

Iwona MICHALSKA-POŻOGA

Politechnika Koszalińska, Wydział Mechaniczny, Katedra Procesów i Urządzeń Przemysłu Spożywczego;
ul. Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin; iwona.michalska-pozoga@tu.koszalin.pl

Wpływ procesu starzenia na właściwości mechaniczne PE-LD poddanego wielokrotnej recykulacji w układzie ślimakowym i ślimakowo-tarczowym

Streszczenie. W artykule przedstawiono wpływ procesu starzenia polietylenu małej gęstości (PE-LD) poddanego wielokrotnej recykulacji na jego właściwości mechaniczne. Procesowi starzenia poddano materiał po 1., 5. i 10. procesie recykulacji przeprowadzonym na dwóch typach wytłaczarek: ślimakowej i ślimakowo-tarczowej. Wpływ starzenia na właściwości mechaniczne uzyskanego regranulatu określono na podstawie naprężeń zrywających (σ_B [MPa]), wydłużenia względnego przy zrywaniu (ϵ_B [%]) i moduł Younga (E_t [MPa]). Uzyskane wyniki porównano z badaniami materiału przed procesem starzenia.

EFFECT OF AGING PROCESS ON MECHANICAL PROPERTIES OF PE-LD AFTER MULTIPLE EXTRUSION USING ARRANGEMENT SCREW AND SCREW-DISC

Abstract. The article is presenting the influence of low density polyethylen (PE-LD) aging after multiple extrusion on its mechanical properties. The aging material has been subjected after 1, 5 and 10 multiple extrusion conducted on two types of extruders: classical and screw-disc. Effects of aging on changing the properties of the tested material have been determined on the basis of the breaking stress (σ_B [MPa]), unit elongation at rupture (ϵ_B [%]) and Young's modulus (E_t [MPa]). The results obtained for aged material have been compared with the measurements made for material prior to aging.

WPROWADZENIE

Specyficzne właściwości elementów z tworzyw polimerowych doprowadziły do stosowania ich w każdej branży przemysłu i dziedzinie życia. W związku z tym elementom tym stawiane są różne wymagania co do poziomu ich: właściwości mechanicznych, odporności na czynniki zewnętrzne czy czasu użytkowania. Poddawanie wyrobów z tworzyw polimerowych oddziaływaniu różnych czynników zewnętrznych (np. para wodna, promieniowanie UV, mikroorganizmy, powietrze itd.), może doprowadzać do pogorszenia lub utraty przez nie pierwotnych właściwości użytkowych (wzrost kruchości, mikropeknięć, zmiana barwy, itp.). Pod wpływem oddziaływania tych czynników zachodzą w tworzywie polimero-

wym reakcje składające się na proces ich starzenia, a mianowicie: depolimeryzacja, destrukcja, degradacja (chemiczna, termiczna, biologiczna, mechaniczna, fotochemiczna), a także sieciowanie i utlenianie (termooksydacja). Procesy te, wprost, wpływają na jakość i czas użytkowania (żywoćność) tworzyw polimerowych. Zmiany właściwości w wyrobach wykonanych z tworzyw polimerowych mogą zachodzić podczas przetwarzania, magazynowania i ich użytkowania. Dlatego ważne jest, aby wiedzieć, jak długo i w jakich warunkach można przechowywać i użytkować wyroby z tworzyw polimerowych przy minimalnym pogorszenia ich właściwości [1÷9, 10].

W celu zapobiegania lub spowolnienia starzenia tworzyw polimerowych dodaje się substancje nazywane stabilizatorami (np. anty-

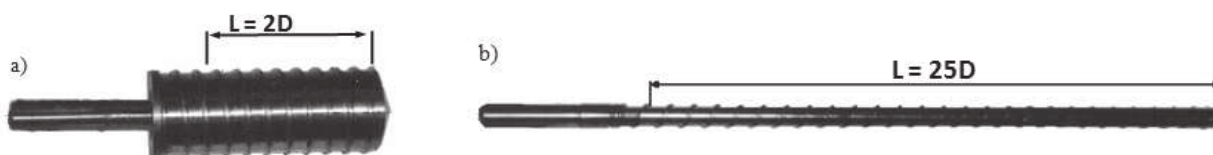
utleniacze, fotostabilizatory, stabilizatory ciepłe itd.) [8]. Inną metodą może być odpowiednio dobrana technologia przetwórstwa tworzyw polimerowych, którą można wpłynąć na budowę strukturalną gotowego elementu. Opóźnianie procesu starzenia w elementach wykonanych z materiałów pierwotnych jest łatwiejsze niż w przypadku elementów pochodzących z recyklingu [9, 11].

W obecnych czasach, gdy recykling wyrobów z tworzyw polimerowych, bez względu na metodę, nabiera coraz większego znaczenia ze względu na ustalone aktami prawnymi poziomy odzysku tych materiałów [12], należy zainteresować się również problemem starzenia się tworzyw po wielokrotnej recyrkulacji. Na tworzywa te oprócz oddziaływania czynników zewnętrznych, oddziałują także naprężenia mechaniczne występujące w trakcie przetwarzania (szczególnie wielokrotnego), które powodują rozerwanie zwłaszcza słabszych wiązań walencyjnych, co doprowadza do zmian budowy strukturalnej i właściwości użytkowych [1, 3, 5, 8]. Ten właśnie problem został poruszony w niniejszym opracowaniu.

