

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

Rozprawy
nr 90

MAREK BIELIŃSKI

MATERIAŁOWA I PRZETWÓRCZA
CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH
TERMOPLASTYCZNYCH
TWORZYW WTÓRNYCH

1679

Bieliński, Marek.
Materiałowa i przetwórcza

BYDGOSZCZ - 1998



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

Rozprawy
nr 90

MAREK BIELIŃSKI

MATERIAŁOWA I PRZETWÓRCZA
CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH
TERMOPLASTYCZNYCH
TWORZYW WTÓRNYCH

Biblioteka Główna ATR w Bydgoszczy



000000054776

BYDGOSZCZ - 1998

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
prof. dr hab. Ojcumiła Stefaniak

OPINIODAWCY

prof. dr hab. Andrzej Gałęski
prof. dr hab. inż. Ludomir Ślusarski

REDAKTOR NAUKOWY

prof. dr hab. inż. Józef Flizikowski

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE

mgr Elżbieta Rudzińska, Zbigniew Gackowski

Wydano za zgodą Rektora
Akademii Techniczno-Rolniczej
w Bydgoszczy



81311

ISSN 0209-0597

WYDAWNICTWA UCZELNIANE
AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ W BYDGOSZCZY

Wyd. I. Nakład 150 egz. Ark. aut. 5,0. Ark. druk. 5,5. Papier druk. kl. III.

Oddano do druku i druk ukończono w listopadzie 1998 r.

Zakład Poligraficzny Kubik & Krause

ul. Cmentarna 84, 85-184 Bydgoszcz, tel. (052) 3719546

98 D 100/93

200

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń w pracy	5
1. WPROWADZENIE	7
2. AKTUALNY STAN BADAŃ	9
2.1. Zakres zmian właściwości tworzyw wtórnych	9
2.2. Wpływ wybranych czynników na właściwości tworzyw	12
2.3. Maszyny i procesy technologiczne	15
2.4. Charakterystyka rozdrabniania	17
2.5. Wnioski i uwagi	21
3. CHARAKTERYSTYKA BADAŃ WŁASNYCH	22
3.1. Sformułowanie problemu	22
3.2. Cele pracy i hipotezy badawcze	23
3.3. Miejsce realizacji badań	23
3.4. Aparatura, urządzenia i warunki badań	24
3.5. Dobór wskaźników do zmiennych właściwości tworzyw	27
4. BADANIA WŁASNE	30
4.1. Badania wpływu warunków przetwórstwa i użytkowania na właściwości wybranych tworzyw termoplastycznych	30
4.1.1. Właściwości materiałowe na wejściu do procesu wtórnego przetwórstwa	30
4.1.2. Rozdrabnianie w warunkach quasi-ścianania	32
4.1.3. Przetwarzalność i parametry przetwórstwa	34
4.1.4. Właściwości użytkowe wytworów z tworzyw wtórnych	36
5. PODSTAWOWE OPISY ZMIAN WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁOWYCH I PRZETWÓRCZYCH TWORZYW W PROCESACH RECYRKULACJI	42
6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ, WNIOSKI	44
ZAŁĄCZNIK I. Wpływ wybranych wskaźników użytkowych na właściwości wtórnego polietylenu	47
ZAŁĄCZNIK II. Analiza obciążeń i przekrojów rozdrabniania w rozdrabniaczu wielotarczowym	58
ZAŁĄCZNIK III. Symulacja obciążeń i przekrojów rozdrabniania w rozdrabniaczu wielotarczowym (TEST 2)	72
LITERATURA	74
STRESZCZENIA	86

Wykaz ważniejszych oznaczeń stosowanych w pracy:

