość wytwarzania elementów oraz ograniczona do niewielkich rozmiarów komora robocza. Stąd też wyzwaniem dla nauki i przemysłu są prace nad dalszym doskonaleniem procesu technologicznego oraz nowymi materiałami zwiększającymi możliwości aplikacyjne.

Literatura

- [1] Wohlers Report: *Additive Manufacturing and 3D Printing*, State of the Industry Annual Worldwide Progress Report, Wohler's Associates, Inc., 2016.
- [2] Gibson, I, Rosen, D, Stucker, B., *Additive Manufacturing Technologies*, Springer-Verlag New York, 2015.
- [3] Gebhardt, A., *3D - Drucken Grundlagen und Anwendungen des Additive Manufacturing (AM)*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2014.
- [4] Murr, L., *Frontiers of 3D Printing/Additive Manufacturing: from Human Organs to Aircraft Fabrication*, Journal of Materials Science & Technology, 2016, vol. 32, 10, s. 987–995.
- [5] Tartakowski, Z., Tartakowska, D.J., *New trends in 3d printing, FDM and SLS*, Additive technology, Materials and Design, Grodno, 2016, 9-14.
- [6] Schmid, M., *Selektives Lasersintern mit Kunststoffen*, Hanser Verlag, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [7] Alscher, G., *Das Verhalten teilkristalliner Thermoplaste beim Lasersintern*, Dissertation, Universität Essen, 2000.
- [8] Schmachtenberg, E., Seul, T., *Model of Isothermic Laser-Sintering*, Proceedings of the Antec Conference 2002, San Francisco Californien, Society of Plastics Engineers.
- [9] Pielichowski J., Puszyński A., *Technologia tworzyw sztucznych*, WNT 1992.
- [10] Bai, J., Goodridge, R.D., Hague, R.J., Song, M., *Carbon Nanotube Reinforced Polyamide 12 Nanocomposites for Laser-Sintering*, Bourell, D. (Hrsg.) Proceedings of the 23rd International Solid Freeform Fabrication Symposium (SFF2012), The University of Texas at Austin, 2012, s. 98–107.

- [11] Goodridge, R.D., Shofner, M.L., Hague, R.J.M., McClelland, M., Schlea, M.R., Johnson, R.B., *Processing of a Polyamide-12/Carbon Nanofibre Composite by Laser Sintering*, Polymer Testing, 2011, 30, s. 94–100.
- [12] Gill, T., Hon, B., *Selective Laser Sintering of SiC/Polyamide Matrix Composites*, Bourell, D. (Hrsg.), Proceedings of the 13th International Solid Freeform Fabrication Symposium (SFF 2002), The University of Texas at Austin, 2002, s. 538–545.
- [13] Kim, C.K., Saotome, T., Hahn, H.T., Bang, Y.G., Sung, W.B., *Development of Nanocomposite Powders for the SLS Process to Enhance Mechanical Properties*, Bourell, D. (Hrsg.): Proceedings of the 18th International Solid Freeform Fabrication Symposium (SFF 2007), The University of Texas at Austin, 2007, s. 367–376.
- [14] Kenzari, S., Bonina, D., Dubois, J.M., Fournee, V., *Quasicrystal-Polymer Composites for Selective Laser Sintering Technology*, Materials and Design, 2012, 35, s. 691–695.
- [15] Savalani, M.M., Hao, L., Dickens, P.M., Zhang, Y., Tanner, K.E., Harris, R.A., *The Effects and Interactions of Fabrication Parameters on the Properties of Selective Laser Sintered Hydroxyapatite Polyamide Composite Biomaterials*, Rapid Prototyping Journal, 2012, 18, 1, s. 16–27.
- [16] Rietzel, D., Wendel, B., Feulner, R.W., Schmachtenberg, E., *Neue Kunststoffpulver für das Selektive Lasersintern*, In: Kunststoffe, 2008, 2, s. 65–68.
- [17] Rechberger, M., Eloo, C., Renner, M., *Neue thermoplastische Werkstoffe für das SLS – vom Polyamid zum Funktionswerkstoff*, Tagungsband 14. Anwenderforum Rapid Product Development Stuttgart, Fraunhofer IPA, 2009.
- [18] Blömer, J., *Material und Prozessentwicklung für das Lasersintern: neue Materialien und Mehrkomponenten-Werkstoffe*, Tagungsband Fachtagung Rapid Prototyping, Lemgo, 2012.
- [19] Rimell, J.T., Marquis, P.M., *Selective Laser Sintering of Ultra High Molecular Weight Polyethylene for Clinical Applications*, Journal of Biomedical Materials Research 2000, 53, 4, s. 414–420.
- [20] Rietzel, D., *Werkstoffverhalten und Prozessanalyse beim Laser-Sintern von Thermoplasten*, Dissertation, Friedrich-Alexander Universität, Erlangen Nürnberg, 2011.
- [21] Strona internetowa firmy EOS (<https://www.eos.info/material>).
- [22] Strona internetowa firmy ARKEMA (<http://www.orgasolpowders.com/en/application/laser-sintering>).

- [23] Kurtz Steven M., *PEEK Biomaterials Handbook*, Elsevier, 2012.
- [24] Lyons.B.,: *Additive Manufacturing in Aerospace, Examples and Research Outlook*, The BRIDGE, 2012, vol. 42, 1.
- [25] www.sampe.com.br/apresentacoes/2015/aeroespacial/arkema.pdf.
- [26] <https://www.scribd.com/document/360435874/An-Introduction-to-the-PEKK-pdf>: Timothy Spahr: *An Introduction to the Polyether Ketone Ketone (PEKK) Co - Polymer*.
- [27] <http://www.diamond-plastics.de/en/products/laser-pp-cp-22.html>.
- [28] Schmidt, M., Pohle ,D., and Rechtenwald ,T.: *Selective laser sintering of PEEK*. CIRP Ann. Manuf. Technol, 2007, 56, 1, s. 205–208.

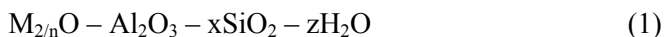
4. Wytwory o specjalnych cechach i właściwościach

4.1. Kompozyty polimerowe z zeolitami

Wprowadzenie

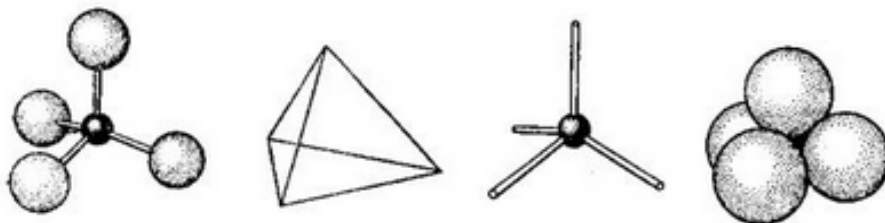
Struktura zeolitów

Zeolity to krystaliczne, uwodnione glinokrzemiany metali, należących do I lub II grupy układu okresowego (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba) o wzorze ogólnym:



gdzie: M – pozasieciowy kation metaliczny, z – liczba moli wody, x – stosunek molowy SiO_2/Al_2O_3 , n – wartościowość kationu [1].

Zeolity zbudowane są z tetraedrów $[SiO_4]^{4-}$ i $[AlO_4]^{5-}$ (rys.1), które tworzą uporządkowaną sieć krystaliczną. Podstawienie się jonów Al(III) w miejsce jonów Si(IV) sprawia, że powierzchnia zeolitów ma charakter elektroujemny. Wielkość ujemnego ładunku zależy od stosunku Si/Al, który najczęściej wynosi od 1 do 5 [2]. Tetraedry glinianowe $[AlO_4]^{5-}$ nie mogą łączyć się bezpośrednio ze sobą, a jedynie poprzez tetraedry krzemianowe $[SiO_4]^{4-}$, te natomiast mogą łączyć się także ze sobą [1, 3]. Z tego powodu x ze wzoru (1) przyjmuje zazwyczaj wartości nie mniejsze od 2. Odstępstwa od tej zasady wynikają z obecności domieszek lub częściowej wymiany, występujących w strukturze, jonów sodowych na wodorowe w trakcie przemywania zeolitów wodą [1].

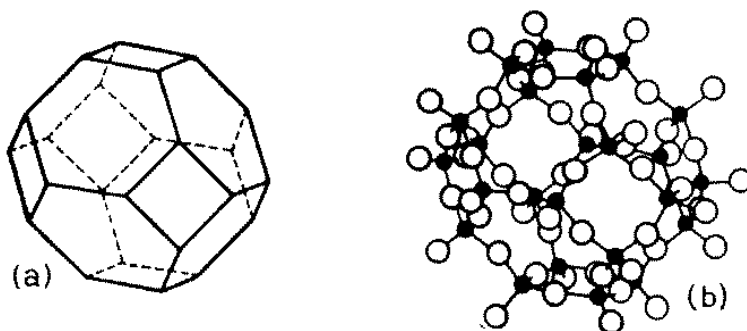


Rys. 1. Sposoby przedstawiania tetraedrów glinianowych i krzemianowych [4]

Ze względu na stosunek Si/Al zeolity można podzielić na [3,4]:

- niskokrzemowe: Si/Al = 1–1,5, np. zeolity typu A, X,
- średniokrzemowe: Si/Al = 2–5, np. zeolity naturalne, takie jak mordenit i erionit oraz syntetyczne zeolity typu X i Y,
- wysokokrzemowe: Si/Al = 10–100, np. ZSM-5.

Poliedry glinianowe i krzemianowe łącząc się ze sobą, tworzą różne struktury. Ośiem tetraedrów tworzy sześcian, dwanaście – piramidę heksagonalną a dwadzieścia cztery – kubooktaedr (rys.2) [1,5]. Kubooktaedr jest elementem budowy wielu zeolitów, m.in. sodalitu, fajazytu i syntetycznego zeolitu typu A [5].



Rys. 2. Kubooktaedr (o – tlen, ● – glin lub krzem) [5]

W strukturze zeolitów występuje system kanałów i komór, będących rezultatem sekwencyjnego połączenia pierścieniowych tetraedrów [2,6]. W ich wnętrzu znajdują się cząsteczki wody oraz niewielkich rozmiarów kationy, które kompensują ładunek ujemny i mogą być w prosty sposób zastąpione przez inne jony [7]. Schemat reakcji wymiany jonowej został przedstawiony na rysunku 3.



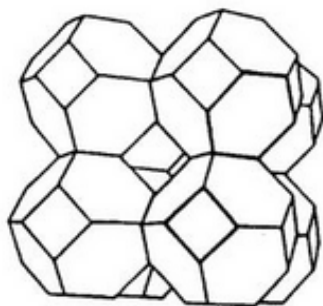
Rys. 3. Schemat reakcji wymiany jonowej z udziałem zeolitów [8]

Kationy w zeolitach mogą znajdować się w czterech różnych pozycjach. W pierwszej z nich kation jest koordynowany jedynie przez atomy tlenu obecne w strukturze zeolitu. W drugiej kation dodatkowo podlega koordynacji przez cząsteczki wody. W trzeciej pozycji kation z jednej strony wiązany jest przez strukturalne atomy tlenu, a z drugiej przez cząsteczkę wody. W czwartej pozycji kation otoczony jest jedynie przez cząsteczki wody [3, 9]. Budowa ta nadaje zeolitom wiele korzystnych cech, do których należą właściwości: sorpcyjne, katalityczne, jonowymienne i molekularno-sitowe [2–4, 6].

Typy struktur zeolitów

Grupa sodalitu

Zeolity sodalitu zbudowane są z jednostek sodalitowych, czyli kubooktaedrów, które łączą się bezpośrednio ze sobą ścianami w kształcie kwadratu (rys.4).

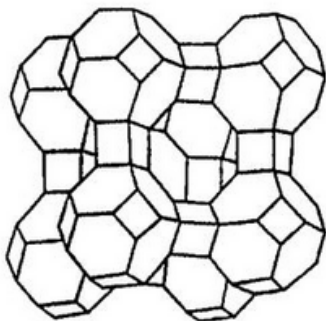


Rys. 4. Model strukturalny zeolitów sodalitu [5]

Każdy kubooktaedr zawiera dwadzieścia cztery jony (Si, Al) powiązane w wierzchołkach z trzydziestoma sześcioma anionami tlenu. Sodalit nie odgrywa większej roli w adsorpcji, ponieważ absorbuje tylko niewielkich rozmiarów cząstki polarne [5].

Zeolity typu A

Zeolity typu A należą do grupy sodalitu. Nie mają one strukturalnego odpowiednika wśród zeolitów naturalnych. Pojedynczy kubooktaedr składa się z 12 czworościanów SiO_4 i 12 czworościanów AlO_4 . Tworząc szkielet struktury zeolitu A, każdy kubooktaedr łączy się z sześcioma sąsiednimi kubooktaedrami poprzez czteroczłonowe pierścienie (rys. 5) [10]. W wyniku połączenia w ten sposób ośmiu poliedrów utworzone zostają w przybliżeniu kuliste przestrzenie zwane α -komorami. Ich średnica wewnętrzna wynosi 11,4 Å. Dostęp do nich umożliwia sześć okien, utworzonych z ośmioczłonowych pierścieni tlenowych, o średnicy około 4 Å. Jednostki sodalitowe, z których zbudowany jest zeolit zawierają także β -komory o średnicy wewnętrznej 6,6 Å, do których prowadzą okna o średnicy 2,2 Å. β -komory łączą się ze sobą poprzez czteroczłonowe pierścienie tlenowe.



Rys. 5. Model strukturalny zeolitu typu A [4]

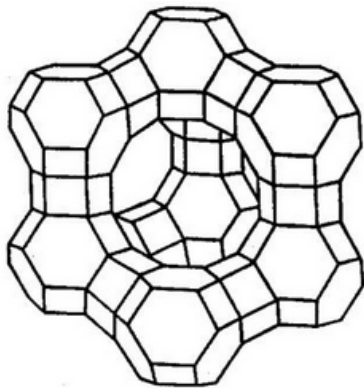
Uwzględniając wymiary geometryczne komórki elementarnej, można obliczyć objętość wolnych przestrzeni, określających ilość substancji, którą jest w stanie zaadsorbować zeolit. Objętość α -komory wynosi $775 \text{ \AA}^3$, natomiast β -komory $157 \text{ \AA}^3$.

Zmianę średnicy okien umożliwia zastąpienie kationów sodu innymi kationami. Zeolit o średnicy okien około $3 \text{ \AA}$ można uzyskać przy wymianie na jony potasowe, natomiast zeolit o średnicy okien około $5 \text{ \AA}$ powstaje po zastąpieniu kationów sodu jonami wapniowymi.

Ze względu na małą średnicę okien dużych komór, tylko niewielkie cząsteczki substratów mogą być zaadsorbowane. Powoduje to, że rola zeolitów typu A w procesach adsorpcyjnych jest ograniczona [5].

Zeolity typu fozajytu

W zeolitach typu fozajytu kubooktaedry połączone są ze sobą heksagonalnymi ścianami przez sześć mostków tlenowych (rys. 6). W ten sposób utworzone zostają obszerne komory, zwane super komorami, o średnicy $12 \text{ \AA}$ i objętości ponad $1000 \text{ \AA}^3$. Przestrzeń ta pozwala pomieścić w temperaturze 25°C 28 cząsteczek wody albo 2,8 cząsteczek izooktanu lub 5,4 cząsteczek benzenu. Każda z komór dostępna jest z czterech, tetragonalnie rozmieszczonych dwunastoczłonowych okien o średnicy około $7,5 \text{ \AA}$. Podstawowy polier zeolitów typu fozajytu składa się z dwudziestu czterech ścian. Charakterystyczne są płaszczyzny dwunastoboczne, będące miejscem styku pomiędzy poliedrami.



Rys. 6. Model strukturalny zeolitu typu fozajytu [4,5]

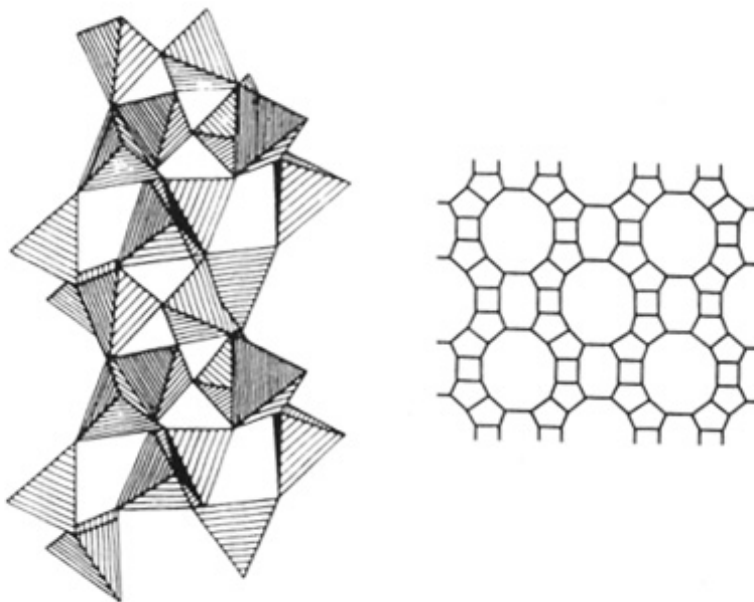
Rozmiar dwunastoczłonowych okien jest wystarczający, aby mogły przez nie przedostać się związki aromatyczne i niektóre rozgałęzione węglowodory łańcuchowe. Dzięki temu zeolity typu fozajytu wykorzystuje się w procesach adsorpcyjnych i katalitycznych. Ze względu na wyższy stosunek $\text{Si}:\text{Al}$

w porównaniu z zeolitami typu A charakteryzują się one większą trwałością w wyższych temperaturach, np. podczas procesu regeneracji i lepszą odpornością chemiczną.

Inne typy zeolitów

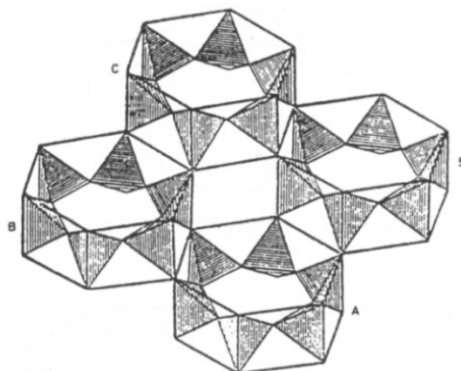
Do zeolitów, posiadających, w odróżnieniu od dotychczas omawianych struktur, kanałowy system porów, należą mordenit i chabazyt.

Mordenit zbudowany jest z cztero- i pięciocząłowych łańcuchów, które łącząc się ze sobą tworzą ciąg dużych eliptycznych kanałów ułożonych względem siebie równolegle (rys.7). Kanały te mają średnicę $5,81 \times 6,95 \text{ \AA}$ i tworzą główny system sorpcyjno-dyfuzyjny. Są one poprzecinane prostopadle kanałami o średnicy około $3,9 \text{ \AA}$. Stosunek Si : Al w mordenicie jest równy 5, przez co charakteryzuje się on dużą trwałością i odpornością na działanie kwasów i wysokich temperatur.



Rys. 7. Model struktury mordenitu oraz przekrój głównego systemu kanałowego [5]

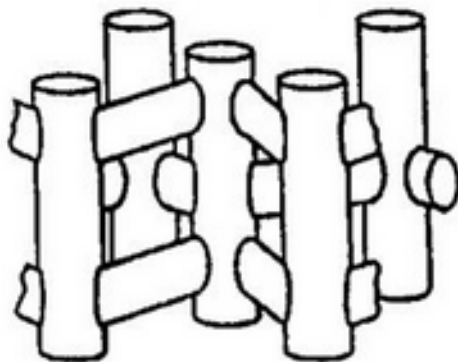
Zeolity wchodzące w skład grupy chabazytu zbudowane są z warstwowo ułożonych sześciocząłowych pierścieni glinokrzemianowych (rys. 8). W skład pierścieni wchodzi sześć tetraedrów glinokrzemianowych. Pierścienie łączą się ze sobą poprzez mostek (Al, Si) $-\text{O}-\text{Si}$. W zależności od sekwencji według, której zostały one ze sobą połączone, mogą tworzyć się różne typy zeolitów, w których kształt komór znacznie odbiega od sferycznych [5].



Rys. 8. Układ pierścieni sześciocłonowych w zeolitach grupy chabazytu [5]

Zeolity wysokokrzemowe

Zeolity tego typu po raz pierwszy zostały spreparowane przez firmę Mobil Oil z USA w latach 1967–1969. Oznaczono je za pomocą skrótu ZSM (Zeolite Secony-Mobil) oraz odpowiednich liczb. Poszczególne typy otrzymano stosując różne kationy organiczne (alkiloamoniowe). Przykładami są ZSM-5 o stosunku Si : Al wynoszącym od 6 do 50 i ZSM-11 o stosunku Si : Al mieszczącym się w zakresie od 10 do 45. Zeolit ZSM-5 składa się z prostych, eliptycznych kanałów o wymiarach $5,1 \times 5,6 \text{ \AA}$ połączonych zygzakowatymi kanałami o wymiarach $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ i kształcie prawie kolistym (rys. 9) Zeolit ZSM-11 posiada natomiast krzyżujący się eliptyczny system kanałowy o wymiarach $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$. Zeolity tego typu mają małą pojemność jonowymienną ze względu na niską zawartość jonów glinowych [5].

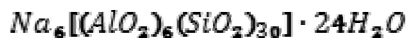


Rys. 9. Struktura kanałowa w zeolicie ZSM-5 [4, 5]

Zeolity naturalne i syntetyczne

Zeolity naturalne stanowią grupę około 40 naturalnych minerałów. Do najpowszechniej występujących i najczęściej wykorzystywanych należą:

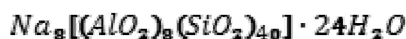
- klinoptylolit



- chabazyt



- mordenit



W zeolitach naturalnych stosunek molowy krzemu do glinu wynosi od 1 do 6. Powstają one głównie jako twory hydrotermalne. Występują najczęściej w pustych przestrzeniach i w szczelinach wśród skał wylewnych (np. bazaltów) lub jako produkty przeobrażenia skał i skałenoidów. W warunkach naturalnych zeolity tworzą się z popiołów wulkanicznych, przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu przez kilka tysięcy lat. Krystalizują one w układzie jednoskośnym, rombowym lub trygonalnym. Mogą być bezbarwne lub białe, żółte, czerwone, różowe czy zielone. W Polsce występują w Pieninach, na Dolnym Śląsku oraz w okolicach Krakowa [3].

Rozwój technologii otrzymywania zeolitów syntetycznych, sprawił, że możliwe stało się uzyskanie zeolitów o ściśle określonych parametrach struktury, co pozwala na zakwalifikowanie ich do konkretnych zastosowań przemysłowych (np. selektywne sита molekularne). Zeolity syntetyczne można otrzymywać z odczynników chemicznych w reakcjach krzemianu sodu i glinianu sodu, a także z surowców mineralnych (minerały z grupy krzemionki, minerały ilaste) oraz z niektórych odpadów, będących ubocznymi produktami spalania węgla (popioły lotne). Przewaga zeolitów syntetycznych nad naturalnymi, związana jest z faktem, że sterując warunkami syntezy można uzyskać różny stopień ich porowatości [2]. Na otrzymaną budowę i właściwości wpływa skład popiołu oraz warunki prowadzenia syntezy, takie jak: czas, temperatura reakcji oraz koncentracja stosowanej zasady [3]. W przypadku zeolitów naturalnych, możliwość modyfikacji istniejącego systemu kanałów i komór jest niewielka i często kosztowna [2].

