

Polskie Towarzystwo Inżynierii Rolniczej

**Wybrane zagadnienia procesu wtryskiwania
biopolimerów do zastosowań technicznych na
przykładzie polilaktydu (PLA)**

Marek Jałbrzykowski

M o n o g r a f i a

Kraków 2019

Patronat naukowy: Komitet Inżynierii Rolniczej

Komitety honorowy

Prof. dr hab. Janusz Haman – czł. rzecz. PAN

Prof. dr hab. Rudolf Michałek – czł. rzecz. PAN

Rada Naukowa Wydawnictwa

Prof. Radomir Adamovsky (Rep. Czeska)

Prof. Andrew Berger (USA)

Prof. Stefan Cenkowski (Kanada)

Prof. Dariusz Dziki (Polska)

Prof. Girma Gebresenbet (Szwecja)

Prof. Van der Goot, Atze Jan (Holandia)

Prof. Dorota Haman (USA)

Prof. Jayson K. Harper (USA)

Doc Ing. Zuzana Hlaváčová, CSc. (Słowacja)

Prof. Ryszard Hołownicki (Polska)

Dr ing. Bruno Huyghebaert (Belgia)

Prof. Leon Kukielka (Polska)

Prof. Marek Opielak (Polska)

Prof. Jacek Przybył (Polska)

Prof. Michele Rinaldi (Włochy)

Prof. Spiro E Stefanou (USA)

Dr Bernardo Strasbourg (Brazylia)

Prof. Bulgakov Vlodymyr (Ukraina)

Komitety Redakcyjny

Prof. dr hab. inż. Maciej Kuboń – redaktor naczelny

Dr hab. inż. Sławomir Kocira, prof. UP – sekretarz

Prof. dr hab. Pavol Findura

Prof. dr hab. Leon Kukielka

Wydawca:

Polskie Towarzystwo Inżynierii Rolniczej, Kraków, ul. Balicka 116B

Recenzenci:

Dr hab. inż. Agnieszka Wójtowicz, prof. UP - UP Lublin

Dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz - ZUT Szczecin

ISBN 978-83-64377-32-7

Druk i oprawa:

NOVA SANDEC

ul. Lwowska 143, 33-300 Nowy Sącz

tel. +48 (18) 547 45 45

e-mail: biuro@novasandec.pl; <http://www.novasandec.pl>

Ark. wyd. 11,75 ; ark. druk. 10,50

Nakład: 100 egz.

Spis treści

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH TERMINÓW STOSOWANYCH W PRACY	5
1. WPROWADZENIE.....	7
1.1. Ogólna charakterystyka procesu wtryskiwania	7
1.2. Przydatność technologiczna i elementy kontroli jakości wyrobów wtryskowych.....	23
2. PLA JAKO NOWOCZESNY MATERIAŁ BIOPOLIMEROWY	47
2.1. Struktura i właściwości PLA.....	48
3. OPIS STANU ZAGADNIENIA.....	52
3.1. Cel i zakres pracy	55
4. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ	57
4.1. Charakterystyka surowców i parametrów procesowych	57
4.2. Aparatura badawcza	59
4.3. Badania wpływu parametrów procesu wtryskiwania na jakość użytkową wyrobów.....	62
4.4. Ocena zmian objętości względnej fazy amorficznej i krystalicznej w wyprasce	64
4.5. Ocena zmian masy cząsteczkowej.....	65
4.6. Ocena stabilności właściwości mechanicznych wyrobów z PLA	66
4.7. Ocena zdolności namnażania bakterii na PLA wzbogacanym grafenem	68
4.8. Analiza statystyczna wyników	68
5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	69
5.1. Parametry procesu wtryskiwania oraz ich wpływ na jakość użytkową wyrobów.....	69
5.1.1. Wilgotność, temperatura i czas suszenia.....	69
5.1.2. Temperatura ciekłego stopu	70
5.1.3. Prędkość i przeciwcisnienie plastyfikacji	74
5.1.4. Prędkość i ciśnienie wtrysku	77
5.1.5. Czas i ciśnienie docisku	79
5.2. Problem stabilności właściwości użytkowych wtryskiwanych wyrobów z PLA	84
5.3. Trwałość eksploatacyjna wtryskiwanych wyrobów z PLA oraz jej podwyższanie za pomocą parametrów procesu wtryskiwania	88

5.3.1. Zmiany objętości względnej fazy amorficznej i krystalicznej w wyprasce.....	89
5.3.2. Zmiana masy cząsteczkowej	96
5.3.3. Stabilność właściwości mechanicznych wyrobów	106
5.4. Ocena jakości kompozytów typu SPC, o podwyższonych właściwościach mechanicznych, na bazie PLA	117
5.5. Analiza wykorzystania PLA wzbogacanego zredukowanym tlenkiem grafenu w aspekcie odporności mikrobiologicznej	120
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI WYNIKAJĄCE W WYKONANYCH BADAŃ.....	123
7. PERSPEKTYWY APLIKACYJNE POLIMERÓW W TECHNICIE ROLNICZEJ	125
7.1. Elementy infrastruktury pomieszczeń przetwórstwa rolno-spożywczego z polimerów wzbogaczanych zredukowanym tlenkiem grafenu.....	127
7.2. Wytwarzanie innowacyjnych folii do zastosowań rolno-spożywczych	135
7.3. Zabezpieczanie powierzchni urządzeń w przemyśle rolno-spożywczym specjalnymi warstewkami z polimerów	139
7.4. Podsumowanie	148
SPIS TABEL I RYSUNKÓW	149
BIBLIOGRAFIA.....	155
STRESZCZENIE	165
ABSTRACT	167

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH TERMINÓW STOSOWANYCH W PRACY

Najważniejsze pojęcia i oznaczenia, do których są odwołania w tekście (Zawistowski i Zięba, 2015; Praca zbiorowa, 2015; Praca zbiorowa, 2006).

WTRYSKIWANIE – cykliczny proces, w którym materiał wyjściowy (najczęściej w postaci granulek, przemiału, regranulatu, podawany jest z leja zasypowego wtryskarki do nagrzanego cylindra, gdzie uplastycznia się) jest wtryskiwany przez dyszę, tuleję wtryskową i kanały doprowadzające do gniazda formującego. W gnieździe formującym tworzywo zestala się, a następnie usuwane jest z formy w postaci gotowej wypraski.

WTRYSKARKA – urządzenie do realizacji procesu wtryskiwania. Współczesne wtryskarki są skomplikowanymi, wielofunkcyjnymi maszynami do przetwórstwa tworzyw sztucznych. Ogólna budowa wszystkich ich typów jest zbliżona. W zależności od rodzaju przetwarzanego tworzywa, sposobu pracy, rodzaju formy itp., są dostosowywane do wymogów poszczególnych wariantów technologii w sposób konstrukcyjny, bądź przez zastosowanie specjalnego wyposażenia technologicznego.

CIŚNIENIE WTRYSKIWANIA p_w (ciśnienie hydrauliczne p_{HI} , bar, MPa) – ciśnienie, z jakim tworzywo podawane jest do formy wtryskowej, zależne od lepkości tworzywa i długości drogi płynięcia. Największe straty ciśnienia na drodze płynięcia występują w dyszy wtryskarki i przewęźce układu wlewowego.

TEMPERATURA TWORZYWA T_w , (°C) – to temperatura tworzywa w poszczególnych strefach cylindra oraz w dyszy wtryskowej.

PRĘDKOŚĆ WTRYSKIWANIA v_w , (mm/min, %) – prędkość z jaką tworzywo jest wtryskiwane do gniazda formy. Może ona być zróżnicowana na różnych etapach zapełniania gniazda formy i ustawiana jest tak, aby zachować stałą szybkość płynięcia czoła strumienia tworzywa w gnieździe.

PUNKT PRZELĄCZANIA – określana ilościowo droga wtryskiwania (mm) miejsce, w którym następuje przejście z szybkiego wtrysku na statyczny docisk. Jego właściwe ustawienie pozwala na usunięcie efektu gwałtownego skoku ciśnienia wtryskiwania p_w , który następuje w chwili zapełniania gniazda formy. Obniżanie tego ciśnienia zapobiega powstawaniu wplywek i zwiększa żywotność formy.

CZAS WTRYSKIWANIA t_w , (s) – czas szybkiego wtrysku tworzywa do formy. Jest on powiązany z prędkością wtryskiwania.

CIŚNIENIE DOCISKU p_d , (bar, MPa) – wartość ciśnienia utrzymywana po zakończeniu wtrysku, która ma na celu uzupełnianie strat kurczącego się tworzywa. Może przebiegać według ustalonego profilu. W przypadku tworzyw amorficznych może być ustawiane jako malejące w celu zmniejszenia udziału zamrożonych naprężeń własnych. W przypadku tworzyw częściowo krystalicznych, przy których ze względu na kilkukrotnie większy skurcz objętościowy nie występuje możliwość powstania naprężeń tego typu, ustawiane jest jako wartość stała.

CZAS DOCISKU t_d , (s) – czas potrzebny do zniwelowania strat skurczowych tworzywa i granicznie może trwać do momentu zastygnięcia tworzywa w przewęźce oraz w kanałach doprowadzających. Zbyt krótki czas docisku, podobnie jak zbyt niskie ciśnienie

docisku, jest przyczyną jam skurczowych i zapadnięć. Poprawność ustawiania tego czasu kontroluje się metodą wagową. Brak przyrostu ciężaru wypraski oznacza, że nastąpiło zakrzepnięcie przewężki i dalsze przedłużanie czasu docisku jest zbyteczne. Czas i ciśnienie docisku wpływają na wielkość skurczu, a więc na dokładność wymiarową wyprasek.

DROGA DOCISKU s_d , (mm) – droga przesuwu ślimaka w czasie docisku.

TEMPERATURA FORMY T_f , T_u , ..., (°C) – temperatura medium, które ogrzewa/chłodzi określone strefy – obiegi w formie wtryskowej. Wypraski techniczne wymagają powolnego chłodzenia, a więc wysokiej temperatury formy. Wypraski masowe, np. opakowania, wymagają ze względów ekonomicznych szybszego schładzania. We wszystkich przypadkach utrzymanie regulowanej temperatury formy jest podstawową zasadą produkcji o ustalonej jakości. Nie można rozpocząć pracy, zanim forma nie osiągnie określonej temperatury pracy.

TEMPERATURA ROZFORMOWANIA T_u , (°C) – określana doświadczalnie temperatura wypraski, przy której może być ona usunięta z formy.

CZAS CHŁODZENIA t_{ch} , (s) – czas potrzebny do schłodzenia wypraski, aby można ją było wyjąć z formy bez niebezpieczeństwa deformacji. Po jego upływie następuje otwarcie formy i usunięcie wypraski. Do wstępnego określenia czasu chłodzenia można zastosować zależność:

$$t_{ch} = \frac{s^2}{\pi^2 a} \ln \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{T_w - T_f}{T_u - T_f} \quad (s)$$

gdzie: s – grubość ścianki wypraski (cm), a – współczynnik przewodzenia temperatury (cm^2/s), lecz dotyczy ona wyłącznie czasu chłodzenia w idealnych warunkach płaskiej prostokątnej płytki. W praktyce stosuje się wzory lub wykresy empiryczne.

CIŚNIENIE UPLASTYCZNIANIA p_{pl} (przeciwi ciśnienie p_{Hpl} , bar, MPa) – ciśnienie spiętrzania, nazywane również przeciwi ciśnieniem, jest to ciśnienie tworzywa w przedniej części cylindra występujące przy pobieraniu materiału przez obracający się ślimak. Zapobiega ono wycofaniu się ślimaka w trakcie uplastyczniania. Za niska wartość ciśnienia powoduje opóźnione i niecałkowite uplastycznienie (granulki w masie tworzywa), za wysoka może być przyczyną zbyt szybkiego uplastycznienia i przegrzania materiału.

CZAS CYKLU t_c , (s) – czas potrzebny do wykonania jednego pełnego wtrysku.

DROGA DOZOWANIA S , (mm) – dla danej jednostki wtryskowej jest to wartość stała, niezależna od średnicy D ślimaka:

$$S \approx 4D \text{ (wyjątkowo do } 5D)$$

WYDAJNOŚĆ UPLASTYCZNIENIA Q_{pl} (g/s) – cecha określająca ilość zadozowanego materiału w funkcji czasu. Zależy od obrotów ślimaka, ciśnienia uplastyczniania, geometrii ślimaka i drogi dozowania (aktywnej długości ślimaka) oraz właściwości reologicznych tworzywa.

FORMY WTRYSKOWE – są narzędziami o istotnym stopniu skomplikowania. W odróżnieniu od narzędzi do obróbki metali, służą one nie tylko do uzyskania wyrobu o określonej postaci zewnętrznej, lecz także o określonej strukturze, decydującej o trwałości i właściwościach użytkowych wyrobów.

1. WPROWADZENIE

1.1. Ogólna charakterystyka procesu wtryskiwania

Wtryskiwanie tworzyw sztucznych obecnie jest samodzielną dziedziną technik wytwarzania (Zwierzynski, 2016; Zawilski i Szostak, 2013; Materiały informacyjne firmy Engel 2010). W sensie technicznym jest to wytwarzanie z granulatu, regranulatu lub przemiału gotowych wyrobów na drodze przetwarzania termociśnieniowego, w sposób powtarzalny, szybki i praktycznie bezodpadowy. Najważniejszą ideą wtryskiwania jest świadome i celowe sterowanie zjawiskami fizykochemicznymi podczas przetwarzania ciekłego stopu, jakim jest uplastycznione tworzywo sztuczne. Jednocześnie jest to najtrudniejsze zadanie, jakie stawia przed nami proces wtryskiwania tworzyw sztucznych. Wiedząc o tym, iż tworzywa posiadają budowę dwufazową – amorficzną i krystaliczną, a niektóre wielofazową, np. polilaktyd trójfazową – amorficzną, krystaliczną i amorficzno-krystaliczną (Arnoult i in., 2007), problem ten nabiera jeszcze większego znaczenia.

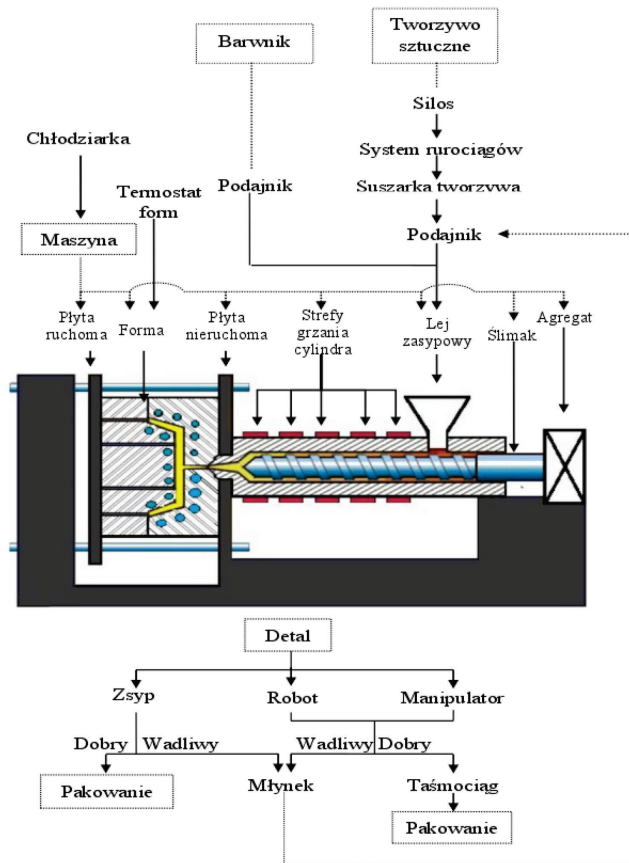
Elementem utrudniającym możliwość sterowania ciekłym stopem podczas wtryskiwania jest fakt, iż uplastycznione tworzywo sztuczne jest substancją nienewtonowską (Steller, 2012; Theory of Viscosity in Injection Molding, 2018; Wilczyński i in., 2015). Trudno jest przewidzieć zachowanie się takiego stopu podczas płynięcia w procesie wtryskiwania, w którym jednymi z głównych parametrów oddziałujących bezpośrednio na stop są temperatura, ciśnienie, prędkość oraz opory ruchu. Jeszcze innym czynnikiem, który wpływa na zachowanie się tworzywa podczas płynięcia jest stosowanie dodatków modyfikacyjnych. Zmieniają one reologię stopu, a czasem mają znaczący wpływ np. na zakres temperatur jego przetwarzania i stany fizyczne. Wszystkie te czynniki sprawiają, że umiejętność sterowania procesem wtrysku zyskała rangę sztuki inżynierskiej.

W niniejszym rozdziale opisano szczegółowo etapy procesu wtryskiwania tworzyw polimerowych. W celu ułatwienia praktycznego wykorzystania poniższych opisów przygotowano je na bazie doświadczeń własnych zdobytych podczas przetwarzania polilaktydu we współpracy z producentami wytwarzającymi na potrzeby różnych dziedzin.

Duża część przedsiębiorców i badaczy traktuje proces wtryskiwania jako zagadnienie, którego istotą jest przetworzenie surowca. Często pomija się kwestię przygotowania tworzywa, zabezpieczenia maszyny i formy wtryskowej, pod kątem niezbędnych urządzeń peryferyjnych, czy też przeprowadzenia istotnych czynności obsługowych. Tymczasem proces wtryskiwania tworzyw sztucznych składa się z wielu operacji, które wymagają precyzji wykonania (Zawistowski i Zięba, 2015; Hyla, 1984). Przy przetwarzaniu tworzyw sztucznych, tak samo ważny jest wybór tworzywa, jak i to w jaki sposób tworzywo zostanie przygotowane, czy też rodzaj i stan maszyny i narzędzia, za pomocą których będzie realizowany proces wtryskiwania.

Zamieszczony schemat (rys. 1) ilustruje rozległość czynników mających wpływ na finalną jakość wyrobu. Do najważniejszych można zaliczyć: stan surowca i barwnika oraz sposób ich przygotowania, jakość formy wtryskowej, stan i jakość maszyny wtryskowej, parametry procesu wtryskiwania, stan i jakość urządzeń peryferyjnych, takich jak: termostaty, chłodziarki, podajniki, zasobniki, itp. (Sasinowski i in., 2016; Giret, 2015; Kent, 2013). Dopiero pełna kontrola każdego czynnika pozwala zapewnić jakość wytwarzanych wyrobów. Oznacza to, że przetwarzanie tworzyw sztucznych techniką wtryskiwania jest

pewnym systemem technologicznym, którego jakość jest zależna od wielu, bezpośrednio oddziałujących, czynników.



Rys. 1. Proces wtryskiwania jako system technologiczny (opracowanie własne)

W odniesieniu do samego tworzywa często przyjmuje się założenie, podczas uzupełniania stanów materiałowych, że nowo zakupiony materiał to tworzywo o takich samych cechach reologicznych i technologicznych. Wystarczy więc uzupełnić jego braki i wznowić proces wtryskiwania. Okazuje się, że bardzo często tworzywo pobierane nawet z tego samego opakowania następcza trudności, choć chwilę wcześniej proces przebiegał stabilnie. Pomimo tego, iż wiadomym jest, że zakupiony materiał może być inny niż ten, który właśnie się skończył (i pochodził od tego samego dostawcy), przedsiębiorca w sposób automatyczny wznawia proces wtryskiwania. Takie działanie jest w pewnym sensie zrozumiałe, gdyż w sytuacji stabilnej produkcji, zoptymalizowanych parametrów procesu wtryskiwania oraz ciągłej, praktycznie bezbrakowej produkcji, pozostaje zadbać o to, ażeby był ciągły dopływ surowca do maszyny.

W wielu większych firmach stosuje się specjalne systemy transportu surowca (rys. 2). Systemy takie oparte są o składowanie surowca w silosach na materiały sypkie. Z silosów, za pośrednictwem układu pneumatycznego i systemu rur, tworzywo jest transportowane do hali produkcyjnej. Na hali produkcyjnej tworzywo trafia bezpośrednio do maszyny, albo najpierw podlega suszeniu według reżimu przewidzianego dla konkretnego rodzaju tworzywa. W mniejszych firmach tworzywo z worków zasypuje się bądź do pojemników znajdujących się bezpośrednio przy maszynach, bądź najpierw poddaje się suszeniu, tak jak w poprzednim przypadku. Po wysuszeniu tworzywo jest dozowane, za pomocą odpowiednich podajników, do maszyny wtryskowej.

a)



b)



Rys. 2. Widok: a) silosów na tworzywo, b) instalacji do transportu surowca z silosów na halę produkcyjną (Materiały firmy Soplast 2018)

Zadaniem maszyny jest przede wszystkim odpowiednie uplastycznienie i ujednolicenie polimerowej masy, sprężenie masy w celu wtrysnięcia jej do formy oraz utrzymanie wszystkich etapów cyklu wtryskiwania według zadanej sekwencji. Po zrealizowaniu wszystkich etapów procesu wtryskiwania następuje rozformowanie narzędzia i wyjęcie gotowego wyrobu z formy.

Po wyjęciu wyrobu z formy jeszcze przez wiele godzin (nawet do 1000 h) zachodzą w nim przemiany związane ze skurczem wtórnym (Materiały szkoleniowe firmy Plastech, 2006; Zawistowski i Zięba, 2015). Dopiero po stabilizacji wymiarowej wyroby posiadają ostateczne kształty oraz ostateczne właściwości użytkowe.

Wszystkie wspomniane wyżej procesy i zjawiska mają istotne znaczenia dla przebiegu procesu wtryskiwania, a tym samym dla jakości finalnej wyrobu.

Obróbka wstępna i przygotowanie surowca

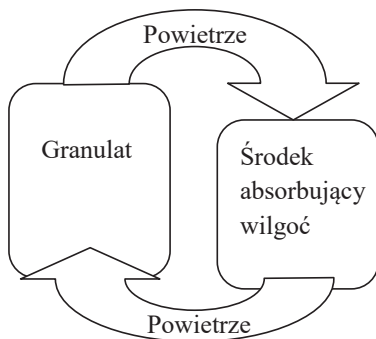
Jak pisano wcześniej, początkiem drogi tworzywa w zakładzie produkcyjnym jest rozładunek. Przetrzykiwanie i przygotowanie tworzywa w odpowiednich warunkach temperatury i wilgotności pozwala, na dalszych etapach, na łatwiejsze ustawianie procesu i uzyskiwanie wysokiej klasy wyrobów (Rydzewski, 2008; Malinowski i Łubkowski, 2010; Musielak i Kłodziński, 2013).

Granulat dociera do fabryki transportem samochodowym. Najczęściej są to duże ładunki od kilku do kilkudziesięciu ton – zależnie od wielkości zakładu. Takie ilości tworzywa można przechowywać jedynie w silosach (rys. 2), które są zlokalizowane w bliskim sąsiedztwie hali produkcyjnej. Przy mniejszych ilościach surowca, np. podczas prób technologicznych, czy po prostu przy mniejszych, bądź nietypowych zamówieniach granulat zakupowany jest w workach. Worki pozwalają na ręczny zasyp materiału do suszarek, bądź do odpowiednio przygotowanych zbiorników.

Zależnie od przetwarzanego materiału granulat można przetwarzać bezpośrednio pobierając go z pojemników, bądź, po procesie suszenia, z suszarek. W przypadku przechowywania tworzywa w silosach, materiał jest pobierany z silosów poprzez system transportu tworzywa i trafia bezpośrednio do maszyny, albo najpierw jest zasypywany do suszarek, a po wysuszeniu jest dozowany do maszyny.

Bardzo ważnym elementem procesu jest suszenie tworzywa. Można powiedzieć, że właściwie, poza nielicznymi wyjątkami tworzyw (np. PE, PP) oraz sytuacji (np. tworzywo przyjeżdża odpowiednio wysuszone), każde tworzywo przed procesem wtrysku należy suszyć (Poradnik Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych, 2018). Spośród znanych metod suszenia jako najważniejsze można wymienić następujące:

- 1) Suszenie gorącym powietrzem. Metoda popularna stosowana na szeroką skalę w zakładach produkcyjnych ze względu na efektywne obniżanie wilgoci granulatu. Niskie koszty instalacji powodują, iż urządzenia z tej grupy zyskały duże uznanie wśród przedsiębiorców. Wadą tego typu rozwiązania jest odbieranie wilgoci głównie z zewnętrznej powłoki granulatu.
- 2) Suszenie suchym powietrzem (rys. 3). Metoda pozwala na uzyskanie różnicy ciśnień wody (pary wodnej) zawartej w granuli i w powietrzu.



Rys. 3. Schemat procesu suszenia suchym powietrzem

Jednocześnie podczas procesu zawartość suszarki jest ogrzewana do temperatury zbliżonej do temperatury mięknięcia. Cały proces suszenia przebiega w zamkniętym obiegu, powietrze przechodzi przez środek absorbujący wilgoć. Pozwala to na uzyskanie znacznie większej wydajności w odniesieniu do masy suszonego tworzywa przy jednoczesnym obniżeniu zużycia powietrza.

3) Suszenie próżniowe (LPD – Low Pressure Dry). Jest to metoda, która wykorzystuje obniżone ciśnienie do przyspieszenia procesu suszenia tworzyw sztucznych. Wykorzystanie obniżonego ciśnienia zapewnia wiele korzyści, zarówno pod kątem procesu wtrysku, jak i oszczędności (czasu i energii) względem konwencjonalnych technologii suszenia (Suszenie tworzyw sztucznych, 2018; Suszenie Tworzyw Konstrukcyjnych, 2018).

Każde tworzywo w zależności od zdolności do pochłaniania wilgoci posiada swój specyficzny zakres temperatur suszenia oraz czas, który jest wymagany do uzyskania właściwej wilgotności. Zły dobór wydajności suszarki, nieodpowiedni dobór pojemności zbiornika lub zbyt wysoka temperatura powietrza mogą prowadzić do niewystarczającego wysuszenia, albo zdegradowania tworzywa, co w dalszym etapie produkcyjnym będzie miało wpływ na jakość wyrobów. Niewłaściwie poprowadzony proces może się ujawnić w postaci wad wyrobów, takich jak np.: łamliwość, wady wizualne, problemy z wtryskiem (zły dobór parametrów suszenia ma bezpośredni wpływ na współczynnik płynięcia tworzywa), rozwarstwianie podczas rozformowania wyrobów, itp. (Czarnecka-Komorowska i Mencil, 2014).

Ciekawe i umożliwiające ciągłą pracę linii produkcyjnej są rozwiązania dosuszania tworzyw bezpośrednio w cylindrach maszyn. Rozwiązania takie są stosowane głównie w wylączarkach przy wysokowydajnych procesach typu wylączanie folii. Tworzywo, które trafia z silosu, jest wstępnie suszone w tradycyjnej suszarce i dosuszane bezpośrednio w cylindrze wylączarki. Rozwiązanie jest nie do końca trafne, gdyż uniemożliwia wysuszenie materiału dożądanego poziomu, jednak umożliwia nieprzerwaną ciągłą pracę, przy założeniu, że uzyskany stopień wysuszenia/wilgotności nie ma istotnego znaczenia dla cech użytkowych materiału finalnego.

W kontekście wilgotności oraz suszenia materiału przed procesem wtrysku można powiedzieć, że znane są ogólne zalecenia w tym zakresie.

Tabela 1.
Parametry suszenia wybranych tworzyw sztucznych

Parametr Tworzywo	Temperatura suszenia T, (°C)	Czas suszenia t, (h)	Dopuszczalna wilgotność, (%)
SAN	85	2÷4	0,25
ABS	70÷80	2	0,2
PELD	-	-	-
PEHD	-	-	-
PP	-	-	-
POM	110	2	0,1
PMMA	70÷120	2÷6	0,08
PA6	80	8÷15	0,15
PA66	80	8÷15	0,15
PC	110÷120	4	0,02
PBT	120	4	0,05
PET	130	4	0,02
PTFE	-	-	-
PEEK	150	3	0,02
PSU	120	5	0,02
PPS	-	-	0,02
PLA/A*	45	4	0,01÷0,02
PLA/K*	90	2	0,01÷0,02

PLA/A*- odmiany amorficzne, PLA/K*- odmiany krystaliczne

(Poradnik Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych, 2018; Smorawiński, 1980;
Injection Molding Guide for Ingeo Biopolymer, 2018)

Producenci tworzyw określają wilgotność materiału jako jeden z krytycznych parametrów przygotowania polimeru przed procesem wtryskiwania. W tabeli 1 zamieszczono dane dotyczące zalecanych parametrów suszenia wybranych typów tworzyw.

Innym ważnym etapem dotyczącym obróbki wstępnej surowca przed procesem wtrysku jest przygotowanie odpowiedniej kompozycji polimeru z barwnikiem (Piekarska, 2009; Bortel, 2011; Bociąga i in., 2012). Barwniki/pigmenty stosowane w przemyśle występują w postaciach rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych. Pigmenty, nierozpuszczalne podczas mieszania w cylindrze, tworzą drobną zawiesinę cząsteczek, co daje efekt zabarwionego tworzywa, zarówno na powierzchni wypraski, jak i w jej wnętrzu. Barwniki, jako rozpuszczalne w polimerach, stosowane są w przypadkach, gdy wymagana jest przezroczystość/transparentność detalu (nie tworzą zawiesiny, całkowicie rozpuszczalne w tworzywie).

Kompozycję polimeru z barwnikiem wykonuje się na trzy sposoby. Najprostszym sposobem jest obliczenie odpowiednich ilości tworzywa podstawowego oraz barwnika i następnie ręczne wymieszanie składników. W zautomatyzowanych procesach wykorzystuje się specjalne dozowniki (dozatory). Dozowniki mogą być grawimetryczne (rys. 4, dobór składników na podstawie pomiaru masy) i wolumetryczne (dobór składników na podstawie pomiaru objętości). Dzięki wykorzystaniu dozowników proces mieszania barwnika z tworzywem odbywa się samoczynnie, albo jeszcze w komorze mieszalnika, albo bezpośrednio w cylindrze maszyny wtryskowej.



Rys. 4. Przykładowy grawimetryczny dozownik barwnika (*Dozowniki Grawimetryczne*, 2018)

Inna możliwość to dozowanie barwników płynnych lub past podawanych automatycznie do maszyny. Pasty barwiące są szczególnie korzystne przy produkcji elementów transparentnych i półtransparentnych. Lepiej niż tradycyjne barwniki mieszają się z tworzywem, gwarantując transparentność wyrobu.

Alternatywą dla tradycyjnych barwników są tworzywa barwione w masie, czyli takie, którym kolor nadawany jest już bezpośrednio u producenta tworzywa. Tego typu rozwiązanie zapewnia równomierne rozprowadzenie tworzywa w całej masie polimerowej.

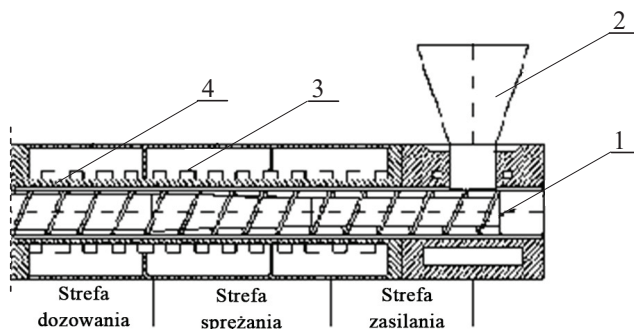
Uplastycznianie polimerowego wsadu

Kolejnym aspektem mającym wpływ na jakość wyrobów wytwarzanych metodą wtrysku jest temperatura ciekłego stopu (Kowalska, 2007; Głogowska i Sikora, 2015; Steller i Iwko, 2011; Iwko, 2010). W procesie wtryskiwania do formy wtryskowej trafia tworzywo o określonej, ujednolitej temperaturze. Zanim jednak uplastycznione tworzywo trafi do gniazda formy wtryskowej, należy je doprowadzić do stanu płynnego (faza uplastyczniania). Podczas fazy uplastyczniania tworzywo przepływa przez cylinder wtryskowy maszyny (układ plastyfikujący/uplastyczniania), gdzie występuje kilka stref grzejnych z możliwością ustawiania zróżnicowanych temperatur.

Układ uplastyczniający składa się ze ślimaka i cylindra oraz elementów dodatkowych, w tym z leja zasypowego (zasobnika) oraz stref grzejnych. W budowie cylindra/ślimaka maszyny można wyodrębnić trzy strefy: zasilania, sprężania i dozowania (rys. 5).

Strefa zasilania jest to odcinek cylindra liczony od zasypu do miejsca, w którym zaczynają się pojawiać uplastycznione cząstki tworzywa (Zięba, 2018; Stasiek, 2008). W strefie tej dochodzi do pobierania tworzywa z leja zasypowego, wstępnego ogrzania tworzywa oraz zagęszczenia i transportu masy. Strefa sprężania jest to obszar pomiędzy strefą zasilania, a strefą dozowania. Długość strefy sprężania może być różna i zależy od rodzaju przetwarzanego surowca. W przypadku tworzyw o małej lepkości stosuje się układy o krótszej

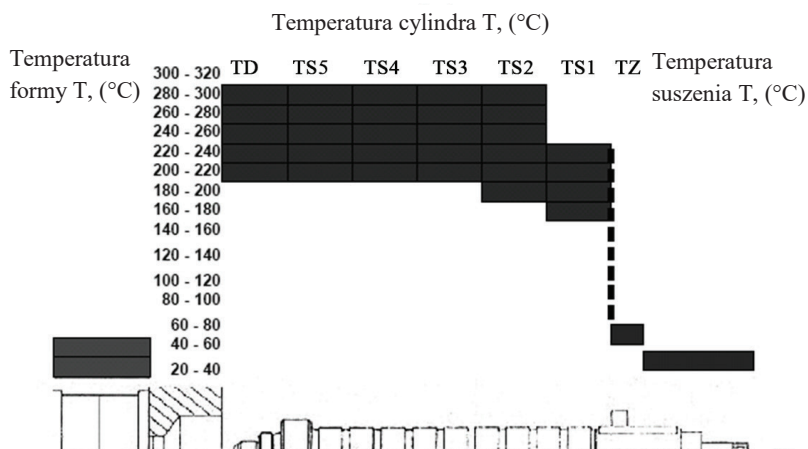
strefie sprężania, natomiast dla tworzyw o większej lepkości układy o dłuższej strefie sprężania. W tej strefie tworzywo ze stanu stałego przechodzi w uplastyczniony.



Rys. 5. Ogólna budowa układu uplastyczniającego: 1 – ślimak, 2 – lej zasypowy, 3 – elementy grzejne, 4 – cylinder (Zawistowski i Zięba, 2015)

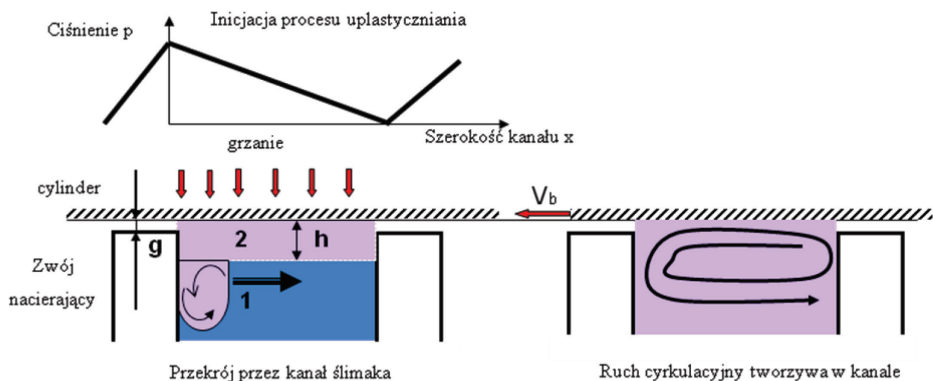
Strefa dozowania to odcinek od końca strefy sprężania do końca cylindra (Zięba, 2018; Stasiak, 2008). W strefie tej następuje ujednorodnienie termiczne i mechaniczne ciekłego stopu oraz podwyższenie jego ciśnienia. Ze względu na zróżnicowane funkcje składowych układu uplastyczniającego stosuje się w nim zróżnicowane wartości temperatur. Ich zróżnicowanie i konkretne wartości ustalane są metodą doświadczalną. Można śmiało stwierdzić, że każdy producent tworzywa, każda firma wtryskowa, każdy indywidualny wytwórca ma swoje wskazówki dotyczące zakresów temperatur w poszczególnych strefach cylindra dla konkretnych rodzajów tworzyw. Jednocześnie oznacza to, że zamieszczane w kartach produktów informacje w zakresie zalecanych temperatur przetwórstwa, są jedynie orientacyjnymi informacjami. Mają one jedynie pomóc przy rozpoczęciu pracy z danym materiałem, ale nie eliminują etapu pracy związanego z poszukiwaniem odpowiednich temperatur przetwórstwa.

Jako przykład, na rys. 6 przedstawiono zalecane temperatury stref cylindra przy przetwórstwie polipropylenu (Materiały Szkoleniowe firmy Plastech, 2006; Zawistowski i Zięba, 2015). Z rys. 6 wynika, że pomimo tego, iż istnieją pewne zalecenia w zakresie temperatur przetwórstwa polipropylenu (PP), to jednocześnie, w przypadku każdej strefy, istnieje dość szeroki zakres i możliwość regulacji temperatury. Dla przykładu, temperatury stref od TS3 do TD można regulować w zakresie $200 \div 300^{\circ}\text{C}$. Daje to bardzo uogólnioną informację oraz szerokie możliwości regulacji nastaw. Oznacza to, że i tak w każdym kolejnym uruchamianym przypadku wtryskiwania PP konieczna jest optymalizacja wartości temperatur. Oprócz tego warto podkreślić, że zakres regulacji temperatur dla tworzyw częściowo-krystalicznych jest z reguły mniejszy niż w przypadku tworzyw amorficznych, jednak w obu przypadkach występują węższe lub szersze zakresy przedziałów temperatur. Oznacza to, że poszukując odpowiedniej jakości wyrobu można bezpośrednio wpływać na jego właściwości poprzez zmianę ustawień maszyny.



Rys. 6. Zalecany profil temperatury cylindra wtryskarki przy przetwórstwie polipropylenu: TZ – temperatura zasypu, TS1,...,TS5 – temperatury poszczególnych stref cylindra, TD – temperatura dyszy (Zawistowski i Zięba, 2015)

Dla pełniejszego wyjaśnienia istoty procesu uplastyczniania, na rys. 7 przedstawiono schematycznie mechanizm uplastyczniania materiału w cylindrze wtryskarki.



Rys. 7. Schematyczne przedstawienie procesu uplastyczniania tworzywa w cylindrze wtryskarki: 1 – tworzywo w stanie stałym, 2 – film uplastycznionego materiału, h – grubość uplastycznionego materiału ok. 0,5 mm, g – luz pomiędzy cylindrem a łusinką ślimaka ok. 0,1 mm (Zięba, 2018; Wytłaczanie, 2018)

Mechanizm ten można opisać najprościej następująco. Tworzywo w postaci, np. granulatu dostaje się z leja zasypowego w strefę zasilania. W strefie zasilania następuje wstępne ogrzanie tworzywa, jego zagęszczenie oraz transport do strefy sprężania. W strefie sprężania, jak wiadomo, ulega ono uplastycznieniu, po osiągnięciu odpowiedniej temperatury.

Jeśli temperatura strefy sprężania będzie zbyt niska, to efekt uplastycznienia może być nieosiągnięty. Mało tego, zbyt niska temperatura może sprawić, że układ uplastyczniający, w wyniku dużych oporów tarcia oraz oporów mechanicznych, zatrzyma się i dalsza praca maszyny nie będzie możliwa. W praktyce zakładowej zdarzały się przypadki, kiedy pomimo zbyt niskiej temperatury stref cylindra, podejmowano próby uruchomienia ślimaka, co kończyło się jego zniszczeniem poprzez mechaniczne ukręcenie. Taka sytuacja wyłącza maszynę z produkcji na kilka dni lub nawet kilka tygodni. Dlatego nie należy uruchamiać procesu dozowania czy innych zabiegów, gdzie wymagane będzie obracanie się ślimaka przy zbyt niskiej temperaturze sekcji uplastyczniania.

Wracając do mechanizmu uplastyczniania, tworzywo ze strefy zasilania trafia do strefy sprężania i podlega dalszemu ogrzewaniu. Przesuwając się wzdłuż strefy stopniowo się uplastycznia, tak jak to ilustruje rys. 7. Należy pamiętać, że czas dozowania (plastyfikacji) to często zaledwie kilka, kilkanaście sekund. Fakt, że ten krótki czas wystarcza by uplastyczyć dozę nowego materiału wynika również z tego, iż w cylindrze zawsze znajduje się pewna reszkowa ilość materiału będąca w stanie uplastycznym. Uplastyczniona masa miesza się z dostarczonymi granulami przekazując im energię cieplną, co ułatwia i przyspiesza proces ich plastyfikacji.

Tabela 2

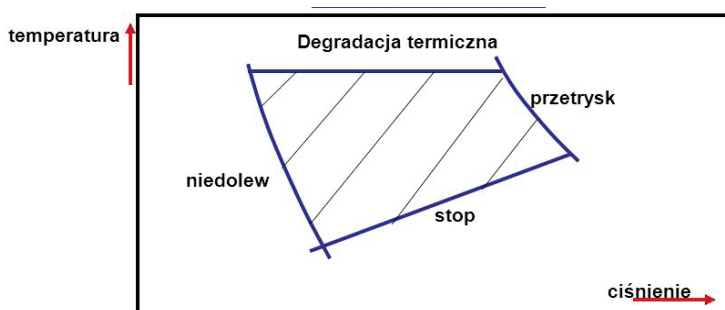
Właściwości przetwórcze niektórych tworzyw sztucznych

Tworzywo	Gęstość, (g/cm ³)	Parametry wtryskiwania			Skurcz (%)
		Temperatura, (°C)		Ciśnienie, (MPa)	
		Wtrysku	Formy		
Termoplasy					
Polistyren niskoudarowy	1,04	160 ÷ 260	30 ÷ 65	80 ÷ 140	0,3 ÷ 0,8
Polistyren wysokoudarowy	1,05	200 ÷ 260	40 ÷ 60	100 ÷ 130	0,2 ÷ 0,6
Kopolimery SAN	1,06	180 ÷ 270	65 ÷ 75	100 ÷ 150	0,5 ÷ 0,7
Kopolimery ABS	1,06 ÷ 1,50	220 ÷ 275	40 ÷ 95	70 ÷ 180	0,4 ÷ 0,7
Polietylen wysokociśnieniowy	0,916 ÷ 0,935	160 ÷ 300	25 ÷ 50	50 ÷ 70	1,2 ÷ 2,2
Polietylen niskociśnieniowy	0,94 ÷ 0,97	180 ÷ 300	50 ÷ 80	60 ÷ 90	1,5 ÷ 4
Polipropylen	0,90 ÷ 0,91	200 ÷ 300	20 ÷ 50	80 ÷ 120	1 ÷ 2,5
PCV – zmiekczoney	1,1 ÷ 1,7	150 ÷ 200	40 ÷ 60	40 ÷ 100	1 ÷ 5
PCV – twardey	1,34 ÷ 1,40	150 ÷ 185	40 ÷ 60	100 ÷ 150	0,2 ÷ 0,5
Poliamidy	1,14 ÷ 1,32	230 ÷ 270	60 ÷ 120	80 ÷ 150	1,5 ÷ 3
Poliformaldehyd	1,41 ÷ 1,42	180 ÷ 240	70 ÷ 140	80 ÷ 150	1,5 ÷ 3
Polimetakrylan metylu	1,18 ÷ 1,19	160 ÷ 250	60 ÷ 90	80 ÷ 200	0,2 ÷ 0,7
Octan celulozy	1,23 ÷ 1,34	160 ÷ 260	40 ÷ 70	80 ÷ 130	0,4 ÷ 0,7
Poliwęglan	1,20 ÷ 1,42	270 ÷ 315	85 ÷ 120	80 ÷ 200	0,65 ÷ 0,8
Polichlorotrójfluoroetylen	2,14 ÷ 2,19	250 ÷ 285	80 ÷ 130	150 ÷ 300	1 ÷ 2
Tworzywa termoutwardzalne					
Fenoplasty	1,39 ÷ 1,8	85 ÷ 95	180	80 ÷ 125	0,4 ÷ 0,8
Mocznik	1,4 ÷ 1,5	60 ÷ 65	150 ÷ 160	65 ÷ 125	0,6 ÷ 1
Melamina	1,5 ÷ 1,8	85 ÷ 90	162 ÷ 166	100 ÷ 110	0,4 ÷ 0,9
Elastomery					
Kauczuk naturalny	0,9 ÷ 1,4	50 ÷ 75	170	120	1,1 ÷ 1,7
Kauczuk neoprenowy	1 ÷ 1,2	55 ÷ 70	175	120	1,2 ÷ 1,8
Kauczuk termoplastyczny	0,87 ÷ 1,25	190 ÷ 240	25	80 ÷ 120	0,5 ÷ 1,6

(Smorawiński, 1980; Poradnik Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych, 2018)

Ponadto, opory tarcia pomiędzy granulami oraz pomiędzy granulami a ścianką cylindra i powierzchnią ślimaka powodują lokalny skok temperatury nawet o kilkadziesiąt stopni Celsjusza (Materiały Szkoleniowe firmy Plastech, 2006; Zawistowski i Zięba, 2015), co również sprzyja szybszej plastyfikacji. Jednak bez względu na to należy pamiętać, że zbyt niskich wartości temperatur nie da się skompensować żadnym innym czynnikiem. Z kolei zbyt wysokie temperatury (powyżej zakresów zawartych w tabeli 2) mogą doprowadzić do degradacji temperaturowej materiału (rys. 8).

Na rys. 8 przedstawiono tzw. okno procesowe, w którym w sposób schematyczny przedstawiono możliwości poszukiwania najkorzystniejszych temperatur dla wtryskiwanego materiału. Przedstawiony schemat ilustruje, iż w przypadku zbyt niskich temperatur można się spodziewać wad wyrobów w postaci niedolewów. Natomiast w przypadku zbyt wysokich temperatur – degradacji materiału. Podobne zależności dotyczą innych parametrów, w tym ciśnienia wtrysku.



Rys. 8. Okno procesowe procesu wtryskiwania (Frącz, 2014; Wilczyński i in., 2013)

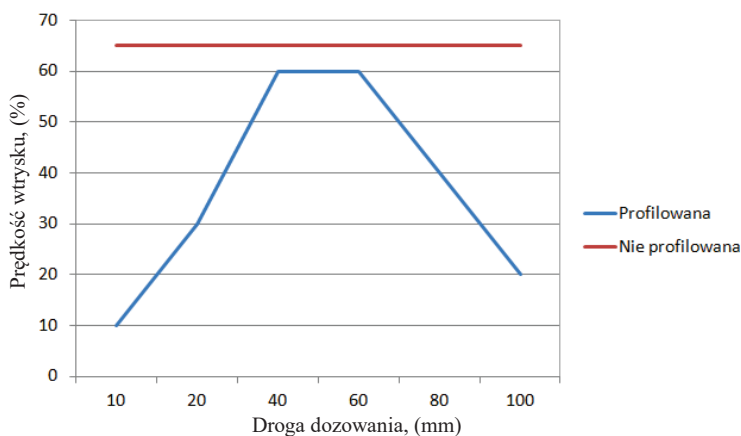
Należy dodać, że oprócz zadanych wartości temperatur w poszczególnych strefach cylindra, uplastycznianie polimerowej masy ściśle związane jest z tzw. przeciwcisnieniem (ciśnieniem wstecznym, ciśnieniem spiętrzania) oraz prędkością obrotową ślimaka (Jachowicz i Sikora, 2006; Fernandes i in., 2014; Diduch i in., 2004; Heneczkowski i Kawa, 2015). Pojęcie przeciwcisnienia można zdefiniować następująco. Podczas procesu plastyfikacji (dozowania) homogenizowane tworzywo przemieszcza się w kierunku dyszy wtryskowej. Przemieszczające się i upakowywane, w strefie dozowania, tworzywo powodowałoby ruch wsteczny ślimaka do pozycji tylnej. Blokując wsteczny ruch ślimaka wytwarzane jest tzw. przeciwcisnienie. Dzięki temu zabiegowi można lepiej ujednolodzić stop, lub zwiększyć jego ciśnienie przed ślimakiem. Jednocześnie, im większe będzie przeciwcisnienie, tym dłuższy będzie czas plastyfikacji, ale lepsza homogenność. Istnieje też możliwość przegrzania tworzywa w wyniku tarcia. W przypadku krótkich cykli, aby przyspieszyć plastyfikację, zaleca się w pierwszej fazie plastyfikacji stosowanie niskiego przeciwcisnienia, a w drugiej zwiększonego. Dąży się do sytuacji, w której tworzywo uplastyczniane jest w strefie sprężania. Jest to najbardziej korzystne ustawienie wartości ciśnienia spiętrzania przy zachowaniu właściwej homogenizacji tworzywa, zarówno termicznej, jak i mechanicznej. Uplastycznienie tworzywa za strefą sprężania skraca czas cyklu, jednak okazać się może, iż wtryskiwane do formy tworzywo jest niejednorodne, nie uplastycznione i znajdują się w nim granulki niestopionego tworzywa. Uplastycznienie przed strefą sprężania,

w zależności od tego, jakie tworzywo jest przetwarzane, objawić się może w postaci przypałów lub pęcherzy powietrza w wypraskach.

Zasadniczy etap procesu wtryskiwania

Proces wtrysku dotyczy odcinka czasu od momentu, kiedy ślimak wtryskuje tworzywo do formy, pod wpływem przesuwu ślimaka sterowanego przez siłownik hydrauliczny, do momentu wypełnienia gniazda/gniazd. Ruch ślimaka w tym etapie procesu może być dwójaki. Można wtryskiwać tworzywo do formy z taką samą prędkością na całej drodze wtrysku (całą dozę nabranego tworzywa wtysnąć z taką samą prędkością), lub przy zmiennej prędkości. Wtryskiwanie tworzywa przy zmiennej prędkości wtryskiwania nazywane jest profilowaniem prędkości wtrysku. Na rys. 9 przedstawiono przykładowy przebieg prędkości wtryskiwania. Linią o kolorze czerwonym zaznaczono wtryskiwanie przy stałej prędkości wtryskiwania na całej drodze wtrysku. Linią o kolorze niebieskim oznaczono sprofilowaną prędkość wtrysku.

Należy dodać, że praktyka zakładowa wskazuje, iż w zasadzie nie stosuje się stałych prędkości wtryskiwania (chyba, że prosta konstrukcja wyrobu to umożliwia) (Zawistowski i Zięba, 2015; Abdelkhalik i in., 2018; Saleh i in., 2018; Sykutera i in., 2018). Z reguły skomplikowane konstrukcje wyrobów wymuszają konieczność ustalenia odpowiednio dobranych prędkości wtrysku na poszczególnych odcinkach drogi wtryskiwania. Ogólne zalecenia mówią, że powinno się profilować prędkość wtrysku według zasady wolno-szybko-wolno. Pierwszy odcinek wolnego wtrysku potrzebny jest po to, żeby umożliwić odpowietrzenie formy, stąd powinien być zrealizowany wolno.



Rys. 9. Przykładowy przebieg prędkości wtryskiwania

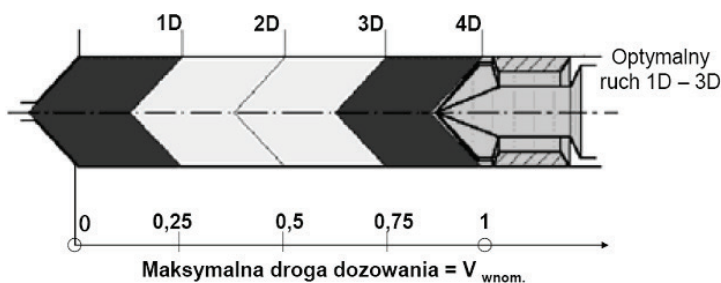
Zamknięcie powietrza przez zbyt szybki wtrysk może objawić się pęcherzami, które będą wynikiem lokalnego skupiania się powietrza w przestrzeni formy.

Drugi etap wtrysku dotyczy zasadniczego wypełniania gniazda formy i może być zrealizowany szybko. Wiadomym jest, że szczególnie w formach zimnokanałowych oraz przy

niskiej temperaturze formy, wolny wtrysk pogarszałby efektywność całego procesu. Tworzywo wtedy wpływa do zimnej formy i im dłużej kontaktuje się z jej zimnymi ściankami tym gorzej wypełnia formę. Dlatego ten etap powinno się zrealizować szybko. Ostatni odcinek drogi wtryskiwania można również realizować wolno, po to żeby pozwolić resztkom powietrza opuścić formę, oraz po to, żeby tworzywo mogło wpłynąć w mniej dostępne miejsca. Szybki wtrysk, tak jak w pierwszym etapie, może powodować zamykanie się resztek powietrza w postaci pęcherzy lub prowadzić do tzw. przypaleń.

Przypalenia to wady powstające w wyniku gwałtownego wyrzucania powietrza przez przypadkowe „dziury” pomiędzy połówkami formy. Powietrze poszukując dowolnej drogi ucieczki, najpierw spręża się w wyniku zmniejszającego się wolnego miejsca w formie (tworzywo wypełnia coraz większą objętość gniazda). W wyniku sprężania, poprzez wpływające tworzywo, powietrze osiąga coraz większą wartość ciśnienia, w efekcie uderza w „dziurę”, która umożliwia mu ucieczkę z gniazda. Dochodzi do wystrzału gorącego powietrza z formy, a duża prędkość wyrzutu powoduje przyrost temperatury. Lokalny przyrost temperatury powoduje przypalenia detalu w pobliżu ujścia powietrza.

Problem przypaleń i pozostającego w formie powietrza rozwiązywany jest poprzez kanały odpowietrzające w formie i przy prawidłowo realizowanym procesie wtrysku w ogóle nie występuje (Zawistowski i Zięba, 2013; Zwierzyński, 2005). Jednak znane są sytuacje, kiedy pomimo technologicznych drożnych kanałów odpowietrzających, spotykano przypalenia wyrobów.

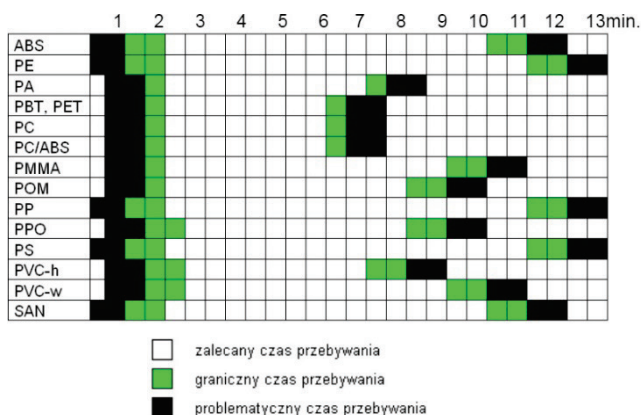


Rys. 10. Zakres efektywnego wykorzystania pojemności wtrysku odniesiony do ślimaków o długości 20D (D – średnica ślimaka) (Zawistowski i Zięba, 2015; Zięba, 2018)

Wracając do zagadnień profilowania prędkości wtrysku, należy omówić problematykę dozowania surowca do cylindra wtryskarki. Na rys. 10 przedstawiono schemat obrazujący zakres efektywnej drogi dozowania. Należy podkreślić, że każda maszyna wtryskowa zaprojektowana jest m.in. z warunku na możliwą, maksymalną objętość wtrysku. W języku technologicznym „z warunku” oznacza jak duży detal można uzyskać przy jej wykorzystaniu. Dokumentacja techniczno-ruchowa maszyny mówi o maksymalnej masie wtrysk, czyli ilości tworzywa możliwego do wtrysnięcia w jednym cyklu z użyciem danej maszyny, przy czym nigdy nie dobiera się maszyny tak, żeby balansować na granicy jej możliwości. Zawsze pozostawia się pewien zapas, który zapewni bezpieczną pracę. Pomimo to powstaje pytanie, jak małe, albo jak duże wyroby można wytwarzać z wykorzystaniem danej maszyny.

Odpowiadając na to pytanie należy uwzględnić dwa warunki:

- 1) Po pierwsze, nigdy nie można ustawiać procesu wtrysku tak, żeby podczas wtryskiwania cylinder osiągnął położenie 0 (rys. 10). Chodzi o to, że jeśli droga dozowania zostanie dobrana tak, że podczas wtrysku cylinder osiągnie wartość 0, to zabraknie tworzywa na zrealizowanie fazy docisku. Oznacza to, że doza powinna być dobrana tak, żeby można było po zasadniczym wtrysku zrealizować jeszcze fazę docisku. Dla przykładu przedstawionego na rys. 10, droga zasadniczego wtrysku kończy się w odległości 1D od końca cylindra. Pozostawiona odległość jest rezerwą na zrealizowanie fazy docisku;
- 2) Drugi warunek, to warunek maksymalnego czasu przebywania tworzywa w cylindrze wtryskarki. Jeśli pozostanie w maszynie zbyt duży zapas tworzywa, to pozostawiona masa będzie przebywać cylindrze dłużej niż trwa jeden pełny cykl. Masa ta zostanie uzupełniona świeżym materiałem i po wymieszaniu zostanie ponownie wtrysnięta do formy (jako mieszanka części starej i nowej dozy). Brak jest doniesień literaturowych jak długo przebywają, w cylindrze wtryskarki, resztki starego materiału do całkowitego wypłukania go świeżym materiałem. Natomiast czas bezpiecznego przebywania tworzywa w cylindrze wtryskarki jest ściśle określony dla danego materiału i średnio waha się pomiędzy 3÷12 min (rys. 11). Przekroczenie tego czasu prowadzi do degradacji temperaturowej stopu i w efekcie końcowym do wytwarzania wadliwych wyrobów.

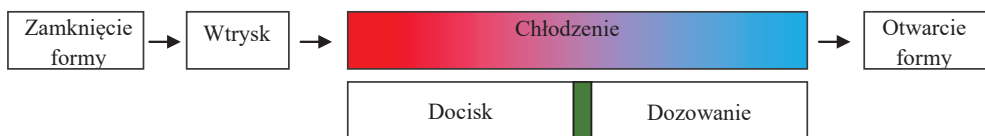


Rys. 11. Zalecany czas przebywania tworzywa w cylindrze wtryskarki (średnica ślimaka 70 cm, długość 20D) (Zięba, 2018)

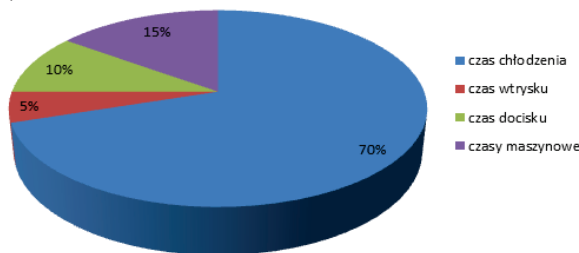
Stygnięcie polimerowej masy

Proces stygnięcia polimerowej masy jest ściśle związany z chłodzeniem formy wtryskowej. Chłodzenie jest najdłuższym etapem procesu wtrysku. Zaczyna się w momencie wypełnienia gniazda formy (po zakończonym wtrysku) i trwa do momentu jej rozwarcia (rys. 12a). Szacuje się, że czas chłodzenia stanowi nawet 70% ogólnego czasu cyklu (rys. 12b).

a)



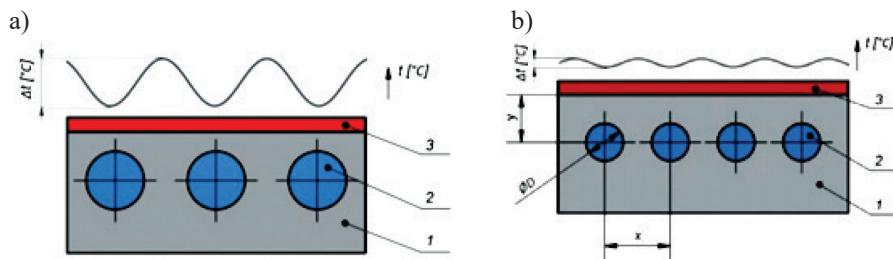
b)



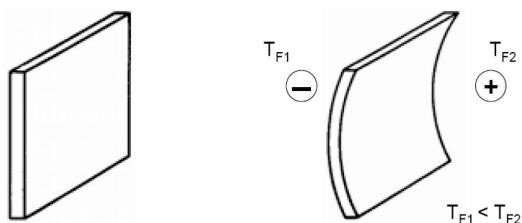
Rys. 12. Ogólny schemat: a) procesu wtrysku, b) procentowego podziału czasu cyklu (Postawa, 2008; Muszyński i in., 2016; Chil-Chyuan i in., 2017)

Fakt ten sprawia, że chcąc maksymalnie skrócić czas cyklu, przedsiębiorcy często (również w sposób nieprzemysłany) skracają czas chłodzenia. Przy czym skracanie czasu chłodzenia odbywa się poprzez fizyczne jego skrócenie w programie sterującym wtryskar-ki, a to z reguły wpływa negatywnie na jakość użytkową wyrobów. Jako przykład można podać nieprzewidziane zmiany wymiarów, wypaczenia, zniekształcenia, itp. Należy oczywiście zaznaczyć, że takie skracanie czasu cyklu jest najprostszym i najszybszym działaniem dającym natychmiastowy efekt w postaci krótszego czasu cyklu. Trzeba też podkreślić, że pomimo możliwych niekorzystnych zmian w jakości użytkowej wyrobów, często udaje się uzyskiwać poprawne wypraski. I właśnie ten fakt zachęca do fizycznego skracania czasu chłodzenia. Skrócenie tego czasu można uzyskać również poprzez odpowiednie dostosowanie czynników konstrukcyjnych i technologicznych. Jest to alternatywa bardziej korzystna, bo nie niesie za sobą niebezpieczeństwa powstawania opisanych wcześniej wad. Do czynników konstrukcyjnych można zaliczyć: geometrię układu chłodzącego oraz materiał gniazda formy. Czynniki technologiczne to zwiększanie współczynników przejmowania ciepła oraz obniżanie temperatury (stopu, formy, itp.). W kontekście geometrii układu chłodzącego najważniejsze znaczenie ma umiejscowienie, rozmieszczenie i przekrój kanałów chłodzących.

Przykładowy rozkład temperatury na powierzchni gniazda formy w zależności od geometrii i ułożenia kanałów chłodzących, ilustruje rys. 13. Rys. 13a przedstawia sytuację nierównomiernego odbioru ciepła. Jest to stan niepożądany bo, tak jak opisano wcześniej, może objawiać się wypaczeniami, zmianami wymiarów i innymi wadami wypraski (rys. 14).



Rys. 13. Przykładowe rozmieszczenie kanałów chłodzących: a) zbyt nierównomierne odbieranie ciepła, b) zrównoważone odbieranie ciepła; 1 – gniazdo formy, 2 – kanał chłodzący, 3 – detal (Muszyński i in., 2016)



Rys. 14. Wypaczenie spowodowane nierównomiernym odbiorem ciepła z wypraski: T_{F1} – temperatura jednej połowy formy, T_{F2} – temperatura drugiej połowy formy (Zawistowski i Zięba, 2015; Bula i Kucharski, 2013; Poszwa i Szostak, 2017; Fisher, 2003)

Należy zatem dążyć do tego, aby odbiór temperatury był jak najbardziej równomierny (rys. 13b). Ogólnie można powiedzieć, że w celu bardziej równomiernego odbioru ciepła powinno się stosować mniejsze przekroje kanałów chłodzących, większe odległości od powierzchni gniazda, mniejsze odległości pomiędzy kanałami, odpowiednio dobrane medium chłodzące (współczynnik przejmowania ciepła) oraz trajektorię przepływu płynu chłodzącego bez zawirowań, w których mogą występować lokalne skoki temperatur. Oprócz tego, ważnym czynnikiem jest materiał formy, który powinien wykazywać możliwie duże współczynniki przewodzenia ciepła. Dla przykładu można podać, że współczynnik przewodzenia dla stali to ok. 50 W/mK, dla miedzi ok. 350 W/mK, dla tradycyjnych tworzyw sztucznych ok. 0,18÷0,35 W/mK (Tablice Materiałowe, 2018; Przewodność Ciepłna, 2018).

Rozformowanie matrycy wtryskowej

Rozformowanie formy wtryskowej jest końcowym zabiegiem procesu wtrysku. Wyrób, w zależności od przeznaczenia oraz sposobu wykończenia powierzchni, odbierany jest przez robota/manipulator lub spada grawitacyjnie na taśmociąg, bądź do pojemnika (Honczarenko, 2010). W obecnych maszynach wtryskowych do odbierania wyrobów stosuje się

zarówno manipulatory, jak i roboty. Manipulatory to urządzenia bardziej prymitywne niż roboty, stosowane do maszyn wtryskowych cechują się tym, iż wykonują proste ruchy wzdłuż osi x, y i z, a w ich oprogramowaniu nie ma miejsca na budowanie funkcji uzależnień od specyfiki procesu czy maszyny. Robot (rys. 15) jest urządzeniem bardziej inteligentnym i korzystając z jego możliwości, można projektować złożone sekwencje ruchów, obrotów i funkcji powiązanych z maszyną i otoczeniem. Najważniejszą cechą wyróżniającą roboty jest uniwersalność ruchów, które w przypadku manipulatora wymagałyby zmian konstrukcyjnych w maszynie (Honczarenko, 2010; Łapiński i in., 2015).

Odbieranie wyprasek z formy wtryskowej wymaga sprzęgnięcia manipulatora/robotu z maszyną z poziomu sterownika maszyny (włączenie opcji w odpowiedniej zakładce programu sterującego) bądź panelu sterowniczego robota/manipulatora. Po uruchomieniu maszyny robot/manipulator, w odpowiednich sekwencjach, wykonuje zamknięte cykle ruchów powtarzanych według sztywnego, ściśle określonego programu. Zaletą stosowania robotów/manipulatorów jest możliwość odkładania wyrobów w sposób dowolny lub spaletyzowany do dalszych zabiegów procesu technologicznego. Do wad zalicza się możliwe wydłużenie czasu cyklu (Honczarenko, 2010; Almeida i in., 2017; Bauer, 2014; Bloss, 2010).



Rys. 15. Widok przykładowego robota przeznaczonego do pracy z wtryskarką (Honczarenko, 2010)

W przypadku, kiedy produkuje się detale drobnicowe (tzw. sypanka), najczęściej wyroby spadają na przenośniki taśmowe i są transportowane do dalszych zabiegów, bądź spadają bezpośrednio do kartonów, następnie są ważone, liczone i pakowane.

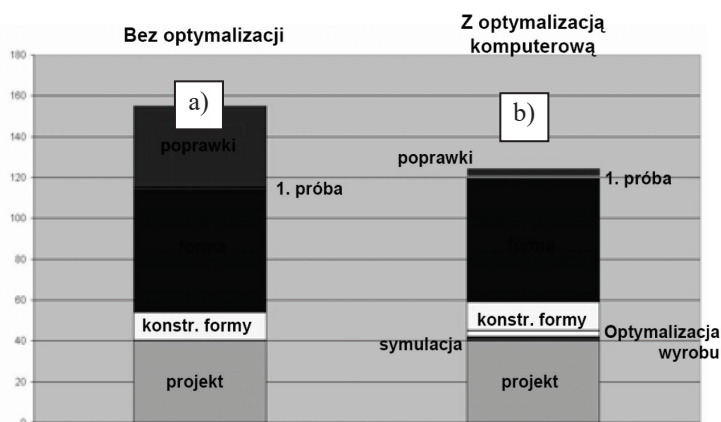
1.2. Przydatność technologiczna i elementy kontroli jakości wyrobów wtryskowych

Problem przydatności technologicznej wyrobów wtryskiwanych dotyczy przede wszystkim ich ogólnie rozumianej jakości. Jakość tą możemy zdefiniować jako zespół wcześniej ustalonych cech, którymi powinien się charakteryzować ostateczny wyrób. Istotne jest to, aby istniała bezpośrednia zależność pomiędzy cechami i właściwościami danego

produktu, a oczekiwaniami klientów (Iwasiewicz, 1999; Hamrol, 2008). Z tych powodów jakość jest cechą względną, a jej standard określany jest głównie przez klientów.