Celem artykułu jest określenie zmian właściwości mechanicznych wielokrotnie przetwarzanego polietylenu niskiej gęstości poddane go procesowi starzenia.

METODYKA BADAŃ

Materiał badawczy stanowił granulaty polietylenu małej gęstości PE-LD FABS-23D022 o nazwie handlowej Malen E, produkcji Basell Orlen Polyolefins w Płocku zgodny z normą PN-89/C-89286/16 (tab. 1), poddany procesowi starzenia.



Rys. 1. Ślimak: a) wylączarki ślimakowo-tarczowej, b) klasycznej wylączarki ślimakowej [9, 14, 15]

Fig. 1. Screw: a) screw-disk extruder, b) classical screw extruder [9, 14, 15]

Tab. 1. Charakterystyka PE-LD FABS-23D022, Malen E produkcji Basell Orlen Polyolefins [na podstawie 13]

Tab. 1. Properties PE-LD FABS-23D022, Malen E made in Basell Orlen Polyolefins [based on 13]

L.p.	Parametry	J.m.	Wartość
1.	MFR _(190°C; 2,16 kg)	g/10min	1,62*
2.	Gęstość (23°C)	g/cm ³	0,921
3.	Granica plastyczności	MPa	10
4.	Naprężenia zrywające	MPa	14
5.	Wydłużenie przy zrywaniu	%	~500

* I gatunek tworzywa – zgodnie z PN-89/C-89286/16

Proces regranulacji

Tworzywo pierwotne poddano procesowi wielokrotnego wytłaczania przy wykorzystaniu dwóch konstrukcji wylączarek: ślimakowo-tarczowej (D=130 mm, L=2D mm (rys. 1a) [szczegóły konstrukcji przedstawiono w pracach 14, 15 i inne] i ślimakowej T-32-25-E5 (D=32 mm, długości L=25D mm) – rys. 1b.

W wylączarce ślimakowo-tarczowej wartość szybkości ścinania zależy przede wszystkim od szerokości szczeliny (W_s) w strefie tarczowej. Mała szerokość szczeliny powoduje występowanie dużych szybkości ścinania (około $\dot{\gamma} = 113 \div 907$ 1/s), natomiast przy dużych szerokościach szczeliny występują małe szybkości ścinania (około $\dot{\gamma} = 11 \div 90$ 1/s). Różnica w szybkościach ścinania powoduje występowanie zróżnicowanych wartości naprężeń ścinających co w konsekwencji wpływa na otrzymywane właściwości przetwarzanego tworzywa.

Parametry procesu wytłaczania dla konstrukcji ślimakowo-tarczowej przedstawia tab. 2, a dla ślimakowej tab. 3.

Tab. 2. Parametry procesu wytłaczania na wytłaczarce ślimakowo-tarczowej [9]**Tab. 2. The extrusion parameters for the screw-disc extruder [9]**

L.p.	W_s [mm]	T_{SG} [°C]	v [m/s]	$\dot{\gamma}$ [1/s]
1.	0,3	130	0,1	340,3
2.	1			102,1
3.	3,0			34,0

* objaśnienia: W_s – wymiar szczeliny, T_{SG} – temperatura strefy gorącej, v – prędkość obwodowa, $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania

Tab. 3. Parametry procesu wytłaczania na klasycznej wytłaczarce ślimakowej [9, 16]**Tab. 3. The extrusion parameters for the classical screw extruder [9, 16]**

L.p.	T [°C]					v [m/s]	$\dot{\gamma}$ [1/s]
	T_Z	T_S	T_D	T_G	T_d		
1.	125	125	130	130	125	0,1	201,1

* objaśnienia: T – temperatury na strefach układu uplastyczniającego, T_Z – temp. w strefie zasilania, T_S – temp. w strefie sprężania, T_D – temp. w strefie dozowania, T_G – temp. głowicy, T_d – temp. dyszy, v – prędkość obwodowa, $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania

Wielokrotną recykulację przeprowadzono przy użyciu układu granulującego ze specjalnie zaprojektowaną głowicą granulującą. Granulat chłodzony i odbierano za pomocą instalacji pneumatycznej [szczegóły stanowiska do granulacji przedstawiono w pracy 10, 16]. Tworzywo poddano 10-krotnej recykulacji. Następnie, uzyskany materiał poddano procesowi naturalnego starzenia.

Proces starzenia

Podczas przechowywania na granulat oddziaływały następujące czynniki starzeniowe: czynniki utleniające, światło i para wodna. Badany materiał przechowywany był w postaci granulatu w pomieszczeniu zamkniętym, w otwartych pojemnikach z polipropylenu. Okres przechowywania tworzywa trwał około 7 lat. Z przechowywanego granulatu pobiera-

no próbki do badań. Badania przeprowadzono dla materiału po 1-, 5- i 10-krotnej recykulacji.