A_0	- pole przekroju poprzecznego próbki, mm^2 ,
α_u	- kąt usypu, rad,
c	- stężenie roztworu, $\text{g}/100 \text{ cm}^3$,
d_z	- zredukowana średnica ziarna, mm,
E	- współczynnik sprężystości wzdłużnej, MPa,
ε	- wydłużenie względne przy zerwaniu, %,
ΔF	- przyrost wielkości cząstki, m^2 ,
ϕ	- stopień zawracania tworzywa w recyrkulacji (udział tworzywa wtórnego w przetwórstwie),
γ	- kąt ostrza krawędzi przepustowo rozdrabniającej, rad,
γ_r	- szybkość ścinania, s^{-1} ,
k	- współczynnik pogorszenia właściwości tworzywa w recyrkulacji,
K_{AS}	- rozkład sitowy, %,
L	- praca rozdrabniania, J,
L_d	- praca jednostkowa rozdrabniania, J/kg ,
L_r	- droga przepływu w formie spiralnej, mm,
LWB	- skorygowana wartość liczbowa efektu Barusa, %,
l_0	- długość odcinka pomiarowego, mm,
Δl	- wydłużenie bezwzględne, mm,
l_s	- długość cząstki przed rozdrobieniem, mm,
l_p	- długość cząstki po rozdrobieniu, mm,
λ	- stopień rozdrobienia,
M_n	- średnia liczbowa masa cząsteczkowa, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,
M_w	- średnia wagowa masa cząsteczkowa,
M_v	- lepkościowo średnia masa cząsteczkowa,
M_w/M_n	- miara rozkładu masy cząsteczkowej,
M_v	- średnia masa cząsteczkowa z pomiarów wiskozymetrycznych, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,
M_0	- moment obrotowy, Nm,
m	- masa, kg,
μ_r	- współczynnik tarcia wewnętrznego materiałów ziarnistych,
N	- moc, kW,
n_s	- obroty ślimaka, $1/\text{s}$,
n	- krotność cykli przetwórstwa,
PVC	- polichlorek winylu,
PE-LD	- polietylen małej gęstości II 003/GO,
PE-1	- polietylen pierwotny,
PE-2	- polietylen wtórny, odpad technologiczny,
PE-3	- polietylen wtórny użytkowy, czas użytkowania 2 lata,
PE-4	- polietylen wtórny użytkowy, czas użytkowania 4 lata,
PP	- polipropylen, Malen P J 400 (homopolimer do wtrysku),
R_a	- chropowatość, średnie odchylenie profilu nierówności od linii średniej,
R_s	- granica plastyczności, MPa,
R_r	- wytrzymałość na rozciąganie, MPa,
ρ	- gęstość, kg/m^3 ,

- ρ_n - gęstość nasypowa, kg/m^3 ,
- S_c - całkowity rozrzut właściwości,
- S_0 - rozrzut właściwości dla tworzyw pierwotnych,
- $\Delta S_{(t)}$ - przyrost rozrzutu wybranych właściwości na skutek użytkowania i wtórnego przetwórstwa,
- T - temperatura, K,
- TP - tworzywo pierwotne,
- TW - tworzywo wtórne,
- t - czas, s,
- τ_r - naprężenia styczne, MPa,
- Q - efektywność procesu, wyrażana np. liczbą wytworów spełniających kryteria użytkowe i przetwórcze,
- U - udarność, kJ/m^2 ,
- U_k - udarność z karbem, kJ/m^2 ,
- W - wydajność, kg/h ,
- WSP - wskaźnik szybkości płynięcia, $\text{g}/10 \text{ min}$,
- η_0 - lepkość rozpuszczalnika, Ns/m^2 ,
- η_1 - lepkość roztworu, Ns/m^2 ,
- η_{zr} - lepkość zredukowana, cm^3/g .

1. WPROWADZENIE

Przedmiotem niniejszej pracy jest poznanie praw związanych z przygotowaniem tworzyw wtórnych do przetwórstwa, zużywaniem się i utratą ich właściwości materiałowych, a także ich zachowaniem się podczas kolejnego użytkowania. W pracy poszukuje się takich sposobów postępowania, w tym warunków użytkowania i przetwórstwa tworzyw, które umożliwiają odtworzenie właściwości pierwotnych lub zmianę obszaru ponownego stosowania tworzyw.

Różne sposoby utylizacji materiałów polimerowych, wynikające z tego korzyści i ograniczenia wskazują, że nie ma jednej uniwersalnej i optymalnej w danych warunkach gospodarki strategii postępowania z odpadami tworzyw sztucznych [46, 56, 73, 131, 153, 198, 199]. Problemy te rozwiązywane są odmiennie w różnych krajach Europy, a także w Japonii czy też Stanach Zjednoczonych [46, 55, 138, 139, 176, 197, 204].

Problemy przetwórstwa tworzyw regenerowanych, pomimo wielu prac badawczych, nie są jeszcze wystarczająco poznane, szczególnie w aspekcie podatności tych tworzyw na powtórne stosowanie. Wiadomo, że na właściwości regenerowanych tworzyw wpływ mają głównie postać tworzywa, czas jego użytkowania, pochodzenie (m.in. zanieczyszczenia) oraz proces przetwórstwa (w tym rozdrabniania).

Ze względu na złożony wpływ różnych czynników fizycznych na właściwości tworzyw wtórnych, trudno to zagadnienie ująć w jednolity model matematyczny, opisujący relacje zachodzące pomiędzy właściwościami tworzyw a warunkami ich przetwórstwa i użytkowania. Usystematyzowanie metod badań i zjawisk występujących w przetwórstwie tworzyw przedstawiono w wielu współczesnych opracowaniach, między innymi [51, 52, 62, 101, 111, 112, 128, 131, 181, 206, 218]. Z istniejącej dużej liczby wskaźników charakteryzujących właściwości tworzyw, przy ocenie badanych materiałów polimerowych korzysta się najczęściej z kilku wybranych, zależy to zarówno od rodzaju tworzywa, jak i wytworu, na który tworzywo jest przeznaczone.