W odniesieniu do przedsiębiorców i wytwórców jakość jest cechą, która kształtuje się podczas całego cyklu produkcyjnego. Proces produkcyjny elementów wtryskowych składa się z wielu etapów, spośród których jako ważniejsze można wymienić m.in.: etap tworzenia/projektowania produktu (należy pamiętać, że wiedza i umiejętność projektowania wyrobów metalowych jest mało przydatna przy projektowaniu wyrobów z tworzyw sztucznych) i narzędzi oraz etap wtryskiwania (Zawistowski i Frenkel, 1984; Wang i in., 2016). Proces projektowania wyrobu i narzędzi/form, obecnie opiera się przede wszystkim o wcześniejsze obliczenia numeryczne z wykorzystaniem specjalistycznego oprogramowania. Obecnie najbardziej rozpowszechnionymi oprogramowaniami do symulacji procesu wtrysku są programy MoldFlow oraz Moldex3D (Martowibowo i Kaswadi, 2017; Hatta i in., 2017; Gawale i in., 2017; Rytka i in., 2016; Kitayama i in., 2014; Ziobro, 2010; Wilczyński i in., 2015; Frącz, 2011). Inżynierowie projektanci, wykorzystując m.in. oprogramowanie symulacyjne, optymalizują kształt detalu, ustalają najważniejsze cechy modułów składowych formy wtryskowej i wybrane parametry procesu wtryskiwania. Dzięki takiemu podejściu skraca się czas wdrażania (uruchamiania produkcji) nowych wyrobów, co wiąże się przede wszystkim z kosztami produkcji (rys. 16).

W przypadku uruchamiania produkcji wtryskowej bez optymalizacji komputerowej, w ekstremalnym przypadku, może się okazać, że zaprojektowane narzędzie wymaga tyle poprawek, iż właściwie należy je wykonać ponownie.



Rys. 16. Porównanie kosztów uruchamiania produkcji wtryskowej: a) bez optymalizacji komputerowej, b) z wykorzystaniem optymalizacji komputerowej (Materiały szkoleniowe firmy Plastech, 2006; Zawistowski i Zięba, 2015)

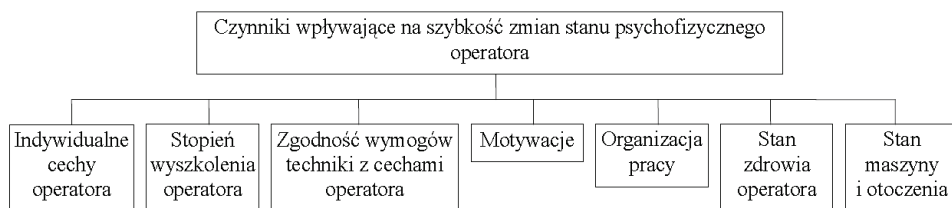
W pierwotnej postaci produkcja z jego użyciem nie jest w ogóle możliwa. W takiej sytuacji ponosi się koszty prób technologicznych na ustalenie prawidłowej geometrii narzędzia, koszty straconego (bezproduktywnego) czasu, a ostatecznie trzeba wykonać nowe narzędzie. Wówczas ponosi się nakłady na wykonanie dwóch form (zamiast jednej) oraz wszystkie powiązane koszty (koszty transportu, dojazdów, konsultacji, itp.). Znacznie lep-

sze efekty osiąga się poprzez wcześniejszą symulację komputerową. Wówczas, po wstępnym zaprojektowaniu detalu (a tym samym gniazda formy), przeprowadza się symulację komputerową procesu wtryskiwania. Podczas tej symulacji można zoptymalizować geometrię detalu, gniazda formy wtryskowej oraz wybrane jej układy składowe, np. układ chłodzenia, układ dolotowy, oraz określone parametry procesu. Po etapie optymalizacji przechodzi się do konstruowania i wykonania formy wtryskowej. Po jej wykonaniu przeprowadza się (tak jak w przypadku bez optymalizacji) próby technologiczne i ocenia jakość finalną wyrobu. Z reguły, pomimo wykonanej symulacji, narzędzie wymaga jeszcze poprawek, lecz jest ich znacznie mniej niż w przypadku projektowania bez optymalizacji. Po wykonaniu poprawek jeszcze raz dokonuje się weryfikacji technologicznej jakości detalu (formy) i ostatecznie rozpoczyna się seryjną produkcję detalu.

Niestety, pomimo wstępnych symulacji, prób technologicznych i ostatecznych korekt narzędzi, często się okazuje, że jednak w procesie produkcyjnym występują kłopoty z poprawnym wytwarzaniem detalu. Prowadzi to do produkcji wybrakowanych wyrobów – braków produkcyjnych. Dzieje się tak dlatego, że w rzeczywistym procesie produkcyjnym dochodzą dodatkowe czynniki, których intensywność i rodzaj trudno jest przewidzieć na etapie projektowania. Chodzi tu przede wszystkim o stan techniczny maszyny i urządzeń peryferyjnych, jakość i rodzaj przetwarzanego surowca (jego wpływ na przebieg procesu) oraz stan psychofizyczny personelu obsługującego.

W przypadku maszyny i urządzeń peryferyjnych zasadniczy problem wynika ze zużycia i rozregulowania/rozkalibrowania urządzeń, bądź z przypadkowych awarii. Zagadnienia te są śledzone i rozwiązywane przez zakładowe komórki utrzymania ruchu. W przypadku niestabilnej pracy maszyn lub niestabilnego zachowania się uplastycznionego tworzywa, działania podejmują pracownicy odpowiedzialni bezpośrednio za produkcję wtryskową (ustawiacze, inżynierowie procesu, technolodzy, itp.).

Natomiast oddzielnym zagadnieniem jest stan psychofizyczny operatorów odpowiedzialnych za zbieranie, pakowanie i jednoczesną kontrolę jakości wyrobów (rys. 17).



Rys. 17. Czynniki wpływające na stan psychofizyczny operatorów (opracowanie własne)

Stwierdzono, że bardzo duża odpowiedzialność spoczywa na operatorach, gdyż to oni na swoich stanowiskach przeprowadzają pierwszą kontrolę jakości wyrobów. Oczywiście, poza kontrolą przez operatorów, prowadzona jest zakładowa kontrola jakości. Jednak kontrola jakości prowadzona przez zakładowych kontrolerów jakości często wykonywana jest dopiero w sytuacji, kiedy operator samodzielnie nie jest w stanie ocenić rzeczywistej jakości wyrobu.

Zakładowa kontrola jakości wyrobów

Znanych jest kilka metod prowadzenia zakładowej kontroli jakości (Hamrol, 2008; Zawistowski i Frenkel, 1984; Sympozjum Techniczne Plastech, 2005). W większości zakładów operacje te wykonywane są przez kontrolerów jakości. Głównym zadaniem kontrolera jest wędrowka od stanowiska do stanowiska i ocena poprawności wykonywanych wyrobów. Kontrolerzy są szkoleni (w porozumieniu z kontrahentami firmy) pod kątem wymagań stawianych wyrobom i posiadają niezbędną wiedzę pozwalającą stwierdzić, czy dany detal spełnia kryteria jakościowe. Takie rozwiązania funkcjonują najczęściej w dużych firmach o zróżnicowanym asortymencie produkowanych wyrobów. Na każdej zmianie produkcyjnej zatrudnionych jest 1÷2 kontrolerów, którzy śledzą produkcję – wytwarzane wyroby. Oczywiście w każdej firmie, niezależnie od tego, funkcjonują działy kontroli jakości, jednak zadania tego działu dotyczą bardziej rozległych zagadnień. Prowadzona przez kontrolerów inspekcja, z uwagi na swoją specyfikę, nazywana jest ogólną kontrolą jakości. Dotyczy ona przede wszystkim szybkiej oceny, np. wybranego wymiaru, jakości powierzchni, czy kolorystyki. Czasami prowadzi się też proste badania niszczące. Znane są też zakłady, gdzie praca na hali produkcyjnej realizowana jest w zespołach (tzw. TEAM-ach) i każdy TEAM posiada swojego kontrolera jakości. Kontroler taki ma ułatwione zadanie, gdyż jego praca skupia się jedynie na jakości wyrobów produkowanych w jego zespole. Są również zakłady, które preferują sytuację, gdzie operatorzy sami, bezpośrednio przed zapakowaniem wyrobów, oceniają ich jakość, a kontrolerzy są wzywani jedynie w sytuacjach spornych.

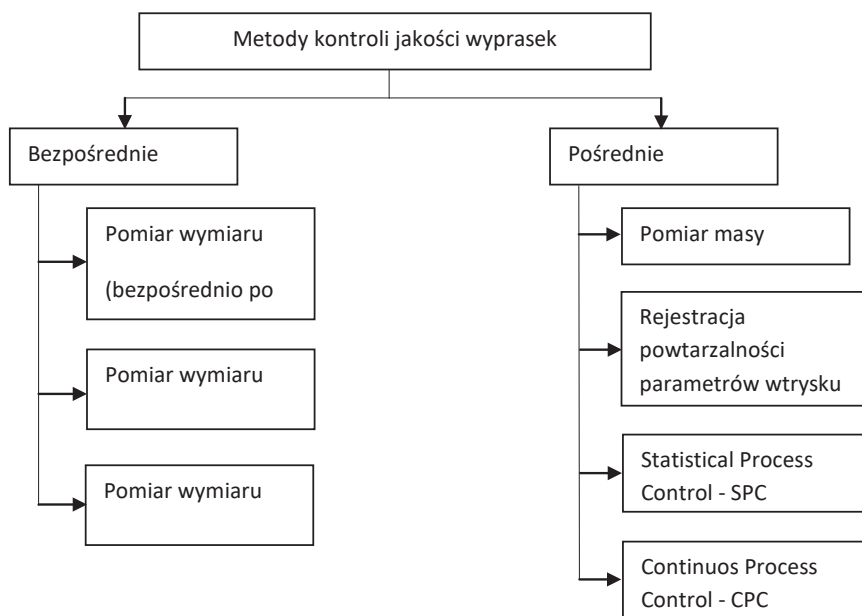
Obecnie firmy wspomagają się w kontroli jakości oprogramowaniem komputerowym, które jest na wyposażeniu maszyny. Jako przykład można tu podać oprogramowanie typu SPC – Statistical Process Control, czy CPC – Continuous Process Control (Rosato, 2000; Gordon, 2010; Huamin, 2013).

Wszystkie metody kontroli jakości zmuszają do wcześniejszego ustalenia warunków brzegowych, np. warunków pomiaru. Dla przykładu, bezpośredni pomiar wymiaru jest możliwy albo natychmiast po wyjęciu wypraski z formy (pomiar w tych samych powtarzalnych warunkach), albo dopiero po ustaleniu poprawności wymiarowej wypraski (po 16 godzinach). Pomiar może być prowadzony przy najkorzystniejszych, bądź ustalonych parametrach wtrysku, przy całkowicie automatycznej pracy układu – wtryskarka/forma/robot (manipulator), przy określeniu poprawki na zachodzący skurcz (i uwzględnieniu jej wpływu na wymiar) oraz przy zachowaniu stałego czasu rozpoczęcia i zakończenia pomiaru po wyjęciu wypraski z formy.

Inną możliwością jest pomiar wymiaru po stabilizacji wymiarowej detalu (po ustabilizowaniu się skurczu wtórnego). Taka metoda w rzeczywistości produkcyjnej nie jest stosowana zbyt często. Czasami, w celu przyspieszenia zjawiska skurczu wtórnego, stosuje się proces wygrzewania wyrobów przez kilka-, kilkanaście godzin zakładając, że wygrzewanie przyspieszy skurcz wtórny i wówczas dokonuje się pomiarów. Metoda ta wymaga wyposażenia laboratorium zakładowego w komory klimatyczne.

W praktyce inżynierskiej najczęściej są stosowane metody bezpośrednie lub pomiar masy (rys. 18), gdyż są one proste, nie zabierają zbyt wiele czasu i nie wymagają specjalistycznej wiedzy. Jednak mimo to, w produkcji wtryskowej, często nie da się uniknąć wyso-

kiego poziomu braków. Wówczas stosuje się metody pośrednie np. kontrola wizyjna, zastosowanie czujników ultradźwiękowych, skanerów, itp.



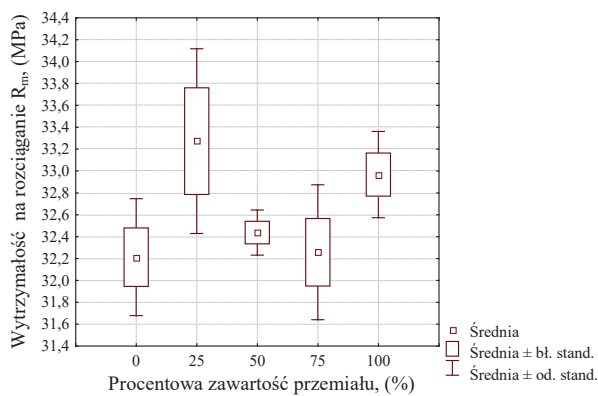
Rys. 18. Metody kontroli jakości wyprasek (Zawistowski i Zięba, 2015; Iwasiewicz, 1999)

Wyroby wadliwe w produkcji wewnątrzzakładowej (braki wewnętrzne)

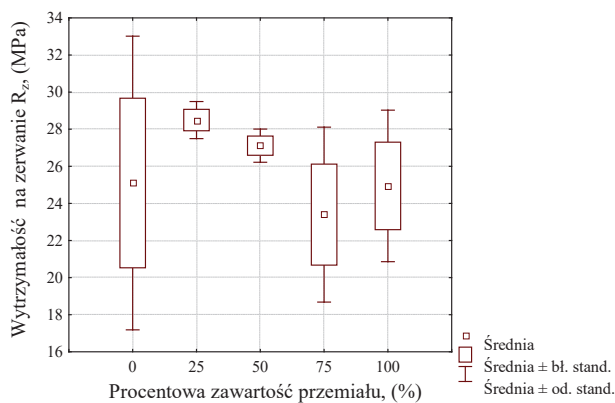
Powstające i rozpoznane na produkcji wadliwe wyroby kwalifikuje się jako tzw. braki wewnętrzne. Pojęcie to jest niezwykle ważne dla każdego przedsiębiorcy. Braki wewnętrzne to braki, które po zidentyfikowaniu są wycofywane z procesu produkcyjnego zanim zostaną wysłane do odbiorcy. Odpowiednio wcześniej rozpoznane i zablokowane, właściwie nie stanowią większego problemu, gdyż wyroby te można poddać procesowi mielenia bądź regranulacji i ponownie wykorzystać w procesie wtrysku. Oczywiście, liczba braków wpływa na ogólną wydajność, a tym samym na bilans zysków i strat, jednak ich zablokowanie przed wysyłką pozwala firmie zachować dobry wizerunek.

Wadliwe wypraski podlegają przemiałowi, a materiał zostaje ponownie wykorzystany w produkcji. Istnieje wiele danych literaturowych, w których autorzy przedstawiają graniczną zawartość przemiału/regranulatu, jaką można użyć ponownie w procesie (w połączeniu z surowcem pierwotnym), ażeby detale wytwarzane z takich mieszanek spełniały kryteria jakościowe. Na przykład firma Philips dopuszczała jedynie 3% przemiału (dane z 2006 roku), Du Pont (Poradnik DuPont, 2018) podaje, że optymalna zawartość przemiału to 25%, firma Plastech (Materiały szkoleniowe firmy Plastech, 2006), że ok. 33%. Natomiast wykonane testy laboratoryjne dla polipropylenu (rys. 19) wskazują, że nawet przy 100% przemiału nie obserwuje się istotnego negatywnego wpływu materiału wtórnie mielonego na ogólne właściwości mechaniczne wyrobów wtryskiwanych.

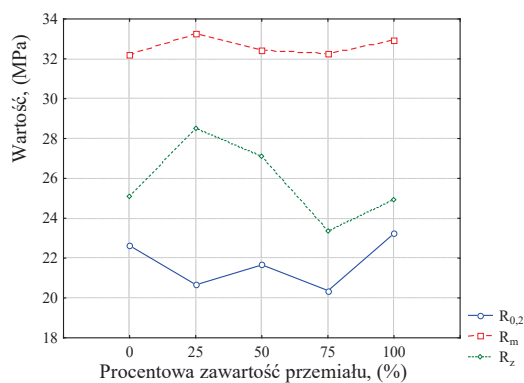
a)



b)



c)



Rys. 19. Wyniki badań wybranych właściwości mechanicznych wyrobów otrzymanych przy różnej zawartości przemiału (dla polipropylenu): a) wytrzymałość na rozciąganie – R_m , b) wytrzymałość na zerwanie – R_z , c) umowna granica plastyczności – $R_{0,2}$, (badania własne)

Można nawet powiedzieć, że obserwuje się nieoczekiwany wzrost wytrzymałości na rozciąganie (rys. 19a), większą stabilność, przy zachowaniu wytrzymałości na zerwanie, jak dla czystego materiału (rys. 19b), oraz dobry poziom wartości umownej granicy plastyczności (rys. 19c). Można dodać, że podobne wyniki (jak prezentowane na rys. 19) uzyskano w przypadku tworzyw z udziałem ABS (akrylonitryl-butadien-styren) i PS (polistyren). Zauważono jednocześnie wzrost kruchości materiału o ok. 20%. Oznacza to, że z powodzeniem można stosować materiał otrzymany nawet w 100% z przemiału, chyba że kryterium jakości będzie kruchość materiału. Istotne bywają też konkretne zalecenia zleceńiodawcy, lub odrębne przepisy, np. w odniesieniu do medycyny, czy przemysłu spożywczego, gdzie przemiału nie można używać w ogóle (Tworzywa w zastosowaniach medycznych, 2018; Polimery współczesnej medycyny, 2018; Tworzywa. Akty prawne i dokumenty, 2018).

Wykorzystywanie materiałów z przemiałem zmniejsza koszty wytwarzania wyrobów w większości wtryskowni na świecie, pomijając tylko te, w których używanie przemiału jest w ogóle zabronione.

Przykładem braków wewnętrznych są detale, które nie przeszły kontroli jakości np. z powodów wizualnych (smugi, srebrzenia, itp.). Takie wyroby często poddaje się procesowi malowania, który maskuje wady. Istnieje też część braków, które nie nadają się ani do przemiału, ani do malowania, np. wyroby zabrudzone olejem. W takim przypadku, jedynym rozwiązaniem jest sprzedaż materiału recyklerom.

Podsumowując, należy jeszcze raz podkreślić, że braki wewnętrzne, pomimo tego, iż wpływają na obniżenie wydajności i zmniejszają zyski, stanowią mniejszy kłopot dla firm wtryskowych. Większym problemem są tzw. braki zewnętrzne.

Wyroby wadliwe dostarczone do odbiorców (braki zewnętrzne)

Braki zewnętrzne są to wyroby, które w sposób nieświadomy lub błędny zostały zakwalifikowane jako poprawne. Tego typu braki powstają często w sytuacji, kiedy inżynierowie odpowiedzialni za jakość procesu podejmują próby optymalizacji produktów zwracając uwagę na jeden konkretny aspekt, np. wypełnienie niedolanego kształtu, usunięcie zapadu, usunięcie wypływki, itp. Skupiając się na jednym konkretnym elemencie, pomijają inne, uznając, że właśnie z tego konkretnego powodu zostali wezwani do pomocy. Często zdarza się też, że zanim jakaś wada zostanie zauważona, wadliwe detale są pakowane jako poprawne. W takich sytuacjach trudno jest ustalić, jak wiele wyrobów wykonanych wcześniej należy sprawdzić na obecność niezauważonej wady. Niestety, czasami, pomimo znanej historii produkowanych wyrobów, nie udaje się ustalić faktycznej liczby wadliwych wyrobów. Często też bywa tak, że przy produkcji wyrobów o skomplikowanych kształtach, szczególnie podczas nocnych zmian, kiedy zmysły ludzkie zawodzą, niezauważalnym staje się jakiś szczegół „ukryty” w mało widocznym miejscu.

Przyczyną powstawania braków mogą być też takie sytuacje, jak gwałtowna zmiana temperatury czy wilgotności na hali produkcyjnej (szczególnie w okresach upalnego lata i mroźnej zimy). Wówczas narzędzia pokrywają się rosą, która prowadzi do powstawania specyficznych wad wyrobów. Takie sytuacje są szczególnie niebezpieczne, gdyż ustawiony i zoptymalizowany proces zostaje zakłócony przez niezależne czynniki zewnętrzne, którymi nie da się sterować i nie są one kontrolowane w procesie. Wszystkie wymienione przy-

padki wpływają na produkcję wybrakowanych wyrobów, określanych mianem braków zewnętrznych.

Braki zewnętrzne stanowią największy problem każdej wtryskowni. Głównie chodzi tu o prestiż firmy, która, w sposób nieświadomy, wysyła do odbiorcy wadliwe wyroby. Wpływa to na wizerunek i dobre imię firmy. Braki te oczywiście są składową obniżającą wydajność i zwiększającą koszty produkcji, ale dochodzi tu jeszcze jeden element. Tak, jak w przypadku braków wewnętrznych, raz wyprodukowane detale należy jeszcze raz wyprodukować, czyli ponieść dodatkowy koszt, a przy tym wszystkim istnieje jeszcze niebezpieczeństwo utraty kontrahenta. Trzeba pamiętać o tym, że jakość wytwarzanych wyrobów decyduje o konkurencyjności na rynku pomiędzy rywalizującymi firmami. Ten aspekt stanowi o tym, iż firmy kładą bardzo duży nacisk na kontrolę jakości wyrobów oraz inteligentne sposoby jej prowadzenia.

Systemy usprawniania jakości wyrobów wtryskiwanych

Systemy usprawniania jakości wyrobów wtryskiwanych opierają się przede wszystkim na wnikliwej analizie wyników pomiarów uzyskanych za pomocą metod oceny jakości (oraz ich zmodyfikowanych postaci), a następnie na odpowiedzi na uzyskane wyniki. Spośród wszystkich metod, najczęściej stosuje się pomiar ustalonego, charakterystycznego wymiaru i/lub pomiar masy wtrysku (lub detalu), ocenę jakości powierzchni (zarysowania, wtrącenia, niedolewy, srebrzenia, przypalenia, itp.), ocenę jednorodności (równomierności) kolorystycznej, niekiedy badania niszczące oraz coraz częściej metody statystyczne ze sprzężeniem zwrotnym do konkretnego parametru.

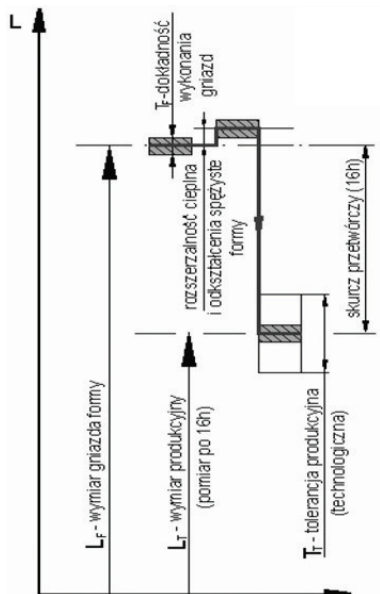
W odniesieniu do pomiaru charakterystycznego wymiaru wyrobu, przed jego wykonaniem należy ustalić wielkość skurczu przetwórczego dla tego wymiaru, po 16 h od wyjęcia wypraski z formy (rys. 20).

Przy czym skurcz ten ustala się na detalach wykonanych przy zoptymalizowanym procesie i w pełni automatycznej pracy maszyny. Wymaga to wcześniejszego zaangażowania w proces, co najczęściej należy do technologów. Po ustaleniu tego skurczu można wyliczyć wymiar konstrukcyjny (L_K), odpowiadający wymiarowi gniazda formy. Mając wymiar konstrukcyjny, można sprawdzać jego wartość z rzeczywistym wymiarem wypraski i w ten sposób decydować o poprawności wykonania wyrobu.

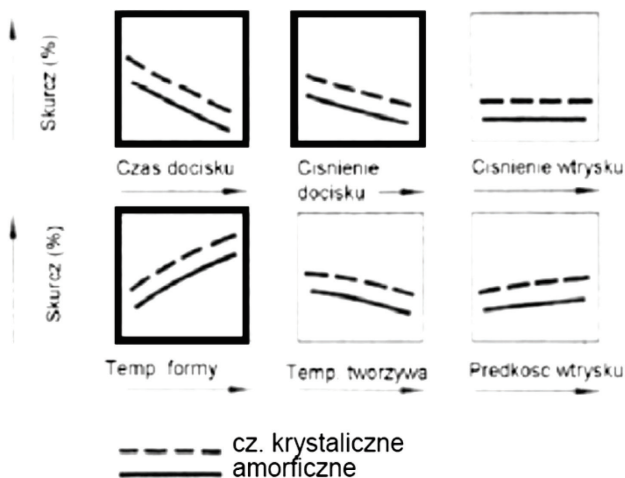
Jeśli stwierdzi się, że wymiar jest nieprawidłowy (nie mieści się w zakresie pola tolerancji dla wymiaru konstrukcyjnego), wówczas podejmowane są odpowiednie działania korygujące parametry procesu wtrysku. Z literatury wiadomo, że istnieją trzy najbardziej niewralgiczne parametry procesu odpowiadające za wielkość skurczu przetwórczego (Zawistowski i Zięba, 2015; Jachowicz i in., 2012; Postawa, 2005; Jachowicz i Godlewska, 2011). Parametry te to ciśnienie docisku, czas docisku i temperatura formy (rys. 21). Oznacza to, że w pewnym stopniu można kontrolować skurcz przetwórczy wyrobu poprzez odpowiednią kombinację wymienionych parametrów procesu.

Należy jednak pamiętać, że każde tworzywo (w stanie płynnym) reaguje inaczej i inaczej zachowuje się w zależności od np. geometrii gniazda formy. Dlatego też w sytuacji, kiedy nie ma wiedzy w zakresie zachowania się danego tworzywa, przy wytwarzaniu określonych wyrobów, powinno się najpierw sprawdzić jego reakcje na wspomniane parametry, a po rozpoznaniu sytuacji wybrać parametr, który daje najlepsze efekty. Należy też

pamiętać, że podczas dobierania parametrów powinno się zmieniać tylko jeden z nich, przy zachowaniu pozostałych. W przeciwnym razie (gdyby zmieniać kilka parametrów jednocześnie), problematyczne będzie określenie, który parametr w rzeczywistości wpłynął na uzyskaną poprawę jakości wyrobu.



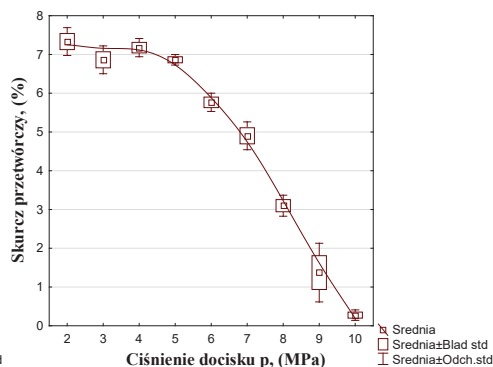
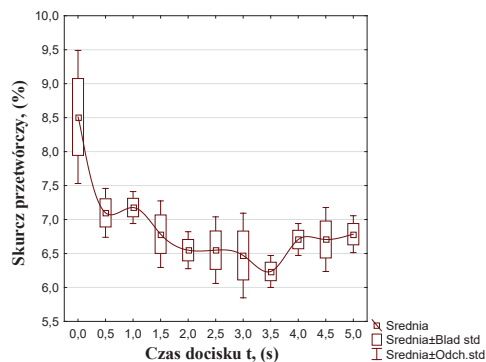
Rys. 20. Zmiany wymiarów wypraski po wyjęciu z gniazda formy (Materiały szkoleniowe firmy Plastech, 2006; Zawistowski, 2012)



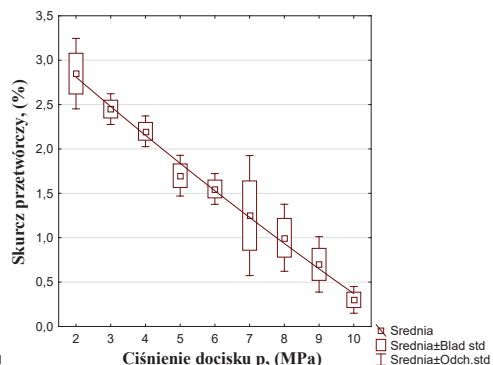
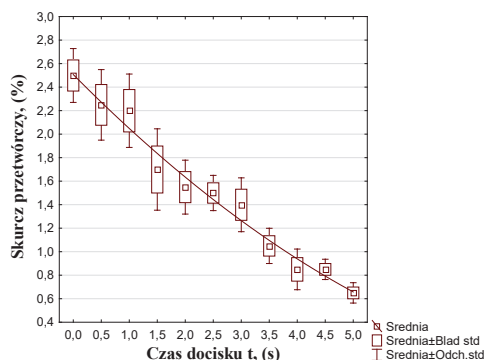
Rys. 21. Przykładowe parametry wpływające na skurcz przetwórczy (Zawistowski i Zięba, 2015; Materiały szkoleniowe firmy Plastech, 2006; Jachowicz i Godlewska, 2011)

Jako przykład wpływu wybranych parametrów wtrysku na skurcz przetwórczy wyrobów przedstawiono wyniki zamieszczone na rys. 22. Rys. 22a ilustruje wielkość skurczu mierzonego w kierunku wtryskiwania, natomiast rys. 22b, w kierunku poprzecznym. Badania prowadzono przy zmiennym czasie docisku i stałym ciśnieniu docisku o wartości 4 MPa, oraz przy zmiennym ciśnieniu docisku i stałym czasie docisku wynoszącym 5 s.

a)



b)



Rys. 22. Wpływ czasu i ciśnienia docisku na skurcz przetwórczy (PLA 4043D - badania własne): a) w kierunku wtryskiwania, b) poprzecznie do kierunku wtryskiwania

Pozostałe parametry procesu wtryskiwania w oby przypadkach były takie same. Można też dodać, że wtrysków dokonywano do zimnej formy (20°C). Wykonane badania oraz analiza wyników pozwoliły stwierdzić, że w kierunku wtryskiwania (w przypadku tworzyw bez wypełniaczy) obserwuje się ogólny większy skurcz, niż w kierunku poprzecznym do wtryskiwania. Potwierdzono też, iż czas i ciśnienie docisku mają istotny wpływ na wielkość skurczu przetwórczego. Uzyskane dane wskazują, że w przypadku produkcji niezooptymalizowanej (przypadkowa wielkość skurczu przetwórczego) narażamy się na wytwarzanie braków, z uwagi na możliwość ich niepoprawnych wymiarów (oczywiście nie tylko czas czy ciśnienie docisku decydują o ogólnym skurczu przetwórczym).

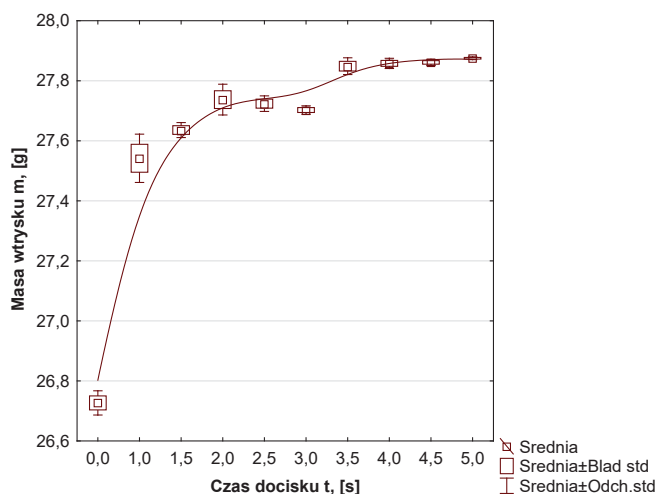
Dokonując natychmiastowego pomiaru cech wyrobu (zawsze po takim samym czasie od wyjęcia z formy) podczas automatycznej pracy maszyny, od zmierzonego wymiaru odejmuje się ustaloną wartość skurczu przetwórczego i w ten sposób wylicza charakterystyczny wymiar detalu odpowiadający jego rozmiarom po 16 h. Na tej podstawie, w szybki sposób, można ocenić, czy detal jest poprawny wymiarowo, czy nie. Jest to niezwykle ważne i pomocne przy tzw. pilnej produkcji. Oczywiście, dla pełnej informacji, należy też sprawdzić jego rzeczywiste wymiary po 16 h, oraz po zakończeniu się zjawiska skurczu wtórnego (po stabilizacji). Z literatury wiadomo (Zawistowski i Zięba, 2015; Materiały szkoleniowe firmy Plastech, 2006), że skurcz wtórny może przebiegać nawet do 1000 h, po wyjęciu wypraski z formy. W celu jego przyśpieszenia można wykonać kondycjonowanie (wgrzewanie) wyrobów w piecach. Określenie czasu potrzebnego na stabilizację wymiarową wyrobów można ustalić jedynie doświadczalnie.

W odniesieniu do zagadnienia masy wtrysku, można powiedzieć, że masę tą ustala się na podstawie rysunku 3D, na etapie projektowania. Podczas prób technologicznych wyznacza się rzeczywistą masę wtrysku przy najkorzystniejszych parametrach procesu oraz w pełni automatycznej pracy maszyny. Bezpiecznym zabiegiem jest ustalenie maksymalnej masy wtrysku (wypraski), dla której kalkuluje się cenę/koszt produkcji. Maksymalna, możliwa do osiągnięcia masa wtrysku nie musi być warunkiem poprawnie wykonanego wyrobu, ale daje pewne bezpieczeństwo w odniesieniu do kosztów produkcji. Nieprzestrzeganie tej zasady wiąże się z dużym ryzykiem „ukrytych kosztów” produkcji. W sytuacji, kiedy producent policzy koszt wytwarzania wyrobu, z uwzględnieniem masy detalu, jaką uzyskał konkretnego dnia (nie zwracając uwagi na możliwość zmieniania się masy wtrysku w innych dniach), to podczas produkcji może się okazać, że z takiej samej ilości materiału wyprodukował znacznie mniej wyrobów niż to wynika z ilości zużytego materiału w danym dniu (tygodniu, miesiącu, itp.). Chodzi o to, że przy kalkulowaniu kosztów produkcji, przy założeniu maksymalnej możliwej masy wtrysku, koszt materiału wlicza się w koszt produkcji. Oznacza to, że podczas normalnej pracy z tym samym narzędziem (nie dotyczy to sytuacji jego napraw, korekt, itp.), materiałem, itp. niezależnie od wszystkiego, przy zoptymalizowanej produkcji, jakiejkolwiek działania korekcyjne w procesie wtrysku, właściwie nie wpłyną na masę wtrysku (a konkretnie na jej wzrost), gdyż jest ona maksymalna, co oznacza mniej więcej stały koszt produkcji danego wyrobu. Jednocześnie oznacza to, że jeśli masa jest maksymalna, to istnieje raczej niebezpieczeństwo, że w wyniku korekt procesu może się jedynie zmniejszyć, lecz ten stan nie jest niepokojący dla samego wytwórcy.

Jeśli się okaże, że przy zmniejszonej masie detale spełniają kryteria jakościowe i można je sprzedać, to dzięki temu wzrośnie wydajność produkcji z 1 kg granulatu. Natomiast w sytuacji, kiedy pomija się zagadnienie maksymalnej masy wtrysku i ustala się koszty podczas przypadkowej produkcji może się okazać, że pomimo zakupu niezbędnej ilości materiału nie udało się wyprodukować założonej ilości wyrobów. Stan taki może mieć miejsce w wyniku korekty nastaw procesu i wzrostu masy detalu, co skutkuje wyprodukowaniem mniejszej ilości sztuk niż zakładano. Oznacza to, że w celu wykonania założonej ilości wyrobów trzeba dokupić surowca, żeby wyprodukować brakującą resztę.

Ustalenie maksymalnej masy wyrobu osiąga się określając maksymalny czas docisku. Można powiedzieć, że właściwie działania te są równorzędne i tak samo ważne. Ustalenie maksymalnej masy wtrysku jest jednoznaczne z ustaleniem maksymalnego czasu docisku. Można to uzyskać w następujący sposób. W procesie wtryskiwania ustala się parametry wtrysku, przy których możliwe jest wtrysnięcie praktycznie całego detalu (bez wypływek)

– po wyjęciu detalu z formy pozostaną jedynie zapadnięcia i jamy skurczowe. Resztę „koryguje” się poprzez odpowiednio długi czas docisku. Stopniowo zwiększając czas docisku dokonuje się pomiarów masy wtrysku/wyrobu, do momentu aż masa ta pozostaje niezmieniana (rys. 23).



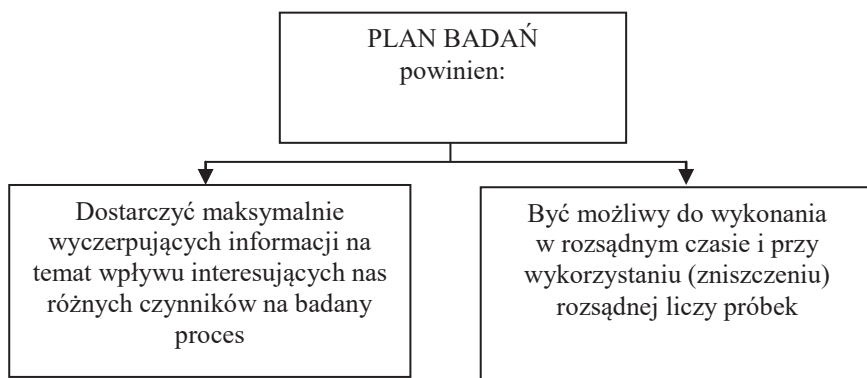
Rys. 23. Doświadczalna weryfikacja masy wtrysku (zależność masy wtrysku od czasu docisku, materiał PLA 4043D – badania własne)

Kolejnym elementem na drodze do usprawniania procesu wtrysku i jakości wyrobów jest statystyczna (SPC) lub ciągła (CPC) kontrola procesu wtryskiwania. Niestety, w odniesieniu do statystycznej kontroli jakości firmy wtryskowe ograniczają się przede wszystkim do prostych pomiarów masy wyrobów lub jakiegoś konkretnego ich wymiaru i na tej podstawie wnioskuje o ich przydatności technologicznej. W sytuacji zauważenia nieprawidłowości podejmowane są działania korekcyjne (często niestety po samoistnym ustabilizowaniu się procesu, lub w sytuacji wyprodukowania znacznej ilości wybrakowanych wyrobów). Działania takie są doraźne i nie mają trwałego odniesienia do powtarzającego się problemu. Jest to błędne podejście do zagadnienia kontroli jakości.

Pomimo tego, iż znane są powszechnie zasady 6σ i 3σ , to właściwie nie są one stosowane w codzienności technologicznej. W Polsce wynika to prawdopodobnie z ogólnie słabo znanych zagadnień statystyki matematycznej, niechęci do analizy i interpretacji jej wyników. Ponadto, wymaga to czasu poświęconego na zbieranie wyników (zależnych od wielu czynników) i ich obróbkę. Aspekty te sprawiają, że SPC sprowadza się do prostych testów statystycznych, opisu ich wyników oraz ewentualnej późniejszej interwencji. Oczywiście pozwala to uzyskać poprawę procesu, ale nie służy jego usprawnianiu. W odniesieniu do tego, w pracy, zaproponowano kilka metod pozwalających uprościć kłopotliwą statystykę matematyczną, a jednocześnie podjąć racjonalne działanie w kierunku usprawnienia jakości wyrobów oraz procesu technologicznego.

Jako pierwszym posłużono się przykładem opartym na planowaniu eksperymentu. Trzeba wyjaśnić, że termin planowanie eksperymentu jest często błędnie rozumiany. Wielu technologom wydaje się, że planowanie eksperymentu (rozumiane jako optymalizacja procesu) polega po prostu na przemyślanym działaniu w kierunku poprawy jakości wyrobów i procesu. Tak rozumiane planowanie eksperymentu poprawnie określa cel działania, ale nie mówi nic na temat metodyki dojścia do celu. Planowanie eksperymentu jest oddzielną dziedziną nauki zmierzającą w kierunku poszukiwania funkcji obiektu badań (np. czasu cyklu) w zależności od interesujących nas czynników i wykorzystującą odpowiednie algorytmy matematyczne. Jest to zagadnienie dużo bardziej skomplikowane, ale jednocześnie znacznie bardziej efektywne niż zwykła optymalizacja procesu. Istnieje wiele znanych planów doświadczeń (Poradnik DuPont-290, 2018; Polański, 1984; Jurand i in., 1991; Maliński i Szymuszal, 1999; Bochentyn i Kusz, 2000). Najbardziej podstawowy podział typów planów doświadczeń przedstawia rys. 24. W odniesieniu do przedstawionego podziału, największym problemem jest wybór właściwego planu.

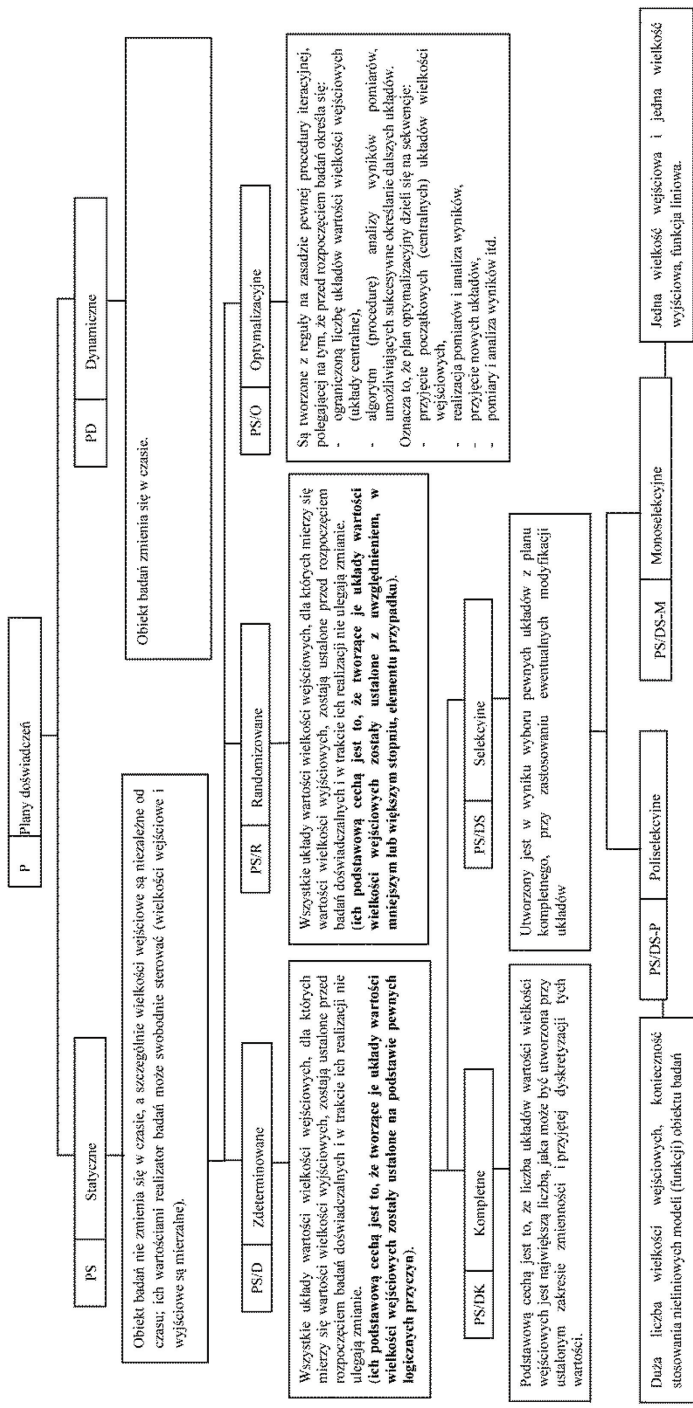
Poszukując odpowiedniego planu eksperymentu kierujemy się z reguły dwoma sprzecznymi czynnikami (rys. 25). Z jednej strony oczekujemy, że wybrany plan eksperymentu pozwoli uzyskać maksymalnie dużo informacji na temat interesującego nas wpływu badanych czynników na ocenianą wielkość. Z drugiej strony oczekujemy, że wykonanie planu będzie możliwe przy wykorzystaniu/zniszczeniu minimalnej liczby próbek i w minimalnym czasie. W jednym i drugim przypadku chodzi o to, by w rzeczywistości produkcyjnej zmniejszyć czas na wykonywanie żmudnych badań. Jedynym sposobem na sprostanie tym oczekiwaniom jest wybór planu eksperymentu, który jest kompromisem pomiędzy opisanymi sprzecznymi czynnikami.



Rys. 25. Czynniki determinujące wybór planu eksperymentu (Maliński i Szymuszal, 1999)

Wybór strategii eksperymentu wymaga jednak dłuższych przemyśleń i zależy od indywidualnych cech optymalizowanego procesu. Szczegółowy sposób postępowania przy wyborze planu eksperymentu oraz algorytmy działań opisał w pracy Jałbrzykowski (2004).

Do przeprowadzenia optymalizacji w warunkach przemysłowych zastosowano sposób poszukiwania najkorzystniejszych parametrów procesu wtryskiwania za pomocą planu kompletnego PS/DK:3². Przed przystąpieniem do planowania eksperymentu wytypowano parametry, które miały posłużyć do oceny przebiegu i jakości procesu wtrysku.



Rys. 24. Podstawowy podział planów doświadczeni (Polanski, 1984)

Były to czas i ciśnienie docisku oraz ciśnienie wtrysku. Na wyjściu oceniane były masa wypraski oraz charakterystyczny wymiar. Kolejnym krokiem było ustalenie biegunowości planu. W tym konkretnym przypadku, z zapisu PS/DK:3² wynika, że plan jest trójbiegunowy, a na wejściu ocenia się wpływ dwóch czynników na interesującą nas wielkość. W przypadku planu trójbiegunowego wielkość wejściowa przyjmuje trzy wartości, tj.: minimalną, średnią i maksymalną. W praktyce ustala się jaki jest poziom minimalny, średni i maksymalny, parametru wejściowego. Dla celów łatwego zapisu wartości minimalne, średnie i maksymalne zastępuje się umownie liczbami -1, 0 i 1 (tabela 3).

Główna idea planu kompletnego zakłada, że w badaniach należy wykorzystać maksymalną możliwą ilość kombinacji wartości wielkości wejściowych (tj. minimalnych, średnich i maksymalnych). Zapis ten przedstawiono w tabeli 3. Przy czym w procesie optymalizacji wykorzystano trzy niezależne moduły danych wejściowych (czas docisku i ciśnienie docisku, ciśnienie wtrysku i czas docisku, ciśnienie docisku i ciśnienie wtrysku) badając ich wpływ na jakość wizualną, masę wypraski oraz charakterystyczny wymiar.

Tabela 3

Przykładowy plan eksperymentu PS/DK:3²

Parametry wejściowe		Parametry wejściowe		Parametry wejściowe		Parametry wyjściowe	
Czas docisku x_1	Ciśnienie docisku x_2	Ciśnienie wtrysku x_1	Czas docisku x_2	Ciśnienie docisku x_1	Ciśnienie wtrysku x_2	Masa wypraski	Wymiary
-1	-1	-1	-1	-1	-1	?	?
-1	0	-1	0	-1	0	?	?
-1	1	-1	1	-1	1	?	?
0	-1	0	-1	0	-1	?	?
0	0	0	0	0	0	?	?
0	1	0	1	0	1	?	?
1	-1	1	-1	1	-1	?	?
1	0	1	0	1	0	?	?
1	1	1	1	1	1	?	?

Dla wielkości wejściowych ustalono ich wartości -1, 0 i 1 oraz kombinację tych wartości. Mając tak przygotowane dane można było rozpocząć eksperyment. Wynikiem eksperymentu były dane zebrane w tabeli 3. Obróbkę danych wykonano z wykorzystaniem specjalistycznego oprogramowania (zastosowano program Statistica). Dla uzyskania funkcji obiektu badań posłużono się wielomianem o postaci ogólnej:

$$\hat{z} = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (1)$$

gdzie:

- $\hat{z}$ – optymalizowany parametr,
- x_1, x_2 – wielkości wejściowe,
- $b_0, \dots, b_{12}$ – wyrazy wolne (niewiadome) wielomianu.

Równanie (1) jest układem 6–ciu równań z 6–ma niewiadomymi. Można je rozwiązać wykorzystując np. metodę najmniejszych kwadratów:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial \Sigma}{\partial b_0} \\ \frac{\partial \Sigma}{\partial b_1} \\ \frac{\partial \Sigma}{\partial b_2} \\ \frac{\partial \Sigma}{\partial b_{11}} \\ \frac{\partial \Sigma}{\partial b_{22}} \\ \frac{\partial \Sigma}{\partial b_{12}} \end{array} \right\} \quad \text{gdzie: } \Sigma \left(z - \hat{z} \right)^2 = \min, \quad (2)$$

gdzie:

$\hat{z}$ – wartość optymalizowanego parametru obliczona z zależności (1), z – rzeczywista wartość optymalizowanego parametru.

Po zróżniczkowaniu zależności (2), można sformułować następujące równania:

$$9 \cdot b_0 + b_1 \cdot \Sigma x_1 + b_2 \cdot \Sigma x_2 + b_{11} \cdot \Sigma x_1^2 + b_{22} \cdot \Sigma x_2^2 + b_{12} \cdot \Sigma x_1 \cdot x_2 = \Sigma z$$

$$b_0 \cdot \Sigma x_1 + b_1 \cdot \Sigma x_1^2 + b_2 \cdot \Sigma x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot \Sigma x_1^3 + b_{22} \cdot \Sigma x_1 \cdot x_2^2 + b_{12} \cdot \Sigma x_1^2 \cdot x_2 = \Sigma x_1 \cdot z$$

$$b_0 \cdot \Sigma x_2 + b_1 \cdot \Sigma x_1 \cdot x_2 + b_2 \cdot \Sigma x_2^2 + b_{11} \cdot \Sigma x_1^2 \cdot x_2 + b_{22} \cdot \Sigma x_1 \cdot x_2^3 + b_{12} \cdot \Sigma x_1 \cdot x_2^2 = \Sigma x_2 \cdot z$$

$$b_0 \cdot \Sigma x_1^2 + b_1 \cdot \Sigma x_1^3 + b_2 \cdot \Sigma x_1^2 \cdot x_2 + b_{11} \cdot \Sigma x_1^4 + b_{22} \cdot \Sigma x_1^2 \cdot x_2^2 + b_{12} \cdot \Sigma x_1^3 \cdot x_2 = \Sigma x_1^2 \cdot z$$

$$b_0 \cdot \Sigma x_2^2 + b_1 \cdot \Sigma x_1 \cdot x_2^2 + b_2 \cdot \Sigma x_2^3 + b_{11} \cdot \Sigma x_1^2 \cdot x_2^2 + b_{22} \cdot \Sigma x_2^4 + b_{12} \cdot \Sigma x_1 \cdot x_2^3 = \Sigma x_2^2 \cdot z$$

$$b_0 \cdot \Sigma x_1 \cdot x_2 + b_1 \cdot \Sigma x_1^2 \cdot x_2 + b_2 \cdot \Sigma x_1 \cdot x_2^2 + b_{11} \cdot \Sigma x_1^3 \cdot x_2 + b_{22} \cdot \Sigma x_1 \cdot x_2^3 + b_{12} \cdot \Sigma x_1^2 \cdot x_2^2 = \Sigma x_1 \cdot x_2 \cdot z$$

W ten sposób otrzymujemy układ 6–ciu równań z 6–ma niewiadomymi, którego rozwiązanie w sposób tradycyjny byłoby czasochłonne, tym bardziej, że w miejsce x_1 i x_2 musimy podstawić po trzy wartości (-1, 0 i 1) dla każdej wielkości wejściowej i rozważyć wszystkie kombinacje. Ponadto należy uwzględnić, warunek minimum z metody najmniejszych kwadratów. Niewątpliwie jest to bardzo długa i czasochłonna praca. Dzięki specjali-

stycznemu oprogramowaniu możemy to wykonać dużo szybciej. Dla zilustrowania, poniżej przedstawiono wykorzystanie planu kompletnego PS/DK:3², do oceny masy detalu przy sterowaniu czasem i ciśnieniem docisku.

Parametry wejściowe:

$\hat{X}_1$

$\hat{X}_1$ – ciśnienie docisku, (MPa)

$\hat{X}_{1\min}$

$\hat{X}_{1\min} = 1$ MPa,

$\bar{X}_1$

$\bar{X}_1 = 4$ MPa,

$\hat{X}_{1\max}$

$\hat{X}_{1\max} = 8$ MPa,

$\hat{X}_2$

$\hat{X}_2$ – czas docisku, (s)

$\hat{X}_{2\min}$

$\hat{X}_{2\min} = 0,5$ s,

$\bar{X}_2$

$\bar{X}_2 = 2,5$ s,

$\hat{X}_{2\max}$

$\hat{X}_{2\max} = 5$ s.

Parametry wyjściowe:

$\hat{m}$

$\hat{m}$ – masa wypraski, (g),

$\hat{l}$

$\hat{l}$ – charakterystyczny wymiar, (mm).

Wartości wielkości wejściowych należy ustalić na podstawie praktyki przemysłowej. Ich wybór powinien być podyktowany logiką produkcyjną. Jednym z warunków planu kompletnego jest to, że nie mogą to być wartości przypadkowe. W opisywanym przykładzie, aby ustalić wartości wejściowe wykonano testy za pomocą maszyny BS60 z wykorzystaniem tworzywa PLA 6201D. Posłużono się wartościami ciśnienia i czasu docisku, wcześniej ustalonymi w badaniach wstępnych. Wyniki zapisano w tabeli 4.

Tabela 4

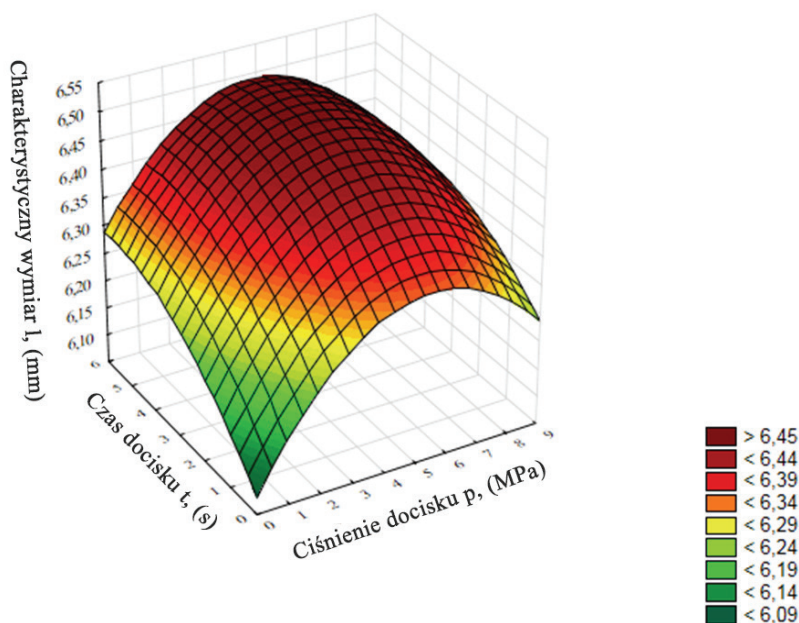
Wyniki pomiarów dla planu kompletnego PS/DK:3² (badania własne, materiał PLA 6201D)

L.P.	$\hat{X}_k$		$\hat{l}_{\text{sr}}$ (mm)	Odchylenie standardowe
	$\hat{X}_1$ (MPa)	$\hat{X}_2$ (s)		
1	1	1	6,17	0,0251
2	1	2,5	6,32	0,0100
3	1	5	6,37	0,0152
4	4	1	6,40	0,0076
5	4	2,5	6,43	0,0100
6	4	5	6,47	0,0120
7	8	1	6,30	0,0130
8	8	2,5	6,40	0,0145
9	8	5	6,43	0,0057

Uzyskane dane wstawiono do arkusza programu Statistica i dokonano obliczeń za pomocą modułu – Modele Zaawansowane – Estymacja Nieliniowa – Regresja Użytkownika,

Najmniejszych Kwadratów, gdzie wpisano wcześniej założony model funkcji obiektu badań. Obliczenia zakończono przy współczynniku korelacji $R = 0,96$. Wyniki przeprowadzonych obliczeń przedstawiono na rys. 26.

Odnosząc się do uzyskanych wyników analiz statystycznych można powiedzieć, że jeśli by założyć, że poszukiwano sytuacji, kiedy mierzona wielkość ma osiągnąć maksimum, to w procesie wtrysku należy przyjąć czas docisku na poziomie 5 s. Dalsze zwiększanie czasu docisku nie ma już wpływu na zmianę mierzonego wymiaru. W odniesieniu do ciśnienia docisku jego wartość powinna być na poziomie ok. 5 MPa (ok. 50 bar). Każda inna nastawa ciśnienia docisku może skutkować zmniejszeniem krytycznego wymiaru wypraski.



$$\hat{l} = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2$$

$$l = 6,0801 + 0,0961 \cdot x + 0,0753 \cdot y - 0,0088 \cdot x^2 - 0,0068 \cdot y^2 - 0,0019 \cdot x \cdot y$$

Rys. 26. Wyniki obliczeń dla założonego planu kompletnego - ilustracja graficzna oraz wyznaczona funkcja obiektu badań (badania własne)

Podany przykład ilustruje, w jaki sposób można ustalić najkorzystniejsze wartości wszystkich interesujących i niewralgicznych parametrów procesu wtryskiwania. Oczywiście można też prowadzić poszukiwania najkorzystniejszych wartości tych parametrów według innych znanych metod, np. 3σ czy 6σ , szczególnie w sytuacji, kiedy można podzielić detale na klasy i sprzedawać je np. w I, II, III, klasie jakości. Należy jednak pamiętać, żeby dokonując tego typu optymalizacji procesu, wykorzystywać usystematyzowane metody działań. Jeśli prowadzone są nieusystematyzowane działania w kierunku ustawiania procesu wtry-

sku, to nie jest to optymalizacja, a jedynie doprowadzenie procesu do stanu, kiedy jakość wyrobów jest akceptowalna. Jednak takie ustawienie procesu wtrysku jest często dziełem przypadku.

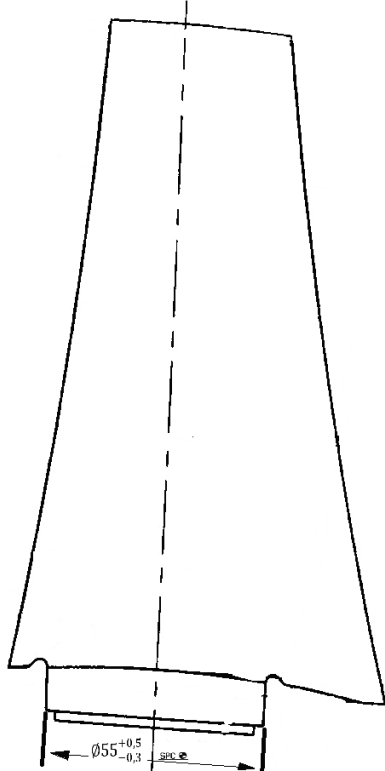
W kontekście opisanych powyżej zagadnień na rys. 27 przedstawiono przykładową instrukcję kontroli jakości (IKJ). Instrukcje wykorzystano za zgodą firmy Pimar-Plastics. IKJ jest to dokument obowiązujący w każdej wtryskowni i w zasadzie w każdym zakładzie produkcyjnym. Służy ona do szybkiego zapoznania się z wytycznymi dotyczącymi kontroli jakości konkretnego detalu. W tej przykładowej IKJ podane są dwie charakterystyczne wielkości podlegające stałej kontroli jakości: masa detalu oraz jego charakterystyczny wymiar. Wykorzystując tego typu optymalizację procesu wtryskiwania według planu eksperymentu lub metodą SPC, można, w sposób profesjonalny, określić parametry procesu wtrysku, które pozwolą utrzymać żądany wymiar i masę detalu.

	INSTRUKCJA KONTROLI JAKOŚCI	DATA:
---	--------------------------------------	--------------

Data ostatniej modyfikacji:

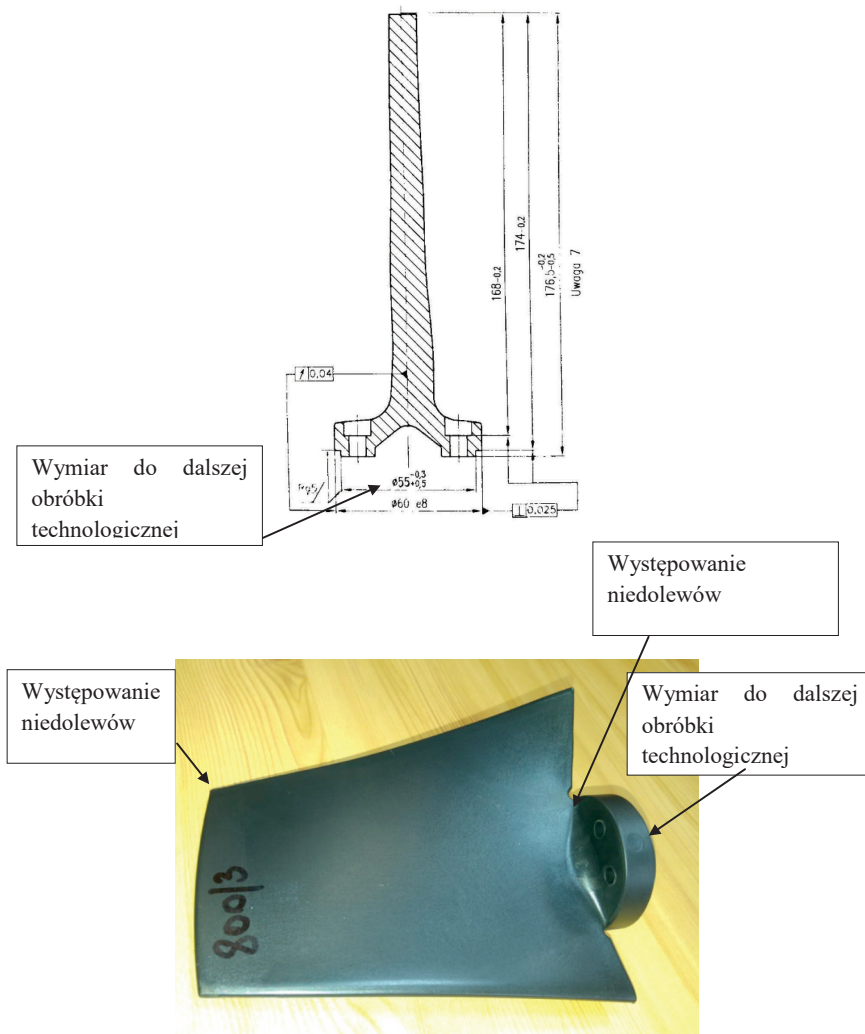
Opracował:

PRODUCT INFORMATION					
NAZWA DETALU:		PROJEKT:	FORMA:	ILOŚĆ GNIAZD:	
	KOLOR/CECHA	KOD PRODUKTU	KOD KOLORU	WAGA	
				DETALU	WTRYSKU
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					

OPERATOR	
OPERACJE OPERATORA	POZIOM KONTROLI
	2 RAZY NA ZMIANĘ / LOSOWO / KAŻDA SZTUKA
1. Zarysowania i inne wady wizualne na powierzchniach ekspozowanych nie mogą być widoczne z odległości 100 centymetrów. 2. Niedolewy na łopatkę są niedozwolone. 3. <u>Wszelkie wady występujące na detalu wzorcowym są dozwolone.</u> 4. Wyrób po wyjęciu z formy umieścić w wannie z wodą na minimum 24 godziny. 5. Zapakować wyrób zgodnie ze Specyfikacją Pakowania. 6. Zapady oraz zapłyvky są niedozwolone. 7. Porównaj kolor ze wzorcem. 8. Sprawdź zgodność nazwy detalu wybieranego na drukarce przywieszek z przywieszką. 9. TEST 1: Przy pomocy suwmiarki sprawdzić średnicę stopki łopatki zaznaczoną na rysunku pomocniczym. Wymiar zawierać się powinien w granicach $\varnothing 55^{+0,5}_{-0,3}$. 10. TEST 2: Zważyć detal. Masa powinna wynosić 250 g +/- 5 g.	

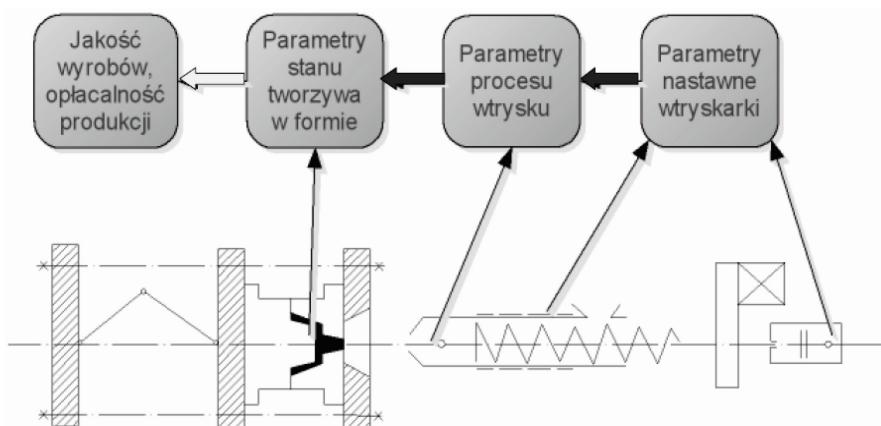
 INSTRUKCJA KONTROLI JAKOŚCI	DATA:
--	--------------

Krytyczne punkty komponentu



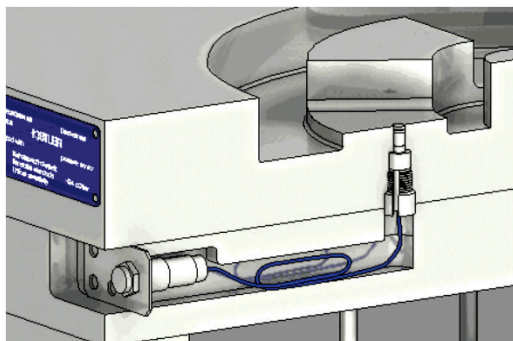
Rys. 27. Przykładowa instrukcja kontroli jakości (IKJ) (Materiały udostępnione przez firmę Pimar-Plastics, 2018)

Zagadnienie optymalizacji ma inne uwarunkowania w przypadku metod CPC. Wiele firm wyposażało się w czujniki, które w sposób ciągły kontrolują parametry samego stopu w formie wtryskowej, np. ciśnienie, temperaturę, prędkość przepływu tworzywa, itp. (rys. 28). Podstawą skutecznej kontroli jakości (zarówno SPC, jak i CPC) jest założenie, że jakość wypraski będzie powtarzalna, jeśli powtarzalne będą parametry procesu wtryskiwania.