Badania właściwości mechanicznych

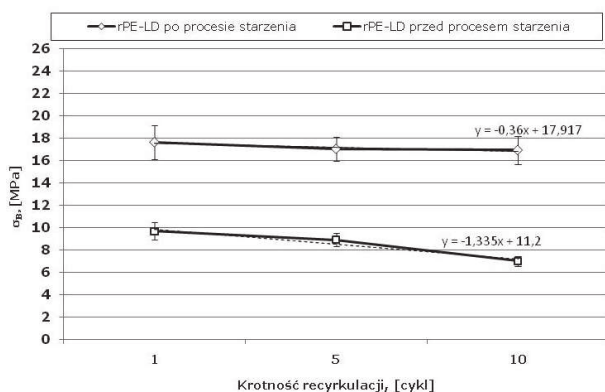
W celu określenia wpływu procesu starzenia na zmiany właściwości mechanicznych materiału po wielokrotnej recykulacji przeprowadzono próbę statycznego rozciągania, za pomocą której wyznaczono: naprężenie zrywające – σ_B [MPa], wydłużenie względne przy zrywaniu – ε_B [%] i moduł Younga – E_t [MPa] zgodnie z normą PN-EN ISO 527:1998 [17, 18]. Badania przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej TIRA Test 27025 (TIRA GmbH, Niemcy). Parametry pomiarowe: siła na głowicy – 3 kN, prędkość rozciągania: $V_0=1,0\pm 0,2$ mm/min; $V_1=1,0\pm 0,2$ mm/min; $V_2=50,0\pm 5$ mm/min. Próbki do badań właściwości mechanicznych w postaci wiosełek wykonywano metodą wtrysku zgodnie z PN-EN ISO 294-1:2002.

Przedstawione w dyskusji wyniki pomiarów są średnimi wartościami z pięciu powtórzeń. Obliczono: wartość średnią, odchylenie standardowe. Uzyskane wyniki porównano z badaniami materiału przed procesem starzenia.

ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Na wykresie (rys. 2, 3 i 4) przedstawiono wyniki badań wartości naprężeń zrywających σ_B [MPa] (rys. 2) wydłużenia względnego ε_B [%] (rys. 3) i modułu Younga E_t [MPa] (rys. 4) dla próbek rPE-LD po wielokrotnej recykulacji, przed i po procesie starzenia, uzyskanych podczas wytłaczania konwencjonalnego.

Analizując rys. 2 stwierdzono, że wartości naprężeń zrywających (σ_B) rPE-LD po procesie starzenia utrzymują się na podobnym poziomie w przeciwieństwie do tworzywa przed procesem starzenia. Stały poziom wartości naprężeń zrywających może świadczyć o stabilizacji właściwości (brak wyraźnego wpływu krotności przetwarzania). Potwierdzają to analizowane wyniki, gdzie w przypadku tworzywa przed procesem starzenia różnica między



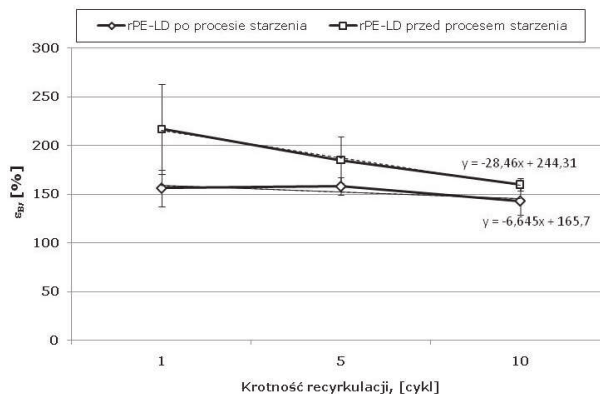
Rys. 2. Zmiana naprężeń zrywających σ_B [MPa] dla próbek rPE-LD po wielokrotnej recykulacji, przed i po procesie starzenia, uzyskanych z wylączarki konwencjonalnej

Fig. 2. Change in breaking stress σ_B [MPa] of rPE-LD samples after multiple extrusion, before and after aging process, obtained from a conventional extruder

naprężeniami zrywającymi po 1 ($\sigma_B=9,68$ MPa) i 10 ($\sigma_B=7,01$ MPa) recykulacji wynosiła około 27%, natomiast dla tworzywa po procesie starzenia między poszczególnymi recykulacjami ta różnica była niewielka i wynosiła około 4%. Oprócz tego zaobserwowano również zjawisko wzmocnienia materiału rPE-LD po procesie starzenia, czyli wzrost wartości właściwości wytrzymałościowych w stosunku do materiału przed procesem starzenia. Po okresie blisko 7-letniego przechowywania średnia wartość σ_B wzrosła o około 105% w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia z tym, że po pierwszym wytłoczeniu σ_B wzrósł o około 82%, po piątym wytłoczeniu wskaźnik wzrósł o około 91%, natomiast po 10-krotnym przetwórstwie σ_B wzrósł o około 141%. Zaobserwowany wzrost wytrzymałości, ale i kruchości potwierdzają badania stopnia krystaliczności X_c [%] [badania opublikowane w 11].

Wzmocnienie materiału po procesie starzenia może wynikać z tak zwanej wtórnej krystalizacji, której skutki możemy obserwować nawet po roku przechowywania [19].