Właściwości zeolitów

Zeolity charakteryzują się dużą pojemnością adsorpcyjną. Wynika ona z obecności wewnętrznie powiązanego systemu komór i kanałów, do którego prowadzą otwory o określonych rozmiarach i kształcie. Parametry geometryczne

okien, w pierwszym rzędzie decydują o adsorpcji cząsteczek adsorbatu wewnątrz komór i kanałów. Przejście możliwe jest tylko wówczas, gdy średnica krytyczna cząsteczek nie przekracza średnicy okien. Powoduje to, że w czasie procesu adsorpcji tylko niektóre cząsteczki przedostają się do wnętrza zeolitu, a inne zostają zatrzymane. Proces ten przypomina przesiewanie substancji przez sito o określonej wielkości oczek. Dzięki tej właściwości zeolity określa się terminem sita molekularne. Czynniki determinującymi zdolność adsorpcyjną i sitowo molekularną nie są jedynie parametry geometryczne. Należy uwzględnić również efekty dyfuzyjne, mające duży wpływ na osiągnięcie stanu równowagi. Pewną rolę odgrywają także warunki, w których odbywa się proces, czego przykładem jest wzrost elastyczności okien w wyniku zwiększenia temperatury. Istotnymi cechami są również mikroporowatość i heteropolarność zeolitów. Mikroporowatość przyczynia się do wzrostu wielkości adsorpcji, natomiast heteropolarność powoduje, że na wielkość adsorpcji ma także wpływ rozkład gęstości elektronowej w cząsteczkach adsorbatu.

Właściwości adsorpcyjne i sitowo – molekularne można w pewnym zakresie modyfikować poprzez wymianę jonów sodowych na inne kationy, co powoduje zmiany geometryczne w strukturze zeolitu. W przypadku zeolitu 4A, statystycznie cztery kationy sodowe blokują trzy okna wejściowe. W wyniku wymiany tych jonów na dwa kationy wapniowe, jedno z okien zostaje odblokowane. W zeolicie typu NaX zmiana właściwości adsorpcyjnych wiąże się jedynie ze zmianą wielkości kationu i jego ładunku. Nie następuje natomiast odblokowanie żadnego z okien [5]. Na właściwości fizykochemiczne zeolitów silnie wpływa ich skład chemiczny. Zeolity niskokrzemowe, charakteryzują się stabilnością w wyższych temperaturach, hydrofilowością oraz zwiększoną kwasoodpornością. Zeolity wysokokrzemowe cechuje natomiast duży stopień jonowymienności oraz hydrofobowość [3]. Zeolity naturalne są stabilne w warunkach $\text{pH} > 6$. Przy skrajnych wartościach pH , szczególnie w środowisku kwaśnym ich struktura ulega zniszczeniu. Im większy stosunek Si/Al tym lepsza stabilność w kwaśnym środowisku [3, 9].

Zastosowanie zeolitów

Zeolity, zarówno naturalne jak i syntetyczne, wykorzystywane są do usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków, przede wszystkim kationów metali ciężkich i jonów amonowych, a także radionuklidów. Zastosowanie to jest możliwe dzięki takim cechom zeolitów jak wysoka zdolność wymiany kationów, ładunek na powierzchni oraz właściwości molekularnositowe [2].

Kolejnym obszarem zastosowań zeolitów, głównie naturalnych jest rolnictwo. W dziedzinie tej istotny jest fakt, że są one materiałem ekologicznym, nie wykazującym szkodliwego działania na ludzi i zwierzęta. Wykorzystuje się je jako nośniki pestycydów i herbicydów, jako dodatki w paszach i karmach dla zwierząt oraz dodatki nawozowe. Ich obecność w nawozach mineralnych

pozwała na powolne i kontrolowane wprowadzanie do gleby składników takich, jak: jony potasu, jony amonowe czy fosforanowe. Równocześnie, dzięki dobremu utrzymywaniu wody w strukturze zeolitów, możliwe jest ograniczenie potrzeby nawadniania gleb.

Fakt, że zeolity są materiałami ekologicznie czystymi i bezpiecznymi, sprawił, że znalazły one również zastosowanie w środkach piorących i proszkach czyszczących, lekach wspomagających trawienie, fluorkowych pastach do zębów oraz filtrach oczyszczających wodę w basenach [3].

Perspektywicznym kierunkiem wykorzystania zeolitów syntetycznych jest ich użycie jako materiałów sorpcyjnych do usuwania substancji ropopochodnych. Substancje te, między innymi w wyniku ich niewłaściwego magazynowania, dystrybucji oraz eksploatacji rurociągów przemysłowych, przedostają się do wody, gleby i atmosfery, zmieniając mikrobiologiczną postać gleby, redukując możliwości produkcyjne fitoplanktonu oraz fauny i flory żyjącej w wodzie.

Bardzo przyszłościowym zastosowaniem zeolitów jest ich wykorzystanie w produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych. Ich dodatek, umożliwia obniżenie temperatury produkcji mieszanek nawet o 30–40°C [2].

Kolejnym obszarem, w którym stosowane są materiały zeolitowe jest osuszanie i oczyszczanie gazów, a także ich rozdział. Selektywność oraz znaczna pojemność sorpcyjna względem wody, ze względu na jej właściwości dipolowe, umożliwia ich zastosowanie do osuszania gazów obojętnych oraz powietrza atmosferycznego [3].

Wykorzystuje się je także w adsorpcyjnej metodzie separacji CO₂ z gazów pochodzących ze spalania węgla w atmosferze wzbogaconej tlenem. W metodzie adsorpcji zmiennociśnieniowej, przy sprawności procesu odzysku na poziomie 79% i temperaturze desorpcji 210°C, można uzyskać prawie czysty CO₂ (ok. 99%) [2]. Powyższe zdolności zeolitów umożliwiają ich zastosowanie w wentylacji kabin oraz maskach. Dzięki ich obecności, możliwe jest pochłanianie zapachów i wilgoci, a także usuwanie z powietrza, amoniaku, formaldehydu, czy chloroformu [3].

Innym zastosowaniem zeolitów jest rafinacja adsorpcyjna, wykorzystywana do końcowej obróbki lekkich produktów naftowych, olejów smarowych, olejów o specjalnym przeznaczeniu i parafin, a także w technologii uzdatniania i regeneracji przetworzonych olejów mineralnych [2].

Możliwość wymiany jonów sodowych w strukturze zeolitów na kationy Ag⁺, umożliwia ich wykorzystanie do produkcji środków o działaniu antybakteryjnym. Są one skuteczne w zwalczaniu bakterii *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* oraz *Escherichia coli*. Zeolity antybakteryjne są stosowane do produkcji narzędzi i materiałów chirurgicznych, a także środków do pokrywania powierzchni w celu zapewnienia ich sterylności [3].

Metodyka badań

Wykaz stosowanych materiałów

W badaniach zastosowano jako osnowę jeden typ polietylenu oraz jako napelniacze dwa rodzaje zeolitów, których charakterystyki przedstawiono poniżej:

- osnowa – jako osnowę kompozytów zastosowano polietylen o dużej gęstości o nazwie handlowej Hostalen ACP 5831 D, produkcji Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o. Jego gęstość wynosi 9590 kg/m^3
- napelniacze – jako napelniacze zastosowano dwa rodzaje zeolitów w postaci proszku. Pierwszym z nich był zeolit syntetyczny NaP1, wyprodukowany z popiołów lotnych w procesie syntezy hydrotermalnej. Charakteryzuje się on występowaniem w strukturze mezoporów o średnicy równej w przybliżeniu 9 nm i objętości $0,171 \text{ cm}^3/\text{g}$. Jego powierzchnia właściwa wynosi $71 \text{ m}^2/\text{g}$.

Drugim rodzajem zeolitu był Klinoptylolit, pochodzący ze złoża w Dylągówce o wielkości porów od 6 do 9 nm. Charakteryzuje się on powierzchnią właściwą wynoszącą $14 \text{ m}^2/\text{g}$.

Przygotowanie próbek

Przed przystąpieniem do wytwarzania kompozytów, zeolity poddano trzygodzinnemu suszeniu w temperaturze 70°C . Granulat polietylenu zmielono na młynku nożowym Tria, a następnie dodano do niego napelniacze w ilości 2,%, 5% i 10% wag. oraz dodatkowo 20% wag. w przypadku zeolitu syntetycznego. Proces mieszania polietylenu z napelniaczami przeprowadzono na wylączarce dwuślimakowej firmy Zamak typu EH-16.20 o średnicy ślimaka wynoszącej 16 mm i długości części roboczej równej 500 mm. Rozdrobnione wyloczyny suszono przez 12 h w temperaturze 70°C . Kształtki badawcze wykonano na wtryskarce ENGEL typu ES 80/20HLS ze stosunkiem $L/D = 18$ oraz średnicą ślimaka 22 mm. Badanie uderności metodą Charpy'ego przeprowadzono na młocie wahadłowym typu Instron Wolpert PW 5 zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1, stosując próbki w kształcie beleczek o długości 80 mm z karbem naciętym na frezarce laboratoryjnej.

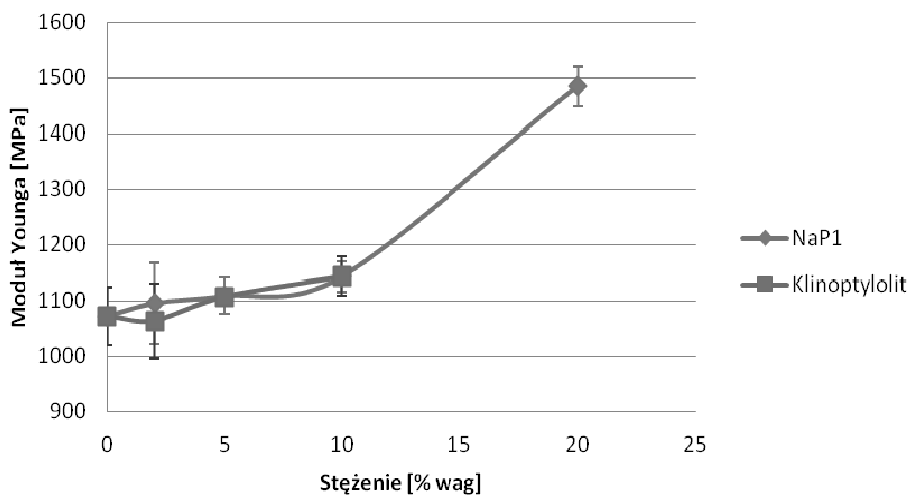
Wyniki badań i ich analiza

Wyniki badań właściwości wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu przedstawiono w formie graficznej na rysunkach 10–13. Dane liczbowe wykorzystane do ich wykonania umieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości wytrzymałości doraźnej, modułu Younga, umownej granicy plastyczności oraz wydłużenia przy zerwaniu badanych materiałów

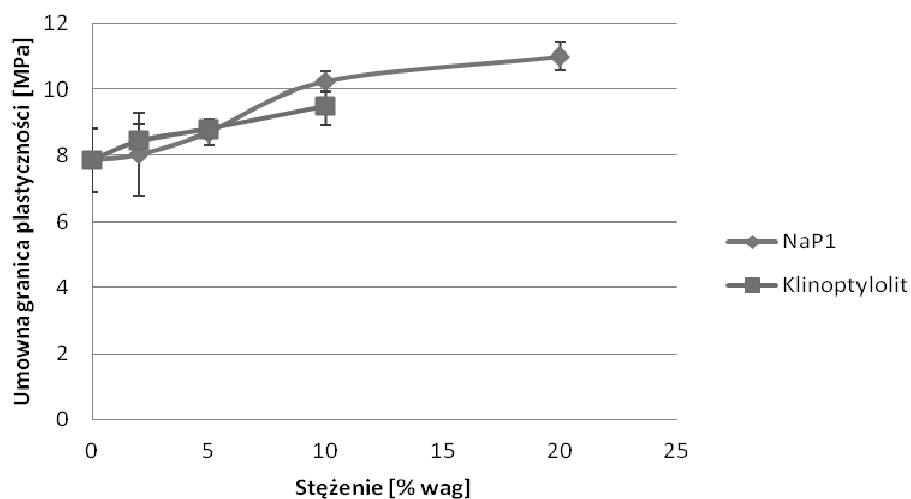
			R _m [MPa]	E [MPa]	Re _{0,2} [MPa]	ε [%]
zeolit NaP1	0%	Średnia	23,55	1072,2	7,85	37,80
		odchylenie standardowe	0,51	51,6	0,97	2,61
	2%	Średnia	23,77	1095,3	8,02	37,35
		odchylenie standardowe	0,13	73,2	1,25	3,38
	5%	Średnia	23,62	1108,6	8,70	34,33
		odchylenie standardowe	0,22	33,0	0,40	2,82
	10%	Średnia	23,92	1142,9	10,22	33,67
		odchylenie standardowe	0,21	27,7	0,31	2,19
	20%	Średnia	23,43	1484,0	10,99	5,22
		odchylenie standardowe	0,61	35,7	0,43	1,86
Klinoptylolit	0%	Średnia	23,55	1072,2	7,85	37,80
		odchylenie standardowe	0,51	51,6	0,97	2,61
	2%	Średnia	23,94	1063,8	8,44	37,67
		odchylenie standardowe	0,38	67,5	0,52	2,42
	5%	Średnia	23,60	1106,6	8,81	40,46
		odchylenie standardowe	0,17	12,2	0,26	8,68
	10%	Średnia	23,13	1143,3	9,51	38,31
		odchylenie standardowe	0,29	35,3	0,59	4,51

Rysunek 10 przedstawia wykres zmian modułu Younga wykonanych kompozytów PE/zeolit w zależności od stężenia zeolitów. Obecność napelniacza na poziomie od 2 do 10% wag. powoduje niewielki wzrost modułu Younga. Największa wartość uzyskana w tym zakresie stężeń wynosiła 1143 MPa, co stanowi około 107% wartości początkowej. Gwałtowny wzrost modułu Younga następuje po dodaniu do polietylenu zeolitu w ilości 20% wag. Osiąga on wtedy wartość 1484 MPa, co wskazuje na polepszenie badanej właściwości o około 40% w stosunku do czystego polietylenu. Świadczy to, o wzroście sztywności sporządzonego kompozytu, która wynika z ograniczenia możliwości poruszania się łańcuchów polimerowych w związku z obecnością napelniacza. Porównując moduły Younga kompozytów napelnianych zeolitem naturalnym i kompozytów zawierających zeolit syntetyczny, można stwierdzić, że przyjmują one praktycznie te same wartości.



Rys. 10. Zależność modułu Younga od stężenia napelniaczy

Na rysunku 11 przedstawiono natomiast zależność umownej granicy plastyczności badanych kompozytów od stężenia napelniacza.

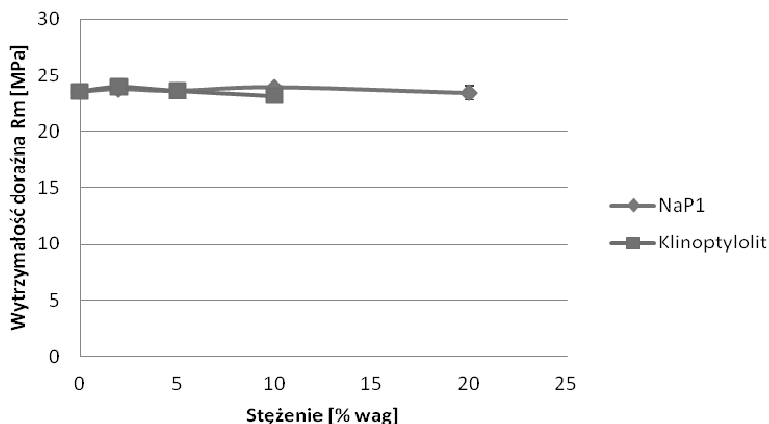


Rys. 11. Zależność umownej granicy plastyczności od stężenia napelniacza

Uzyskane wyniki są bardzo zbliżone dla obu rodzajów kompozytów PE/zeolit, przy czym dla czystego polietylenu umowna granica plastyczności jest równa 7,85 MPa, natomiast po wprowadzeniu zeolitów następuje jej

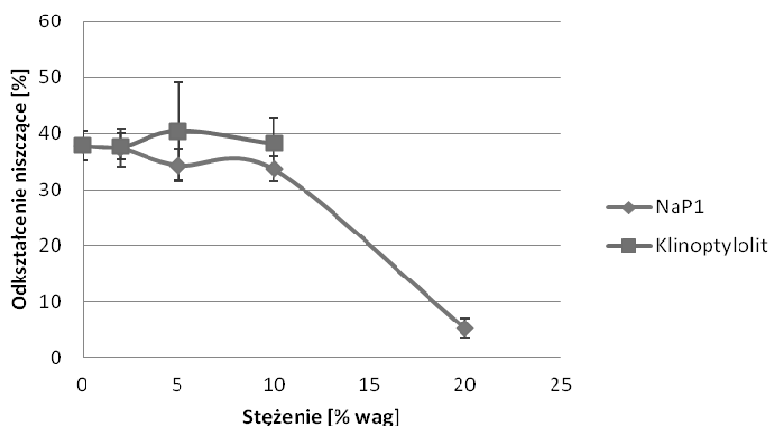
stopniowy wzrost. Największą wartość (10,99 MPa) przyjmuje ona w przypadku kompozytu PE/zeolit o zawartości napelniacza (zeolitu NaP1) wynoszącej 20% wag. Jest ona o 40% większa od granicy plastyczności czystego polietylenu.

Na rysunku 12 przedstawiono zależność wytrzymałości doraźnej badanych kompozytów PE/zeolit od stężenia napelniacza. Z przebiegu krzywych wynika, że dodatek zeolitu w ilość od 2 do 20% wag praktycznie nie wpływa na jej wartość. Pozostaje ona niemal na stałym poziomie niezależnie od stężenia i rodzaju zeolitu.



Rys. 12. Zależność wytrzymałości doraźnej od stężenia napelniacza

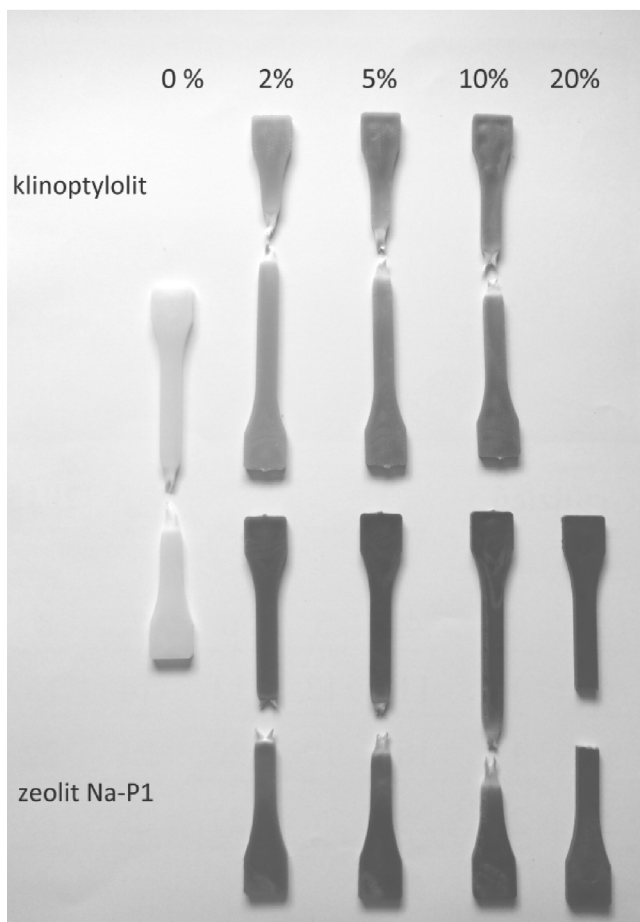
Zależność wartości odkształcenia niszczącego od stężenia zeolitów przedstawia rysunek 13.



Rys. 13. Zależność wartości odkształcenia niszczącego od stężenia napelniaczy

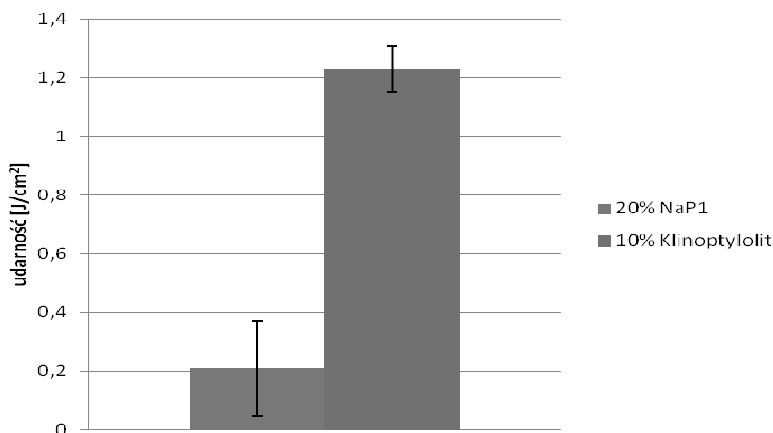
Z przebiegu krzywych wynika, że dodatek klinoptylolitu, w badanym zakresie stężeń, wywiera znikomy wpływ na wartość odkształcenia niszczącego. Obecność zeolitu NaP1 w ilości 5 i 10% wag. powoduje natomiast jego niewielki spadek z wartości w przybliżeniu równej 38% do około 34%. Siedmiokrotne zmniejszenie wartości odkształcenia niszczącego następuje po wprowadzeniu napelniacza w ilości 20% wag. Wiąże się to z poprawą sztywności materiału, co zostało potwierdzone wzrostem modułu Younga badanych kompozytów, w stosunku do czystego polietylenu.

Na rysunku 14 przedstawiono wygląd kształtek po próbie rozciągania. Obserwacja przełomów wskazuje, że próbki zawierające napelniacz w ilości od 0 do 10% wag. ulegały pękaniu ciągliwemu, natomiast próbki o stężeniu 20% wag. napelniacza ulegały pękaniu kruchemu. Ich niska odporność na kruche pękanie została potwierdzona w próbie uderzeniowej.