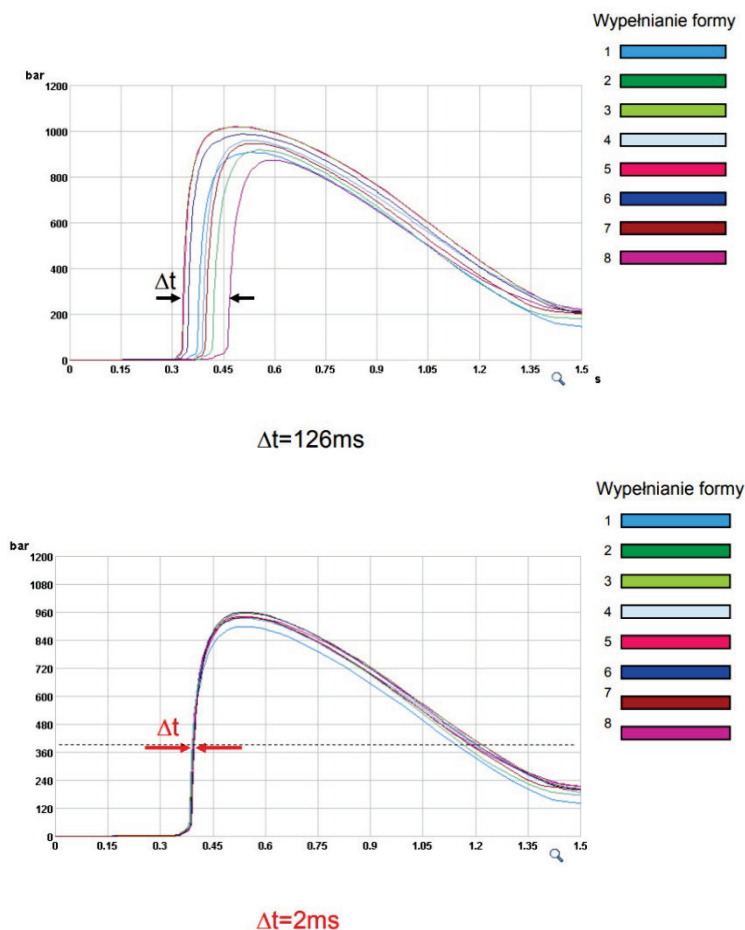


Rys. 28. Schemat kontroli parametrów tworzywa w formie (Materiały szkoleniowe firmy PLASTECH, 2006)

To założenie jest głównym czynnikiem decydującym o sposobie prowadzenia kontroli jakości. Jako przykład zastosowania metody CPC można podać montaż czujników ciśnienia w formie wtryskowej (rys. 29).



Rys. 29. Widok zamontowanego w formie wtryskowej czujnika do bezpośredniego pomiaru ciśnienia (Szatkowski, 2018)



Rys. 30. Wypełnianie gniazd w formie: a) nierównomierne, b) równomierne; (Szatkowski, 2018)

Czujniki takie pozwalają ocenić stan tworzywa w formie wtryskowej oraz zaprojektować parametry procesu wtryskiwania. Dzięki takiemu podejściu można zoptymalizować i w sposób racjonalny prowadzić proces wtryskiwania. Dla przykładu, na rys. 30 przedstawiono przebieg napełniania gniazd w formie ośmiogniazdowej. Rys. 30a ilustruje nierównomierne wypełnianie gniazd i związane z tym zróżnicowane ciśnienie w gniazdach formy. Oznacza to, że praktycznie każdy detal będzie miał inne końcowe właściwości użytkowe i jakościowe. Natomiast na rys. 30b pokazano przebieg równomiernego wypełniania gniazd. Jest to przykład, jak można w sposób nowoczesny podejść do zagadnienia optymalizacji procesu wtrysku. Wadą tego typu systemów jest brak sprzężenia zwrotnego do maszyny, które w sposób automatyczny korygowałoby parametry procesu.

Innym przykładem CPC są systemy pomiaru, np.: grubości wytłaczanych rur, folii, profili, itp. W systemach tych wykorzystywane są czujniki, np. ultradźwiękowe, za pomocą których w czasie rzeczywistym mierzy się określone wielkości (Klepka, 2012; Kowalska, 2005). Po wykryciu wymiaru niemieszczącego się w oczekiwanym polu tolerancji następuje uruchomienie systemu alarmowego i często zatrzymanie maszyny. Dzięki temu personel produkcyjny może zareagować i dokonać korekty nastaw procesu. Jednocześnie unika się wówczas niepotrzebnego produkowania wadliwych wyrobów. Jednak przyszłość należy do rozwiązań ze sprzężeniem zwrotnym do oprogramowania maszyny, które w sposób automatyczny dokonałoby korekty parametrów procesu.

2. PLA JAKO NOWOCZESNY MATERIAŁ BIOPOLIMEROWY

Biopolimery obecnie stanowią ważną grupę tworzyw polimerowych. Wśród znanych tworzyw najpopularniejszym jest poli(kwas mlekowy), znany jako polilaktyd (PLA – poly (lactic acid)). Jest on obecnie alternatywą dla tradycyjnych tworzyw technicznych. Cechuje się jednak niższymi, w porównaniu do tworzyw technicznych, wartościami właściwości wytrzymałościowych, stąd wynika ciągłe poszukiwanie specjalnych sposobów ich poprawy (Fołtynowicz i Jakubiak, 2002; Połowiński i in., 2012; Mazgajczyk i in., 2014). Dodatkowo, podczas procesu rozkładu, poziom jego parametrów wytrzymałościowych obniża się jeszcze bardziej (Chłopek i in., 2008). Wśród cech PLA, które opisywane są w literaturze jako niewystarczające (z punktu widzenia jakości użytkowej), można wymienić m.in.: właściwości wytrzymałościowe, temperaturę ugięcia pod obciążeniem, udarność, właściwości barierowe, wrażliwość na wilgoć, szybkość starzenia fizycznego, kruchość (Jałbrzykowski i in., 2016). Z tych względów problematyczną staje się przydatność technologiczna PLA, choć z drugiej strony istotne są zyski związane z biologicznym pochodzeniem PLA.

Popularnymi kierunkami badań w poszukiwaniu lepszych ogólnych właściwości użytkowych polilaktydu są np. metody otrzymywania kompozytów włóknistych na osnowie PLA, czy blendy polimerowe z jego udziałem (Jałbrzykowski i in., 2016). W obecnej chwili wiadomym jest też, że możliwe jest sterowanie właściwościami PLA poprzez zmianę warunków jego przetwórstwa (Ren, 2010; Jałbrzykowski i in., 2017; Perego i in., 1996; Tàbi i in., 2010; Ratner i in., 1996).

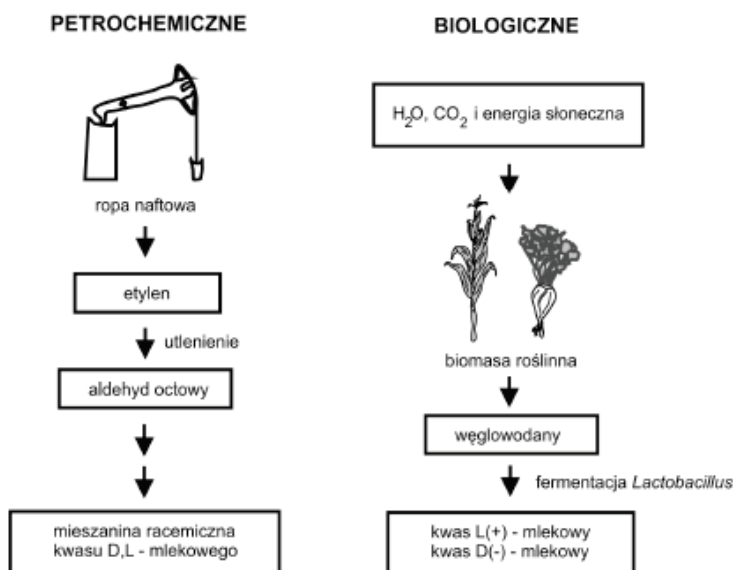
Polilaktyd, jako polimer termoplastyczny, może być z powodzeniem wykorzystywany do przetwarzania metodą wtrysku. Istnieje duże prawdopodobieństwo, że odpowiednio zrealizowany proces wtrysku może diametralnie zmienić właściwości fizykochemiczne i mechaniczne PLA. Na przykład, ze względu na długi czas krystalizacji czystego PLLA (poli-l-laktyd), głównego składnika komercyjnych tworzyw polilaktydowych, uzyskiwane podczas wtryskiwania detale są niemal całkowicie amorficzne (krótki czas chłodzenia). Wyroby z PLA o przeważającej strukturze amorficznej mają gorsze właściwości mechaniczne w porównaniu do wyrobów z krystalicznego PLA (o dużym udziale fazy krystalicznej) (Perego i in., 1996; Tàbi i in., 2010; Ratner i in., 1996; Sotergard i Stolt, 2002; Carrasco i in., 2011; Al-Itry i in., 2012; Królikowski, 2016). Dla przykładu wytrzymałość na rozciąganie materiału amorficznego to ok. 30÷53 MPa, natomiast materiału krystalicznego ok. 50 do 70 MPa. Udarność dla próbek z karbem materiału amorficznego ok. 1,9÷2,6 kJ/m², krystalicznego ok. 3,2÷7,0 kJ/m². Udarność dla próbek bez karbu dla materiału amorficznego ok. 13,5÷19,5 kJ/m², krystalicznego ok. 18÷35 kJ/m². Podobne zależności można zauważyć w odniesieniu do masy cząsteczkowej. W tabeli 5 zamieszczono dane literaturowe, z których jednoznacznie wynika, że większa masa cząsteczkowa polimeru to lepsze ogólne właściwości mechaniczne wyrobu.

Mając to na uwadze nasuwa się pytanie, czy można w takim razie poprzez odpowiednio dobrane parametry procesu wtryskiwania sterować wybranymi cechami użytkowymi PLA? Można odpowiednio wydłużyć czas chłodzenia, aby uzyskać większy udział struktury krystalicznej. Można też próbować uzyskać większą masę cząsteczkową poprzez np. odpowiednie przegrupowanie struktury i łańcuchów polimeru. Jednocześnie powstaje pytanie, czy jeśli uda się, poprzez parametry przetwórstwa, uzyskać zmodyfikowaną strukturę PLA,

to czy ta zmiana będzie miała zauważalny i opłacalny wpływ na końcowe właściwości wyrobu. Chcąc przybliżyć te zagadnienia na początek warto przytoczyć kilka faktów o samym polilaktydzie.

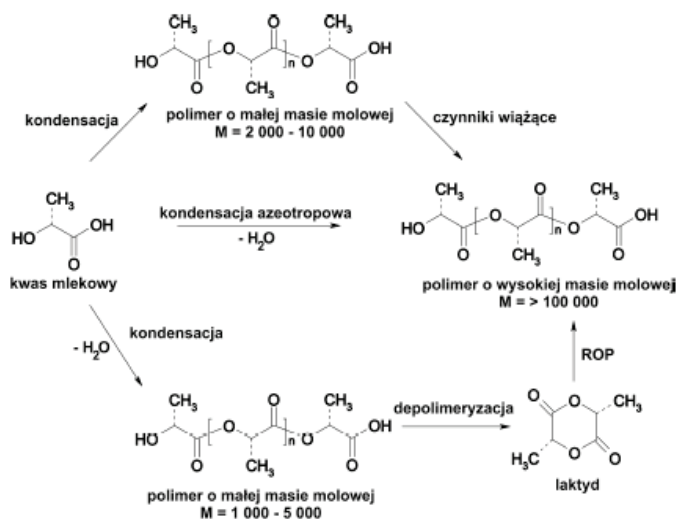
2.1. Struktura i właściwości PLA

Poli(kwas mlekowy), polilaktyd, PLA to alifatyczny poliester termoplastyczny. Można go otrzymywać poprzez przetwarzanie źródeł kopalnych lub odnawialnych (rys. 31), tzn. z ropy naftowej lub w 100% z odnawialnych źródeł tzw. biomasy roślinnej (burak cukrowy, ziemniak, kukurydza, trzcina cukrowa i wszystkie produkty bogate w skrobię) (Yoon i Ji, 2005), znajduje się także we krwi i w tkance mięśniowej (Šprajcar i in., 2012).



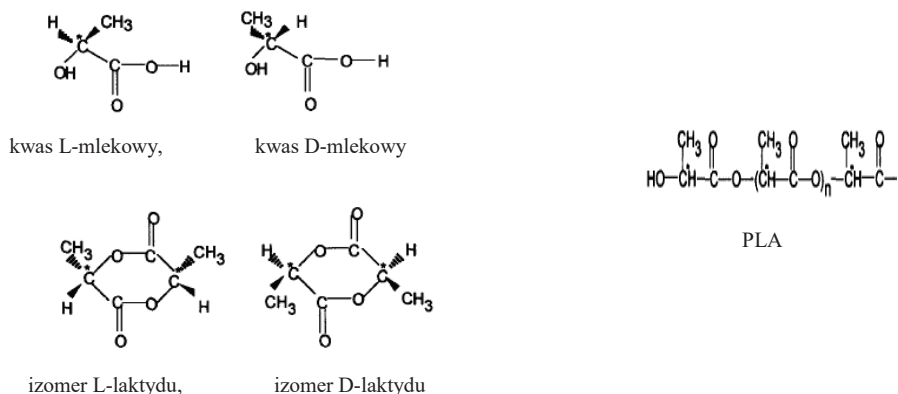
Rys. 31. Źródła kwasu mlekowego (Nowak i Pająk, 2010)

Monomer kwasu mlekowego (2-hydroksypropanowy) wytwarzany jest przez bakterie *Lactobacillus* w procesie fermentacji cukrów. Powstające pojedyncze monomery kwasu mlekowego łączą się w wyniku reakcji kondensacji tworząc cykliczną cząsteczkę laktydu. Związek wielkocząsteczkowy PLA można otrzymać na dwa sposoby. Jednym jest polimeryzacja z otwarciem pierścienia laktydu (Yoon i Ji, 2005). Drugim - polikondensacja kwasu mlekowego, która w zależności od użytej technologii prowadzi do otrzymania PLA o małej lub dużej masie molowej (Nowak i Pająk, 2010). Różne rodzaje mechanizmu kondensacji kwasu mlekowego przedstawiono na rys. 32.



Rys. 32. Schemat procesu otrzymywania PLA (Milewski i Tajstra, 2012)

Dzięki obecności dwóch asymetrycznych atomów węgla poli(kwas mlekowy) posiada dwa izomery optyczne L i D.



Rys. 33. Izomery optyczne kwasu mlekowego, laktydu oraz struktura poli(kwasu mlekowego) (Siparsky i in., 1997)

Bardziej powszechna jest odmiana L-PLA, gdyż jest to naturalny stereoizomer kwasu mlekowego (np. w wyniku fermentacji glukozy otrzymuje się kwas mlekowy o zawartości 99,5% izomeru L) i posiada on większą wytrzymałość niż izomer D-PLA (Ratner i in., 1996). W wyniku syntezy chemicznej z półproduktów odnawialnych (np. etanolu), zawierających węgiel (np. acetylen) lub ropy naftowej uzyskuje się nieczynną optycznie miesza-

nię racemiczną (o równej zawartości izomerów L i D), którą stosuje się jako nośnik leków (Nałęcz i in., 2003). Dla lepszego zobrazowania różnicy pomiędzy izomerami optycznymi kwasu mlekowego oraz laktydu przedstawiono je na rys. 33 w postaci wzorów strukturalnych.

Właściwości PLA zależą od jego odmiany stereochemicznej (tabela 5). Izomery L-PLA i D-PLA są semikrystalicznymi polimerami izotaktycznymi o temperaturze zeszklenia $T_g = 55 \div 65^\circ\text{C}$ i temperaturze topnienia $T_i = 170 \div 183^\circ\text{C}$. Izomer D,L-PLA jest ataktyczny i wykazuje większą amorficzność struktury ($T_g = 59^\circ\text{C}$), a mieszanina może osiągać T_i nawet do 230°C . Gęstość zawiera się w przedziale $1,25 \div 1,29 \text{ g/cm}^3$ (Nowak i Pająk, 2010). Izomery mogą być mieszane lub kopolimeryzowane w celu uzyskania żądanej szybkości resorpcji, co jest uzyskiwane głównie poprzez sterowanie ich masą cząsteczkową i stopniem krystaliczności (Pruitt i Chakravartula, 2011). PLA można także łączyć z wieloma innymi polimerami uzyskując częściowo-resorbowalne materiały o nowych właściwościach, np. PLA/juta, PLA/PCL, PLA/PBS, PLA/krzemionka, PLA/nanorurki węglowe, itp. (Ren, 2010).

Komercyjnie dostępne są dwa rodzaje polilaktydu: amorficzny PDLLA, syntezowany z racemicznej mieszanki L i D laktydów, oraz częściowo krystaliczny PLLA. Różnią się one między sobą właściwościami użytkowymi (Auras i in., 2010; Okada, 2009; Arnoult i in., 2007; Perego i in., 1996; Tàbi i in., 2010; Domb i Kumar, 2011), na korzyść PLLA. Wartość wytrzymałości na rozciąganie materiału amorficznego to ok. $40 \div 53 \text{ MPa}$, a krystalicznego – od 50 do 70 MPa.

Tabela 5

Właściwości fizyczne i mechaniczne wybranych polimerów bioresorbowalnych

Właściwości	Fizyczne		Mechaniczne			
	Temp. zesz. ($^\circ\text{C}$)	Temp. top. ($^\circ\text{C}$)	Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	Moduł spręż. przy rozciąganiu (MPa)	Moduł spręż. przy zginaniu (MPa)	Wydłużenie przy zerwaniu (%)
L-PLA (50000)	54	170	28	1200	1400	6,0
L-PLA (100000)	58	159	50	2700	3000	3,3
D,L-PLA (20000)	50	---	---	---	---	---
D,L-PLA (107000)	51	---	29	1900	1950	6,0
D,L-PLA (550000)	53	---	35	2400	2350	5,0

D, L – czynne odmiany izomerów laktydu

(Ratner i in., 1996)

Stopień krystaliczności polimeru ma także korzystny wpływ na jego udarność. Badania udarności PLA metodą Izoda pokazały znacznie wyższe wartości w próbkach z krystalicznego polilaktydu ($X_c = 45 \div 70\%$) w stosunku do materiału amorficznego

($X_c=3\div9\%$) (Perego i in., 1996). Dla próbek z karbem udarność materiału amorficznego wynosi $1,9\div2,6$ kJ/m², a materiału krystalicznego $3,2\div7,0$ kJ/m². Jest to więc ponad dwukrotnie wyższa wartość. Podobny zależności uzyskuje się w próbkach bez karbu, dla których zmierzona udarność wynosi odpowiednio $13,5\div19,5$ kJ/m² i $18\div35$ kJ/m². Twardość PLA, mierzona metodą Rockwella w skali H, mieści się w przedziale 70÷90. Źródła literaturowe (Tàbi i in., 2010; Sotergard i Stolt, 2002; Renouf-Glauser i in., 2014; Pillin i in., 2006; Li i in., 2007) wskazują na niewielki wpływ stopnia krystaliczności na tę właściwość polilaktydu. Zarówno amorficzne, jak i krystaliczne PLLA, posiada twardość około 85 HRH (ok. 50 HB). Wskazuje się za to na znaczący wpływ temperatury zeszklenia na twardość PDLA. PDLA, posiadający niższą T_g od polilaktydu stereo regularnego, ma twardość HRH równą 75. Wszystkie powyższe doniesienia literaturowe wskazują na istotną rolę stopnia krystaliczności i masy cząsteczkowej w kształtowaniu właściwości mechanicznych polilaktydu.

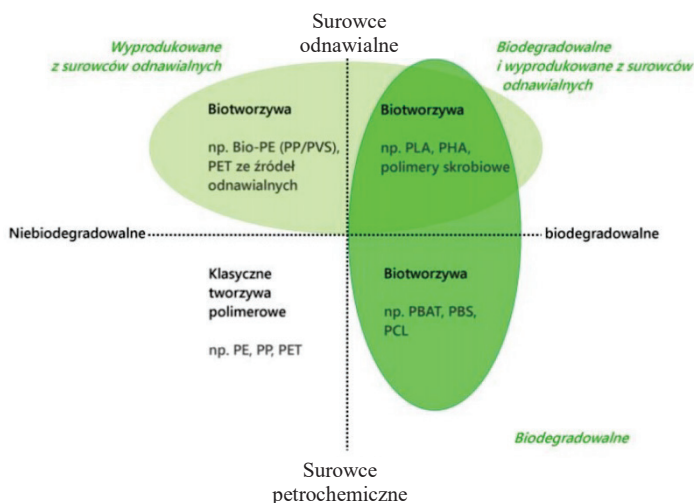
Podsumowując, można podkreślić, że PLA jest jednym z najbardziej obiecujących biopolimerów (Ren, 2010; Santos, 2018). Obecne metody syntezy PLA pozwalają na uzyskiwanie właściwości zbliżonych do właściwości polimerów biostabilnych, a przy tym PLA nadaje się do recyklingu i kompostowania, a jego rozkład może zachodzić w ciągu trzech tygodni (Krżan, 2013). Dzięki wymienionym cechom, PLA cieszy się coraz większym zainteresowaniem. Na dzień dzisiejszy jego główne zastosowania to obszar bioinżynierii. W tym obszarze znalazł zastosowanie w inżynierii tkankowej, ortopedii, chirurgii, kardiologii, farmakologii, jako wszczepy podskórne, skafoldy, nici chirurgiczne, stenty, nośnik leków do kontrolowanego uwalniania, klamry, klipsy, maski chirurgiczne, opatrunki, kompresy, odzież dla personelu medycznego, pieluchy, chusteczki higieniczne, waciki kosmetyczne i wiele innych (Duda, 2003; Foltynowicz i Jakubiak, 2002; Jałbrzykowski i in., 2016; Malinowski, 2015).

PLA ma też szerokie i stale rosnące zastosowanie w przemyśle rolno-spożywczym. Wykorzystywany jest do produkcji np. folii opakowaniowych, jednorazowych naczyń i szućców, biorozkładalnych doniczek do sadzonek i kwiatów, czy w artykułach gospodarstwa domowego, do produkcji np. biorozkładalnych worków na śmieci, jednorazowych torebek, itp. (Pawlak, 2010; Siwek i in., 2010; Kuciel i Figiela, 2014; Sionkowska i Lewandowska, 2016; Wyszowska i Ankiewicz, 2013).

W tym kontekście tematyka związana z przetwórstwem PLA nabiera również coraz większego znaczenia. Umiejętne ustawianie i kontrola procesu wtryskiwania PLA może owocować konstrukcjami o właściwościach zbliżonych, a nawet lepszych, w porównaniu do niektórych typów tradycyjnych tworzyw sztucznych. Mając to na uwadze, w niniejszej monografii poświęcono uwagę wybranym zagadnieniom wtryskiwania PLA w warunkach przemysłowych z myślą o przedsiębiorcach, którzy chcieliby wykorzystać ten innowacyjny materiał w procesie produkcyjnym.

3. OPIS STANU ZAGADNIENIA

Dynamiczny rozwój techniki zapewnia uzyskanie większej sprawności i wydajności maszyn i urządzeń pracujących w warunkach dużych obciążeń i jednocześnie determinuje konieczność uwzględnienia w procesach ich wytwarzania wysokich wymagań dotyczących ochrony środowiska i innych określonych w dyrektywach Unii Europejskiej (Malinowski, 2015). Stąd intensywne prace i poszukiwanie nowych biodegradowalnych tworzyw technicznych (rys. 34). Opracowane dotychczas bioodpowiedniki materiałów polimerowych, m.in. Bio-PP, Bio-PE, Bio-PET, sprostają tylko częściowo wymaganiom stawianym dla nowych materiałów – są wytwarzane z użyciem biomasy, jednak wciąż są niebiodegradowalne (Bioplastics, 2018).



Rys. 34. Ogólny podział polimerów ze względu na ich pochodzenie (Bioplastics 2018)

Rozwój biopolimerów wytwarzanych z zastosowaniem biomasy doprowadził do wytworzenia materiałów biodegradowalnych, m.in. PLA (polilaktyd), PHA (polihydroksyalanian), mączki skrobiowe. Należy podkreślić, że biopolimery z tej grupy są również wytwarzane z surowców kopalnych i cechują się także dobrą biodegradowalnością (np. PCL - polikaprolakton) (Bioplastics, 2018).

Analiza danych literaturowych wskazuje, że biopolimery ogólnie, bez względu na rodzaj i pochodzenie, cechują się słabymi właściwościami mechanicznymi względem ciągle zwiększających się wymagań zarówno technologów, jak również konstruktorów. Charakteryzuje je również szybka utrata właściwości funkcjonalnych ze względu na postępujący proces ich starzenia – rozpad podczas eksploatacji w trudnych warunkach (podwyższona temperatura, warunki środowiskowe).

Stwierdzić także można, że obecnie do przetwarzania biopolimerów wciąż stosuje się tradycyjne metody, m.in. wtryskiwanie, wytłaczanie, odlewanie, prasowanie, kalandrowanie.

nie oraz ich odmiany. Podkreślić należy również, że warunki procesu przetwarzania są charakterystyczne dla każdego rodzaju materiału oraz dostosowane do urządzeń. Wymagają więc każdorazowo, przy doborze warunków procesu, oddzielnej analizy wstępnej z uwagi na duże zmiany podstawowych właściwości fizycznych biopolimerów. Na przykład, ze względu na ich higroskopijność oraz szczególną zdolność do pochłaniania wilgoci (faza amorficzna), wymagają starannego suszenia przed procesem przetwarzania. Są także wrażliwe na podwyższoną temperaturę, np. polilaktyd (PLA) ulega rozpadowi (95%) już w temperaturze $160\div 180^{\circ}\text{C}$ w czasie 2 h (Piemonte i Gironi, 2013). Określenie właściwości fizycznych tych materiałów jest szczególnie przydatne w poszukiwaniach metod depolimeryzacji i utylizacji zużytych wyrobów. Jednocześnie informacje te wskazują na problemy związane z przetwarzaniem biopolimerów.

Analiza danych literaturowych i wyniki badań własnych (wykonywanych w ramach działalności naukowo-badawczej autora) wskazują, że w procesach przetwarzania tradycyjnych/konwencjonalnych materiałów polimerowych, jak również biopolimerów, szczególnie istotne są dwa zagadnienia: dobór metody w procesie przetwarzania oraz określenie jego parametrów. Stwierdzić można, że podstawą doboru metody przetwarzania jest rodzaj polimeru oraz jego właściwości fizyczne i chemiczne, jak również technologiczne – podatność przetwórcza tworzywa. Często dobór metody w procesie przetwarzania jest prosty, a parametry tego procesu przyjmowane są przypadkowo. Wytwórcy tworzyw podają bowiem przybliżone parametry przetwórstwa swoich wyrobów (tabela 6), i zastrzegają, że są to jedynie wartości orientacyjne. Stąd wynikają zagadnienia doboru technologii procesów przetwarzania oraz opracowania odpowiednich warunków ich realizacji dla konkretnych tworzyw. Najczęściej uwzględnia się jako kryterium doboru parametrów procesu jakoś wtryskiwanych wyrobów – brak smug, zapadów i wtrąceń obcych oraz masę i wymiary wyrobów. Jednak często określone warunki prowadzenia procesu dla tych przyjętych kryteriów nie spełniają innych kryteriów (np. w odniesieniu do właściwości mechanicznych) (Zwierzyński, 2015).

Tabela 6

Przykładowe zalecenia w odniesieniu do wybranych parametrów wtrysku

Parametry	Zalecenia
Temperatura cylindra (temperatura stopu)	Dla większości biopolimerów: - w cylindrze $110\div 190^{\circ}\text{C}$ - w dyszy $170\div 190^{\circ}\text{C}$
Temperatura formy	$30\div 80^{\circ}\text{C}$
Prędkość wtrysku	Wysoka i średnia
Ciśnienie wtrysku	Wysokie - $100\div 200\text{ MPa}$
Ciśnienie uplastyczniania	ok. $2\div 5\text{ MPa}$
Obroty ślimaka	Podczas uplastyczniania niskie prędkości obwodowe $0,3\div 0,4\text{ m/s}$
Opóźnienie uplastyczniania	Możliwie długie opóźnienie w celu skrócenia czasu przebywania tworzywa w cylindrze
Docisk, czas docisku	Po uzyskaniu wypełnienia w ok. $90\div 98\%$ doży. Czas docisku zależny od rodzaju materiału i wielkości przewężki, z reguły mieści się w przedziale od kilku do kilkudziesięciu sekund.

(Zwierzyński, 2015)

Szeroki zakres regulacji wartości poszczególnych parametrów procesu wtryskiwania daje możliwość doboru tych parametrów, co ma wpływ na końcową jakość użytkową wyrobów. Poprawę właściwości mechanicznych biopolimerów można uzyskać zarówno przez tradycyjne wytwarzanie mieszanek z innymi materiałami, wytwarzanie kompozytów z wypełniaczami włóknistymi i proszkowymi, jak również przez dobór wartości parametrów wtryskiwania. Dwie pierwsze metody są powszechnie znane i stosowane. Natomiast sterowanie wartościami parametrów wtryskiwania dla zmodyfikowania właściwości użytkowych biopolimerów jest dotychczas mniej znane, a w aplikacjach przemysłowych pomijane.

Podjęto próbę ustalenia stopnia oddziaływania parametrów procesu przetwarzania biopolimerów (na przykładzie polilaktydu) na uzyskanie prognozowanej jakości użytkowej wyrobów wtryskiwanych. W podjętych zadaniach uwzględniono zarówno ich ogólne cechy mechaniczne, jak również pogorszenie tych właściwości w czasie eksploatacji. W ogólnej ocenie jakości użytkowej biopolimerów przyjęto założenie o możliwości sterowania ich stopniem krystaliczności oraz masą cząsteczkową. Polimery krystaliczne cechują się bowiem lepszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu do amorficznych. Masa cząsteczkowa natomiast jest jednym z istotnych czynników decydujących o szybkości starzenia się - rozpadu biopolimerów.

Analiza wyników wykonanych badań wstępnych wykazała, że w procesie wtryskiwania, poprzez odpowiedni dobór i kontrolę wartości parametrów procesu wtryskiwania, można uzyskać biopolimery o różnej zawartości fazy amorficznej i krystalicznej, także o różnej ich masie cząsteczkowej. Oznacza to potwierdzenie przyjętej wstępnej hipotezy badawczej, że obok tradycyjnych procesów poprawy jakości użytkowej biopolimerów występuje możliwość uzyskania prognozowanych ich właściwości użytkowych poprzez kontrolę i sterowanie parametrami procesów ich przetwarzania.

Opracowano schemat realizacji zadań badawczych dla potwierdzenia przyjętej hipotezy – prawidłowy dobór parametrów procesu wtryskiwania biopolimerów zapewni uzyskanie korzystnych właściwości mechanicznych, także stopnia ich krystaliczności oraz czasu rozpadu – tym samym wpływa na ich możliwości aplikacyjne. Stopień możliwości aplikacyjnych określono zarówno dla biopolimerów, jak również dla polimerów technicznych umocnionych – zbrojonych włóknami i nanocząstkami.

Podkreślić należy, że opracowaną metodę kontroli i sterowania masą cząsteczkową oraz stopniem krystaliczności (bezpośrednio oddziałującymi na określone właściwości użytkowe biopolimerów) można zastąpić także poprzez odpowiednią polimeryzację tworzywa na etapie jego syntezy w procesie wytwarzania. Technicznie oznacza to konieczność pozyskania specjalnej odmiany materiału, co często jest związane z wyższymi kosztami. Pomimo pozyskania specjalnej odmiany polimeru znane są przypadki braku możliwości aplikacyjnych tego materiału, gdyż nie spełnia on wymogu stabilności właściwości mechanicznych w określonym czasie. Dlatego zaproponowane zmiany w technologii stanowią także próbę rozwiązania tego istotnego zagadnienia. Odpowiedni dobór parametrów wtrysku umożliwi wydłużenie „żywności” biopolimerów, również zapewni poprawę ich właściwości mechanicznych. Jest to szczególnie ważne dla firm produkujących na potrzeby rynku, m.in. dla przemysłu maszynowego, elektromaszynowego oraz rolno-spożywczego, chemicznego i medycyny.

Opracowane warunki procesu przetwarzania dedykowane dla polilaktydu będą także podstawą efektywnego stosowania tych materiałów w wielu innych aplikacjach przemysłowych.

3.1. Cel i zakres pracy

W połączeniu ze sformułowanym problemem badawczym przyjęto w pracy następujące cele naukowe i cel użyteczny.

Cele naukowe

Określenie wpływu wybranych parametrów procesu wtryskiwania na:

- masę cząsteczkową i stopień krystaliczności biopolimerów,
- czas rozkładu (zachowanie w płynie Sorensena) biopolimerów biodegradowalnych.

Podane cele naukowe skoncentrowano na przykładzie polilaktydu (PLA), mając jednocześnie na uwadze ogólne zasady odnoszące się do biopolimerów.

Cel użyteczny

Określenie zasad doboru parametrów procesu wtryskiwania w kontekście sterowania właściwościami mechanicznymi biopolimerów.

Podobnie, jak w przypadku celów naukowych, cel użyteczny skoncentrowano na przykładzie polilaktydu.

Zakres realizowanych badań obejmował:

Badania podstawowe

1. Dobór najkorzystniejszych parametrów procesu wtryskiwania, pod kątem masy wyrobów oraz ich jakości wizualnej.
2. Badania wpływu parametrów wtrysku (nastaw procesu i temperatury stopu) na:
 - zmiany stopnia krystaliczności wyrobów (PLA):
 - kondycjonowanych w warunkach normalnych,
 - po okresie przechowywania w płynie Sorensena,
 - zmiany masy cząsteczkowej wyrobów (PLA):
 - kondycjonowanych w warunkach normalnych,
 - po okresie przechowywania w płynie Sorensena.
 - zmiany wybranych właściwości mechanicznych wyrobów:
 - kondycjonowanych w warunkach normalnych,
 - po okresie przechowywania w płynie Sorensena,

Badania uzupełniające

1. Badania wpływu temperatury i czasu suszenia na zmiany wilgotności wyrobów (PLA).
2. Badania wpływu parametrów procesu wtryskiwania na:
 - zmiany współczynników płynięcia MVR i MFR,
 - skurcz przetwórczy.
3. Badania lepkości i pH roztworów płynu Sorensena po próbach starzenia wyrobów z PLA.
4. Badania wpływu parametrów procesu wytłaczania na zmiany wybranych właściwości mechanicznych wyrobów z PLA.
5. Wytwarzanie kompozytów typu SPC (Single Polymer Composite) metodą wytłaczania z wykorzystaniem granulatu i włókien PLA.
6. Badania wpływu zawartości przemiału na zmiany wybranych właściwości mechanicznych wyrobów z polipropylenu, polistyrenu i akrylonitrilo-butadieno-styrenu.
7. Ocena wpływu nanocząstek zredukowanego tlenku grafenu (RGO) na właściwości przeciwgrzybicze i przeciwbakteryjne polimerowych próbek.

4. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

4.1. Charakterystyka surowców i parametrów procesowych

Do badań wykorzystano kilka gatunków PLA (producent NatureWorks LLC). Było to wynikiem prac prowadzonych z zastosowaniem przynajmniej dwóch technik, tj. wtryskiwania i wylączania. Z tego powodu dobierano materiał dedykowany zarówno do wtrysku, jak i wylączania. Materiały te różniły się między sobą przede wszystkim współczynnikiem płynięcia. Zakres wartości współczynnika płynięcia dobierano tak, żeby możliwe było przetwarzanie tych materiałów obiema technikami. Jednocześnie jedna z technik w przypadku konkretnego materiału była bardziej odpowiednia, druga mniej. Wiedząc o tym, wykorzystywano te materiały w dwóch technikach naprzemiennie, oceniając ich faktyczne zachowanie się podczas przetwarzania. Jak się okazało, nie miało to wpływu na badane cechy finalne wyrobu. Oczywiście materiały zachowywały się inaczej podczas procesów przetwórczych.

Do badań wybrano 5 rodzajów tworzywa. Wytypowano też parametry którymi sterowano podczas wykonywania badań (tabela 7). Należy dodać, że zamieszczone w tabeli 7 parametry dotyczą nastaw procesu wtryskiwania.

Tabela 7

Rodzaje PLA oraz zakresy wybranych parametrów wtrysku wykorzystywane w badaniach

Oznaczenie materiału	Przeznaczenie	Temperatura uplastyczniania, (°C)	Czas docisku, (s)	Ciśnienie docisku, (MPa)	Ciśnienie wtrysku, (MPa)	Prędkość wtrysku, (%)*
3052D	Do wtrysku, MFR _{210°C} = 14 g/10min	170 ÷ 210	1 ÷ 8	1 ÷ 7	2 ÷ 8	50 ÷ 90
6201D	Do wylączania, MFR _{210°C} = 15÷30 g/10min					
4043D	Do wylączania, również 3D, MFR _{210°C} = 6 g/10min					
3051D	Do wtrysku, MFR _{210°C} = 10÷25 g/10min					
3251D	Do wtrysku, MFR _{210°C} = 80 g/10min					

* Dla przykładu 40%= 100 obr/min

Badania zasadnicze prowadzono na próbkach, które wytwarzano techniką wtryskiwania. Proces wtrysku realizowano za pomocą wtryskarki Borché BS60 (rys. 35a). Przed wykonaniem próbek do badań, każdorazowo ustalano najkorzystniejsze parametry wtryskiwania. Jako kryteria przyjęto masę detalu oraz jego jakość wizualną.

W wybranych przypadkach wykonywano również próbki metodą wytłaczania za pomocą wyciarki laboratoryjnej EHP25ELine (rys. 35b). W przypadku wytłaczania sterowano jedynie temperaturami stref cylindra.



Rys. 35. Widok: a) wtryskarki Borche BS60, b) wyciarki EHP25ELine

Należy zaznaczyć, że zmiana parametrów wtrysku, takich jak np. ciśnienie i czas docisku, skutkowała wzrostem masy wypraski. Poszukiwano więc takiej konfiguracji parametrów, przy których uzyskiwano stabilizację tej masy. W odniesieniu do jakości wizualnej wyroby musiały być pozbawione jakichkolwiek wad typu: przebarwienia, smugi, zapady, wtrącenia, wypływki, itp. Podobne kryteria stosuje się we wtryskowniach przemysłowych.

Przed procesem wtryskiwania tworzywo suszono za pomocą suszarki SHINI SHD-T (rys. 36) przez 4 godziny w temperaturze 60°C.



Rys. 36. Widok suszarki SHINI SHD-T

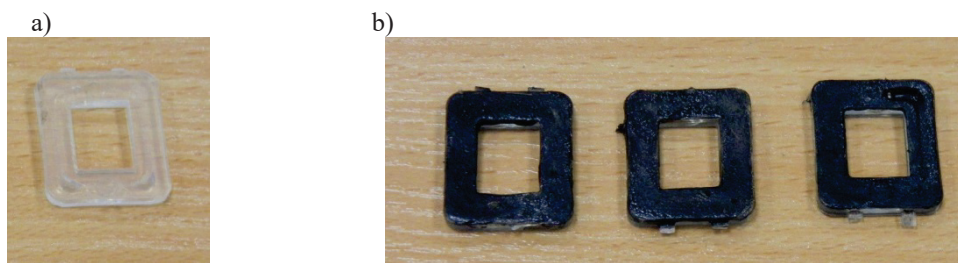
Dla osiągnięcia założonych w pracy celów wykonywano próby wtryskowe z różnymi gatunkami PLA. Każdą partię produktu wykonano kilkakrotnie (3 ÷ 5 razy, otrzymując w ten sposób 3 ÷ 5 próbek z każdej serii), po wcześniejszym ustabilizowaniu się automatycznego cyklu pracy maszyny. Poniżej zestawiono najważniejsze stałe parametry procesu:

- Punkt przełączenia: zależny od położenia ślimaka: 16 mm,
- Ciśnienie uplastyczniania p_{pl} : 6 MPa,
- Przeciwi ciśnienie p_h : 0 MPa,
- Prędkość dozowania v_{pl} : 40% = 100 obr/min,

- Droga dozowania S_{pl} : 65 mm,
- Dekompresja po dozowaniu S_{dk2} : 10 mm,
- Czas chłodzenia t_{ch} : 20 s.

Zastosowano następujące zmienne procesowe: prędkość i ciśnienie wtrysku, czas i ciśnienie docisku oraz temperaturę ciekłego stopu. Poszukiwano zależności wpływu parametrów wtrysku na zmiany właściwości mechanicznych, masy cząsteczkowej oraz stopnia krystaliczności próbek z PLA. Wybrane badania wykonywano według kompletnego planu eksperymentu typu PS/DK:3². Szczegóły co do wartości zmienianych parametrów zamieszczono w dalszej części pracy przy opisie poszczególnych prób i wyników.

Do analizy materiałów wykonanych z PLA i PLA pokrytych warstwą z zawartością zredukowanego tlenku grafenu (RGO) wykorzystano próbki wyprasek – rys. 37.



Rys.37. Widok wyrobów z PLA: a) niepokrytego warstwą, b) pokrytych warstwą z zawartością RGO

Stężenie RGO w mieszaninie wynosiło 0,001 g RGO w 1 g rozpuszczonego PLA. Próbkę z czystego PLA oznaczono – PLA. Próbkę pokrytą warstwą rozpuszczonego PLA z zawartością RGO – PLAG.

Kompozyty SPC wytwarzano poprzez wytłaczanie mieszanki granulatu i napelniacza włóknistego. Przed przystąpieniem do procesu wytłaczania granulatu kondycjonowano w warunkach laboratoryjnych przez 24 godziny. Z uwagi na postać napelniaczy, dla łatwiejszego ich przetwarzania, w wybranych przypadkach rozdrabniano je poprzez cięcie do postaci kilkumilimetrowych ścinków. Proces wytłaczania realizowano za pomocą wytłaczarki laboratoryjnej EHP25Eline (L/D=25, rys. 35b). Podczas procesu wytłaczania sterowano temperaturami stref grzewczych cylindra wytłaczarki oraz prędkością obrotową ślimaka (prędkość obrotową ślimaka utrzymywano na poziomie 5% prędkości maksymalnej, temperatury stref cylindra regulowano w zakresie 145-160°C). Pośrednio miało to wpływ na ciśnienie stopu w głowicy wytłaczarskiej.

4.2. Aparatura badawcza

Badania w zakresie stanów fizycznych oraz odpowiadających im charakterystycznych temperatur, stopnia krystaliczności, prowadzono za pomocą analizatora termograwimetrycznego (TGA, rys. 38a) oraz skaningowego kalorymetru różnicowego (DSC, rys. 38b).

a)



b)



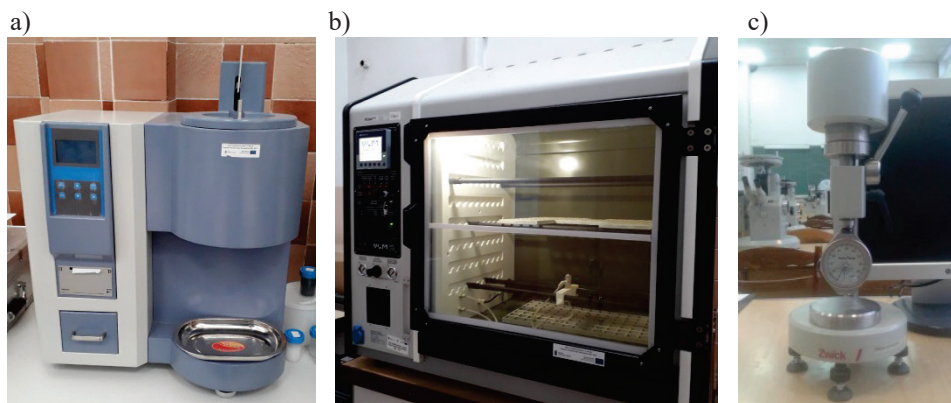
Rys. 38. Widok: a) analizatora termograwimetrycznego TGA Q500, TA Instruments, b) różnicowego kalorymetru skaningowego DSC Discovery

Badania właściwości mechanicznych prowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z010 (rys. 39).



Rys. 39. Widok maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z010

Prowadzono także badania dodatkowe i uzupełniające. Były to m.in.: ocena współczynników płynięcia, badania wilgotności PLA, twardości próbek, itp.



Rys. 40. Widok: a) plastometru TRP-400B, b) komory wilgotnościowej CCT 400-FL VDA-I, c) twardościomierza Shore'a

Badania współczynników płynięcia prowadzono za pomocą plastometru TRP-400B (rys. 40a) przy temperaturze cylindra pomiarowego $t = 210^{\circ}\text{C}$ oraz obciążeniu tłoczka $m = 2160\text{ g}$. Ocenę wilgotności prowadzono za pomocą komory wilgotnościowej CCT 400-FL VDA-I (rys. 40b), tradycyjnej wagi laboratoryjnej oraz suszarki przemysłowej SHINI SHD-T. Badania twardości prowadzono za pomocą twardościomierza Shore'a firmy Zwick (rys. 40c). Szczegóły dotyczące metodyki poszczególnych badań przedstawiono w dalszej części pracy przy ich opisie i analizie.

Próbki napelniaczy otrzymano z Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej. Obserwacje mikroskopowe przekrojów poprzecznych w celu potwierdzenia obecności włókien PLA prowadzono za pomocą mikroskopu konfokalnego OLYMPUS Lext OLS 4000.

Do pomiarów lepkości roztworów Sorensena, w których przechowywano próbki wyprasek podczas testów stabilności mechanicznej, wykorzystywano reometr Rheostress 600 firmy Thermo Scientific (rys. 41). Badania prowadzono w układzie stożek-płytki. Parametry pracy urządzenia ustalono podczas badań wstępnych, a następnie wykonywano po 5 powtórzeniach pomiarów lepkości przy prędkości ścinania 100 s^{-1} .



Rys. 41. Reometr Rheostress 600

Do pomiaru pH wykorzystano jonokonduktometr SevenMulti S47 firmy Mettler Toledo. Badania mikrobiologiczne prowadzono w specjalistycznym laboratorium mikrobiologicznym.

4.3. Badania wpływu parametrów procesu wtryskiwania na jakość użytkową wyrobów

Proces wtrysku realizowano za pomocą wtryskarki Borché BS60 (rys. 35a). Oceny właściwości wyrobów dokonano według metodyki opisanej w rozdziale 4. Do badań wykorzystano polilaktyd o symbolu 3052D firmy NatureWorks. Właściwości zastosowanego tworzywa zestawiono w tabeli 8.

Cykl badawczy podzielono na kilka najbardziej istotnych etapów. Przed wykonaniem badań przeprowadzono zabiegi suszenia w celu uzyskania odpowiedniej wilgotności polilaktydu, sterując temperaturą i czasem suszenia. Następnie, po przygotowaniu surowca, według zaleceń producenta, wykonano próby technologiczne.

Próby prowadzono w kierunku oceny wpływu temperatury ciekłego stopu, prędkości i ciśnienia plastyfikacji, prędkości i ciśnienia wtrysku oraz czasu i ciśnienia docisku na jakość użytkową wyrobów wtryskiwanych. Należy dodać, że z uwagi na złożoność procesu wtrysku, w niektórych przypadkach nie udało się ustalić wyłącznego wpływu jednego z wybranych parametrów na ocenianą jakość użytkową wyrobów. W takich przypadkach

posługiwano się złożonymi charakterystykami. Przeprowadzono także analizę teoretyczną ocenianych wielkości.

Tabela 8

Właściwości polilaktydu 3052D firmy NatureWorks

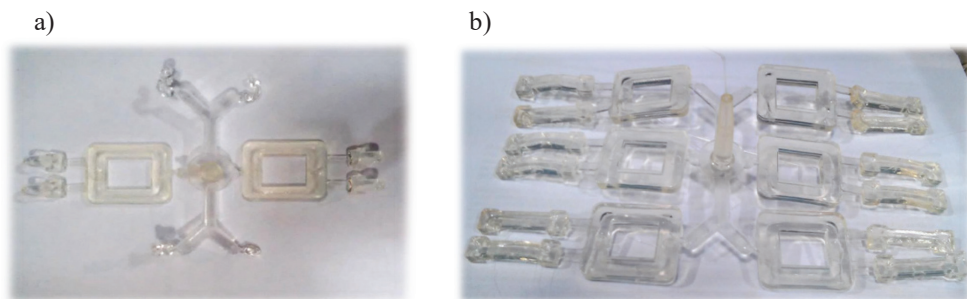
NatureWorks Ingeo 3052D Polylactic Acid	
INFORMACJE OGÓLNE	
Cechy	Tworzywo biodegradowalne, kompostowalne
	Nadaje się do kontaktu z żywnością
	Częściowo-krystaliczne
	Przezroczyste z wysokim połyskiem
	Wykonane z odnawialnych źródeł naturalnych
Metoda przetwórstwa	Zaprojektowane do przetwarzania metodą formowania wtryskowego
Postać	Granulat
Zastosowanie	Naczynia jednorazowe, sztucce, kubki; do kontaktu zewnętrznego
WŁAŚCIWOŚCI WEDŁUG ISO i ASTM	
Fizyczne*	Gęstość 1,24 g/cm ³
	Skurcz 0,3 ÷ 0,5 %
	Lepkość względna 3,30
Mechaniczne*	Wytrzymałość na rozciąganie 62 MPa
	Wydłużenie przy rozciąganiu 3,5 %
	Moduł sprężystości przy zginaniu 3600 MPa
	Wytrzymałość na zginanie 108 MPa
Termiczne*	Temperatura zeszklenia 55 ÷ 60 °C
	Temperatura krystalizacji stopu 145 ÷ 160 °C
Optyczne	Wyrazistość → materiał przezroczysty
INFORMACJE DOTYCZĄCE PRZETWÓRSTWA	
Parametry wtrysku**	Sugerowana maksymalna wilgotność 0,025 %
	Temperatura leja zasypowego 20 °C
	Temperatura strefy zasilania 165 °C
	Temperatura strefy sprężania 195 °C
	Temperatura strefy dozowania 205 °C
	Temperatura dyszy 205 °C
	Temperatura topnienia 200 °C
	Temperatura formy 25 °C
	Przeciwn ciśnienie 0,35 ÷ 0,69 MPa
	Prędkość ślimaka 100 ÷ 175 obr/min

* typowe właściwości – nie należy ich traktować jako dane techniczne, ** orientacyjne parametry początkowe (do ewentualnej dalszej optymalizacji)

(Materiały firmy NatureWorks LLC: Ingeo Biopolymer 3052D, 2018)

W celu przedstawienia wpływu czasu i ciśnienia docisku na przebieg procesu wtryskiwania i jakość wyrobów wykonano eksperyment według planu kompletnego PS/DK:3². Zgodnie z procedurą najpierw ustalono parametry procesu. Parametry te ustalono w oparciu

o szereg prób zaczynając od sytuacji skrajnie niedopuszczalnej – otrzymano jedynie wlewek z dwoma niedolanymi detalami (rys. 42a), a kończąc na parametrach, które pozwoliły oszacować proces i jakość wyrobów jako prawidłowe (rys. 42b).



Rys. 42. Widok wypraski: a) wybrakowanej – niedolanej, b) poprawnej

Po przeanalizowaniu wszystkich nastaw zadanych parametrów dokonano ich podziału na wartości minimalne, średnie i maksymalne. W odniesieniu do czasu docisku były to wartości: 1, 3 i 5 s. W odniesieniu do ciśnienia docisku: 2, 3 i 4 MPa. Następnie trzykrotnie wykonano próby wtryskowe przy ustalonych parametrach.

4.4. Ocena zmian objętości względnej fazy amorficznej i krystalicznej w wyprasce

Badania w zakresie stanów fizycznych oraz odpowiadających im charakterystycznych temperatur i stopnia krystaliczności prowadzono za pomocą analizatora termograwimetrycznego TGA oraz skaningowego kalorymetru różnicowego DSC.

Badania za pomocą TGA prowadzono przy zakresie badawczym 25-600°C oraz prędkości grzania 10°C/min. Badania wykonane za pomocą TGA posłużyły do ustalenia temperatury początku T_p i końca T_k rozkładu tworzywa oraz temperatury maksymalnej prędkości rozkładu T_{max} . Na podstawie otrzymanych wartości tych temperatur wnioskowano o zmianach masy cząsteczkowej badanych próbek. Ostateczną weryfikację masy cząsteczkowej wykonano za pomocą chromatografu żelowego Waters 2695 we współpracy z Politechniką Łódzką oraz chromatografu żelowego Agilent Technologies 1260 LFCh-34 we współpracy z firmą ChM.

Testy z wykorzystaniem DSC realizowano przy zakresie badawczym 50 – 300°C, i prędkości grzania 5°C/min. Celem badań wykonanych za pomocą DSC była ocena wartości cech niezbędnych do obliczenia stopnia krystaliczności próbek wtryskowych z PLA. Wykonane badania DSC zinterpretowano za pomocą oprogramowania TRIOS. Korzystając z funkcji „Peak integration” obliczono wartość entalpii zimnej krystalizacji (pik egzotermiczny) i entalpii topnienia (pik endotermiczny). Obliczone wartości entalpii wykorzystano do obliczenia stopnia krystaliczności próbek według wzoru:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_{m(100\%)}}$$

gdzie:

- X_c – stopień krystaliczności,
- ΔH_m – entalpia topnienia próbki,
- ΔH_c – entalpia zimnej krystalizacji próbki,
- $\Delta H_{m(100\%)}$ – entalpia topnienia całkowicie krystalicznego PLA równa 110 J/g

Analizie poddano również wartość entalpii topnienia próbek bez odejmowania od nich entalpii zimnej krystalizacji. Miało to na celu określenie hipotetycznego maksymalnego stopnia krystaliczności, możliwego do uzyskania po wyżarzeniu wyrobów w podwyższonych temperaturach. Jest to częstą praktyką mającą w prosty sposób określić właściwości wytrzymałościowe uformowanych uprzednio wyrobów. Maksymalny stopień krystaliczności obliczono ze wzoru:

$$X_c^M = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m(100\%)}}$$

4.5. Ocena zmian masy cząsteczkowej

Proces wtryskiwania wyrobów realizowano za pomocą wtryskarki Borsche BS60, przy zmiennych parametrach wtrysku (tabela 9). Przed przystąpieniem do procesu wtryskiwania granulatu poddano suszeniu przez okres 4 godzin w temperaturze 60°C. Parametry wtrysku ustalono w oparciu o doświadczenia własne. W odniesieniu do prowadzonych prób określono parametry optymalne – mając na uwadze masę wtrysku oraz ocenę jakości wizualnej wyrobów.

Po określeniu najkorzystniejszych – optymalnych technologicznie parametrów dodatkowo przyjęto zaniżone i zawyżone wartości wytypowanych parametrów. Ze względu na dużą liczbę parametrów mających wpływ na przebieg procesu i jakość wyrobów ograniczono się do najbardziej krytycznych parametrów procesu, i do analizy wybrano zmienne: ciśnienie wtrysku, prędkość wtrysku, ciśnienie oraz czas docisku.

Kombinację przyjętych parametrów przedstawia tabela 9. Należy dodać, że przyjęte kombinacje, poza zestawem parametrów optymalnych, były ukierunkowane na ogólne sprawdzenie wpływu zaniżonych i zawyżonych parametrów wtrysku na zmiany temperatur początku i końca rozkładu PLA. Po przygotowaniu eksperymentu wykonano detale według przyjętych założeń. Następnie z wyrobów pobrano próbki i poddano je analizie termicznej. W tym celu wykonano badania za pomocą analizatora TGA Q500, oraz analizatora DSC Discovery.

Tabela 9

Wartości parametrów przyjętych do badań

Temperatury stref cylindra T, (°C)				
Dysza	Strefa 3		Strefa 2	Strefa 1
195	200		190	180
Próbka *	Parametry			
	Ciśnienie wtrysku (MPa)	Prędkość wtrysku (%)	Ciśnienie docisku (MPa)	Czas docisku (s)
A	7	60	4	5
B	7	60	4	0,5
C	7	60	1	0,5
D	6	60	0,5	0,5
E	10	60	10	5
F	7	100	10	5
G	7	40	14	5
H	7	50	14	5
I	7	60	5	5
J	7	60	4	2

* A – wartości parametrów optymalnych, B-D, I-J – wartości parametrów zaniżonych, E-H – wartości parametrów zawyżonych

4.6. Ocena stabilności właściwości mechanicznych wyrobów z PLA

W etapie pierwszym wykonano testy, których celem była ocena wpływu parametrów procesu wtryskiwania na stabilność i zmiany właściwości mechanicznych wyrobów z PLA przechowywanych w modelowych płynach biologicznych. Do badań wykorzystano granulaty PLA oznaczony jako 6201D (tabela 10). Granulat przed procesem wtryskiwania suszono w suszarce SHINI SHD-T w temperaturze 60°C przez 3 godziny (do uzyskania wilgotności 0,025%). Po wysuszeniu granulaty zasypywano bezpośrednio do szczelnie zamykanego leja zasypowego wtryskarki.

Tabela 10

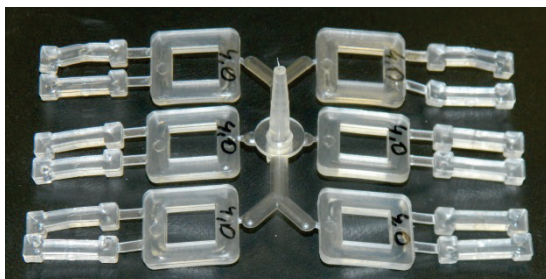
Wybrane właściwości fizykochemiczne PLA 6201D

Właściwości fizyczne	PLA 6201D	Norma ASTM
Gęstość, (g/cm ³)	1,24	D792
Lepkość względna	3,1	D792
MFR – (g/10 min), 210°C	15	D1238
Gęstość w stanie płynnym – (g/cm ³), 230°C	1,08	D792
Temperatura topnienia, °C	160÷170	D3418
Temperatura zeszklenia, °C	55÷60	D3417

(Materiały firmy NatureWorks LLC: Ingeo Biopolymer 6201D, 2018)

Proces wtryskiwania realizowano za pomocą wtryskarki BORCHE BS 60 sterując czasem i ciśnieniem docisku. Czas docisku zmieniano w zakresie od 1 do 4 s, stosując skok co jedną sekundę. Ciśnienie docisku zmieniano w zakresie od 1 do 4 MPa, ze skokiem co 1 MPa. Zakres parametrów czasu i ciśnienia docisku był dobierany w testach wstępnych. Dolny i górny zakres tych parametrów ustalono na podstawie pomiaru masy wyrobów. Najpierw wykonywano wtrysk przy zerowym ciśnieniu i zerowym czasie docisku do momentu uzyskania 90-cio procentowego wypełnienia formy.

W ten sposób uzyskano stan wyjściowy niepełnych wyrobów, do dalszych prób technologicznych, bez upakowania struktury. Następnie wykonano próby przy minimalnym czasie i ciśnieniu docisku, tj. $t=1$ s, $p=1$ MPa.



Rys. 43. Widok przykładowej wypraski

Testy te pozwoliły uzyskać pełne wypraski o minimalnej masie i minimalnym stopniu upakowania struktury. Wybrane wstępne wartości tych parametrów przyjęto za dolne wartości czasu i ciśnienia docisku. Następnie stopniowo zwiększano najpierw ciśnienie docisku (zaczynając od 1 MPa) przy minimalnym czasie docisku 1 sekundy. Po każdym wtrysku ważono detale poszukując ich maksymalnej, stabilnej masy. Ciśnienie docisku zwiększano do momentu ustabilizowania się maksymalnej masy wyrobów. Dzięki temu określono maksymalne ciśnienie docisku ($p=4$ MPa). W ten sam sposób ustalono górny zakres czasu docisku. Przy minimalnym poziomie ciśnienia docisku 1 MPa, stopniowo wydłużano czas docisku do momentu uzyskania maksymalnej, ustabilizowanej masy wyrobów. W ten sposób ustalono górny zakres czasu docisku $t=4$ s. Tak przeprowadzone testy wstępne pozwoliły uzyskać detale o maksymalnej masie i teoretycznie optymalnym stopniu upakowania struktury (rys. 43).

Można dodać, że prowadzenie prób przy wyższych wartościach czasu i ciśnienia docisku nie miało już sensu, gdyż nie obserwowano przyrostu masy wyrobów. Oznaczało to, że ciekły stop zastygał w przewężce i blokował dopływ materiału. Dzięki wykonanym testom wstępnym ustalono zakres czasu i ciśnienia docisku. Pozostałe parametry wtrysku były niezmiennie i wynosiły, dla przykładu: prędkość wtrysku = 70%, ciśnienie wtrysku = 5 MPa, temperatura formy = 20°C, temperatury stref cylindra od 170÷190°C. Dla tak ustalonych parametrów wykonano detale, z których pobierano próbki do badań. Przygotowano dwie grupy próbek o wymiarach (dł. x szer. x gr. – 30 x 6 x 4 mm). Jedna grupa, były to próbki wytworzone przy stałym ciśnieniu docisku wynoszącym 4 MPa i zmiennym czasie docisku (1÷4 s). Druga grupa próbek były to detale otrzymane przy stałym czasie docisku równym 4 s i zmiennym ciśnieniu docisku wynoszącym (1÷4 MPa). Uzyskano w ten spo-

sób próbki o teoretycznie minimalnym i maksymalnym stopniu zagęszczenia struktury. Tak przygotowane detale zanurzano w roztworze Sorensena¹ o składzie:

- A) 1/15 mol/l KH_2PO_4 – 9,078 g KH_2PO_4 na litr H_2O ,
- B) 1/15 mol/l Na_2HPO_4 – 11,876 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na litr H_2O .

Przy czym objętość poszczególnych reagentów w roztworze wynosiła 18,2% A oraz 81,8% B. Wyroby przechowywano w płynie Sorensena przez okres 2, 4 i 6-ciu tygodni w temperaturze 37°C, w cieplarni laboratoryjnej.

Po upływie poszczególnych okresów czasu detale poddano badaniom w statycznej próbie rozciągania za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z010, zgodnie z normą DIN EN ISO 527-1, DIN EN ISO 527-2. Badania rozciągania prowadzono przy prędkości trawersy $v = 50$ mm/min. Każdą próbę powtórzono 5 razy.

Należy dodać, że wyjściowy kształt próbek uniemożliwiał wykonanie próbek zgodnych z normą (ze względu na kształt gniazda w formie wtryskowej), jednak cały proces badawczy zrealizowano zgodnie z podaną normą. Ponadto, w wyniku przeprowadzonych testów udało się zarejestrować jedynie wartości siły, przy której dochodziło do zerwania próbki. Na tej podstawie obliczono wytrzymałość na rozciąganie.

Po próbach starzenia wykonano dodatkowo ocenę lepkości oraz pH płynów, w których przechowywano próbki.

4.7. Ocena zdolności namnażania bakterii na PLA wzbogacanym grafenem

Z 24-godzinnej hodowli bakterii *E. coli* ATCC 25922 i *E. coli* O157 wykonano zawiesiny o inokulum 10^5 komórek bakterii/1 ml podłoża płynnego BHI. Badane próbki wyprasek biopolimerowych umyto detergentem i na koniec przepłukano 3x w jałowej wodzie destylowanej. Po osuszeniu zanurzano je w zawiesinach bakteryjnych przeniesionych po 5 ml do jałowych pojemników. Hodowle inkubowano w temperaturze pokojowej $21 \pm 2^\circ\text{C}$. Określano wyjściową gęstość optyczną zawiesin *E. coli* w podłożu BHI przy 620 nm oraz po 12, 24, 48, 60 i 72 godzinach inkubacji. Równocześnie posiewano zawiesiny na podłoża stałe po 0,01 i 0,001 ml badanych zawiesin *S. epidermidis* w celu oceny ilości bakterii w 1 ml podłoża. Badanie przeprowadzono w trzech powtórzeniach.

4.8. Analiza statystyczna wyników

Wszystkie uzyskane wyniki badań analizowano przy wykorzystaniu pakietu Statistica 13.1, wykorzystując standardowe statystyki opisowe, analizę wariancji, ale też modele zaawansowane typu estymacja nieliniowa – dla kompletnego planu eksperymentu (zgodnie z metodą opisaną w rozdziale 1.2 – str. 35 – 39).

¹ Płyn sorensena wybrano jako przykładową modelową ciecz fizjologiczną, zakładając że będzie wskaźnikiem określającym tendencje do zachowania się tego typu wyrobów w płynach fizjologicznych.

5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań podstawowych, w odniesieniu do postawionych w pracy celów, wyniki badań uzupełniających na tle doniesień literaturo-
wych oraz dyskusję związaną z poruszaną tematyką.

5.1. Parametry procesu wtryskiwania oraz ich wpływ na jakość użytkową wyrobów

W rozdziale tym opisano wpływ wybranych parametrów procesu wtryskiwania na jakość użytkową wyrobów wykorzystując rezultaty uzyskane w testach technologicznych.

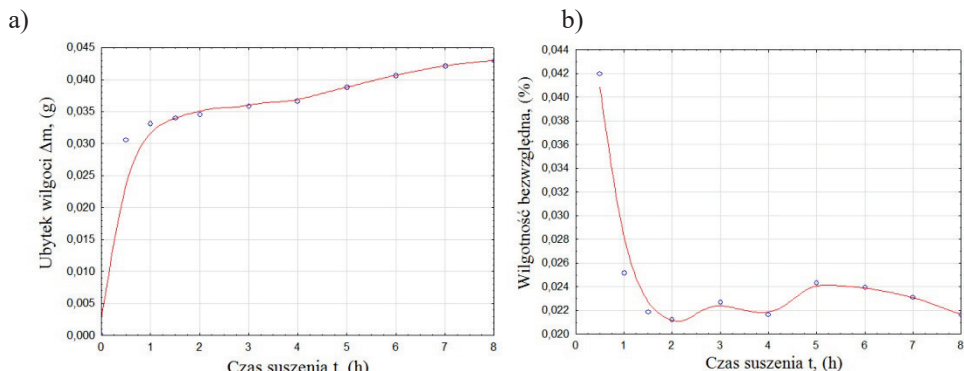
5.1.1. Wilgotność, temperatura i czas suszenia

Do wad polilaktydu można zaliczyć łatwość pochłaniania wilgoci, przez co łatwiej ulega on degradacji (Malinowski i Łubkowski, 2010; Żenkiewicz i Richert, 2009; Gołębiowski i in., 2008). Jego wilgotność ma więc istotne znaczenie dla jakości użytkowej wtryskiwanych wyrobów. Stąd, dla uniknięcia degradacji spowodowanej wchłoniętą wodą oraz późniejszym obciążeniem temperaturowym, przed procesem przetwórstwa PLA należy suszyć (Zwierzyński, 2015; Jałbrzykowski i in., 2017). Ilość pochłanianej wilgoci zależy m.in. od budowy morfologicznej PLA. Jak wynika z literatury, mery PLA mogą się cechować różnicowaną chiralnością (Malinowski i Łubkowski, 2010; Broniewski, 2000; Przygocki, 1998). Obecność w łańcuchu polimerowym PLA merów o odmiennej chiralności (L i D) wpływa na obniżenie jego zdolności do krystalizacji. Oddziałuje to jednocześnie na większą podatność do pochłaniania wilgoci, co z kolei sprzyja procesowi degradacji PLA.