Analizując rys. 3 stwierdzono, że wartości wydłużenia względnego przy zrywaniu (ϵ_B) rPE-LD po procesie starzenia wykazuje ten-



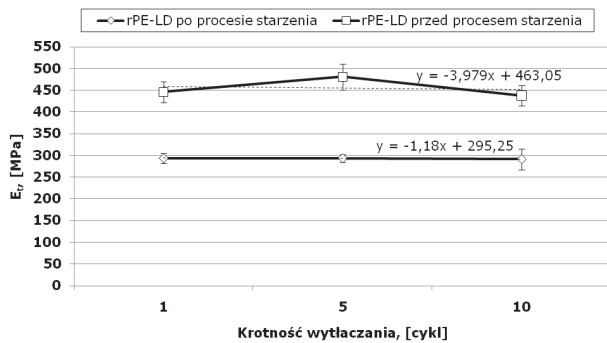
Rys. 3. Zmiana wydłużenia względnego przy zrywaniu – ϵ_B [%] dla próbek rPE-LD po wielokrotnej recykulacji, przed i po procesie starzenia, uzyskanych z wylączarki konwencjonalnej

Fig. 3. Change in elongation at rupture ϵ_B [%] of rPE-LD samples after multiple extrusion, before and after aging process, obtained from a conventional extruder

dencję spadkową podobnie jak rPE-LD przed starzeniem. Jednak zmiana ϵ_B w przypadku rPE-LD po procesie starzenia jest mniej intensywna niż tworzywa rPE-LD przed procesem starzenia. Po okresie blisko 7-letniego przechowywania średnia wartość ϵ_B zmniejszyła się, w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia, o około 18% z tym, że po pierwszym wytłoczeniu wartość ϵ_B spadło o około 27%, po 5. przetłoczeniu wskaźnik zmniejszył się o około 14%, natomiast po 10-krotnym przetwórstwie ϵ_B zmalało o około 10%.

W przypadku analizy wyników wydłużenia względnego przy zrywaniu (ϵ_B) zauważono podobne zmiany np. wzrost wartości ϵ_B w stosunku do tworzywa przed starzeniem, co przy analizie wyników badań naprężeń zrywających (σ_B) rPE-LD. Zaobserwowane zmiany w tym przypadku są mniej intensywne.

W kolejnym kroku analizie poddano zmianę modułu Younga (E_t) w zależności od liczby recykulacji (rys. 4). Stwierdzono, że wartości E_t tworzywa rPE-LD po procesie starzenia utrzymuje się na stałym poziomie (co potwierdza stwierdzona wcześniej stabilizacja właściwości), w przeciwieństwie do rPE-LD przed starzeniem, gdzie zaobserwowano wyraźną



Rys. 4. Zmiana modułu Younga E_t [MPa] dla próbek rPE-LD po wielokrotnej recykulacji, przed i po procesie starzenia, uzyskanych z wylączarki konwencjonalnej
 Fig. 4. Change in Young's modulus E_t [MPa] of rPE-LD samples after multiple extrusion, before and after aging process, obtained from a conventional extruder

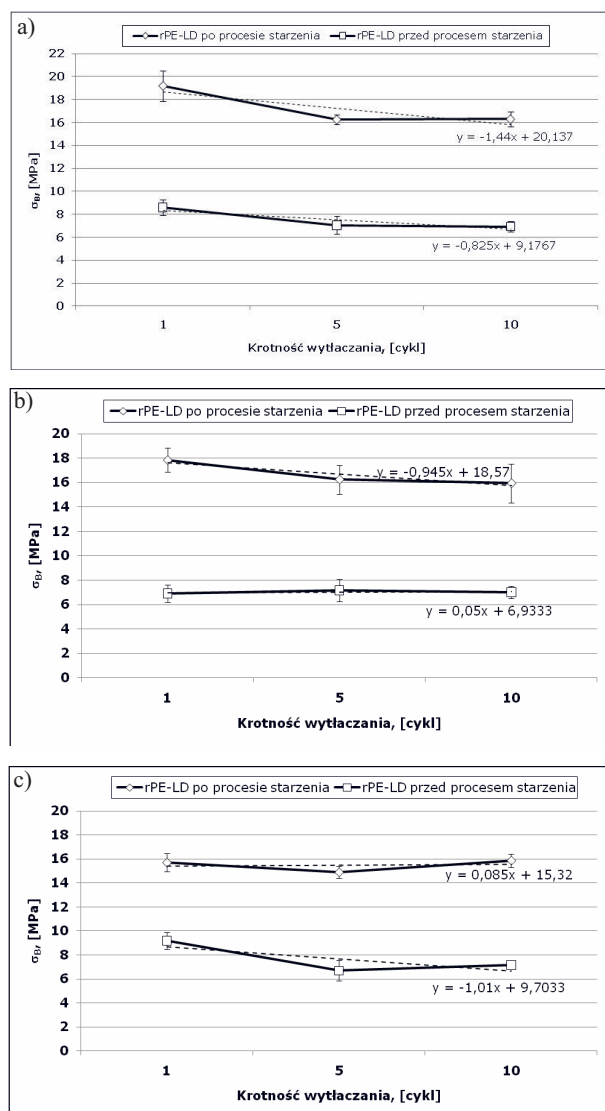
tendencję spadkową. Po okresie blisko 7-letniego przechowywania średnia wartość E_t zmniejszyła się, w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia, o około 35% z tym, że po pierwszym wytłoczeniu wartość ε_B spadło o około 34%, po 5. przetłoczeniu wskaźnik zmniejszył się o około 38%, natomiast po 10-krotnym przetwórstwie ε_B zmalało o około 33%.