Rys. 14. Wygląd kształtek po próbie rozciągania

Badanie udarności metodą Charpy'ego wykazało, że czysty polietylen oraz kompozyty z dodatkiem klinoptylolitu w ilości 2 i 5% wag., jak również kompozyty zawierające zeolit syntetyczny na poziomie 2, 5 i 10% wag., charakteryzują się dużą odpornością na kruche pękanie. Pękają jedynie próbki o zawartości napelniacza w ilości 10% wag., w przypadku wykorzystania klinoptylolitu oraz 20% wag., po zastosowaniu zeolitu NaP1. Ich udarność przedstawiono na rysunku 15. Z przeprowadzonych badań wynika, że kompozyty zawierające zeolit syntetyczny, charakteryzują się lepszą odpornością na kruche pękanie, w porównaniu z kompozytami napelnionymi zeolitem naturalnym. Może to wynikać z większej tendencji do tworzenia aglomeratów przez klinoptylolit w porównaniu z zeolitem NaP1, co zostało potwierdzone na zdjęciach mikroskopowych. Dodatek zeolitu NaP1 w ilości 20% wag. powoduje drastyczny spadek odporności na kruche pękanie. Udarność tego kompozytu jest sześciokrotnie mniejsza niż materiału zawierającego 10% wag. klinoptylolitu. Duży rozrzut wyników, z którym wiąże się szeroka granica błędów, wynika z obecności w próbkach pęcherzy powietrza obniżających ich wytrzymałość.



Rys. 15. Udarność kompozytów napelnionych klinoptylolitem w ilości 10% wag oraz zeolitem NaP1 w ilości 20% wag.

Wnioski

Przeprowadzone badania kompozytów polietylenowych z zeolitami pozwoliły na sformułowanie poniższych wniosków:

- dodatek zeolitów powoduje poprawę sztywności badanych kompozytów PE/zeolit. Przy zawartości napelniacza NaP1 wynoszącym 20% wag. następuje wzrost modułu Younga o około 40% w stosunku do czystego polimeru;

- granica plastyczności badanych kompozytów wzrasta wraz ze wzrostem zawartości napelniacza, przy czym największa zmierzona wartość (dla 20% zeolitu NaP1) stanowi około 140% wartości początkowej dla czystego PE;
- obecność zeolitów nie wpływa istotnie na wartość wytrzymałości na rozciąganie kompozytów PE/zeolit;
- dodatek zeolitu naturalnego wywiera znikomy wpływ na wartość odkształcenia niszczącego analizowanych kompozytów;
- wprowadzenie do polietylenu zeolitu NaP1 w ilości od 2 do 10% wag. powoduje niewielki spadek wartości odkształcenia niszczącego sporządzonych kompozytów, natomiast jego dodatek w ilości 20% wag. aż siedmiokrotne jej zmniejszenie;
- moduł Younga, granica plastyczności oraz wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PE napelnionych klinoptylolitem oraz kompozytów PE zawierających zeolit NaP1 przyjmują zbliżone wartości;
- kompozyty PE z dodatkiem klinoptylolitu w ilości 2 i 5% wag., jak również kompozyty PE zawierające zeolit syntetyczny na poziomie 2,5 i 10% wag., charakteryzują się dużą odpornością na kruche pękanie;
- kompozyty polietylenu z dodatkiem zeolitu NaP1 charakteryzują się większą odpornością na kruche pękanie w stosunku do kompozytów PE zawierających klinoptylolit;
- dodatek zeolitu NaP1 w ilości 20% powoduje gwałtowny spadek uderzności kompozytu PE/zeolit, do wartości około 0,2 J/cm².

Literatura

- [1] Sarbak Z., *Wykorzystanie sorbentów w procesach oczyszczania gruntów*, Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia, 2010, 15, s.77–92.
- [2] Bandura L., Panek R., Franus W., *Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie sorbentów zeolitowych wytwarzanych z popiołów lotnych*, Materiały konferencyjne: Sorbenty Mineralne, Surowce, Energetyka, Ochrona Środowiska, Nowoczesne technologie, Kraków, 2013.
- [3] Winczaszek B. A., *Analiza możliwości zastosowania zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych w procesach oczyszczania ścieków*. Rozprawa doktorska. Wrocław, 2006.
- [4] Sarbak Z., *Nieorganiczne materiały nanoporowate*, Wyd. UAM, Poznań, 2009.
- [5] Sarbak Z., *Adsorbpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie*, Wyd. UAM, Poznań, 2000.
- [6] Franus W., *Characterization of X-type Zeolite Prepared from Coal Fly Ash*, Polish Journal of Environmental Studies, 2012, 21, s. 337–343.

- [7] Strzemiecka B., Kasperkowiak M., Łożyński M., Pauksza D., Voelkel A., *Examination of zeolites as fragrance carriers*, Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 161, s. 106–114.
- [8] Jamrozik A., Gonet A., Stryczek S., Wojaszek D., Maciołek Ł., *Aktywność sorbentów klinoptylolitowych w środowisku odpadowych płuczek wiertniczych*, Wiertnictwo, Nafta, Gaz, 2011, 28, s.171–179.
- [9] Ghobarkar H., Schäfer O., Guth U., *Zeolites- from kitchen to space*. Progress in Solid State Chemistry, 1999, 27, s. 29–73.

4.2. Kompozyty polimerowe wytworzone z odpadów polioksymetyleny (rPOM) i poliuretanu termoplastycznego – nowe materiały

Wstęp

Tematyką zagospodarowania odpadów z tworzyw termoplastycznych, współcześnie zajmuje się wiele ośrodków naukowo-przemysłowych, proponując różne formy ich ponownego wykorzystania, m.in. głównie na drodze recyklingu materiałowego [1–4]. Recykling materiałowy jest jedną z form przetwarzania odpadów w celu otrzymania regranulatów o zdefiniowanych cechach, pozwalających na ponowne ich wykorzystanie [5]. Umożliwia ograniczenie produkcji polimerów oryginalnych, zmniejszając przy tym emisję szkodliwych substancji do środowiska oraz zużycie energii niezbędnej do wytwarzania nowych tworzyw sztucznych.

Jednym ze sposobów poprawy właściwości wtórnego polioksymetyleny jest sporządzanie mieszanin z innymi polimerami, np. poliamidem, poli(tereftalanem etyleny) lub termoplastycznym poliuretanem [6, 7, 8, 9]. Poliamid np. powoduje wzrost wytrzymałości, a PET zmienia lepkość, natomiast TPU może wpływać na wzrost udarności i wydłużenia zrywającego, na skutek silnej adhezji międzyfazowej POM z TPU [9].

Omawiany materiał to dwuskładnikowy kompozyty rPOM/TPU złożony z wtórnego polioksymetyleny (rPOM) i termoplastycznego poliuretanu. Kompozyty sporządzono na drodze mieszania recyklatu POM z TPU, którego wartość w poszczególnych mieszaninach wynosiła 0, 10, 20, 30% wag. Stosowano następujące surowce, recyklaty POM o nazwie handlowej Tarnoform 300 (prod. Zakłady Azoty-Tarnów, Polska), pochodzące z odpadów przemysłowych oraz TPU o nazwie handlowej Elastollan 1185A, prod. BASF, Niemcy [10].

Celem pracy było opracowanie technologii wytwarzania mieszanin na bazie polioksymetyleny (rPOM) pochodzącego z odpadów, z termoplastycznym poliuretanem (TPU) oraz wskazanie możliwości aplikacji tych mieszanin. Badaniom poddano następujące materiały:

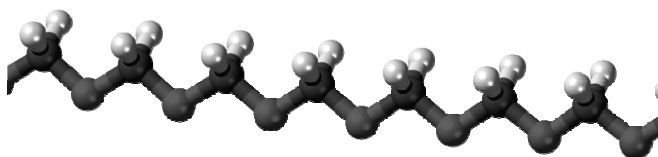
- recyklat polioksymetyleny (ozn. rPOM),
- mieszanina rPOM z 10% zaw. TPU (ozn. rPOM/10TPU),
- rPOM z 20% zaw. TPU (ozn. rPOM/20TPU),
- rPOM z 30% zaw. TPU (ozn. rPOM/30TPU).

Możliwość zastosowania mieszanin jest wyznaczana na podstawie właściwości mechanicznych materiałów określonych w próbie statycznej i dynamicznego rozciągania oraz mikroskopowych i kalorymetrycznych badań strukturalnych.

Próbie stycznego rozciągania przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej typu Instron 4481 zgodnie z normą PN-EN ISO 527 (szybkość rozciągania $v=50\text{mm/min}$, $T=23^\circ\text{C}$). Do pomiaru twardości wykorzystano twardościomierz Shore'a, skala D. Wytrzymałość dynamiczną określono w próbie rozciągania uderowego, zgodnie z PN-EN ISO 8256 (metodą A, energia potencjalna 50 J, dla kształtek typu 3). Pomiary przeprowadzano każdorazowo na 10 próbkach, a otrzymane wartości średnie były podstawą do statystycznej analizy wyników badań. Morfologiczną jednorodność kompozytów oceniono przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego Zeiss EV040 oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej, stosując aparat typu DSC 204 F1 Phoenix, Netzsch.

Charakterystyka polioksymetylenu (POM) i termoplastycznego poliuretanu (TPU)

Polioksymetylen (poliacetal, poli(tlenek metylenu), poliformaldehyd) to konstrukcyjny polimer termoplastyczny, o wzorze $[-O-CH_2-]_n$ (rys. 1) [11].



Rys. 1. Budowa strukturalna POM [11]

Polioksymetylen otrzymuje się w procesie polimeryzacji formaldehydu lub tioksanu. Występuje w dwóch odmianach tj. jako homopolimer formaldehydu (POM-H) i jako, kopolimer (POM-C). Pod względem budowy chemicznej homopolimer i kopolimer formaldehydu różnią się jedynie przypadkowym występowaniem wiązania $(-CH_2-CH_2-)$ w łańcuchu polimerowym. Ta, z pozoru niewielka różnica w budowie, a dokładniej zaistnienie przypadkowego wiązania C–C znacznie wpływa na właściwości polimeru. Dzięki tym wiązaniom kopolimery zyskują stosunkowo dużą odporność na działanie środowiska agresywnego, aktywnego chemicznie, a także podwyższoną odpornością termiczną. W przypadku wiązania C–O–C powstałego w procesie polimeryzacji monomerów formaldehydu, czy też z trioksanu, występuje stosunkowo mała odporność termiczna. Odmiana acetylenowego homopolimeru formaldehydu, przy zablokowanych grupach końcowych wykazuje wysoką trwałość przy pracy w atmosferze gazu obojętnego i w próżni do 250°C . Zmienia się to znacznie, gdy środowiskiem pracy jest powietrze (tlen). Takie warunki prowadzą do nadmiernego zużycia podczas pracy, gdyż już od temperatury 160°C i towarzyszy mu wydzielanie szkodliwego formaldehydu [14].

Historię POM zapoczątkowano już w roku 1859, kiedy to rosyjski chemik Michajłowič Butlerov, po raz pierwszy wytworzył ten polimer [14]. Jednak dopiero w 1959 r. amerykański koncern E.I. Du Pont Nemours rozpoczął na skalę przemysłową produkcję homopolimeru POM pod nazwą Delrin. Rok później amerykańska firma Celanese wypuściła na rynek produkt, pod nazwą Celkon. Następnie do grupy producentów dołączyła niemiecka firma BASF produkująca Ultraform (1966r.). W Polsce zaś, w roku 1976, Zakłady Azotowe w Tarnowie rozpoczęły produkcję POM-C o nazwie Tarnoform. Przykładowe wady i zalety POM zilustrowano tabeli 1.

Tabela 1. Wybrane zalety i wady POM [14-15]

Zalety	Wady
stosunkowo mała gęstość, wysoki stopień krystaliczności	duża wartość skurczu podczas wtryskiwania (1,5–3,5%)
dobra odporność na pękanie	łatwopalność; podczas rozkładu polimeru w temperaturze 250°C tworzą się gazy palne
dobra odporność na cykliczne uderzenia	ulega degradacji pod wpływem tlenu, ozonu, promieniowania UV (wymaga stabilizacji) [15].
dobra wytrzymałość na obciążenia statyczne i cykliczne (niezależnie od poziomu wilgotności względnej)	
mały współczynnik tarcia statycznego i kinematycznego podczas bezpośredniej pracy ze stałą bez smarowania, wysoka odporność na zużycie	
mała chłonność wody	
dobra stabilność wymiarowa niezależnie od stopnia wilgotności i temperatury pracy,	
posiada zdolność tłumienia drgań	
nie rozpuszcza się w rozpuszczalnikach, smarach, olejach	

Polioksymetylenu jest ważnym materiałem konstrukcyjnym, dzięki swoim właściwościom (np. wysoka sztywność, niski współczynnik zużycia, niska absorpcja) znajduje szerokie zastosowanie w konstrukcji maszyn w wielu gałęziach przemysłu maszynowego, samochodowego i elektronicznego oraz medycynie [14]. Najczęściej stosowany jest do produkcji kół zębatach,

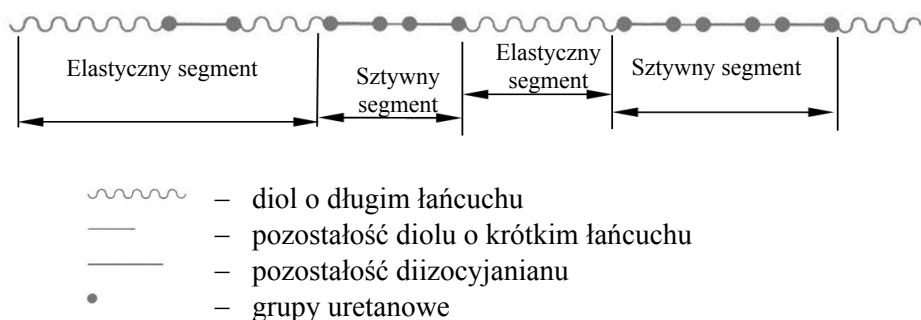
uchwytów, śrub, łańcuchów, pomp paliwowych, rolek w przenośnikach taśmowych, itp. Przykładowe części maszyn wytworzone z POM [12] przedstawiono na rys. 5.



Rys. 2. Przykładowe części maszyn wytworzone z POM [12]

Termoplastyczny poliuretan (TPU)

Poliuretan powstaje w wyniku reakcji poliaddycji, gdzie poliole i krótkołańcuchowe diole reagują z diizocyjanianami [10]. Elastyczne segmenty są utworzone przez reakcję polioli z diizocyjanianem, a sztywny składnik powstaje w wyniku połączenia diizocyjanianu z krótkim łańcuchem diolu, co przedstawiono na rys. 3 [10].



Rys. 3. Struktura łańcucha termoplastycznego poliuretanu [10]

Termoplastyczny poliuretan jest wysokoelastyczną i trwałą odmianą poliuretanu o nazwie handlowej Elastollan, którego łańcuch składa się z trzech części (rys. 3), a mianowicie polioli (segmenty dioli o długich łańcuchach), diole (krótkie części łańcucha) i diizocyjany. Te ostatnie reagują z diolami (część twarde) i polidiolami (część elastyczna) poprzez poliaddycję tworząc długie

łańcuchy poliuretanowe [10]. Wybrane cechy przedstawiono TPU poniżej w tabeli 2.

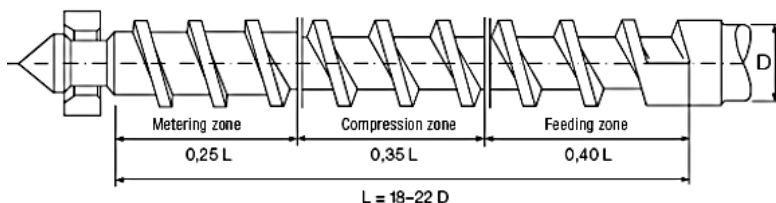
Tabela 2. Wybrane cechy TPU

Wybrane cechy TPU:	Zastosowanie [16]
– zakres stosowania: -40°C do 125°C, – doskonała elastyczność w niskich temperaturach, – wysoka wytrzymałość na obciążenia zmęczeniowe, – wysoka odporność na ścieranie i starzenie, – odporny na warunki atmosferyczne tj. wilgotność, ozon, promieniowanie UV oraz działanie oleju i związków chem., – dobry izolator elektryczny [1].	

Aktualnie TPU stosowany jest do wytwarzania różnego rodzaju osłon przewodów energetycznych, artykułów domowych, etui telefonów komórkowych, urządzeń AGD, a także w przemyśle samochodowym, budowlanym, narzędziowym, medycznym, lotniczym, czy kolejowym [10].

Przetwórstwo POM i TPU

Polioksymetylen pierwotny i wtórny, a także termoplastyczny poliuretan dają się przetwarzać klasycznymi metodami przetwórstwa, tj. na drodze wtryskiwania i wtlaczania. Proces wtryskiwania POM typu Tarnoform 300 należy realizować w zakresie temperatury od $180\text{--}220^{\circ}\text{C}$, temperatura formy 60°C [17], a wytłaczanie w temperaturze od $175\text{--}185^{\circ}\text{C}$. Producent Ellastolanu 1185A (Firma BASF Corporation) zaleca stosować w procesie wytłaczania jednoślimakowego ślimak o stopniu sprężania od 1:2, do 1:3 oraz stosunek długości do średnicy ślimaka $L/D=25\text{--}30$ [10]. Przykład konstrukcji ślimak do wytłaczania TPU zilustrowano na rys. 4.



Rys. 4. Konstrukcja ślimaka do wytłaczania TPU [10]

W przypadku wtryskiwania omawianych kompozycji rPOM/TPU zastosowano temperaturę wtryskiwania wynoszącą 190–210°C i temperaturę formy 40°C. Wartości te mieszczą się w granicach temperatur stosowany w produkcji przemysłowej wyrobów z POM i TPU. Oprócz przetwórstwa metodą wtryskiwania, TPU nadaje się również do produkcji elementów w procesie wytłaczania. Temperatura przetwórstwa wynosi od 170°C do 220°C, temperatura głowicy 175–205°C, temperatura dyszy 170–205°C. TPU jest polimerem silnie higroskopijnym wymagającym suszenia przed przetwórstwem w temperaturze 80–90°C, w czasie od 2–3 godz. Zawartość wody w materiale powinna wynosić poniżej 0,03%.

Przykładowe wyniki badań kompozycji rPOM/TPU

Ocenę właściwości mechanicznych uzyskanych kompozycji zrealizowano na podstawie wyników uzyskanych w próbie stycznego rozciągania, na które składają się wykresy wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia zrywające, moduł sztywności wzdłużnej, oraz udarności i twardości. Wyniki te zostały zilustrowane graficznie na rys. 5–9.

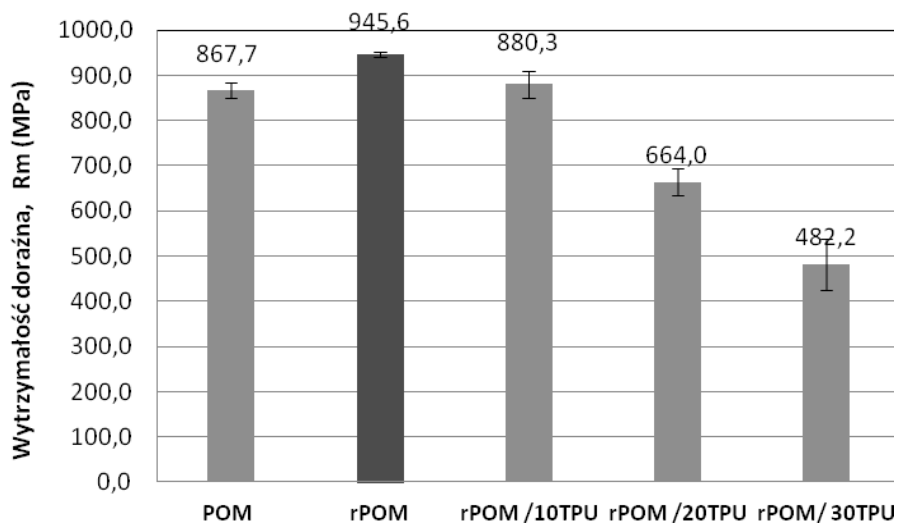
Badanie wytrzymałości na statyczne rozciąganie

Na podstawie przeprowadzonych badań nie stwierdzono istotnej różnicy pomiędzy materiałem pierwotnym POM, a jego recyklatem rPOM. Natomiast w przypadku mieszaniny odpadu POM z termoplastycznym polimerem zaobserwowano znaczące różnice, zarówno w wytrzymałości doraźnej, jak i odpowiadającym mu odkształceniu względem.

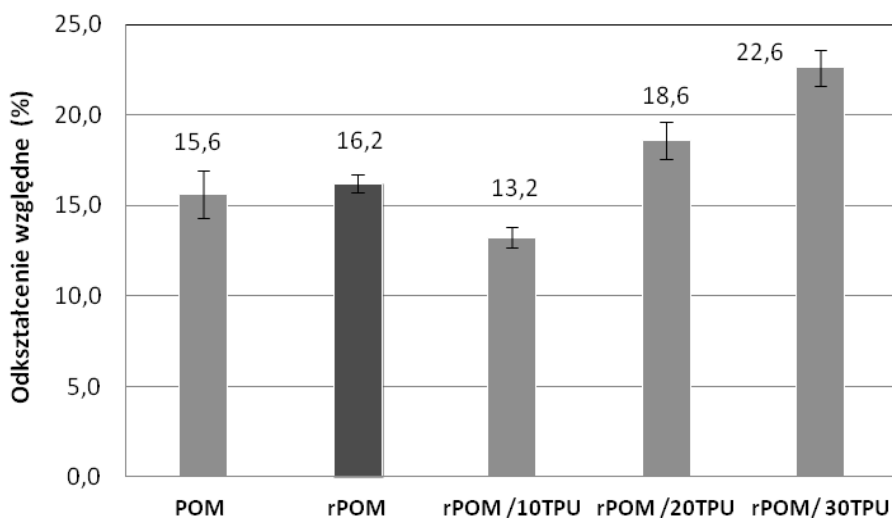
Z badań wynika, że zarówno proces recyklingu, jak i wprowadzenie do mieszaniny rPOM 30% zaw. TPU powoduje obniżenie wytrzymałości materiałów, na skutek degradacji łańcucha makrocząsteczek POM, oraz efektu działania karbu występującego w przypadku tworzenia aglomeratów, co przedstawiono na rys. 5.

W przypadku mieszaniny rPOM z najmniejszą zawartością wynoszącą 10% TPU zanotowano nieznaczne obniżenie wytrzymałości doraźnej, rys. 5 (z 57 do 54 MPa), natomiast już dla kolejnych, wyższych zawartości od 20–30% TPU wytrzymałość spada o 40% w stosunku do rPOM.

Istotnym stwierdzeniem jest to, że uzyskane kompozycje rPOM/TPU nie mogą być stosowane na elementy konstrukcyjne, w warunkach obciążeń statycznych. Natomiast korzystną cechą jest zadowalający wzrost odkształcenia względnego dla mieszanin zawierający termoplastyczny polimer. W przypadku tych mieszanin rPOM/TPU uzyskano nowe materiały z odpadów rPOM z TPU charakteryzujące się wyższym wydłużeniem w stosunku do recyklatu (z 16 do 23%), stąd poszerzają się możliwości aplikacyjne materiałów pochodzących z odzysku.