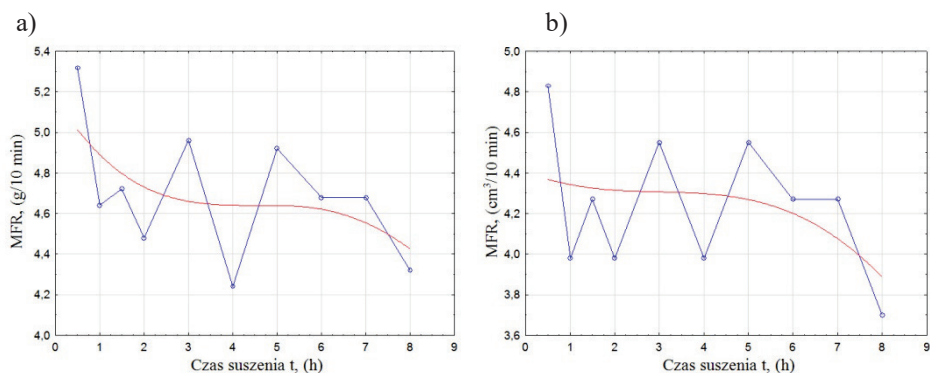
Mając powyższe na uwadze przeprowadzono badania wpływu czasu suszenia na wilgotność PLA oraz jego wybrane właściwości fizykochemiczne. Do badań wykorzystano granulaty PLA, który suszono za pomocą przemysłowej suszarki do tworzyw sztucznych SHINI SHD-T (chodziło o odzwierciedlenie warunków panujących na wtryskowni) w temperaturze 50°C przez 8 godzin. Oceniano rzeczywistą wilgotność granulatu i jej wpływ na współczynniki płynięcia oraz przemiany temperaturowe za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC.

Wyniki pomiarów masy tworzywa oraz wilgotności podczas procesu suszenia przedstawiono na rys. 44. Otrzymane dane wskazują, że największy ubytek masy i największe obniżenie wilgotności uzyskuje się podczas pierwszych dwóch godzin suszenia. Uzyskuje się wówczas wilgotność zalecaną przez producenta, średnio na poziomie 0,025%. Dalsze suszenie materiału nie przynosi już istotnych zmian wilgotności. Należy jednak pamiętać, że nawet małe zmiany wilgotności PLA, mogą wpływać na jego zachowanie w procesie wtryskiwania. Uwzględniając ten aspekt wykonano badania współczynników płynięcia PLA po różnym czasie suszenia (rys. 45). Z otrzymanych danych wynika, że wartości współczynników płynięcia MVR i MFR (rys. 45) zmniejszają się wraz z wydłużaniem czasu suszenia. Zmiana wartości współczynników, w sensie liczbowym, nie jest duża. Jednak różnica pomiędzy wartością początkową, a końcową wynosi ok. 20÷25%, co w przypadku współczynników płynięcia wilgotnego tworzywa na poziomie 20, dawałoby

wartość po wysuszeniu ok. 15. Tak istotna zmiana bez wątpienia ma znaczący wpływ na zachowanie się stopu podczas procesu przetwarzania. Oczywiście, dodatkowo należy pamiętać, że wilgotne tworzywo podczas przetwarzania szybciej ulega degradacji.



Rys. 44. Zależność (PLA 4043D): a) ubytku wilgotności, b) wilgotności w funkcji czasu suszenia



Rys. 45. Wpływ czasu suszenia na zmianę współczynnika płynięcia (PLA 4043D): a) MFR, b) MVR

5.1.2. Temperatura ciekłego stopu

Z uwagi na tematykę niniejszej monografii skupiono się na zagadnieniu wpływu temperatury ciekłego stopu na właściwości użytkowe wyrobów z PLA. Warto jest wspomnieć, że temperatura ciekłego stopu ma wpływ, m.in. na stopień krystaliczności. Stopień krystaliczności z kolei ma wpływ, np. na właściwości mechaniczne tworzywa. Jak ogólnie wiadomo, detale o strukturze krystalicznej cechują się korzystniejszymi charakterystykami mechanicznymi, w porównaniu do wyrobów amorficznych.

Ze względu na długi czas krystalizacji czystego PLLA (głównego składnika komercyjnych tworzyw polilaktydowych), detale uzyskiwane metodą wtrysku są niemal całkowicie

amorficzne (Okada i in., 2009; Arnoult, 2007). Wynika to z krótkich czasów chłodzenia wyrobów uzyskiwanych techniką wtryskiwania. Czas chłodzenia wyrobów wtryskiwanych dla tradycyjnych tworzyw waha się w granicach od kilku do kilkunastu sekund, co jest stanowczo za krótko dla uzyskania struktury krystalicznej (dla jej uzyskania potrzeba odpowiednio długiego czasu). Dlatego detale te cechuje przeważająca struktura amorficzna i stąd też wynikają ich stosunkowo mało korzystne właściwości mechaniczne w porównaniu do wyrobów z krystalicznego PLA.

Od strony stereochemii, komercyjne PLA składa się w większości z PLLA oraz domieszki PDLA. Wzrost zawartości PDLA o jeden punkt procentowy wydłuża czas potrzebny na pełne zajście krystalizacji o ok. 40% (Auras i in., 2010). Literatura donosi, że cząsteczki poli(kwasu D-mlekowego) działają z jednej strony jak czynnik zarodkujący, a z drugiej jak przeszkody podczas rozrostu sferolitów fazy krystalicznej – sumaryczny wpływ tych struktur (PLLA, PDLA) na stopień krystaliczności tworzywa jest więc negatywny. Znane są jednak dodatki, które z powodzeniem używane są jako czynniki powodujące heterogeniczne zarodkowanie krystalitów PLA. Badania Kolstada (Kolstad, 1996) potwierdziły możliwość zastosowania talku jako czynnika nukleacyjnego dla polilaktydu. Sześcioprocentowy dodatek tego minerału do czystego PLLA obniża czas całkowitej krystalizacji z 6 minut do 25 sekund, a więc ponad 12 razy. Dla próbek wykonanych z komercyjnej odmiany PLA (3% izomeru D) odnotowuje się spadek czasu krystalizacji z 7 do 1 minuty. Proces krystalizacji polilaktydu z dodatkiem talku zachodzi najintensywniej w ok. 110°C, a więc w temperaturze niższej niż dla czystego tworzywa – co ułatwia uzyskanie wysokokrystalicznego PLA podczas wtrysku.

Z analizy źródeł literaturowych wynika, że podczas wtryskiwania komercyjnego PLA, jeżeli zachodzi potrzeba otrzymania wyrobu krystalicznego, należy ustawić możliwie najwyższą temperaturę formy – nawet powyżej 80°C (Ren, 2010; Injection Molding Guide for Ingeo Biopolimer, 2018). Taka temperatura nie powoduje gwałtownego schłodzenia tworzywa, które prowadzi do powstania struktury amorficznej. Stosując odpowiednio długi czas docisku i chłodzenia, rzędu kilkudziesięciu sekund, można uzyskać wypraski o stopniu krystaliczności ok. 40%. Problemem jest jednak ich usuwanie z formy, ze względu na to, że polimer jest wówczas rozgrzany powyżej temperatury zeszklenia, zachodzi bardzo duże ryzyko deformacji lub przebijania wyrobów trzpieniami wypychaczy podczas procesu rozformowania. Z tego względu optymalna temperatura formy, przy której produkcja seryjna jest możliwa, wynosi do ok. 50°C (Ren, 2010).

Producenci granulatu PLA w kartach materiałowych tworzyw umieszczają wartość temperatury masy podczas przetwórstwa wtryskowego na ogólnym poziomie ok. 180÷230°C. Firma NatureWorks w swoich materiałach dotyczących tworzyw Ingeo (Injection Molding Guide for Ingeo Biopolimer, 2018; Materiały firmy NatureWorks LLC: Ingeo Biopolymer 3052D, 2018; Materiały firmy NatureWorks LLC: Polymer 3100HP, 2018) podaje zróżnicowane wartości temperatur. Jako ich uśrednienie można podać następujące sugerowane parametry procesu: temperatura zasypu 20°C, temp. strefy zasilania 165÷180°C, temp. strefy sprężania 180÷195°C, temperatury strefy dozowania i dyszy 190÷205°C, gorących kanałów 205÷230°C, temperatura formy 25°C dla gatunków amorficznych i 80÷120°C dla gatunków krystalicznych, obroty ślimaka na poziomie 50÷100 obr/min oraz przeciwnieciśnienie na poziomie 1,0÷1,5 MPa (10÷15 bar). Producent zaleca także stosowanie ślimaków o stopniu sprężania w zakresie 2,5÷3 oraz dłuższych niż dla

PET i PS czasów chłodzenia. Stosowanie niskiej temperatury formy w dłuższej perspektywie czasu może powodować odkładanie się warstwy polilaktydu w jej gniazdach. Aby zapobiec temu problemowi, zalecane jest także stosowanie wysokich prędkości wtrysku.

Mając na uwadze dość ogólne zalecenia producenta wykonano badania wpływu temperatury masy na właściwości mechaniczne i stopień krystaliczności wyrobów przy najkorzystniejszych temperaturach stref grzewczych układu uplastyczniającego wtryskarki. Za najkorzystniejsze (optymalne technologicznie) temperatury przyjęto nastawy (oznaczenie 0, tabela 11, rys. 46), które wcześniej ustalono na podstawie badań wstępnych. Kierowano się wstępnymi zaleceniami producenta, jednak ostatecznie ustalono te nastawy w oparciu o doświadczenia własne, dobierając je pod kątem jakości wyprasek oraz przebiegu procesu. Nastawy dobrane zostały na drodze kompilacji kilku cech wyprasek. Jako główne można wymienić: masę wypraski, czas cyklu, jakość wizualną wypraski (zapady, niedolewy, itp.), właściwości mechaniczne. Próbkę wyprasek wykonano z PLA 3052D przy wartościach parametrów zestawionych w tabeli 11. Zastosowano temperaturę lekko zaniżoną, optymalną oraz lekko podwyższoną (zalecane przez producenta średnie wartości nastaw to 200/200/190/175 – dysza/strefa dozowania/strefa sprężania/strefa zasilania).

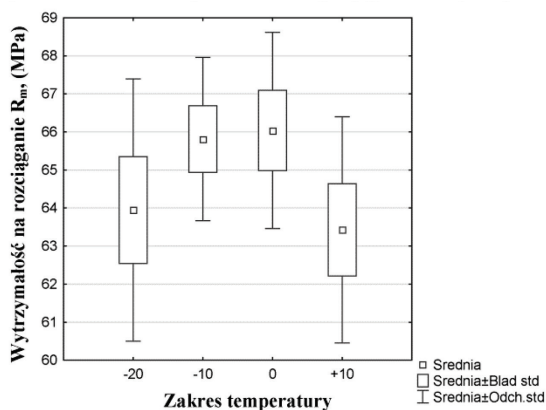
Tabela 11

Nastawy stref grzewczych cylindra wtryskarki

Nastawy Temperatura	-20				-10				0				+10			
	D	3	2	L	D	3	2	L	D	3	2	L	D	3	2	L
Wartość, (°C)	185	180	170	160	190	190	180	170	195	200	190	180	200	210	200	190

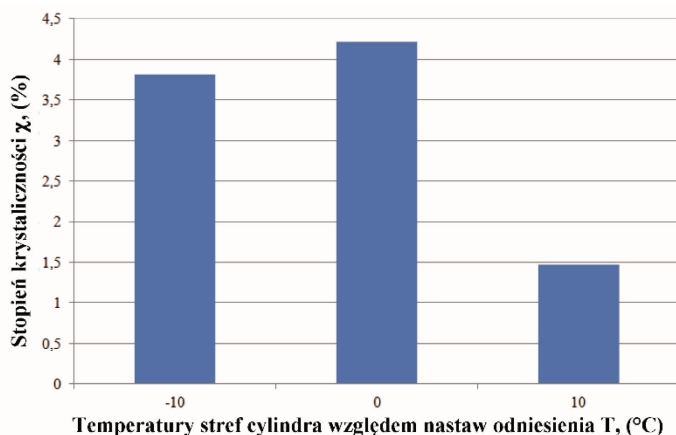
Oznaczenia: D– dysza; 2, 3– kolejne strefy, L– lej zasypowy

Na rys. 46 przedstawiono wyniki oceny wytrzymałości na rozciąganie w zależności od nastaw temperaturowych na strefach cylindra, dla przygotowanych próbek.



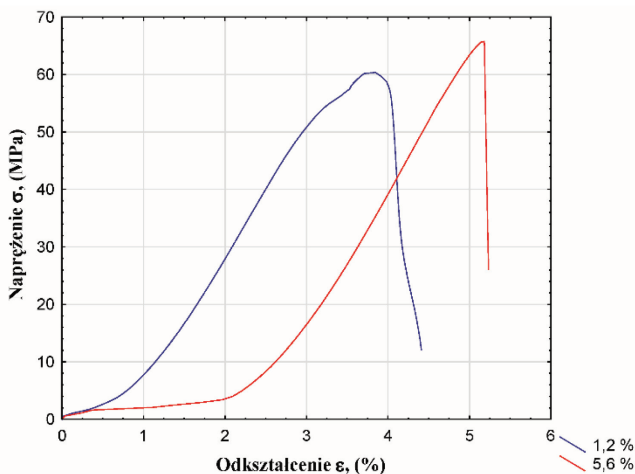
Rys. 46. Zależność wytrzymałości na rozciąganie od temperatury stopu

Przedstawione wyniki wskazują, że próbki wykonane w temperaturach optymalnych (opracowanych na bazie własnych doświadczeń) wykazują najkorzystniejsze wartości wytrzymałości na rozciąganie. Mając powyższe na uwadze, oraz uwzględniając wpływ temperatury stopu na zmianę krystaliczności, dla wybranych próbek wykonano badania stopnia ich krystaliczności (rys. 47). Pełniejszy opis tych badań zamieszczono w dalszych rozdziałach.



Rys. 47. Zależność stopnia krystaliczności od temperatury stref cylindra

Wyniki opisanych badań potwierdziły wpływ temperatury stopu (stref cylindra) na zmianę stopnia krystaliczności. Okazało się, że próbki wykonane w optymalnych temperaturach wykazywały największy stopień krystaliczności, co przełożyło się korzystnie na wartość wytrzymałości na rozciąganie (rys. 48).



Rys. 48. Krzywe rozciągania PLA z różnym stopniem krystaliczności

Dodatkowo okazało się, że w przypadku próbki o wyższej krystaliczności zaobserwować można (oprócz wyższej wartości wytrzymałości na rozciąganie) większe odkształcenie przy zerwaniu (rys. 48). Ponadto, do ok. 2% odkształcenia względnego, naprężenia w próbce o wyższej krystaliczności nie wzrastały w znaczący sposób. Natomiast w próbce amorficznej (stopień krystaliczności 1,2%) już od początku procesu powstawały znacznie większe naprężenia wewnętrzne.

Jako potwierdzenie uzyskanych zależności można przedstawić dane zawarte w tabeli 12, gdzie zestawiono właściwości materiału Ingeo 3100HP (prod. NatureWorks). Dane te dotyczą amorficznej i krystalicznej postaci tego tworzywa. Jak widać z danych zamieszczonych w tabeli, wzrost krystaliczności wpływa na zmiany właściwości wytrzymałościowych materiału – zwłaszcza udarności, modułu Younga i temperatury ugięcia pod obciążeniem.

Z technologicznego punktu widzenia wzrost temperatury cylindra wpływa na zwiększenie skurczu przetwórczego. Podwyższona temperatura stopu wpływa na zmniejszenie jego lepkości, a jednocześnie zwiększa się długość płynięcia polimerowej masy, co ułatwia proces wtryskiwania (zmniejsza się ciśnienie wtrysku). Ponadto, dzięki temu można uzyskać większy stopień krystaliczności (w ograniczonym zakresie), ale zmniejsza się stopień orientacji łańcuchów polimerowych.

Tabela 12

Właściwości mechaniczne tworzywa Ingeo 3100HP

Właściwość	Tworzywo amorficzne	Tworzywo krystaliczne
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	64	65
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	3,4	2,2
Udarność wg Izoda (J/m)	18,2	32
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	108	112
Moduł sprężystości (GPa)	3,6	4,4
Temperatura ugięcia pod obciążeniem (°C)	54	149
Skurcz liniowy (%)	0,2 – 0,4	1,7 – 1,8

(Materiały firmy NatureWorks LLC: Polymer 3100HP, 2018)

Oczywiście, podwyższona temperatura cylindra wpływa na zwiększone obciążenia termiczne stopu, ale np. zmniejsza się widoczność linii łączenia. Ponadto wyższa temperatura stopu skutkuje dłuższym czasem docisku. Ogólnie można powiedzieć, że ustalenie optymalnej temperatury stopu wymaga wielokryterialnego podejścia i zawsze stanowi to indywidualne zagadnienie.

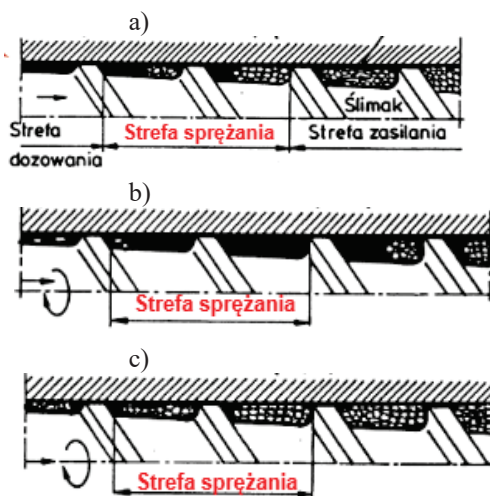
5.1.3. Prędkość i przeciwcisnienie plastyfikacji

Jednym z parametrów, do którego niesłusznie przykładają się mniej uwagi, jest prędkość plastyfikacji oraz wartość przeciwcisnienia. Prędkość plastyfikacji, która uzależniona jest od obrotów ślimaka oraz przeciwcisnienia, ma zasadniczo wpływ przede wszystkim na trzy elementy procesu: czas cyklu, stopień ujednolodnienia i temperaturę masy w cylindrze. Im krótszy jest czas plastyfikacji, tym krótszy jest czas cyklu, pod warunkiem, że to właśnie

czas plastyfikacji wpływa na wydłużenie czasu cyklu. Może się bowiem zdarzyć, że pomimo krótkiego czasu plastyfikacji, czas chłodzenia jest dłuższy od czasu plastyfikacji i pomimo tego iż proces plastyfikacji się skończył, to nie skończył się jeszcze cykl, bo trwa chłodzenie detalu.

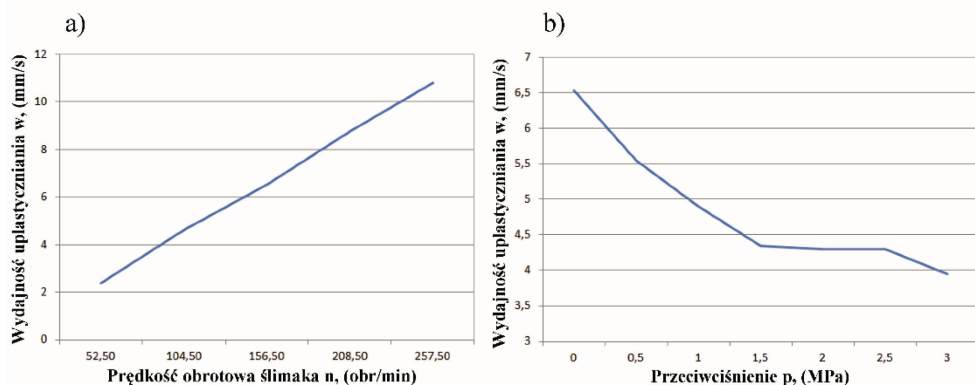
W odniesieniu do stopnia ujednorodnienia i temperatury masy można powiedzieć, że niewłaściwie dobrane mogą prowadzić do tego, iż plastyfikacja może być prawidłowa, przedwczesna oraz opóźniona. Prawidłowa plastyfikacja to plastyfikacja przy odpowiednio dobranych obrotach ślimaka oraz przeciwcisnieniu. Plastyczna masa w cylindrze charakteryzuje się wówczas odpowiednim zhomogenizowaniem termicznym i mechanicznym. Dla prawidłowego przygotowania plastycznej masy proces plastyfikacji powinien zachodzić w strefie sprężania (rys. 49a).

W przypadku, kiedy plastyfikacja zachodzi przed strefą sprężania, mamy do czynienia z przedwczesną plastyfikacją (rys. 49b), natomiast kiedy zachodzi ona za strefą plastyfikacji, mamy do czynienia z opóźnioną plastyfikacją (rys. 49c). W przypadku przedwczesnej plastyfikacji można spodziewać się wad wyrobów typu przypalenia, pęcherze gazowe. Natomiast w przypadku opóźnionej plastyfikacji mogą wystąpić w detalu widoczne niestopione granulki tworzywa.



Rys. 49. Schematyczny przebieg procesu plastyfikacji w cylindrze wtryskarki: a) plastyfikacja optymalna, b) plastyfikacja przedwczesna, c) plastyfikacja opóźniona; (Zięba, 2018)

Za właściwy przebieg plastyfikacji odpowiada przede wszystkim prędkość ślimaka oraz wartość przeciwcisnienia plastyfikacji. W odniesieniu do prędkości ślimaka, wzrost obrotów ślimaka wpływa na skrócenie czasu uplastyczniania, ale jednocześnie na pogorszenie stopnia ujednorodnienia masy, a w przypadku tworzyw z wypełniaczami włóknistymi na skrócenie (rozdrobienie) włókien. Ponadto, wzrost obrotów ślimaka zwiększa ciepło tarcia w układzie ślimak cylinder, zwiększa się temperatura masy, rośnie też wydajność uplastyczniania (rys. 50a).



Rys. 50. Zależność wydajności uplastyczniania od (PLA 6201D): a) prędkości obrotowej ślimaka, b) przeciwcisnienia

W odniesieniu do przeciwcisnienia można powiedzieć, że zbyt wysokie przeciwcisnienie to wzrost temperatury masy, a tym samym możliwość degradacji termicznej i przypalen stopu oraz wydzielania się gazów. Ponadto, prowadzi ono do wydłużenia czasu dozowania, zmniejsza się wydajność uplastyczniania (rys. 50b), a w skrajnym przypadku może dojść do zatrzymania ruchu wstecznego ślimaka i niemożności zadozowania maszyny. Zbyt niskie przeciwcisnienie plastyfikacji jest jednym z czynników mających wpływ na pogorszenie ujednoludzenia termicznego i mechanicznego stopu, co może się objawić niestopionymi granulakami w detalach.

W kontekście zaleceń technologicznych literatura branżowa donosi, iż w przypadku tworzyw niewzmocnionych, maksymalna sugerowana prędkość obwodowa ślimaka powinna wynosić 0,4 m/s. Natomiast w przypadku tworzyw wzmocnionych włóknem szklanym prędkość obrotowa ślimaka powinna być znacznie mniejsza. Dane literaturowe (Wtrysk Tworzyw Amorficznych, 2019; Wtryskiwanie Tworzyw Amorficznych, 2018) wskazują, że prędkość obwodowa ślimaka nie powinna przekraczać 0,2 m/s. Taka prędkość ślimaka pozwala ograniczyć zjawisko pęknięcia włókien szklanych oraz zapobiegać nadmiernemu zużyciu ściernemu kanału ślimaka. W tabeli 13 przedstawiono zalecane maksymalne prędkości obrotowe ślimaków dla wybranych typów tworzyw.

Tabela 13

Zalecane maksymalne prędkości obrotowe ślimaków dla różnych typów tworzyw

Materiał	Maksymalna prędkość obrotowa, (mm/s)	Średnica ślimaka, (mm)					
		25	25	45	60	80	110
		Maksymalna liczba obrotów					
PS	1200	916	655	509	382	286	208
PE	1200	916	655	509	382	286	208
PP	1200	916	655	509	382	286	208
ABS	600	458	327	255	191	143	104

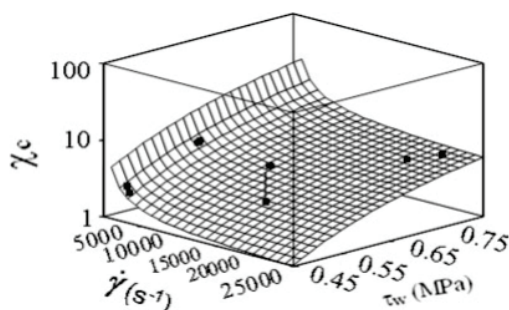
Materiał	Maksymalna prędkość obrotowa, (mm/s)	Średnica ślimaka, (mm)					
		25	25	45	60	80	110
		Maksymalna liczba obrotów					
SAN	600	458	327	255	191	143	104
PA66	800	608	436	340	254	190	138
PG+GF	600	458	327	255	191	143	104
PC	500	381	273	212	159	119	87
PC/ABS	400	304	218	170	127	95	69
POM	700	535	382	297	223	167	122
PMMA	500	381	273	212	159	119	87
PPO	600	458	327	255	191	143	104
PET	500	381	273	212	159	119	87
PBT	600	458	327	255	191	143	104
CA	500	458	327	255	191	143	104
PVC-h	200	152	109	85	64	48	35
PVC-w	500	381	273	212	159	119	87

(Zięba, 2018)

5.1.4. Prędkość i ciśnienie wtrysku

Prace portugalskich naukowców (Ghosh i in., 2007) zwróciły uwagę na zagadnienie wpływu parametrów procesu wtrysku na właściwości wyrobów. Przeprowadzili oni serię eksperymentów wtryskując wysoce czyste PLLA przy różnych wartościach temperatur masy i formy oraz prędkości wtrysku i ciśnienia docisku. Następnie z użyciem symulacji numerycznych oraz badań DSC określono wpływ wymienionych czynników na właściwości strukturalne wyprasek. Chodziło tu przede wszystkim o wpływ prędkości ścinania i naprężeń ścinających na krystaliczność (uzyskano próbki o stopniu krystaliczności pomiędzy 1,5÷6,2%). Podczas badań wykazano, że na krystaliczność mają wpływ obie te zmienne, które charakteryzują przepływ masy w kanałach i gniazdach formy. Na rys. 51 przedstawiono wyniki tych badań.

Z przedstawionych danych wynika korzystny wpływ naprężeń ścinających oraz negatywny wpływ prędkości ścinania na stopień krystaliczności. Na tej podstawie można przypuszczać, że wolny przepływ masy, przy stosunkowo wysokich naprężeniach ścinających, to najlepsze warunki reologiczne do uzyskania wyższego stopnia krystaliczności. Należy pamiętać, że zwiększenie temperatury masy powoduje obniżenie naprężeń ścinających oraz wzrost prędkości ścinania. Zwiększenie prędkości wtrysku natomiast powoduje wzrost naprężeń ścinających i prędkości ścinania. Podsumowując, można powiedzieć, że w celu uzyskania możliwie wysokiego stopnia krystaliczności powinno się stosować kombinację niskiej temperatury masy oraz odpowiednio wysokiej prędkości wtrysku. Dodatkowym elementem przy wysokich prędkościach wtrysku jest orientacja struktury, która wpływa na wzrost właściwości mechanicznych wtryskiwanych wyrobów.



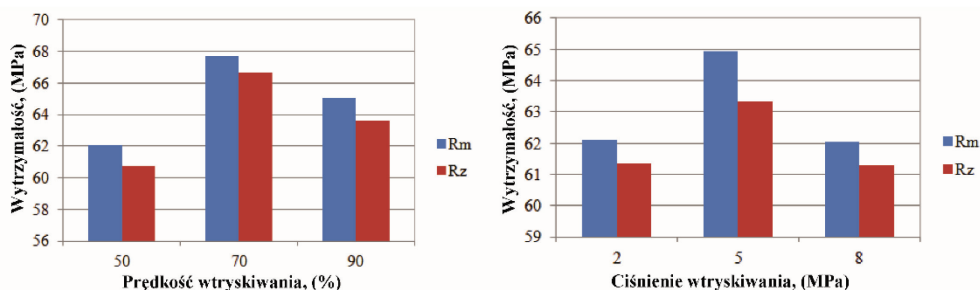
Rys. 51. Zależność stopnia krystaliczności PLA od szybkości ścinania i naprężeń ścinających; τ_w – naprężenia ścinające, $\dot{\gamma}$ – prędkość ścinania, χ_c – stopień krystaliczności (Ghosh i in., 2007)

Spostrzeżenia te przyczyniły się do badań nad nowoczesnymi technikami wtrysku. Jedną z takich specjalistycznych technik znana jest pod nazwą SCORIM (Shear Controlled Orientation in Injection Molding) (Costantino i in., 2013; Ghosh i in., 2008; Bilewicz i in., 2008). W technice tej, w układzie dolotowym formy wtryskowej, wykorzystuje się tłoczki zasilane zewnątrz. Zadaniem tych tłoczków jest dodatkowe przyspieszanie przepływu stopionej masy, co prowadzi do wzrostu naprężeń ścinających. Metoda ta znalazła zastosowanie m.in. w optymalizacji warunków przetwórstwa polipropylenu oraz mieszanki skrobi i EVOH – kopolimer etylen-alkohol winylowy. Badania wykazały przydatność metody SCORIM również w przetwórstwie PLA (Ghosh i in., 2008). Uzyskiwano dzięki niej strukturę zorientowaną jednokierunkowo, co pozwoliło na zwiększenie właściwości wytrzymałościowych materiału. Główną cechą wyrobów uzyskiwanych metodą SCORIM była znacznie większa homogeniczność struktury, w odróżnieniu od klasycznie wtryskiwanych wyrobów, których warstwa wierzchnia posiada inne właściwości. Rdzeń materiału przetwarzanego z użyciem SCORIM cechował się włókienkową budową, co zmniejsza jego kruchość i szybkość propagacji pęknięć pod wpływem przyłożonych sił. Ogólne wartości właściwości wytrzymałościowych zostały poprawione niemal dwukrotnie, bez utraty sztywności, co ma miejsce np. podczas modyfikowania tworzywa plastifikatorami lub przy kopolimeryzacji i blendowaniu.

Na rys. 52 przedstawiono wyniki badań własnych, gdzie oceniano wpływ prędkości i ciśnienia wtrysku na wybrane właściwości mechaniczne próbek z PLA. Badania wykonano przy zmiennej prędkości i ciśnieniu wtrysku, przy zachowaniu pozostałych parametrów na poziomie normatywnym, wyznaczonym we wcześniejszych testach.

Przedstawione dane wskazują, że istnieje pewien optymalny zakres prędkości i ciśnienia wtrysku, przy którym detale cechują się najkorzystniejszymi charakterystykami mechanicznymi. Przyjęty zakres prędkości i ciśnienia wtrysku (rys. 52) ustalono we wcześniejszych testach, na podstawie których stwierdzono, że przy prędkości wtryskiwania 70% (70% maksymalnej prędkości obrotowej ślimaka) oraz przy ciśnieniu wtryskiwania 5 MPa, uzyskiwano najlepsze jakościowo detale. Można jedynie podejrzewać, że wzrost wartości wytrzymałości wiąże się również ze zmianami strukturalnymi we wtryskiwanych detalach, co wpłynęło na poziom badanych cech. Jednocześnie należy dodać, że oprócz tego, iż

prędkość i ciśnienie wtrysku mają wpływ na jakość wizualną wyrobów, mają też wpływ na ich właściwości mechaniczne.



Rys. 52. Zależność wytrzymałości na rozciąganie i zerwanie, dla wyrobów z PLA (3051D), od: a) prędkości, b) ciśnienia wtrysku; R_m- wytrzymałość na rozciąganie, R_z- wytrzymałość na zerwanie

5.1.5. Czas i ciśnienie docisku

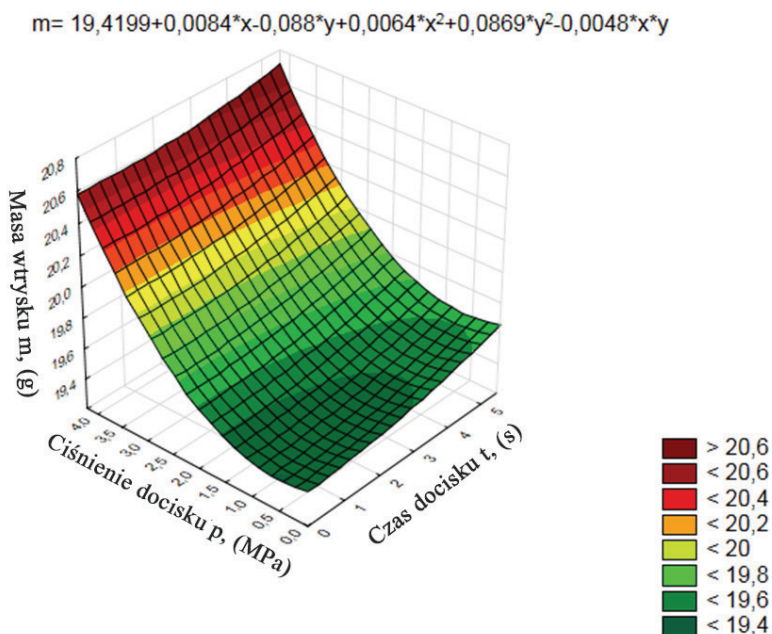
Tabela 14 przedstawia wyniki prób technologicznych wykonanych przy zmiennych wartościach czasu i ciśnienia docisku w odniesieniu do wagi wtrysku. Detale były oceniane wizualnie, ważone oraz mierzono ich jeden charakterystyczny wymiar. Analizując wyniki można stwierdzić, że wszystkie próbki wyglądały prawidłowo oraz miały identyczne wymiary. Natomiast różniły się masą. Największą masą charakteryzowały się detale wytworzone przy czasie docisku 5 s oraz ciśnieniu docisku 4 MPa. Najmniejszą zaś masę uzyskano dla wyrobów wytworzonych przy czasie docisku 1 s i ciśnieniu docisku 2 MPa (rys. 53).

Tabela 14

Zestawienia wyników pomiarów dla ustalonych wartości czasu i ciśnienia docisku (PLA 6201D)

Czas docisku t, (s)	Ciśnienie docisku p, (MPa)	Ocena wizualna	Masa wtrysku m, (g)	Błąd standardowy	Odch. stand.
1	2	Wygląd prawidłowy	19,59	0,0110	0,0200
1	3	Wygląd prawidłowy	19,95	0,0185	0,0321
1	4	Wygląd prawidłowy	20,44	0,0115	0,0200
3	2	Wygląd prawidłowy	19,64	0,0116	0,0201
3	3	Wygląd prawidłowy	19,98	0,0088	0,0152
3	4	Wygląd prawidłowy	20,47	0,0057	0,0100
5	2	Wygląd prawidłowy	19,75	0,0087	0,0155
5	3	Wygląd prawidłowy	20,04	0,0290	0,0503
5	4	Wygląd prawidłowy	20,57	0,0042	0,0100

Z otrzymanych danych wynika, że czas docisku ma dużo mniejszy wpływ na masę detalu (wypraski), niż ciśnienie docisku. Jednocześnie okazuje się, że dopiero przy maksymalnym czasie i maksymalnym ciśnieniu docisku otrzymuje się detal o największej masie. Mając powyższe na uwadze dokonano analizy następującej sytuacji: jak zmieni się masa detalu, gdyby przy stałym czasie docisku sterować ciśnieniem docisku i odwrotnie (utrzymując stałe ciśnienie docisku sterować czasem docisku).

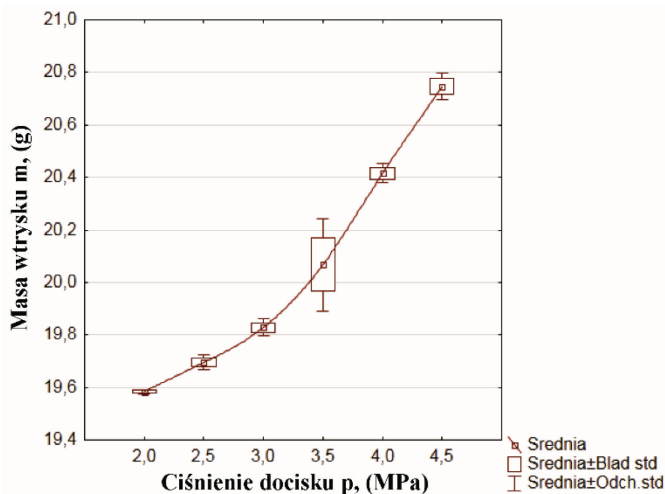


Rys. 53. Zależność masy wtrysku od czasu i ciśnienia docisku

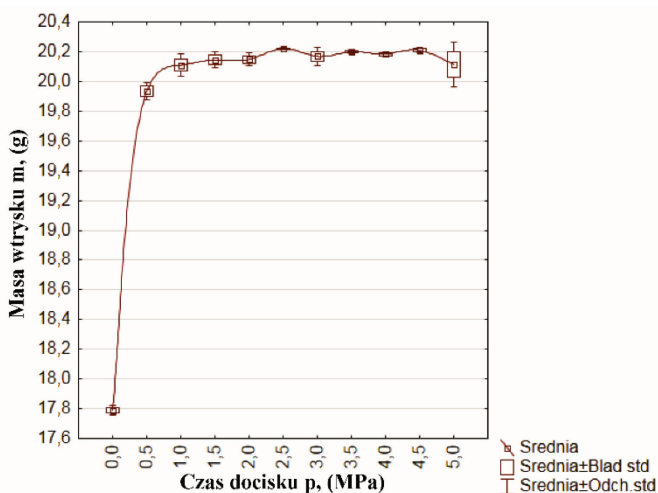
Rys. 53 jest graficzną interpretacją tych wyników. Silną zależność masy wtrysku od ciśnienia docisku potwierdzają wyniki zamieszczone na rys. 54.

Masa wtrysku w tym eksperymencie osiągnęła wartość ok. 20,75 g i można powiedzieć, że gdyby nie wcześniejsze doświadczenia, to można by sądzić, że jeszcze nie osiągnięto jej maksymalnej wartości, a masa ta stale rośnie. Z wcześniejszych rozważań wiadomo, że przy ciśnieniu docisku 4,5 – 5,0 MPa osiąga się maksymalną masę wtrysku dla kształtowanych wyprasek i dlatego eksperyment zakończono.

Analogiczny eksperyment wykonano dla zmiennego czasu docisku (przy stałym ciśnieniu docisku $p = 5$ MPa – rys. 55).



Rys. 54. Zależność masy wtrysku w funkcji ciśnienia docisku (czas docisku $t = 5s$, PLA 4043D)

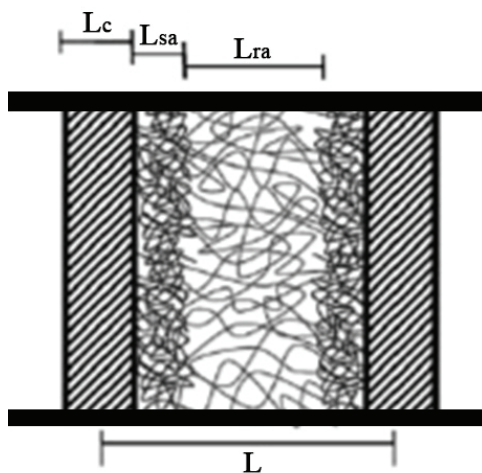


Rys. 55. Zależność masy wtrysku w funkcji czasu docisku (PLA 4043D)

Z uzyskanych danych wynika, że już przy 1 s czasu docisku otrzymuje się prawie maksymalną masę wtrysku. Dalsze zwiększanie czasu docisku tylko nieznacznie wpływa na wzrost masy wtrysku. Można powiedzieć, że ostatecznie maksymalną masę wtrysku otrzymuje się przy ok. 2,5 – 3 s czasu docisku. Dodatkowo warto zauważyć, że maksymalna masa wtrysku w tym przypadku to wartość ok. 20,22 g. Jednocześnie warto pamiętać, że w obu testach otrzymano pełne wypraski, wizualnie zakwalifikowane jako poprawne.

Oznacza to, że nie sprawdzając masy wtrysku każdy operator uznałby detale za poprawne, choć wykonane w ten sposób charakteryzowałyby się odmienną masą. Ze względu na ten fakt, jedna seria wyrobów byłaby wadliwa. Pisano już o tym wcześniej w rozdziale 1.2 niniejszej pracy. Oznacza to, że ustalając parametry docisku w przypadku PLA należy większą uwagę przykładać do ciśnienia docisku. Oczywiście nie oznacza to, że czas docisku jest parametrem mało ważnym. Oznacza to jedynie, że w celu utrzymania masy na maksymalnym poziomie, większą uwagę należy zwrócić na wartości ciśnienia docisku.

Bardziej znaczący wpływ ciśnienia docisku jest spowodowany prawdopodobnie amorficzną-krystaliczną strukturą PLA. Jak wiadomo z literatury (Renouf-Glauser i in., 2014; Materiały firmy NatureWorks LLC: Ingeo Biopolymer 3052D, 2018; Arnoult i in., 2007; Kolstad, 1996; Rabek, 2013) polilaktyd może występować w postaci amorficznej lub częściowo krystalicznej, w zależności od struktury stereochemicznej i przeszłości termicznej. Jednak powszechnie przyjmowany jest za słuszny trójfazowy model struktury PLA (rys. 56) (Arnoult i in., 2007). Wywodzi się on z obserwacji fazy amorficznej, gdzie dostrzeżono odmienne zachowanie się jednych obszarów amorficznych od drugih. Analiza prowadzonych w tym zakresie wyników badań (Arnoult i in., 2007) wskazuje na istnienie fazy krystalicznej, amorficznej ruchomej i amorficznej sztywnej, podobnie jak w politereftalanie etylenu (PET). Obecność dwóch różnych faz amorficznych nie wpływa jednak znacząco na właściwości polimeru. Faza sztywna występuje na pograniczu obszarów krystalicznych i nie bierze udziału w przejściach fazowych, w odróżnieniu od fazy ruchomej. Faza sztywna ulega rozproszeniu w masie w przedziale temperatur między temperaturą zeszklenia a topnienia, lub pozostaje na swoim miejscu i rozpuszcza się wraz z krystalitami.

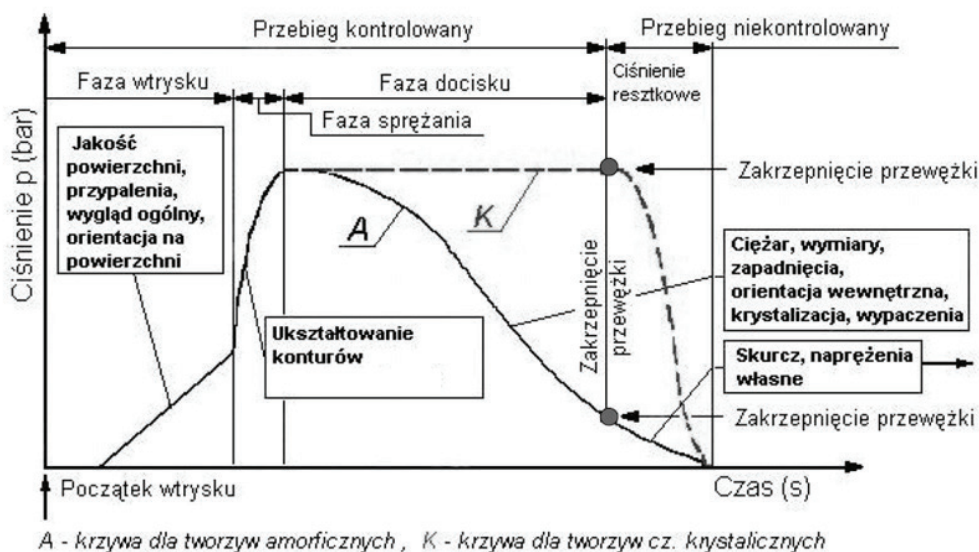


Rys. 56. Model struktury trójfazowej PLA: L_c – faza krystaliczna, L_{sa} – faza amorficzna sztywna, L_{ra} – faza amorficzna ruchoma (Arnoult i in., 2007)

W odniesieniu do powyższego można się spodziewać zróżnicowanego stopnia skurczu w całej objętości masy. Jak powszechnie wiadomo, struktury krystaliczne charakteryzują się znacznie większym skurczem objętościowym podczas chłodzenia ciekłego stopu – do

ok. 25%, natomiast amorficzne do ok. 7%. Fakt ten może wpływać na nierównomierne i zróżnicowane kurczenie się wyrobu. Jak pokazują wyniki badań własnych (rys. 22 i 23), w odniesieniu do masy detalu, skutecznie można to minimalizować stosując odpowiednie ciśnienia docisku.

Na rys. 57 pokazano przebieg zmian ciśnienia w gnieździe formy wtryskowej i związanym z tym kształtowaniem się cech jakościowych wyprasek z tworzyw amorficznych i częściowo-krystalicznych. Z zamieszczonego wykresu wynika, że w przypadku tworzyw amorficznych można stosować stopniowo zmniejszające się ciśnienie docisku podczas fazy docisku, tzw. docisk profilowany. Natomiast w przypadku tworzyw częściowo-krystalicznych zaleca się stosowanie stałego docisku, aż do momentu zastygnięcia stopu w przewężce.



Rys. 57. Zalecane przebieg zmian ciśnienia docisku w gnieździe formy dla tworzyw amorficznych i częściowo-krystalicznych (Materiały szkoleniowe firmy Plastech, 2006; Wtryskiwanie Tworzyw Amorficznych, 2018)

Jak wspomniano wcześniej, PLA charakteryzuje się złożoną strukturą amorficzno-krystaliczną, jednak w rzeczywistości materiał ten wykazuje budowę prawie całkowicie amorficzną. Zaledwie kilka procent stanowi udział fazy krystalicznej. Jednak maksymalny stopień krystaliczności, jaki można uzyskać dla tego materiału, to nawet 30%. Oznacza to, że w sprzyjających warunkach można uzyskać strukturę o znaczącym udziale fazy krystalicznej. Z tego powodu podczas przetwarzania PLA należy zwracać szczególną uwagę na przebieg i czas trwania fazy docisku.

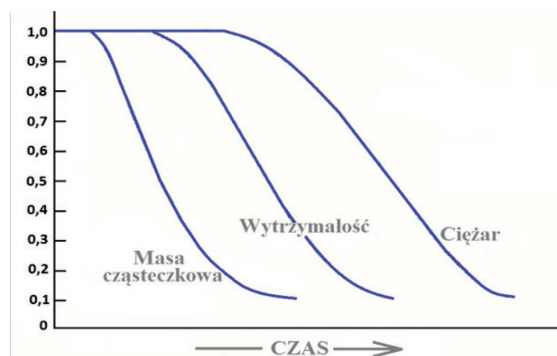
5.2. Problem stabilności właściwości użytkowych wtryskiwanych wyrobów z PLA

Polilaktyd (PLA) jest obecnie jednym z najbardziej popularnych polimerów, nad którym prowadzi się badania aplikacyjne (Pawlak, 2010; Wyszowska i Ankiewicz, 2013; Sangeetha i in., 2018; Li i in., 2014; Tan i in., 2016). Zainteresowanie tym materiałem, jak pisano wcześniej, można zauważyć, np. w inżynierii tkankowej, ortopedii, chirurgii, kardiochirurgii, farmakologii, ogrodnictwie, weterynarii, rolnictwie, itp. Znalazł on swoje zastosowanie, jako m.in. wszczepy podskórne, skafoldy, nici chirurgiczne, stenty, nośnik leków do kontrolowanego uwalniania, klamry, klipsy, maski chirurgiczne, opatrunki, kompresy, odzież ochronna, pieluchy, chusteczki higieniczne, waciki kosmetyczne, doniczki, sztuczce, opakowania, folie i wiele innych (Kamieniarz i in., 2006; Malinowski, 2015; Mucha i in., 2013). PLA ma też szerokie zastosowanie w przemyśle rolno-spożywczym, czy w artykułach gospodarstwa domowego (Imre i in., 2014; Manshor i in., 2014). Pomimo wielu korzystnych cech, w praktyce występują istotne ograniczenia jego aplikacji. Wśród cech, które opisywane są w literaturze jako niespełniające oczekiwań można wymienić, m.in. temperaturę ugięcia pod obciążeniem, właściwości wytrzymałościowe, udarność, właściwości barierowe, wrażliwość na wilgoć, szybkie starzenie fizyczne, kruchość (Sangeetha i in., 2018; Dorigato i in., 2012).

Problemy technologicznej przydatności PLA dotyczą przede wszystkim jego charakterystyki mechanicznej (Shukor i in., 2014). Głównie mówi się o jego niewystarczających właściwościach mechanicznych. Dane literaturowe (Akhlaghi i in., 2012; Nofar i in., 2015; Nuzzo i in., 2014) wskazują, że moduł Younga dla tego materiału zawiera się w zakresie 2÷4 GPa, wytrzymałość na rozciąganie do 60 MPa, odkształcenie przy zerwaniu 1÷7%, a dodatkowo jego niektóre konfiguracje zachowują się jak szklisty i kruchy materiał. Przydatność technologiczna PLA jest jeszcze mniejsza w sytuacji, kiedy podczas procesu jego rozkładu, w krótkim czasie obniża się jeszcze bardziej poziom, i tak niezadowolających, jego charakterystyk mechanicznych.

Z tego powodu w aplikacjach technicznych poszukuje się możliwości podwyższenia cech funkcjonalnych i użytkowych PLA. W odniesieniu do ogólnych zastosowań znanych jest wiele sposobów poprawy właściwości mechanicznych poprzez dodawanie napelnaczy proszkowych w postaci: mączki drzewnej, kredy, miki, celulozy, skrobi itp. Jednak w przypadku zastosowań w bioinżynierii, a w szczególności na materiały bioresorbowalne, wymagane jest, żeby po określonym czasie biopolimer wchłonął się bez szkody dla organizmu, czy środowiska naturalnego. Może to być utrudnione w wyniku dodawania do niego różnicowanych dodatków.

Problem stabilności właściwości użytkowych wszystkich polimerów resorbowalnych jest nierozdzielnie związany z procesami degradacji tych materiałów w środowisku biologicznie czynnym (Nałęcz i in., 2001; Łaskawiec i Michalik, 2002). Ogólną zależność zmian masy cząsteczkowej, wytrzymałości i ciężaru materiałów bioresorbowalnych w czasie ilustruje rys. 58. Przedstawiony wykres wskazuje, że wraz z upływem czasu (niestety niedługiego okresu, często rzędu kilku tygodni czy miesięcy) dochodzi do gwałtownego pogorszenia właściwości użytkowych tych polimerów.



Rys. 58. Poglądowa zależność zmiany wybranych cech polimerów bioresorbowalnych w funkcji czasu (Łaskawiec i Michalik, 2002)

Polimery bioresorbowalne i biodegradowalne (w tym również PLA) są mało przydatne do zastosowań długoterminowych (mówiąc o zastosowaniach długoterminowych okres wynosi powyżej dwóch lat). Fakt ten sprawił, że wzrosło zainteresowanie tymi wyrobami w zastosowaniach krótkotrwałych (Łaskawiec i Michalik, 2002).

W tabeli 15, dla porównania, zestawiono wybrane cechy mechaniczne niektórych polimerów technicznych i medycznego PLA. Z przedstawionych danych wynika, że wyjściowe cechy mechaniczne medycznego PLA są dosyć niskie, a należy pamiętać, że jego podatność do degradacji jeszcze bardziej obniża poziom tych cech.

Tabela 15

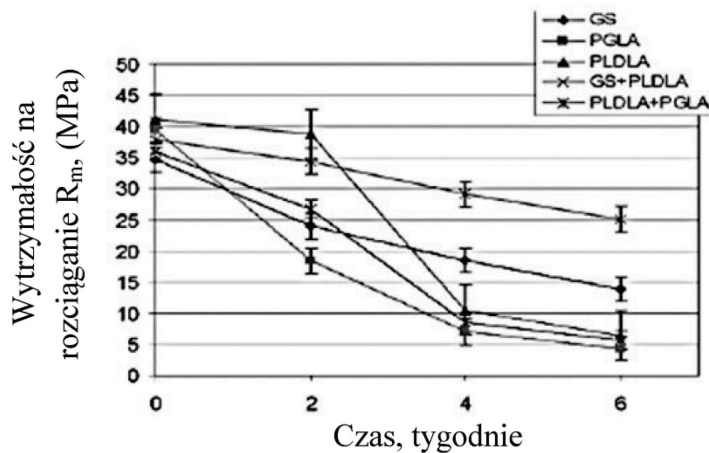
Porównanie wybranych właściwości mechanicznych niektórych tworzyw

Nazwa polimeru	Moduł Younga E (GPa)	Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)
Polietylen (PE)	0,88	35
Poliamidy	2,2÷2,8	50÷70
Poliwęglany	2,4÷3,0	65÷70
Poli(tetrafluoroetylen) (PTFE)	0,5	27,5
Polimetakrylan metylu (PMMA)	2,55	59
Politereftalan etylenu (PET)	2,85	61
Polieteroeteroketon (PEEK)	8,3	139
Polisulfon (PSU)	2,65	75
Polipropylen (PP)	1,0÷1,5	21÷40
Poli(laktyd) (PLA)	1,9	32,5
Poliglikolid (PGA)	2,0÷3,0	10÷150
Poli(laktydo-ko-glikolid) (PLGA)	1,5	21,4
Poli(hydroksymaślan) (PHB)	3,0÷4,0	30÷50
Żywica epoksydowa	5,0	50
Kolagen	0,2÷1,2	10÷32
Celuloza i pochodne	0,5÷2,0	17÷70

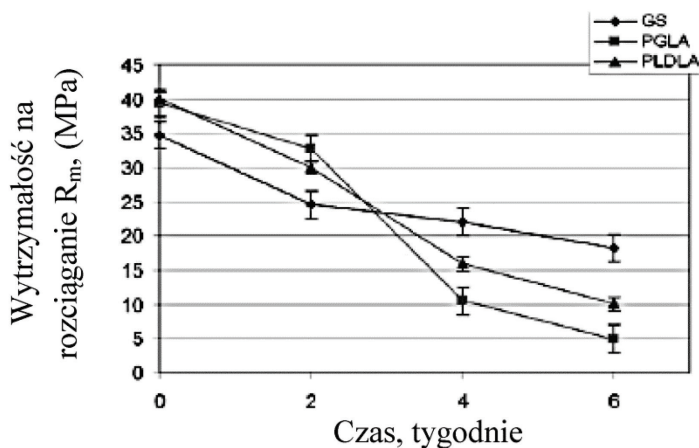
(Rosół, 2006)

Na rys. 59 przedstawiono zmianę wytrzymałości na rozciąganie dla PLA i jego pochodnych, starzonych w środowisku wody oraz płynu Ringera. Wyniki te wskazują, że w środowisku wodnym wytrzymałość na rozciąganie dla PLA obniża się około czterokrotnie (o około 75%) w stosunku do pierwotnych wartości.

a)

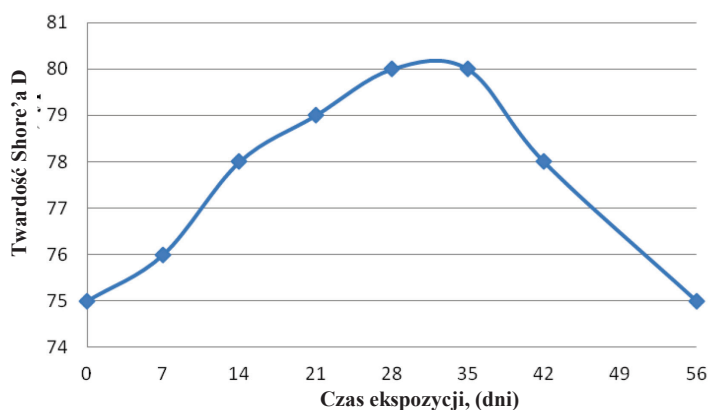


b)



Rys. 59. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie w zależności od czasu przetrzymywania różnych polimerów w środowisku: a) wody destylowanej, b) płynu Ringera; GS- siarczan gentamycyny, PGLA- kopolimer poliglikolidu i L-laktydu, PLDLA-kwas poli-L/D-laktydowy (Chłopek i in., 2008)

Innym przykładem utraty właściwości mechanicznych w czasie ekspozycji PLA na środowisko wodne są dane (badania własne) przedstawione na rys. 60. Ciekawym jest, że w początkowym okresie przechowywania PLA w płynie Sorensena, następuje wzrost twardości polimeru przez okres ok. 4 tygodni. Po tym czasie następuje stopniowy obniżenie wartości twardości próbek. Taki przebieg zmian twardości związany może być z jednej strony z tzw. wodnym kondycjonowaniem, co wpływa na osiągnięcie ekstremum właściwości mechanicznych polimeru w pierwszych 4 tygodniach, z drugiej z mechanizmem rozkładu PLA, co wpływa na obniżenie właściwości mechanicznych w późniejszym okresie. Ogólnie można powiedzieć, że przedstawione (rys. 59) tak istotne pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie, z pewnością pociąga za sobą ogólne pogorszenie właściwości mechanicznych PLA, do wartości mało przydatnych w konstrukcjach mechanicznych i biomechanicznych.



Rys. 60. Zależność twardości wyrobów z PLA od czasu starzenia w płynie Sorensena (PLA 3251D)

W odniesieniu do zastosowań w bioinżynierii biopolimer powinien być całkowicie zasymilowany przez organizm zwierzęcy, czy też ludzki lecz, aby osiągnąć zamierzony efekt, degradacja powinna przebiegać w kontrolowany sposób. Jeżeli proces przebiegnie zbyt szybko, może to spowodować przedwczesne pogorszenie właściwości mechanicznych i niespełnienie swojej funkcji (np. rozpad płytki kostnej zanim kość ulegnie zrostowi), a także zbyt wysokie stężenie produktów ubocznych w krótkim czasie, które mogą zaburzyć gospodarkę metaboliczną rozkładających je komórek (Nałęcz i in., 2001). Tak więc, mając powyższe na uwadze i odnosząc się do cech charakterystycznych dla PLA można powiedzieć, że poszukiwanie optymalnego rozwiązania dla przydatności technologicznej PLA powinno dotyczyć dwóch zagadnień. Po pierwsze, zwiększenia jego właściwości i stabilności mechanicznej podczas eksploatacji, po drugie, poszukiwanie możliwości sterowania jego czasem rozkładu. Efektem takiej pracy może być materiał o podwyższonych, wyjściowych właściwościach mechanicznych i znanym, zaprojektowanym czasie rozkładu. Sterowanie czasem rozkładu PLA jest zagadnieniem znanym, gdyż uzależnione to jest m.in. od masy cząsteczkowej polimeru. Stosując odmiany o zmiennej masie cząsteczkowej

można z dużym przybliżeniem ocenić ich czas rozkładu. Jak dotąd, wielu badaczy i wielu przedsiębiorców podejmuje, niestety nieskuteczne, próby polepszenia właściwości mechanicznych PLA, w szczególności przeznaczonego do zastosowań podskórnych w medycynie.

5.3. Trwałość eksploatacyjna wtryskiwanych wyrobów z PLA oraz jej podwyższanie za pomocą parametrów procesu wtryskiwania

Trwałość eksploatacyjną wyrobów z PLA można podwyższać w sposób tradycyjny – poprzez domieszkowanie z wypełniaczami i innymi polimerami, ale również za pomocą parametrów procesu wtryskiwania oraz procesów obróbki cieplnej. Jednym z ważniejszych zabiegów obróbki cieplnej jest wyżarzanie. Wyżarzanie tworzyw sztucznych jest zabiegiem mającym cechy podobieństwa do obróbki cieplno-mechanicznej stali. W przypadku tworzyw sztucznych jest to zabieg polegający na wygrzewaniu materiału w temperaturze krystalizacji przez określony czas i następnie szybkie jego schłodzenie. W odniesieniu do PLA jest to zakres pomiędzy ok. 90÷120°C. Wyżarzanie próbek z PLA ma wpływ na wzrost udziału struktury krystalicznej i korzystny wpływ na jego właściwości mechaniczne, takie jak wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości i udarność, a także na właściwości termiczne i termomechaniczne. Jediną wadą po wyżarzeniu jest zmniejszanie wartości wydłużenia przy zerwaniu, co sprzyja kruchemu pękaniu. Z literatury wynika, że możliwe jest uzyskanie stopnia krystaliczności rzędu 40÷70%, zależnie od masy cząsteczkowej polimeru. Optymalnym stopniem krystaliczności jest ok. 65%, powyżej którego tworzywo staje się zbyt kruche (Sotergard i Stolt, 2002).

Ogólna kruchość jest efektem zbyt wielkiego rozrostu powierzchni pęknięć w stosunku do całości przekroju próbki. Aby zmniejszyć propagację pęknięć w PLA, często stosuje się kopolimeryzację z bardziej elastycznymi polimerami. Poprawia to ogólną wytrzymałość materiału i jego elastyczność, jednak znaczącemu pogorszeniu ulegają właściwości mechaniczne, takie jak moduł Younga czy naprężenie zrywające (Renouf-Glauser i in., 2014). Zamiast kopolimeryzacji można też zastosować orientację struktury poprzez rozciąganie. Jest to typowa metoda otrzymywania wysoce wytrzymałych folii polimerowych ogólnego zastosowania. Przy jednokierunkowym 2,5-krotnym odkształceniu można uzyskać zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie z ok. 50 MPa do 75 MPa, a wydłużenie przy zerwaniu osiągnąć może poziom ok. 50%, w porównaniu do ok. 5% dla struktury nieorientowanej. Wzrasta też sztywność takiej folii – z ok. 3,3 GPa do 4,5 GPa (wartości modułu Younga, dotyczy 4042D). Wzrostowi ulega też udarność materiału. Jednak materiał zorientowany jednoosiowo staje się anizotropowy. Aby jeszcze bardziej poprawić właściwości mechaniczne folii, można zastosować dwuosiową orientację struktury poprzez dwuosiowe rozciąganie. Powoduje to zmniejszenie anizotropii właściwości mechanicznych oraz dalsze ich polepszenie. W przypadku materiałów z PLA ma to związek z występowaniem dwóch faz krystalicznych PLA: α i β (Arnoult i in., 2007). Pierwsza z nich jest tworzona podczas krystalizacji z masy lub roztworu, ale może także powstać podczas rozciągania materiału amorficznego w temperaturach powyżej temp. zeszklenia. Dalsze rozciąganie częściowo krystalicznego polimeru powoduje przemianę części struktur krystalicznych α w β . Stąd

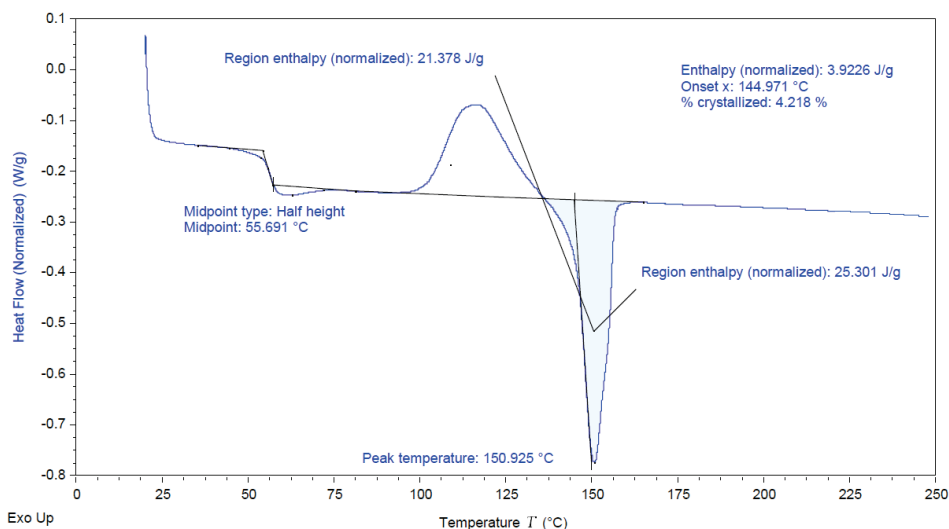
wynika też wniosek, że rozciągane wyroby z PLA zawierają w swojej strukturze fazę amorficzną i dwie fazy krystaliczne.

Należy jednak dodać, że opisane powyżej metody albo dotyczą dodatkowych zabiegów, albo odnoszą się do specyficznych wyrobów. Technika wtryskiwania, na dzisiaj, jest najbardziej rozpowszechnioną techniką przetwarzania tworzyw termoplastycznych, w tym również PLA. Dlatego też w dalszej części pracy skupiono się na bezpośrednim wpływie parametrów procesu wtryskiwania na zmiany/podwyższenie właściwości użytkowych PLA. Przy czym założono, że parametry procesu będą jedynymi czynnikami decydującymi o tych zmianach.

5.3.1. Zmiany objętości względnej fazy amorficznej i krystalicznej w wyprase

Stopień krystaliczności polilaktydu ma wpływ na właściwości wytrzymałościowe tego materiału. Tworzywo amorficzne cechuje się m.in. niższymi wartościami właściwości mechanicznych oraz mniejszą odpornością termiczną, w odniesieniu do tworzyw krystalicznych. Zwiększenie krystaliczności polimeru powoduje poprawę jego właściwości użytkowych.

W ramach badań opisano wpływ wybranych parametrów procesu wtryskiwania na zmiany stopnia krystaliczności (amorficzności) wyrobów z PLA (3052D) otrzymanych techniką wtryskiwania. Na rys. 61 zamieszczono przykładowy termogram (DSC) wykonany dla wtryskiwanych próbek PLA. Termogram ilustruje przemiany zachodzące w materiale w funkcji temperatury. Ogólnie można powiedzieć, że wszystkie otrzymane wykresy miały bardzo zbliżony przebieg i różniły się tylko wartościami charakterystycznymi.



Rys. 61. Przykładowy termogram uzyskany podczas badań wyprasek z PLA 3052D

Z zamieszczonego rysunku (rys. 61) wynika, że od temperatury ok. 25°C do ok. 55°C przepływ ciepła ma charakter liniowy, co odpowiada zwykłemu ogrzewaniu próbki. W temperaturze ok. 56°C zachodzi przemiana szklista. Wartość temperatury zeszklenia była obliczona przy użyciu funkcji „Glass Transition” (oprogramowanie TRIOS). Po przemianie szklistej widoczny jest niewielki pik endotermiczny odpowiadający relaksacji części polimeru. Literatura donosi (Kong i Hay, 2002), że wraz z upływem czasu przebywania w stanie stałym, pik relaksacji rośnie – odpowiada to fizycznemu starzeniu się struktury polimeru. Kolejny odcinek krzywej to linia prosta od zakończenia pik relaksacji, aż do rozpoczęcia piku zimnej krystalizacji.

W przypadku PLA zwykle jest to przedział pomiędzy 65÷70°C a 90÷95°C. Odcinek ten odpowiada dalszemu nagrzewaniu się materiału i wzrostowi temperatury bez przemian fazowych. Tworzywo znajduje się w stanie wysokoelastycznym, tj. pomiędzy T_g a T_m . W okolo 95÷100°C rozpoczyna się zimna krystalizacja PLA. Jest to proces egzotermiczny, podczas którego polimer, na skutek zwiększenia ruchliwości łańcuchów spowodowanej dostarczeniem energii podczas ogrzewania, przegrupowuje swoje łańcuchy tworząc fazy krystaliczne. Zjawisko to, poza PLA, występuje np. podczas ogrzewania PET.