Porównując wartość E_t tworzywa pierwotnego, który mieści się przedziale od 200 do 400 MPa (dla PE-LD) [20], do E_t po procesie starzenia zauważono, że wartość tego współczynnika niezależnie od krotności przetwarzania przyjęła wartość wyższą niż najniższa wartość E_t tworzywa pierwotnego i utrzymywał się na poziomie około 290 MPa. Świadczy to o wzroście sztywności i większym oporze na odkształcenia badanego materiału, co potwierdza także analiza σ_B i ε_B . Natomiast porównując E_t tworzywa pierwotnego (PE-LD) do E_t rPE-LD przed procesem starzenia zauważono, że wielokrotna recykulacja wpłynęła na znaczny wzrost wartości modułu Younga i przekroczyła najwyższą wartość E_t tworzywa pierwotnego o około 50 MPa. Z kolei porównując moduł Younga tworzywa przed i po procesie starzenia zauważono, spadek analizowanej wartości w tworzywie rPE-LD po procesie starzenia do wartości średnio 290MPa. Badania wykazały,

że długotrwałe przechowywanie materiałów polimerowych powoduje odwrócenie zmian właściwości uzyskanych w trakcie przetwarzania.

Kolejnym etapem badań było określenie wpływu procesu starzenia na właściwości mechaniczne tworzywa po wielokrotnej recykulacji przetwarzanego za pomocą wylączarki ślimakowo-tarczowej (rys. 5, 6 i 7). Wyniki badań wartości naprężeń zrywających σ_B [MPa] przedstawiono na rys. 5, wydłużenia względnego ε_B [%] na rys. 6 i modułu Younga E_t [MPa] na rys. 7.

Analizując wyniki przedstawione na wykresie (rys. 5.) zauważono, że naprężenia zrywające w przypadku rPE-LD po procesie starzenia, mają tendencję spadkową (z wyjątkiem wytłaczania przy szczelinie $W_s=3,0$ mm). Niezależnie od wartości szczeliny najintensywniejszy spadek wartości σ_B zaobserwowano między 1. a 5. wytłoczeniem. Od 5 do 10 przetłoczenia między wartościami σ_B nie zaobserwowano większych zmian, co mówi nam o stabilizacji właściwości tworzywa. Wartości naprężeń zrywających (σ_B) rPE-LD po procesie starzenia utrzymują się na stałym poziomie przy szczelinie $W_s=3,0$ mm, w przeciwieństwie do tworzywa przed procesem starzenia. Potwierdzają to analizowane wyniki, gdzie w przypadku tworzywa przed procesem starzenia różnica między naprężeniami zrywającymi po 1 ($\sigma_B=9,11$ MPa) i 10 ($\sigma_B=7,17$ MPa) recykulacji wynosiła około 21%, natomiast dla tworzywa po procesie starzenia między poszczególnymi recykulacjami ta różnica była niewielka i wynosiła poniżej 1%. Oprócz powyższego zaobserwowano również, niezależnie od wielkości szczeliny, zjawisko wzmocnienia materiału rPE-LD po procesie starzenia, czyli wzrost wartości właściwości wytrzymałościowych w stosunku do materiału przed procesem starzenia. Wartość naprężeń zrywających materiału po procesie starzenia w stosunku do rPE-LD przed procesem starzenia znacząco wzrosła. W tworzywie wytłaczanym przy wielkości wartości szczeliny $W_s=0,3$ mm, po okresie 7-letniego przechowywania wartość σ_B



Rys. 5. Zmiana naprężeń zrywających σ_B [MPa] dla próbek rPE-LD po wielokrotnej recyrkulacji, przed i po procesie starzenia, uzyskanych z wylączarki ślimakowo-tarczowej: a) dla szczeliny $W_s=0,3$ mm, b) dla szczeliny $W_s=1,0$ mm, c) dla szczeliny $W_s=3,0$ mm

Fig. 5. Change in breaking stress σ_B [MPa] of rPE-LD samples after multiple extrusion, before and after aging process, obtained from the screw-disk extruder: a) the interdisks clearance $W_s=0.3$ mm, b) the interdisks clearance $W_s=1.0$ mm, c) the interdisks clearance $W_s=3.0$ mm

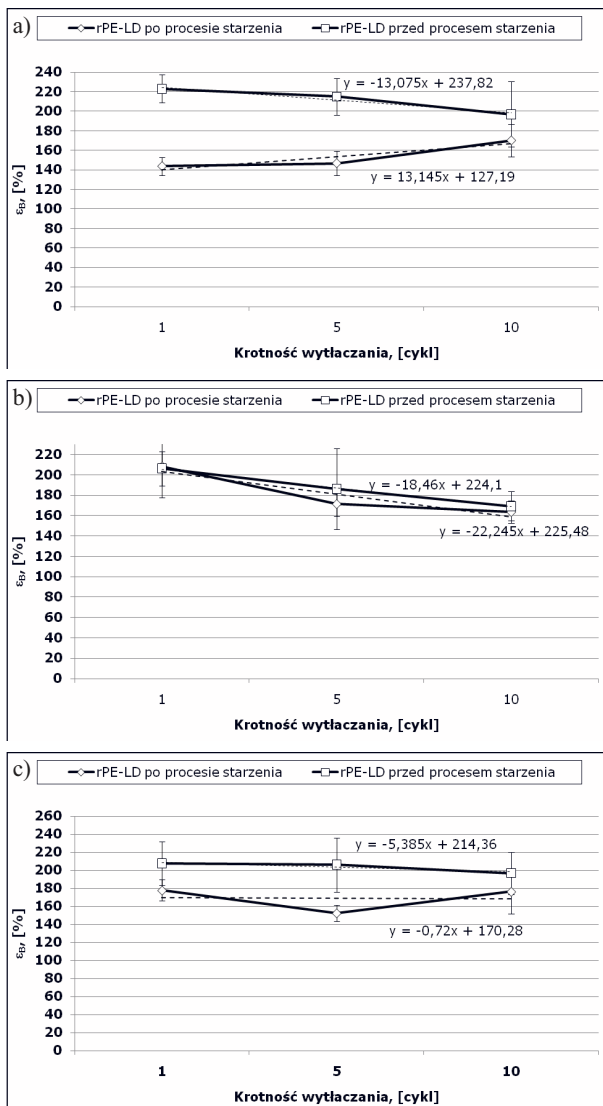
wzrosła średnio o 129%, w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia (rys. 5a). Po 1 recyrkulacji wartość σ_B wzrosła o około 123%, po piątym przetłoczeniu około 130%, nato-