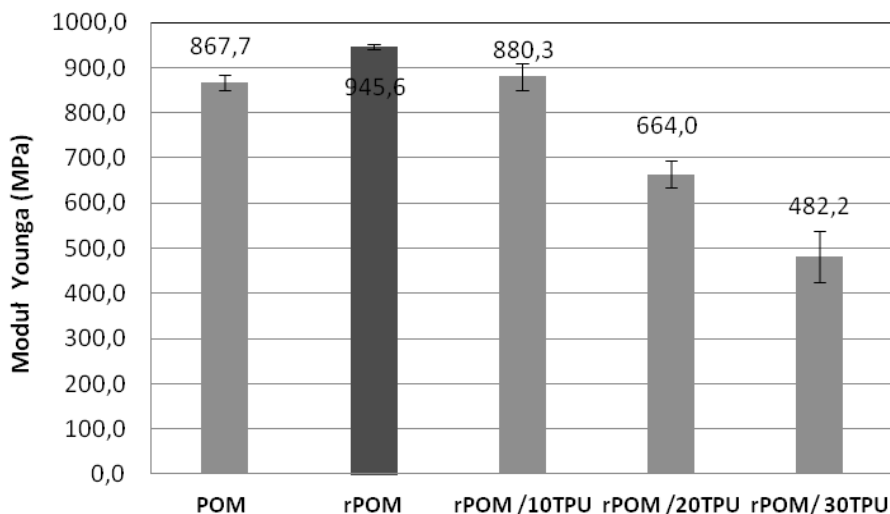


Rys. 5. Wytrzymałość doraźna dla polioksymetylenu wtórnego (rPOM) i jego mieszanin z różną zawartością TPU (rPOM/TPU)



Rys. 6. Odkształcenie względne dla polioksymetylenu wtórnego (rPOM) i jego mieszanin z różną zawartością TPU (rPOM/TPU)

Uzyskane kompozycje rPOM/TPU charakteryzują się znacznie niższą (o około 50%) wartością modułu Younga (z 950 MPa do 480 MPa) w porównaniu do odpadu rPOM, co wskazuje na spadek sztywności mieszanin zawierających termoplastyczny TPU (rys. 7).



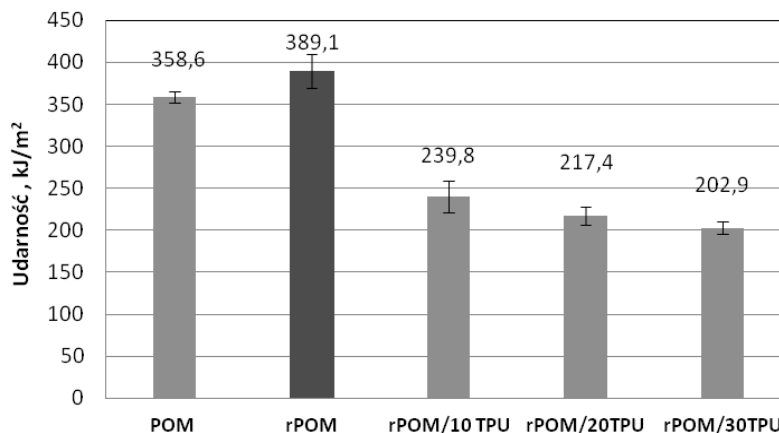
Rys. 7. Moduł Younga dla polioksymetylenu wtórnego (rPOM) i jego mieszanin z różną zawartością TPU (rPOM/TPU)

Z analizy prac naukowych prowadzonych przez zespół prof. Pielichowskiego [13] dla mieszanin wytworzonych z oryginalnego POM oraz TPU o różnej zawartości wykazały znaczną poprawę odporności na rozciąganie, ale jedynie przy niewielkiej ilości TPU (od 5–15%), czego nie zaobserwowano dla wyższych zawartości. Wyjaśnieniem tego zjawiska, jest skłonność TPU do tworzenia skupisk zwanych aglomeratami, które wykazują cechy karbu, na którego kształt bezpośredni wpływ może mieć technika i warunki kształtowania kompozycji [11].

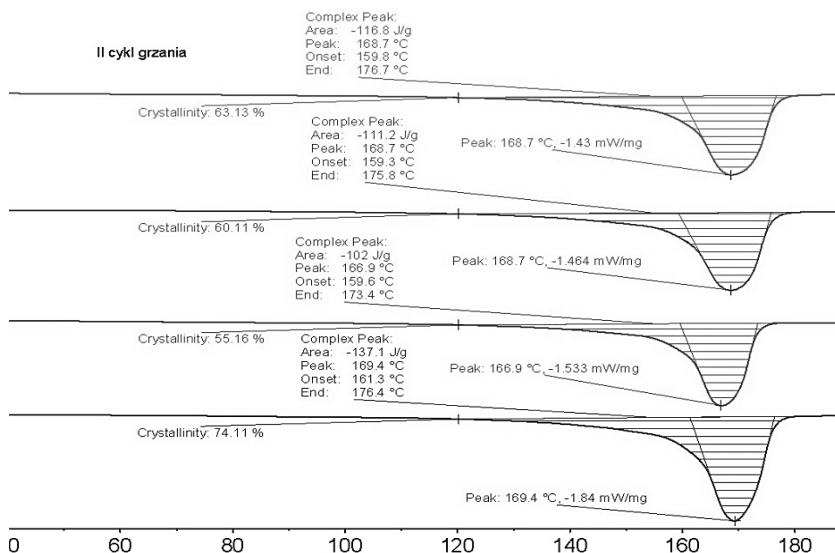
W oparciu o uzyskane wyniki badań zrywania uderowego (rys. 8), należy stwierdzić, że recyklaty rPOM mają wyższą udarność w porównaniu z materiałem pierwotnym. Natomiast materiały rPOM zawierające 30% termoplastycznego poliuretanu cechują się znacznie wyższą (o około 50%) odpornością na kruche pękanie.

Wzrost odporności na kruche pękanie nowych kompozycji rPOM/TPU można wynikać z dobrej adhezji międzyfazowej, albo można tłumaczyć równoczesnym, częściowym sieciowaniem TPU i dobrą adhezją międzyfazową [11]. Udarność materiałów od morfologii mieszaniny, w tym wielkości i kształtu

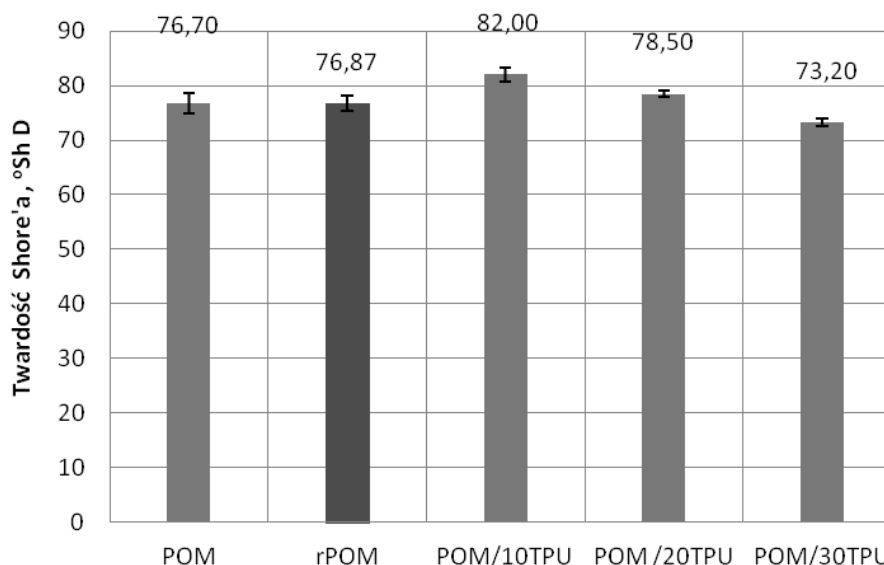
domen TPU w matrycy rPOM. W przypadku uzyskanych kompozycji techniką wtryskiwania termoplastyczny poliuretan miał postać kulistych form trwale osadzonych w matrycy polioksymetyleny, bez wyraźnych śladów nieciągłości struktury. Badania wskazują na mieszalność układu, ponieważ dla wszystkich materiałów rPOM/TPU występuje jedna temperatura topnienia (około 170°C), odpowiadająca temperaturze topnienia POM (167°C), co przedstawiono na rys. 9.



Rys. 8. Udarność dla polioksymetyleny wtórnego (rPOM) i jego mieszanin z różną zawartością TPU (rPOM/TPU)



Rys. 9. Krzywe DSC dla polioksymetyleny wtórnego (rPOM) i jego mieszanin z różną zawartością TPU (rPOM/TPU)

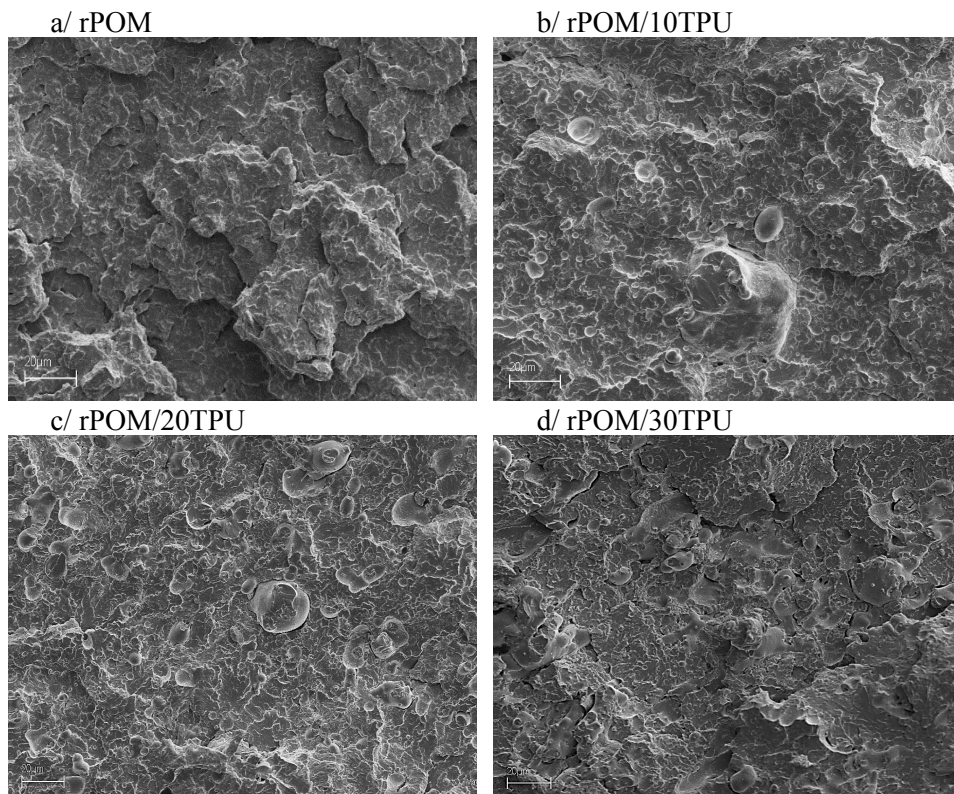


Rys. 10. Twardość Shore'a D dla polioksymetylenu wtórnego (rPOM) i jego mieszanin z różną zawartością TPU (rPOM/TPU)

Pomiar twardości (rys. 10) dla POM wtórnego wyniósł 77 Shore'a D, a dla rPOM z 10% zaw. TPU, wartość ta wzrosła to 82 °ShD (wzrost o 6% w stosunku do rPOM). Z analizy wyników wyraźnie zauważalny jest spadek twardości powierzchniowej dla mieszanin rPOM z wyższą zawartością termoplastycznego poliuretanu.

Badanie morfologii kompozycji rPOM/TPU

Zdjęcia obrazują powierzchnie przełamów wykonanych przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), pow. 1500x. Na rys. 11 przedstawiono morfologię rPOM i jego mieszanin z TPU. Recyklat z dodatkiem 10% TPU tworzy zwartą strukturę z widocznymi sferycznymi pojedynczymi domenami TPU o wielkości około 5µm.



Rys. 11. Mikrofotografie SEM dla polioksymetylenu wtórnego (rPOM) i jego mieszanin z różną zawartością TPU (rPOM/TPU)

W przypadku wyższych zawartości od 20–30% TPU pojawiają się pewne skupiska, w formie aglomeratów lub pojedynczych dużych domen TPU (rys. 11 c-d). Powstałe aglomeraty osiągają wielkość rzędu 15–25 μm , a pojedyncze domeny mają wartość ok. 7 μm .

Mikroskopowy obraz przelów przedstawia duże formy fazy elastomerowej „zatopionej” w matrycy polimerowej, co świadczy o występowaniu dużych oddziaływań międzyfazowych pomiędzy składnikami mieszaniny wtórnego POM i termoplastycznego poliuretanu.

Podsumowanie

W oparciu o uzyskane wyniki badań należy stwierdzić, że wprowadzenie do mieszaniny wtórnego POM termoplastycznego poliuretanu w ilości do 30% wagowo pociąga za sobą obniżenie wytrzymałości na obciążenia doraźne statyczne i sztywność. Wzrasta natomiast wydłużenie przy zerwaniu o 30%,

co jest jednoznaczne ze spadkiem twardości materiałów rPOM/TPU. Mikroskopowe obrazy strukturalne świadczą, o fazowości otrzymanych materiałów, gdzie mieszanina rPOM stanowi fazę ciągłą, a TPU fazę rozproszoną. W oparciu o otrzymane obrazy SEM można wnioskować o dobrej adhezji pomiędzy mieszaniną rPOM i TPU.

Zwiększenie się podatności na odkształcenie nowych materiałów rPOM/TPU dla 30% zaw. TPU sugerować może wzrost zdolności do tłumienia drgań, co byłoby istotne z aplikacyjnego punktu widzenia. W celu zwiększenia adhezji pomiędzy rPOM, a TPU, co korzystnie wpłynęłoby na wytrzymałość doraźną kompozycji, należałoby proces zdyspergowania prowadzić w obecności związków zmniejszających napięcie międzyfazowe na granicy faz i poprawiających wzajemną mieszalność stosownych skalników.

Literatura:

- [1] Tomaszewska E., Szczepański Z., Macko M., Tyszczyk K., Rojek I., *Wykorzystanie odpadów z tworzyw sztucznych do otrzymywania nanokompozytów*, Inżynieria Ekologiczna, 2016, vol. 46, s.149–153, DOI: 10.12912/23920629/61478.
- [2] Sykutera D., *Recykling mechaniczny porowatego polietylenu małej gęstości*, Przetwórstwo Tworzyw, 2011, 17, 5, s. 385–387.
- [3] Rydzkowski T., *Właściwości mieszanin recyklatów otrzymanych w procesie wytłaczania ślimakowo-tarczowego*, Polimery 2011, 2, 135.
- [4] Jeziórska R., Klepka T., Pauksza D.: *Polycarbonate/maleic anhydride grafted polyethylene/graphite composites*, Polimery 2007, 52, 294.
- [5] Pod red. Jabłoński J., *Technologie zero emisji*, Wyd. Politechniki Poznańskiej, 2011.
- [6] A. Leszczyńska, K. Pielichowski, *The Mechanical and Thermal Properties of Polyoxymethylene (POM)/Organically Modified Montmorillonite (OMMT) Engineering Nanocomposites Modified with Thermoplastic Polyurethane (TPU) Compatibilizer*, Materials Science Forum 2012, vol. 714, s. 201–209.
- [7] Cheng, Z.G., Gaofenzi C., K., Gongcheng Y., *Formation mechanism of thermoplastic polyurethane (TPU) morphology in polyoxymethylene (POM) matrix blended in twin-screw extruder*, Polymeric Materials Science and Engineering 2006, vol. 22, 5.
- [8] Xiaoling G., Cheng Q., Qiang F., *Toughening mechanism in polyoxymethylene/thermoplastic polyurethane blends*, Polym Int 2004, 53, s.1666–1671, DOI: 10.1002/pi.1491.
- [9] Li, Y., Xie, T. and Yang, G. (2006), *Studies on novel composites of polyoxymethylene/ polyamide 6*. J. Appl. Polym. Sci., 99, s. 335–339. DOI:10.1002/app.22146.

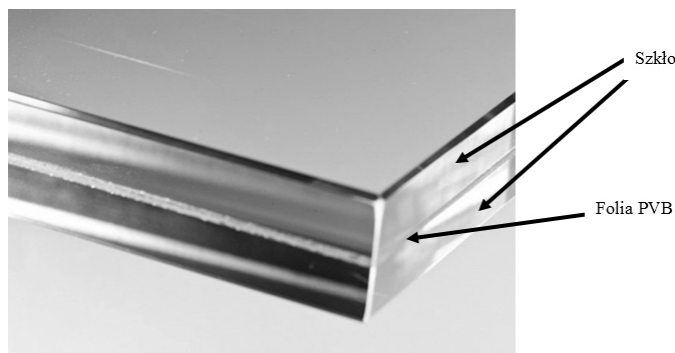
- [10] Katalog producenta TPU, BASF The Chemical Company: *Elastolan – Material Properties*.
- [11] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polyoxymethylene_3D
- [12] http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/function/conversions:/publish/common/upload/engineering_plastics/Ultraform_brochure.pl
- [13] Pielichowski, K.; Leszczyńska, A.; Pielichowski, J. *Blendy polioksymetyleny (POM) i termoplastycznego elastomeru poliuretanu (TPU) o zwiększonej udarnośći*. Czasopismo techniczne. Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2004.
- [14] Lüftl Sigrid, Visakhn P.M, Sarath Chandran, *Polyoxymethylene Handbook*, Scrivener Publishing, 2014.
- [15] Capanidis, D. *Mechanizm tarcia i zużycia wieloskładnikowych kompozytów na osnowie polioksymetyleny*, Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2013.
- [16] <https://polymerpatents.files.wordpress.com/2014/04/tpu-cover.jpg>
- [17] <http://tarnow.grupaazoty.com/>

4.3. Nowe materiały kompozytowe z recyklatu PVB

Wstęp

W przeciągu ostatniego dziesięciolecia znacznie wzrosła liczba produkowanych pojazdów samochodowych [1] oraz wymagania pod względem bezpieczeństwa osób użytkujących pojazdy. Skutkowało to zastosowaniem nowych rozwiązań w konstrukcji pojazdów oraz większym użyciem tworzyw polimerowych na odpowiednie elementy konstrukcyjne.

Istotnym elementem pojazdów są jego szyby, które w trakcie wypadku stanowią jedne z największych zagrożeń dla użytkowników. Konstrukcja szyb na przestrzeni lat ulegała istotnym zmianom. Obecnie w pojazdach samochodowych stosowane są szyby warstwowe, w których stosowaną międzywarstwą jest folia z PVB (poli(winylo butyralu)) lub z EVA (kopolimeru etylen/octan winylu) (rys. 1). Zakres materiałów wykorzystywanych w produkcji bezpiecznych szyb i ich właściwości są określone przez Regulamin nr 43 Europejskiej Komisji Gospodarczej ONZ, według którego jako przednie szyby mogą być wykorzystywane jedynie szyby laminowane lub z tworzyw sztucznych [2–4].



Rys. 1. Schemat budowy szyby bezpiecznej

PVB (poli(winylobutyral)) jest to amorficzne tworzywo termoplastyczne, charakteryzujące się dobrymi właściwościami mechanicznymi, takimi jak: odporność na pękanie i wysoka elastyczność oraz dobrą adhezją do materiałów nieorganicznych jak np. szkło. Właściwości adhezyjne wynikają z budowy chemicznej polimeru, która prowadzi do powstawania wiązań chemicznych oraz kowalencyjnych na powierzchni szkła (rys. 2) [5]. W procesie produkcyjnym szyb wielowarstwowych powstają odpady PVB w postaci skrawków o różnej wielkości, które powinny być poddawane procesowi utylizacji.

The diagram illustrates the chemical structure of PVB (Polyvinylbutyral) and its interaction with a glass surface (Szkło). The structure is divided into three parts: (a) shows the PVB chain with butyral groups; (b) shows the butyral groups forming hydrogen bonds with the glass surface; (c) shows the PVB chain with the butyral groups removed, leaving a surface with silanol groups.

Korzystne właściwości adhezyjne PVB stanowią podstawę do wytworzenia kompozytów, w których zastosowane mogą być napelniacze szklane. Z literatury oraz badań własnych wynika, że modyfikacja tworzyw polimerowych drobnodispersyjnymi napelniaczami nieorganicznymi może prowadzić do znacznej poprawy ich właściwości mechanicznych [10–15].

Głównymi wskaźnikami przydatności materiałów z surowców wtórnych są ich właściwości fizyczne, przetwórcze, mechaniczne oraz elektryczne. Kompozyty wytworzone z tworzyw recyklatowych posiadają dobre właściwości dielektryczne, z tego powodu coraz częściej znajdują zastosowanie jako

elementy elektroizolacyjne w przemyśle elektrotechnicznym [16,20]. Dobre właściwości kompozytów opartych na osnowie polimerowej z napelniającymi szklanymi sklaniają do wykorzystania ich na zaawansowane elementy elektrokonstrukcyjne [16]. Wymaga to jednak przeprowadzenia dodatkowych specjalistycznych badań określających wybrane właściwości elektryczne takie jak: rezystywność powierzchniowa, odporność na działanie łuku małej mocy oraz wytrzymałość elektryczna. Mając na uwadze wysokie wymagania eksploatacyjne stawiane elementom stosowanym w przemyśle elektrotechnicznym poddaje się je badaniom starzeniowym w klimacie WGS (wilgotne gorąco stałe; temperatura: 45°C, wilgotność: 97%). Przeprowadzenie tych badań pozwoli na określenie, zmian właściwości wyrobów wytworzonych z materiałów kompozytowych w trakcie ich długotrwałej eksploatacji [21].

Przedstawione w pracy badania dotyczą kompozytu wykonanego z recyklatu PVB oraz polipropylenu, który modyfikowano napelniającym szklanym. Na podstawie badań właściwości mechanicznych osnowy PVB/PP przedstawionych we wcześniejszych publikacjach autorów [22] zdecydowano, że analizie poddane zostaną kompozyty zawierające 25% wag. PVB oraz różne zawartości napelniających szklanych. Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu zawartości napelniaacza szklanego oraz jego kształtu na właściwości reologiczne oraz elektryczne kompozytów zawierających recyklat PVB oraz PP.

Kompozycje materiałowe

Do wytworzenia materiału kompozytowego zastosowano:

- recyklat folii PVB – odpad poprodukcyjny charakteryzujący się gęstością 1070 kg/m³ i wskaźnikiem szybkości płynięcia 2,7 cm³/10 min (temp. 180°C, obciążenie 2,16 kg) (rys. 3),
- PP MOPLEN HP648T, charakteryzujący się gęstością 900 kg/m³ i wskaźnikiem szybkości płynięcia 29,3 cm³/10 min (temp. 180°C, obciążenie 2,16 kg),
- napelniaacz szklany w postaci mączki szklanej, cząstki o kształcie nieregularnym, wielkość: 40÷100 μm (firma Eko–glass),
- napelniaacz szklany w postaci mikrokulek o granulacji 40÷100 μm, (firma Furs).