Zakres zmian właściwości tworzyw wtórnych jest określane w badaniach podstawowych oraz ostatecznie oceniany w procesach kolejnego przetwórstwa i regenerowania. Z tych powodów w procesach przetwórstwa wtórnego, szczególnie regenerowania, poszukuje się takich metod badawczych, które wykazują wysoką podatność na zmienność właściwości tworzyw na kolejnych etapach przetwórstwa. Istnieje tu również potrzeba obniżenia degradacyjnego wpływu metod rozdrabniania na właściwości przetwórcze i użytkowe tworzyw regenerowanych. Pozytywnym przykładem jest rozdrabniacz konstrukcji autora pracy (według patentów P-140486 i P-256634) [84, 85]. W rozdrabniaczu tym dekohezja następuje przy szybkości krawędzi tnącej około 1 m/s, ze zdecydowanym udziałem procesów cięcia, co nie prowadzi do dużej degradacji mechanochemicznej tworzywa. Poprzez możliwość doboru geometrii części tnących i przestrzeni rozdrabniania, opisanych w pracach autora [20, 24, 28, 35, 39, 40, 41, 87], można uzyskać dużą powtarzalność kształtu rozdrobnionych ziaren, co stanowi alternatywę wobec powszechnie stosowanych rozdrabniaczy nożowych i bijakowych.

Znaczenie przedstawionego w pracy problemu polega na:

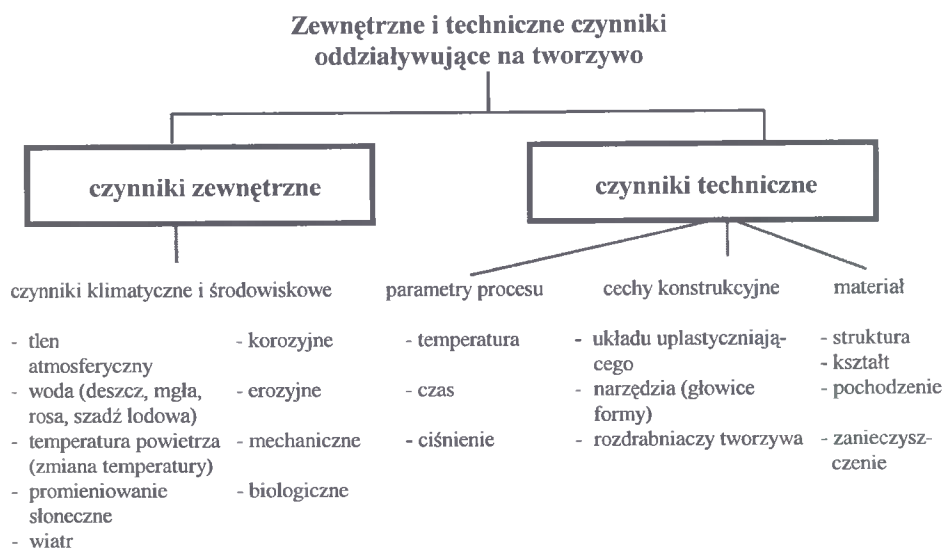
- wytypowaniu w badaniach takich wartości wskaźników materiałowych i przetwórczych (podczas wytłaczania, wytłaczania z rodmuchiowaniem i wtryskiwania), które będzie można wykorzystać przy ocenie tworzyw zawracanych do przetwórstwa i przewidywaniu dalszego ich stosowania, z uwzględnieniem wpływu czasu użytkowania (przed i po regenerowaniu) wytworów z tych materiałów,
- wskazaniu możliwości stosowania specjalnych metod badawczych właściwości tworzyw wtórnych, które wykorzystują ich specyficzną postać w celu uzyskania wysokiej skuteczności oceny tych tworzyw,
- uporządkowaniu istniejącej wiedzy z zakresu materiałowych i przetwórczych charakterystyk termoplastycznych tworzyw wtórnych z uwzględnieniem warunków użytkowania, metodyki badań, technologii przetwórstwa, modeli recykulacji i opisów procesów rozdrabniania,
- uzupełnieniu zbioru wiadomości potrzebnych przy konstruowaniu narzędzi do przetwórstwa, a także projektowaniu procesów technologicznych regenerowania i przetwórstwa wtórnego.

Niektóre elementy przedstawionej rozprawy zostały już zaprezentowane w formie referatów lub opublikowane (patrz: [16, 19, 20, 22, 27, 29, 30, 31, 32, 37, 39, 43, 44, 80, 81, 82, 87, 88]).