miast po 10-krotnym przetwórstwie zaobserwowano najwyższy procent wzrostu, który wyniósł około 135%. Natomiast przy ustawieniu szczeliny na wartość $W_s=1,0$ mm w okresie 7-letniego przechowywania, wartość σ_B wzrosła średnio o 137%, w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia (rys. 5b). Po 1 recyrkulacji wartość σ_B wzrosła o około 157%, po piątym i dziesiątym przetłoczeniu o około 127%. Zaobserwowany wzrost wytrzymałości, ale i kruchości potwierdzają badania stopnia krystaliczności X_c [%] [badania opublikowane w 11].

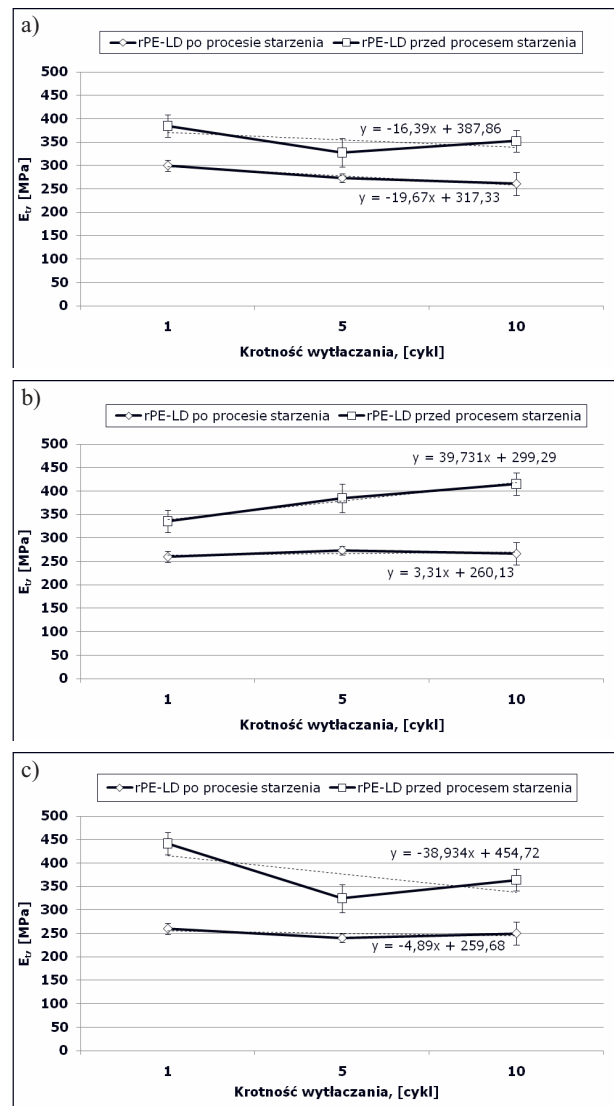
Szczelina $W_s=3,0$ mm powodowała najniższy średni poziom wzrostu σ_B w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia, który wyniósł około 105% (rys. 5c) podobnie jak w przypadku wytłaczania konwencjonalnego. Na podstawie tego można stwierdzić, że warunki panujące podczas wytłaczania w wylączarce ślimakowo-tarczowej przy szczelinie $W_s=3,0$ mm (dłuższe przebywanie tworzywa w układzie, ale mniejsze wartości naprężeń ścinających) są podobne jak w przypadku wytłaczania ślimakowego.

Analizując wyniki przedstawione na wykresie (rys. 6) zauważono, że średnia wartość wydłużenia względnego przy zrywaniu w przypadku rPE-LD po procesie starzenia, ma tendencję wzrostową (z wyjątkiem wytłaczania przy szczelinie $W_s=1,0$ mm).

W tworzywie przetłaczanym przy wartości szczeliny $W_s=0,3$ mm, po okresie 7-letniego przechowywania wartość ε_B zmalała średnio o 26%, w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia (rys. 6a). Po 1 recyrkulacji wartość ε_B spadła o około 33%, po piątym wytłoczeniu około 31%, natomiast po 10-krotnym przetwórstwie zaobserwowano najniższy procentowy spadek, który wyniósł około 13%. Natomiast przy ustawieniu szczeliny na wartość $W_s=1,0$ mm w okresie 7-letniego przechowywania, wartość ε_B spadła średnio o 3%, w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia (rys. 6b). Po 1 recyrkulacji wartość ε_B wzrosła o około 1%, po piątym spadło o około 8% i dziesiątym przetłoczeniu o około 3%. Dla



szczeliny $W_s=3,0$ mm wartość ϵ_B spadła średnio o 17%, w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia (rys. 6c). Po 1 recykulacji wartość ϵ_B spadła o około 14%, po piątym o około



26% i przy dziesiątym przetłoczeniu o około 10%.
W przypadku analizy wyników wydłużenia względnego przy zrywaniu (ϵ_B) zauważo-

no podobne zmiany co w trakcie analizy wyników badań naprężeń zrywających (σ_B) rPE-LD. Zaobserwowane zmiany są mniej intensywne niż w przypadku analizy σ_B .