Kompozyty wytworzono za pomocą mieszalnika BRABENDER w temperaturze 200°C, a następnie je zgranulowano. Próbkę do badań właściwości elektrycznych w postaci płytek o średnicy 120 mm wykonano przy użyciu jednogniazdowej formy z wykorzystaniem wtryskarki ślimakowej BOY 15 (ciśnienie wtrysku 75 MPa, temperatura przetwórstwa: 190°C, 200°C, 210°C).



Rys. 3. Odpady folii PVB

Składy wytworzonych materiałów kompozytowych oraz stosowane oznaczenia przedstawiono w tabeli 1.

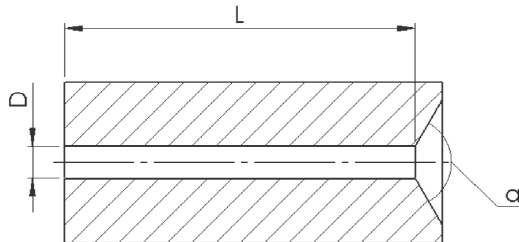
Tabela 1. Materiał badawczy

Lp.	Rodzaj napelniacza	Zawartość napelniacza (%wag.)	Zawartość PVB (% wag.)	Zawartość PP (% wag.)	Oznaczenie
1	brak	0	25	75	0
2	mączka szklana	10	25	65	10M
3	mączka szklana	30	25	45	30M
4	mączka szklana	50	25	25	50M
5	mikrokulki szklane	10	25	65	10K
6	mikrokulki szklane	30	25	45	30K
7	mikrokulki szklane	50	25	25	50K

Badania kompozytów materiałowych

Wytworzone kompozyty materiałowe (tab. 1) poddano badaniom pod kątem oceny ich właściwości reologicznych oraz elektrycznych. Podyktowane to zostało przyszłym zastosowaniem materiału kompozytowego na wyroby konstrukcyjne dla przemysłu elektrotechnicznego oraz technologią przetwarzania materiałów. Do badań właściwości reologicznych w szerokim zakresie szybkości ścinania zastosowano:

- reometr kapilarny Dynisco LCR 7000. Do badań stosowano dyszę, której wymiary przedstawiono na rys. 4. Duży stosunek długości do średnicy kapilary powoduje pomijalny wpływ efektów wlotowych, dlatego w analizie pominięto poprawkę Bagleya. Zakres szybkości ścinania stosowany w badaniu wynosił: $50 \div 10000$ 1/s. Pomiary wykonano dla temperatur w zakresie $180 \div 200^\circ\text{C}$.



Rys. 4. Dysza zastosowana w badaniu: $D = 0,762 \text{ mm}$, $L = 22,860 \text{ mm}$, $\alpha = 120^\circ$

- plastometr kapilarny firmy MeltFlow T. Q Ceast 6841/048 (oznaczenie objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia – MVR), badania przeprowadzono dla obciążeń: 1,2; 2,16; 3,36 kg w zakresie temperatur: $180 \div 200^\circ\text{C}$.

Zakresy temperaturowe badań właściwości reologicznych oraz wskaźnika szybkości płynięcia odpowiadają warunkom przetwórstwa wtryskowego analizowanych kompozytów.

Właściwości elektryczne materiałów określono na podstawie [16]:

- Wytrzymałości elektrycznej definiowanej jako napięcie przebicia materiału odniesione do grubości materiału badawczego (punkt lub ścieżka na powierzchni). Badany materiał umieszczono między elektrodami zasilanymi napięciem przemiennym o częstotliwości 50 Hz i szybkości podnoszenia napięcia 1kV/s. Badanie przeprowadzono w oleju transformatorowym.
- Rezystywności skrośnej, definiowanej przez stosunek natężenia stałego pola elektrycznego przyłożonego do elektrod, odniesionego do jednostkowej powierzchni elektrody pomiarowej i grubości materiału badawczego. Napięcie zasilające 300 V, powierzchnia elektrod pomiarowych: 40cm^2 .
- Odporności na działanie łuku elektrycznego małej mocy. Na próbce umieszczono dwie elektrody, między którymi symulowano przeskoczenie łuku elektrycznego. W momencie powstania stałej ścieżki przewodzącej lub zniszczenia próbki (zapalenie lub wytopienie 1 mm materiału) określono czas oddziaływania łuku na próbkę. Pomiary wykonano przy napięciu 15kV i zmiennym natężeniu.

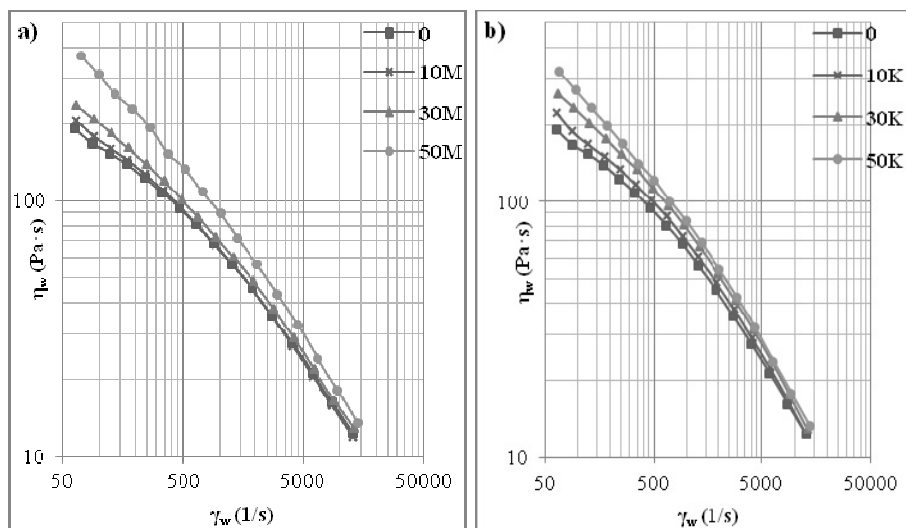
Uwzględniając przyszłą eksploatację wytworów z kompozytów materiałowych na osnowie PVB w różnych warunkach środowiskowych, przeprowadzone zostały badania ich właściwości po procesie starzenia w klimacie WGS (wilgotne gorące stałe) w temp. 40°C oraz przy wilgotności 90% przez okres 40 dni. Badania prowadzono w pełnoklimatycznej komorze z automatyczną nastawą typu Feutron. W okresie badawczym dokonywano pomiarów wybranych właściwości elektrycznych materiałów.

Przeprowadzono również badania morfologiczne struktury kompozytów celem analizy homogeniczności materiału kompozytowego oraz oddziaływań na granicy faz polimer-napełniacz. Badania te wykonano przy użyciu mikroskopii elektronowej SEM – skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi SU-70, napięcie przyspieszające 7kV.

Wyniki badań

Wykonane badania kompozytów na osnwie recyklatu PVB z dodatkiem PP i napełniaczy szklanych pozwoliły na określenie ich właściwości reologicznych oraz elektrycznych. Potwierdzeniem otrzymanych rezultatów były wykonane badania morfologiczne struktury kompozytów przy użyciu mikroskopu elektronowego SEM. Wyniki badań określające korelację pomiędzy składem kompozytu, a badanymi właściwościami przedstawiono w postaci graficznej.

Istotnym dla aplikacji nowo wytworzonych kompozytów są ich właściwości reologiczne określone w szerokim zakresie szybkości ścinania, które pozwalają na określenie parametrów procesu przetwarzania oraz dobór odpowiedniej technologii wytwarzania wytworów. Badania reologiczne kompozytów realizowano przy użyciu reometru wysokociśnieniowego. Wyniki badań przedstawiają krzywe lepkości i płynięcia.

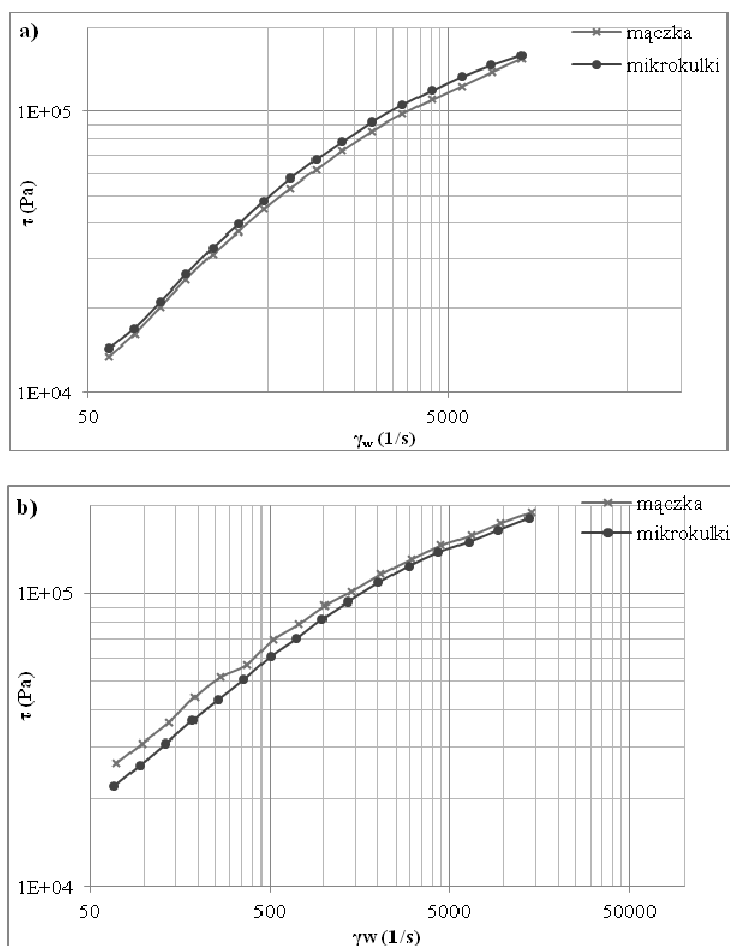


Rys. 5. Wpływ zawartości napełniacza na przebieg krzywych lepkości badanych kompozytów: a) mączka szklana, b) mikrokulki szklane (temp. 190°C)

Wpływ zawartości napełniacza oraz jego kształtu na właściwości reologiczne wytworzonych materiałów przedstawiono za pomocą krzywych lepkości (rys. 5). Wraz ze wzrostem zawartości napełniacza rośnie wartość lepkości. Z porówna-

nia krzywych lepkości kompozytów zawierających napełniacz w zakresie 10÷30% wag. wynika, że materiały, w których zastosowano mikrokulki posiadają wyższą lepkość przy tych samych szybkościach ścinania, niż kompozyty zawierające mączkę szklaną. W przypadku kompozytów o wyższej zawartości napełniacza szklanego (50% wag), wyższą lepkością charakteryzują się materiały modyfikowane mączką szklaną. Wynikać to może z większej powierzchni właściwej mączki szklanej wywołującej powstawanie aglomeratów cząstek. Analogiczne zależności otrzymano dla badań przeprowadzonych w temperaturach 180°C oraz 200°C.

Krzywe płynięcia dla kompozytów o różnej zawartości napełniacza szklanego (mączki szklanej i mikrokulek) przedstawiono na rys. 6.



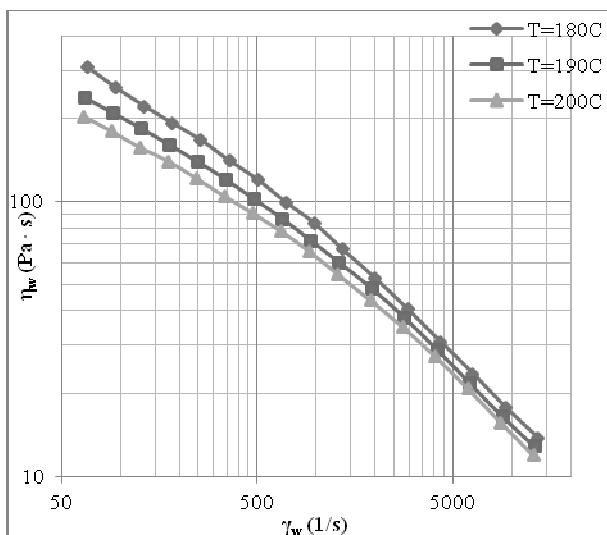
Rys. 6. Porównanie krzywych płynięcia dla kompozytów o różnej zawartości mączki szklanej i mikrokulek (temp. 190°C): a) 10% wag., b) 50% wag.

Charakterystyczny dla tworzyw termoplastycznych kształt krzywych sugeruje, że otrzymane kompozyty należą do pseudoplastycznych cieczy rozrzedzanych ścinaniem. Przebiegi krzywych płynięcia potwierdzają przedstawioną wcześniej charakterystykę krzywych lepkości. Wynika to z powiązania naprężenia ścinającego z lepkością dynamiczną za pomocą wyrażenia:

$$\tau_w = \eta_w \cdot \dot{\gamma}_w \quad (1)$$

gdzie: τ_w – naprężenie ścinające, η_w – skorygowana lepkość, $\dot{\gamma}_w$ – skorygowana szybkość ścinania.

Istotny wpływ na zmianę lepkości materiałów ma temperatura. Dla badanych kompozytów przeprowadzono badania w zakresie 180÷200°C. Przykładowe krzywe lepkości dla kompozytu zawierającego 30% wag. mączki szklanej przedstawia rys. 7. Wzrost temperatury powoduje obniżenie lepkości badanych kompozytów. Przy czym różnice lepkości pomiędzy kompozytami o różnym składzie zmniejszają się wraz ze wzrostem szybkości ścinania.



Rys. 7. Krzywe lepkości dla kompozytu PVB/PP/mączka szklana (25/45/30) dla temperatur w zakresie 180÷200°C

Przeprowadzenie badań reologicznych dla różnych temperatur umożliwiło określenie energii aktywacji przepływu lepkiego. Energię tą wyznaczono na podstawie równania Arrheniusa:

$$\eta_w = A \cdot \exp\left(\frac{E_{vis}}{RT}\right) \quad (2)$$

gdzie: η_w – skorygowana lepkość, A – stała charakterystyczna dla danego materiału, E_{vis} – energia aktywacji przepływu lepkiego, R – stała gazowa, T – temperatura badania.

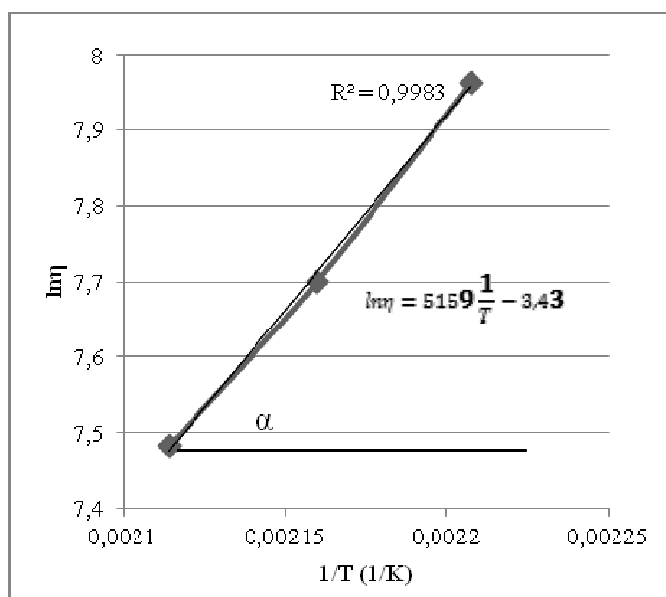
Wykorzystując w tym celu zależność:

$$\ln \eta = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

Współczynnik kierunkowy tej krzywej określony jest równaniem:

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{E_{vis}}{R}\right) \quad (4)$$

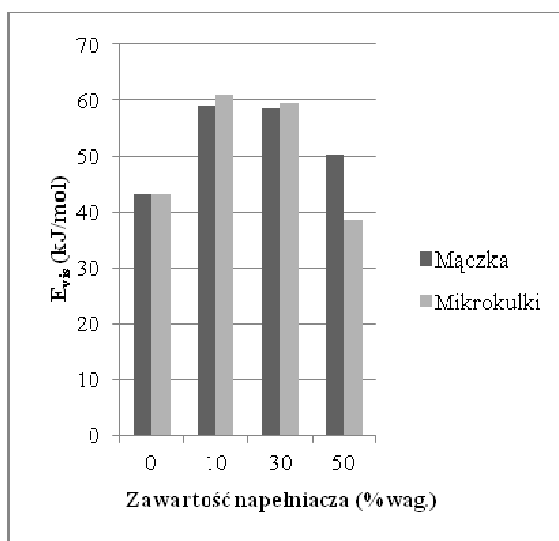
Graficzne przedstawienie tej zależności dla materiału zawierającego 25% wag. PVB oraz 75% PP wraz z wyznaczonym równaniem krzywej oraz stopniem dopasowania danych zostało przedstawione na rys. 8.



Rys. 8. Wyznaczenie energii aktywacji (zawartość PVB 25% wag., zawartość PP 75% wag.,)

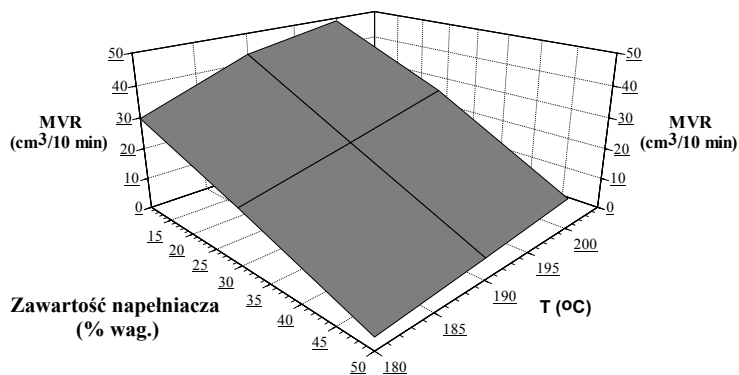
W oparciu o przytoczone równania wyznaczono energię aktywacji dla poszczególnych materiałów (rys. 9). Dodatek napętniacza w ilości 10% wag.

powoduje wzrost energii aktywacji przepływu lepkiego, w przypadku mączki szklanej 1,37-krotny, a w odniesieniu do mikrokulek 1,42-krotny. Dalsze zwiększanie ilości napelniacza powoduje spadek energii, w przypadku 50% zawartości mikrokulek w kompozycie wielkość ta jest niższa niż dla materiału wyjściowego. Zauważyć można ponadto niższą wartość E_{vis} dla kompozytów niskonapełnionych (do 30% wag.) zawierających mączkę, w porównaniu do mikrokulek. Może świadczyć to o łatwiejszym przetwórstwie tych materiałów, co ma również odzwierciedlenie w krzywych płynięcia i lepkości. Niższe wartości energii aktywacji dla kompozytu zawierającego 50% wag. Spowodowane są zwiększeniem stosunku wagowego PVB/PP w osnowie. Dodatek recyklatu folii PVB do osnowy materiałów kompozytowych powoduje zmniejszenie wartości energii aktywacji.



Rys. 9. Wpływ zawartości napelniacza na energię aktywacji

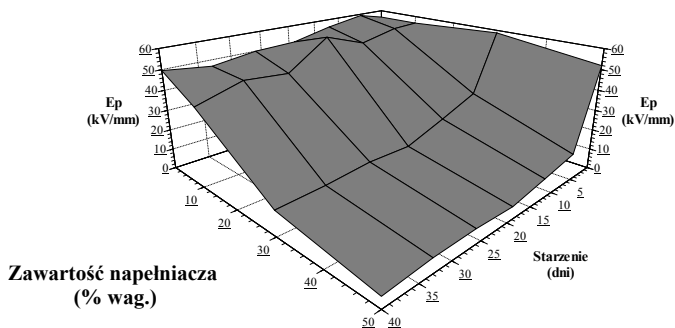
Ze względów technologicznych podstawowym badaniem określającym właściwości reologiczne materiału do przetwórstwa jest wskaźnik płynięcia (MFI). Wybrane wyniki badań objętościowego wskaźnika płynięcia przedstawia rys. 10. Wraz ze wzrostem zawartości mączki szklanej następowało obniżenie wartości MVR, świadczące o wyższej lepkości materiałów wyskonapełnionych. Z kolei wraz ze wzrostem temperatury badania następowało zwiększenie wartości wskaźnika płynięcia. Analogiczne zależności otrzymano dla kompozytów zawierających mikrokulki szklane.