2. AKTUALNY STAN BADAŃ

2.1. Zakres zmian właściwości tworzyw wtórnych

Przez pojęcie starzenia tworzyw wielkocząsteczkowych rozumie się całokształt chemicznych i fizycznych przemian zachodzących w ich strukturze podczas: przetworstwa, przechowywania oraz użytkowania. Zwykle prowadzą one do pogorszenia właściwości przetwórczych i użytkowych tworzywa [2, 6, 24, 53, 65, 66, 116, 117, 120, 121, 143, 154, 165, 171, 179, 190, 208, 216, 218]. Na tworzywo w wymienionych procesach oddziałują szereg czynników: ciepło, promieniowanie świetlne w całym zakresie widma, promieniowanie radiacyjne, tlen, wilgoć, aktywne związki chemiczne i biologiczne oraz oddziaływania mechaniczne, powodujące inicjowanie i rozwój niekorzystnych reakcji, do których możemy zaliczyć m.in. destrukcję, degradację i sieciowanie. Zbiór czynników mających wpływ na właściwości tworzyw podczas ich przetworstwa i użytkowania, przedstawiono na rysunku 1.



Rys.1. Zewnętrzne i techniczne czynniki oddziałujące na tworzywo podczas wytwarzania i użytkowania

Zewnętrzne i techniczne czynniki prowadzą często do złożonych procesów utraty pierwotnych właściwości tworzyw. Oprócz destrukcji, degradacji i sieciowania, prowadzą one dodatkowo do utraty właściwości powierzchniowych tworzyw (matowienia, utraty barwy, związanych z migracją czy też destrukcją materiałów pomocniczych, ta-

kich jak stabilizatory i pigmenty). W związku z szerokim zakresem warunków zewnętrznych oddziałujących na tworzywo, jego charakterystyka użytkowa uwzględni m.in. odporność na UV (w skali 1-8), a także zmienność warunków pogodowych (w skali 1-5).

W tabeli 1 przedstawiono, na przykładzie procesu wytłaczania, przyczyny występowania wad materiałowych decydujących szczególnie silnie o przetwórstwie tworzyw wtórnych.

Tabela 1. Przyczyny występowania wad materiałowych podczas wytłaczania tworzyw wtórnych

Przyczyna Wada	Zanieczyszczone tworzywo	Niewystarczająca termostabilność	Niewystarczające zmieszanie tworzywa	Za wysoka wilgotność	Złe rozprówdzenie pigmentów	Różnica właściwości materiału wsadowego
Plamy	x		x		x	
Przypalona powierzchnia		x				x
Smugi, linie płynięcia	x		x	x	x	
Niedobarwienie	x	x			x	
Zmienna gęstość			x			x
Zmienna wytrzymałość statyczna i dynamiczna			x			x
Kruchość w niskich temperaturach		x				x
Zmiana wymiarów poprzecznych i wzdłużnych		x	x			x
Pęcherze i jamy skurczowe	x			x		
Zmienność współczynnika tarcia zewnętrznego	x	x	x	x		
Okształcanie się profili, samoprostowanie		x	x			x

x - oznacza występowanie błędu

Starzenie polimerów w zasadzie jest wyjaśnione od strony zmian w budowie cząsteczkowej (między innymi zmniejszenia się masy cząsteczkowej), a ujemne skutki starzenia są związane, np. z przemianami fazowymi oraz zmianami naprężeń własnych. Starzenie polietylenu [2, 52, 53, 62, 121, 124, 127, 150, 152, 166, 174, 190] przejawia

się powstawaniem zabarwień i matowości oraz zmniejszeniem masy cząsteczkowej. A. Skordilis i współpracownicy [190] badali folie PE-LD, w których po 2 latach użytkowania zaobserwowano zmniejszenie masy cząsteczkowej o około 4%. Zjawisko starzenia spowodowane jest szeregiem procesów chemicznych wyraźnie skracających czas użytkowania tworzyw i ograniczających możliwość ich stosowania, np. utlenianiem, sieciowaniem, destrukcją itp. [2, 51, 52, 53]. Ocenę procesu starzenia PE w różnych strefach klimatycznych Polski przeprowadzili B. Wiecheć i współpracownicy [208]; ustalili oni także zakresy widma absorpcyjnego w podczerwieni, w których można śledzić jego zmiany w czasie starzenia ($800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ i $1600\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$). Decydującym czynnikiem wpływającym na proces starzenia PE była intensywność i długość promieniowania słonecznego oraz innych warunków użytkowania [78, 103, 151].

W celu ograniczenia procesów utleniania i degradacji podczas wielokrotnego użytkowania tworzyw, stosuje się dodatkowo zestawy stabilizatorów [46]. W przypadku poliolefin są to (zastrzeżone patentami), np. kompozycje antyutleniaczy fenolowych i związków fosforowych.