Mechanizm i przyczyny zimnej krystalizacji PLA nie są do końca poznane, ale przyjmuje się, że zjawisko to ma związek z niedokończoną podczas chłodzenia, po wtryskiwaniu, krystalizacją polimeru. Czyste PLA wymaga długiego czasu chłodzenia dla osiągnięcia pełnej krystalizacji. W analizowanych przypadkach tworzywo było wtryskiwane do formy o temperaturze ok. 20°C. Stan ten gwałtownie zamraża strukturę tworzywa i uniemożliwia jego krystalizację. Oczywiście jest możliwe, że w niewielkim udziale procentowym powstały obszary o strukturze krystalicznej, natomiast obszary, które nie zdążyły skryształizować, pozostały amorficzne. Wystarczy jednak materiał ponownie podgrzać i odpowiednio długo przetrzymać w zakresie wysokoelastycznym, a możliwa staje się wtórna krystalizacja materiału. Prawdopodobnie podgrzanie materiału do temperatury stanu wysokoelastycznego umożliwia niewielkie ruchy łańcuchów węglowodorowych, a dzięki temu zachodzi zjawisko wtórnej, zimnej krystalizacji materiału. Zjawisko to wykorzystuje się w procesie technologicznym wyżarzania PLA. Polega on na nagraniu materiału do temperatury 90÷120°C i przetrzymaniu go w niej przez określony czas, co powoduje zajście zimnej krystalizacji. Po powolnym ochłodzeniu w powietrzu stopień krystaliczności polilaktytu wynosić może nawet do 60÷70%.

W celu oceny struktury badanych próbek dokonano pomiaru entalpii zimnej krystalizacji w programie TRIOS z użyciem funkcji „Peak integration”. Pozwala ona policzyć pole powierzchni pod określonym przez użytkownika obszarem termogramu w odniesieniu do linii bazowej. Entalpia zimnej krystalizacji różnych próbek pozwoliła na sprawdzenie podatności materiału na wyżarzanie – im wyższa wartość entalpii, tym więcej fazy krystalicznej powstanie podczas tego procesu.

W okolo 130÷135°C pik egzotermiczny zimnej krystalizacji przechodzi w pik endotermiczny topnienia krystalitów. Entalpię tej przemiany zmierzono w taki sam sposób, jak entalpię krystalizacji. Odejmując od entalpii topnienia entalpię zimnej krystalizacji i porównując z ciepłem topnienia całkowicie krystalicznego PLA otrzymano wartość stopnia krystaliczności bezpośrednio po wtrysku. Całkowita wartość entalpii topnienia posłużyła do określenia stopnia krystaliczności zarówno po wtrysku, jak i po ewentualnym wyżarzaniu, a więc maksymalną krystaliczność możliwą do uzyskania przy danych warunkach wtrysku.

Funkcja „Peak integration” pozwoliła także na wyznaczenie temperatury topnienia materiału, która wynosiła każdorazowo ok. $140\div 145^{\circ}\text{C}$.

Po zakończeniu procesu topnienia krystalitów wykres przebiegał wzdłuż linii prostej, co odpowiadało podwyższaniu temperatury bez zachodzenia jakichkolwiek przemian w strukturze. Polimer znajdował się w stanie płynnym aż do zakończenia cyklu badania (do 250°C).

Bazując na przedstawionej interpretacji wykresów DSC, dokonano analizy przeprowadzonych badań termicznych. Przed wykonaniem badań DSC, najpierw przygotowano wypraski przy następujących parametrach (wymieniono tylko najważniejsze): ciśnienie wtrysku $p_w = 5\text{ MPa}$, prędkość wtrysku $v_w = 70\%$, ciśnienie docisku $p_d = 4\text{ MPa}$, czas docisku $t_d = 5\text{ s}$, punkt przełączenia na docisk – 16 mm, czas chłodzenia $t_{ch} = 20\text{ s}$, temperatura strefy zasilania $T_1 = 180^{\circ}\text{C}$, temperatura strefy sprężania $T_2 = 190^{\circ}\text{C}$, temperatura strefy dozowania $T_3 = 200^{\circ}\text{C}$, temperatura dyszy $T_d = 195^{\circ}\text{C}$. Celem badań DSC była ocena wpływu temperatury stopu, ciśnienia docisku, czasu docisku i przeciwcisnienia na stopień krystaliczności struktury wyrobów.

W pierwszej kolejności oceniano wpływ temperatury stopu. Próbkę do tych badań wykonano przy następujących wartościach nastaw stref cylindra (dysza/strefa dozowania/strefa sprężania/strefa zasilania): 190/190/180/170 ($^{\circ}\text{C}$), 195/200/190/180 ($^{\circ}\text{C}$) i 200/210/200/190 ($^{\circ}\text{C}$). W odniesieniu do cech badanego PLA, były to temperatury – zaniżona, optymalna i zawyżona. Wyniki tej serii badań przedstawiono w tabeli 16.

Tabela 16

Porównanie właściwości fizycznych badanych próbek PLA 3052D w zależności od przyjętych, zmiennych poziomów temperatury stopu (przy niezmiennych, optymalnych nastawach pozostałych parametrów)

Temperatury stref cylindra ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	X_c (%)	X_c^M (%)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
190/190/180/170	20,560	24,376	143,829	3,469	22,15	57,614
195/200/190/180	21,378	25,301	144,971	3,566	23,00	55,691
200/210/200/190	24,332	25,799	144,401	1,333	23,45	57,241

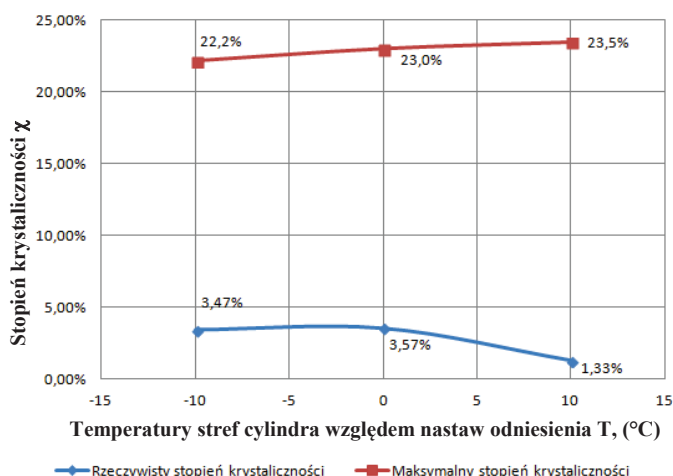
gdzie: ΔH_c – entalpia zimnej krystalizacji, ΔH_m – entalpia topnienia, T_m – temperatura topnienia, X_c – stopień krystaliczności, X_c^M – maksymalny stopień krystaliczności, T_g – temperatura zeszklenia.

Jak widać z przedstawionych wyników, najwyższy stopień krystaliczności (ok. 3,57%) uzyskano dla próbek wtryskiwanych przy optymalnych temperaturach masy, najniższy zaś przy temperaturach zawyżonych (ok. 1,33%). Dla temperatury niższej od optymalnej zarejestrowano również mniejszy stopień krystaliczności (ok. 3,47%), niż dla temperatur optymalnych.

Warto zauważyć, że w przypadku podwyższania temperatur cylindra względem temperatur optymalnych uzyskuje się większy spadek stopnia krystaliczności, niż w przypadku stosowania temperatur nieco niższych od optymalnych (rys. 62). Jest to prawdopodobnie związane z czasem chłodzenia, a tym samym z czasem potrzebnym dla zajścia procesu krystalizacji.

Przy krótkim czasie chłodzenia łatwiej jest osiągnąć większy udział struktury krystalicznej dla próbki wytworzonej z masy o niższej temperaturze, gdyż w przypadku próbki o wyższej temperaturze następuje gwałtowne zamrożenie struktury amorficznej. Oczywi-

ście stopień krystaliczności nie jest tylko i wyłącznie skorelowany z temperaturą masy, ale niewątpliwie ma ona wpływ na wartość tej cechy.



Rys. 62. Zależność stopnia krystaliczności od temperatury plastycznego stopu (stref cylindra)

Analiza danych (tabela 16) pozwala stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury masy wsadu (stref cylindra) zwiększeniu ulega zarówno entalpia krystalizacji (od 20,56 do 24,33 J/g), jak również i topnienia (od 24,38 do 25,80 J/g). Temperatura topnienia ulega niewielkiemu podwyższeniu wraz ze wzrostem temperatury masy (od 143,83 do 144,40°C). Zauważono też niewielkie podwyższenie temperatury zeszklenia (o ok. 2°C) w przypadku próbek wytworzonych w temperaturach niższych i wyższych w odniesieniu do próbek wytworzonych w temperaturach optymalnych.

Tabela 17

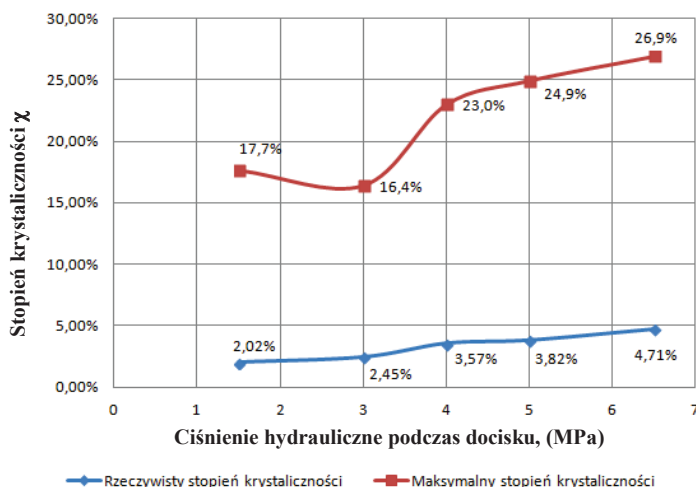
Porównanie właściwości fizycznych badanych próbek (PLA 3052D) w zależności od przyjętych poziomów ciśnienia docisku (przy niezmiennych, optymalnych nastawach pozostałych parametrów)

Ciśnienie docisku (MPa)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)	X_c^M (%)	T_g (°C)
1,5	17,204	19,422	143,489	2,016	17,65	57,009
3,0	15,353	18,043	144,535	2,445	16,40	56,173
4,0	21,378	25,301	144,971	3,566	23,00	55,691
5,0	23,235	27,440	145,204	3,822	24,95	55,342
6,5	24,436	29,622	142,731	4,714	26,92	56,645

gdzie: ΔH_c – entalpia zimnej krystalizacji, ΔH_m – entalpia topnienia, T_m – temperatura topnienia, X_c – stopień krystaliczności, X_c^M – maksymalny stopień krystaliczności, T_g – temperatura zeszklenia.

Drugim analizowanym parametrem było ciśnienie docisku. Próbkę wykonano przy następujących wartościach tego parametru: 1,5; 3,0; 4,0; 5,0 i 6,5 MPa, zachowując stałość pozostałych parametrów na optymalnych poziomach. Odnosząc się do danych zamieszczonych w tabeli 17 można zauważyć tendencję w kierunku zwiększania się stopnia krystaliczności przy zwiększającym się ciśnieniu docisku (rys. 63). Podobne tendencje występują przy wartościach entalpii zarówno krystalizacji, jak i topnienia. Maksymalną entalpię topnienia (29,62 J/g) uzyskano przy największym ciśnieniu docisku i odpowiada ona maksymalnemu stopniowi krystaliczności 26,92 %.

Kolejnym ocenianym parametrem był czas docisku. Najkorzystniejsza (optymalna technologicznie) jego wartość to 5 s ustalona metodą wagową. Znając optymalny czas docisku wykonano próbki przy następujących jego wartościach: 2, 3, 4, 5, 6 i 8 s (przy niezmiennych, optymalnych nastawach pozostałych parametrów).



Rys. 63. Zależność stopnia krystaliczności od ciśnienia docisku dla próbek z PLA 3052D

W tabeli 18 zestawiono wyniki pomiarów dla tego etapu badań. W przypadku zmiany czasu docisku stopień krystaliczności wahał się od 0,98% do 3,02%. Najniższą wartość stopnia krystaliczności osiągnięto przy najmniejszym czasie docisku. Wraz ze wzrostem czasu docisku stopień krystaliczności zwiększał się i osiągnął maksymalną wartość przy optymalnym czasie docisku 5 s.

Dalsze wydłużanie czasu docisku nie miało już wpływu na wzrost stopnia krystaliczności, a wręcz zauważono jego spadek. W odniesieniu do entalpii krystalizacji i topnienia uzyskano silną zależność tych wskaźników od czasu docisku w całym ocenianym zakresie. Wartość maksymalnego teoretycznego stopnia krystaliczności uzyskano na poziomie 24,33% przy 8 s czasu docisku. Warto dodać, że wartość teoretycznego stopnia krystaliczności gwałtownie rosła w początkowych przedziałach czasu docisku. Przy optymalnym czasie docisku stopień ten osiągnął wartość 23% i po przekroczeniu tego czasu jego wzrost był już nieznaczny (rys. 64). Oznacza to, że największe zmiany w wartościach maksymalnego stopnia krystaliczności uzyskuje się do momentu osiągnięcia optymalnego czasu docisku.

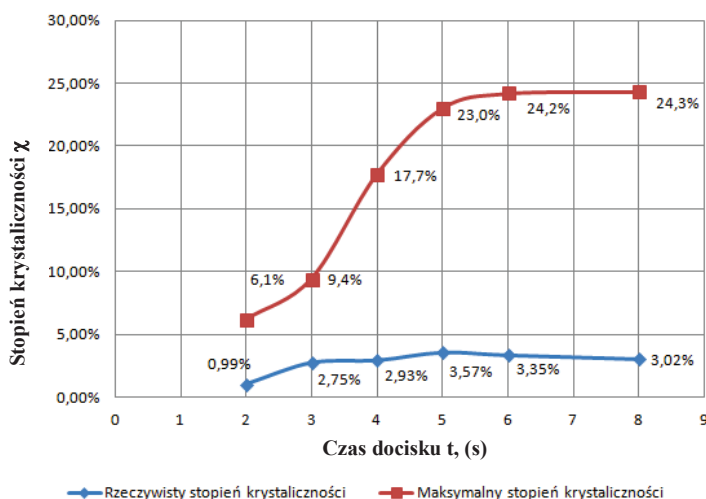
sku. Późniejsze działania nie są już tak efektywne. W odniesieniu do temperatury topnienia i zeszklenia nie stwierdzono istotnych zmian.

Tabela 18

Porównanie właściwości fizycznych badanych próbek (PLA 3052D) w zależności od przyjętych, zmiennych poziomów czasu docisku (przy niezmiennych, optymalnych nastawach pozostałych parametrów)

Czas docisku (s)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)	X_c^M (%)	T_g (°C)
2	5,674	6,7582	143,581	0,985	6,14	55,947
3	7,313	10,335	143,227	2,747	9,40	55,837
4	16,293	19,519	141,642	2,932	17,74	55,815
5	21,378	25,301	144,971	3,566	23,00	55,691
6	22,925	26,611	146,219	3,350	24,19	56,014
8	23,443	26,767	145,454	3,021	23,97	56,002

gdzie: ΔH_c – entalpia zimnej krystalizacji, ΔH_m – entalpia topnienia, T_m – temperatura topnienia, X_c – stopień krystaliczności, X_c^M – maksymalny stopień krystaliczności, T_g – temperatura zeszklenia.



Rys. 64. Zależność stopnia krystaliczności od czasu docisku dla próbek z PLA 3052D

Wyniki badań dla próbek wykonanych przy zmiennym przeciwcisnieniu przedstawiono w tabeli 19. Próbkę wykonano przy wartościach przeciwcisnienia wynoszących 0, 1 i 2 MPa. Warto dodać, że maksymalny zakres przeciwcisnienia, możliwy do ustawienia na maszynie, na której wykonywano próbki, to 3 MPa.

Jak łatwo zauważyć z zamieszczonych wyników (tabela 19, rys. 65), największą wartość stopnia krystaliczności uzyskano przy zerowej wartości przeciwcisnienia. Uaktywnienie tej opcji i włączenie przeciwcisnienia podczas plastyfikacji spowodowało spadek wartości stopnia krystaliczności. Jednocześnie włączenie przeciwcisnienia spowodowało

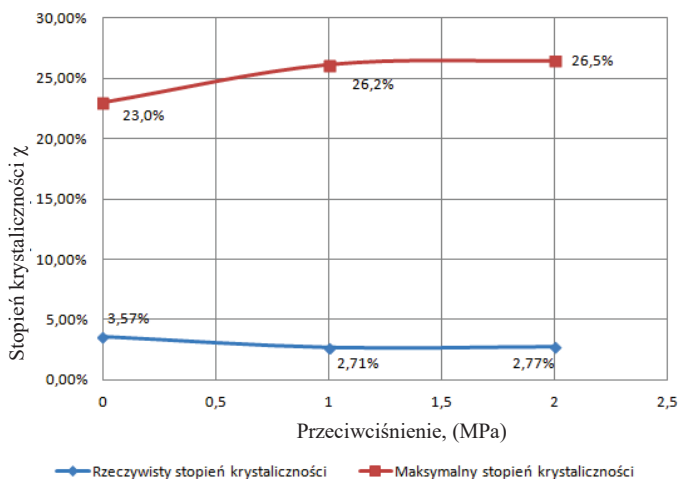
wzrost entalpii krystalizacji oraz entalpii topnienia. Podobne tendencje zauważono w przypadku temperatury topnienia oraz temperatury zeszklenia.

Tabela 19

Porównanie właściwości fizycznych badanych próbek (PLA 3052D) w zależności od przyjętych zmiennych poziomów przeciwnieśnienia

Przeciwnieśnienie (MPa)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)	X_c^M (%)	T_g (°C)
0	21,378	25,301	144,971	3,566	23,00	55,691
1	25,819	28,799	145,521	2,709	26,18	56,273
2	26,117	29,161	146,128	2,767	26,51	56,738

gdzie: ΔH_c – entalpia zimnej krystalizacji, ΔH_m – entalpia topnienia, T_m – temperatura topnienia, X_c – stopień krystaliczności, X_c^M – maksymalny stopień krystaliczności, T_g – temperatura zeszklenia.



Rys. 65. Zależność stopnia krystaliczności od wartości przeciwnieśnienia wtrysku

W celu oceny wpływu rzeczywistego stopnia krystaliczności na właściwości mechaniczne PLA przeprowadzono statyczną próbę rozciągania oraz badania twardości wybranych próbek. Badania właściwości mechanicznych prowadzono z wykorzystaniem maszyny Zwick/Roell Z010, według normy PN-EN ISO 527-2. Ocenę twardości wykonano za pomocą twardościomierza Shore'a zgodnie z normą PN-EN ISO 868. Wyniki przeprowadzonych testów statycznej próby rozciągania, dla skrajnych wartości stopnia krystaliczności, ilustruje rys 48. Analizując wyniki oceny wytrzymałości na rozciąganie można powiedzieć, że dla próbek o większym stopniu rzeczywistej krystaliczności zauważono większe wartości wytrzymałości na rozciąganie. Zauważono też nieznacznie większe wydłużenie przy zerwaniu. Potwierdza to korzystne właściwości mechaniczne materiałów, których struktura jest bogatsza w fazę krystaliczną.

Podobne tendencje uzyskano w przypadku pomiarów twardości (tabela 20). Próbką o większym stopniu krystaliczności cechowała się nieznacznie większą twardością w odniesieniu do próbki o mniejszym stopniu krystaliczności.

Tabela 20

Wyniki wytrzymałości na rozciąganie i twardości dla wybranych próbek PLA 3052D

Stopień krystaliczności (%)	Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	Twardość (°ShD)
1,2	60,5	62
5,6	66	65

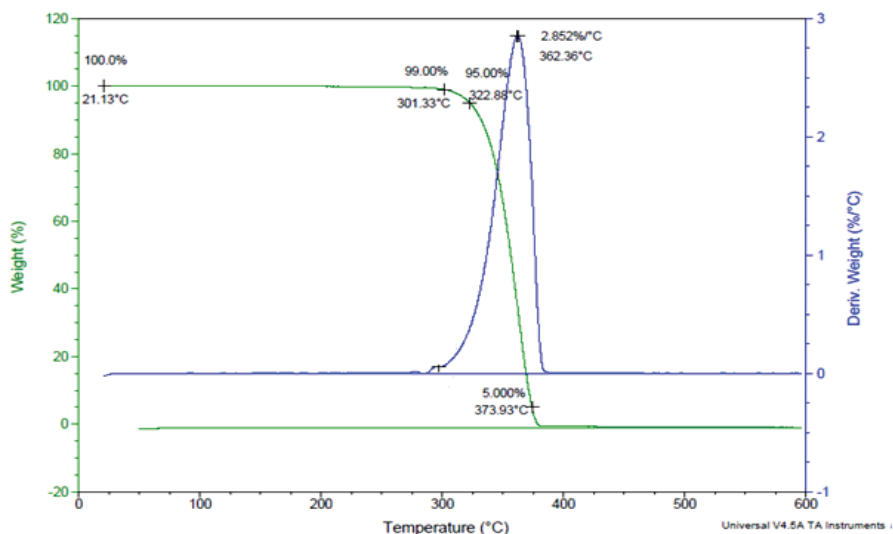
Podsumowując prezentowanych wyniki badań można powiedzieć, że wykazano możliwość sterowania (w niewielkim zakresie) stopniem krystaliczności wtryskiwanych wyrobów z PLA poprzez zmianę parametrów procesu. W przypadku próbek, które poddano ocenie, w opisywanym eksperymencie uzyskano zmianę stopnia krystaliczności w zakresie od 0,98% do 5,6%. Należy zaznaczyć, że już takie zmiany mają zauważalny wpływ na różnice we właściwościach mechanicznych wyrobów. Próbkę o wyższym stopniu krystaliczności cechowały się zwiększoną wytrzymałością na rozciąganie (o ok. 10%), wydłużeniem przy zerwaniu (o ok. 5%) i twardością (o ok. 5%). Wzrost temperatur stref cylindra podczas przetwórstwa ma negatywny wpływ na stopień krystaliczności wyrobów. Może mieć to związek z kilkoma aspektami. Jako najważniejsze można wymienić dłuższy czas chłodzenia potrzebny do uzyskania struktury krystalicznej oraz możliwą większą degradację termiczną materiału. Zwiększenie ciśnienia docisku powoduje zwiększenie stopnia krystaliczności wyrobów formowanych wtryskowo. Prawdopodobną przyczyną jest większe upakowanie tworzywa w przestrzeni formy w wyniku działania większego ciśnienia docisku, co skutkuje większymi naprężeniami w materiale. Większe naprężenia wewnętrzne są czynnikiem sprzyjającym powstawaniu struktury krystalicznej PLA. Podobne działanie ma dłuższy czas docisku, sprzyja on powstawaniu struktury krystalicznej. Należy jednak pamiętać, że istnieje pewien punkt optimum, przy którym zależności te przestają obowiązywać. W odniesieniu do przeciwcisnienia można powiedzieć, że parametr ten ma niewielki negatywny wpływ na stopień krystaliczności wyrobów z PLA otrzymywanych wtryskowo. Może mieć to związek ze zwiększoną termiczną degradacją masy oraz skracaniem łańcuchów polimeru podczas intensywnego mieszania/ściśnięcia łańcuchów w czasie dozowania z włączonym przeciwcisnieniem.

5.3.2. Zmiana masy cząsteczkowej

Zmiana masy cząsteczkowej jest jednym z czynników decydujących o szybkości rozkładu PLA (Singh i Sharma, 2008; Buchanan, 2008). Szybkość rozkładu tworzywa wpływa na jego możliwości aplikacyjne, bądź na docelowe zastosowanie wyrobów o wydłużonym bądź skróconym czasie rozkładu. Mniejsza masa cząsteczkowa powoduje szybszą degradację, ze względu na powiększenie się wolnej objętości i ilości reaktywnych grup końcowych w łańcuchu polimeru (Buchanan, 2008). Czynnikiem ten determinowany jest m.in. poprzez ilość kwasowych grup końcowych w łańcuchu, uczestniczących w reakcji hydrolizy.

Z tego względu masa cząsteczkowa jest jedną z głównych właściwości determinujących czas procesu degradacji (szybkość, intensywność) i dającą możliwość kontroli tego czasu (szybkości, intensywności). Polimery o większej masie cząsteczkowej, posiadające dłuższe łańcuchy, łatwiej tworzą uporządkowane domeny. Zwiększa się dzięki temu stopień krystaliczności tworzywa, opóźniając proces jego rozkładu. Opóźnienie to spowodowane jest większą ilością wiązań ulegających rozerwaniu i utworzeniu oligomerów rozpuszczalnych w wodzie. Oligomery te następnie wnikają do wnętrza mikroorganizmów (Stachurek, 2012; Żmihorska-Gotfryd, 2015). Ponieważ bioasymilacja odbywa się wewnątrz komórek, oznacza to, że wyłącznie małe składniki mogą przenikać przez ściany komórkowe, a większe cząstki wymagają biodefragmentacji na trimery, dimery, itp. Jest to możliwe dzięki enzymom zewnątrzkomórkowym wydzielanym przez mikroorganizmy. Mikroorganizmy produkują dwa rodzaje enzymów: egzoenzymy, degradujące polimery poprzez wewnętrzne grupy końcowe oraz endoenzymy, niszczące polimery wzdłuż łańcucha w sposób losowy. Prawdopodobnie masa cząsteczkowa w istotnym stopniu wpływa na szybkość degradacji pod wpływem działania egzoenzymów. Natomiast mniej istotny jest wpływ masy cząsteczkowej na szybkość rozkładu pod wpływem działania endoenzymów. W ogólnym zarysie można powiedzieć, że materiały polimerowe utrzymują wysoką odporność na atak mikroorganizmów dopóki ich masa cząsteczkowa ma dużą wartość (Chandra i Rustgi, 1998). Ten wątek (obok krystaliczności) może mieć kluczowe znaczenie dla wyrobów z PLA w sytuacji, kiedy w procesie ich wtryskiwania można sterować ich masą cząsteczkową.

W dalszej części pracy przedstawiono wyniki badań, których celem była ocena wpływu parametrów wtrysku na zmiany wartości masy cząsteczkowej wyrobów z PLA 6201D. Na rys. 66 przedstawiono przykładowe wyniki analizy termicznej z wykorzystaniem TGA.



Rys. 66. Przebieg krzywych TGA/ DTG dla próbki A

Zawarte na wykresach przebiegi oznaczone kolorem zielonym przedstawiają krzywe TGA (procentowy ubytek masy próbki w funkcji temperatury), zaś kolorem niebieskim krzywe DTG (prędkość ubytku masy w funkcji temperatury). Na krzywych TGA wyznaczono temperatury początku rozkładu próbki (T_p), temperatury końca rozkładu (T_k), oraz temperatury maksymalnej prędkości rozkładu (T_{max}). Należy dodać, że za temperaturę początku rozkładu przyjmowano 5% ubytek masy (punkt oznaczony jako 95% na krzywej TA), natomiast za koniec rozkładu 95% ubytek masy (punkt oznaczony jako 5% na krzywej TA). Wyniki badań dla wszystkich próbek zestawiono w tabeli 20. W odniesieniu do wyznaczanych temperatur T_p i T_k należy powiedzieć, że z literatury wynika, iż istnieje związek między masą cząsteczkową a temperaturą rozkładu polimeru (Hamad i in., 2015; Visakh i Yoshihiko, 2015). Badania Al-Itry i Lamnawara (Al-Itry i in., 2012) nad degradacją i stabilnością termiczną polimerów w czasie wytłaczania PLA i PBAT wykazały, że podczas wytłaczania w różnych temperaturach ($180\div 200^\circ\text{C}$) masa cząsteczkowa obu tworzyw uległa obniżeniu. Wraz ze spadkiem masy cząsteczkowej odnotowano także obniżenie się temperatury początku rozkładu (PLA: $T_p = 328\rightarrow 300^\circ\text{C}$; PBAT: $T_p = 356\rightarrow 343^\circ\text{C}$). Efekt mógł być spowodowany degradacją polimeru, oznaczającą obecność krótszych łańcuchów, czyli cząstek o mniejszej masie oraz o większej ilości reaktywnych grup końcowych, które sprzyjają destrukcji polimeru.

Carrasco, Pérez oraz Santana w pracy (Carrasco i in., 2011) dotyczącej wtryskiwania czystego PLA oraz PLA z dodatkiem nanonapełniacza o-MMT (organiczno-montmorylonitowych), uwzględniając ich termiczną stabilność i kinetykę termicznego rozkładu potwierdzili wpływ temperatury rozkładu na zmianę masy cząsteczkowej PLA. Analiza wyników potwierdziła tendencję zmniejszania się masy cząsteczkowej polimeru w czasie przetwórstwa. Ze zmniejszeniem się masy cząsteczkowej nastąpiło również obniżenie się temperatury początku rozkładu (T_p), którą określono jako temperaturę przy 5% ubytku masy cząsteczkowej względem masy pierwotnej. Temperatura początku rozkładu (T_p) próbki po przetwórstwie uległa zmianie z 338°C do 332°C . Obniżanie się tej temperatury związane jest z efektem zmniejszenia się masy cząsteczkowej polimeru, co jednocześnie powoduje zmniejszenie się stabilności termicznej materiału. Dodatkowo, odkryto zależność liniową między masą cząsteczkową polimeru a temperaturą początku degradacji, którą zbadano dla próbek nieprzetworzonego PLA, PLA po przetwórstwie oraz PLA po przetwórstwie z dodatkami nanonapełniacza.

W innej pracy (Królikowski, 2012) wykazano w badaniach termicznych PE, PP, PS, PET, PCV, że próbki po procesie wytłaczania cechowały się obniżaniem temperatury początku rozkładu (T_p). Zaobserwowano także podwyższenie temperatury końca rozkładu (T_k). Wskazywało to, że tworzywa po przetwórstwie, w porównaniu do tworzyw pierwotnych, posiadają szersze pasmo rozkładu. Poszerzenie się tego pasma może być wynikiem pojawienia się nowych frakcji w polimerach, o innej, niższej lub wyższej masie cząsteczkowej, pochodzących z częściowego rozpadu i rekombinacji rodnikowej łańcuchów węglowych polimerów. Uzyskane w przytoczonych pracach wyniki pozwoliły sformułować wnioski, z których wynika, że utworzenie lżejszych frakcji, o niższej temperaturze początku rozkładu (T_p) oraz cięższych frakcji, o wyższej temperaturze końca rozkładu (T_k), może świadczyć o zmianie masy cząsteczkowej oraz mechanochemicznym działaniu procesu przetwórczego, w konsekwencji rozrywania i przegrupowania łańcuchów, odrywania łańcuchów bocznych, czy rekombinacji rodnikowej polimerów (Królikowski, 2012).

Zaobserwowane zmiany w charakterystyce termicznej PLA, podczas przetwarzania przy zmiennych warunkach przetwórstwa, mogą mieć istotne znaczenie dla możliwości kontrolowania/sterowania masą cząsteczkową tworzywa. Sterując masą cząsteczkową PLA, poprzez odpowiednio dobrane parametry przetwórstwa, można sterować czasem jego rozkładu. Ten fakt z kolei pozwala na kontrolę bioresorpcji i biodegradacji tworzywa.

Odnosząc się do uzyskanych wyników badań własnych można powiedzieć, że wszystkie badane próbki charakteryzowały się stabilnością termiczną do temperatury ok. 290÷300°C. Temperatury początku rozkładu T_p , w których widoczny jest 5% ubytek masy, występowały w przedziale ok. 312÷325°C, zaś temperatury końca rozkładu T_k (odpowiadające 95% ubytkowi masy) w przedziale ok. 369÷374°C (tabela 21).

Tabela 21

Wyniki badań termograwimetrycznych próbek PLA 6201D

Nr próbki	T_p (°C)	T_k (°C)	T_{max} (°C)
A	322,88	373,93	362,36
B	318,60	365,38	355,68
C	314,18	365,39	352,18
D	323,00	371,71	360,60
E	325,05	372,03	362,28
F	320,53	367,59	355,60
G	321,47	369,55	358,85
H	324,18	369,39	358,07
I	312,65	369,30	357,14
J	323,95	370,96	359,50

Uzyskane temperatury początku i końca rozkładu (T_p , T_k) zmieniają się w zależności od zmiany poszczególnych parametrów wtrysku próbek (tabela 22). Największą stabilnością termiczną charakteryzowała się próbka A – wytworzona przy optymalnych parametrach wtrysku. W przypadku próbek wykonanych przy zaniżonych parametrach zaobserwowano spadek temperatury T_p (zmniejszenie masy cząsteczkowej), natomiast w przypadku próbek wykonanych przy zawyżonych parametrach wtrysku wzrost temperatury T_k (prawdopodobny wzrost masy cząsteczkowej) oraz T_{max} . Ze względu na mniejsze znaczenie, dla prowadzonych analiz, temperatury T_k , dalszą analizę prowadzono wyłącznie pod kątem zmian temperatury T_p . Wpływ przypadkowych kombinacji parametrów wtrysku na zmiany T_p przedstawiono w tabeli 22.

Na rys. 67 przedstawiono wyniki porównawcze wartości temperatur T_p dla serii badanych próbek. Z uzyskanych danych wynika, że parametry optymalne pozwalają uzyskać prawie najwyższą wartość temperatury T_p . Wykonywanie wyrobów przy jeszcze wyższych parametrach właściwie niewiele już zmienia, a istotnie obciąża maszynę i tworzywo, co czyni tą opcję mało korzystną. Detale wykonane przy niższych parametrach wykazują najniższe wartości temperatur T_p .

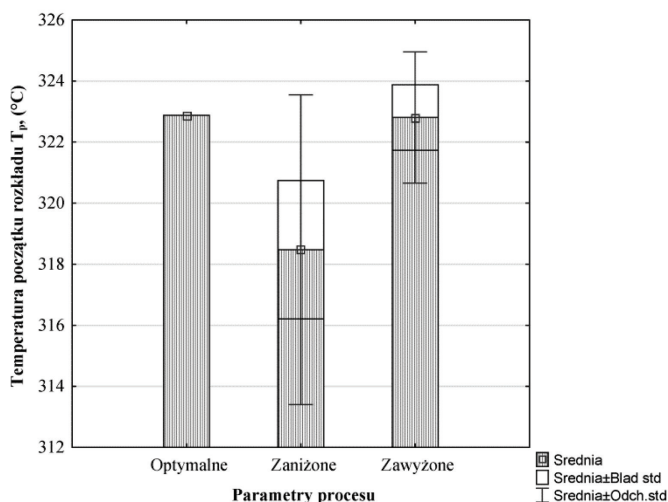
W odniesieniu do przytoczonej wcześniej teorii dotyczącej temperatury T_p , można stwierdzić, że próbki wykonane przy parametrach optymalnych i zawyżonych mają największą masę cząsteczkową, natomiast próbki wykonane przy zaniżonych parametrach prawdopodobnie mniejszą masę cząsteczkową. W myśl przytoczonej wcześniej teorii ozna-

cząłoby to, że próbki wykonywane przy optymalnych i zawyżonych parametrach mają najdłuższy czas rozkładu.

Tabela 22

Wpływ parametrów wtrysku na zmiany T_p dla badanych próbek A-J

Próbka	Ciśnienie wtrysku (MPa)	Ciśnienie docisku (MPa)	T_{psr} (°C)	Odchyl. Stand.	Próbka	Prędkość wtrysku (%)	Ciśnienie wtrysku (MPa)	T_{psr} (°C)	Odchyl. Stand.
E	10	10	325,05	2,05	F	100	7	320,53	1,88
H	7	14	324,18	1,99	E	60	10	325,05	1,84
G	7	14	321,47	2,44	J	60	7	323,95	1,90
F	7	10	320,53	2,20	A	60	7	322,80	2,01
I	7	5	312,65	2,13	B	60	7	318,60	2,36
J	7	4	323,95	1,86	C	60	7	314,18	2,20
A	7	4	322,88	2,00	I	60	7	312,65	2,00
B	7	4	318,60	2,01	D	60	6	323,00	2,14
C	7	1	314,18	1,89	H	50	7	324,18	2,18
D	6	0,5	323,00	1,99	G	40	7	321,47	1,95
Próbka	Ciśnienie docisku (MPa)	Prędkość wtrysku (%)	T_p (°C)		Próbka	Czas docisku (s)	Ciśnienie docisku (MPa)	T_p (°C)	
H	14	50	324,18	2,33	H	5	14	324,18	1,94
G	14	40	321,47	2,12	G	5	14	321,47	2,06
E	10	100	325,65	2,01	E	5	10	325,05	1,96
F	7	100	320,53	1,99	F	5	10	320,53	2,15
I	5	60	312,65	1,89	I	5	5	312,65	1,93
J	4	60	323,95	2,20	A	5	4	322,88	2,22
A	4	60	322,88	2,11	J	2	4	323,95	2,18
B	4	60	318,60	2,12	B	0,5	4	318,60	2,23
C	1	60	314,18	2,15	C	0,5	1	314,18	1,99
D	0,5	60	323,00	2,23	D	0,5	0,5	323,00	2,00

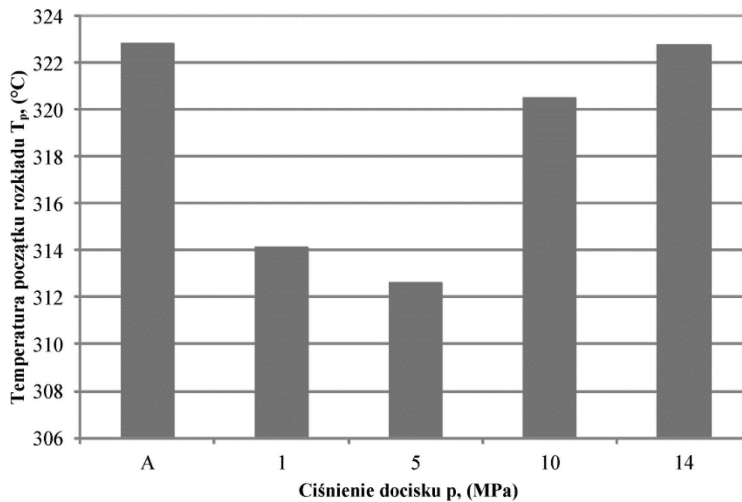


Rys. 67. Zależność wartości temperatur T_p od różnych kombinacji parametrów wtrysku

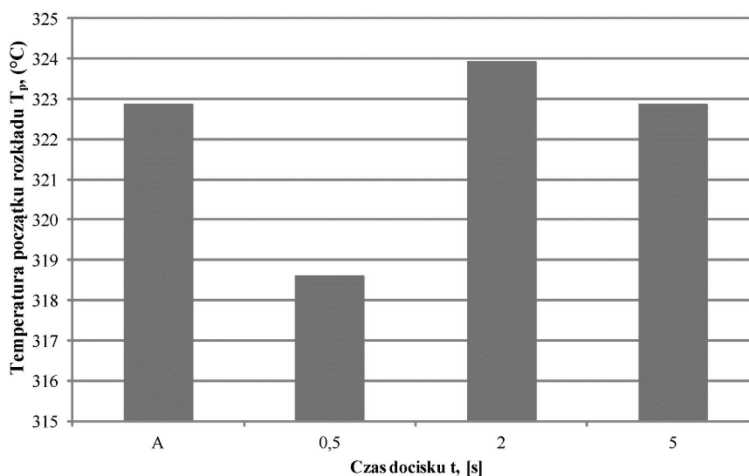
Jednocześnie oznacza to, że sterując parametrami wtrysku można wpłynąć na czas rozkładu wyrobów z PLA. Powstaje jeszcze pytanie, jaki wpływ na masę cząsteczkową mają ściśle określone parametry. Tak, jak wcześniej podkreślano, z uwagi na ich liczbę, poniżej odniesiono się jedynie do wybranych przypadków.

Jako przykład oddziaływań konkretnego parametru na zmianę temperatury T_p (masy cząsteczkowej), na rys. 68 przedstawiono wpływ ciśnienia (rys. 68a) i czasu docisku (rys. 68b).

a)



b)

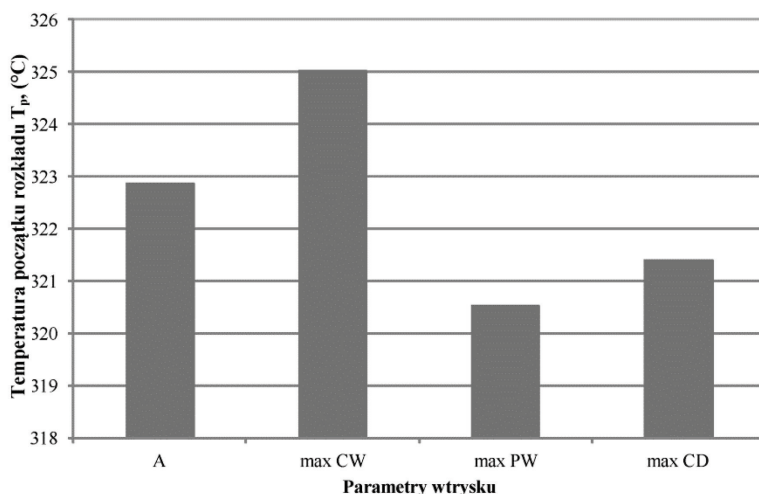


Rys. 68 Wpływ: a) ciśnienia, b) czasu docisku na wartość temperatury T_p ; A – próbka wykonana przy optymalnych parametrach wtrysku

Przedstawione dane wskazują, że przy optymalnych parametrach wtrysku uzyskano próbki, dla których temperatura T_p przyjmuje wysokie wartości. W przypadku ciśnienia docisku najwyższą wartość T_p uzyskano właśnie dla próbki wykonanej przy optymalnych parametrach wtrysku (próbka A). Można dodać, że w realizowanych badaniach ciśnienie docisku osiągało wartość maksymalną 14 MPa, a próbkę A wykonano przy ciśnieniu docisku 4 MPa. Oznacza to, że maksymalną temperaturę T_p uzyskano przy niższych wartościach ciśnienia docisku od wartości maksymalnych.

W odniesieniu do czasu docisku okazało się, że próbka A wykonana była przy czasie docisku 5 s, natomiast maksymalną wartość T_p uzyskano przy czasie docisku 2 s. Należy jednak podkreślić, że czas docisku wynoszący 2 s był niewystarczający dla uzyskania jakości wizualnej detalu na zadawalającym poziomie. Czas ten zwiększano aż do momentu akceptowalnej jakości detalu i w ten sposób ustalono optymalny czas docisku na 5 s. Można jedynie dodać, że pomimo tego wartość temperatury T_p dla próbki A niewiele się różni od wartości maksymalnej, co może oznaczać, że uzyskano optimum nie tylko pod kątem czasu docisku, ale też wartości temperatury T_p .

Na rys. 69 przedstawiono porównanie wartości T_p dla próbki A oraz próbek wykonanych przy maksymalnym ciśnieniu wtrysku (max CW), maksymalnej prędkości wtrysku (max PW) oraz maksymalnym ciśnieniu docisku (max CD). Zamieszczone dane wskazują, że poszukiwanie większych wartości T_p poprzez zwiększanie parametrów wtrysku nie musi przynosić oczekiwanych zmian. Okazuje się, że wykonanie próbek przy optymalnych parametrach wtrysku, które wymagają starannych poszukiwań, daje najkorzystniejsze właściwości wyprasek. Pomimo tego, że w badaniach uzyskano próbki wykonane przy innych parametrach niż optymalne i uzyskano wzrost temperatury T_p (próbki E, H, J), to jednak wzrost ten nie jest duży.



Rys. 69. Porównanie wartości T_p dla wybranych próbek; A – próbka wykonana przy optymalnych parametrach wtrysku, max CW – przy maksymalnym ciśnieniu wtrysku, max PW – przy maksymalnej prędkości wtrysku, max CD – przy maksymalnym ciśnieniu docisku

Odnosząc się do uzyskanych wyników badań można powiedzieć, że przy zastosowaniu maksymalnych wartości ciśnienia wtrysku i ciśnienia docisku (tabela 22) otrzymano najwyższą wartość T_p , ok. 325°C. Zmniejszenie ciśnienia wtrysku do wartości optymalnej (7 MPa) spowodowało obniżenie T_p . Zachowanie optymalnego ciśnienia wtrysku, z jednoczesnym utrzymaniem zawyżonego ciśnienia docisku, wpłynęło na uzyskanie wysokich

wartości T_p . Temperatury te malały wraz z obniżeniem ciśnienia docisku. Jednoczesne obniżenie ciśnienia wtrysku i ciśnienia docisku wpływało na wzrost T_p .

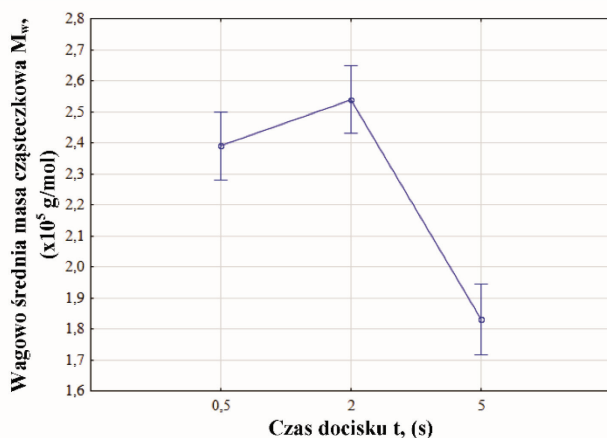
Dane wskazują również, że maksymalna prędkość wtrysku w zestawieniu z optymalnym ciśnieniem wtrysku prowadzi do otrzymania T_p nieco niższej od T_p próbki o parametrach optymalnych (A). Zmniejszenie prędkości wtrysku do wartości optymalnych (60%) wraz ze zwiększeniem ciśnienia wtrysku spowodowało wzrost T_p , zaś przy równoczesnym ustawieniu optymalnego ciśnienia wtrysku uzyskano niższe wartości T_p . Optymalna prędkość wtrysku w połączeniu ze zmniejszonym ciśnieniem wtrysku powoduje wzrost T_p , jednak obniżenie tej prędkości przy zachowaniu optymalnego ciśnienia powoduje spadek T_p . Przy maksymalnym ciśnieniu docisku oraz nieco zawyżonej prędkości wtrysku uzyskuje się wysokie wartości T_p . Dalsze zaniżanie prędkości obniża wartość tej temperatury. Zmniejszenie ciśnienia docisku przy optymalnej prędkości wtrysku wpływa na uzyskanie niższych T_p , lecz tendencja spadkowa nie jest jednoznaczna.

Prezentowane wyniki pokazują, że próbki uzyskane przy optymalnym czasie docisku wraz z maksymalnym ciśnieniem docisku odznaczały się wysokimi wartościami T_p . Obniżenie ciśnienia docisku zmniejszyło wartości T_p . Zmniejszenie czasu docisku w zestawieniu z optymalnym ciśnieniem nie miało znacznego wpływu. Wartości temperatur T_p przy dalszym zmniejszaniu czasu docisku wraz z obniżaniem ciśnienia docisku także uległy nieznacznym zmianom.

Uzyskane wyniki badań wartości temperatury T_p dostarczyły informacji ilościowych zgodnych z opisanymi wcześniej teoriami jakościowymi. Mając to na uwadze, wykonano badania rzeczywistej zmiany masy cząsteczkowej w zależności od czasu docisku. Badaniu poddano próbki wytworzone przy czasie docisku wynoszącym 0,5, 2 i 5 s. Należy dodać, że przed badaniami masy cząsteczkowej próbki podzielono na dwie grupy. W grupie pierwszej próbki, po okresie klimatyzowania (25°C, 60% wilgotności, 24 h) poddano ocenie masy cząsteczkowej. W grupie drugiej próbki zanurzono w płynie Sorensena na okres 1 i 6 tygodni. Następnie po upływie założonego czasu wykonano badania masy cząsteczkowej. Dla każdej próbki wykonano po trzy pomiary masy. Badania wykonano za pomocą chromatografu żelowego Agilent Technologies 1260 LFCh-2 z detektorem refraktometrycznym.

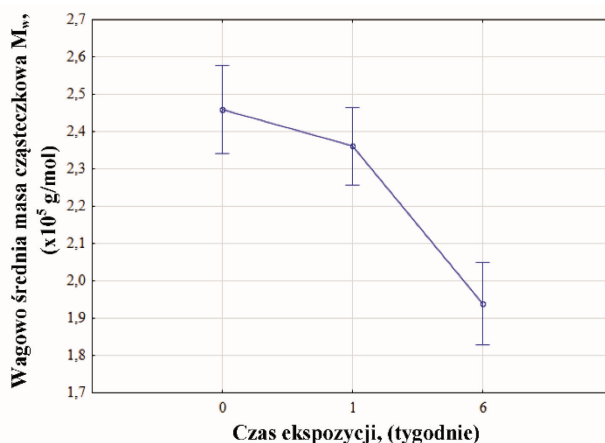
Uzyskane wyniki potwierdzają tendencje opisane wartościami temperatur T_p . Widać wyraźnie, że niezależnie od czasu docisku największą wartość masy cząsteczkowej uzyskano dla optymalnego czasu docisku 2 s (rys. 70).

Nieco mniejszą wartość uzyskano dla czasu 0,5 s. Jednak najmniejszą wartość uzyskano dla czasu 5 s. Należy dodać, że czas docisku wynoszący 5 s, był to wydłużony czas docisku, co oznacza, że wydłużanie czasu docisku nie ma wpływu na masę cząsteczkową. Wpływa jedynie na zmniejszenie tej masy, a tym samym na potencjalnie szybszą degradację struktury, co skutkuje szybszym rozkładem wyrobów i niepotrzebnym wydłużaniem ogólnego czasu cyklu wtryskiwania.



Rys. 70. Zależność zmiany masy cząsteczkowej od czasu docisku

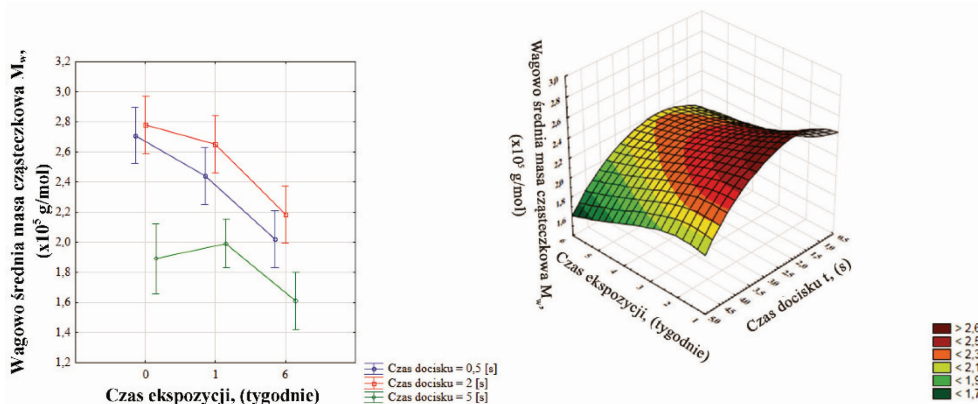
Rys. 71 ilustruje zmiany masy cząsteczkowej próbek w zależności od czasu przechowywania próbek w płynie Sorensena. Przedstawione dane wskazują, że najwyższą masę cząsteczkową uzyskano dla próbek ocenianych bezpośrednio po wtrysku (oznaczenie 0), natomiast przechowywanie próbek w płynie skutkuje zmniejszeniem masy cząsteczkowej, w wyniku biodegradacji.



Rys. 71. Zależność zmiany masy cząsteczkowej próbek PLA 6201D od czasu przechowywania w płynie Sorensena

Najciekawsze wyniki uzyskano z wieloczynnikowej analizy wariancji Anova (rys. 72). Przedstawione dane potwierdzają, że przechowywanie próbek w płynie Sorensena wpływa na zmniejszenie masy cząsteczkowej, w każdym analizowanym przypadku. Jednak można zauważyć pewne, nie opisane wcześniej, prawidłowości. Okazuje się, że pomimo zmniejs-

szczenia się masy cząsteczkowej w czasie przechowywania próbek w płynie, najwyższe wartości masy uzyskano dla próbek wytworzonych przy optymalnym czasie docisku 2 s. Natomiast najniższe dla wydłużonego czasu docisku 5 s. Bez wątpienia wyniki te potwierdzają teorię, iż poprzez parametry procesu wtrysku można sterować (w ograniczonym zakresie) masą cząsteczkową wyrobów z PLA, a tym samym możliwe, że będzie to miało wpływ na czas ich rozkładu.



Rys. 72. Wyniki badań zmiany masy cząsteczkowej w zależności od czasu docisku i czasu przechowywania próbek w płynie Sorensena

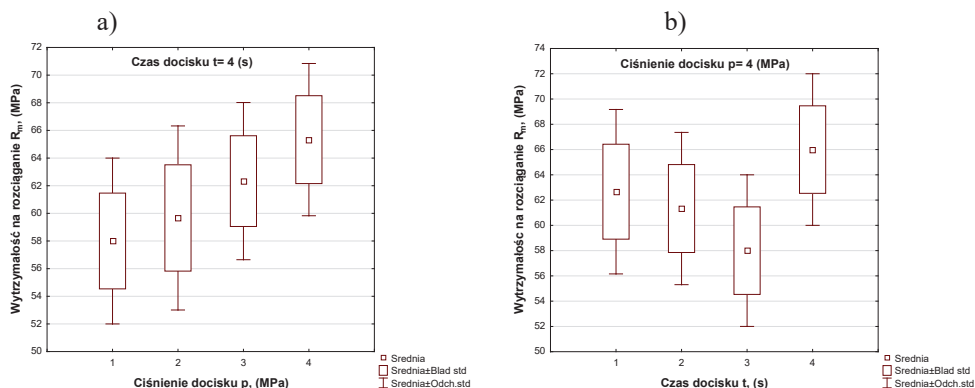
Podsumowując tą część pracy można powiedzieć, że tak jak w poprzednich rozdziałach, przedstawione wyniki badań wskazują, iż istnieją pewne optymalne wartości parametrów procesu wtryskiwania, które pozwalają uzyskać detale o najkorzystniejszych charakterystykach. Oznacza to, że nieuzasadnionym jest zawyżanie czy zaniżanie wartości parametrów procesu wtryskiwania oczekując, że będzie to miało wpływ jedynie np. na masę czy wygląd zewnętrzny detalu. Każde takie działanie powinno być starannie przemyślane, a osoba podejmująca decyzję powinna być świadoma skutków takiego działania.

5.3.3. Stabilność właściwości mechanicznych wyrobów

W odniesieniu do właściwości mechanicznych PLA i ich utraty w wyniku procesu degradacji, przedstawiono wyniki dwóch eksperymentów. Pierwszy dotyczył oceny wpływu parametrów procesu wtrysku na stabilność właściwości mechanicznych i ich zmiany podczas przechowywania wyrobów w środowisku modelowych płynów biologicznych. Drugi dotyczył oceny wpływu parametrów procesu wtryskiwania na zmiany właściwości mechanicznych wyrobów z PLA 6201D bez dodatkowego oddziaływania środowiska wodnego.

Na rys. 73 przedstawiono wyniki wartości wytrzymałości na rozciąganie dla próbek starzonych w płynie Sorensena przez okres 6-ciu tygodni. Rys. 73a dotyczy próbek wykonanych przy stałym czasie docisku wynoszącym 4 s oraz zmiennym ciśnieniu docisku. Można powiedzieć, że wraz ze wzrostem ciśnienia docisku obserwowano wzrost wytrzymałości na rozciąganie. W przypadku próbek wykonanych przy stałym ciśnieniu docisku ($p = 4 \text{ MPa}$),

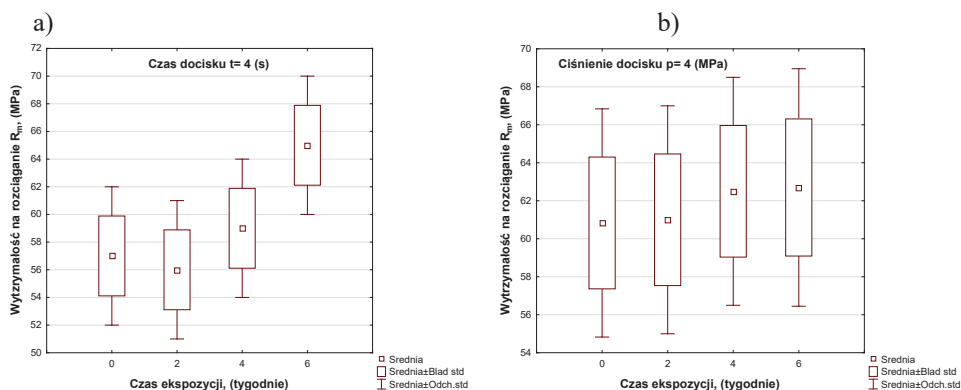
lecz zmiennym czasie docisku (rys. 73b) zauważono zmniejszanie się wartości R_m , dla próbek wykonanych przy czasie docisku wynoszącym 3s, jednak później obserwuje się znowu wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie.



Rys. 73. Wartości wytrzymałości na rozciąganie dla próbek starzonych przez okres 6-ciu tygodni: a) wykonanych przy zmiennym ciśnieniu docisku, b) wykonanych przy zmiennym czasie docisku (Jalbrzykowski i in., 2017)

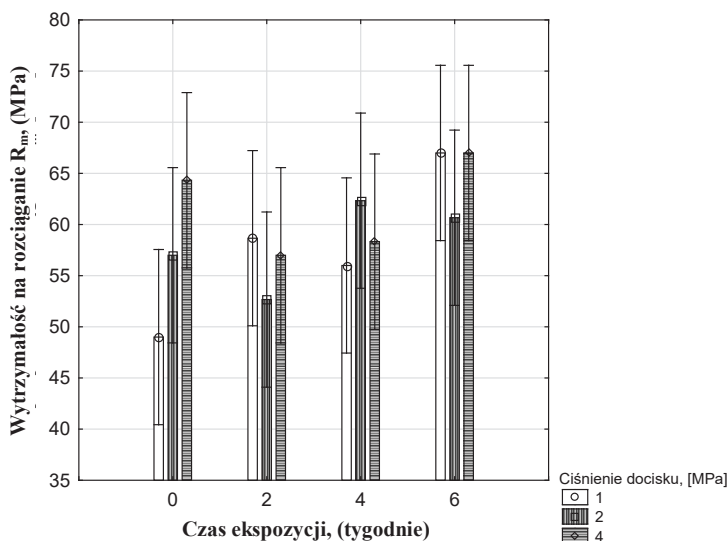
Przedstawione zależności wskazują, że zwiększenie czasu i ciśnienia docisku skutkuje wyższymi wartościami R_m (dla próbek „eksploatowanych” w tych samych warunkach).

Rys. 74 ilustruje wartości wytrzymałości na rozciąganie dla próbek po różnym okresie przetrzymywania ich w płynie Sorensena (wyniki wieloczynnikowej analizy wariancji Anova).



Rys. 74. Wartości wytrzymałości na rozciąganie po różnym okresie ekspozycji w płynie Sorensena: a) dla próbek wykonanych przy zmiennym ciśnieniu docisku (1, 2, 3, 4 MPa), b) dla próbek wykonanych przy zmiennym czasie docisku (3 i 4 s) (Jalbrzykowski i in., 2017)

Próbki do tych badań przygotowano podobnie jak w poprzednim przypadku, tj. przy stałym czasie docisku $t = 4$ s, ale zmiennym ciśnieniu docisku $1 \div 4$ MPa (rys. 74a), oraz przy stałym ciśnieniu docisku $p = 4$ MPa, ale zmiennym czasie docisku $1 \div 4$ s (rys. 74b). Wykresy przedstawiają zależności dla wszystkich przygotowanych próbek. Spodziewano się, że pomimo zmian parametrów wtrysku nastąpi pogorszenie właściwości mechanicznych próbek z PLA. Uzyskano jednak nieoczekiwane wyniki. Okazało się, że po początkowym pogorszeniu się wartości R_m następuje lekki wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Dotyczy to szczególnie próbek wykonanych przy maksymalnym ciśnieniu i czasie docisku. Należy dodać, że tego typu tendencje zauważono dla wszystkich przygotowanych próbek, czego potwierdzeniem są również przykładowe wyniki zamieszczone na rys. 75.



Rys. 75. Zależność wytrzymałości na rozciąganie od ciśnienia docisku oraz czasu przetrzymywania próbek w płynie Sorensena (Jałbrzykowski i in., 2017)

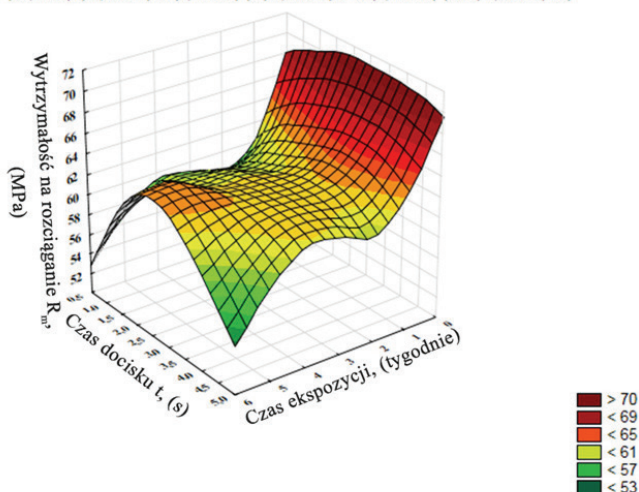
Wszystkie zamieszczone wyniki wskazują, że parametry procesu wtryskiwania mają wpływ na zachowanie się PLA w warunkach jego starzenia w płynach fizjologicznych. Na podstawie uzyskanych danych można ogólnie stwierdzić, iż istnieje możliwość sterowania właściwościami PLA narażonego na oddziaływanie cieczy. Taka informacja jest bardzo pomocna w procesie technologicznym wtryskiwania elementów z PLA szczególnie w przypadku elementów przeznaczonych do aplikacji resorbowalnych.

W odniesieniu do danych, które zamieszczono na rys. 76 można dodać, że wykres przedstawia porównanie wartości R_m dla próbek nie poddanych starzeniu, oraz starzonych w płynie Sorensena. Próbki nie poddane starzeniu w płynie zachowują się w sposób spodziewany, tj. wzrost ciśnienia docisku wpływa na zwiększenia wartości R_m . Natomiast w przypadku próbek poddanych działaniu płynu można zauważyć, że istnieje też możliwa zależność, gdzie określone wartości ciśnienia docisku (nie musi to być maksymalne ciśnienie docisku) wpływają na wyższe wartości R_m , ale zależy to od czasu przetrzymywania

próbek w płynie Sorensena. Dla przykładu, w przypadku krótszych okresów (2 i 4 tygodnie) przetrzymywania PLA w płynie Sorensena, najwyższe wartości R_m uzyskano dla próbek wtryskiwanych przy 1 i 2 MPa ciśnienia docisku. Natomiast w przypadku próbek przetrzymywanych dłużej – przy 4 MPa. Jednak informacja ta ma małe znaczenie praktyczne.

Rys. 76 przedstawia wpływ czasu docisku i czasu przetrzymywania próbek w płynie Sorensena na wytrzymałość na rozciąganie wyrobów z PLA. Z zamieszczonych danych wynika, że największą wartość R_m posiadają próbki nie starzone w płynie, potem ich wytrzymałość na rozciąganie maleje. Najniższe wartości R_m uzyskano dla próbek po okresie ok. 2÷3 tygodni przetrzymywania w płynie Sorensena. Natomiast pod koniec okresu przetrzymywania próbek w płynie wartość R_m rośnie i w ok. 5 i 6 tygodniu uzyskuje się jej maksymalną wartość. Warto też zauważyć, że maksymalna wartość wytrzymałości na rozciąganie, w 5 i 6 tygodniu przetrzymywania próbek w płynie, przypada dla próbek wykonanych przy optymalnej wartości czasu docisku 2 s. Dla próbek wykonanych przy innej wartości czasu docisku niż wartość optymalna uzyskano mniejsze wartości R_m .

$$R_m = (62,1125) + (-3,09577) \cdot x + (5,17355) \cdot y + (-3,09577) \cdot x^2 + (5,17355) \cdot y^2 + (-3,09577) \cdot x \cdot y$$

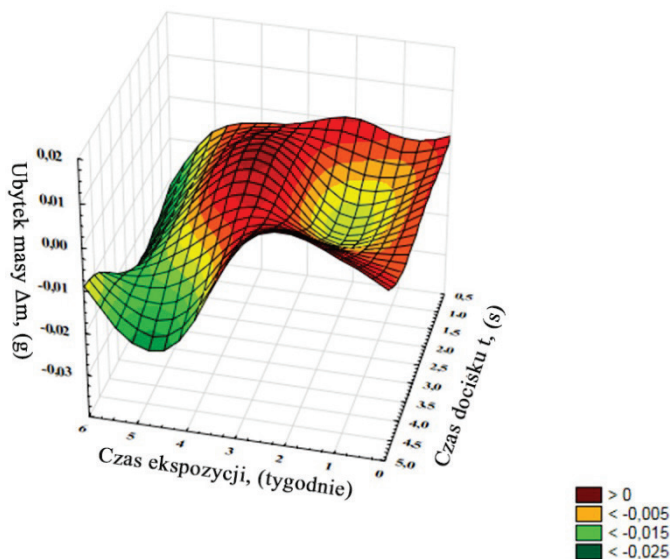


Rys. 76. Zależność wytrzymałości na rozciąganie od czasu docisku i czasu przetrzymywania próbek wtryskowych w płynie Sorensena

Ogólnie można powiedzieć, że przedstawione dane skłaniają do przemyśleń, co do mechanizmów, które mogą mieć wpływ na taki rozkład i poziom uzyskanych wartości R_m . Przypuszcza się, że podczas oddziaływania płynu Sorensena na PLA, najpierw dochodzi do zwilżania jego powierzchni i wnikania płynu w warstwę wierzchnią. To początkowo prowadzi do pogorszenia wytrzymałości na rozciąganie w wyniku wstępnej degradacji zewnętrznej amorficznej warstwy detalu i zmniejszania się przekroju nośnego próbki. W dalszych etapach dochodzi do pochłaniania płynu w całej objętości materiału i wówczas można się spodziewać zjawiska porównywalnego do kondycjonowania wodnego, tak jak

np. w przypadku poliamidu. To objawią się z kolei uzyskaniem maksymalnego poziomu właściwości mechanicznych. Dopiero długotrwałe oddziaływanie płynu prawdopodobnie doprowadziłoby do stopniowej degradacji w całej masie i spadku R_m poniżej wartości akceptowalnych. W tym kontekście możliwym jest, że wykonane badania były zbyt krótkoterminowe. Zbyt krótki okres przebywania próbek w płynie Sorensena prawdopodobnie objawił się jedynie początkowym umocnieniem struktury w wyniku przemian w objętości materiału i dlatego zaobserwowano wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Bez względu jednak na przytoczone opisy zauważono wpływ parametrów procesu wtryskiwania na właściwości mechaniczne PLA starzonego w płynie Sorensena.

Podobne zależności zauważono w przypadku pomiarów masy wyrobów starzonych w płynie Sorensena. Na rys. 77 przedstawiono przykładową zależność wpływu czasu docisku i czasu przetrzymywania próbek PLA w płynie Sorensena na ubytek ich masy. Dane wskazują, że degradacja PLA w środowisku wodnym przebiega w sposób bardzo zróżnicowany. W sensie ogólnym prawdopodobnie dochodzi tu, tak jak pisało wcześniej, do dwuetapowego mechanizmu degradacji, tj. pierwotnej degradacji warstwy wierzchniej i następnie degradacji w objętości rdzenia materiału.