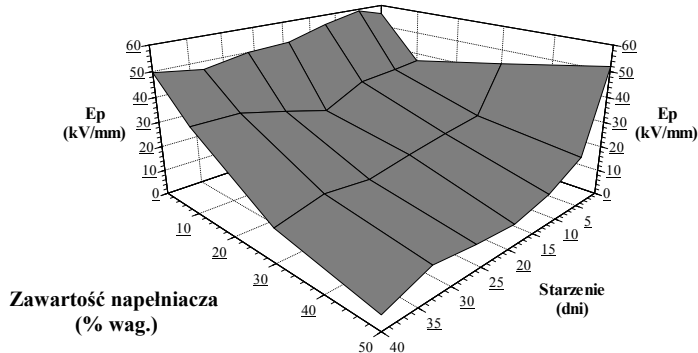
Rys. 10. Zależność objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) od zawartości napelniacza i temperatury (napelniacz: mączka szklana, obciążenie 3,36 kg)

Przydatność wytworzonych materiałów kompozytowych na aplikacje w przemyśle elektrotechnicznym oraz elektronicznym została określona na podstawie wybranych właściwości elektrycznych takich jak: wytrzymałość elektryczna, rezystywność skrośna i odporność na działanie łuku oraz zmian tych parametrów w trakcie starzenia w komorze klimatycznej.

a)



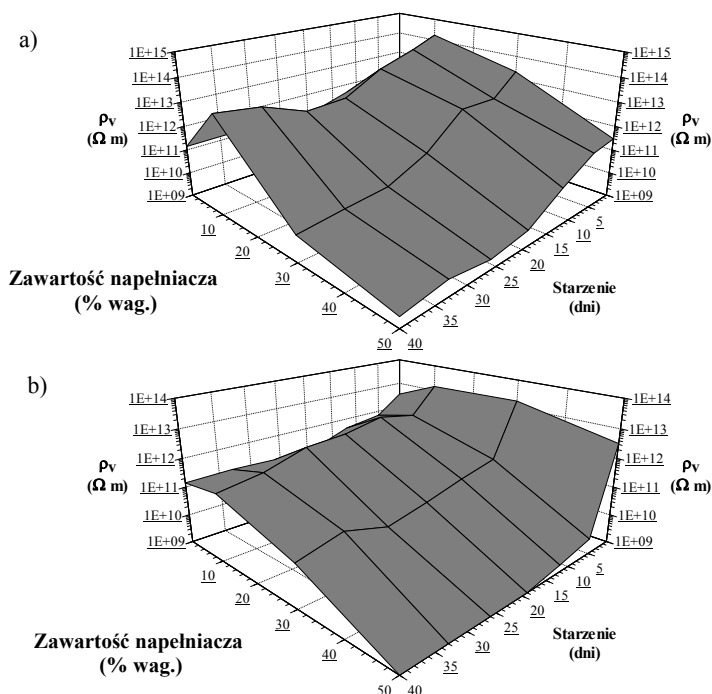
b)



Rys. 11. Wpływ starzenia w komorze WGS na wytrzymałość elektryczną kompozytów zawierających: a) mączkę szklaną, b) mikrokulki szklane

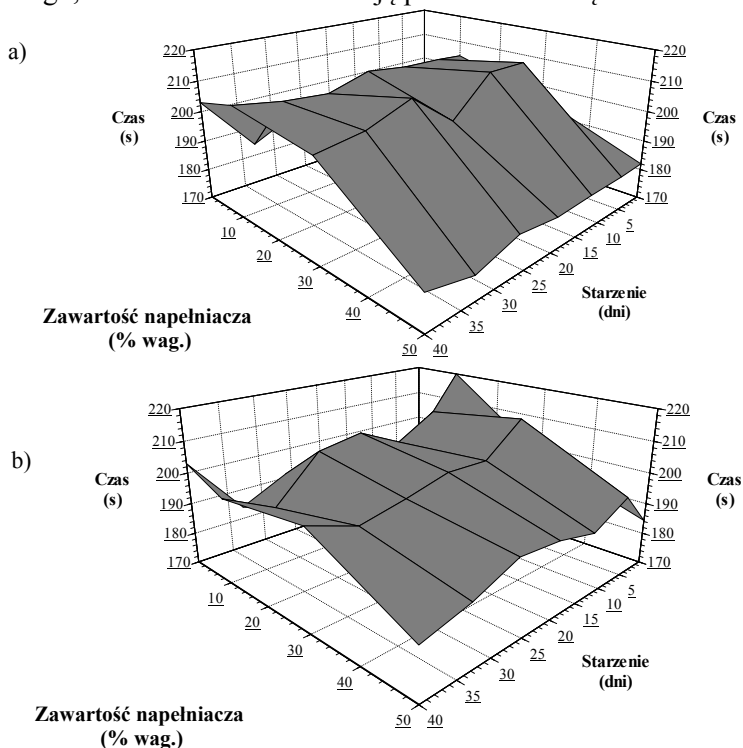
Wszystkie badane kompozyty wykazywały porównywalną wytrzymałość elektryczną przed procesem starzenia (rys. 11). Przebywanie próbek w komorze klimatycznej spowodowało znaczne obniżenie wytrzymałości elektrycznej. Równocześnie kompozyty z większą zawartością mączki oraz mikrokulek szklanych wykazują wyższą absorpcję wilgoci, co skutkuje większymi zmianami ich wytrzymałości elektrycznej w trakcie procesu starzenia. W przypadku niemodyfikowanego napelniaczami kompozytu wytrzymałość elektryczna po procesie starzenia PVB/PP uległa obniżeniu o 12%, zaś w przypadku materiałów zawierających 50% napelniacza wartość końcowa wytrzymałości była kilkakrotnie niższa. Chłonność wilgoci przez materiały z napelniaczami szklanymi związana jest z hydrofilowym charakterem szkła, skutkującym zwiększoną adhezją dyfundujących przez mikropory cząstek wody do powierzchni napelniaczy.

Rezystywność skrośną badanych materiałów po procesie starzenia przedstawiono na rys. 12. Materiały zawierające 30 oraz 50% wag. napelniacza szklanego wykazywały niższą wartość rezystywności po przebywaniu w komorze klimatycznej niż kompozyty niemodyfikowane. Rodzaj zastosowanego napelniacza (mączka szklana lub mikrokulki szklane) nie miał istotnego wpływu na wartości rezystywności badanych materiałów.

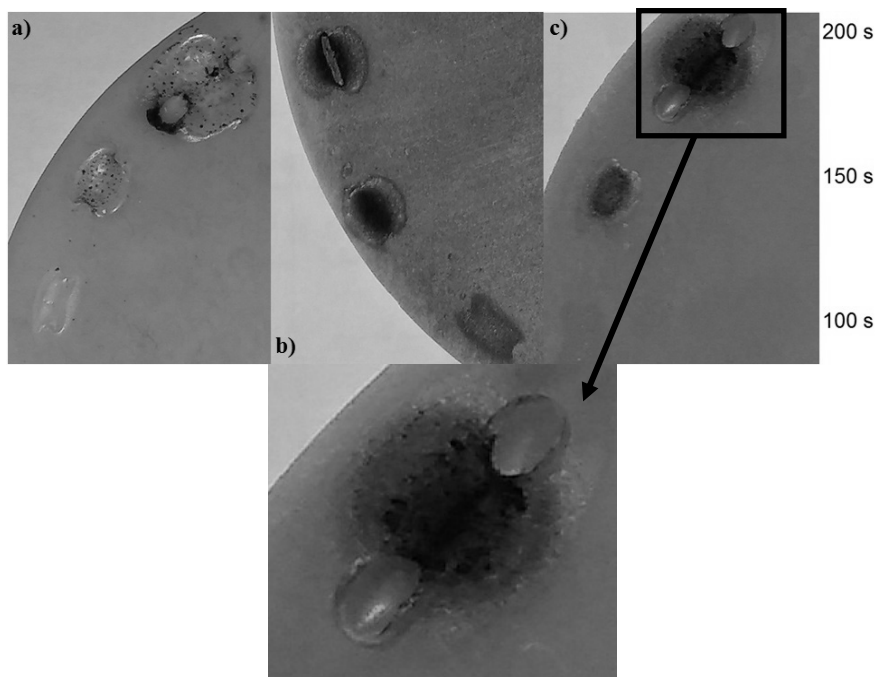


Rys. 12. Wpływ starzenia w komorze WGS na rezystywność skrośną kompozytów zawierających: a) mączkę szklaną, b) mikrokulki szklane

Wpływ starzenia na odporność kompozytów na działanie łuku elektrycznego małej mocy został przedstawiony na rys. 13. W trakcie starzenia odporność na działanie łuku uległa niewielkim zmianom zarówno dla poszczególnych koncentracji jak i czasów starzenia. Próbkę wytrzymały działanie łuku przez czas wynoszący ok. 200 sekund. Na rys. 14 przedstawiono zmiany zachodzące na powierzchni badanych materiałów po różnym czasie działania łuku. Efektem działania łuku elektrycznego jest deformacja na powierzchni materiału, która uzależniona jest od czasu jego działania. Może również dojść do degradacji materiału w obszarze działania łuku. W przypadku materiałów zawierających 50% wag. napelniaczy szklanych dochodziło do utworzenia ścieżki przewodzącej. Spowodowane jest to degradacją materiału polimerowego i utworzeniem z materiału przewodzącej ścieżki. Kompozyty te posiadały też niższą odporność wynoszącą odpowiednio 181 sekund dla mączki szklanej oraz 190 sekund dla mikrokulek. W przypadku materiałów o zawartości napelniacza 0÷30% wag. łuk elektryczny powodował nadtopienie tworzywa sztucznego, co skutkowało deformacją powierzchniową.



Rys. 13. Wpływ starzenia w komorze WGS na odporność na działanie łuku elektrycznego małej mocy kompozytów zawierających: a) mączkę szklaną, b) mikrokulki szklane

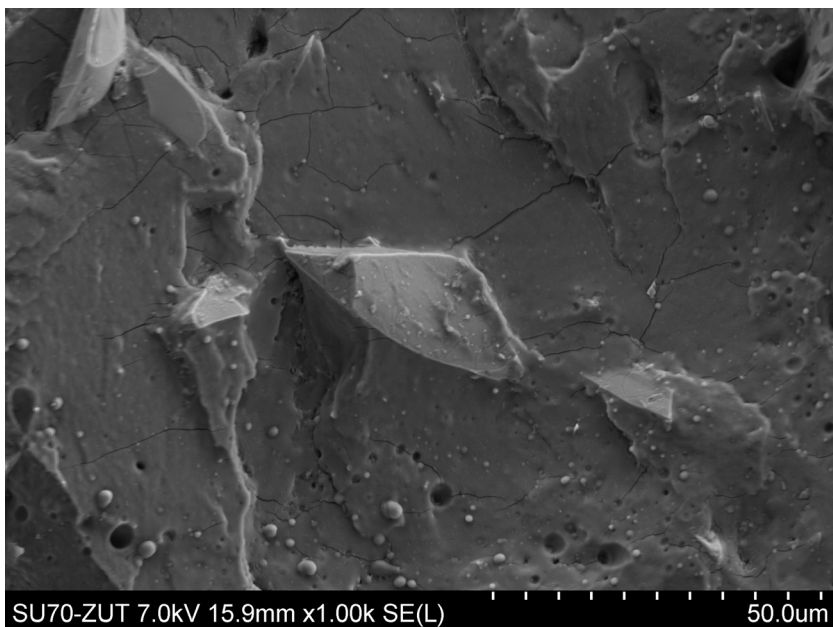


Rys. 14. Zdjęcia śladów po działaniu łuku elektrycznego małej mocy a– PVB/PP (25/75), b–PVB/PP/mączka szklana(25/25/50), c–PVB/PP/mikrokulki szklane (25/25/50)

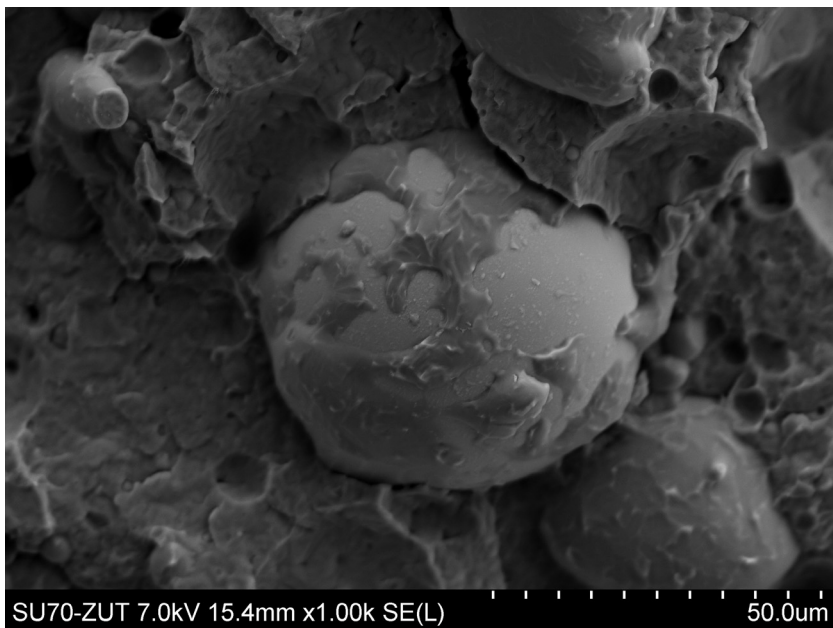
Analizę morfologiczną badanych materiałów, mającą na celu określenie homogeniczności osnowy polimerowej oraz charakteru oddziaływania na granicy faz osnowa polimerowa/napelniaz szklany, określono z wykorzystaniem mikroskopu SEM (rys. 15–17).

Na rys. 15–17 przedstawiono cząstki napelniaza szklanego w osnowie polimerowej. Jak widać osnowa polimerowa w różnym stopniu łączy się z cząstkami napelniaza. Widoczne szczeliny (rys. 16, 17) pomiędzy cząstkami szkła, a osnową stanowią mikrokanaly do przenikania wody w głąb materiału, co skutkuje obniżeniem ich właściwości po procesie starzenia w klimacie WGS.

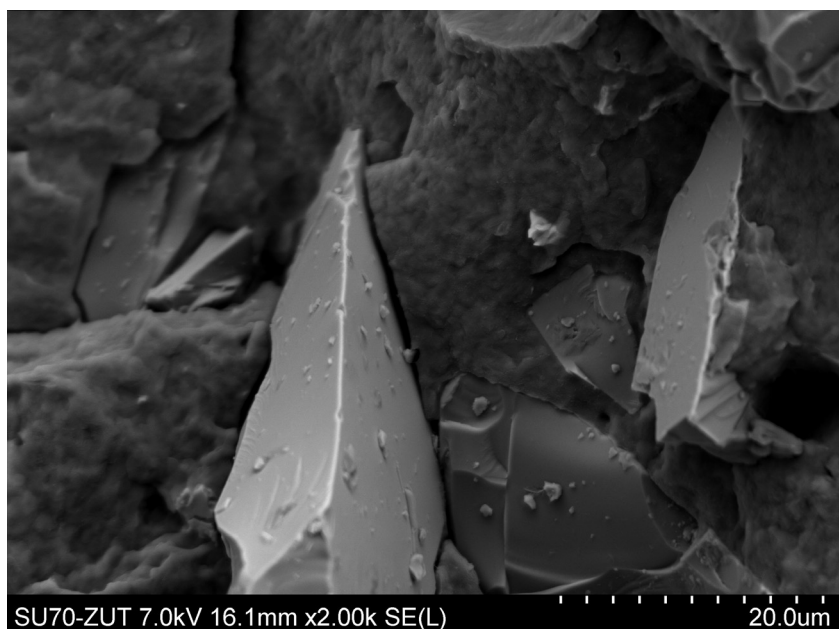
Na podstawie analizy zdjęć można stwierdzić, że osnowa polimerowa PVB/PP jest homogeniczną mieszaniną. Dodatek PVB do PP wpływa na znaczną poprawę zwilżalności napelniazy szklanych. Zarówno mączka szklana jak i mikrokulki są pokryte warstwą dwuskładnikowej osnowy polimerowej. W przypadku kompozytów zawierających jedynie PP oraz napelniaz szklany nie zaobserwowano zwilżalności powierzchni napelniazy. Zjawisko poprawy adhezji związane jest z opisanym wcześniej charakterem chemicznym PVB, wynikającym z obecności w jego cząsteczce grup hydroksylowych i octanowych [5].



Rys. 15. Zdjęcie SEM kompozytu PVB/PP/mączka szklana (zawartość napełniacza 30% wag.)



Rys. 16. Zdjęcie SEM kompozytu PVB/PP/mikrokulki szklane (zawartość napełniacza 30% wag.)



Rys. 17. Zdjęcie SEM kompozytu PP/ mączka szklana (zawartość napełniacza 30% wag.)

Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwości wykorzystania recyklatu PVB do wytworzenia kompozytów materiałowych z udziałem PP i napełniaczy szklanych takich jak: mączka szklana oraz mikrokulki. Wprowadzenie modyfikatorów do osnowy PVB/PP w postaci mączki szklanej oraz mikrokulek powoduje zmianę właściwości reologicznych, przy czym istotny wpływ ma ilość zastosowanych napełniaczy (obniżenie wskaźnika płynięcia, zmiana wskaźników reologicznych).

Badania własności elektrycznych kompozytów wykazały, że zastosowanie napełniaczy w ilości do 30% wag. ma korzystny wpływ na ich właściwości. Dalszy wzrost ilości napełniacza skutkuje obniżeniem niektórych badanych właściwości. Właściwości kompozytów po procesie starzeniowym ulegają zmianie dla wszystkich badanych materiałów.

Jednocześnie wyniki badań doświadczalnych wykazały, że materiały kompozytowe mogą być stosowane na wyroby elektrotechniczne pracujące w zakresie niskich napięć w dowolnym klimacie o zwiększonej wilgotności. Dalsze badania nad modyfikacją kompozytów z wykorzystaniem PVB pozwolą na poszerzenie ich możliwości aplikacyjnych.

Literatura

- [1] ACEA, *The Automobile Industry Pocket Guide 2015-2016*, The European Automobile Manufacturers' Association, 2014.
- [2] Regulamin nr 43 Europejskiej Komisji Gospodarczej Organizacji Narodów Zjednoczonych (EKG ONZ) – Jednolite przepisy dotyczące homologacji materiałów oszklenia bezpiecznego i ich instalacji w pojazdach.
- [3] Dyrektywa Rady 92/22/EWG z dnia 31 marca 1992 r. w sprawie bezpiecznych szyb i materiałów do szyb w pojazdach silnikowych i ich przyczepach.
- [4] Alsaed, O., Jalham, I. S., *Polyvinyl Butyral (PVB) and Ethyl Vinyl Acetate (EVA) as a Binding Material for Laminated Glass*, JJMIE, 2012, vol. 6, 2, s. 127–133.
- [5] Carrot, C., Bendaoud A., Pillon, C., *Polyvinyl Butyral*, w: *Handbook of Thermoplastics*, red. Olabisi, O., Adewale, K., ACRC Press, 2016, s. 89–138.
- [6] Valera, T. S., Demarquette, N. R., *Polymer toughening using residue of recycled windshields: PVB film as impact modifier*, European Polymer Journal, 2008, 44, 3, s. 755–768.
- [7] Jeong, H. K. i inni, *Miscibility of polyvinyl butyral/nylon 6 blends*, Polymer 2000, 41, 15, s. 6003–6013.
- [8] Sita, C. i inni, *Tensile properties of thermoplastic starch-PVB blends*, Journal of Applied Polymer Science, 2006, vol. 101, 3, s. 1751–1755.
- [9] Tartakowski, Z., Mydlowska, K., *Elastyczny kompozyt do druku w technologii FDM*, zgłoszenie patentowe.
- [10] Gorokhovskiy, A. V. i inni, *Composite materials based on wastes of flat glass processing*, Waste management 2005, vol. 25, 7, s. 733–736.
- [11] Janjuš, Z. i inni, *Testing the toughness of polypropylene filled with glass powder*, Contemporary Materials, 2012, 1, 3, s. 116–122.
- [12] Janjuš, Z. i inni, *Changes voltage compaction polypropylene filled with glass powder*, DEMI Conference, Banjaluka, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina, 2011, s. 265–270.
- [13] Karunanayake, L., *The effects of glass powder on some mechanical properties of engineering thermoplastics*, Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka, 2011, vol. 35, 1, s. 13–17.
- [14] Liang, J. Z., Li, R. K. Y., *Effect of filler content and surface treatment on the tensile properties of glass bead filled polypropylene composites*, Polymer international, 2000, vol. 49, 2, s. 170–174.
- [15] Tartakowski, Z., M. Kosyl, *Modyfikacja kompozytów polimerowych z wypełniaczami grafitowymi*. Przetwórstwo Tworzyw, 2012, vol. 18, 5, s. 527–530.

- [16] Tartakowski, Z., *Wybrane aspekty przetwórcze i eksploatacyjne wieloskładnikowych recyklatowych kompozytów poliamidowo-polietylenowych*, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, 2009.
- [17] Stabik, J., *Wybrane problemy reologii uplastycznionych polimerów napełnionych*, Zeszyty Naukowe. Mechanika. Politechnika Śląska 143, 2004, s. 100–225.
- [18] Ciesińska, W. i inni, *Badania reologiczne poliolefin*, Czasopismo Techniczne. Mechanika 106. 1-M, 2009, s. 57–56.
- [19] Barczewski, M. i inni, *Właściwości przetwórcze termoplastycznych tworzyw polimerowych modyfikowanych silseskwioksanami (POSS)*, Polimery 2013, vol. 58, 10, s. 805–815.
- [20] Tartakowski, Z., *Electrostatic properties of modified recycles of polyvinyl chloride cable insulation*, Polimery, 2010, vol. 55, 6, s. 479–483.
- [21] Bursa J., Tartakowski Z., Kosyl M., *Biodegradowalne kompozyty PLA do zastosowań na wyroby elektrotechniczne*, VII Lubuska Konferencja Naukowo-Techniczna, Innowacyjne Materiały i Technologie w Elektrotechnice, Nauka dla przemysłu- Przemysł dla nauki, iMitel 2012, Przyłęsko k. Gorzowa Wielkopolskiego, 2012.
- [22] Tartakowski, Z., Mydlowska, K., *Możliwości zagospodarowania odpadów polimerowych z szyb samochodowych*, Autobusy: Technika, eksploatacja, systemy transportowe, 2015, 16, s. 239–242.

4.4. Wybrane właściwości wyprasek z PE-HD napelnionego wermikulitem

Wprowadzenie

Kompozyty są to materiały utworzone z co najmniej dwóch komponentów (faz) o różnych właściwościach w taki sposób, że ma właściwości lepsze i (lub) nowe (dodatkowe) w stosunku do komponentów użytych osobno lub wynikających z prostego sumowania tych właściwości – kompozyt jest materiałem zewnętrznym monolitycznym, jednakże z widocznymi granicami między komponentami [1–4].

Kompozyty są materiałami, których właściwości można projektować. Problemem zasadniczym przy projektowaniu i wytwarzaniu kompozytów jest wykorzystanie pożądanego dla danego celu (zastosowania) właściwości, z jednoczesnym wyeliminowaniem wad komponentów kompozytu. Inna definicja kompozytów (Krock i Broutman) [1–4]:

- kompozyt jest materiałem wytworzonym przez człowieka,
- kompozyt musi składać się z co najmniej dwóch różnych (pod względem chemicznym) materiałów z wyraźnie zaznaczonymi granicami rozdziału między tymi komponentami,
- komponenty kompozytu tworzą go przez udział w całej objętości,
- kompozyt powinien mieć właściwości różne od jego komponentów.

Definicja ta wyklucza tzw. kompozyty naturalne, np. drewno, a także materiały platerowane i warstwowe.

Najczęstszym celem tworzenia kompozytu jest polepszenie własności mechanicznych:

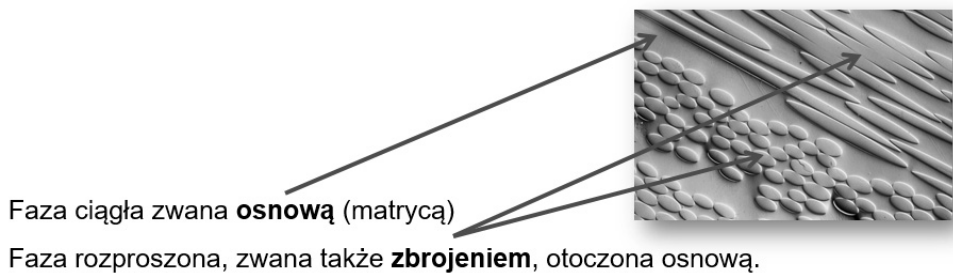
- sztywności,
- wytrzymałości,
- odporności na pękanie,
- odporności na ścieranie.

Celem może być również:

- zmniejszenie masy,
- obniżenie kosztów,
- zmniejszenie modułu sprężystości, np. materiały porowate,
- zmiana przewodności cieplnej i elektrycznej,
- zmiana współczynnika rozszerzalności cieplnej,
- zwiększenie odporności na pękanie.

Wypadkowe własności kompozytu są zależne od:

- właściwości faz składowych,
- ich udziału objętościowego,
- sposobu rozmieszczenia fazy rozproszonej w osnowie,
- cech geometrycznych fazy rozproszonej.