Skutki sieciowania, z powodu rodników z termooksydacji polimerów czy też z powodu zerwania łańcuchów makrocząsteczek przy dużych naprężeniach ścinających w przetwórstwie (np. wytłaczaniu lub wtryskiwaniu) określa się poprzez udział frakcji mikrożelu [127]. W przypadku PE-LD i PE-HD frakcję tę określa się poprzez rozpuszczenie polimeru w trichlorobenzenu (stężenie 1%) w temperaturze 413 K i następnie przesączenie przez filtr PTFE. Pozostała na filtrze masa po wysuszeniu stanowi frakcję mikrożelu. Zakres zmian wartości tego wskaźnika, w zależności od czasu i warunków ogrzewania tworzywa, dochodzi do 10%.

WSP, stosowany do oceny przetwarzalności tworzyw, jest opisywany często w literaturze dotyczącej tworzyw wtórnych [3, 20, 32, 46, 124, 152, 168, 182, 190]. Zależy on od liczby cykli przetwórstwa wtórnego [104, 167, 180, 187, 192], od temperatury oznaczania [20, 52, 181], a ponadto od składu mieszaniny granulatu z aglomeratem PE [182], od ilości zanieczyszczeń [30, 32, 182, 184, 186] oraz od intensywności procesu ścinania podczas uplastyczniania, związanej z prędkością obrotową ślimaka i jego konstrukcją [191].

Badanie wpływu ilości i rodzaju zanieczyszczeń nawozami mineralnymi jest szczególnie ważne, ze względu na możliwość pełnego odzyskiwania PE-LD przeznaczonego na ich pakowanie [19, 30, 32, 90, 158, 167, 190, 214]. We wcześniejszych pracach autora badano wpływ zanieczyszczeń nawozami mineralnymi na wskaźniki charakteryzujące wytłaczalność i jakość [19, 30, 32, 184, 186]. Jak wynika z badań, wytłaczalność regenerowanego PE-LD zależy od ilości zanieczyszczeń nawozami mineralnymi. Z badań tych wynika również zasadność obniżania temperatury przetwórstwa w porównaniu ze stosowanymi w przypadku polietylenu pierwotnego. Zmniejszanie temperatury obniża intensywność wydzielania się w toku przetwórstwa produktów gazowych pochodzących z nawozów. Konieczna jest wówczas znajomość temperatury topnienia i temperatury rozkładu zanieczyszczeń (w tym przypadku nawozowych).

W innych badaniach [90, 192] zaobserwowano wyraźny wpływ poziomu zanieczyszczeń na naprężenia zginające, a także na zmianę ważnego wskaźnika jakości powierzchni, jakim jest chropowatość.

Badanie cech wytrzymałościowych tworzyw jest przedmiotem licznych prac teoretycznych i eksperymentalnych. L. Starke [192] opisał, głównie na podstawie literatury niemieckojęzycznej dla grupy tworzyw wtórnych zależność naprężenia rozciągającego

od wydłużenia względnego (przy zerwaniu) przy 10 cyklach przetwórstwa wtórnego. Z danych tych wynika najczęściej wyraźne obniżenie naprężeń zrywających i wydłużenia względnego przy zerwaniu, zależne od rodzaju tworzywa. Nie stwierdzono natomiast pogorszenia wytrzymałości podczas rozciągania [152, 216] mieszaniny PE i PP (dwukrotnie przetwarzanych) oraz dla próbek wtryskiwanych, w przypadku mieszaniny PE i PP, po 10 cyklach, przy 25% udziale tworzyw wtórnych. W większości przypadków porównywanie oraz analiza wyników badań wytrzymałościowych, uzyskanych przez różnych autorów, są poważnie utrudnione, co wynika z przypadkowości stosowanych proporcji tworzyw pierwotnych z wtórnymi lub z braku jakiegokolwiek charakterystyki używanych tworzyw.

W badaniach trwałościowych [90] przedstawiono równoczesną zależność naprężenia ściskającego i średniego odkształcenia względnego przy ściskaniu od różnych czasów trwania badań, dla mieszaniny odpadów termoplastycznych (PE i PP - 67%, PS - 16%, PVC - 12% i pozostałych tworzyw 5%). Z badań tych wynika, że odkształcenie przy ściskaniu, w naprężeniu 0,4 MPa, w czasie od 1 h do 750 h, rośnie trzykrotnie.