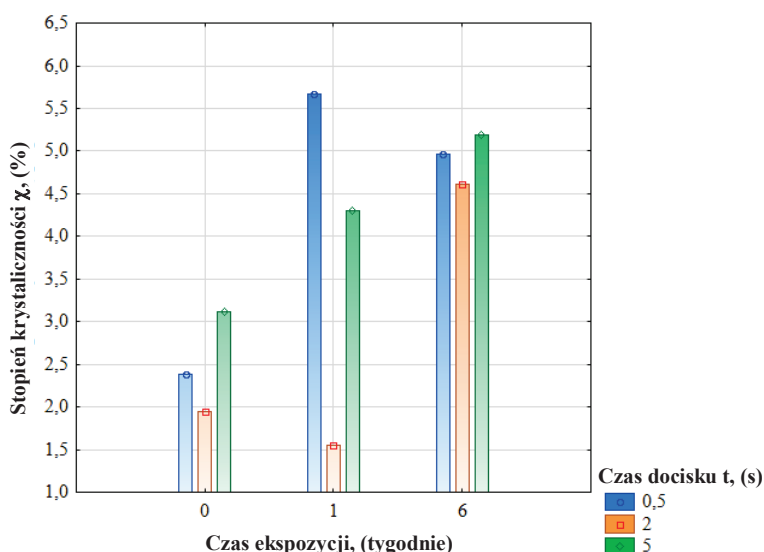


Rys. 77. Zależność ubytku masy próbek z PLA 6201D od czasu docisku i czasu ekspozycji w płynie Sorensena (wartości ujemne oznaczają przyrost masy)

Analizując przedstawione dane można powiedzieć, że dla próbek wytwarzanych przy minimalnym czasie docisku następuje najpierw powolne rozpuszczanie warstwy wierzchniej do ok. 4 tygodnia ekspozycji, a następnie dochodzi do gwałtownego nasiąkania i przyrostu masy próbki. Prawdopodobnie po osiągnięciu maksimum nasiąkliwości nastąpiła by degradacja struktury polimeru. W przypadku maksymalnego czasu docisku, od początku procesu ekspozycji w płynie Sorensena, następuje spadek masy – rozpuszczanie warstwy

wierzchniej. Ekstremum tego procesu przypada pomiędzy 2 i 3 tygodniem ekspozycji. Po czym, po rozpuszczeniu się warstwy wierzchniej, dochodzi do nasiąkania rdzenia próbki, a ilość wchłanianego płynu wpływa na efekt przyrostu masy. W przypadku optymalnego czasu docisku sytuacja jest połowiczna. Najpierw dochodzi do lekkiego przyrostu masy próbki (wchłanianie płynu do objętości materiału) trwa to ok. 2 tygodnie. Potem następuje utrata masy próbki i ekstremum tej utraty przypada pomiędzy 3 i 4 tygodniem ekspozycji. Po czym znowu dochodzi do zwiększania masy próbki. Można by sądzić, że za taki przebieg zjawisk odpowiada mechanizm łatwiejszego lub utrudnionego niszczenia warstwy wierzchniej lub łatwiejszego bądź mniej łatwego przenikania płynu przez warstwę wierzchnią. Po jej usunięciu, bądź pokonaniu tej bariery, następuje wnikanie płynu do objętości materiału. Mechanizmy te nie były badane, a czas ekspozycji pozwolił jedynie na wstępną ocenę sytuacji. Dlatego pominięto dalsze analizy tych zagadnień.

Na rys. 78 przedstawiono wpływ czasu przetrzymywania próbek w płynie Sorensena oraz czasu docisku na zmiany stopnia krystaliczności próbek z PLA.

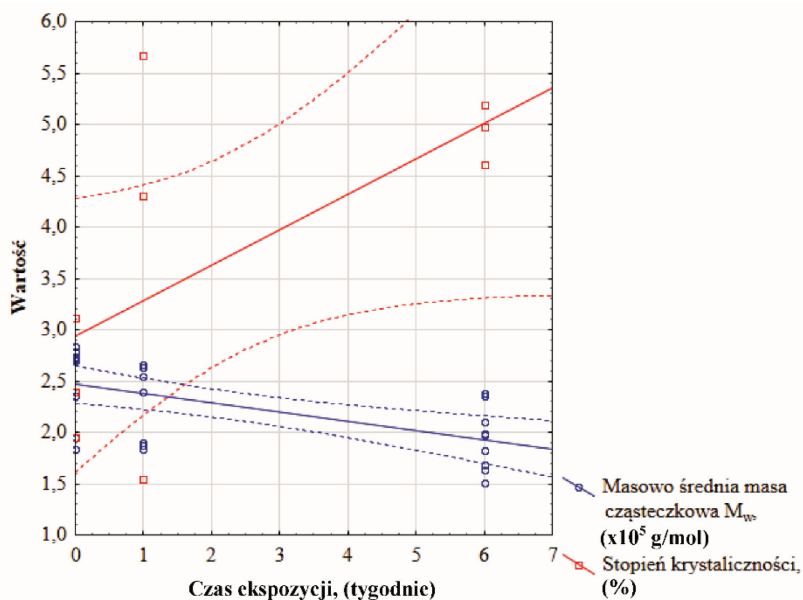


Rys. 78. Zależność stopnia krystaliczności wyrobów z PLA 6201D od czasu docisku i czasu przetrzymywania próbek w płynie Sorensena

Ogólnie można powiedzieć, że zauważono wzrost stopnia krystaliczności struktury próbek wraz ze wzrostem czasu ich przetrzymywania w płynie Sorensena, niezależnie od czasu docisku. Może to potwierdzać przytoczoną wcześniej teorię, że warstwa amorficzna ulega łatwiejszemu rozpuszczaniu, stąd zwiększa się udział fazy krystalicznej w strukturze próbki i uzyskuje się ogólnie większy stopień krystaliczności dla badanych próbek. W przypadku tych badań nie potwierdziło się oczekiwanie, że optymalny czas docisku pozwoli uzyskać próbki o najwyższym stopniu krystaliczności. Można powiedzieć, że w tym przypadku najdłuższy czas docisku (5s) zapewnił najkorzystniejszą strukturę PLA. Przedstawiona na rys. 78 zależność skłoniła do pytania – jak wygląda w takim razie

zmiana masy cząsteczkowej dla przygotowanych próbek. Na rys. 79 przedstawiono wykres porównawczy zmian stopnia krystaliczności oraz masy cząsteczkowej dla wszystkich przygotowanych próbek (niezależnie od czasu docisku) w funkcji czasu przetrzymywania ich w płynie Sorensena. Badania zmiany masy cząsteczkowej wykonano zgodnie z opisem przedstawionym we wcześniejszym rozdziale. Detale wykonano przy zmiennym czasie docisku 0,5, 2 i 5 s, i następnie poddano kondycjonowaniu w środowisku płynu Sorensena. Przedstawione wyniki dotyczą wybranej serii próbek.

Były to próbki, których masę cząsteczkową oceniano bezpośrednio po wytworzeniu oraz po 1 i 6 tygodniach przechowywania w płynie Sorensena. Otrzymane wyniki wskazują, że masa cząsteczkowa maleje, a stopień krystaliczności rośnie wraz z czasem przetrzymywania próbek w płynie. Wyniki te potwierdzają wcześniejsze obserwacje. Masa cząsteczkowa obniża się, bo rośnie stopień degradacji struktury. Stopień krystaliczności rośnie, bo rozpuszcza się najpierw wierzchnia amorficzna warstwa polimeru, a w związku z tym materiał „ubożeje” w strukturę amorficzną.

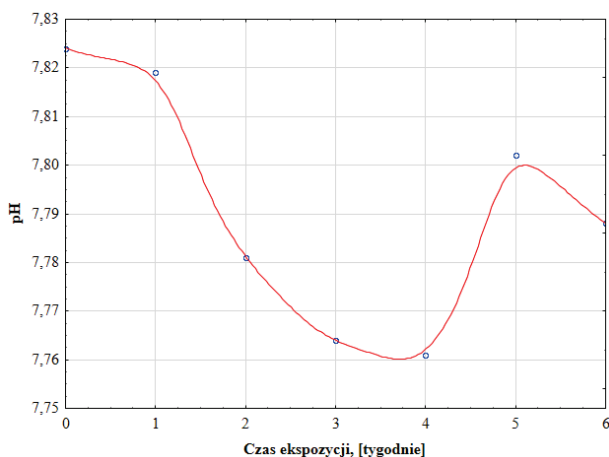


Rys. 79. Przebieg zmian masy cząsteczkowej i stopnia krystaliczności w zależności od czasu przetrzymywania próbek w płynie Sorensena

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono wpływ ciśnienia i czasu docisku na wytrzymałość na rozciąganie PLA starzonego w płynie Sorensena. Należy dodać, że zwiększenie czasu i ciśnienia docisku wpływało na zwiększenie wartości R_m . Przy czym najwyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie uzyskano dla maksymalnego czasu i ciśnienia docisku. Może to być spowodowane większym stopniem upakowania struktury w odniesieniu do próbek wytwarzanych przy mniejszych wartościach ciśnienia i czasu docisku.

Przypuszcza się, że uzyskane charakterystyki są związane z mechanizmami rozkładu PLA przechowywanego w roztworze Sorensena.

Jednocześnie, na podstawie uzyskanych wyników badań można przypuszczać, że możliwym jest, iż przy odpowiednio dobranych parametrach wtrysku, okres utraty właściwości mechanicznych PLA starzonego w płynach fizjologicznych można przesunąć w czasie w sposób programowalny. Miałoby to niezwykle ważne znaczenie, szczególnie dla zastosowań PLA jako materiału resorbowalnego.



Rys. 80. Zmiana pH roztworu Sorensena w funkcji czasu ekspozycji próbek PLA 6201D

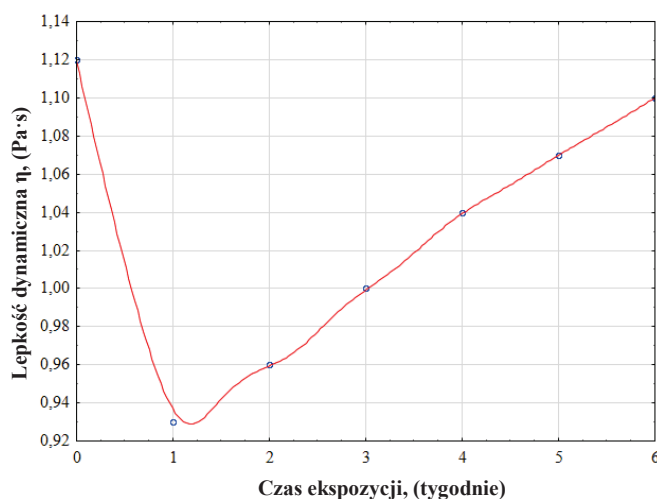
Mając na uwadze uzyskane wyniki badań wykonano dodatkowe badania pH i lepkości płynów, w których te próbki przetrzymywano. Na rys. 80 przedstawiono zmiany pH płynu Sorensena po przechowywaniu próbek.

Z przedstawionego wykresu wynika, że pierwotna wartość pH roztworu wynosi ok. 7,82. Od samego początku procesu ekspozycji wartość ta obniża się i po ok. 4 tygodniach osiąga minimum (ok. 7,6). Prawdopodobnie jest to spowodowane wydzielaniem się cząstek kwasu mlekowego do roztworu w wyniku powolnego rozpadu polimeru. Po czwartym tygodniu następuje stabilizacja procesu i niewielki wzrost pH.

Rys. 81 ilustruje zmiany lepkości płynu w funkcji czasu ekspozycji próbek w płynie Sorensena. Jak wskazują uzyskane wyniki pierwotna lepkość substancji obniża się do wartości minimalnych po upływie ok. 1 tygodnia, a następnie dochodzi do powolnego wzrostu lepkości do wartości wyjściowej. Początkowe zmniejszenie lepkości może być spowodowane, jak w przypadku pH, wydzielaniem się cząstek kwasu mlekowego. Późniejszy jej wzrost może być wynikiem oddzielania się drobnych cząstek polimeru w wyniku jego powolnego rozpadu, które przechodząc do roztworu zwiększają jego lepkość.

Do drugiej części badawczej, dotyczącej wpływu parametrów wtrysku na właściwości mechaniczne wyprasek bez stosowania płynu Sorensena, wykorzystano materiał 3052D (tabela 23). Granulat przed procesem wtryskiwania suszono w suszarce SHINI SHD-T w temperaturze 60°C przez 3 godziny (do uzyskania wilgotności 0,025%). Po wysuszeniu

granulat zasypywano bezpośrednio do szczelnie zamykanego leja zasypowego wtryskarki. Proces formowania wtryskowego realizowano za pomocą wtryskarki Borsche BS 60.



Rys. 81. Zmiana lepkości roztworu Sörensena w funkcji czasu ekspozycji próbek PLA 6201D

Tabela 23

Wybrane właściwości fizykochemiczne PLA 3052D

Właściwości fizyczne	PLA 3052D	Norma ASTM
Gęstość, (g/cm ³)	1,24	D792
Lepkość względna	3,3	D792
MFR – (g/10 min), 210°C	14	D1238
Gęstość w stanie płynnym – (g/cm ³), 230°C	1,08	D792
Temperatura topnienia, °C	145÷160	D3418
Temperatura zeszklenia, °C	55÷60	D3417

(Materiały firmy NatureWorks LLC: Ingeo Biopolymer 3052D, 2018)

Badania wykonano według planu eksperymentu PS/DK:3². W badaniach sterowano prędkością wtrysku i czasem docisku (plan A) oraz ciśnieniem wtrysku i ciśnieniem docisku (plan B). Przed wykonaniem wyprasek do badań ustalono nominalne parametry dla tego materiału. W oparciu o wykonane testy wstępne ustalono wartości minimalne, optymalne i maksymalne analizowanych parametrów procesu. Wartości tych parametrów przedstawiono w tabeli 24.

Tabela 24

Wartości parametrów nastawczych procesu wtryskiwania

Parametry Rodzaj planu	Rozpatrywane parametry technologiczne	Wartość minimalna	Wartość optymalna (parametry nominalne)	Wartość maksymalna
Plan A	Prędkość wtrysku (%)	50	70	90
	Czas docisku (s)	0,5	2,0	4,0
Plan B	Ciśnienie wtrysku (MPa)	2	5	8
	Ciśnienie docisku (MPa)	1	4	7

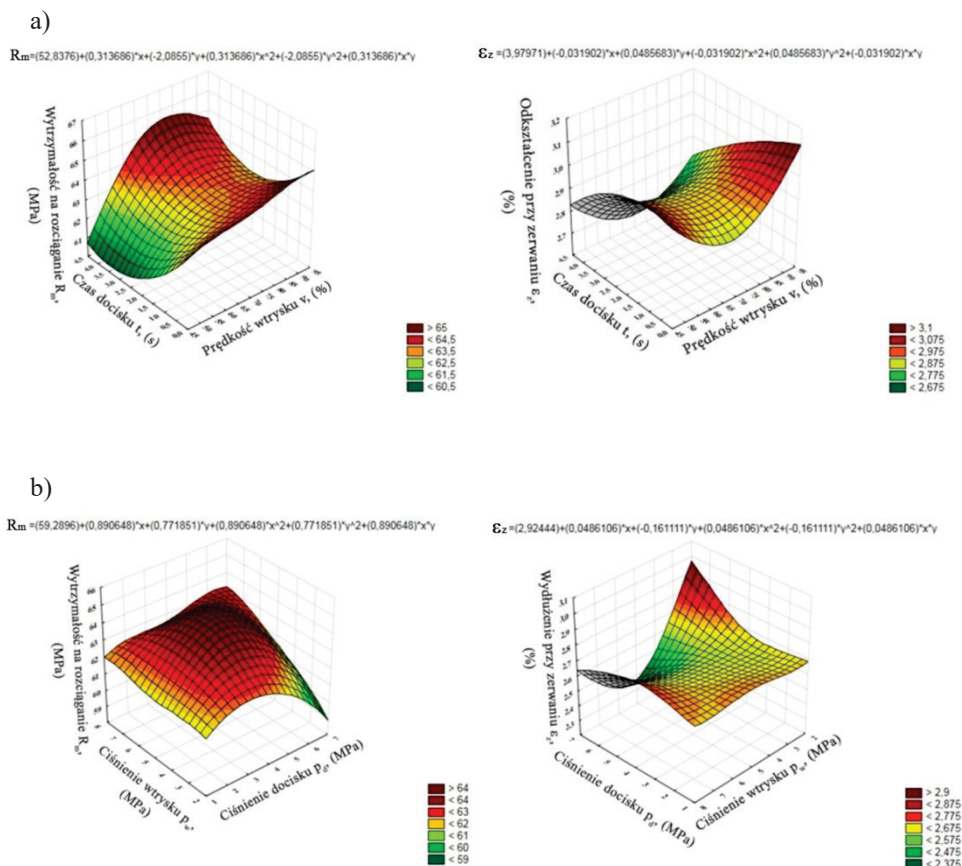
Mając ustalone biegunowe wartości wielkości wejściowych przygotowano tabelę planu eksperymentu (tabela 25). Dla tak przygotowanego planu wykonano detale wtryskowe. Z przygotowanych wyrobów pobrano próbki i wykonano podstawowe badania w zakresie oceny właściwości mechanicznych. Właściwości mechaniczne oceniano w testach na rozciąganie, według znanej metodyki, za pomocą maszyny Zwick/Roell Z1010. Wybrane wyniki oceny właściwości mechanicznych polimerowych próbek przedstawiono na rys. 82.

Tabela 25

Zestawienie wartości parametrów nastawczych według planu eksperymentu

Plan eksperymentu			
Typ badania	Liczba przypadków	Rozważany parametr procesu wtryskiwania podczas badania A:	
		Prędkość wtrysku (%)	Czas docisku (s)
Badanie A	1.	50	0,5
	2.	50	2,0
	3.	50	4,0
	4.	70	0,5
	5.	70	2,0
	6.	70	4,0
	7.	90	0,5
	8.	90	2,0
	9.	90	4,0
Typ badania	Liczba przypadków	Rozważany parametr procesu wtryskiwania podczas badania B:	
		Ciśnienie wtrysku (MPa)	Ciśnienie docisku (MPa)
Badanie B	1.	2	1
	2.	2	4
	3.	2	7
	4.	5	1
	5.	5	4
	6.	5	7
	7.	8	1
	8.	8	4
	9.	8	7

Przedstawione dane ilustrują sposób, w jaki parametry procesu wtryskiwania wpływają na właściwości mechaniczne wyrobów z PLA. Z rys. 82a wynika, że maksymalną wartość R_m uzyskano przy maksymalnym (nie przy optymalnym) czasie docisku. Maksymalną wartość odkształcenia przy zerwaniu uzyskano dla maksymalnej prędkości wtrysku i przy minimalnym czasie docisku. Oznacza to, że jakość wizualna wyrobów nie musi być skorelowana z ich optymalnymi charakterystykami mechanicznymi. Nieco lepsze wyniki uzyskano przy sterowaniu ciśnieniem docisku i wtrysku. Okazuje się, że można uzyskać najwyższą wartość R_m przy optymalnych wartościach tych ciśnień. Jednak nie potwierdzają się te tendencje w przypadku odkształcenia przy zerwaniu. Ogólnie oznacza to, że w przypadku PLA powinniśmy zdecydować, czy bardziej istotne są charakterystyki mechaniczne wyrobów, czy inne cechy, gdzie właściwości mechaniczne nie mają decydującego znaczenia.



Rys. 82. Wybrane wyniki badań właściwości mechanicznych próbek PLA 3052D: a) wpływ prędkości wtrysku i czasu docisku, b) ciśnienia docisku i ciśnienia wtrysku

5.4. Ocena jakości kompozytów typu SPC, o podwyższonych właściwościach mechanicznych, na bazie PLA

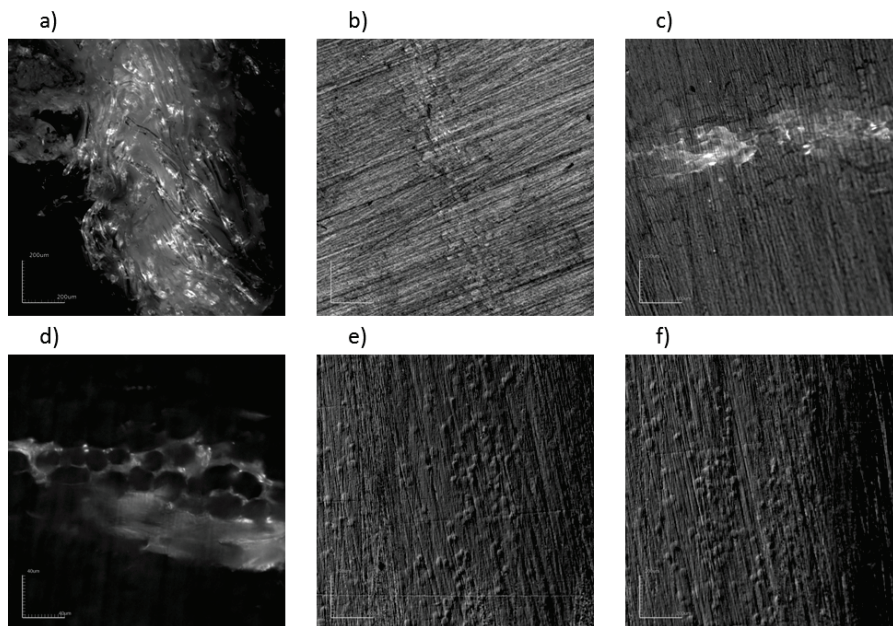
Mając na uwadze zagadnienia aplikacji PLA w zastosowaniach inżynierskich w pracy przedstawiono wyniki badań własnych (Jałbrzykowski i in., 2016), których celem była poprawa właściwości mechanicznych PLA do poziomu wymaganego dla aplikacji technicznych. Przyjęto tezę, że można to osiągnąć, poprzez wprowadzenie do struktury materiału wypełniacza włóknistego z PLA. Otrzymano w ten sposób materiał kompozytowy o budowie PLA–PLA – całkowicie wchłanialnej. Można dodać, że w naukach o materiałoznawstwie ten rodzaj kompozytów określa się jako materiały jednopolimerowe (SPC – single polymer composite).

Ze względu na fakt wytłaczania dwóch materiałów o zbliżonych temperaturach uplastycznienia spodziewano się, że podczas wytłaczania nastąpi całkowite uplastycznienie i jednorodne wymieszanie tych składników. Z tego powodu w testach tych nie ustalano udziałów procentowych polimeru bazowego oraz wypełniacza. Skupiono się na poszukiwaniu konfiguracji parametrów, przy których możliwe będzie otrzymanie struktury dwufazowej. Oczekiwano, że jeśli się to uda, to prawdopodobnie efektem będzie otrzymanie nowego materiału o lepszych właściwościach mechanicznych w odniesieniu do materiału bazowego.

W celu oceny struktury otrzymanych próbek wykonano testy, które polegały na wytłoczeniu dwóch cienkich pasków z bazowego PLA (3052D), chłodzonych na powietrzu po odcięciu z głowicy formującej. Następnie pomiędzy paski wkładano próbkę wypełniacza (w dalszej części pracy zdefiniowano to jako sandwich). Tak przygotowaną trójwarstwową kompozycję formowano za pomocą prasy hydraulicznej, przy nacisku ok. 10 kN. Oględziny zewnętrzne pozwalały bezpośrednio ocenić obecność lub brak wypełniacza pomiędzy transparentnymi warstwami PLA. Próby prowadzono do momentu uzyskania struktury dwufazowej. Temperaturę przestudzonych pasków PLA oceniano za pomocą kamery termowizyjnej. Dzięki temu wstępnie wytypowano zakres temperatur, przy których możliwe jest wytworzenie oczekiwanego materiału. Po ustaleniu temperatur, przy których możliwe było zachowanie struktury dwufazowej, wykonywano próbki poprzez tradycyjne wymieszanie granulatu z wypełniaczem, a następnie realizowano proces wytłaczania. Po wykonaniu materiałów docelowych prowadzono obserwacje mikroskopowe przekrojów poprzecznych w celu potwierdzenia obecności włókien PLA oraz przeprowadzono ocenę właściwości mechanicznych wytworzonych kompozytów.

Na rys. 83 przedstawiono wybrane wyniki obserwacji mikroskopowych przygotowanych próbek kompozytów. Rys. 83a ilustruje włókna zatopione w osnowie. Rys. 83b-d przedstawiają strukturę przekroju poprzecznego próbki otrzymanej metodą Sandwich. W środkowej części fotografii (rys. 83b-d) widać wyraźnie okrągłe kształty przeciętych poprzecznie włókien. Wskazuje to na możliwość formowania kompozytów z materiałów o takich samych temperaturach uplastycznienia. Taki wynik badań pozwolił na realizację następnego etapu testów, których celem było wytworzenie kompozytów w sposób tradycyjny (poprzez bezpośrednie rozproszenie wypełniacza w osnowie). Na rys. 84e,f przedstawione zostały przekroje poprzeczne próbek wytworzonych w sposób tradycyjny. Widać tu wyraźnie rozmieszczone w różnych miejscach próbki poprzeczne przekroje włókien. Obserwacje te ostatecznie potwierdziły możliwość wytwarzania tego typu kompozytów.

Mając taką możliwość przygotowano zestawy próbek kompozytów z wykorzystaniem włókien opisanych jako R (runo), T (tkanina) i C (cięte). Następnie próbki poddano obróbie skrawaniem w celu przygotowania ich do badań w statycznej próbie rozciągania.

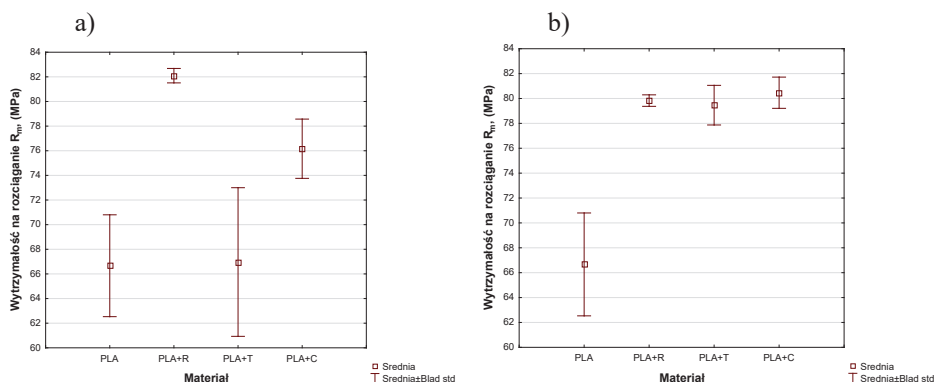


Rys. 83. Wyniki obserwacji mikroskopowych: a) włókna zatopione w osnowie; b), c), d) przekroje poprzeczne próbek otrzymanych metodą Sandwich; e), f) przekroje poprzeczne próbek otrzymanych metodą tradycyjną (Jałbrzykowski i in., 2016)

Rys. 84 przedstawia wybrane wyniki badań właściwości mechanicznych przygotowanych kompozytów. Na rys. 84a zamieszczono wyniki uzyskane dla kompozytów otrzymanych metodą sandwich. Wyniki te pokazują ogólny wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie dla kompozytów typu PLA+R oraz PLA+C. Jednak w przypadku kompozytu PLA+T widać mniej korzystny wpływ wypełniacza na wartość R_m . Jest to wynikiem rozdzielania się dwóch warstw PLA, pomiędzy którymi był wypełniacz (rys. 85). Sytuacja taka występowała wtedy, kiedy temperatura stopu była zbyt niska, ażeby uzyskać dokładne połączenie się dwóch sklepanych warstw. Obserwowano to niezależnie od postaci wypełniacza.

Tego typu problemy nie występowały w przypadku próbek wytwarzanych tradycyjnie. Rys. 85b ilustruje wartości wytrzymałości na rozciąganie dla próbek otrzymywanych metodą tradycyjną. Dane te wskazują na wyraźny korzystny wpływ zastosowanych włókien na wartości R_m . Rys. 86 przedstawia ogólne zestawienie wartości R_m dla przygotowanych kompozytów. Rys. 86a dotyczy kompozytów otrzymywanych metodą tradycyjną (C+W), oraz kompozytów otrzymywanych metodą sandwich (C+WW). Wyniki te pozwoliły stwierdzić, że metoda tradycyjna daje lepsze efekty w kontekście wartości R_m . Rys. 86b

ilustruje wpływ postaci wypełniacza na wartości R_m . Z wyników tych widać, że dodatek typu R daje najkorzystniejsze wartości wytrzymałości na rozciąganie.



Rys. 84. Wartości wytrzymałości na rozciąganie dla badanych kompozytów: a) otrzymanych metodą sandwich, b) otrzymanych metodą tradycyjną (Jalbrzykowski i in., 2016)

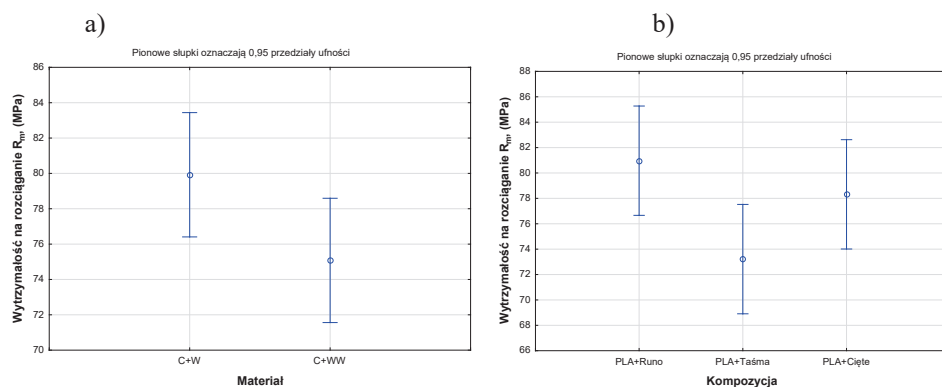


Rys. 85. Oddzielone dwie warstwy kompozytu (Jalbrzykowski i in., 2016)

Na podstawie wyników badań przedstawionych w niniejszym rozdziale w podsumowaniu można stwierdzić, że możliwe jest wytwarzanie kompozytów typu SPC (jednopoli-merowych) z polimerów o tych samych zakresach temperatur uplastyczniania. Można dobrać temperatury procesu przetwórstwa tak, że da się uzyskać strukturę dwufazową, z wyraźnym wydzieleniem osnowy oraz wypełniacza. Kompozyty wytwarzane metodą sandwich charakteryzowały się mniej stabilnymi właściwościami mechanicznymi niż kompozyty wytwarzane w sposób tradycyjny. Badania właściwości mechanicznych wskazują na wzrost wytrzymałości na rozciąganie dla przygotowanych kompozytów w odniesieniu do próbek wykonanych z materiału bazowego.

Można natomiast dodać, że wytrzymałość na rozciąganie jest jedną z cech, która determinuje stosowalność PLA w aplikacjach przemysłowych. Dzięki podwyższeniu właściwości mechanicznych PLA poprzez zastosowanie wypełniacza bioresorbowalnego i biodegradowalnego, stwarza się możliwość wykorzystania tego typu materiałów w bioinżynierii, weterynarii, itp. Uzyskano poziom wytrzymałości na rozciąganie porównywalny do technicznego poliwęglanu czy poliamidu. Spośród badanych struktur włókien najkorzystniejsze właściwości mechaniczne uzyskano dla wypełniacza oznaczonego jako R (runo). Uzyskane

wyniki wskazują, iż postać wypełniacza wykonanego z tego samego materiału ma wpływ na właściwości mechaniczne wytwarzanego kompozytu.



Rys. 86. Wartości wytrzymałości na rozciąganie: a) dla kompozytów otrzymywanych metodą tradycyjną – C+W, oraz metodą sandwich – C+WW, b) dla wszystkich przygotowanych kompozytów w zależności od postaci wypełniacza (Jałbrzykowski i in., 2016)

Przedstawione wyniki badań oraz metodyka wytwarzania kompozytów są jedynie wstępną próbą aplikacji materiałów tego samego typu (biogodnych, bioresorbowalnych, o tych samych temperaturach przetwórstwa) do wytwarzania kompozytów w skali przemysłowej.

5.5. Analiza wykorzystania PLA wzbogacanego zredukowanym tlenkiem grafenu w aspekcie odporności mikrobiologicznej

Stosowanie biopolimerów na obszarach wiejskich nierozłącznie wiąże się z problematyką mikroorganizmów obecnych w otaczającym środowisku. Dotyczy to takich produktów, jak m.in. folie ogrodnicze, folie opakowaniowe, worki, włókniny, maty, plan-deki, itp. Materiały te narażone są na działanie czynników eksploatacyjnych, oddziaływanie warunków atmosferycznych oraz specyficznego mikroklimatu. W odniesieniu do mikroklimatu gospodarstw wiejskich oraz oddziaływania mikroorganizmów, materiały polimerowe są bezpośrednio narażone na oddziaływanie powszechnie występujących np. pałeczek okrężnicy.

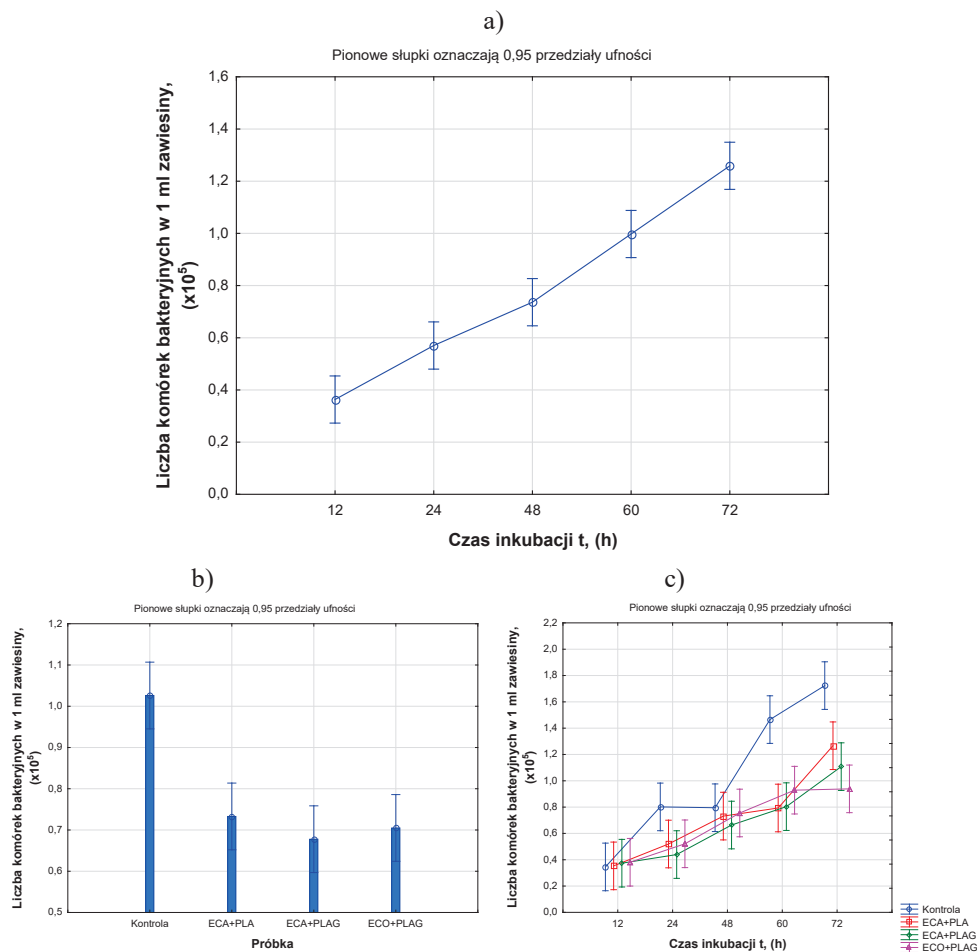
Pałeczki okrężnicy (*Escherichia coli* – *E. coli*) są bakteriami powszechnie występującymi w przewodzie pokarmowym ludzi i zwierząt, a co za tym idzie także w środowisku naturalnym: w glebie, w wodzie, na roślinach. Większość tych bakterii jest niechorobotwórcza dla ludzi, a niektóre gatunki probiotyczne wykazują korzystne działanie na układ immunologiczny człowieka. *Escherichia coli* jest bardzo zróżnicowanym gatunkiem bakterii skupiającym szczepy komensalne oraz jelitowe i pozajelitowe patogeny (Przondo-Mordarska i in., 2011).

Pałeczki *Escherichia coli* cechują się ogromną plastycznością genetyczną, co oznacza, że chętnie przyjmują geny od innych bakterii zmieniając swoje cechy. Wymiana genów między bakteriami, zachodząca zarówno w środowisku naturalnym, jak i w organizmach ludzi i zwierząt, umożliwia im adaptację do zmieniających się warunków bytowania. Niestety, proces ten przyczynia się również do okresowego pojawiania się nowych, chorobotwórczych szczepów bakterii, odpowiedzialnych niekiedy za ciężkie zakażenia. Proces wymiany genów pomiędzy pałeczkami *E. coli* doprowadził do powstania wielu grup chorobotwórczych szczepów odpowiedzialnych za zakażenia przewodu pokarmowego u człowieka. Przykładem szczególnie zjadliwego szczepu EHEC (*Enterohemorrhagic Escherichia coli* – enterokrwotoczny szczep *E. coli*) jest prototypowy szczep O157:H7, który związany był z pierwszymi opisanymi u ludzi zakażeniami (Perna i in., 2001; Wendel i in., 2009). Podstawowym źródłem EHEC są bydło i owce, choć bakterie te mogą również zakażać inne zwierzęta domowe i dzikie (EFSA – European Food Safety Authority, 2007). Odsetek zakażonych zwierząt na farmach hodowlanych zależy od regionu geograficznego waha się od 0,4% do 48,8%. Zakażone zwykle bezobjawowo zwierzęta wydają pałeczki *E. coli* do środowiska, co przyczynia się do szerokiego rozprzestrzeniania tych drobnoustrojów w przyrodzie, szczególnie w miesiącach letnich. Do zakażenia pałeczkami EHEC dochodzi w wyniku spożycia zanieczyszczonej żywności lub wody, można się nimi zakazić nawet podczas kąpieli rekreacyjnych w zanieczyszczonej fekaliami wodzie, poprzez kontakt bezpośredni z nosicielami tych bakterii (np. podawanie ręki, wspólne mieszkanie). Mała dawka zakaźna sprawia, że bakterie te mogą być także przenoszone na środki spożywcze przez nosicieli nie myjących rąk po skorzystaniu z toalety lub przez muchy. Osoby zakażone objawowo wydają EHEC przez okres 5-124 dni, co sprzyja łatwemu rozprzestrzenianiu się tych zakażeń w środowisku człowieka. Do zakażenia EHEC może również dochodzić w wyniku kontaktu z zakażonymi zwierzętami (Ścieżyńska i in., 2009). Bakterie te są stosowane jako wskaźnik *E. coli* – czyli zanieczyszczenia środowiska, żywności bakteriami typu kałowego. Istnieje możliwość potencjalnego, bezpośredniego zanieczyszczenia miejsc uprawnych przez zwierzęta. Pola uprawne warzyw i inne miejsca produkcyjne mogą zostać zanieczyszczone VTEC (*Verotoxigenic Escherichia coli* – werotoksyczne pałeczki *E. coli*) w sposób pośredni, poprzez zanieczyszczonej wodę, aerozole, kurz z produkcji żywego inwentarza oraz urządzenia do karmienia zwierząt. Źródła zanieczyszczenia mogą być też związane z działalnością człowieka, np. ze sposobami usuwania śmieci i miejscami odprowadzania ścieków. Przyroda może odgrywać znaczącą rolę w rozprzestrzenianiu czynników chorobotwórczych z różnych źródeł na pola uprawne. Głównym źródłem zanieczyszczeń są nawozy organiczne (np. obornik, ścieki miejskie, ścieki z farm hodowlanych) i woda zanieczyszczona fekaliami. Szczególną uwagę należy zwrócić na ryzyko związane z produkcją ekologiczną, w której stosuje się często nawozy organiczne (np. gnojowicę, gnojówkę, obornik), które nie zostały poddane zabiegom higienizacyjnym (EFSA Panel on Biological Hazards (BIOHAZ), 2012; Frank i in., 2011).

Celem badań, opisanych w niniejszym rozdziale, była analiza porównawcza zdolności namnażania się bakterii w obecności powłok z tlenku grafenu. Do badań wykorzystano polilaktyd 3251D.

Na rys. 87 przedstawiono wybrane wyniki badań mikrobiologicznych przygotowanych próbek. Rys. 87a ilustruje przyrost kolonii bakteryjnych niezależnie od rodzaju szczepu oraz przygotowanych próbek. Widać wyraźnie, że bakterie namnażają się proporcjonalnie do czasu inkubacji.

Rys. 87b i 87c przedstawiają zmiany w liczbie komórek bakteryjnych w zależności od badanych próbek i wykorzystanych szczepów bakterii. Na uwagę zasługuje fakt, iż czysty PLA jest mało korzystnym podłożem dla szczepów bakterii *E. coli* (próbka ECA+PLA). Obecność grafenu w warstwie PLA jeszcze bardziej potęguje jego odporność na działanie tych bakterii (próbka ECA+PLAG i ECO+PLAG).



Rys. 87. Zdolność namnażania kolonii bakteryjnych : a) w zależności od czasu inkubacji, b) w zależności od badanej próbki, c) w zależności od badanej próbki i czasu inkubacji

Oznacza to, że już sam PLA jest bardzo dobrym materiałem w kontekście odporności na działanie bakterii *E. coli* oraz ich rozwoju na elementach wykonanych z tego materiału. Dodatkowo, warstwa grafenowa podwyższa odporność elementów z PLA na działanie tych szczepów.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI WYNIKAJĄCE W WYKONANYCH BADAŃ

Niniejszą pracę poświęcono zagadnieniom związanym z procesem wtryskiwania tworzyw sztucznych, ze szczególnym ukierunkowaniem na biopolimery. Przedstawione w pracy rozdziały odnoszą się do najważniejszych operacji i zabiegów procesu wtryskiwania, które w literaturze naukowo-badawczej często są pomijane. Zwrócono uwagę na konieczność uwzględniania wszystkich opisanych aspektów przy wytwarzaniu wyprasek wtryskowych, zarówno pod kątem technologicznym jak i warunków procesu. Jest to niezwykle ważne ze względu na przebieg zjawisk w ciekłym stopie podczas jego przygotowania do procesu wtryskiwania, wygrzewania w cylindrze, płynięcia, stygnięcia po wtrysnięciu, a nawet podczas jego przechowywania po wyjęciu z formy wtryskowej. Jeszcze większe znaczenia ma to w sytuacji, kiedy chcąc oceniać właściwości wyrobów wtryskiwanych należy w sposób kontrolowany i zaprogramowany sterować zjawiskami, które zachodzą w ciekłym stopie podczas jego przetwarzania.

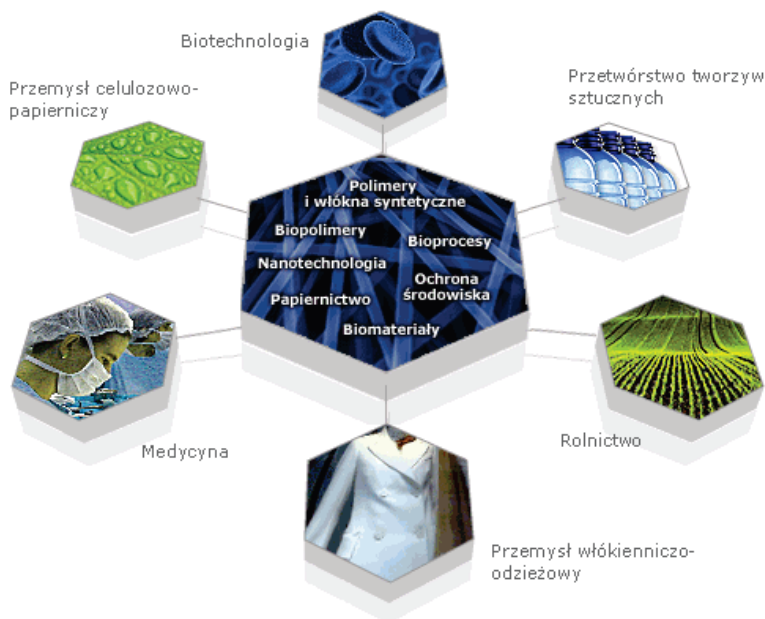
Po wykonanym opisie składowych elementów procesu przedstawiono metodykę ustalania najbardziej korzystnych parametrów procesu wtryskiwania. Następnie wykonano szereg prób wtryskowych, których celem było wyznaczenie zależności pomiędzy parametrami wtrysku, a właściwościami mechanicznymi i fizykochemicznymi polimerów. Badania wykonano dla różnych odmian polilaktydu. Wykonane badania dostarczyły informacji o faktycznym wpływie parametrów procesy wtryskiwania na cechy mechaniczne wyrobów. Potwierdziło to konieczność świadomego sterowania parametrami wtrysku przy ocenie właściwości użytkowych wyrobów wtryskiwanych. Uzyskane wyniki wstępne były inspiracją do dalszych testów. Stwierdzono, że skoro można uzyskać zróżnicowany poziom właściwości mechanicznych, to prawdopodobnie ma to również wpływ na zmiany masy cząsteczkowej oraz udziały ilościowe faz amorficznych i krystalicznych w polimerowej masie. Przyjmując taką hipotezę wykonano kolejne testy wtryskowe. Zaplanowano badania w zakresie oceny masy cząsteczkowej oraz stopnia krystaliczności polilaktydu po procesie wtryskiwania przy założonych parametrach wtrysku. Uzyskane wyniki badań potwierdziły postawioną hipotezę. Wskazano na słabe punkty biopolimerów, głównie w odniesieniu do ich właściwości mechanicznych, ale jednocześnie pokazano sposoby modyfikacji i podwyższania tych cech. Ogólnie niski poziom wartości właściwości mechanicznych tych materiałów zmusza do poszukiwania sposobu ich podwyższania. Znane metody technologiczne polegają na mieszaniu ich z innymi kompatybilnymi materiałami, bądź z wypełniaczami, które skutecznie podwyższają ich cechy użytkowe. Niestety, jako wypełniacze najczęściej wykorzystuje się materiały niebiodegradowalne. Oznacza to, że w konkretnych zastosowaniach, kiedy materiał ulega degradacji, po wchłonięciu się polimerowej osnowy pozostaje niewchłaniany wypełniacz, który może być szkodliwy dla środowiska, w którym się znajduje. Dlatego zastosowanie włókien PLA może być korzystne z uwagi na wzmocnienie tworzywa i efekt środowiskowy. Jako ciekawy element aplikacyjny wskazano możliwość wzbogacania polimerów nanocząstkami srebra, miedzi i grafenu. Jak wynika z literatury, dodatki te korzystnie wpływają na właściwości przeciwbakteryjne i przeciwgrzybiczne tych materiałów, co ma ważne znaczenie z uwagi na środowisko ich pracy.

Podsumowując uzyskane wyniki badań w odniesieniu do postawionych w pracy celów, sformułowano następujące wnioski końcowe:

1. W procesie wtryskiwania tworzyw termoplastycznych, w tym również biopolimerów, niezbędnym jest racjonalny dobór parametrów wtrysku, szczególnie w przypadku oceny właściwości użytkowych tych materiałów. Obok parametrów wtrysku równie ważne jest odpowiednie zaplanowanie operacji przed i po procesie wtryskiwania.
2. W odniesieniu do biopolimerów, których przydatność technologiczną opisano na przykładzie polilaktydu (PLA), można stwierdzić, że jedno z najważniejszych czynników, które należy uwzględniać przy projektowaniu, tego typu materiału, to właściwości mechaniczne oraz biodegradowalność.
3. Parametry procesu wtryskiwania są skorelowane z właściwościami mechanicznymi polimerów. Daje to możliwość zmiany właściwości mechanicznych poprzez odpowiedni dobór parametrów wtrysku.
4. Stwierdzono wpływ parametrów procesu wtryskiwania na masę cząsteczkową i stopień krystaliczności polilaktydu.
5. Uzyskane wyniki są niezwykle cenne, szczególnie w przypadku tworzyw biodegradowalnych. Zmiana masy cząsteczkowej tworzywa przekłada się bezpośrednio na czas rozkładu materiału oraz szybkość utraty wyjściowych cech mechanicznych w środowisku wodnym. Oznacza to, że w pewnym zakresie można sterować czasem rozkładu PLA, a tym samym stabilnością jego cech mechanicznych poprzez zmianę masy cząsteczkowej, odpowiednio dobranymi parametrami wtrysku. Jest to szczególnie ważne w przypadku wyrobów przeznaczonych do użytkowania w środowisku wodnym lub o dużej wilgotności.
6. Dodatkowym parametrem, który wpływa na wyjściowe właściwości mechaniczne PLA, jest stopień krystaliczności. Ponieważ uzyskane wyniki badań dowiodły, że możliwe jest sterowanie stopniem krystaliczności, poprzez odpowiedni dobór parametrów wtrysku, uzyskano niepowtarzalną metodę zarówno do poprawy właściwości mechanicznych wyrobów przeznaczonych do użytkowania w warunkach bez dostępu czynników wodnych, jak też środowisku gdzie może występować zawilgocenie, a zmiana masy cząsteczkowej wydłuży lub skróci okres przydatności polimeru.
7. Udowodniono wpływ parametrów procesu na zmiany masy cząsteczkowej oraz że istnieje możliwość sterowania czasem rozkładu poprzez odpowiedni dobór parametrów wtrysku. Potwierdziły to wyniki badań próbek przechowywanych w płynie Sorensena.
8. Opracowano koncepcję wypełniania osnowy wypełniaczem z tego samego materiału (kompozyt typu PLA-PLA). Wykonane badania potwierdziły, że jest to możliwe, a uzyskane poziomy wytrzymałości na rozciąganie odpowiadają poziomom dla tradycyjnych tworzyw technicznych, takich jak poliamid czy polistyren. Dzięki temu pojawia się możliwość wykorzystania kompozytów typu PLA-PLA w aplikacjach, gdzie właściwości mechaniczne czystego PLA są niewystarczające oraz bez obawy o szkodliwe działanie wypełniacza. Zastosowanie wypełniacza bioresorbowalnego i biozgodnego w postaci runa z PLA stwarza się możliwość wykorzystania tego typu materiałów w bioinżynierii, weterynarii, itp.
9. Dodatek nanocząstek grafenu korzystnie wpływa na właściwości przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze biopolimeru. Uwzględniając fakt, iż w technice rolniczej często mamy do czynienia z różnego rodzaju drobnoustrojami, pojawia się możliwość stosowania materiałów o wysokiej odporności na oddziaływanie drobnoustrojów. Należy oczywiście pamiętać, że wykonane badania ukierunkowane były na wybraną grupę bakterii i grzybów.

7. PERSPEKTYWY APLIKACYJNE POLIMERÓW W INŻYNIERII ROLNICZEJ

Ze względu na światowe trendy w zakresie ochrony środowiska coraz większą popularność i zapotrzebowanie zyskują polimery biodegradowalne (rys. 88). Zapotrzebowanie na te materiały jest głównie wynikiem nieustannej troski o stan środowiska naturalnego oraz wyczerpujące się źródła kopalne (Malinowski, 2008; Brożyna i Kozioł, 2014). Aktualnie, jednym z najbardziej popularnych polimerów biodegradowalnych jest polikwas mlekowy (PLA, ok. 40% wszystkich polimerów biodegradowalnych). W kontekście ogólnej masy materiałów polimerowych wykorzystywanych w inżynierii rolniczej, można powiedzieć, że najczęściej polimerów tego typu wykorzystuje się do ściółkowania (ok. 13 mln ha powierzchni uprawnych), do przykrywania tuneli foliowych wysokich (ponad 700 tys. ha) i niskich (900 tys. ha) oraz jako osłony bezpośrednie (40 tys. ha) (Siwek i in., 2010). W firmach Cargill Dow i Mitsui Chemicals, producentów PLA w skali wielkotonażowej, realizuje się od kilkunastu już lat szeroki program badań sposobów przetwarzania PLA (Duda, 2003). Program ten dotyczy głównie produktów wytłaczanych, spienianych, formowanych wtryskowo lub z rozdmuchiwaniami oraz włókien przędzonych z fazy stopionej (Gruber i O'Brien, 2001; Kawashima i in., 2001). Obszary przewidywanych zastosowań PLA obejmują materiały do opakowań, produkty jednorazowego użytku, materiały ochronne w rolnictwie i budownictwie, pojemniki na odpadki komunalne, wykładziny dywanowe, elementy wyposażenia wnętrz, odzież sportową, materiały higieny osobistej, itp.



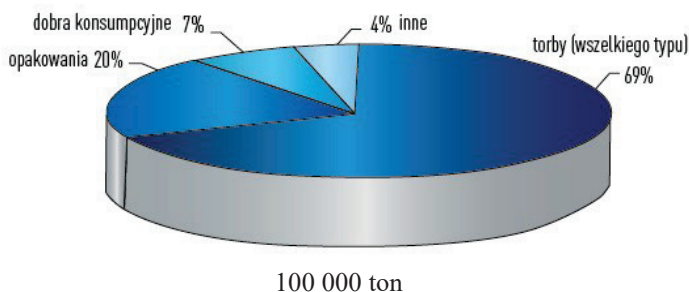
Rys. 88. Zastosowanie polimerów biodegradowalnych w różnych dziedzinach przemysłu (Materiały Politechniki Łódzkiej, 2018)

W odniesieniu do zastosowań w rolnictwie PLA wykorzystuje się np. do produkcji folii opakowaniowych, włókniny i agrowłóknin, mat osłonowych, lin i siatek, torebek, sztuców, naczyń, do produkcji doniczek, systemów nawadniających i wielu innych. Na rys. 89 przedstawiono kilka przykładowych zastosowań PLA w rolnictwie.



Rys. 89. Przykłady zastosowań PLA w rolnictwie: a) sznurek do zabezpieczania roślin, b) doniczki do rozsąd, c) włóknina (Projekt Biogratex, 2018)

Szacuje się, iż potrzeba ok. 300 lat, aby folia z polietylenu LDPE o grubości 60 μm uległa całkowitej degradacji (Kyrikou i Briassoulis, 2007). Bez wątpienia wpłynęło to na rozwój nowej grupy tworzyw polimerowych – materiałów biodegradowalnych wytwarzanych z surowców kopalnych i odnawialnych. Te wytwarzane z surowców odnawialnych często nazywane są „podwójnie zielonymi”. Nie stanowią one zagrożenia dla środowiska naturalnego, ponieważ całkowicie ulegają procesowi biodegradacji i jednocześnie nie są one bezpośrednio uzależnione od surowców kopalnych (Penczek i in., 2013). Najbardziej znanymi przedstawicielami tej grupy polimerów są polilaktyd (PLA) i polihydroksyalkaniany (PHA). Ich produkcję w niewielkiej skali datuje się od 1995 roku. Na rys. 90 przedstawiono wielkość zużycia materiałów biodegradowalnych w krajach UE.



Rys. 90. Zużycie biodegradowalnych polimerów w Unii Europejskiej w 2015 roku (Tworzywa Przyjazne Środowisku, 2018)

Materiały biodegradowalne, oprócz wielu swoich zalet, niestety mają także wady. Z uwagi na wady mają stale ograniczone możliwości aplikacyjne i głównie z tego powodu są zastępowane odpowiednikami niebiodegradowalnymi. W odniesieniu do PLA, jak pisało wcześniej, głównie chodzi o jego kruchość i ogólnie niski poziom wartości właściwości mechanicznych. Oprócz tego wymaga się od materiałów stosowanych np. w opakowaniach korzystnych właściwości barierowych, ze względu na przenikanie tlenu, dwutlenku

węgla, pary wodnej, niekiedy też innych gazów. Ponadto, PLA jest materiałem wrażliwym na wilgoć i ciepło. Z tego powodu jest też materiałem trudniejszym w przetwórstwie. Pomimo tego, że PLA ma ogólnie dobre właściwości fizyczne i reologiczne, łączy się go z wieloma dodatkami w celu uzyskania cech umożliwiających jego specjalne zastosowanie. Modyfikacja właściwości PLA polega na mieszaniu go z różnymi dodatkami. W tym celu stosuje się blendy z polisacharydami, np. skrobią, która obniża cenę i skraca czas biologicznego rozkładu, celulozą w postaci włókien zwiększającą sztywność i odporność na temperaturę, stosuje się blendy z napelniającymi nieorganicznymi, takimi jak talk, mika, szkło. itp. W celu zwiększenia odporności na pękanie stosuje się blendy z kauczukiem naturalnym, elastomerami poliuretanowymi, alifatycznymi poliestrami, alifatyczno/aromatycznymi poliestrami, modyfikowanymi funkcjonalnymi elastomerami poliolefinowymi. Pomimo wielu różnych działań, nadal brak jest rozwiązań nadających PLA odpowiedni poziom właściwości mechanicznych. Dodatkowym problemem jest fakt, że w sytuacji wzmacniania PLA dodatkami nieresorbowanymi, po jego wchłonięciu się pozostanie niewchłonięty wykorzystany do jego wzmocnienia wypełniacz.

Jeszcze innym problemem stosowania PLA są uwarunkowania ekonomiczne i wzajemne ich relacje w układzie rolnictwo-cena-producent. Okazuje się, że z uwagi na wysoką cenę jest tworzywem stosowanym w wybranych aplikacjach, gdzie cena materiału stanowi element mniej ważny.

7.1. Elementy infrastruktury pomieszczeń przetwórstwa rolnospożywczego z polimerów wzbogacanych zredukowanym tlenkiem grafenu

W kontekście projektowania i wytwarzania innowacyjnych materiałów kompozytowych można powiedzieć, że w obszarze przetwórstwa tworzyw sztucznych obserwuje się wzmożone prace nad wytwarzaniem stabilnych kompozycji o korzystnych właściwościach użytkowych z dodatkiem przemiału/regranulatu (o różnej jego zawartości i właściwościach reologicznych) oraz kompozycje z innowacyjnymi dodatkami, w tym z nanododatkami (Wenda i in., 2016; Malinowska-Pańczyk i in., 2010; Mroczek-Sosnowska i in., 2013; Zhang i in., 2015; Wenda i in., 2015; Jałbrzykowski i in., 2016). Wśród nanododatków wymienia się takie, jak np. nanosrebro, nanomiedź czy tlenek grafenu (Zgłoszenie Patentowe, 2010). Jest wiele opracowań naukowych, w których porusza się zagadnienia dodatku np. nanocząstek srebra. Jednak prace te opisują albo możliwości wykorzystania nanocząstek srebra, albo traktują o wpływie nanosrebra na właściwości mechaniczne i inne próbek z tworzyw sztucznych, albo ewentualnie opisują ogólne ich oddziaływania przeciwdrobnoustrojowe (Falkiewicz-Dulik i Kowalczyk, 2016; Juraszek i Grzesiak, 2008; Zielecka i in., 2012; Gniazdowska i in., 2015). Mało jest opracowań, w których przedstawia się wyniki badań wpływu np. nanocząstek srebra na biostabilność wyrobów z tworzyw sztucznych narażonych na oddziaływania bakterii czy grzybów potencjalnie występujących w miejscu ich użytkowania (Liya i in., 2013; Rajski i in., 2016).

Mając powyższe na uwadze w dalszej części pracy przedstawiono wyniki badań mikrobiologicznych próbek z tworzyw sztucznych wytworzonych metodą wytłaczania prezentowanych przez Jałbrzykowskiego (Jałbrzykowski i in., 2018a). Przed wytworzeniem próbek

przygotowano granulaty (metodą compoundowania) z zawartością nanocząstek srebra i miedzi. Granulat przygotowano na bazie polistyrenu (PS). Dla celów badań przyjęto założenie, że wytworzona kompozycja będzie materiałem do produkcji elementów meblarskich pomieszczeń mieszkalnych i gospodarczych. Jako środowisko biologicznie aktywne wytypowano szczepy grzybicze, które potencjalnie mogą występować w pomieszczeniach użytku codziennego takich, jak np. kuchnie, spiżarnie, bokówki, piwnice, garaże, budynki gospodarcze, itp.

Celem badań była ocena wpływu nanododatków zawieszonych w polistyrenowej masie na zdolność do oddziaływań antygrzybiczych próbek tworzywowych wytworzonych z tej masy metodą wytłaczania. Do badań przygotowano próbki handlowego granulat polistyrenu (rys. 91a) oraz próbki kompozycji na bazie polistyrenu z nanododatkiem srebra i miedzi (nAgCu) (rys. 91b). Przygotowane próbki granulatu poddano wytłaczaniu za pomocą wytłaczarki laboratoryjnej EHP25Eline. Przed procesem wytłaczania granulaty suszono zgodnie z zaleceniami dla PS.

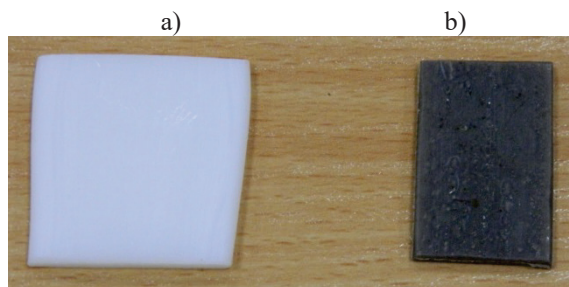


Rys. 91. Próbkki granulatu: a) polistyrenu (PS), b) polistyrenu z nanododatkami srebra i miedzi (nAgCu) (Jałbrzykowski i in., 2018a)

Proces wytłaczania realizowano przy zmiennej temperaturze cylindra wytłaczarki w zakresie od. $180 \div 220^{\circ}\text{C}$. W procesie wytłaczania wytwarzano próbki płaskowników o wymiarach – gr. x szer. = 4 x 25 mm.

Przy wyjściu z głowicy wytłaczarki odcinano płaskowniki tworzywowe o długości ok. 100 mm. Następnie płaskowniki wkładano w specjalną formę i prasowano pod obciążeniem ok. 10 kN. W wyniku prasowania otrzymywano próbki o płaskich powierzchniach i grubości ok. 2 mm, na których widoczna była faktura formy. Powierzchnie próbek celowo „zaznaczono”, aby łatwiej interpretować wyniki badań mikrobiologicznych. Dla celów badań z przygotowanych elementów wycinano mniejsze próbki (rys. 92) i oznaczono je następująco: polistyren – PS, kompozycja z nanosrebrem i nanomiedzią PS+nAgCu. Po przygotowaniu próbek poddano je kondycjonowaniu w warunkach normalnych przez okres 24 h, a następnie wykonano badania mikrobiologiczne. W odniesieniu do badań mikrobiologicznych, w pierwszej kolejności dokonano wyboru odpowiednich szczepów grzybiczych. W tym celu dokonano rozpoznania literaturowego, które pozwoliło zdecydować o wyborze szczepów grzybiczych. W odniesieniu do wykonanego rozpoznania literaturowego (Jain i in., 2007; Czaczyk, 2004; Bartoszewicz i in., 2007; Klotz i in., 1985) można powiedzieć, że wśród zarodników grzybów powszechnie występujących w powietrzu

obecne są takie, które wywołują grzybice układu oddechowego i pokarmowego lub są odpowiedzialne za alergię i stany astmatyczne. Wśród nich największe znaczenie epidemiologiczne w naszej strefie klimatycznej mają grzyby należące między innymi do rodzaju *Penicillium*, *Aspergillus* i *Cladosporium*. Inne zaś, takie jak *Cryptococcus neoformans*, powodują najczęściej zakażenia drogą wziewną osób z zaawansowanym stadium niedoboru odporności (pacjenci chorzy na AIDS), a także z cukrzycą, z przeszczepionymi narządami, poddanych długotrwałej terapii kortykosteroidowej. Najczęściej spotykaną formą kliniczną kryptokokozy jest zapalenie opon mózgowo-rdzeniowych i mózgu, które bez leczenia prowadzi do śmierci.



Rys. 92. Widok przykładowych próbek do badań mikrobiologicznych: a) PS, b) PS+nAgCu (Jałbrzykowski i in., 2018a)

Głównym źródłem grzybów jest mikrośrodek pomieszczeń zamkniętych, o dużej wilgotności, ograniczonej wentylacji i słabym dostępie światła (głównie pomieszczenia piwniczne, pralnie, łazienki czy kuchnie oraz pomieszczenia gospodarskie na wsi). Drewniane domy letniskowe, altanki, sauny i baseny również stanowią istotne źródło alergenów grzybów wewnątrzdomowych. Istotnym rezerwuarem uczulających grzybów w pomieszczeniach jest kurz domowy gromadzący się w trudnodostępnych zakamarkach. Ocenia się, że komórki grzybów mogą stanowić od 5% do 20% jego składu.

Mając powyższe na uwadze do badań wytypowano następujące gatunki grzybów (w nawiasach umieszczono oznaczenie szczepów dla potrzeb opisu badań):

- *Penicillium nucleatum* (Pen),
- *Aspergillus niger* (Asp),
- *Cryptococcus neoformans* (Crypt),
- *Cladosporium* sp. (Clad).

W pierwszym etapie badań dokonano oceny dynamiki tworzenia biofilmu przez 4 szczepy różnych gatunków grzybów wyizolowanych ze środowiska. Szczepy przechowywano według międzynarodowych standardów stosując Cryobank (Mast Diagnostica). Przed eksperymentem szczepy aktywowano w podłożu płynnym Saborauda i po 24÷72 godzinach inkubacji w cieplarni w temperaturze 25°C w warunkach tlenowych przygotowano z każdego izolatu zawiesinę zaszczepiającą o inokulum 10^4 CFU/ml (CFU z ang. colony forming unit, – jednostka tworząca kolonię).

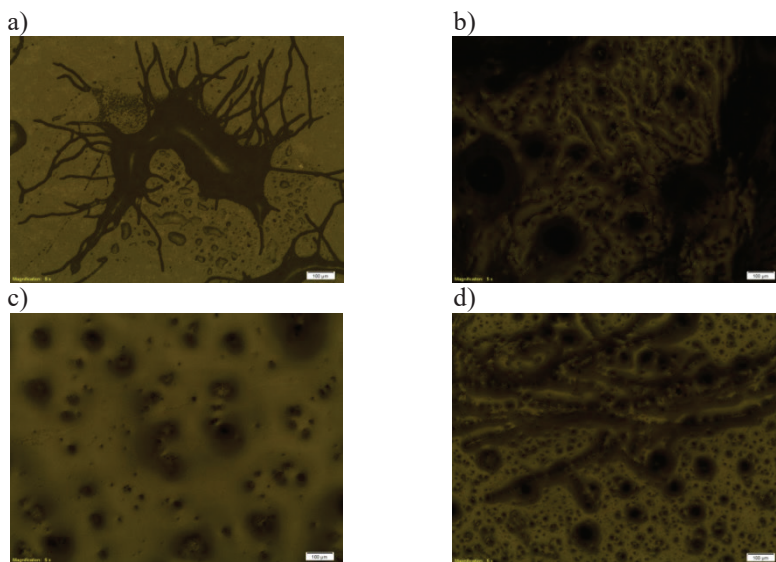
Formowanie biofilmu

Badanie formowania biofilmu przeprowadzono w sterylnych pojemnikach, w których umieszczono wyjałowione w 70% etanolu oceniane próbki tworzyw. Następnie dodawano odpowiednio do poszczególnych pojemników, z badanymi materiałami, zawiesiny czterech gatunków grzybów o inokulum 10^4 CFU/ml bulionu Sabourauda oraz po 50 μ l 1% roztworu TTC (chlorek 2, 3, 5 – trifenyloitetrazolinowy, SIGMA) w celu oceny obecności czerwonego formazanu powstającego w reakcji redukcji TTC przeprowadzanej przez aktywne metabolicznie drobnoustroje. Jest to metoda pozwalająca śledzić proces formowania się biofilmu przez drobnoustroje. W kolejnym etapie badań pojemniki z próbkami inkubowano w temperaturze pokojowej w warunkach tlenowych przez: 48 h, 72 h, 3 tygodnie.