Rys. 1. Składniki kompozytu [opracowanie własne]

Kompozyty można podzielić według różnych kryteriów. Ogólnie przyjmuje się następujące podziały:

1. Podział w zależności od pochodzenia:
 - „kompozyty naturalne”,
 - kompozyty zaprojektowane i wytwarzane przez człowieka.
2. Podział według przeznaczenia:
 - kompozyty konstrukcyjne,
 - kompozyty o szczególnych właściwościach fizycznych lub chemicznych.
3. Podział według rodzaju osnowy:
 - kompozyty o osnowie niemetalicznej (polimerowej, ceramicznej i in.),
 - kompozyty o osnowie metalicznej.
4. Podział uwzględniający wpływ kształtu i wymiarów komponentu zbrojącego na mechanikę pracy kompozytów konstrukcyjnych:
 - kompozyty zbrojone włóknem (ciągłym, krótkim, wyrobami z włókien: tkaninami, matami),
 - kompozyty umocnione cząstkami,
 - kompozyty umocnione dyspersyjnie.

Tworzywa termoplastyczne mogą być z powodzeniem stosowane jako osnowa kompozytów. Przykładowo dodanie do tworzyw zbrojenia w postaci włókien powoduje wzrost ich wytrzymałości, natomiast wzmocnienie w postaci kulistej zwiększa odporność na kruche pękanie (zmniejsza kruchość polimerów), a niekiedy nadaje im specjalne właściwości np. smarne, elektroprzewodzące i inne [2–4]. W przypadku tworzyw termoplastycznych z napelniającami warunki ich przepływu w kanałach formy oddziałują w dużym stopniu na orientację cząstek napelniacza, zwłaszcza w postaci włókien, wpływając tym samym na właściwości mechaniczne wyprasek.

Napelniacze tworzyw polimerowych

Napelniacze to substancje wprowadzane do tworzyw polimerowych, mieszanek gumowych, farb i in. w celu zmiany ich własności lub też obniżenia ich ceny. Napelniacze aktywne dodane do polimeru powodują modyfikację jego

właściwości, np.: gęstości, twardości, uduchowienia, wytrzymałości na rozciąganie, odporności chemicznej, termicznej, właściwości przetwórczych, odporności cieplnej, przewodnictwa cieplnego, wytrzymałości dielektrycznej oraz właściwości tribologicznych. Natomiast napelniacze nieaktywne nie zmieniają w sposób istotny właściwości użytkowych tworzywa, chociaż niekiedy mogą pogarszać je w niewielkim zakresie. Podstawowym celem ich zastosowania jest najczęściej obniżenie ceny wyrobów z tworzyw. Ze względu na pochodzenie napelniacze można podzielić na [2]:

- organiczne napelniacze naturalne (np. mączka drzewna, włókna celulozowe, węgiel w postaci sadzy, grafit, zmielone włókna węglowe, mączka drzewna, zmielone utwardzone żywice),
- nieorganiczne (np. proszki metali lub ich stopów, szkło (w postaci mikrokulek, mikrobalonów, zmielonego włókna, mikrosfer z popiołów lotnych), proszki tlenków metali (glinu, tytanu, cynku, magnezu), węglanów potasu, baru, wapnia (kreda) oraz wodorotlenku wapnia, krzemianów, kaolinu, miki, talku),
- syntetyczne (np. włókna szklane, węglowe).

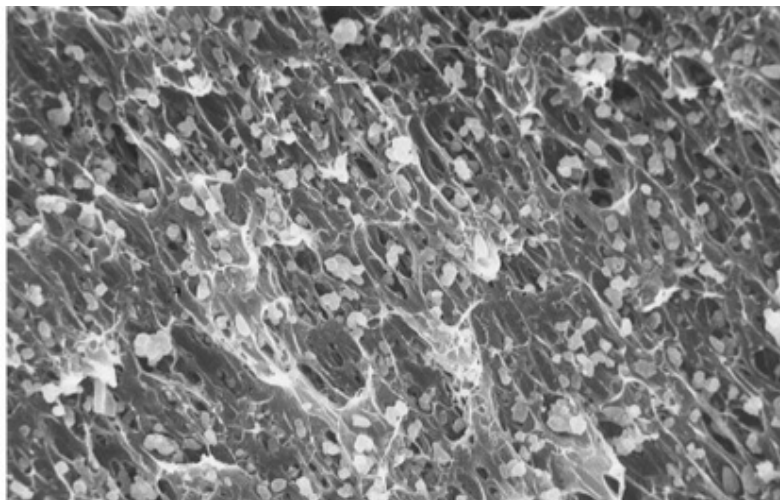
Ze względu na postać, w jakiej występują, napelniacze dzieli się na:

- napelniacze proszkowe, o postaci sferycznej, płatkowej lub krótkich włókien ciętych; (np. węglan wapniowy, talk, wermikulit),
- napelniacze włókniste, stosowane do wytwarzania tworzyw warstwowych, laminatów (np. włókna szklane, włókna borowe), które można podzielić z kolei na krótkowłókniste i długowłókniste [2].

Napelniacze ze względu na kształt podzielić można na ścinkowe, płatkowe, włókniste oraz proszkowe. Natomiast ze względu na jakość rozróżnia się napelniacze I, II i III generacji. Generacja I to napelniacze proszkowe i włókniste, składające się z materiałów organicznych i nieorganicznych, czego przykładem są np. włókna szklane. W generacji II rozróżnić można włókna karbonizowane, które charakteryzują się zwiększoną wytrzymałością na rozciąganie. Włókna węglowe, grafitowe, tytanowe oraz te, które zawierają poliamidy aromatyczne oraz poliamidy i włókna borowe posiadają zwiększony współczynnik modułu Younga oraz zmniejszoną gęstość. Do III generacji napelniaczy zalicza się materiały monokrystaliczne nazywane whiskersami. Posiadają zwiększone właściwości wytrzymałościowe dzięki zwiększonemu współczynnikowi modułu Younga. Napelniacze te poprawiają właściwości mechaniczne, cieplne, zwiększają właściwości elektryczne i chemiczne oraz przyczyniają się do obniżenia ceny produkcji [3].

W pracy badano tworzywo PE-HD napelnione napelniaczem nieorganicznym – wermikulitem. Napelniacze nieorganiczne są zwykle tanie i mają większą odporność termiczną od organicznych. Do napelniaczy nieorganicznych należą: kaolin, talk, mika, krzemian wapnia i magnezu, glinokrzemiany, tlenek glinu, wodorotlenek glinu, TiO_2 , MgO , ZnO , Sb_2O_3 , tlenki żelaza, piasek kwarcowy,

krzemionka aktywna i nieaktywna, ziemia okrzemkowa, CaCO_3 , magnezyt, kreda, węglan baru, baryt, gips, proszki i wióry metali (Cu, Al, Pb, Zn, Fe, brąz), dwusiarczek molibdenu, włókno szklane, inne włókna mineralne, perełki, mikrokulki szklane i kwarcowe [5,6]. Przykładową strukturę (SEM) dla PE-HD napełnionego kredą przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Przykład struktury (SEM) dla tworzywa PE-HD napełnionego kredą (25%) [7]

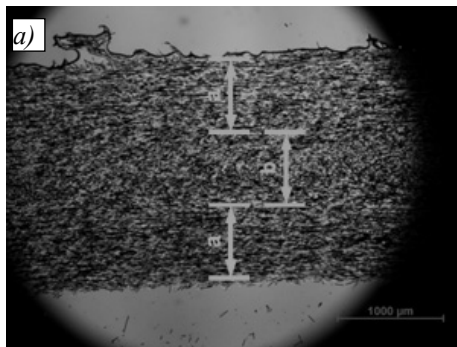
Badania tworzyw termoplastycznych napełnionych różnymi napełniaczami był tematem wielu prac badawczych.

W artykule [8] opisano wpływu warunków ścinania tworzywa w gniazdach formy wtryskowej na właściwości i strukturę wyprasek. Przedstawiono badania struktury i podstawowych właściwości mechanicznych wyprasek z polietylenu PE-HD oraz kompozytu PE-HD z 30% dodatkiem napełniacza w postaci włókien węglowych. Badania wykonano przy zastosowaniu wyprasek schodkowych o różnej grubości ścianki, 1; 2; 3 i 4 mm, wytwarzanych we wkładce formującej formy dwugniazdowej. Przeprowadzone badania wykazały istotny wpływ napełniacza na strukturę i podstawowe właściwości mechaniczne kompozytu, takie jak: wytrzymałość na rozciąganie, udarność, twardość i skurcz.

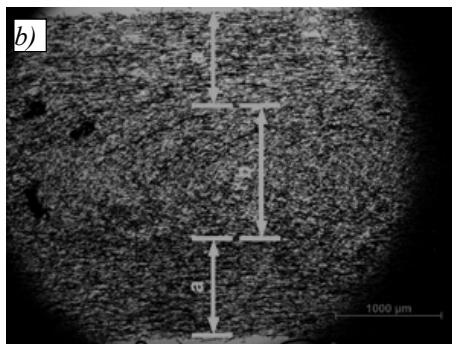
W części wypraski o najmniejszej grubości 1 mm występuje największy stopień uporządkowania włókien węglowych widocznego na całej powierzchni przekroju wypraski, natomiast w części o największej grubości 4 mm włókna węglowe ułożone są w sposób uporządkowany jedynie w warstwie powierzchniowej wypraski. Stopień orientacji zależny jest więc od grubości ścianki wypraski (rys. 3). W wypraskach o grubych ściankach z polietylenu nienapełnionego orientacja makrocząsteczek polimeru jest mniejsza niż

w wypraskach cienkościennych. Makrocząsteczki polimeru są zorientowane wzdłuż kierunku przepływu tworzywa. Orientacja w kierunku poprzecznym jest mniejsza, gdyż przy powierzchni formy występują zdecydowanie większe siły styczne (rysunek 4). W przypadku tworzyw z napelniaczami warunki ich przepływu w kanałach formy oddziałują w dużym stopniu na orientację cząstek napelniacza, zwłaszcza w postaci włókien, wpływając tym samym na właściwości mechaniczne wyprasek. Opisane zjawiska występujące podczas przepływu tworzywa w formie wtryskowej zależą od kształtu i rozmiarów przekroju poprzecznego kanałów formy.

Rozmiary przekroju poprzecznego kanałów przepływowych, a zwłaszcza gniazda formującego, mają wpływ na warunki ścinania tworzywa, co z kolei oddziałuje na powstawanie określonej struktury i właściwości wyprasek. Wypraski z kompozytu PE-HD z dodatkiem włókien węglowych cechują się lepszymi właściwościami mechanicznymi i mniejszym skurczem aniżeli wypraski z polietylenu PE-HD nienapełnionego.



Wysokość strefy: 2 [mm]



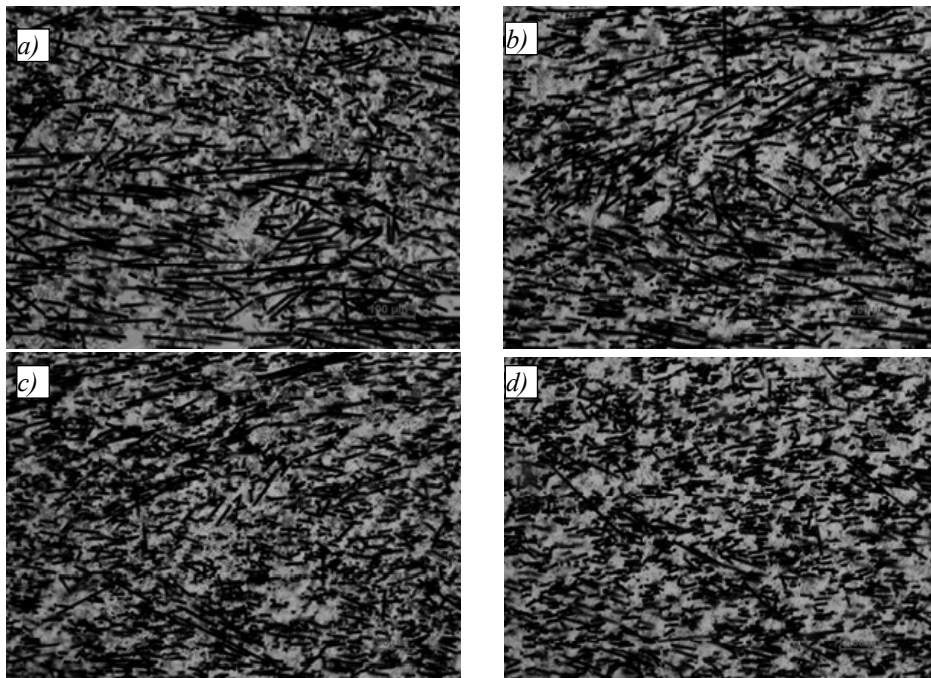
Wysokość strefy: 3 [mm]

Rys. 3. Morfologia wyprasek z PE-HD z włóknem węglowym; próbki wycięte wzdłuż kierunku przepływu tworzywa w gnieździe formującym, z części wypraski o grubości 2 mm (a) oraz 3 mm (b), powiększenie: 20x [8]

Ze względu na zmienną głębokość gniazda formującego przepływ oraz warunki ścinania tworzywa w poszczególnych częściach gniazda są odmienne. W części wypraski o dużej grubości (4 mm) tworzywo przepływa z mniejszą prędkością aniżeli w części o najmniejszej grubości (1 mm). Wartość skurczu zależy od grubości ścianki wypraski. Ze wzrostem grubości ścianki wyprasek z PE-HD nienapełnionego zwiększa się wartość skurczu poprzecznego, natomiast w przypadku PE-HD z włóknem węglowym wpływ grubości ścianki na wartość skurczu jest niewielki. Stosowanie napelniacza w postaci włókien węglowych pozwala zatem w sposób znaczący ograniczyć skurcz wyprasek.

Tworzywa napełnione można modyfikować dodatkowo poprzez dodawanie do nic modyfikatorów w postaci barwników, pigmentów, stabilizatorów UV,

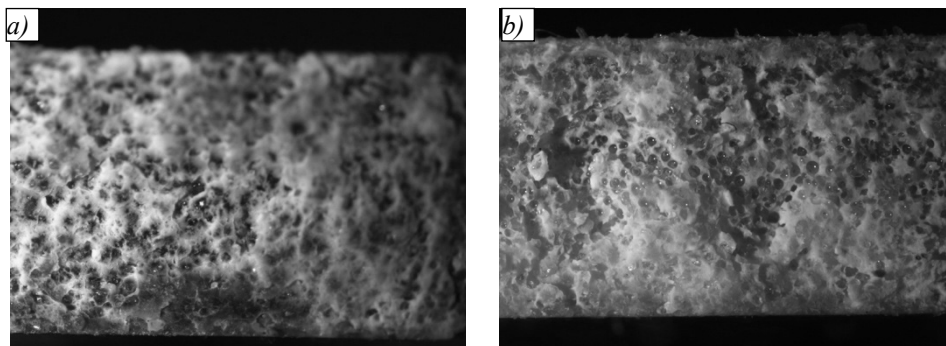
kompatybilizatorów oraz środków porujących. Użycie środków porujących pozwala na dodatkową modyfikację właściwości mechanicznych wyprasek. Wyniki badań takich tworzyw przedstawiono w wielu pracach.



Rys. 4. Orientacja włókien węglowych w strefach wypraski o różnej grubości: a) 1 mm, b) 2 mm, c) 3 mm, d) 4 mm; przekrój wzdłuż kierunku przepływu tworzywa. Powiększenie 100x [8]

W pracy [9] przedstawiono wyniki badań kompozytu ABS z 30% zawartością piasku kwarcowego i z 2% dodatkiem poroforu (rys. 5). Przedstawiono wyniki badań oraz sposób wykonania kompozytów. Badania obejmowały pomiary masy i grubości próbek oraz zmiany właściwości mechaniczne,

Przeprowadzono analizę struktury badanych materiałów z wykorzystaniem mikroskopii optycznej. Stwierdzono, że obecność poroforu i piasku kwarcowego w wypraskach z ABS pogarsza ich wytrzymałość na rozciąganie i udarność. W badaniach mikroskopowych ABS modyfikowanego poroforem zaobserwowano strukturę porowatą, w strefach wypraski o większej grubości, w których warunki ścinania tworzywa umożliwiły powstanie i rozrost porów. Zastosowanie napelnacza w postaci piasku kwarcowego o drobnym uziarnieniu i jego ułożenie wzdłuż kierunku płynięcia mogą wpływać na zmniejszenie efektu porowania.



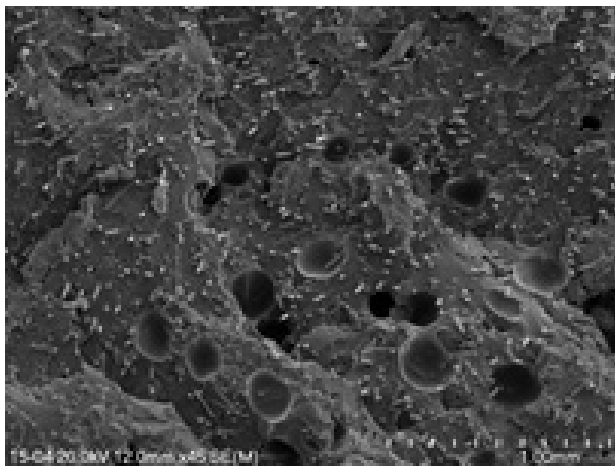
Rys. 5. Przekroje wyprasek typu „wioselko” a – z tworzywa ABS z piaskiem, b – ABS z piaskiem i poroforem [9]

W pracy [10] przedstawiono wpływ dodatku środka porującego, włókna szklanego oraz temperatury formy na wybrane właściwości wyprasek z poliamidu 6. Porofor dozowany był do tworzywa w ilości 0,5–1%, natomiast włókna szklane dodawano w ilości 15–30%. Ponadto, wykonywano również wypraski lite i nienapełnione. Plan badań wykonano z użyciem modułu planowania doświadczeń (DOE) w programie Statistica (Statsoft). Badano właściwości takie jak: masa, grubość, twardość, uderzalność, wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy maksymalnej sile, a także określono stan powierzchni wyprasek (połysk i kolor). W artykule przedstawiono również badania mikroskopowe (wykonane metodą SEM).

Wykazano, że dodatek w postaci włókna szklanego ma większy wpływ na własności mechaniczne części niż dodanie środka porującego. Stosowanie środka porującego, w ilości od 1% wag. pozwala na skrócenie czasu cyklu wtryskiwania przez zmniejszenie ciśnienia docisku i czasu docisku, bez znacznego pogorszenia właściwości wyprasek. Temperatura formy ma wpływ zwłaszcza na połysk wyprasek i wielkości porów. Przykładową strukturę badanej wypraski przedstawiono na rysunku 6.

Hornsby P. E. i współpracownicy [11] badali wpływ budowy gniazda formującego formy wtryskowej oraz sposobu doprowadzania tworzywa do gniazda na właściwości mechaniczne i strukturę wyprasek z polipropylenu z 30% zawartością włókna szklanego i 0,07 oraz 0,35% zawartością poroforu egzotermicznego Genitron EPB. W badaniach użyto formy doświadczalnej z gniazdami o różnej wysokości ($6 \div 20$ mm). Badano również wypraski z obszarami łączenia strumieni tworzywa. Próbkę wytwarzano przy dwóch różnych czasach wtrysku (1,2 i 3,1 s), co przekładało się na uzyskanie dwóch różnych prędkości wtryskiwania. Wykazano, że stosunek grubości rdzenia do naskórki wyprasek jest taki sam w całej wyprasce, jedynie w narożach występuje większy udział struktury litej. Większy udział struktury porowatej zaobserwowano w wypraskach o dużej grubości. Czas wtrysku miał niewielki

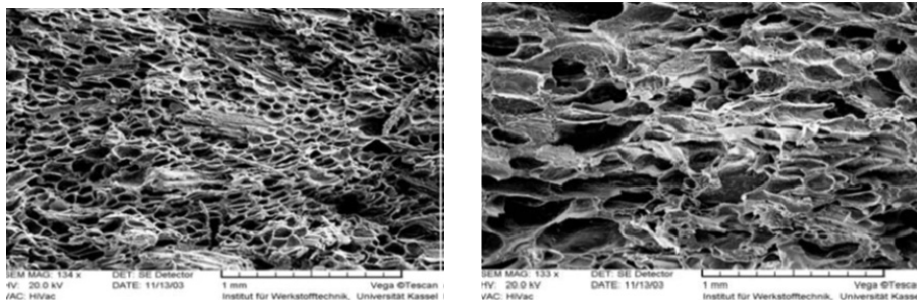
wpływ na właściwości mechaniczne wyprasek bez obszarów łączenia strumieni tworzywa, wpłynął jednak znacznie na właściwości mechaniczne i strukturę wyprasek z obszarami łączenia strumieni tworzywa. W wypraskach porowatych z obszarami łączenia strumieni tworzywa, uzyskiwanych przy małej prędkości wtryskiwania, zauważono znaczne polepszenie wytrzymałości na rozciąganie, która była większa niż wytrzymałość wyprasek porowatych bez obszarów łączenia strumieni tworzywa. Tłumaczono to dużym udziałem warstwy litej w tych obszarach.



Rys. 6. Struktura porowatej wypraski z PA6 napełnionej włóknem węglowym [10]

Wyniki licznych badań wpływu parametrów przetwórstwa na właściwości i strukturę wyprasek uzyskanych z polipropylenu napełnianego włóknami drzewnymi, do którego dodano porofory chemiczne, w celu uzyskania struktury mikroporowatej przedstawili w swoich pracach A. K. Błędzki i O. Faruk [12–15]. W pracy [14] zamieszczono wyniki badań właściwości i struktury wyprasek z polipropylenu z dodatkiem włókien drzewnych (dodawanych w ilościach 30 i 50% masy granulatu) z kompatybilizatorem (bezwodnikiem kwasu maleinowego), litych, oraz z 2÷5% zawartością egzotermicznego poroforu chemicznego (Hydrocerol 530). Na rysunku 7 przedstawiono przykładowe struktury uzyskane dla wyprasek z PP z 30% zawartością napełniacza oraz z 2% (a) i 5% (b) zawartością poroforu.

Wykazano, że 2% zawartość poroforu pozwala na uzyskanie drobnej, mikroporowatej struktury. Użycie poroforu spowodowało zmniejszenie masy wyprasek, maksymalnie o 30%, nie powodując znacznego spadku ich wytrzymałości na rozciąganie. Ponadto w pracy [12] wykazano, że, w przypadku tych samych wyprasek, wraz ze zwiększeniem temperatury formy z 80 do 110°C, chropowatość powierzchni wyprasek uległa zmniejszeniu o 70%.



Rys. 7. Struktura wyprasek z PP z 30% zawartością napelniacza w postaci włókien drzewnych oraz 2% (a) i 5% (b) zawartością poroforu [14]

Autorzy patentu amerykańskiego [16] zasugerowali stosowanie poroforów w celu wzmocnienia wytrzymałości wyprasek z obszarami, w których występują łączenia strumieni tworzywa. Zbadano wypraski z polietylenu z 25% zawartością miki i 0,6% zawartością poroforu endotermicznego (mieszaniny kwasu wielokarboksylowego i węglanu nieorganicznego). Zaobserwowano, że wypraski nie pękały w obszarach łączenia strumieni tworzywa. Ponadto wypraski porowate z obszarami łączenia strumieni tworzywa miały większą wytrzymałość na rozciąganie niż wypraski lite bez tych obszarów i lite z obszarami łączenia strumieni tworzywa.