Z badań procesów przetwórstwa tworzyw wtórnych, najczęściej ograniczających się do wyznaczania zależności momentu obrotowego ślimaka od rodzaju i ilości zanieczyszczeń, wynika, że ich występowanie w przetwórstwie powoduje pogorszenie tego wskaźnika oraz obniżenie wydajności wytłaczania [90, 167]. Wpływ na wydajność procesu wytłaczania tworzyw wtórnych mają również cechy konstrukcyjne układów uplastyczniających, a także warunki ruchu ślimaka [90, 177, 182, 184, 191, 196].

Zakres zmian właściwości mechanicznych tworzyw, ze względu na ich przydatność użytkową, można określić mierząc [162]: graniczne naprężenia dopuszczalne, graniczną temperaturę oraz graniczny czas działania naprężeń, temperatury i pozostałych czynników, głównie zewnętrznych. Wartość każdej z wymienionych granic: obciążenia, temperatury i czasu zależy od pozostałych. Należy więc poszukiwać dopuszczalnych wartości wybranych właściwości materiałowych, przetwórczych i eksploatacyjnych, które zapewniają możliwość zamiennego stosowania tych tworzyw w stosunku do tworzyw pierwotnych. Dobór wskaźników do oceny zmian właściwości tworzyw i wyznaczenie stanów granicznych, po przekroczeniu których powinno nastąpić przekwalifikowanie tworzywa, stanowi przedmiot niniejszej pracy.

2.2. Wpływ wybranych czynników na właściwości tworzyw

Ze zbioru czynników zewnętrznych, oddziaływujących na tworzywo, przedstawionego na rysunku 1, na właściwości tworzyw wtórnych największy wpływ mają: promieniowanie UV, temperatura użytkowania, zanieczyszczenia atmosferyczne i użytkowe, mikroorganizmy i wilgoć. W przypadku temperatury istotny jest zakres najczęstszego użytkowania od około 253 K do 320 K. W tym zakresie analizie poddaje się wpływ temperatury na właściwości, głównie mechaniczne, istotne ze względu na użytkowanie tworzyw.

Wpływ promieniowania UV związany jest z energią emitowaną przez słońce. Czas możliwego dopływu bezpośredniego promieniowania słonecznego (uśłonecznienia potencjalnego) jest równy długości dnia [52, 62, 67, 78, 103, 116, 117, 144, 151, 174, 207]. Między 50°i 54° szerokości geograficznej (dotyczy Polski) w okresie styczeń – marzec

wynosi od 8 do 11,9, w kwietniu od 13,8 do 14,1, maju od 15,5 do 16, czerwcu od 16,3 do 17, w lipcu od 15,9 do 16,5 itd., godzin na dobę [144, 151]. Długość nasłonecznienia rzeczywistego jest o wiele krótsza z powodu znacznego zachmurzenia, zmiennego w przestrzeni i w czasie. Ocenia się, że w Polsce usłonecznienie rzeczywiste nie przekracza 50%, przy czym według różnych autorów zimą wynosi ono 17-26%, wiosną 41-54%, latem 41-61%, a jesienią 34-43% długości usłonecznienia możliwego. Średnia intensywność promieniowania słonecznego na atmosferę wynosi około 342 W/m^2 . Ścisłe z tym związana temperatura otoczenia, jako średnia dobową temperaturę powietrza, informuje tylko ogólnie o zmianie warunków cieplnych w środowisku [67, 151]. W Polsce środkowej jej przeciętna wartość na przykład w marcu wynosi od 1 do 3°C , w kwietniu $5\text{-}8^\circ\text{C}$, w maju $10\text{-}13^\circ\text{C}$, w czerwcu $15\text{-}17^\circ\text{C}$ i w lipcu $16\text{-}18^\circ\text{C}$. W tym zakresie temperatury jej wpływ na polimery jest w zasadzie niewielki, natomiast przy analizie oddziaływania UV na tworzywa, można z pewnym przybliżeniem, na podstawie przedstawionych danych, ocenić jego poziom.

Oddziaływanie wyżej wymienionych czynników na użytkowane tworzywa, wspomagane przez pozostałe czynniki atmosferyczne, wpływa na pojawienie się w strukturze tworzyw produktów destrukcji i degradacji [67, 103, 174, 207]. Promieniowanie UV (powyżej $290 \mu\text{m}$) i towarzysząca temu energia aktywacji, niezbędna do wystąpienia fotochemicznej degradacji tworzywa ($15\text{-}65 \text{ kcal/mol}$) [67, 103, 174], jest przyczyną zmian w ich strukturze. Energia potrzebna do rozerwania pojedynczych wiązań kowalencyjnych zawiera się, z kilkoma wyjątkami, w granicach od 40 do 100 kcal/mol , co odpowiada energii promieniowania o długości fali od 710 do $290 \mu\text{m}$. Znaczy to, że promieniowanie w obszarze bliskiego ultrafioletu ($300\text{-}400 \mu\text{m}$) ma wystarczającą energię, aby zerwać większość pojedynczych wiązań kowalencyjnych, z wyjątkiem silnych wiązań, takich jak C-H i O-H.