Po upływie poszczególnych czasów, płytki wyjmowano z pojemników i w celu usunięcia z ich powierzchni grzybów tworzących zawiesinę planktonową, płukano trzykrotnie w sterylnym roztworze PBS o pH=7,2. Na koniec płukania płytki zanurzano w dejonizowanej sterylnej wodzie destylowanej o pH=7. Następnie próbki suszono i przekazano do obserwacji mikroskopowych. Należy dodać, że ostateczne obserwacje mikroskopowe prowadzono na próbkach, które inkubowano przez 3 tygodnie.

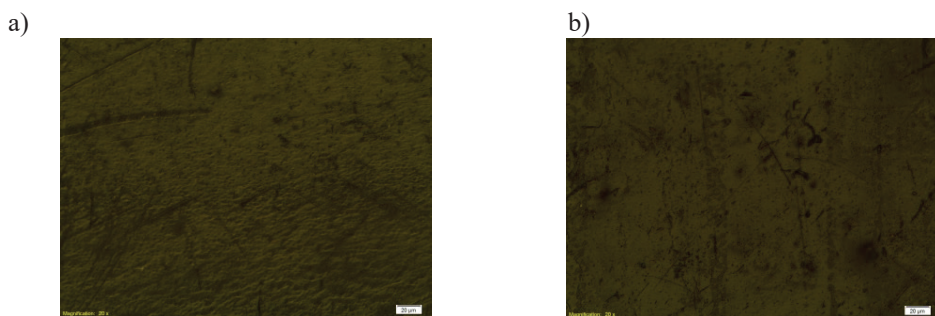
Obserwacje mikroskopowe przygotowanych próbek prowadzono za pomocą mikroskopu pomiarowego Olympus BX51M. Proces obserwacji polegał na analizie powierzchni próbek w celu zlokalizowania szczepów grzybiczych i biofilmu oraz ocenie stopnia rozrostu kolonii grzybiczych. Podczas trwania oględzin wykonano dokumentację fotograficzną analizowanych powierzchni. W sytuacjach uzasadnionych dokonano komputerowej analizy obrazu za pomocą programu Aphelion.

Na rys. 93 przedstawiono fotografie szczepów wyhodowanych na szkle laboratoryjnym w warunkach sprzyjających hodowli.



Rys. 93. Mikrofotografie wyhodowanych szczepów: a) *Penicillium nucleatum*, b) *Aspergillus niger*, c) *Cryptococcus neoformans*, d) *Cladosporium* sp. (Jałbrzykowski i in., 2018a)

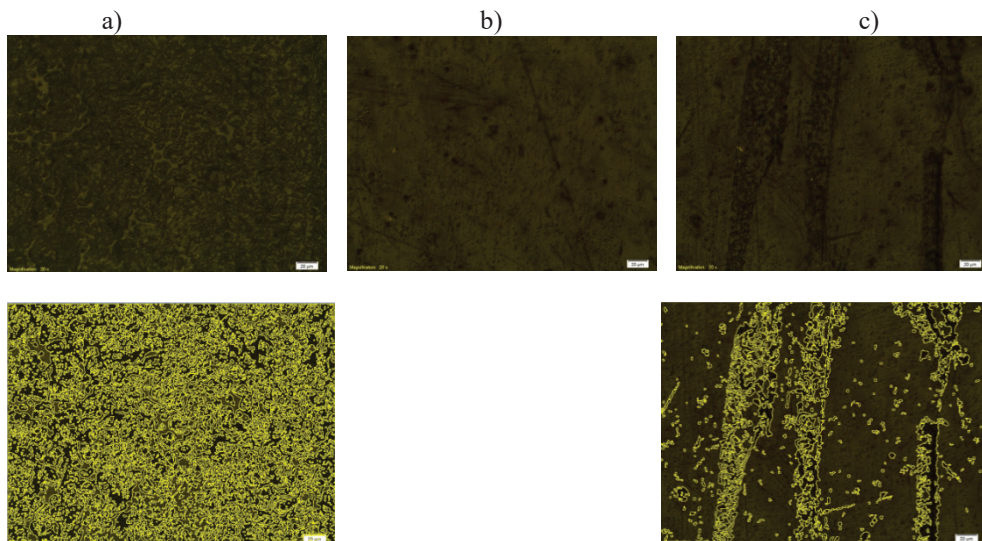
Zamieszczone mikrofotografie przedstawiają: *Penicillium nucleatum* (Pen), *Aspergillus niger* (Asp), *Cryptococcus neoformans* (Crypt), *Cladosporium* sp. (Clad). Po dokonanych rozpoznaniu struktury i budowy hodowli w zasymulowanych warunkach przystąpiono do oględzin próbek tworzyw sztucznych. Należy dodać, że spodziewano się korzystnego wzrostu hodowli w przypadku próbek czystego PS i mniej korzystnego w przypadku próbek PS+nAgCu. W pierwszej kolejności dokonano obserwacji powierzchni próbek bazowych, tzn. próbek tworzyw przetrzymywanych w tych samych warunkach, co hodowane szczepy, lecz w czystych roztworach bez grzybów. Na rys. 94 przedstawiono wygląd bazowych próbek tworzywowych. Można dodać, że pomimo, iż próbki przygotowywano identycznie, w przypadku czystego PS powierzchnia była bardziej chropowata. Natomiast w przypadku PS+nAgCu, na powierzchni obserwowano duże ilości drobnych ciemnych wytrąceń – prawdopodobnie nanododatzków.



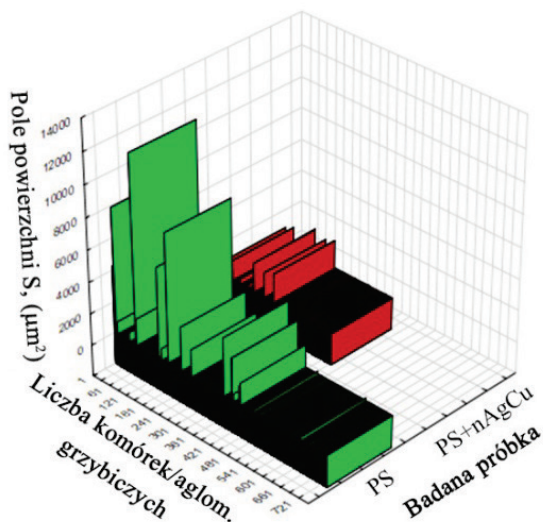
Rys. 94. Wygląd bazowych próbek tworzywowych: a) czystego PS, b) PS+nAgCu (Jalbrzykowski i in., 2018a)

Rys. 95 ilustruje przykładowe wyniki oględzin powierzchni próbek PS i PS+nAgCu, na których hodowano grzyba Asp. Widać wyraźnie, że w przypadku próbki PS (rys. 95a) hodowla objęła praktycznie całą powierzchnię (rys. 95c). Natomiast w przypadku próbki PS+nAgCu powierzchnia jest czysta. Można jedynie dodać, że dokładne obserwacje powierzchni próbki PS+nAgCu pozwoliły stwierdzić, że występują miejsca, gdzie lokalnie obserwowano skupiska kolonii grzybiczych i biofilmu. Można też wspomnieć, że widoczny na rys. 96c pasek biofilmu jest prawdopodobnie wynikiem obmywania powierzchni próbki.

Oznaczałoby to, że podczas hodowli, bakterie umiejscawiały się na powierzchni PS+nAgCu, jednak w wyniku płukania zostały z niej prawie całkowicie usunięte. Pozostały jedynie cienkie nieliczne paski. Ten fakt świadczy o tym, że bakterie niechętnie łączyły się z powierzchnią PS+nAgCu, co może potwierdzać antybakteryjne działanie nanododatzków. W celu ilościowej oceny intensywności wzrostu komórek grzybiczych dokonano obliczeń za pomocą programu Aphelion. Wyniki tej analizy (rys. 96) wyraźnie wskazują, że w przypadku próbki PS+nAgCu, ilość trwale związanych z powierzchnią skupisk grzybiczych (395, na pow. ok. 1 mm²) jest o połowę mniejsza niż w przypadku próbki PS (741, na pow. ok. 1 mm²). W sposób jednoznaczny i bez dodatkowych badań można stwierdzić, że materiał PS+nAgCu jest mniej korzystnym podłożem dla rozwoju i wzrostu biofilmu grzybiczego w porównaniu do czystego PS. Analogicznie przedstawiała się sytuacja dla wszystkich pozostałych, badanych próbek.

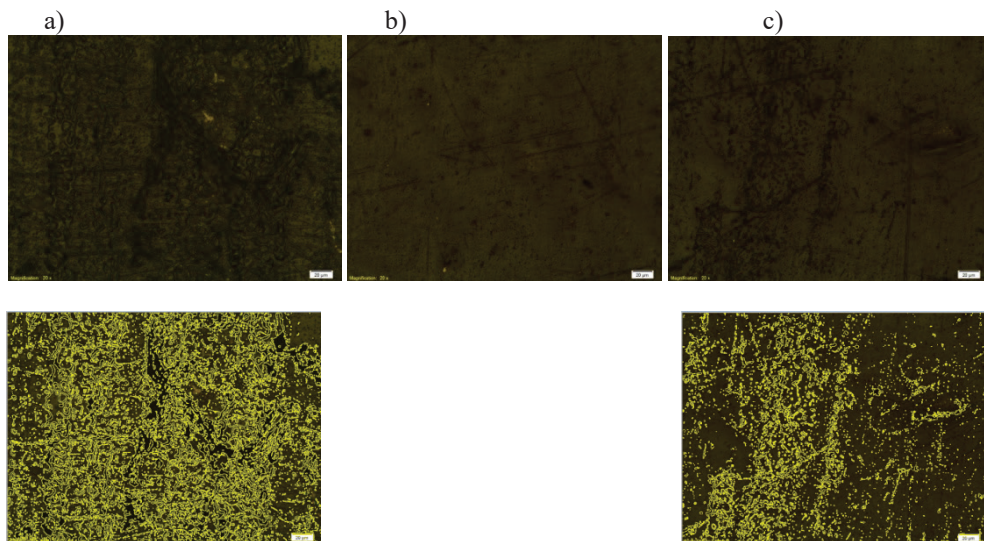


Rys. 95. Widok powierzchni próbek po badaniach mikrobiologicznych w środowisku Asp:
a) PS, b) i c) PS+nAgCu (Jałbrzykowski i in., 2018a)



Rys. 96. Wyniki komputerowej analizy obrazu za pomocą programu Aphelion – próbka PS+nAgCu w środowisku Aps (Jałbrzykowski i in., 2018a)

Na rys. 97 przedstawiono wybrane wyniki obserwacji powierzchni, na których hodowano grzyba Clad.



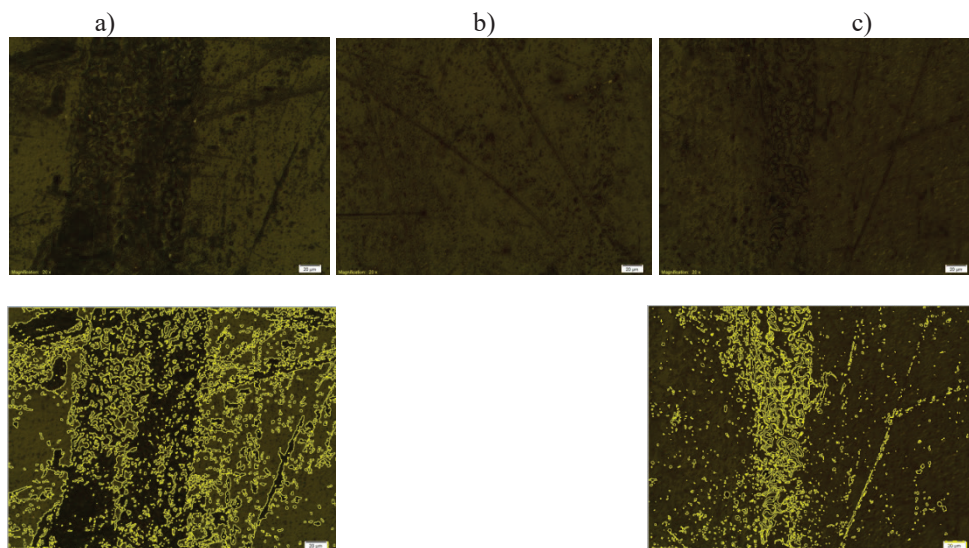
Rys. 97. Widok powierzchni próbek po badaniach mikrobiologicznych w środowisku Clad: a) PS, b) i c) PS+nAgCu (Jałbrzykowski i in., 2018a)

Można powiedzieć, że w tym przypadku sytuacja wygląda tak samo, jak w przypadku grzyba Asp. Powierzchnia próbki PS jest praktycznie w całości pokryta warstwą biofilmu z udziałem grzyba Clad (rys. 97a). W przypadku próbki PS+nAgCu można jedynie znaleźć pojedyncze obszary, gdzie widać było lokalne skupiska grzybicze (rys. 97c).

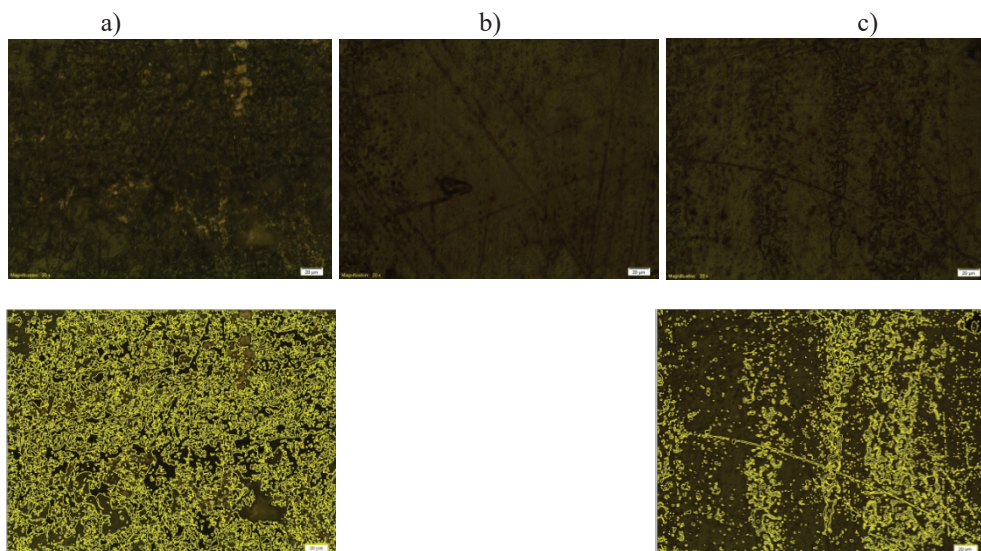
W tym przypadku, tak jak poprzednio, można powiedzieć, że widać wyraźne różnice w intensywności i rozroście biofilmu grzybiczego hodowanego na powierzchni PS i PS+nAgCu. Podłoże PS jest dobrym miejscem dla wzrostu analizowanej hodowli w porównaniu do podłoża PS+nAgCu.

Na kolejnym rys. 98 zamieszczono mikrofotografie analizowanych próbek po badaniach mikrobiologicznych w środowisku Crypt. I w tym przypadku zaobserwowano takie same tendencje jak we wcześniejszych badaniach. Można jedynie dodać, że na powierzchni próbki PS, w przypadku grzyba Crypt, obserwowano ogólnie dużo mniej kolonii grzybiczych niż w przypadku grzybów Asp i Clad. Jednocześnie, tak jak wcześniej, stwierdzono większy przyrost kolonii grzybiczych dla podłoża PS w porównaniu do podłoża PS+nAgCu.

Jako ostatnie, na rys. 99 przedstawiono wybrane wyniki obserwacji powierzchni próbek po badaniach mikrobiologicznych w środowisku Pen. Również i w tym przypadku stwierdzono występowanie takich samych tendencji, jak w przypadku poprzednich próbek. Na próbce z PS stwierdzono obecność biofilmu grzybiczego na całej powierzchni próbki, z nielicznymi nieciągłościami. Natomiast w przypadku próbki z PS+nAgCu stwierdzono znacznie mniejszą ilość kolonii grzybiczych, a właściwie jedynie jej nieliczne, lokalne skupiska.



Rys. 98. Widok powierzchni próbek po badaniach mikrobiologicznych w środowisku Crypt:
a) PS, b) i c) PS+nAgCu (Jałbrzykowski i in., 2018a)



Rys. 99. Widok powierzchni próbek po badaniach mikrobiologicznych w środowisku Pen:
a) PS, b) i c) PS+nAgCu (Jałbrzykowski i in., 2018a)

W oparciu o wykonane badania oraz ich analizę sformułowano następujące wnioski. Stwierdzono obecność kolonii grzybiczych zarówno na próbkach z PS, jak i próbkach z PS+nAgCu.

Na próbkach z czystego PS zaobserwowano, że praktycznie cała powierzchnia próbki pokryta była warstwą stabilnego biofilmu z silnym rozrostem grzybiczym. Należy dodać, że przed wykonaniem obserwacji mikroskopowych próbki intensywnie płukano w roztworze PBS, a mimo to ich powierzchnia pokryta była biofilmem z obecnością silnie rozrośniętych kolonii grzybiczych. Można to interpretować tak, że powierzchnia PS jest dobrym (sprzyjającym) podłożem do rozrostu kolonii grzybiczych.

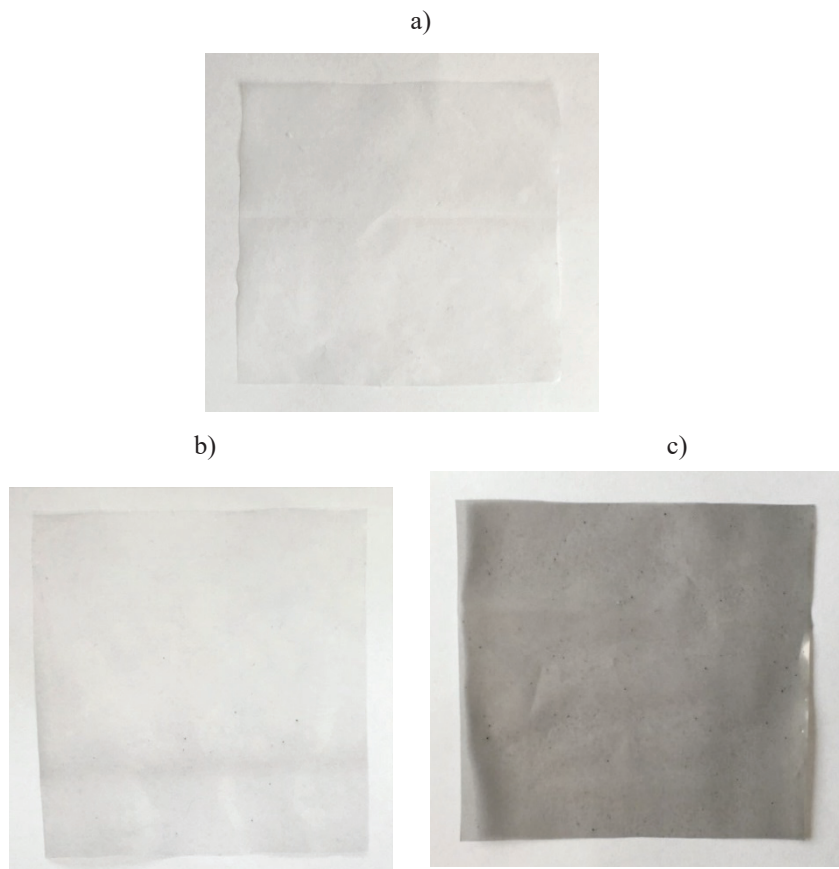
Na powierzchniach próbek PS+nAgCu również stwierdzono obecność kolonii grzybiczych. Należy jednak dodać, że kolonie te umiejscowione były jedynie lokalnie, w pojedynczych miejscach. Obecność jedynie lokalnych skupisk kolonii grzybiczych, najprawdopodobniej, była wynikiem intensywnego płukania. Może to oznaczać, że wytworzony, na powierzchni PS+nAgCu biofilm charakteryzuje się mniejszą stabilnością i mniejszą żywotnością rozsianych na nim brzybów, co objawiło się jego wypłukiwaniem. Oznacza to, że powierzchnia PS+nAgCu jest mniej korzystnym podłożem do rozrostu wysiewanych kolonii grzybiczych w porównaniu do podłoża z czystego PS.

W kontekście problematyki dotyczącej założonego przeznaczenia materiału (elementy wyposażenia meblarskiego wnętrz mieszkalnych) można powiedzieć, iż stwierdzono istotny korzystny wpływ kompozycji PS+nAgCu (właściwości grzybobójcze w porównaniu do czystego PS) na zachowanie się kolonii 4 badanych grzybów. Wykonane badania są potwierdzeniem antygrzybiczego działania tej kompozycji. Tworzywa z zawartością takich dodatków mogą z powodzeniem być stosowane w różnych dziedzinach gospodarki. Zauważa się ogólnie coraz większe zainteresowanie tego typu kompozycjami w inżynierii materiałowej. Z powodzeniem mogą mieć zastosowanie również w inżynierii rolniczej jako materiały konstrukcyjne w zakładach mleczarskich, przemysłu spożywczego, gospodarstwach rolnych, itp.

7.2. Wytwarzanie innowacyjnych folii do zastosowań rolno-spożywczych

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych materiałów polimerowych w technice rolniczej są poliolefinowe folie tworzywowe. Również w tej grupie podejmuje się różne próby modyfikacji właściwości użytkowych w celu wzbogacenia oferty, bądź uzyskania nieosiągalnych dotychczas właściwości materiałów. Jako przykład można podać folie termokurczliwe czy opakowaniowe wzbogacane nanododatkami. W ramach niniejszej pracy przygotowano specjalne propozycje folii LDPE z dodatkiem zredukowanego tlenku grafenu (RGO), które poddano badaniom w kierunku oceny cech wymaganych od tego typu materiałów, np. wytrzymałości mechanicznej, czy odporności mikrobiologicznej.

Do badań przygotowano (metodą wytłaczania z rozdmuchem) czyste folie LDPE (bez dodatku tlenku grafenu – rys. 100a), oraz folie z dodatkiem 2 g/l (rys. 100b) i 3 g/l tlenku grafenu (rys. 100c). Wszystkie folie miały grubość 40 μm .

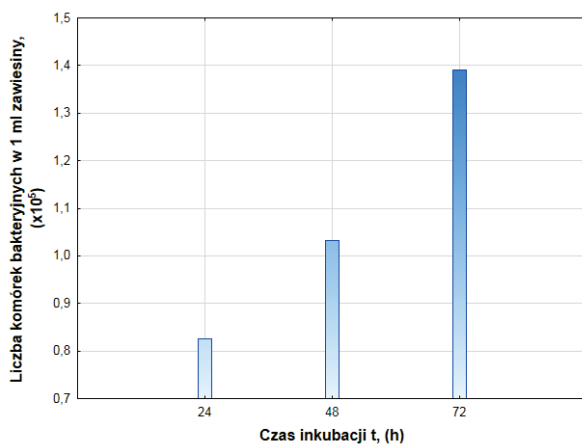


Rys. 100. Widok przygotowanych folii: a) bez dodatku RGO, b) z dodatkiem 2g/l RGO, c) z dodatkiem 3g/l RGO

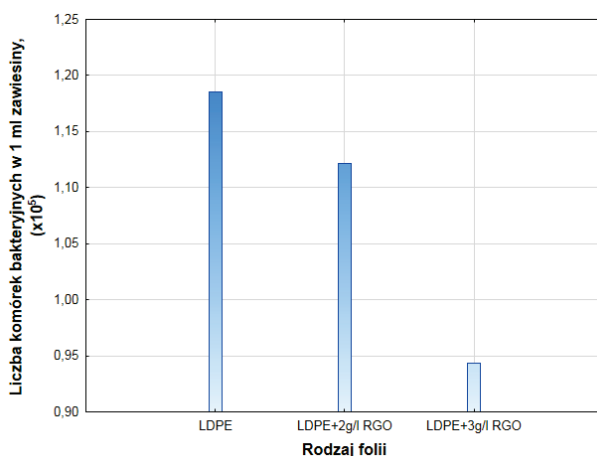
Głównym celem badań była ocena folii pod kątem wybranych właściwości mechanicznych oraz mikrobiologicznych. Ocenę właściwości mechanicznych wykonano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell zgodnie z metodyką badań folii tworzywowych. Do oceny właściwości bakteriobójczych zastosowano gram–ujemną pałeczkę *Escherichia coli* (*E. coli*). Ogólne właściwości i działanie *E. coli* opisano wcześniej. Uzupełniając można dodać, że *Escherichia coli* to bakteria zaliczana do γ –proteobakterii. Tworzy ona pałeczki o długości od $1\div3\ \mu\text{m}$ oraz średnicy od około $0,4\div0,8\ \mu\text{m}$. Jest to bakteria ruchliwa, porusza się z prędkością $15\div30\ \mu\text{m/s}$. Optimum jej wzrostu przypada na 37°C , dzięki czemu w organizmie człowieka oraz innych kręgowców panują dla niej idealne warunki do rozwoju. Organizm człowieka zasiedla już w kilka godzin po porodzie i jest uważana za jedną z najliczniejszych bakterii w przewodzie pokarmowym. Ginie podczas podgrzewania w 60°C już po 20 minutach. Występowanie jej w glebie i wodach jest uważane za wskaźnik zanieczyszczenia fekaliami.

Wykonane, z udziałem *E. coli*, badania miały na celu ocenę wpływu tlenku grafenu na rozwój kolonii bakteryjnych na próbkach folii. Przed wykonaniem badań próbki folii zostały wyjałowione oraz zważone, a następnie poddane oddziaływaniu hodowli *Escherichia coli*. Polegało to na zanurzeniu ich w bulionie BHI (firmy Oxoid), w którym zawieszono szczep bakteryjny *E. coli* o inokulum 10^5 CFU/ml (CFU – jednostka tworząca kolonię bakteryjną). Następnie umieszczono je w cieplarni (temperatura 37°C) w warunkach tlenowych. Probki były poddane 72 godzinnej ekspozycji na szczep bakteryjny. Podczas trwania procesu wykonywano pomiary ilości komórek bakteryjnych po 24 h, 48 h i 72 h.

Rys. 101 ilustruje liczbę komórek bakteryjnych w zależności od czasu inkubacji. Największą liczbę bakterii uzyskano w przypadku 72 godzinnego czasu inkubacji.



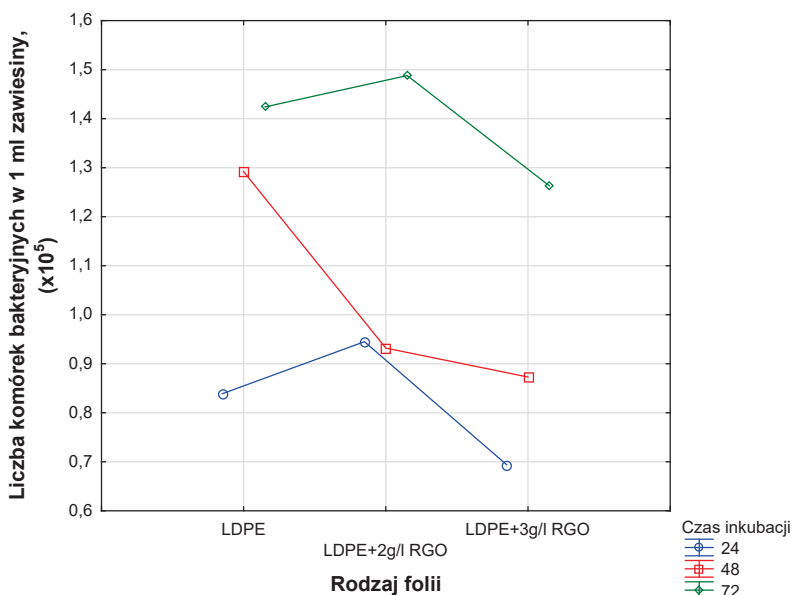
Rys. 101. Liczba komórek bakteryjnych w zależności od czasu inkubacji kolonii



Rys. 102. Liczba komórek bakteryjnych w zależności od rodzaju badanej folii (czas inkubacji 72h)

Otrzymano też spodziewany wynik, że w przypadku folii z dodatkiem 3 g/l RGO, liczba komórek bakteryjnych będzie najmniejsza niezależnie od czasu inkubacji kolonii (rys. 102).

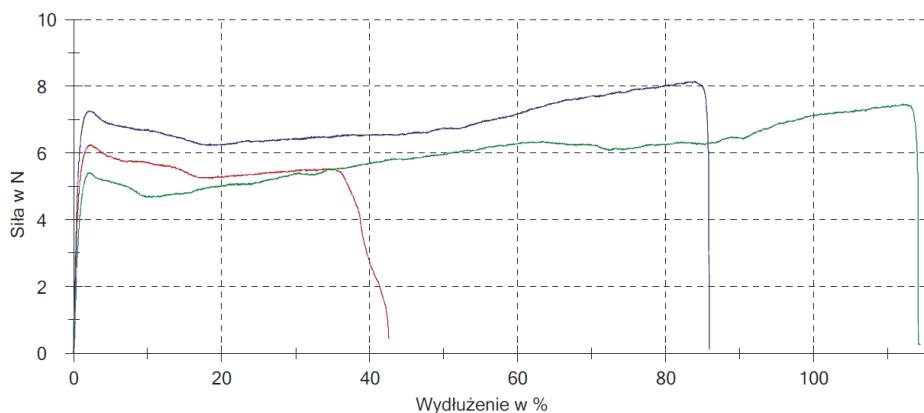
Natomiast zestawienie wyników pomiarów w postaci jednoczesnego wpływu rodzaju folii i czasu inkubacji (rys. 103) dostarczyło informacji, że w przypadku folii z dodatkiem 2 g/l RGO otrzymano większą liczbę komórek bakteryjnych niż w przypadku czystej folii LDPE.



Rys. 103. Liczba komórek bakteryjnych w zależności od rodzaju folii oraz czasu inkubacji

Może to być wynikiem nierównomiernego stopnia dyspersji tlenku grafenu (problem ten dotyczy ogólnie wszystkich nanocząstek) i jego specyficznego kotwiczenia się w strukturze materiału. W wyniku tego powstają obszary silnie wzbogacone w nanododatek, oraz obszary o jego prawie całkowitym braku. Pomimo opisanego problemu być może zawartość tlenku grafenu w ilości 3 g/l zapewnia stabilną ochronę przeciwbakteryjną w sytuacji, kiedy jego mniejsza zawartość dopiero przy dłuższych czasach inkubacji. Bez względu jednak na uzyskane wyniki dla próbki LDPE+2 g/l RGO, widać ogólny pozytywny wpływ RGO na właściwości przeciwbakteryjne folii polietylenowej.

Oprócz pozytywnego wpływu RGO na ograniczenie rozwoju kolonii bakteryjnych na powierzchni folii polietylenowych zauważono też jego wpływ na właściwości mechaniczne folii. Na rys. 104 przedstawiono wpływ zawartości RGO na zachowanie się folii podczas jej rozciągania. Przedstawiony wykres pokazuje ogólny pozytywny wpływ tlenku grafenu na zachowanie się folii podczas jej rozciągania. Przy czym, w przypadku folii o zawartości 2 g/l RGO uzyskano istotny przyrost wydłużenia względnego, natomiast w przypadku zawartości 3 g/l RGO nieco mniejszy przyrost wydłużenia, ale wzrost wartości siły powodującej zerwanie folii.



Rys. 104. Wartość siły zrywającej w zależności od rodzaju badanej folii: 1 – LDPE, 2 – LDPE + 2 g/l RGO, 3 – LDPE + 3 g/l RGO (czas inkubacji 72h)

Podsumowując uzyskane wyniki można powiedzieć, że tlenek grafenu jako nanododatek, ma tendencję do aglomerowania się w rozpraszanej objętości. Badania bakteriobójczości zredukowanego tlenu grafenu dostarczyły informacji, że im większe jest stężenie grafenu, tym szybciej i bardziej uaktywnia on swoje właściwości bakteriobójcze. Ogólnie można powiedzieć, że zawartość RGO w folii polietylenowej wpływa korzystnie na niektóre jej właściwości.

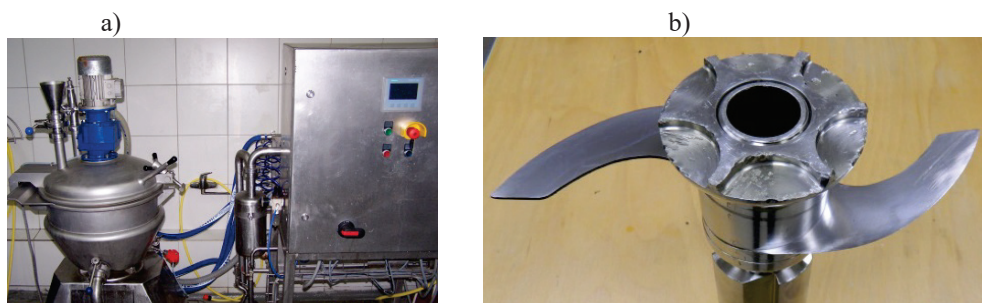
7.3. Zabezpieczanie powierzchni urządzeń w przemyśle rolno-spożywczym specjalnymi warstewkami z polimerów

Innym przykładem zastosowania nanododatków do wzbogacania polimerów (Wenda i in., 2016; Falkiewicz-Dulik i Kowalczyk, 2016; Oniszcuk i in., 2016; Gniazdowska i in., 2015; Rajski i in., 2016; Oniszcuk i Pilawka, 2013; Malinowska-Pańczyk i in., 2010; Zgłoszenie Patentowe, 2010) jest opisana poniżej propozycja. W odniesieniu do wprowadzania nanododatków do polimerów dostępne dane literaturowe odnoszą się przede wszystkim do wpływu nanododatków na takie właściwości użytkowe materiałów końcowych, jak np. właściwości przewodzące/elektryczne, fizyczne, mechaniczne, optyczne, przeciwdrobnoustrojowe (Zhang i in., 2015; Jałbrzykowski i in., 2016; Juraszek i Grzesiak, 2008; Janeczek i in., 2011; Zielecka i in., 2012). W odniesieniu do właściwości przeciwdrobnoustrojowych opisuje się wpływ nanododatków na oddziaływanie przeciwwgrzybiczne i przeciwbakteryjne. Przy czym dane literaturowe opisują ogólny wpływ nanododatków na tego typu oddziaływania (Liya i in., 2013). Jak pisano wcześniej, mało jest w literaturze danych liczbowych opisujących ilościowo wpływ nanododatków na rozwój kolonii grzybiczych czy bakteryjnych (Liya i in., 2013; Wolska i in., 2017). Jeszcze większą lukę stanowi tematyka oddziaływań antygrzybiczych czy przeciwbakteryjnych w konkretnych zastosowaniach przemysłowych (Jałbrzykowski i in., 2018b).

W tym kontekście, w dalszej części pracy przedstawiono zagadnienie możliwości aplikacji (dla potrzeb przemysłu) materiałów polimerowych wzbogacanych nanododatkami. Badania te wykonano we współpracy z jedną z podlaskich firm oraz laboratorium mikrobiologicznym (Jałbrzykowski i in., 2018b).

W ramach pracy dokonano ilościowego opisu ich wpływu na rozwój kolonii bakteryjnych. Do tego celu wybrano kombinację nanosrebra, nanomiedzi i zredukowanego tlenku grafenu. Jako składnik podstawowy kompozycji (osnowę) wytypowano polistyren (PS). Po przygotowaniu prototypowych kompozycji wykonano serię badań mikrobiologicznych, tribologicznych oraz stanowiskowych (na rzeczywistym urządzeniu przemysłowym). Jako zastosowanie przemysłowe wytypowano linię do wytwarzania past warzywnych wykorzystywaną w jednej z podlaskich firm.

Głównym elementem roboczym linii jest homogenizator (rys. 105a), którego praca polega na rozdrabnianiu wsadu składającego się z surowców spożywczych (np. surowego czosnku). Wsad do homogenizatora rozbijany jest za pomocą specjalnego noża (rys. 105b).



Rys. 105. Widok: a) homogenizatora, b) noża roboczego (Jałbrzykowski i in., 2018b)

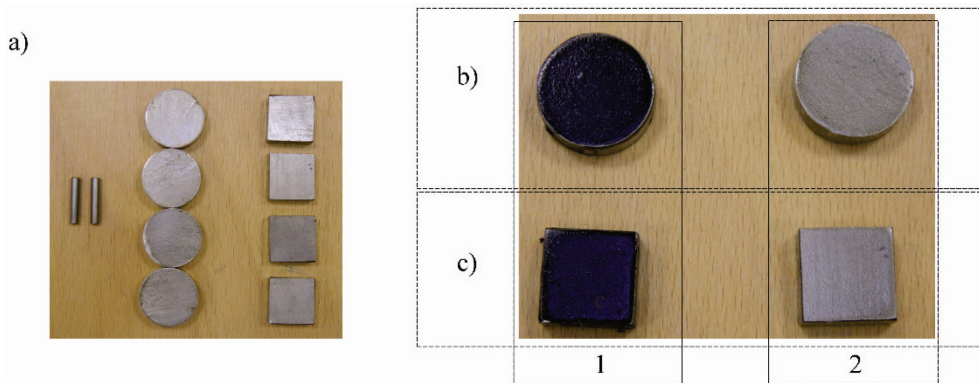
W odniesieniu do wytwarzania past spożywczych należy podkreślić, że coraz większy nacisk kładzie się na zagadnienia jakości, bezpieczeństwa, trwałości oraz ich odporności na działanie mikro- i makroklimatu. Chodzi tu przede wszystkim o niebezpieczeństwo rozwoju różnego rodzaju drobnoustrojów, szczególnie w sytuacji długotrwałego przetrzymywania produktów w warunkach spiżarnianych. Jednocześnie wiadomym jest, że każdy produkt spożywczy posiada swoją przydatność do spożycia, a rozwijające się w nim naturalne szczepy bakteryjne prowadzą do szybszego jego przeterminowania się (utruty przydatności do spożycia). Ponadto narzędzia do wytwarzania past wykonywane są ze stali 316, jednak nie są „uzbrojone” w żadne warstwy antybakteryjne. Mając to na uwadze przygotowano propozycję własnej antybakteryjnej warstwy polimerowej przeznaczonej do osadzania na narzędziach. Zadaniem warstwy jest chronić produkt przed ewentualnym rozwojem naturalnych szczepów bakteryjnych na etapie procesu produkcyjnego. Ochrona taka niewątpliwie wydłuży przydatność do spożycia wytwarzanych produktów, sam produkt zaś będzie podlegał ochronie przeciwbakteryjnej. Dzięki temu pojawia się zupełnie nowa propozycja w zakresie jakości wytwarzanych produktów spożywczych.

Do badań mikrobiologicznych wybrano enterotoksyczne szczepy gronkowców, jako jedną z najczęstszych przyczyn zatruc pokarmowych u ludzi. Zdolność do wytwarzania enterotoksyn mają głównie koagulazo-dodatnie izolaty należące do rodzaju *Staphylococcus*,

przede wszystkim *S. aureus*. Toksyny gronkowcowe są stabilne i nie są niszczone metodami zwykle używanymi podczas przetwarzania żywności. Niemożliwe jest całkowite wyeliminowanie *S. aureus* z surowców pochodzenia zwierzęcego, choć dobra praktyka higieniczna może znacząco zminimalizować kontaminację. Gronkowcowa enterointoksykacja jest jedną z głównych form skażenia żywności, w której dystrybutor odgrywa zasadniczą rolę. Ryzyko ponownego zakażenia surowca jest generalnie dobrze rozpoznane, a zapobieganie temu znalazło miejsce w planach HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Point). Mimo to jednak należy uwzględnić fakt, że niektóre szczepy *S. aureus* są w stanie kolonizować urządzenia i środowisko zakładu produkcyjnego mimo podjętych działań zapobiegawczych. Dlatego też stosowane etapy produkcji powinny uwzględniać ewentualną możliwość skażenia żywności. Operacje wykonywane ręcznie powinny być ograniczone do minimum, a stosowane urządzenia powinny być wykonane z materiałów utrudniających ich kontaminację i ograniczających możliwość namnażania bakterii.

Ocena aktywności przeciwbakteryjnej została przeprowadzona wobec gronkowców *Staphylococcus aureus* – ziarenkowców Gram-dodatnich wyizolowanych z żywności. Bakterie zidentyfikowano i namnożono zgodnie z obowiązującymi standardami w diagnostyce mikrobiologicznej. Badany izolat bakterii przechowywano według międzynarodowych (Bagge i in., 2001; Peng i in., 2001) standardów stosując Cryobank (Mast Diagnostica). Przed eksperymentem szczep aktywowano w odżywczym podłożu płynnym.

Do badań przygotowano próbki stali 316 (materiał, z którego wykonane są robocze elementy maszyn do wytwarzania past spożywczych) w postaci krążków o wymiarach ϕ 24 x 6 mm, kwadratów o boku 20 mm i grubości 6 mm oraz trzpieni ϕ 4 x 20 mm (rys. 106).



Rys. 106. Widok próbek: a) stali 316, b) przygotowanych do badań tribologicznych, c) przygotowanych do badań mikrobiologicznych; 1– warstwa nAgCuG, 2– warstwa nAgCu (Jalbrzykowski i in., 2018b)

Na rys. 106a przedstawiono widok przygotowanych próbek. Krążki i trzpień wykorzystano do badań tribologicznych, kwadraty poddano badaniom mikrobiologicznym. Przed wykonaniem badań tribologicznych i mikrobiologicznych przygotowano specjalnie skomponowaną warstwę polimerową, która miała być warstwą wierzchnią elementów roboczych maszyn do wytwarzania past spożywczych. Kompozycja ta składała się z polistyrene-

nu, który rozpuszczono w mieszaninie toluenu i acetonu, oraz dodatku nanocząstek srebra, miedzi i grafenu. Należy tutaj dodać, że oddzielnym zagadnieniem jest odpowiednie przygotowanie stalowego podłoża dla dobrej adhezji warstewki do podłoża. Z uwagi na możliwość stosowania warstewki na różnych materiałach metalicznych i niemetalicznych rozważono kilka warstw podkładowych. Jako najważniejsze można wymienić: silikon, żywicę akrylową, poliuretanową, epoksydową, oraz żelkot.

Ze względu na fakt, iż skład kompozycji jest przedmiotem wniosku patentowego, w niniejszym pracy nie ujawnia się sposobu przygotowania kompozycji oraz udziałów procentowych jej składników. Na rys. 106b i 106c, przedstawiono fotografię próbek stali 316 z naniesioną warstwą z dodatkami nanosrebra, nanomiedzi i grafenu. Przy czym dla celów badań przygotowano trzy rodzaje próbek. Były to próbki bez pokrycia – 316, próbki z warstwą z nanododatkami srebra i miedzi – 316 + nAgCu oraz z warstwą z nanododatkami srebra, miedzi i grafenu – 316 + nAgCuG. Dodatkowo przygotowano próbkę kontrolną – Kontrola (zawiesina *S. aureus* w bulionie).

Ocena aktywności przeciwbakteryjnej

Z 24-godzinnej hodowli gronkowca wykonano zawiesinę bakterii o inokulum 10^5 komórek bakterii/1 ml podłoża płynnego MH. Badane próbki umyto detergentem i na koniec przepłukano 3x w wodzie destylowanej. Po osuszeniu zanurzono je w zawiesinie bakterii przeniesionej po 5 ml do jałowych pojemników. Hodowle inkubowano w temperaturze $35 \pm 2^\circ\text{C}$. Określano wyjściową gęstość optyczną zawiesiny *S. aureus* w podłożu MH przy długości fali 620 nm oraz po 2, 4, 12 i 24 godzinach inkubacji. Równocześnie posiewano na podłoża stałe po 0,01 i 0,001 ml badanych zawiesin *S. aureus* w celu oceny ilości bakterii w 1 ml podłoża. Badanie przeprowadzono w trzech powtórzeniach. Nastawiono kontrole oceniające: 1/ wzrost bakterii w zastosowanym podłożu, 2/ jałowość badanych materiałów, 3/ jałowość stosowanego podłoża.

Badania tribologiczne

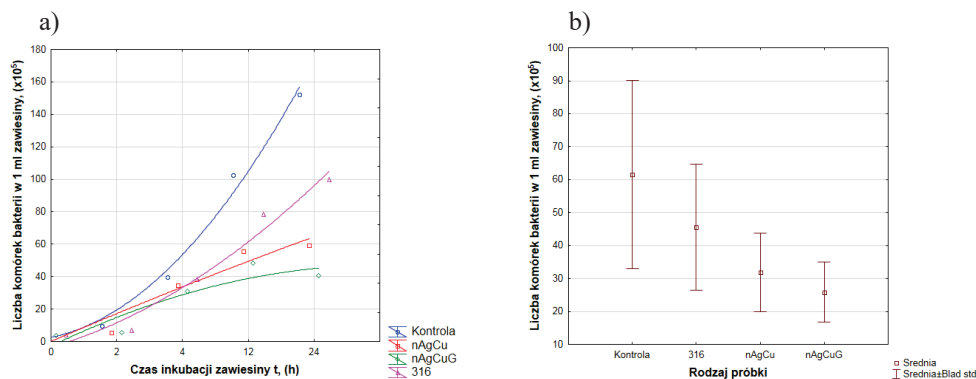
Przed przystąpieniem do badań tribologicznych, ustalono ich parametry. Sugerowano się tutaj rzeczywistymi warunkami pracy linii technologicznej. Testy tribologiczne prowadzono za pomocą tribotestera typu trzpień/tarcza, przy prędkości obrotowej tarczy (próbki) $1,67 \text{ s}^{-1}$, naciskach ok. 0,5 MPa oraz temperaturze otoczenia ok. 25°C . Jako medium smarne wykorzystano oryginalną pastę czosnkową. Naciski przenoszono poprzez trzpień pokazane na rys. 106a. Testy tribologiczne realizowano przez okres 30 min. Oczywiście zarówno do badań tribologicznych, jak i mikrobiologicznych, dodatkowo dla porównania, wykorzystano próbki czyste bez pokrycia (bez żadnych warstw). Po podstawowych testach tribologicznych wykonano testy, gdzie jako przeciwpróbki wykorzystano wycinki z ząbków czosnku. Były to testy bardziej odzwierciedlające specyfiką pracy homogenizatora (w odniesieniu np. do pary trącej).

Należy dodać, że główny etap badań polegał na potwierdzeniu antybakteryjnego oddziaływania warstewki polimerowej. Po potwierdzeniu tego działania, kolejnym zadaniem było sprawdzenie wielkości oporów ruchu podczas tribologicznych badań z udziałem sta-

lowych próbek. Przy czym oceniano współczynniki tarcia dla stalowej pary próbek bez warstewki, z warstewką z nanomiedzią i nanosrebrem, oraz z warstewką gdzie wykorzystano wszystkie nanododatki. W ostatnim etapie badań tribologicznych wykorzystano zębki czaszki (chcąc zasymulować rzeczywiste warunki pracy homogenizatora), z których pobierano próbki o wymiarach ok. 8x8x8 mm. W tych testach, z uwagi na proces niszczenia próbki czosnku cykl tarcia skrócono do 15 min. W celu oceny śladów tarcia dokonano ich obserwacji za pomocą mikroskopu optycznego OLYMPUS BX51M.

Po badaniach tribologicznych wykonano testy eksploatacyjne wytypowanej warstwy, którą naniesiono na rzeczywisty element roboczy – nóż przemysłowego homogenizatora. Badanie te zrealizowano na linii technologicznej. Założeniem tych badań było wykonanie tradycyjnego procesu technologicznego i sprawdzenie przydatności naniesionej warstwy w warunkach rzeczywistości produkcyjnej.

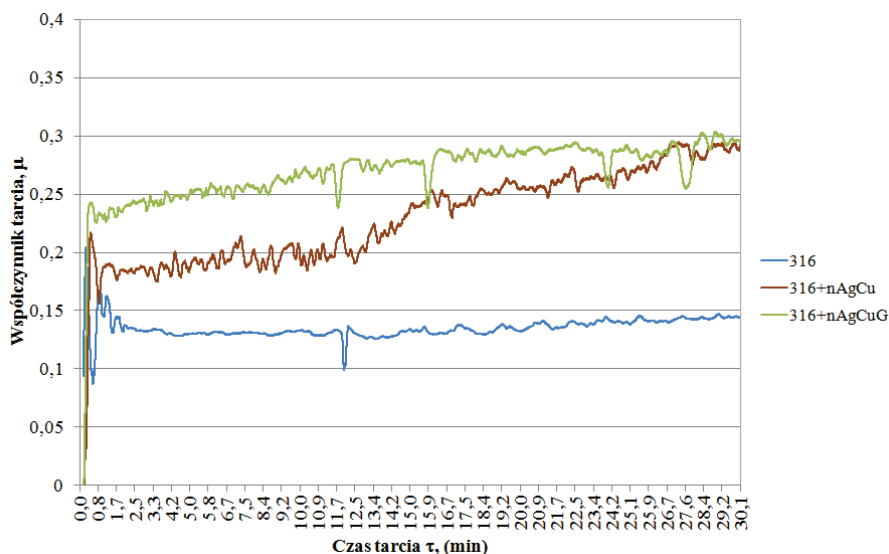
Na rys. 107 przedstawiono wyniki badań mikrobiologicznych. Z zamieszczonych danych widać, że największe namnożenie kolonii bakteryjnych uzyskano w przypadku próbki kontrolnej (max 152×10^5 w 1 ml roztworu). Znacznie mniejszy przyrost kolonii bakteryjnych (w porównaniu do próbki kontrolnej) otrzymano dla czystej stali 316 (max 100×10^5 w 1 ml roztworu). Jednak najmniejsze wartości uzyskano dla warstwy z dodatkiem nAgCuG (max 40×10^5 w 1 ml roztworu).



Rys. 107. Wyniki badań mikrobiologicznych przygotowanych próbek: a) w funkcji czasu, b) ogólne tendencje w całości badań (Jałbrzykowski i in., 2018b)

Warto jest wspomnieć, że w przypadku dodatku nAgCu również zanotowano wolniejszy wzrost kolonii bakteryjnych (max 60×10^5 w 1 ml roztworu), w odniesieniu do czystej stali i stabilizację tego rozrostu, po 24 godzinach (działanie bakteriostatyczne). Jednak w przypadku warstwy z nAgCuG, dodatkowo, zauważono stabilizację i późniejszy mniejszy przyrost kolonii, co wskazuje nie tylko na działanie bakteriostatyczne, ale również bakteriobójcze tej warstwy. Cecha ta jest jedną z najważniejszych właściwości opracowanej warstwy. Oprócz tego, że uzyskano ogólnie najmniejszy przyrost kolonii bakteryjnych, to jeszcze dodatkowo jej niszczenie po upływie 24 h. Przedstawione na rys. 107 wyniki potwierdzają korzystne właściwości opracowanej warstwy i jednocześnie potwierdzają że cel działań nad opracowaną warstwą, w odniesieniu do oddziaływań przeciwbakteryjnych, został osiągnięty.

Na rys. 108 przedstawiono wyniki badań tribologicznych z udziałem stalowych trzpieni.

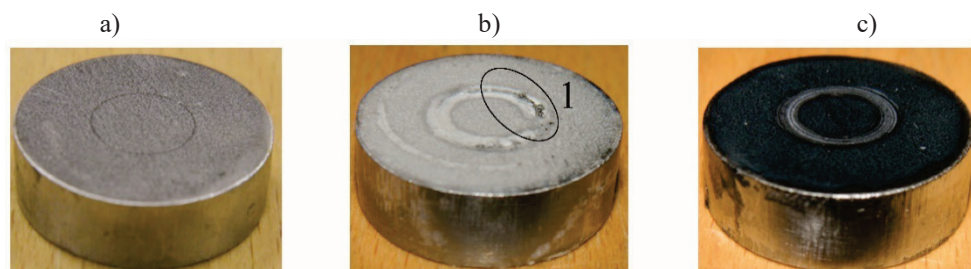


Rys. 108. Wybrane wyniki badań tribologicznych z udziałem stalowych trzpieni (Jałbrzykowski i in., 2018b)

W badaniach tych okazało się, że najniższe wartości współczynnika tarcia ($\mu = 0,14$) uzyskano dla czystej stalowej próbki (316). W odniesieniu do próbek z warstwami można powiedzieć, że w przypadku próbki nAgCu, w początkowym etapie uzyskano niższe wartości oporów ruchu ($\mu = 0,19$), w porównaniu do próbki nAgCuG ($\mu = 0,26$). Natomiast pod koniec procesu tarcia, wartości współczynnika tarcia dla obu tych warstwy były zbliżone. Można też zauważyć, że w przypadku warstwy nAgCuG, w całym cyklu, obserwowano wyższe wartości oporów ruchu, niż w przypadku warstwy nAgCu. Taki wynik wskazuje na gorsze właściwości tribologiczne warstwy nAgCuG. Jednak należy podkreślić, że badania te prowadzono w środowisku pasty czosnkowej, i zwiększone opory ruchu mogą świadczyć o większej zdolności do rozdrabniania surowca w przypadku warstwy (nAgCuG), która daje wyższe wartości współczynnika tarcia. Taki efekt może wskazywać, że pomimo iż wartość oporów ruchu jest większa w przypadku nAgCuG, niż w przypadku nAgCu, to jednak dzięki temu możliwe jest lepsze (w wyniku większych sił ścinających) rozdrabnianie surowca w miejscach gdzie występuje niedalekie sąsiedztwo ruchomych powierzchni metalicznych pokrytych tą warstwą. Inaczej mówiąc można stwierdzić, że niskie wartości współczynnika tarcia to łatwe opływanie surowca po narzędziu i elementach roboczych homogenizatora. Wyższe wartości współczynnika tarcia to lepsze rozdrabnianie surowca.

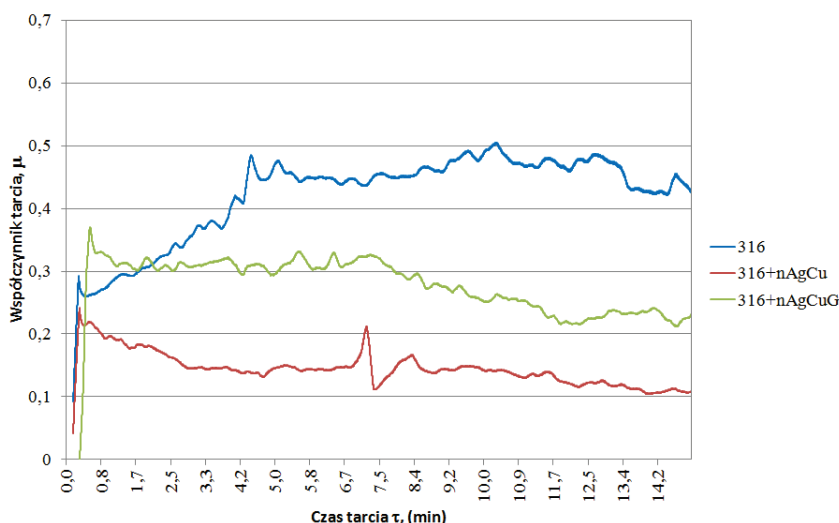
Na rys. 109 przedstawiono fotografię powierzchni próbek po tarcu z udziałem stalowych trzpieni. Jak widać z zamieszczonych fotografii, na każdej z próbek pojawiły się ślady zużycia tribologicznego. Przy czym najmniej korzystna sytuacja wystąpiła w przypadku próbki bez pokrycia – 316. Doszło tam do trwałego uszkodzenia warstwy wierzchniej.

niej pasywowanej stali. Jednak w praktyce taka sytuacja w ogóle nie powinna zaistnieć, gdyż w rzeczywistym homogenizatorze nie ma obszarów bezpośredniego kontaktu stalowych powierzchni roboczych.



Rys. 109. Widok powierzchni stalowych krążków po procesie tarcia z udziałem stalowych trzpieni: a) 316, b) nAgCu, c) nAgCuG; 1– miejsce przerwania warstwy nAgCu (Jałbrzykowski i in., 2018b)

Zasymulowanie takiej sytuacji, w przypadku próbek pokrytych warstwami dostarczyło informacji, że warstwy wierzchnie skutecznie chronią przed ewentualnym kontaktem metalicznym. Faktem jest, że dochodzi tam do niszczenia tych warstw, jednak chronią one samo narzędzie przed jego zniszczeniem. Na uwagę zasługuje też fakt, iż w przypadku warstwy nAgCu w końcowym etapie procesu tarcia doszło do jej przerwania, natomiast warstwa nAgCuG wytrzymała narzucone warunki wymuszeń zewnętrznych przez cały cykl tarcia. Potwierdza to jej dobre właściwości przeciwzużyciowe.

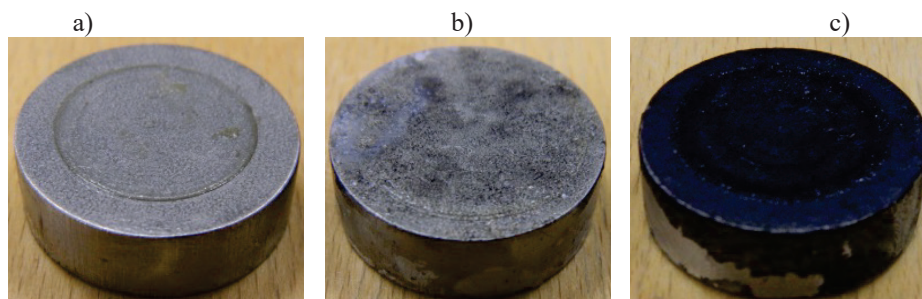


Rys. 110. Wybrane wyniki badań tribologicznych z udziałem próbek/wycinków czosnku (Jałbrzykowski i in., 2018b)

Na rys. 110 zamieszczono wybrane wyniki badań tribologicznych z udziałem wycinków czosnku. Ten proces miał symulować rzeczywiste mielenie produktów w komorze homogenizatora. W badaniach tych uzyskano najwyższe wartości współczynnika tarcia ($\mu=0,45$) w przypadku próbki czystej stali 316. Najniższe zaś w przypadku próbki z warstwą nAgCu ($\mu=0,11$). Analizując ten proces można powiedzieć, że wzrost wartości współczynnika tarcia sprzyja lepszemu rozdrabnianiu produktów. Jednak jednocześnie wpływa (w wyniku zwiększonych oporów ruchu) na zwiększone zużycie energii i przyspieszone zużycie eksploatacyjne maszyny ze względu na większe obciążenie silnika i przekładni mechanicznych.

Niskie wartości współczynników tarcia ($\mu=0,11$) wpływają na mniejsze obciążenie maszyny, ale jednocześnie na łatwiejsze spływanie produktów z noża homogenizatora, a przez co gorszą homogenizację w tej samej jednostce czasu. W tym sensie, w przypadku warstwy nAgCuG, uzyskano sytuację kompromisową/optymalną pomiędzy jednym, a drugim stanem. Z jednej strony uzyskano wartości oporów ruchu ($\mu=0,22$) pomiędzy wartościami otrzymanymi dla stali 316 oraz stali pokrytej warstwą nAgCu, z drugiej strony uzyskano nieco większe ($\mu=0,14$) wartości współczynnika tarcia (w porównaniu do wyników 316, rys. 110) niż w przypadku badań z udziałem stalowych trzpieni. Wyniki te potwierdzają większą uniwersalność otrzymanej warstwy nAgCuG.

Rys. 111 ilustruje powierzchnię śladów tarcia próbek po badaniach z udziałem czosnkowych wycinków. Obserwacje mikroskopowe śladów tarcia wskazują, że na powierzchniach próbek powstaje cienka warstwa lepkiej cieczy pochodzącej z wyciskania czosnku, która prawdopodobnie wpływa na zwiększenie oporów ruchu, stąd wysokie wartości współczynnika tarcia dla próbki 316.



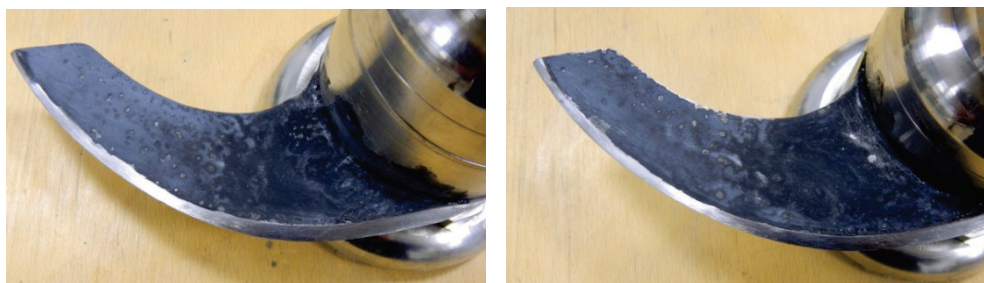
Rys. 111. Widok powierzchni próbek po tarcu z udziałem wycinków czosnku: a) 316, b) nAgCu, c) nAgCuG (Jałbrzykowski i in., 2018b)

Powstająca polimerowa warstwa cieczy czosnkowej dobrze współpracuje z warstwami modelowymi i dzięki temu uzyskuje się mniejsze opory ruchu podczas tarcia z udziałem próbek pokrytych warstwami z nanododatkami. Ponadto można dodać, że nie zauważa się żadnych trwałych śladów tarcia na powierzchniach tych próbek.

Uwzględniając uzyskane wyniki badań, do dalszych testów – testów eksploatacyjnych wytypowano warstwę nAgCuG, jako warstwę o najkorzystniejszych właściwościach użytkowych w kontekście dotychczas wykonanych badań oraz ich analizy. Przed przystąpieniem do tych badań na powierzchnie robocze noża nanoszono warstwę nAgCuG. Nieocze-

kiwanie okazało się, że rzeczywiste warunki pracy homogenizatora są na tyle dynamiczne, iż największym problemem stało się właściwe osadzenie warstwy na powierzchni noża. Wykonano łącznie 15 prób, które kończyły się zrywaniem warstwy z powierzchni noża, pomimo że stosowano wiele znanych, tradycyjnych (technologicznych) i sprawdzonych metod osadzania tego typu warstw na powierzchniach narzędzi.

Ostatecznie udało się opracować skład warstwy, która zapewniała stabilne utrzymywanie się warstwy nAgCuG na powierzchni roboczej noża (rys. 112). Po uzyskaniu pierwszej udanej próby wykonano jeszcze dwa powtórzenia w celu sprawdzenia jakości wytworzonej warstwy podkładowej. Powtórzenie testów potwierdziło, że dzięki zastosowaniu opracowanej warstwy podkładowej, warstwa antybakteryjna trzyma się stabilnie na powierzchni noża i nie ulega zrywaniu.



Rys. 112. Widok modelowej warstwy po testach eksploatacyjnych na linii technologicznej (Jalbrzykowski i in., 2018b)

Wykonane badania oraz ich analiza pozwoliły sformułować następujące wnioski. W wyniku przeprowadzonych działań udało się opracować własne modelowe kompozycje polimerowe z udziałem nanocząstek srebra, miedzi i grafenu. Otrzymane kompozycje, ich struktura oraz właściwości fizykochemiczne pozwalają na nanoszenie ich na powierzchnię dowolnych elementów w sposób prosty, np. metodą natryskową. Wyniki badań tribologicznych pozwoliły wytypować skład kompozycji polimerowej o najbardziej korzystnych właściwościach użytkowych pod kątem docelowego procesu technologicznego. W oparciu o wykonane testy tribologiczne do badań eksploatacyjnych wytypowano kompozycję nAgCuG. Wyniki badań mikrobiologicznych potwierdzają pozytywny wpływ warstwy nAgCuG na zahamowanie rozwoju kolonii bakterii *Staphylococcus aureus*.

Testy eksploatacyjne pokazały, że problematycznym jest poprawne umocowanie warstwy nAgCuG na powierzchni stalowego noża (który wykorzystano do testowania wytypowanej warstwy). Wykonana seria testów eksploatacyjnych pozwoliła skomponować skład warstwy podkładowej, która zapewniała stabilne utrzymywanie warstwy nAgCuG na powierzchni stalowego noża. Potwierdziły to badania wykonane w warunkach przemysłowych na linii technologicznej jednej z podlaskich firm.

Autor ma świadomość ewentualnej migracji nanocząstek z warstwy polimerowej do środowiska przygotowywanych produktów spożywczych i negatywnego wpływu zbyt dużej ilości takich nanocząstek na organizm ludzki (Ahamed i in., 2010; Malejko i Godlewska-Żyłkiewicz, 2015). Podjęto już działania w kierunku oceny tej sytuacji i szczegółowe informacje na ten temat będą przedmiotem kolejnych prac.

7.4. Podsumowanie

W niniejszej części pracy przedstawiono przykłady wybranych możliwości aplikacyjnych polimerów, w odniesieniu do ich zastosowań w inżynierii rolniczej. W celu opisu poruszanych zagadnień wytypowano przedstawicieli tworzyw technicznych – polistyren oraz LDPE. Oprócz wyników tradycyjnych testów laboratoryjnych, które potwierdziły korzystne zmiany zmodyfikowanych materiałów, zaprezentowano też badania w warunkach przemysłowych.

Zwrócono uwagę na obecnie szeroko poruszany temat stosowania dodatków modyfikujących właściwości tworzyw w postaci nanocząstek. W tym kontekście oceniano wpływ nanocząstek srebra, miedzi i tlenku grafenu. Wykazano, że nanododatki wprowadzane do osnowy materiału w sposób znaczący wpływają na właściwości przeciwwgrzybicze i przeciwbakteryjne, ale też na inne cechy użytkowe materiałów np. właściwości mechaniczne. Wyniki badań folii LDPE dostarczyły też informacji o problemach związanych z tendencją zredukowanego tlenku grafenu do aglomeracji. Ma to istotne znaczenie z punktu widzenia jednorodności rozkładu – stopnia dyspersji wprowadzonego nanododatku.

Zaprezentowano też sposób zabezpieczania powierzchni narzędzi poprzez stosowanie warstw ochronnych z zawartością tych dodatków. Otrzymane wyniki badań potwierdzają skuteczność stosowanych nanododatków, nie tylko pod kątem oddziaływań przeciwdrobnoustrojowych, ale też korzystny ich wpływ na właściwości tribologiczne. Rozwiązania takie mogą mieć zastosowanie w procesach technologicznych przy przetwarzaniu surowców np. rolno-spożywczych, gdzie stosuje się metalowe elementy robocze maszyn i urządzeń. Warstewki takie nanoszone na ich powierzchnię stanowią warstwę ochronną, zabezpieczającą materiał przed szkodliwym oddziaływaniem i rozwijaniem się drobnoustrojów oraz nadmiernym zużyciem tribologicznym.