Zakres badań

Przedstawione badania obejmują obserwacje mikroskopowe, pomiary masy wyprasek, pomiary udarność, oraz określenie wybranych właściwości mechanicznych..

Charakterystyka dodatku– napelniacza

Wermikulit (rys. 8) jest minerałem zbliżonym do materiałów ilastych, które powstają w efekcie procesów naturalnych takich jak wietrzenie biotyту, chlorytów, flogopitów oraz różnych krzemianów, które posiadają zasoby magnezu. W Polsce nie ma złóż wermikulitu. Wermikulit naturalnie występuje np. w RPA, Chinach, na Uralu, w Ameryce Południowej (w Brazylii i Argentynie), a także w USA oraz Australii. Wermikulit spęczniany obecnie stosowany jest m.in. do ocieplania budynków, do produkcji betonów ognioodpornych, w branży samochodowej oraz w budownictwie. Stosowany jest również w rolnictwie do spulchniania gleby. Wermikulit ekspandowany prowadzi do polepszenia struktury oraz pH gleby, a także korzystnie wpływa na gospodarkę wodną i wyrównuje temperaturę gleby. Cechą wermikulitu jest to, że można go poddać do obróbki wysokotemperaturowej, ponieważ oddaje on wodę i potrafi zwiększyć pod jej wpływem swoją objętość nawet 25 razy,

a następnie przechodzi w formę spęczniałą. Vermikulit posiada małą gęstość oraz długotrwałość w zakresie temperaturowym od 260°C do 1200°C [17]. Podstawowe własności wermikulitu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Tabela techniczna wermikulitu [17]

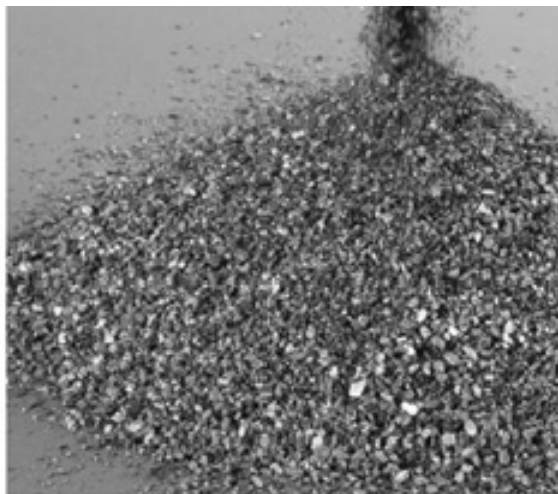
Frakcja	Uziarnienie [mm]	Współcz. przew. ciepła λ	Ciężar nasypowy [kg/m ³]
Medium	5-8	0,039-0,047	70-95
Fine	2-5		90-135
Super Fine	1-2		135-160
Micron	0-1		160-190

Skład chemiczny [%]:

SiO₂	- 38,0 - 49,0	CaO	- 0,7 - 1,5
MgO	- 20,0 - 23,5	TiO₂	- 0,0 - 1,5
Al₂O₃	- 12,0 - 17,5	Cr₂O₃	- 0,0 - 0,5
Fe₂O₃	- 5,4 - 0,3	MnO	- 0,1 - 0,3
FeO	- 0,0 - 1,2	Cl	- 0,0 - 0,5
K₂O	- 5,2 - 7,9	CO₂	- 0,0 - 0,6
Na₂O	-	S	- 0,0 - 0,2

Właściwości wermikulitu [17]:

- nietoksyczny, niepalny, nieorganiczny,
- kolor: złoto ciemnobrązowy,
- rozpuszczalność: nierozpuszczalny w wodzie,
- pH: 6÷9.



Rys. 8. Wygląd wermikulitu [17]

Zastosowanie wermikulitu to izolacje akustyczne budynków, izolacje termiczne, zabezpieczenia przeciwpożarowe, izolacja kominów, zabezpieczenia fundamentów, materiał tworzący dna naturalnych basenów, wypełniacz cegieł, zasypka ogniotrwała, środek anty zbrylający [17,18].

Metodyka badań

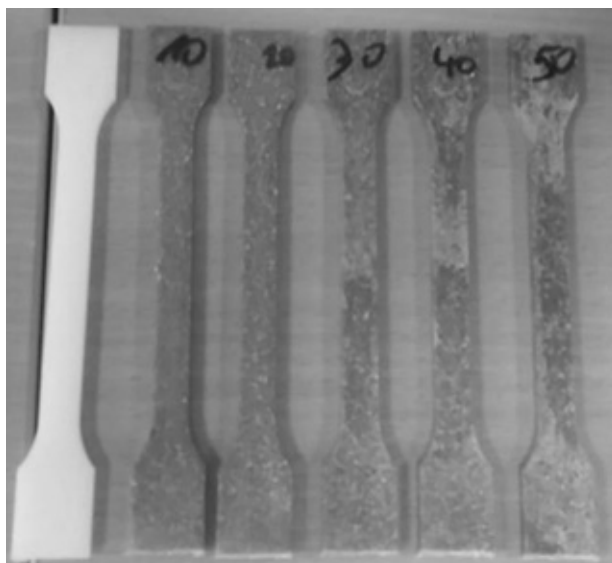
W badaniach stosowano polietylen PE-HD o nazwie handlowej Hostalen GC 7260 (Basell Polyolefins), o temperaturze mięknięcia wg Vicata równej 154°C i masowym wskaźniku szybkości płynięcia (MFR) wynoszącym 8 g/10min (wyznaczonym w temperaturze 190°C i przy obciążeniu 2,16 kg). Tworzywa badane posiadało naturalną białą barwę, a w procesie wytwarzania próbek nie dodawano barwników lub pigmentów. Wermikulit dodawano do tworzywa w ilościach 10; 20; 30; 40 oraz 50% (masowo). Wermikulit suszono przed przetwórstwem przez okres 24 godzin w temperaturze 110 °C.

Czynnikami stałymi prezentowanych badań były:

- temperatura wtryskiwania 210 °C
- (strefy: I:50°C, II:150°C, III: 175°C, IV:190°C, V: 210°C, VI: 200°C)
- temperatura formy 25°C,
- ciśnienie wtryskiwania 80 MPa,
- prędkość wtryskiwania 65 mm/s,
- czas wtrysku 0,85 s,
- ciśnienie docisku 50 MPa,
- czas docisku 20 s,
- czas chłodzenia 20 s.

Próbki badawcze miały postać wiosełek do statycznej próby rozciągania o grubości 4 mm, zgodne z normą PN-EN ISO 527-2:1998. Wytwarzano je użyciu wtryskarki firmy Krauss-Maffei KM 65–160 C4. Próbki wykonano przy zastosowaniu formy dwugniazdowej. Na rysunku 9 przedstawiono wygląd zewnętrzny uzyskiwanych wyprasek.

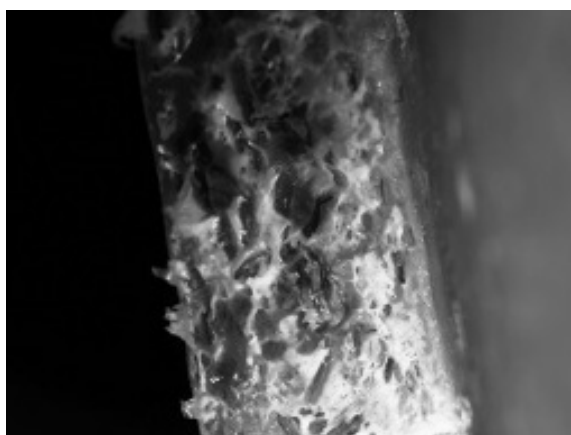
Na rysunku 9 można zaobserwować, że wermikulit znacząco zmienił barwę wyprasek, w zależności od zawartości procentowej kolor próbki zmienił się na ciemniejszy. Można ponadto zauważyć, że na próbkach o zawartości od 30% wermikulitu, zauważalne są delikatne wysrebrzenia wzrastające wraz z zawartością procentową, przy czym, im większa zawartość procentowa tym więcej wysrebrzeń. Wraz ze wzrostem zawartości zmienia się również chropowatość powierzchni.



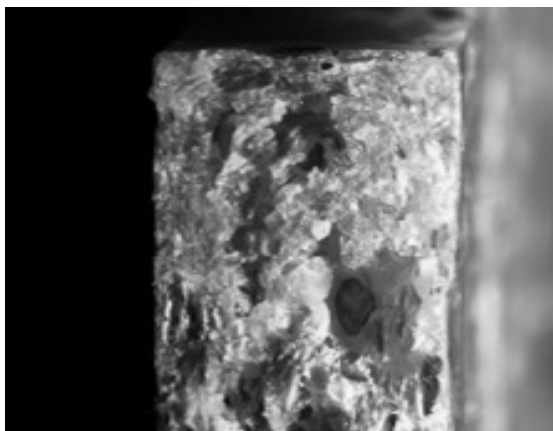
Rys. 9. Wygląd zewnętrzny wypraski z nienapełnionego PE-HD oraz z różną zawartością procentową wermikulitu

Opis struktury polietylenu napełnionego wermikulitem – obserwacje mikroskopowe

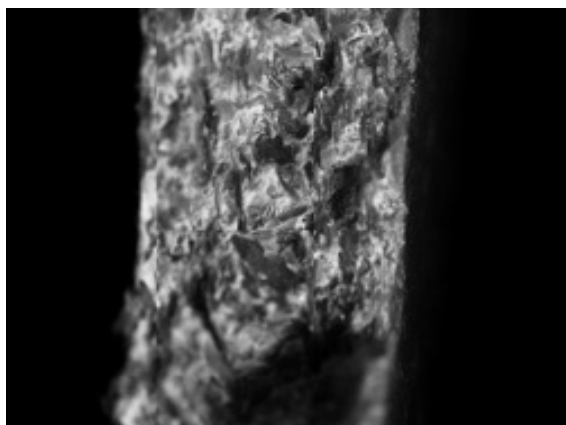
Badania strukturalne przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu inspekcyjnego stereoskopowego Nikon SMZ80 z kamerą cyfrową Nikon Digital Sight DS-5M. Obserwowano przełomy w środkowej części próbki do statycznej próby rozciągania, prostopadłe do kierunku przepływu tworzywa.



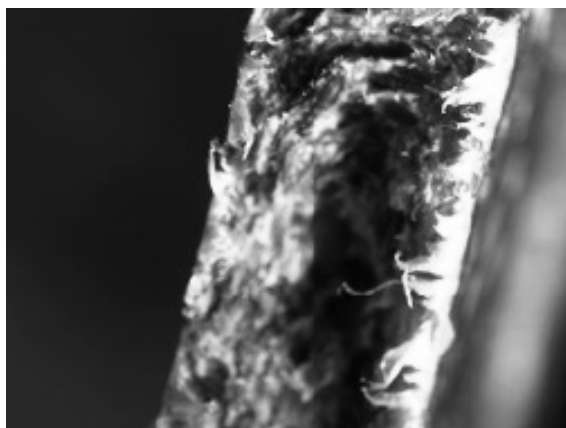
Rys. 10. Przekrój Polietylen +10% Wermikulitu



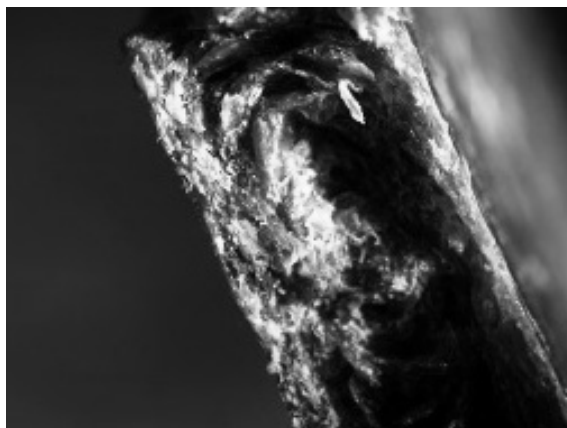
Rys. 11. Przekrój Polietylenu + 20% Vermikulitu



Rys. 12. Przekrój Polietylenu + 30% Vermikulitu



Rys. 13. Polietylen + 40% Vermikulitu

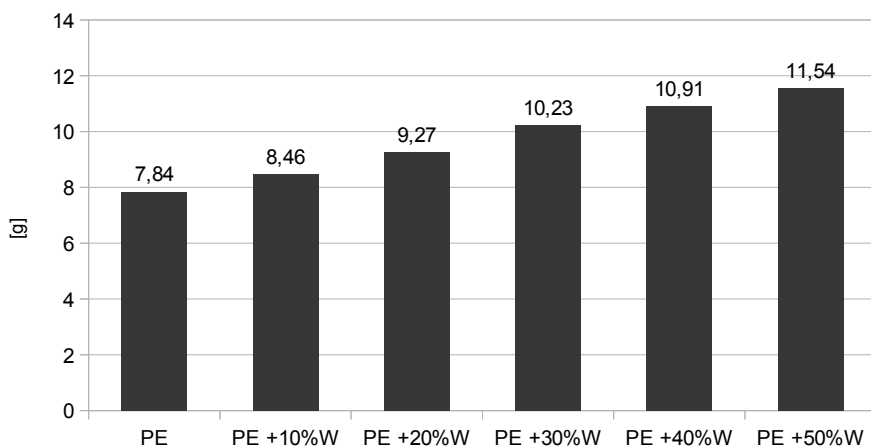


Rys. 14. Polietylen + 50% Vermikulitu

Na załączonych zdjęciach (rys. 10–14), można zaobserwować, że wraz ze wzrostem zawartości wermikulitu znacząco zmienia się struktura próbek. Widać, także, że przy niższych wartościach zawartości wermikulitu widoczna jest wyraźnie biała matryca uzyskanego kompozytu, która staje się mniej widoczna przy wyższym stopniu napełnienia kompozytu.

Pomiar masy próbki polietylenu napełnionego wermikulitem

Określono masę wyprasek z jednego gniazda formy, a uzyskane wyniki uśredniono stosując średnią arytmetyczną. Średnią masę wyprasek z poszczególnych cykli badań przedstawiono na rysunku 3. Masę wyprasek wyznaczano z dokładnością $\pm 0,1$ mg przy użyciu wagi laboratoryjnej typu CP225 firmy Sartorius, z zamkniętą przestrzenią pomiarową. Wyniki przedstawiono na rysunku 15.

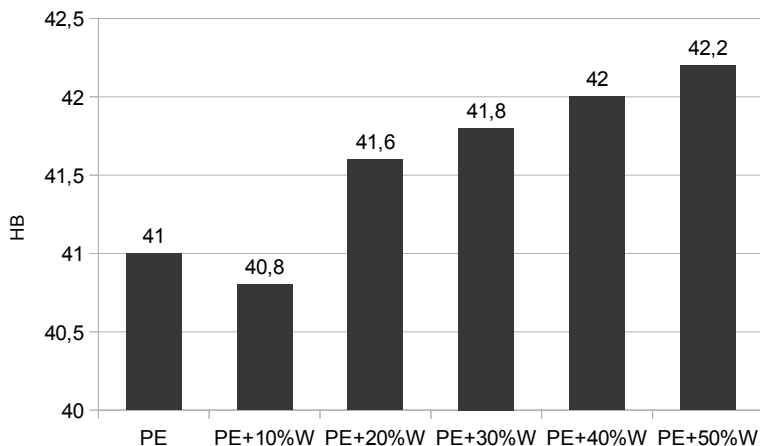


Rys. 15. Wykres zależności ilości wermikulitu od masy wypraski

Jak można zauważyć z rysunku 15, wraz ze wzrostem procentowego zawartości wermikulitu w tworzywie, liniowo zwiększa się masa uzyskanych wyprasek.

Pomiar twardości metodą wciskanej kulki

Badania twardości przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 2039-1: 2004. Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresie (rys.16).



Rys. 16. Wykres twardości HB w zależności od zawartości wermikulitu

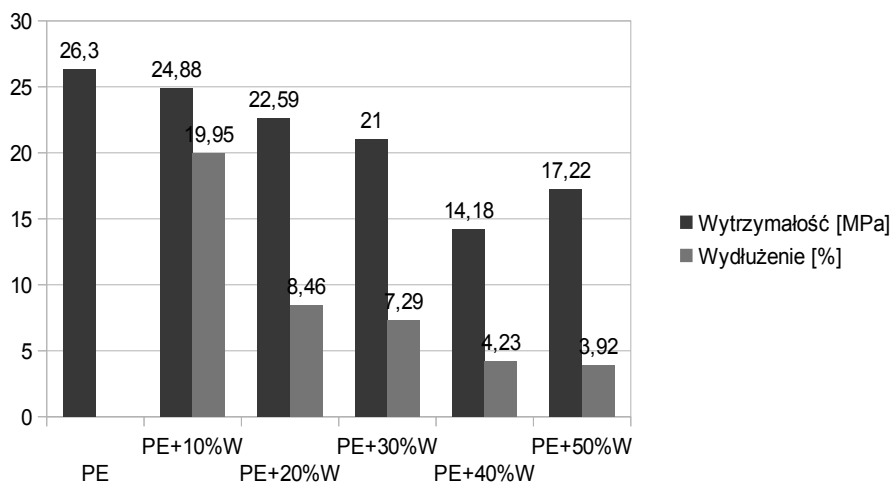
Z powyższego wykresu widać, iż dodanie do tworzywa przetwarzanego 10% napelniacza w postaci wermikulitu, nie przyczyniło się do istotnej zmiany twardości. Dodanie większej ilości napelniacza powoduje wzrost twardości uzyskiwanych wyprasek wtryskowych.

Właściwości wytrzymałościowe

W statycznej próbie jednoosiowego rozciągania określono wytrzymałość na rozciąganie (σ_m) i wydłużenie przy sile maksymalnej (ε_m). Badania przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Inspekt Desk 20 firmy Hegewald & Peschke. Prędkość rozciągania wynosiła 50 mm/min. Wyniki pomiarów zostały przedstawione na rysunku 17.

Z rysunku 17, przedstawiającego wytrzymałość wyprasek z wermikulitem na rozciąganie można zauważyć, iż wraz ze wzrostem napelniacza zmniejsza się wytrzymałość oraz wydłużenie względne. Zastosowanie napelniacza w postaci wermikulitu zmniejsza wytrzymałość uzyskanego kompozytu, co przyniosło zupełnie odwrotny skutek, jaki otrzymuje się przy zastosowaniu innych napelniaczy, np. włókna szklanego. Jeśli więc celem stosowania napelniacza ma

być zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, dodanie wermikulitu jest niepożądane.



Rys. 17. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie wyprasek nienapełnionych oraz z dodatkiem wermikulitu

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie napełniacza w postaci wermikulitu do tworzywa termoplastycznego (PE-HD) przyczynia się do zwiększenia masy uzyskanych wyprasek. Zwiększeniu uległa również ich twardość. Dodanie wermikulitu do tworzywa przetwarzanego przyczynia się ponadto do zmniejszenia właściwości wytrzymałościowych uzyskanych wyprasek. Niekorzystnym aspektem było również występowanie wysrebrzeń na ich powierzchni. Decydującym czynnikiem w tym przypadku może okazać się dłuższe suszenie wermikulitu, dodatkowo w podwyższonej temperaturze. Stanowi to potrzebę wykonania dalszych niezbędnych badań. Korzystnym powodem stosowania omawianego napełniacza może być zmiana wyglądu wyprasek – wypraski napełnione niewielką ilością wermikulitu mają wygląd „marmurowy”. Dlatego też kryterium użycia tego napełniacza może być zmiana wyglądu uzyskiwanych wyrobów.

Literatura

- [1] Sikora R., *Tworzywa wielkocząsteczkowe: rodzaje, właściwości i struktura*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1991,
- [2] Królikowski W., *Polimerowe kompozyty konstrukcyjne*, PWN, Warszawa 2012.

- [3] Wilczyński A. P., *Polimerowe kompozyty włókniste. Własności, struktura, projektowanie*, WNT, Warszawa 1996.
- [4] Leda H., *Kompozyty polimerowe z włóknami ciągłymi*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2000.
- [5] Bociąga E., Jaruga T., Sikora R., *Wybrane zagadnienia wtryskiwania precyzyjnego. Cz. II . Czynniki wpływające na jakość wyprasek precyzyjnych*, Polimery 2009, vol. 54, 7-8, s. 522–529.
- [6] Tor-Świątek A., Sedlařík V., *Modyfikatory właściwości fizycznych tworzyw termoplastycznych. Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo. Część I.*, Politechnika Lubelska, 2014, s. 26–39.
- [7] Bartczak Z., Argona A.S., Cohena R.E., Weinberg M.: *Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calciumcarbonate filler particles*. Polymer 1999, vol. 40, 9, s. 2347–2365.
- [8] Bociąga E., Palutkiewicz P., *Wybrane właściwości i struktura wyprasek wtryskowych o różnej grubości ścianki*. Kompozyty 2008, 8, 3, s. 225–231.
- [9] Palutkiewicz P., Gnatowski A., Policińska J., *Badanie wybranych właściwości i struktury transparentnego ABS z dodatkiem poroforu i piasku kwarcowego*. Przetwórstwo Tworzyw 2013, 4, 153, s. 390–394.
- [10] Palutkiewicz P., Garbacz T.: *The influence of blowing agent addition, glass fiber filler content and mold temperature on selected properties, surface state and structure of injection molded parts from polyamide 6*. Cellular Polymers, 2016, vol. 35, 4, s. 159–192.
- [11] Hornsby P. R., Head I. R., Russell D. A. M., *The Effects of Moulding Geometry on the Structure and Mechanical Properties of Fibre-reinforced Polypropylene Structural Foam Mouldings*. Journal of Materials Sceince 1986, 21, s. 3279–3286.
- [12] Błędzki A. K., Faruk O., *Effects of the Chemical Foaming Agents, Injection Parameters, and Melt-Flow Index on the Microstructure and Mechanical Properties of Microcellular Injection-Molded Wood-Fiber/Polypropylene Composites*. Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com), DOI: 10.1002/app.21685.
- [13] Błędzki A. K., Faruk O., *Influence of Processing Temperature on Microcellular Injection-Moulded Wood-Polypropylene Composites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2006, vol. 291, 10, s.1226–1232.
- [14] Błędzki A. K., Faruk O., *Microcellular Injection Molded Wood Fiber-PP Composites: Part I - Effect of Chemical Foaming Agent Content on Cell Morphology and Physico-mechanical Properties*. Journal of Cellular Plastics, 2006, vol. 42, 1, s. 63–76.

- [15] Błędzki A. K., Faruk O., *Microcellular Injection Molded Wood Fiber-PP Composites: Part II - Effect of Wood Fiber Length and Content on Cell Morphology and Physico-mechanical Properties*. Journal of Cellular Plastics, 2006, vol. 42, 1, s. 77–88.
- [16] Patent amerykański US 5252618 (2010).
- [17] Czym jest Vermikulit? Web. agrowermikulit.pl/strona-glowna/ [online], 2016 [dostęp 05 grudnia 2016]
- [18] Praca inżynierska: Łapaj S.: *Badanie tworzyw napełnionych wermikulitem*, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2015.