Analizując wyniki przedstawione na wykresie (rys. 7) zauważono, że średnia wartość modułu Younga w przypadku rPE-LD po procesie starzenia, ma tendencję spadkową (z wyjątkiem tworzywa po wytlaczaniu przy szczelini $W_s=1,0$ mm).

W tworzywie wytłaczanym przy wielkości szczeliny $W_s=0,3$ mm, po okresie 7-letniego przechowywania wartość E_t zmalała średnio o 21%, w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia (rys. 7a). Po 1 recykulacji wartość ϵ_B spadła o około 22%, po piątym przetłoczeniu około 16%, natomiast po 10-krotnym przetwórstwie zaobserwowano najwyższy procentowy spadek, który wyniósł około 26%. Natomiast dla tworzywa po wytłaczaniu przy $W_s=1,0$ mm po okresie 7-letniego przechowywania, wartość E_t spadła średnio o 28%, w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia (rys. 7b). Po 1 recykulacji wartość E_t zmalała o około 22%, po piątym spadł o około 28% i dziesiątym wytłoczeniu o około 35%. Dla szczeliny $W_s=3,0$ mm wartość E_t zaobserwowano największy średni spadek badanej wartości, który wyniósł spadła 33%, w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia (rys. 7c). Po 1 recykulacji wartość E_t spadła o około 41%, po piątym o około 26% i przy dziesiątym wytłoczeniu o około 31%.

W tym przypadku, podobnie jak przy analizie σ_B i ϵ_B również zauważono stabilizację wartości E_t . Dla szczeliny $W_s=0,3$ mm i $W_s=1$ mm stabilizację właściwości zaobserwowano między 5. a 10. wytłoczeniem, natomiast całkowite zniwelowanie wpływu krotności przetwarzania zaobserwowano w przypadku szczeliny $W_s=3,0$ mm.

Spadek wartości E_t tworzywa po procesie starzenia w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia może wynikać z faktu, że nastąpił proces powolnego powrotu do struktury polimeru pierwotnego to jest do struktury amorficznej. Widać, że po procesie starzenia

tworzywo stało się bardziej elastyczne, stawia mniejszy opór przy odkształcaniu.

Porównując wartość E_t tworzywa pierwotnego do E_t tworzywa po procesie starzenia zauważono, że wartość tego współczynnika niezależnie od krotności przetwarzania przyjęła wartość wyższą niż najniższa wartość E_t (200 MPa) tworzywa pierwotnego i utrzymywał się na poziomie około 264 MPa. Poszczególne wartości różniły się w zależności od wielkości szczeliny, tj. im wielkość szczeliny większa tym wartość E_t mniejsza. Uzależnione jest to od warunków panujących w strefie tarczowej wytłaczarki ślimakowo-tarczowej i ich wpływu na budowę struktury polimeru [14, 21, 22] Świadczy to o wzroście sztywności i większym oporze na odkształcenia badanego materiału, co potwierdza także analiza σ_B i ϵ_B . Natomiast porównując E_t tworzywa pierwotnego (PE-LD) do E_t rPE-LD przed procesem starzenia zauważono, że wielokrotna recykulacja wpłynęła na znaczny wzrost wartości modułu Younga i przekroczeniu przy niektórych parametrach procesu jego najwyższą wartość E_t . Podobnie jak w przypadku wytłaczania ślimakowego badania wykazały, że długotrwałe przechowywanie materiałów polimerowych powoduje odwrócenie zmian właściwości uzyskanych w trakcie przetwarzania.

Wyjaśnieniem różnic w kształtowaniu się badanych właściwości wytrzymałościowych są warunki panujące w strefie tarczowej wytłaczarki ślimakowo-tarczowej. Występujące w szczelinie tarczowej szybkości ścinania o wartościach zależnych od szerokości szczeliny tarczowej powoduje wytworzenie zróżnicowanych wartości naprężeń ścinających oddziałujących na przetwarzane tworzywo. W przypadku szczeliny o małej wartości obserwujemy wysokie wartości szybkość ścinania (około $340,3$ s⁻¹), co doprowadza do dużych naprężeń ścinających, co w konsekwencji może doprowadzić do degradacji mechanicznej polimeru, jednocześnie mała wartość szczeliny wydłuża czas przebywania tworzywa w układzie co może doprowadzić do degradacji termicznej. W przypadku szczeliny o dużej wartości, gdzie

szybkości ścinania są mniejsze dziesięciokrotnie i wynoszą 34,0 1/s, a także czas przebywania tworzywa w układzie jest krótszy, zmniejsza się zagrożenie wystąpienia degradacji mechanicznej i termicznej na taką skalę jak w przypadku małej szczeliny.