Podsumowując można stwierdzić, że prezentowane w tej części pracy wyniki badań potwierdzają skuteczność działania nanododatków w odniesieniu do oddziaływań przeciwwgrzybiczych, przeciwbakteryjnych, właściwości mechanicznych oraz tribologicznych. Wytwarzanie elementów z polimerów z zastosowaniem tych dodatków lub możliwość pokrywania narzędzi warstwami ochronnymi z zawartością opisywanych nanocząstek stwarza ciekawe możliwości aplikacyjne w różnych zastosowaniach przemysłowych, nie tylko w branży przetwórstwa rolno-spożywczego.

SPIS TABEL I RYSUNKÓW

Spis Tabel

- Tabela 1. Parametry suszenia wybranych tworzyw sztucznych
Tabela 2. Właściwości przetwórcze niektórych tworzyw sztucznych
Tabela 3. Przykładowy plan eksperymentu PS/DK:3²
Tabela 4 . Wyniki pomiarów dla planu kompletnego PS/DK:3² (badania własne, materiał PLA 6201D)
Tabela 5. Właściwości fizyczne i mechaniczne wybranych polimerów bioresorbowalnych
Tabela 6. Przykładowe zalecenia w odniesieniu do wybranych parametrów wtrysku
Tabela 7 . Rodzaje PLA oraz zakresy wybranych parametrów wtrysku wykorzystywane w badaniach
Tabela 8. Właściwości polilaktydu 3052D firmy NatureWorks
Tabela 9. Wartości parametrów przyjętych do badań
Tabela 10. Wybrane właściwości fizykochemiczne
Tabela 11. Nastawy stref grzewczych cylindra wtryskarki
Tabela 12. Właściwości mechaniczne tworzywa Ingeo 3100HP
Tabela 13. Zalecane maksymalne prędkości obrotowe ślimaków dla różnych typów tworzyw
Tabela 14 Zestawienia wyników pomiarów dla ustalonych wartości czasu i ciśnienia docisku (PLA 6201D)
Tabela 15. Porównanie wybranych właściwości mechanicznych niektórych tworzyw
Tabela 16 Porównanie właściwości fizycznych badanych próbek PLA w zależności od przyjętych, zmiennych poziomów temperatury stopu (przy niezmiennych, optymalnych nastawach pozostałych parametrów)
Tabela 17 Porównanie właściwości fizycznych badanych próbek w zależności od przyjętych poziomów ciśnienia docisku (przy niezmiennych, optymalnych nastawach pozostałych parametrów)
Tabela 18 Porównanie właściwości fizycznych badanych próbek w zależności od przyjętych, zmiennych poziomów czasu docisku (przy niezmiennych, optymalnych nastawach pozostałych parametrów)
Tabela 19 Porównanie właściwości fizycznych badanych próbek w zależności od przyjętych zmiennych poziomów przeciwcisnienia
Tabela 20 Wyniki wytrzymałości na rozciąganie i twardości dla wybranych próbek PLA
Tabela 21. Wyniki badań termograwimetrycznych próbek PLA
Tabela 22. Wpływ parametrów wtrysku na zmiany T_p dla badanych próbek A-J
Tabela 23. Wybrane właściwości fizykochemiczne PLA 3052D
Tabela 24. Wartości parametrów nastawczych procesu wtryskiwania
Tabela 25. Zestawienie wartości parametrów nastawczych według planu eksperymentu

Spis Rysunków

- Rys. 1. Proces wtryskiwania jako system technologiczny (opracowanie własne)
Rys. 2. Widok: a) silosów na tworzywo, b) instalacji do transportu surowca z silosów na halę produkcyjną; (Materiały firmy Soplast 2018)
Rys. 3. Schemat procesu suszenia suchym powietrzem
Rys. 4. Przykładowy grawimetryczny dozownik barwnika (Dozowniki Grawimetryczne 2018)

- Rys. 5. Ogólna budowa układu uplastyczniającego: 1– ślimak, 2– lej zasypowy, 3– elementy grzejne, 4– cylinder; (Zawistowski i Zięba 2015)
- Rys. 6. Zalecany profil temperatury cylindra wtryskarki przy przetwórstwie polipropylenu: TZ– temperatura zasypu, TS1,...,TS5– temperatury poszczególnych stref cylindra, TD– temperatura dyszy; (Zawistowski i Zięba 2015)
- Rys. 7. Schematyczne przedstawienie procesu uplastyczniania tworzywa w cylindrze wtryskarki: 1– tworzywo w stanie stałym, 2– film uplastycznionego materiału, h– grubość uplastycznionego materiału ok. 0,5 mm, g– luz pomiędzy cylindrem a łożyskiem ślimaka ok. 0,1 mm; (Zięba 2018, Wytłaczanie 2018)
- Rys. 8. Okno procesowe procesu wtryskiwania (Frącz 2014, Wilczyński i in. 2013)
- Rys. 9. Przykładowy przebieg prędkości wtryskiwania
- Rys. 10. Zakres efektywnego wykorzystania pojemności wtrysku odniesiony do ślimaków o długości 20D (D– średnica ślimaka) (Zawistowski i Zięba 2015, Zięba 2018)
- Rys. 11. Zalecany czas przebywania tworzywa w cylindrze wtryskarki (średnica ślimaka 70 cm, długość 20D) (Zięba 2018)
- Rys. 12. Ogólny schemat: a) procesu wtrysku, b) procentowego podziału czasu cyklu; (Postawa 2008, Muszyński i in. 2016, Chil-Chyuan i in. 2017)
- Rys. 13. Przykładowe rozmieszczenie kanałów chłodzących: a) zbyt nierównomierne odbieranie ciepła, b) zrównoważone odbieranie ciepła; 1– gniazdo formy, 2– kanał chłodzący, 3– detal; (Muszyński i in. 2016)
- Rys. 14. Wypaczenie spowodowane nierównomiernym odbiorem ciepła z wypraski: T_{F1} – temperatura jednej połowy formy, T_{F2} – temperatura drugiej połowy formy (Zawistowski i Zięba 2015, Bula i Kucharski 2013, Poszwa i Szostak 2017, Fisher 2003)
- Rys. 15. Widok przykładowego robota przeznaczonego do pracy z wtryskarką (Honczarenko 2010)
- Rys. 16. Porównanie kosztów uruchamiania produkcji wtryskowej: a) bez optymalizacji komputerowej, b) z wykorzystaniem optymalizacji komputerowej; (Materiały szkoleniowe firmy Plastech 2006, Zawistowski i Zięba 2015)
- Rys. 17. Czynniki wpływające na stan psychofizyczny operatorów (materiały własne)
- Rys. 18. Metody kontroli jakości wyprasek (Zawistowski i Zięba 2015, Iwasiewicz 1999)
- Rys. 19. Wyniki badań wybranych właściwości mechanicznych wyrobów otrzymanych przy różnej zawartości przemiału (dla polipropylenu): a) wytrzymałość na rozciąganie – R_m , b) wytrzymałość na zerwanie – R_z , c) umowna granica plastyczności – $R_{0,2}$, (badania własne)
- Rys. 20. Zmiany wymiarów wypraski po wyjęciu z gniazda formy (Materiały szkoleniowe firmy Plastech 2006, Zawistowski 2012)
- Rys. 21. Przykładowe parametry wpływające na skurcz przetwórczy (Zawistowski i Zięba 2015, Materiały szkoleniowe firmy Plastech 2006, Jachowicz i Godlewska 2011)
- Rys. 22. Wpływ czasu i ciśnienia docisku na skurcz przetwórczy (PLA 4043D - badania własne): a) w kierunku wtryskiwania, b) poprzecznie do kierunku wtryskiwania
- Rys. 23. Doświadczalna weryfikacja masy wtrysku (zależność masy wtrysku od czasu docisku, materiał PLA 4043D – badania własne)
- Rys. 24. Podstawowy podział planów doświadczeń (Polański 1984)
- Rys. 25. Czynniki determinujące wybór planu eksperymentu (Maliński i Szymaszal 1999)

- Rys. 26. Wyniki obliczeń dla założonego planu kompletnego - ilustracja graficzna oraz wyznaczona funkcja obiektu badań (badania własne)
- Rys. 27. Przykładowa instrukcja kontroli jakości (IKJ) (Materiały udostępnione przez firmę Pimar-Plastics 2018)
- Rys. 28. Schemat kontroli parametrów tworzywa w formie (Materiały szkoleniowe firmy PLASTECH. 2006.)
- Rys. 29. Widok zamontowanego w formie wtryskowej czujnika do bezpośredniego pomiaru ciśnienia (Szatkowski 2018)
- Rys. 30. Wypełnianie gniazd w formie: a) nierównomierne, b) równomierne; (Szatkowski 2018)
- Rys. 31. Źródła kwasu mlekowego (Nowak i Pająk 2010)
- Rys. 32. Schemat procesu otrzymywania PLA (Milewski i Tajstra 2012)
- Rys. 33. Izomery optyczne kwasu mlekowego, laktydu oraz struktura poli(kwasu mlekowego) (Siparsky i in. 1997)
- Rys. 34. Ogólny podział polimerów ze względu na ich pochodzenie (Bioplastics 2018)
- Rys. 35. Widok: a) wtryskarki Borché BS60, b) wylączarki EHP25ELine
- Rys. 36. Widok suszarki SHINI SHD-T
- Rys. 37. Widok wyrobów z PLA: a) niepokrytego warstwą, b) pokrytych warstwą z zawartością RGO
- Rys. 38. Widok: a) analizatora termogravimetrycznego TGA Q500, TA Instruments, b) różnicowego kalorymetru skaningowego DSC Discovery
- Rys. 39. Widok maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z010
- Rys. 40. Widok: a) plastometru TRP-400B, b) komory wilgotnościowej CCT 400-FL VDA-I, c) twardościomierza Shore'a
- Rys. 41. Reometr Rheostress 600
- Rys. 42. Widok wypraski: a) wybrakowanej – niedolanej, b) poprawnej
- Rys. 43. Widok przykładowej wypraski
- Rys. 44. Zależność (PLA 4043D): a) ubytku wilgotności, b) wilgotności w funkcji czasu suszenia
- Rys. 45. Wpływ czasu suszenia na zmianę współczynnika płynięcia (PLA 4043D): a) MFR, b) **MVR Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**
- Rys. 46. Zależność wytrzymałości na rozciąganie od temperatury stopu
- Rys. 47. Zależność stopnia krystaliczności od temperatury stref cylindra
- Rys. 48. Krzywe rozciągania PLA z różnym stopniem krystaliczności
- Rys. 49. Schematyczny przebieg procesu plastyfikacji w cylindrze wtryskarki: a) plastyfikacja optymalna, b) plastyfikacja przedwczesna, c) plastyfikacja opóźniona; (Zięba 2018)
- Rys. 50. Zależność wydajności uplastyczniania od (PLA 6201D): a) prędkości obrotowej ślimaka, b) przeciwcisnienia
- Rys. 51. Zależność stopnia krystaliczności PLA od szybkości ścinania i naprężeń ścinających; τ_w – naprężenia ścinające, $\dot{\gamma}$ – prędkość ścinania, χ_c – stopień krystaliczności; (Ghosh i in. 2007)
- Rys. 52. Zależność wytrzymałości na rozciąganie i zerwanie, dla wyrobów z PLA (3051D), od: a) prędkości, b) ciśnienia wtrysku; R_m – wytrzymałość na rozciąganie, R_z – wytrzymałość na zerwanie
- Rys. 53. Zależność masy wtrysku od czasu i ciśnienia docisku
- Rys. 54. Zależność masy wtrysku w funkcji ciśnienia docisku (czas docisku $t = 5s$, PLA 4043D)
- Rys. 55. Zależność masy wtrysku w funkcji czasu docisku (PLA 4043D)

- Rys. 56. Model struktury trójfazowej PLA: L_c – faza krystaliczna, L_{sa} – faza amorficzna sztywna, L_{ra} – faza amorficzna ruchoma; (Arnoult i in. 2007)
- Rys. 57. Zalecane przebieg zmian ciśnienia docisku w gnieździe formy dla tworzyw amorficznych i częściowo-krystalicznych (Materiały szkoleniowe firmy Plastech 2006, Wtryskiwanie Tworzyw Amorficznych 2018)
- Rys. 58. Poglądowa zależność zmiany wybranych cech polimerów bioresorbowalnych w funkcji czasu (Łaskawiec i Michalik 2002)
- Rys. 59. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie w zależności od czasu przetrzymywania różnych polimerów w środowisku: a) wody destylowanej, b) płynu Ringera; GS- siarczan gentamycyny, PGLA- kopolimer poliglikolidu i L-laktydu, PLDLA-kwas poli-L/D-laktydowy (Chłopek i in., 2008)
- Rys. 60. Zależność twardości wyrobów z PLA od czasu starzenia w płynie Sorensena (PLA 3251D)
- Rys. 61. Przykładowy termogram uzyskany podczas badań wyprasek z PLA
- Rys. 62. Zależność stopnia krystaliczności od temperatury masy (stref cylindra)
- Rys. 63. Zależność stopnia krystaliczności od ciśnienia docisku dla próbek z PLA
- Rys. 64. Zależność stopnia krystaliczności od czasu docisku dla próbek z PLA
- Rys. 65. Zależność stopnia krystaliczności od przeciwcisnienia
- Rys. 66. Przebieg krzywych TGA/ DTG dla próbki A
- Rys. 67. Zależność wartości temperatur T_p od różnych kombinacji parametrów wtrysku
- Rys. 68 Wpływ: a) ciśnienia, b) czasu docisku na wartość temperatury T_p ; A– próbka wykonana przy optymalnych parametrach wtrysku
- Rys. 69. Porównanie wartości T_p dla wybranych próbek; A– próbka wykonana przy optymalnych parametrach wtrysku, max CW– przy maksymalnym ciśnieniu wtrysku, max PW– przy maksymalnej prędkości wtrysku, max CD– przy maksymalnym ciśnieniu docisku
- Rys. 70. Zależność zmiany masy cząsteczkowej od czasu docisku
- Rys. 71. Zależność zmiany masy cząsteczkowej próbek PLA od czasu przechowywania w płynie Sorensena
- Rys. 72. Wyniki badań zmiany masy cząsteczkowej w zależności od czasu docisku i czasu przechowywania próbek w płynie Sorensena
- Rys. 73. Wartości wytrzymałości na rozciąganie dla próbek starzonych przez okres 6-ciu tygodni: a) wykonanych przy zmiennym ciśnieniu docisku, b) wykonanych przy zmiennym czasie docisku (Jałbrzykowski i in. 2017)
- Rys. 74. Wartości wytrzymałości na rozciąganie po różnym okresie ekspozycji w płynie Sorensena: a) dla próbek wykonanych przy zmiennym ciśnieniu docisku (1, 2, 3, 4 MPa), b) dla próbek wykonanych przy zmiennym czasie docisku (3 i 4 s) (Jałbrzykowski i in. 2017)
- Rys. 75. Zależność wytrzymałości na rozciąganie od ciśnienia docisku oraz czasu przetrzymywania próbek w płynie Sorensena (Jałbrzykowski i in. 2017)
- Rys. 76. Zależność wytrzymałości na rozciąganie od czasu docisku i czasu przetrzymywania próbek w płynie Sorensena
- Rys. 77. Zależność ubytku masy próbek z PLA od czasu docisku i czasu ekspozycji w płynie Sorensena (wartości ujemne oznaczają przyrost masy)
- Rys. 78. Zależność stopnia krystaliczności wyrobów z PLA od czasu docisku i czasu przetrzymywania próbek w płynie Sorensena

- Rys. 79. Przebieg zmian masy cząsteczkowej i stopnia krystaliczności w zależności od czasu przetrzymywania próbek w płynie Sorensena
- Rys. 80. Zmiana pH roztworu Sorensena w funkcji czasu ekspozycji próbek PLA
- Rys. 81. Zmiana lepkości roztworu Sorensena w funkcji czasu ekspozycji próbek PLA
- Rys. 82. Wybrane wyniki badań właściwości mechanicznych próbek PLA: a) wpływ prędkości wtrysku i czasu docisku, b) ciśnienia docisku i ciśnienia wtrysku
- Rys. 84. Wartości wytrzymałości na rozciąganie dla badanych kompozytów: a) otrzymanych metodą sandwich, b) otrzymanych metodą tradycyjną (Jałbrzykowski i in. 2016)
- Rys. 85. Oddzielone dwie warstwy kompozytu (Jałbrzykowski i in., 2016)
- Rys. 86. Wartości wytrzymałości na rozciąganie: a) dla kompozytów otrzymywanych metodą tradycyjną – C+W, oraz metodą sandwich – C+WW, b) dla wszystkich przygotowanych kompozytów w zależności od postaci wypełniacza (Jałbrzykowski i in. 2016)
- Rys. 87. Zdolność namnażania kolonii bakteryjnych : a) w zależności od czasu inkubacji, b) w zależności od badanej próbki, c) w zależności od badanej próbki i czasu inkubacji
- Rys. 88. Zastosowanie polimerów biodegradowalnych w różnych dziedzinach przemysłu (Materiały Politechniki Łódzkiej 2018)
- Rys. 89. Przykłady zastosowań PLA w rolnictwie: a) sznurek do zabezpieczania roślin, b) doniczki do rozsąd, c) włóknina (Projekt Biogratex, 2018)
- Rys. 90. Zużycie biodegradowalnych polimerów w Unii Europejskiej w 2015 roku (Tworzywa Przyjazne Środowisku, 2018)
- Rys. 91. Próbki granulatów: a) polistyrenu (PS), b) polistyrenu z nanododatkami srebra i miedzi (nAgCu) (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Minarowski Ł., Laabs M. 2018)
- Rys. 92. Widok przykładowych próbek do badań mikrobiologicznych: a) PS, b) PS+nAgCu (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Minarowski Ł., Laabs M. 2018)
- Rys. 93. Mikrofotografie wyhodowanych szczepów: a) *Penicillium nucleatum*, b) *Aspergillus Niger*, c) *Cryptococcus neoformans*, d) *Cladosporium sp.* (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Minarowski Ł., Laabs M. 2018)
- Rys. 94. Wygląd bazowych próbek tworzywowych: a) czystego PS, b) PS+nAgCu (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Minarowski Ł., Laabs M. 2018) 131
- Rys. 95. Widok powierzchni próbek po badaniach mikrobiologicznych w środowisku Asp: a) PS, b) i c) PS+nAgCu (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Minarowski Ł., Laabs M. 2018)
- Rys. 96. Wyniki komputerowej analizy obrazu za pomocą programu Aphelion – próbka PS+nAgCu w środowisku Aps (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Minarowski Ł., Laabs M. 2018)
- Rys. 97. Widok powierzchni próbek po badaniach mikrobiologicznych w środowisku Clad: a) PS, b) i c) PS+nAgCu (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Minarowski Ł., Laabs M. 2018)
- Rys. 98. Widok powierzchni próbek po badaniach mikrobiologicznych w środowisku Crypt: a) PS, b) i c) PS+nAgCu (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Minarowski Ł., Laabs M. 2018)
- Rys. 99. Widok powierzchni próbek po badaniach mikrobiologicznych w środowisku Pen: a) PS, b) i c) PS+nAgCu (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Minarowski Ł., Laabs M. 2018)

- Rys. 100. Widok przygotowanych folii: a) bez dodatku RGO, b) z dodatkiem 2g/l RGO, c) z dodatkiem 3g/l RGO
- Rys. 101. Liczba komórek bakteryjnych w zależności od czasu inkubacji kolonii
- Rys. 102. Liczba komórek bakteryjnych w zależności od rodzaju badanej folii
- Rys. 103. Liczba komórek bakteryjnych w zależności od rodzaju folii oraz czasu inkubacji
- Rys. 104. Wartość siły zrywającej w zależności od rodzaju badanej folii: 1 – LDPE, 2 – LDPE + 2 g/l RGO, 3 – LDPE + 3 g/l RGO
- Rys. 105. Widok: a) homogenizatora, b) noża roboczego (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Łukasik A. 2018)
- Rys. 106. Widok próbek: a) stali 316, b) przygotowanych do badań tribologicznych, c) przygotowanych do badań mikrobiologicznych; 1– warstwa nAgCuG, 2– warstwa nAgCu (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Łukasik A. 2018)
- Rys. 107. Wyniki badań mikrobiologicznych przygotowanych próbek: a) w funkcji czasu, b) ogólne tendencje w całości badań (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Łukasik A. 2018)
- Rys. 108. Wybrane wyniki badań tribologicznych z udziałem stalowych trzpieni (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Łukasik A. 2018)
- Rys. 109. Widok powierzchni stalowych krążków po procesie tarcia z udziałem stalowych trzpieni: a) 316, b) nAgCu, c) nAgCuG; 1– miejsce przzerwania warstwy nAgCu (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Łukasik A. 2018)
- Rys. 110. Wybrane wyniki badań tribologicznych z udziałem próbek/wycinków czosnku (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Łukasik A. 2018) 145
- Rys. 111. Widok powierzchni próbek po tarcu z udziałem wycinków czosnku: a) 316, b) nAgCu, c) nAgCuG (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Łukasik A. 2018)
- Rys. 112. Widok modelowej warstwy po testach eksploatacyjnych na linii technologicznej (Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Łukasik A. 2018)

BIBLIOGRAFIA

- Abdelkhalik E., Rania M., Aminul I. et al. (2018). *Effect of Process Parameters on Flow Length and Flash Formation in Injection Moulding of High Aspect Ratio Polymeric Micro Features*. *Micromachines*, 9(2), art no. 58, DOI: 10.3390/mi9020058.
- Ahamed M., AlSalhi M.S., Siddiqui M.K.J. (2010). *Silver nanoparticle applications and human health*. *Clinica Chimica Acta*, 411: 1841-1848.
- Akhlaghi S., Sharif A., Kalaei M., Elahi A., Pirzadeh M., Mazinani S., et al. (2012). *Effect of stabilizer on the mechanical, morphological and thermal properties of compatibilized high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer/organoclay nanocomposites*. *Materials and Design*, 33: 273-283.
- Al-Itry R., Lamnawar K., Maazouz A. (2012). *Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy*. *Polymer Degradation and Stability*, 97: 1898-1914.
- Almeida R., Boerret R., Harrison D. K. et al. 2017. *Influence of different polishing materials in the material removal of steel samples*. *Production and Manufacturing Research-An Open Access Journal*, 6(1): 49-60.
- Arnoult M., Dargent E., Mano JF. (2007). *Mobile amorphous phase fragility in semi-crystalline polymers: comparison of PET and PLLA*. *Polymer*, 48(4): 1012-1019.
- Auras R., Lim L., Selke S., Tsuji H. (2010). *Poly(lactic acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications*, John Wiley & Sons Inc. Publication, New Jersey.
- Bagge D., Hjelm M., Johansen C., Huber I., Gram L. (2001). *Shewanella putrefaciens adhesion and biofilm formation on food processing surfaces*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 67: 2319-2325.
- Bartoszewicz M., Rygiel A., Krzemiński M., Przondo-Mordarska A. (2007). *Penetration of a selected anti-septic into a biofilm formed on orthopedic steel implants*, *Ortop Traumatol Rehabil*, 9: 310-8.
- Bauer R. (2014). *Small Investition for more Efficiency*. *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 67(6): 10-13.
- Bilewicz M., Viana J.C., Dobrzanski L.A. (2008). *Development of microstructure affected by in-mould manipulation in polymer composites and nanocomposites*. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 31(1): 71-76.
- Bioplastics. (2018). <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>, dostęp: 19.05.2018.
- Bloss R. (2010). *Robots that are faster or perform in-mold labeling highlight plastics show*. *Industrial Robot-An International Journal*, 37(1): 13-16.
- Bochentyn B., Kusz B. (2000). *Planowanie eksperymentu*. *LAB*, 2: 34-39.
- Bociąga, E., Postawa, P., Trzaskalska, M. (2012). *Wpływ środków barwiących oraz warunków procesu wtryskiwania na właściwości mechaniczne ABS*. *Przetwórstwo Tworzyw*, 18(3): 143-146.
- Bortel K. (2011). *Środki pomocnicze stosowane w przetwórstwie polimerów*. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, 5: 14-20.
- Broniewski T. (2000). *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa.
- Brożyna A., Kozioł W. (2014). *Prognozy wyczerpywania bazy zasobów kopalin – teoria i praktyka*. *Przegląd Górniczy*, 86-89.
- Buchanan F.J. (2008). *Degradation rate of bioresorbable materials: Prediction and evaluation*. Woodhead Publishing in Materials, Cambridge.
- Bula K., Kucharski D. (2013). *Analiza odkształceń wyprasek wtryskowych wytwarzanych w warunkach asymetrii temperatury formy*. *Przetwórstwo Tworzyw*, 3: 155-161.
- Carrasco F., Gámez-Pérez J., Santana O.O., Maspich M.L. (2011). *Processing of poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites: microstructure, thermal stability and kinetics of the thermal decomposition*. *Chemical Engineering Journal*, 178: 451-460.

- Chandra R., Rustgi R. (1998). *Biodegradable Polymers*, Prog. Polym. Sci., 23: 1273-1335.
- Chil-Chyuan K., Wei-Hua Ch., Jia-Wei Z. et al. (2017). *A new method of manufacturing a rapid tooling with different cross-sectional cooling channels*. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 92(9-12): 3481-3487.
- Chłopek J., Morawska-Chochół A., Szaraniec B., Ziabka M., El Fray M. (2008). *Ocena wpływu warunków in vitro na właściwości mechaniczne polimerów resorbowalnych o różnym czasie resorpcji*. Engineering of Biomaterials, 81-84: 25-28.
- Costantino A., Pettarin V., Viana J. et al. (2013). *Polypropylene/Clay Nanocomposites Produced by Shear Controlled Orientation in Injection Moulding: Deformation and Fracture Properties*. Strojnicki Vestnik-Journal of Mechanical Engineering, 59(11): 697-704.
- Czaczyk K. (2004). *Czynniki warunkujące adhezję drobnoustrojów do powierzchni abiotycznych*. Postępy Mikrobiologii, 43(3): 267-283.
- Czarnecka-Komorowska D., Mencel K. (2014). *Wpływ warunków przetwórstwa na właściwości i strukturę regranulatu poli(tereftalanu etylenu) – rPET*. Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 53(6): 374-375.
- Diduch C., Dubay R., Li W. G. (2004). *Temperature control of injection molding. Part 1: Modeling and Identification*. Polymer Engineering and Science, 44(12): 2308-2317.
- DIN EN ISO 527-1. *Tworzywa sztuczne - Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu – Część 1: Zasady ogólne*.
- DIN EN ISO 527-2. *Tworzywa sztuczne - Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu – Część 2: Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do prasowania, wtrysku i wytłaczania*.
- DIN EN ISO 527-4. *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu – Warunki badań kompozytów tworzywowych izotropowych i ortotropowych wzmocnionych włóknami*.
- Domb A. J., Kumar N. (2011). *Biodegradable Polymers in Clinical Use and Clinical Development*. Hoboken: John Wiley & Sons, ISBN: 978-0-470-42475-9.
- Dorigato A., Sebastiani M., Pegoretti A., Fambri L. (2012). *Effect of silica nanoparticles on the mechanical performances of poly(lactic acid)*. J. Polym. Environ., 20: 713-725.
- Dozowniki Grawimetryczne. (2018). http://maguire.com.pl/dozowniki_grawimetryczne?product=3, dostęp: 7.04.2018.
- Duda A. (2003). *Polilaktyd – tworzywo sztuczne XXI wieku?*. Przemysł Chemiczny, 82(8-9): 905-907.
- EFSA (European Food Safety Authority) 2007. *Scientific Opinion of the Panel on Biological Hazards on a request from EFSA on monitoring of verotoxigenic Escherichia coli (VTEC) and identification of human pathogenic VTEC types*. The EFSA Journal, 579: 1-61.
- EFSA Panel on Biological Hazards (BIOHAZ). (2012). *Scientific Opinion on a review on the European Union Summary reports on trends and sources zoonoses, zoonotic agents and food - borne outbreaks in 2009 and 2010 – specifically for the data on Salmonella, Campylobacter, verotoxigenic Escherichia coli, Listeria monocytogenes and foodborne outbreaks*. The EFSA Journal, 6 (10): 2726.
- Falkiewicz-Dulik M., Kowalczyk M. (2016). *Substancje czynne używane do biostabilizacji polimerów i tworzyw*. Technologia i Jakość Wytrobów, 61: 47-54.
- Fernandes C., Pontes A. J., Viana J. C. et al. (2014). *Modeling of Plasticating Injection Molding - Experimental Assessment*. International Polymer Processing, 29(5): 558-569.
- Fisher J.M. (2003). *Handbook of molded part shrinkage and warpage*. Norwich, USA: Plastic Design Library, William Andrew Inc.
- Foltynowicz Z., Jakubiak P. (2002). *Poli(kwas mlekowy) – biodegradowalny polimer otrzymywany z surowców roślinnych*. Polimery, 47(11-12): 769.
- Frank C.F.M., Askar M., Bernard M., Fruth A., Gilsdorf A., Höhle M., Karch H., Krause G., Prager R., Spode A., Stark K., Werber D. (2011). *Large and ongoing outbreak of haemolytic uraemic syndrome*. Eurosurveillance J., 16 (21): 1-3.

- Frącz W. (2011). *Optymalizacja skurczu wyprasek z wykorzystaniem wyników symulacji 3D*. Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Mechanika, 83(279), 4: 11-22.
- Frącz W. (2014). *Przetwórstwo tworzyw polimerowych, laboratorium, wydanie II*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów.
- Gawale A., Kulkarni A., Pratley M. (2017). *Multiscale Modeling Approach for Short Fiber Reinforced Plastic Couplings*. SAE International Journal of Materials And Manufacturing, 10(1): 78-82.
- Ghosh S., Viana J. C. Reis L. L., et al. (2008). *Oriented morphology and enhanced mechanical properties of poly(L-lactic acid) from shear controlled orientation in injection molding*. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 490(1-2): 81-89.
- Ghosh. S., Viana J., Reis R. (2007). *Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of injection-molded poly(l-lactic acid)*. Polymer Engineering and Science, 47(7): 1141-1147.
- Giret A. (2015). *Sustainability in manufacturing operations scheduling: A state of the art review*. Journal of Manufacturing Systems, 37(1): 126–140.
- Głogowska K., Sikora J. W. (2015). *Ocena właściwości przetwórczych i cieplnych wyprasek wtryskowych napelnianych proszkowym napelniaczem metalicznym*. Przetwórstwo Tworzyw, 21(2): 98-103.
- Gniazdowska J., Kaczmarek H., Ściągalski F. (2015). *Właściwości nanokompozytów poliakrylamidu z nanocząstkami srebra lub złota*. Elastomery, 19(1): 15-22.
- Gołębiewski J., Gibas E., Malinowski R. (2008). *Wybrane polimery biodegradowalne — otrzymywanie, właściwości, zastosowanie*. Polimery, 53(11-12): 799-807.
- Gordon J. Jr. 2010. *Total Quality Process Control for Injection Molding*. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Gruber P., O'Brien M. (2001). *Biopolymers, t. 4: Polyesters III - Applications and commercial products*. Wiley-VCH, Weinheim: 235.
- Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. (2015). *Properties and medical applications of polylactic acid*. eXPRESS Polymer Letters, 9(5): 435-455.
- Hamrol A. (2008). *Zarządzanie jakością z przykładami*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Hatta N. M., Azlan M. Z., Shayfull Z. et al. (2017). *Analysis of The Shrinkage at The Thick Plate Part using Response Surface Methodology*, Conference: 3rd Electronic and Green Materials International Conference (EGM), Aonang Krabi THAILAND, Book Series: AIP Conference Proceedings, 1885, Article Number: UNSP 020152-1.
- Heneczkowski M., Kawa M. (2015). *Optymalizacja wtrysku wspomaganego gazem z wykorzystaniem symulacji procesu w programie Autodesk Moldflow Insight®*. Mechanik, 4: 285-287.
- Honczarenko J. (2010). *Roboty przemysłowe budowa i zastosowanie*. WNT, Warszawa.
- Huamin Z. (2013). *Computer Modeling for Injection Molding: Simulation, Optimization, and Control*. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Hyla I. (1984). *Tworzywa sztuczne Własności - Przetwórstwo –zastosowanie*. PWN Warszawa.
- Imre B., Renner K., Pukánszky B. 2014. *Interactions, structure and properties in poly(lactic acid)/thermoplastic polymer blends*. Express Polym. Lett., 8(1): 2-14.
- Injection Molding Guide for Ingeo Biopolimer. (2018). Materiały firmy Nature Works LLC: Injection Molding Guide for Ingeo™ Biopolymer.
- Iwasiewicz A. (1999). *Zarządzanie jakością*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Kraków.
- Iwko J. (2010). *Technologia wtryskiwania tworzyw polimerowych, Poradnik przetwórcy tworzyw sztucznych*. PlastNews, 4: 40-42.
- Jachowicz T., Godlewska A. (2011). *Skurcz przetwórczy wyprasek wtryskowych napelnianych włóknem szklanym*. Postępy Nauki i Techniki, 7: 195-204.
- Jachowicz T., Sikora R. (2006). *Metody prognozowania zmian właściwości wytworów z tworzyw polimerowych*. Polimery, 51(3): 177-185.

- Jauchowicz T., Володимир Красінський В. (2012). *Skurcz wtryskowy wyprasek napelnionych*. Transfer Inovácii, 22: 10-15.
- Jain A., Gupta Y., Agrawal R., Jain D.K., Khare P. (2007). *Biofilms – a microbial life perspective: A critical review*. Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems, 24: 393-443.
- Jałbrzykowski M., Obidziński S., Minarowski Ł. (2017). *Effect of selected parameters of injection moulding on the stability of mechanical characteristics of polylactide parts aged in Sorensen fluid environment*. Przemysł Chemiczny, 96(9): 1869-1872.
- Jałbrzykowski M. (2004). *Tarcie blach karoseryjnych ze stalą NC6 w warunkach smarowania*. Rozprawa Doktorska, Politechnika Białostocka, Białystok.
- Jałbrzykowski M., Krucińska I., Dąbrowski J. (2016). *Tests of selected mechanical properties of PLA-PLA type composites*. Composites Theory Pract., 2: 84-89.
- Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Łukasik A. (2018a). *Wpływ nanododatków do polimerów w aspekcie ich wykorzystania jako przemysłowych materiałów przeciwbakteryjnych*. Przemysł Chemiczny, 5: 60-64.
- Jałbrzykowski M., Leszczyńska K., Obidziński S., Minarowski Ł., Laabs M. (2018b). *Impact of nanosilver and nanocopper on antifungal properties of plastic elements in the aspect of their use in agri-food processing*. Agricultural Engineering, 22(1): 49-59.
- Janeczek, K., Kozioł, G., Jakubowska, M., Araźna, A., Młodziński, A., Borecki, J., Lipiec, K. (2011). *Kompozyty polimerowe z nanododatkami do zastosowań w elektronice drukowanej*. Elektronika : konstrukcje, technologie, zastosowania, 52(7): 43-46.
- Jurand B., Czermiński J. B., Andrzej Iwasiewicz A. i inni. (1991). *Metody statystyczne dla chemików*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Juraszek J., Grzesiak M. (2008). *Wyttrzymałość tworzywa polimerowo-akrylowego wzbogaconego nanosrebrem*. Engineering of Biomaterials, 11(77-80): 72-73.
- Kamieniarz K., Nawrot R., Grajek K., Goździcka-Józefiak A. (2006). *Biotechnologia w medycynie regeneracyjnej i reprodukcyjnej*. Biotechnologia, 2(73): 31-48.
- Kawashima N., Ogawa Sh., Obuchi Sh., Matsuo M., Yagi T. (2001). *Biopolymers, t. 4: Polyesters III - Applications and commercial products*. Wiley-VCH, Weinheim: 251.
- Kent R. 2013. *Energy management in plastics processing. Strategies, targets, techniques and tools*. Plastics Information Direct, London.
- Kitayama S., Onuki R., Yamazaki K. (2014). *Warp reduction with variable pressure profile in plastic injection molding via sequential approximate optimization*. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 72(5-8): 827-838.
- Klepka T. (2012). *Badania grubości ścianki wytłoczyny z tworzywa polimerowego z wykorzystaniem metody ultradźwiękowej*. Transfer Inovacji, 22: 90-93.
- Klotz S.A., Drutz D.J., Zajic J.E. (1985). *Factors governing adherence of Candida species to plastic surfaces*. Infection and Immunity, 50: 97-101.
- Kolstad J. (1996). *Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide)*. Journal of Applied Polymer Science, 62(7): 1079-1091.
- Kong Y., Hay J.N. (2002). *The measurement of the crystallinity of polymers by DSC*. Polymer, 43, 3873- 3878.
- Kowalska B. (2005). *Ultrasonic measurements in polymer processing*. Polimery, 50(9): 646-650.
- Kowalska B. (2007). *Skurcz wtryskowy a zależność p-v-T*. Polimery, 52(4): 280-285.
- Królikowski B. (2012). *Wytłaczarki dwuślimakowe współbieżne w konstrytuowaniu mieszanin z tworzyw polimerowych wtórnych*. Rozprawy nr 160, wyd. Uczelniane UTP, Bydgoszcz.
- Królikowski B. (2016). *Wpływ rozwiązania konstrukcyjnego ślimaków w wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej na wybrane właściwości otrzymywanych mieszanin polimerowych*. Cz. 2, Monografia – Politechnika Lubelska, Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych, Aspekty Technologiczne i Nowe Trendy, Lublin.
- Krżan A. (2013). *Biodegradowalne polimery i tworzywa, "Innovative Value Chain Development for Sustainable Plastics in Central Europe", PLASTiCE*.

- Kuciel S., Figiela B. (2014). *Biokompozyty z surowców odnawialnych*. Magazyn Przemysłowy (www.magazynprzemyslowy.pl).
- Kyrikou I., Briassoulis D. (2007). *Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review*. Journal of Polymers and the Environment, 15(3): 227-227.
- Li H., Huneaul T., Michel A. (2007). *Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid)*. Polymer, 48(23): 6855-6866.
- Li, C., Moore-Kucera J., Lee, J. et al. (2014). *Effects of biodegradable mulch on soil quality*. Applied Soil Ecology, 79: 59-69.
- Liya G., Weiyong Y., Zhisong L., Chang Ming L. (2013). *Polymer/nanosilver composite coatings for antibacterial applications*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 439(20): 69-83.
- Łapiński K., Peterlik M., Wyżnikiewicz B. (2015). *Wpływ robotyzacji na konkurencyjność polskich przedsiębiorstw (II edycja raportu)*. Instytut Badań nad Gospodarką Rynkową, Raport, Warszawa.
- Łaskawiec J., Michalik R. (2002). *Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Łopacka J. (2013). *Nanocząstki wykorzystywane w celu poprawy właściwości fizycznych kompozytów polimerowych stosowanych jako materiały opakowaniowe do żywności*. Polimery, 58(11-12): 864-868.
- Małejko J., Godlewska-Żyłkiewicz B. (2015). *Nanosrebro – zastosowanie, migracja i metody oznaczania*. Wiadomości Chemiczne, 69(9-10): 847-867.
- Malinowska-Pańczyk, E., Sztuka, K., Kołodziejska, I. 2010. *Substancje o działaniu przeciwdrobnoustrojowym jako składniki biodegradowalnych folii z polimerów naturalnych*. Polimery, 55(9): 627-633.
- Malinowski R. 2008. *Polimery Biodegradowalne*. Teka Kom. Bud. Ekspł. Masz. Elektrotech. Bud. – OL PAN: 103-106.
- Malinowski R. (2015). *Biotworzywa jako nowe materiały przyjazne środowisku naturalnemu*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 18(2): 215-231.
- Malinowski R., Łubkowski D. (2010). *Badania wpływu temperatury i czasu suszenia na wybrane właściwości polilaktydu (PLA)*. Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 49(5): 77-78.
- Maliński M., Szymuszal J. (1999). *Współczesna statystyka matematyczna w medycynie*. Wyd. Śląskiej Akademii Medycznej, Katowice.
- Manshor M., Anuar H., Aimi M.N., Fitrie M.A., Nazri W.W., Sapuan S., et al. 2014. *Mechanical, thermal and morphological properties of durian skin fibre reinforced PLA biocomposites*. Materials and Design, 59: 279-286.
- Martowibowo S. Y., Kaswadi A. (2017). *Optimization and Simulation of Plastic Injection Process using Genetic Algorithm and Moldflow*. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 30(2): 398-406.
- Materiały firmy NatureWorks LLC: Ingeo™ Biopolymer 3052D. (2018). Injection Molding Process Guide.
- Materiały firmy NatureWorks LLC: Ingeo™ Biopolymer 6201D. (2018). Injection Molding Process Guide.
- Materiały firmy NatureWorks LLC: Polymer 3100HP. (2018). Polymer Technical Data Sheets, PLA Polymer 3100HP.
- Materiały firmy Soplast. (2018). <http://soplast.pl/silosy-instalacje-stacje-transportowe/>, dostęp: 20.03.2018
- Materiały informacyjne firmy ENGEL. (2010). *Rapid Temperature Cycling*. Schwertberg, Austria.
- Materiały Politechniki Łódzkiej. (2018). http://www.ibwch.lodz.pl/pl1,o_instytucie.html, dostęp: 10.04.2018.
- Materiały szkoleniowe firmy PLASTECH. (2006).
- Materiały udostępnione przez firmę Pimar-Plastics. (2018).

- Mazgajczyk, E., Szymczyk, P., Chlebus, E. (2014). *Zastosowanie technologii Rep-Rap do wytwarzania funkcjonalnych struktur z PLA*. Aktualne Problemy Biomechaniki, 8: 109-114.
- Milewski K., Tajstra M. (2012). *Stenty bioresorbowalne – aktualny stan wiedzy*. Via Medica, 7(4): 213-219.
- Mroczek-Sosnowska N., Jaworski S., Siennicka A., Gondek A. (2013). *Unikalne właściwości nano-cząstek srebra*. Polskie Drobniarstwo, 20(2): 6-8.
- Mucha M., Michalak I., Tylman M. (2013). *Hybrid polylactide composites for medical applications*. Przemysł Chemiczny, 92(11): 2006-2009.
- Musielak G., Kłodziński A. (2013). *Wpływ technik suszenia na właściwości poliamidu*. Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 52(5): 447-448.
- Muszyński P., Mrozek K., Poszwa P. (2016). *Wybrane metody chłodzenia form wtryskowych*. Mechanik, 8-9: 996-1000.
- Nałęcz M. i inni. (2001). *Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna. Tom 4: Biomateriały*. Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa.
- Nałęcz M. i inni. (2003). *Biocybernetyka i Inżynieria biomedyczna 2000. Biomateriały, t. 4*. Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa.
- Nofar M., Maani A., Sojoudi H., Heuzey M., Carreau P. (2015). *Interfacial and rheological properties of PLA/PBAT and PLA/PBSA blends and their morphological stability under shear flow*. J. Rheol., 59: 317-333.
- Nowak B., Pająk J. (2010). *Biodegradacja polilaktydu (PLA)*. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska 2010, 2: 1-10.
- Nuzzo A., Bilotti E., Peijs T., Acierno D., Filippone G. (2014). *Nanoparticle-induced co-continuity in immiscible polymer blends—a comparative study on bio-based PLA-PA11 blends filled with organoclay, sepiolite, and carbon nanotubes*. Polymer, 55: 4908-4919.
- Okada M. (2009). *Chemical syntheses of biodegradable polymers*. Progress in Polymer Science, 27: 87-133.
- Oniszczyk T., Pilawka R. (2013). *Wpływ dodatku włókien celulozowych na wytrzymałość termiczną skrobi termoplastycznej*. Przemysł Chemiczny, 92(2): 265-269.
- Oniszczyk T., Wójtowicz A., Mościcki L., Mitrus M., Kupryaniuk K., Kusz A., Bartnik G. (2016). *Effect of natural fibres on the mechanical properties of thermoplastic starch*. Int. Agrophys. 30(2): 211-218.
- Parametry przetwórstwa niektórych tworzyw sztucznych (wtrysk). (2018). <http://tworzywa.com.pl/Poradnik/Parametry-przetwórstwa-niektórych-tworzyw-sztucznych-wtrysk-21694.html>, dostęp: 8.04.2018.
- Pawlak J. (2010). *Współczesne wyzwania dla inżynierii rolniczej*. Problemy Inżynierii Rolniczej, 4: 5-12.
- Penczek S., Pretula J., Lewiński P. (2013). *Polimery z odnawialnych surowców, polimery biodegradowalne*. Polimery, 58: 833-958.
- Peng J-S., Tsai W-C., Chou C-C. (2001). *Surface characteristics of Bacillus cereus and its adhesion to stainless steel*. Int J Food Microbiol, 65: 105-111.
- Perego G., Cella GD, Bastioli C. (1996). *Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties*. Journal of Applied Polymer Science, 59(1), 37-43.
- Perna N.T, Plunkett G, Burland V. i in. (2001). *Genome sequence of enterohaemorrhagic Escherichia coli O157:H7*. Nature, 409: 529.
- Piekarska E. (2009). *Wybrane zagadnienia barwienia tworzyw*. Przetwórstwo tworzyw, 3: 98-107.
- PN-EN ISO 527-2. Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu – Część 2: Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do różnych technik formowania.
- PN-EN ISO 868. Tworzywa sztuczne i ebonit – Oznaczanie twardości metodą wciskania z zastosowaniem twardościomierza (twardość metodą Shore'a).

- Piemonte V., Gironi F. (2013). *Kinetics of Hydrolytic Degradation of PLA*. Journal of Environmental Polymer Degradation, 21(2): 313-318.
- Pillin I., Montrelay N., Grohens Y. (2006). *Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA*. Polymer, 47(13): 4676-4682.
- Polański Z. (1984). *Planowanie doświadczeń w technice*. WNT, Warszawa.
- Polimery współczesnej medycyny. (2018). <http://laboratoria.net/pl/arttykul/Polimery%20-%20nieodzowny%20element%20współczesnej%20medycyny;24476.html>, dostęp: 9.04.2018.
- Połowiński S., Jantas R., Szumilewicz J., Stawski D., Herczyńska L., Draczyński Z. 2012. *Modification of PLA Fibres with Bioacceptable Hydrophilic Polymers*. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 1(90): 78-85.
- Poradnik DuPont. (2018). <https://www.plastech.pl/pub/downloads/zytel-poradnik-przetworstwa-tworzywa-poliamidowe-dupont.pdf>, dostęp: 9.04.2018.
- Poradnik DuPont-290. (2018). <https://www.plastech.pl/plastechopedia/Przetworstwo-tworzyw-poradnik-DuPont-290>, dostęp: 9.04.2018.
- Poradnik Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych. (2018). <http://tworzywa.com.pl/Poradnik/Parametry-przetworstwa-niektórych-tworzyw-sztucznych-wtrysk-21694.html>, dostęp: 20.03.2018
- Postawa P. (2005). *Skurcz przetwórczy wyprasek a warunki wtryskiwania*. Polimery, 50(3): 201-207.
- Postawa P. (2008). *Chłodzenie konformalne form wtryskowych*. Tek. Kom. Bud. Eksp. Masz. Elektrotech. Bud. – OL PAN: 129-132.
- Poszwa P., Szostak M. (2017). *Symulacje deformacji wyprasek z uwzględnieniem utwierdzenia wynikającego z montażu*. Mechanik, 12: 1190-1192.
- Praca zbiorowa. (2006). *Przygotowanie i Nadzór Produkcji Wyrobów Wtryskiwanych (cz.II)*. Wyd. Plastech, Warszawa.
- Praca zbiorowa. (2015). *Przygotowanie i Nadzór Produkcji Wyrobów Wtryskiwanych (cz.I)*. Wyd. Plastech, Warszawa.
- Projekt Biogratex. (2018). http://old.targi.lodz.pl/upload/pdf/Opis_prototypowpop_biogratex.pdf,
- Pruitt L.A., Chakravartula A.M. 2011. *Mechanics of Biomaterials: Fundamental Principles for Implant Design*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Przewodność Ciepła. (2018). https://pl.wikipedia.org/wiki/Przewodność_ciepła, dostęp: 8.04.2018.
- Przondo-Mordarska A. i in. (2011). *Mikrobiologia*. Elsevier Urban & Partner, Wrocław.
- Przygocki W. (1998). *Metody fizyczne badań polimerów*, PWN, Warszawa.
- Rabek J.F. (2013). *Współczesna wiedza o polimerach*. PWN, Warszawa.
- Rajski Ł., Kowal E., Sajdak A., Gołębiewska A., Paszkiewicz M., Zaleska-Medynska, A. (2016). *Biobójcze wykończenie tkanin*. Przegląd Włókienniczy - Włókno, Odzież, Skóra, 4:22-28.
- Ratner B. D., Hoffman A.S., Schoen F. J., Lemons J. E. (1996). *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. Academic Press, California.
- Ren J. (2010). *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*, Tsinghua University Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Beijing.
- Renouf-Glauser A.C., Rose J., Farrar D.F., Cameron R.E. (2014). *The effect of crystallinity on the deformation mechanism and bulk mechanical properties of PLLA*. Biomaterials, 29: 5771-82.
- Rosato D. V., Rosato D. V., Rosato M. G. (2000). *Injection Molding Handbook*. Springer Science & Business Media LLC, New York.
- Rosół P. (2006). *Określenie trwałości implantów kompozytów polimerowych*. Rozprawa Doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Kraków.
- Rydzewski T. (2008). *Badania struktury polimerów. Stopień krystaliczności*. Tek. Kom. Bud. Eksp. Masz. Elektrotech. Bud. – OL PAN, 143-148.
- Rytka C., Lungershausen J., Kristiansen P. M. et al. (2016). *3D filling simulation of micro- and nanostructures in comparison to iso- and variothermal injection moulding trials*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 26(6), Article Number: 065018.

- Saleh M. A., Taha I., Ebeid S. J. (2018). *Correlation of injection moulding parameters with mechanical and morphological aspects of natural fibre reinforced thermoplastics*. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 49(2): 193-205.
- Sangeetha V. H.; Deka H., Varghese T. O. et al. (2018). *State of the art and future prospectives of poly(lactic acid) based blends and composites*. *Polymer Composites*, 39(1): 81-101.
- Santos R. (2018). *Final Report Summary - PROTEC - Supercritical Carbon Dioxide Processing Technology for Biodegradable Polymers Targeting Medical Applications*, Wspólnotowy Serwis Informacyjny Badań i Rozwoju CORDIS, nr projektu: 517070, www.cordis.europa.eu
- Sasinowski E. red. (2016). *Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Aspekty technologiczne i nowe trendy. Część 2*. Wyd. Politechniki Lubelskiej, Łódź.
- Shukor F., Hassan A., Islam M.S., Mokhtar M., Hasan M. (2014). *Effect of ammonium polyphosphate on flame retardancy, thermal stability and mechanical properties of alkali treated kenaf fiber filled PLA biocomposites*. *Materials and Design*, 54: 425-429.
- Singh B., Sharma N. (2008). *Mechanistic implications of plastic degradation*. *Polymer Degradation and Stability*, 93: 561-584.
- Sionkowska A., Lewandowska K. (2016). *Biopolimery*. Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki.
- Siparsky G. L., Voorhees K. J., Dorgan J. R., Schilling K. (1997). *Water transport in Polylactic Acid (PLA), PLA/Polycaprolactone Copolymers, and PLA/Polyethylene Glycol Blends*. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 5(3): 125-136.
- Siwek P., Libik A., Twardowska-Shmidt K., Ciechańska D., Gryza I. (2010). *Zastosowanie biopolimerów w rolnictwie*. *Polimery*, 55: 806-811.
- Smorawiński A. (1980). *Technologia wtrysku*. WNT Warszawa.
- Sotergard A., Stolt M. (2002). *Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*. *Progress in Polymer Science*, 27: 1123-1163.
- Šprajcar M., Horvat P., Kržan A. (2012). *Biopolimery i biotworzywa: Tworzywa zgodne z naturą*. "Innovative Value Chain Development for Sustainable Plastics in Central Europe", PLASTiCE.
- Stachurek I. (2012). *Problemy z biodegradacją tworzyw sztucznych w środowisku*, *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach*, 1(8): 74-108.
- Stasiak A. (2008). *Wpływ cech konstrukcyjnych ślimaków na degradację tworzywa w procesie wytłaczania dwuślimakowego*. *Teka Kom. Bud. Ekspł. Masz. Elektrotech. Bud. – OL PAN*: 171-175.
- Steller R. (2012). *Free volume effect on behavior of polymer liquids in shear flows*. *Polimery*, 57: 562-570.
- Steller R., Iwko J. (2011). *Modelowanie procesu uplastyczniania polimerów podczas wtryskiwania*, *Polimery*, 56(1): 51-57.
- Suszenie Tworzyw Konstrukcyjnych. (2018). <http://tworzywa.com.pl/Wiadomości/Suszenie-tworzyw-konstrukcyjnych-20712.html>, dostęp: 7.04.2018
- Suszenie Tworzyw Sztucznych. (2018). <https://www.plastech.pl/wiadomosci/Suszenie-tworzyw-sztucznych-2671>, dostęp: 7.04.2018
- Sykutera D., Czyżewski P., Kociuszko A. et al. (2018). *Monitoring of the injection and holding phases by using a modular injection mold*. *Journal of Polymer Engineering*, 38(1): 63-71.
- Symposium techniczne PLASTECH. (2005). *Przygotowanie i nadzór produkcji wyrobów wtryskiwanych*.
- Szatkowski K. (2018). *Automatyczna Kontrola Jakości na Podstawie Pomiaru Ciśnienia w Gnieździe Formy*, materiały firmy Kistler, www.genplast.pl/download/gfx/genplast/pl/defaultaktualnosci/.../09_szatkowski.pdf,

- Ścieżyńska H., Windyga B., Grochowska A., Pawłowska K., Mąka Ł., Karłowski K. (2009). *Rozpozna-
wszechnienie Escherichia coli O157 w żywności z rynku krajowego*. Bromat. Chem. Toksykol., 3
(XLII): 574-577.
- Tábi G., Sajó I. E., Szabó F. (2010). *Crystalline structure of annealed polylactic acid and its rela-
tion to processing*. eXPRESS Polymer Letters, 4(10): 659–668.
- Tablice Materiałowe. (2018).
http://kurtz.zut.edu.pl/fileadmin/BE/Tablice_materialowe.pdf, dostęp: 8.04.2018.
- Tan B. H., Muiruri J. K.; Li Z. et al. (2016). *Recent Progress in Using Stereocomplexation for En-
hancement of Thermal and Mechanical Property of Polylactide*. Acs Sustainable Chemistry &
Engineering, 4(10): 5370-5391.
- Theory of Viscosity in Injection Molding. (2018). Injection Molding Online,
<http://www.injectionmoldingonline.com/ProcessingTheory/ViscosityCurve.aspx>.
dostęp: 12.03.2018.
- Tworzywa Sztuczne Przyjazne Środowisku. (2018). [https://www.magazynprzemyslowy.pl/produkcja/
Tworzywa-sztuczne-przyjazne-srodowisku,7914,1](https://www.magazynprzemyslowy.pl/produkcja/Tworzywa-sztuczne-przyjazne-srodowisku,7914,1), dostęp: 10.04.2018.
- Tworzywa w zastosowaniach medycznych. (2018). [http://tworzywa.com.pl/Wiadomości/Tworzywa-
w-zastosowaniach-medycznych-20954.html](http://tworzywa.com.pl/Wiadomości/Tworzywa-w-zastosowaniach-medycznych-20954.html), dostęp: 9.04.2018.
- Tworzywa. Akty prawne i dokumenty. (2018). [http://tworzywa.com.pl/Poradnik/Akty-prawne-i-
dokumenty/](http://tworzywa.com.pl/Poradnik/Akty-prawne-i-dokumenty/), dostęp: 9.04.2018.
- Visakh P.M., Yoshihiko A. (2015). *Thermal Degradation of Polymer Blends, Composites and Nano-
composites. Engineering Materials*. Springer International Publishing, Switzerland.
- Wang X., Li Z., Gu J. et al. (2016). *Reducing service stress of the injection-molded polycarbonate
window by optimizing mold construction and product structure*. International Journal of Ad-
vanced Manufacturing Technology, 86(5-8): 1691-1704.
- Wenda M., Zielecka M., Jeziórska R., Bujnowska E., Panasiuk M., Cyruchin K. (2015). *Struktury
krzemionkowo-metaliczne – możliwości potencjalnych zastosowań*. The Central European Journal
of Social Sciences and Humanities, 16: 141-148.
- Wenda M., Zielecka M., Bujnowska E., Pytel A., Cyruchin K. (2010). *Nanonapelniacze krzemionko-
we modyfikowane nanosrebrem o właściwościach biobójczych*. Zeszyty Naukowe Politechniki
Poznańskiej. Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją, 12: 363-366.
- Wenda M., Jeziórska R., Zielecka M., Panasiuk M. (2016). *Zastosowanie nanocząstek srebra do
modyfikacji polimerów*. Polimery, 61(3): 166-171.
- Wendel A.M., Johnson D.H., Sharapov U. i in. (2009). *Multistate outbreak of Escherichia coli
O157:H7 infection associated with consumption of packaged spinach*. Clin. Infect. Dis., 48: 1079.
- Wilczyński K. i inni. (2013). *Wybrane zagadnienia przetwórstwa tworzyw sztucznych laboratorium*.
Oficina Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
- Wilczyński K., Wilczyński K. J., Narowski P. (2015). *Badania symulacyjno-doświadczalne nierów-
nomiernego wypełniania wielogniazdowych form wtryskowych zrównoważonych geometrycznie*.
Polimery, 60: 411-421.
- Wolska K. I., Markowska K., Wypij M., Golińska P., Dahm H. (2017). *Nanocząstki srebra, synteza
i biologiczna aktywność*. Problemy Nauk Biologicznych, 66(1): 125-138.
- Wtrysk Tworzyw Amorficznych. (2019). [http://www.prz.rzeszow.pl/chemia/zts/Wtrysk
_amorf_kryst_napeln.pdf](http://www.prz.rzeszow.pl/chemia/zts/Wtrysk_amorf_kryst_napeln.pdf), dostęp: 2.02.2019.
- Wtryskiwanie Tworzyw Amorficznych. (2018). [http://docplayer.pl/11945716-Wtryskiwanie-
tworzyw-amorficznych.html](http://docplayer.pl/11945716-Wtryskiwanie-tworzyw-amorficznych.html), dostęp: 10.04.2018.
- Wyszkowska Z., Ankiewicz T. (2013). *Trendy w rozwoju opakowań produktów mleczarskich*. Inżyn-
ieria i Aparatura Chemiczna, 2: 95-97.
- Wytłaczanie. (2018). www.pg.gda.pl/info/mech/katedra/tmiap/files/2012/07/wytlaczenie.ppt,
dostęp: 8.04.2018.
- Yoon Ch. S., Ji D. S. (2005). *Effects of In Vitro Degradation on the Weight Loss and Tensile Proper-
ties of PLA/LPCL/HPCL Blend Fibers*. Fibers and Polymers, 1: 13-18.

- Zawilski R., Szostak M. (2013). *Systemy wytwarzania wyrobów wtryskowych w technologii dynamicznych zmian temperatury formy*. Przetwórstwo Tworzyw, 3: 292-300.
- Zawistowski H. (2012). *Racjonalność tolerancji wymiarów i pasowań w dokumentacji wyrobów wtryskiwanych*. Mechanik, 85(4): 330–335.
- Zawistowski H., Frenkler D. (1984). *Konstrukcja form wtryskowych do tworzyw termoplastycznych*. WNT, Warszawa.
- Zawistowski H., Zięba Sz. (2013). *Warunki wypełniania formy przy wtryskiwaniu tworzyw termoplastycznych*. Mechanik, 86(4): 302-308.
- Zawistowski H., Zięba Sz. (2015). *Ustawianie procesu wtrysku*, Wyd. Plastech, Warszawa.
- Zgłoszenie patentowe. (2010). P-390296. Sposób wytwarzania nanoproszków krzemionkowych o właściwościach biobójczych, zwłaszcza do kompozytów polimerowych”
- Zhang H., Ding W., Aidun D.K. (2015). *Mechanical Properties of Crystalline Silicon Carbide Nanowires*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 15(2): 1660-1668(9).
- Zielecka M., Jeziorska R., Bujnowska E., Kępska B., Wenda M. (2012). *Nanonapełniacze krzemionkowe z trwale wbudowanym w strukturę nanosrebrem lub nanomiedzią, wytwarzane metodą żół- żel*. Polimery, 57(3): 177-182.
- Zięba Sz. (2018). *Konstrukcja, budowa i eksploatacja układów uplastyczniających wtryskarek*. www.genplast.pl/download/gfx/genplast/pl/defaultaktualnosci/311/10/.../14_zieba.pdf, dostęp: 8.04.2018.
- Ziobro J. (2010). *Symulacja numeryczna formowania wtryskowego elastomerów z zastosowaniem programu Moldex3D na przykładzie kauczuku chloroprenowego*. Elastomery, 14(1): 22-30.
- Zwierzyński A. (2005). *Odpowietrzanie form wtryskowych*. Mechanik, 78(1): 37-41.
- Zwierzyński A. (2015). *Biopolimery – uwarunkowania wtrysku*, Mechanik, 4: 271-276.
- Zwierzyński A. (2016). *Technika wtryskiwania szybkobieżnego*. Mechanik, 4: 256-263.
- Żenkiewicz M., Richert J. (2009). *Synteza, właściwości i zastosowanie polilaktydu*. Przetwórstwo Tworzyw, 5: 192-199.
- Żmihorska-Gotfryd A. (2015). *Wybrane zagadnienia biologicznej degradacji polimerów*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów.

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono opis zagadnień związanych z procesem wtryskiwania tworzyw sztucznych oraz kompleksowe ujęcie zabiegów i operacji technologicznych mających wpływ na jakość końcową wyrobów wtryskiwanych. Operacje i zabiegi wtryskiwania opisano na przykładzie polilaktydu (PLA), obecnie jednego z najbardziej uznanych biopolimerów. Zwrócono uwagę na konieczność uwzględniania wzajemnie powiązanych i zależnych od siebie operacji i zabiegów technologicznych będących składową procesu wtryskiwania. Rozważane aspekty opisano na podstawie doświadczeń własnych (autora), które są efektem prac nad wtryskiwaniem m.in. biopolimerów. Materiał, który zgromadzono w pracy powstał podczas badań laboratoryjnych, ale przede wszystkim podczas testów i prób technologicznych prowadzonych, przez autora, w zakładach przemysłowych.

W części badawczej pracy wykorzystano handlowe odmiany granulatu PLA. Materiał ten obok największych swoich zalet, takich jak np. biodegradowalność, cechuje się niższymi, w porównaniu do tradycyjnych tworzyw, wartościami właściwości wytrzymałościowych. Dodatkowo właściwości te maleją w funkcji procesu jego rozkładu w sposób trudny do kontrolowania. Stąd istotnym kierunkiem badań i prac rozwojowych nad tworzywami na bazie polilaktydu jest wytwarzanie blend polimerowych z jego udziałem, czy też kompozytów włóknistych na osnowie PLA. Jako alternatywę dla opisanych metod, w niniejszej monografii, przedstawiono propozycję autorskiej receptury sterowania właściwościami użytkowymi polilaktydu, poprzez odpowiednio dobraną sekwencję parametrów wtrysku.

Przeprowadzone przez autora i opisane w niniejszej monografii badania dowodzą, że możliwe jest sterowanie właściwościami PLA poprzez zmianę warunków jego przetwórstwa. Jako polimer termoplastyczny, PLA nadaje się do przetwarzania metodą wtrysku. W cyklu prac badawczych wykazano, że detale otrzymywane tą metodą mogą uzyskać założony stopień krystaliczności. W szczególności mogą być niemal całkowicie amorficzne (krótki czas chłodzenia) i wówczas mają gorsze właściwości mechaniczne w porównaniu do wyrobów z krystalicznego PLA. Przedstawiono też wyniki badań gdzie podjęto próby wieloczynnikowego sterowania procesem wtryskiwania PLA pod kątem kontrolowania masy cząsteczkowej oraz jednocześnie udziału struktury krystalicznej, a tym samym końcowych właściwości wyrobu. Należy podkreślić, że możliwość kontrolowanej zmiany m.in. masy cząsteczkowej i stopnia krystaliczności wpływa również na możliwość kontrolowanego sterowania czasem rozkładu wyrobów z PLA, co ma istotne znaczenie z punktu widzenia aplikacji w obszarze medycyny i bioinżynierii. Wykonane badania oraz ich wyniki potwierdzają taką możliwość.

Zwrócono też uwagę na możliwości aplikacyjne polimerów zawierających specjalne nanododatki. Jako przykład tego typu materiałów przygotowano kompozycję z zawartością nanocząstek srebra, miedzi i zredukowanego tlenku grafenu. Badania prowadzono we współpracy z przedsiębiorcami poszu-

kującymi innowacyjnych materiałów polimerowych. Wykonane testy, w kierunku oddziaływań przeciwgrzybiczych i przeciwbakteryjnych przygotowanych kompozycji, potwierdziły ich korzystny wpływ na oddziaływania przeciwdrobnoustrojowe.

Słowa kluczowe: biopolimery, polilaktyd, parametry procesu wtryskiwania, masa cząsteczkowa, stopień krystaliczności, właściwości użytkowe, sterowalny czas rozkładu, nanododatki

Selected issues concerning the process of injection moulding of polymers for technical uses on the example of polylactide (PLA)

ABSTRACT

The paper presents a description of issues concerning injection moulding of plastics and a comprehensive approach to technological processes and operations that have an impact on the end quality of injection moulded products. Injection moulding processes and operations are described on the example of polylactide (PLA), currently one of the most recognized biopolymers. Attention is paid to the necessity to include interlinked and interdependent technological operations and processes that are part of the injection moulding process. The considered aspects are described on the basis of the author's own experiences, which result from studies of injection moulding of polymers. The material collected in this paper was obtained in the course of laboratory tests, particularly during experiments and technological tests conducted by the author in industrial plants.

The research part of the paper makes use of commercial PLA pellets. In addition to its greatest advantages, such as biodegradability, the material is characterized with lower values of strength properties, in comparison with traditional materials. Moreover, these properties decrease as a function of the process of its degradation in a manner that is difficult to control. For this reason, an important direction of research and development works on polylactide-based materials is producing polymer blends with its content, or fibrous composites within the PLA matrix. As an alternative to the described methods, this monography presents the author's own formula of control of the performance characteristics of polylactide, through a properly set sequence of injection parameters.

The tests carried out by the author and described in this monograph prove that it is possible to control PLA properties by means of changing its processing conditions. As a thermoplastic polymer, PLA is suitable for processing with the injection moulding method. In a cycle of research works, it has been proven that elements produced with the use of this method can achieve the assumed degree of crystallinity. In particular, they can be fully amorphous (short cooling time), in which case they are characterized with worse mechanical properties than crystalline PLA. Furthermore, results of research attempting multi-factor control of the process of injection moulding of PLA in relation to control of molecular mass and at the same time the crystalline structure, hence the end properties of the product. It should be emphasized that the possibility of controlled change also has an impact on the possibility of control of degradation time of PLA products, which is significant from the point of view of applications in medicine and bioengineering. The performed tests and their results confirm such a possibility.

Attention was also paid to possibilities of application of polymers containing special nanoadditives. As an example of this type of material, a composition containing nanoparticles of silver, copper, and reduced graphene oxide was prepared. The tests were carried out in cooperation with entrepreneurs looking for innovative polymer materials. The performed tests focused on antifungal and antibacterial activity of the prepared compositions and proved their beneficial influence on antimicrobial activity.

Key words: biopolymers, polylactide, parameters of the injection moulding process, molecular mass, degree of crystallinity, performance characteristics, controlled degradation time, nanoadditives