Większość czystych syntetycznych polimerów organicznych, w tym polietylen, polipropylen i polistyren, nie absorbuje promieniowania o długości fali powyżej $300 \mu\text{m}$.

W warunkach rzeczywistych polimery te zawierają niewielkie ilości zanieczyszczeń lub defektów strukturalnych i absorbują promieniowanie słoneczne. Przyczynia się to do inicjacji reakcji fotochemicznych, które mogą powodować degradację tworzywa. Pękanie łańcucha głównego czy tworzenie się rodników, w różnych procesach fotochemicznych, poprzedza często wzrost kruchości. Reakcje te, głównie w obecności tlenu, powodują dalszą degradację polimeru, objawiającą się obniżeniem jego właściwości mechanicznych. Procesom tym towarzyszy często powstawanie barwnych produktów degradacji oraz pęknięcia powierzchniowe. Wnikanie w głąb tworzywa wilgoci może być przyczyną dalszych propagacji mikropęknięć [125].

Emisja zanieczyszczeń atmosferycznych, głównie pyłów, związana jest ściśle z funkcjonowaniem i rozwojem gospodarki, a także warunkami geograficznymi i meteorologicznymi [67, 103, 151, 174, 207]. Podstawowymi źródłami takich zanieczyszczeń, jak: dwutlenek węgla, tlenek węgla, dwutlenek siarki, związki azotu i pyły w 27% są elektrownie ciepłne, 24% hutnictwo żelaza, 13,3% przemysł samochodowy, 1,3% przemysł chemiczny. W ekstremalnych warunkach, w Polsce południowej w kilku regionach - miastach masa zanieczyszczeń pylistych przekracza poziom 500 ton/km^2 w roku.

Oprócz reakcji chemicznych, które mogą zachodzić w atmosferze użytkowania tworzyw w obecności tlenu i pary wodnej, pyły stanowią przede wszystkim mikro- i makrowtrącenia (karby). Ma to bezpośredni wpływ na właściwości przetwórcze i użytkowe tworzyw wtórnych. Wpływ zanieczyszczeń na właściwości tworzywa zależy

m.in. od: rodzaju pyłów, składu chemicznego, wielkości stężenia, wielkości cząstek i czasu działania, w których może nastąpić adhezja do powierzchni tworzywa. Osad powstający na powierzchni tworzywa ułatwia powierzchniowe wiązanie wilgoci i absorbując tlen z atmosfery, przyspiesza jego utlenianie.

Dyfuzja wilgoci w polimerach ma na ogół charakter dyfuzji aktywowanej, która może zachodzić poprzez przemieszczanie się cząsteczek wody w układzie trwałych szczelin pomiędzy makrocząsteczkami lub też woda wnika w mikropęknięcia powierzchni tworzyw. Oddziaływanie wilgoci zmienia właściwości mechaniczne tworzyw oraz ich wygląd zewnętrzny. Intensywność zmian rośnie dodatkowo na skutek następujących po sobie zmian warunków klimatu suchego i wilgotnego [103, 116, 144].

Specyficzną grupę zanieczyszczeń tworzyw wtórnych stanowią zanieczyszczenia użytkowe, związane ze stosowaniem tworzyw. Ich podział i szacunkowy udział w masie tworzywa zostały przedstawione w tabeli 2. Powszechne stosowanie folii PE-LD do pakowania nawozów mineralnych skłoniło autora w pracach wcześniejszych [26, 30, 32] do badania wpływu ilości i rodzaju zanieczyszczeń nawozami mineralnymi na wybrane właściwości przetwórcze i użytkowe odzyskiwanych tworzyw.

Tabela 2. Typowe zanieczyszczenia użytkowe wytworów z tworzyw, ich orientacyjny udział w masie odpadów (w %) i wybrany zakres przetwórstwa

Postać odpadu	Rodzaj tworzywa	Rodzaje podstawowych zanieczyszczeń i ich udział wagowy w %	Podstawowy zakres przetwórstwa wtórnego (*), (**)
Worki ponawozowe	PE-LD	nawozy, ziemia, farba, 10-50	folie opakowaniowe i izolacyjne
Folia ogrodnicza	PE-LD	ziemia, piasek, 5-10	folie opakowaniowe i izolacyjne
Butelki po kosmetykach	PE- HD	polipropylen, papier, 10-20	butelki, pojemniki
Butelki po olejach	PE-HD	oleje silnikowe, piasek, 50	butelki, pojemniki
Worki tkane	PP	mąka, ziarno, juta, tworzywa, druty, 5-20	taśmy opakowaniowe
Kontenerki	PP	ziemia, tłuszcze, inne tworzywa, 3-5	wiadra, palety
Butelki po napojach	PET	polietylen, papier, 3-5	taśmy opakowaniowe

(*) Przetwórstwo wtórne najczęściej uwzględnia mycie, czyszczenie, a także segregację tworzyw (czasem filtrowanie stopu),

(**) Ze względu na mieszanie tworzywa o różnych kolorach, często stosuje się barwienie na czarno.