WNIOSKI

1. W przypadku wytłaczania ślimakowego po okresie siedmioletniego przechowywania zaobserwowano wzmocnienie materiału rPE-LD w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia, a także stabilizację właściwości wytrzymałościowych, co potwierdzają niewielkie różnice w mierzonych wartościach po 1-, 5- i 10-krotnym przetwarzaniu. Wzmocnienie materiału po procesie starzenia może wynikać z tak zwanej wtórnej krystalizacji, gdzie proces ten potrafi występować nawet po roku przechowywania [19].
2. W przypadku wytłaczania ślimakowo-tarczowego po okresie siedmioletniego przechowywania, niezależnie od wymiaru szczeliny, zaobserwowano wzmocnienie materiału rPE-LD w stosunku do tworzywa przed procesem starzenia. Zauważono także stabilizację właściwości wytrzymałościowych, czyli nastąpiło zniwelowanie wpływu krotności recykulacji. Sposób stabilizacji właściwości w tym przypadku, był zależny od wymiaru szczeliny. W przypadku szczeliny $W_s=0,3$ mm i $W_s=1$ mm stabilizację właściwości zaobserwowano między 5. a 10. przetłoczeniem, natomiast całkowite zniwelowanie wpływu krotności przetwarzania zaobserwowano w przypadku szczeliny $W_s=3,0$ mm. Różnice te wynikają z różnicy zjawisk zachodzących w szczelinie tarczowej [14, 21, 22].
3. Badania wykazały, że długotrwałe przechowywanie materiałów polimerowych powoduje odwrócenie, poprawienie lub ustabilizowanie właściwości uzyskanych w trakcie przetwarzania. Poznanie mechanizmu tych zjawisk jest szczególnie istotne w przypad-

ku przetwórstwa tworzyw pochodzących z recyklingu.

Literatura

- [1] Ito M., Nagai K.: *Degradation issues of polymer materials used in railway field*. Polymer Degradation and Stability 2008, 93, str. 1723-1735.
- [2] Jachowicz T., Sikora R.: *Metody prognozowania zmian właściwości wytworów z tworzyw polimerowych*. Polimery 2006, 51, 3, str. 177-185.
- [3] Nicholson J. W.: *Chemia polimerów*. WNT, Warszawa, 1996.
- [4] Szlezzyngier W.: *Tworzywa sztuczne. Tom 2*. Wydawnictwo Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 1996.
- [5] Żuchowska D.: *Polimery konstrukcyjne*. WNT, Warszawa, 1995.
- [6] Pielichowski K, Njuguna J.: *Thermal degradation of polymeric materials*. Rapra Technology Limited, UK, 2005.
- [7] Nejman M.B. i inni: *Starzenie i stabilizacja polimerów*. WNT, Warszawa, 1966.
- [8] Rabek J.: *Polymer photodegradation*. Chapman & Hall, 1995.
- [9] Michalska-Požoga I.: *Proces starzenia a właściwości przetwórcze PE-LD po wielokrotnym wytłaczaniu*. Przetwórstwo Tworzyw, 2012, 5, str. 541-545.
- [10] Michalska-Požoga I.: *Warunki starzenia tworzyw polimerowych*. Materiały konferencyjne XIV Profesorskich Warsztatów Naukowych, Politechnika Rzeszowska, Krasieczyn 2009, str. 99-102.
- [11] Michalska-Požoga I.: *Proces starzenia a właściwości fizykochemiczne LDPE po wielokrotnym wytłaczaniu*. Przetwórstwo Tworzyw 3/(141) maj – czerwiec 2011. str. 194-197
- [12] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. z 2013 r. poz. 21).
- [13] Specyfikacja techniczna firmy BasellOrlen.
- [14] Diakun J., Rydzkowski T.: *Porównanie stopnia degradacji tworzywa (PE-LD) wytłaczanego wielokrotnie w wytłaczarce standardowej T-32 i autotermicznej ślimakowo-tarczowej*. VII Konferencja N.–T. nt. Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych. Rydzyna 1998, str. 48-55.
- [15] Diakun J.: *Eksperymentalna, autotermiczna wytłaczarka ślimakowo-tarczowa jako wynik obliczeń opty-*

- malizacyjnych i symulacyjnych*. ZN Politechniki Krakowskiej – VIII Seminarium pt.: Tworzywa sztuczne w budowie maszyn, Kraków 1997, str. 75-81.
- [16] Saechtling H., Zebrowski W.: *Tworzywa Sztuczne – poradnik*. WNT, Warszawa 1978, str. 170.
- [17] PN-EN ISO 527-1:1998. *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Zasady ogólne*.
- [18] PN-EN ISO 527-2:1998. *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu*. Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do prasowania, wtrysku i wytłaczania.
- [19] Przygocki W., Włochowicz A.: *Uporządkowanie makrocząsteczek w polimerach i włóknach*. WNT, Warszawa 2006, str. 285.
- [20] Saechtling H.: *Tworzywa Sztuczne – poradnik*. WNT, Warszawa 2000, str. 359.
- [21] Diakun J., Michalska I.: *Symulacja przemieszczania się cząstki PE w strefie tarczowej wylączarki*. *Polimery*, 2004, 49, 1. str. 42-48.
- [22] Michalska-Požoga I., Jakubowski M.: *Analiza CFD ruchu cząstki i charakteru przepływu tworzywa polimerowego w strefie tarczowej wylączarki ślimakowo-tarczowej*. *Przemysł Chemiczny*, 2012, 91, 9, str. 1808-1812.