Poprzez możliwość mikrobiologicznego rozkładu tworzyw, w ostatnich latach realizowano dwa całkowicie przeciwstawne kierunki prac badawczo-wdrożeniowych (pojawiły się tu również nowe obszary zastosowań tworzyw). Z jednej strony dąży się do tego, aby podwyższyć odporność tworzyw na wpływ mikroorganizmów w okresie ich użytkowania, co jest ściśle związane z wydłużonym okresem ich stosowania i zanieczyszczania środowiska naturalnego. Z drugiej zaś strony poszukuje się tworzyw, które, jako odpad, w krótkim czasie ulegałyby rozkładowi przy współdziałaniu mikroorganizmów [46, 47, 100, 131, 153, 174, 202]. Z badań odporności PE na różne szczepy bakterii [218], w zależności

od masy cząsteczkowej PE, wynika stosunkowo wysoka odporność polietylenu na działanie mikroorganizmów, co jest szczególnie ważne przy szerokim stosowaniu tego tworzywa w instalacjach wodnych, gazowych, a także w przemyśle elektrotechnicznym.

W warunkach użytkowania w obecności powietrza, głównie tlenu i ozonu, obserwuje się już przy niezbyt wysokiej temperaturze około 60°C (333K) zmiany świadczące o zachodzących procesach utleniania i degradacji polietylenu. Rozkład termiczny w obecności powietrza lub tlenu ma charakter autokatalitycznego procesu wolnorodnikowego. W temperaturze otoczenia bez udziału światła szybkość utleniania jest bardzo mała. Natomiast w obecności światła już w umiarkowanych temperaturach obserwuje się wyraźne pochłanianie tlenu i zmianę szeregu właściwości fizycznych, w tym m.in. barwy tworzywa. O przebiegu reakcji decyduje szereg czynników, jednym z nich jest dyfuzja utleniacza (powietrza, tlenu, ozonu) do polimeru. Reakcji utleniania towarzyszy zazwyczaj zjawisko sieciowania makrocząstek, określane często poprzez udział frakcji mikrożelu.

2.3. Maszyny i procesy technologiczne

Względnie wysoka czystość tworzyw wtórnych powstających w procesie technologicznym oraz jednorodność tych tworzyw stanowią korzystny czynnik do ich odzyskiwania. W zależności od rodzaju przetwórstwa tworzywa wtórne stanowią 1-3% rozmiarów produkcji i są w 90% zagospodarowywane w miejscu ich powstawania. Tworzywa te nie wymagają najczęściej odrębnych operacji czyszczenia i mycia. Są nimi głównie czyste odpady technologiczne folii, elementów wtryskowych i wytłaczanych, kierowane bezpośrednio do ponownego przetwarzania.

Rozdrabnianie jest dla utylizacji tworzyw procesem o podstawowym znaczeniu. Ze względu na właściwości lepkosprężyste rozdrabnianych tworzyw i z reguły uniwersalny charakter stosowanych urządzeń, rozdrabnianie jest procesem o dość znacznej energochłonności. Rozdrabnianie przedmiotów o stosunkowo znacznych rozmiarach (np.: beczek, skrzynek) jest dwustopniowe. Produkty tego procesu, realizowanego najczęściej w rozdrabniaczach walcowych i młotkowych, poddawane są dalszemu rozdrabnianiu (zwanemu często regranulowaniem) w celu otrzymania tworzywa, którego postać (regranulat) umożliwi ponowne stosowanie w przetwórstwie. W tym przypadku podstawową grupę maszyn stanowią granulatory - młyny nożowe. Ośrodki badawcze oraz producenci najczęściej prezentują granulatory, poprzez podanie podstawowych charakterystyk urządzeń, często bez szczegółowych warunków badań [3, 9, 57, 64, 79, 97, 113, 115, 118, 125, 137, 155, 157, 165, 181, 199, 203, 215, 219].

Aglomerowanie ma na celu głównie zwiększenie gęstości nasypowej rozdrabnianych tworzyw, takich jak folie i włókna. W zależności od metody proces ten przebiega jako ciągły lub periodyczny, a podstawowymi urządzeniami są zagęszczarki wirnikowe [76, 113, 141, 147, 163, 164, 199, 219]. Znana jest również metoda aglomerowania parowego, odbywającego się w specjalnej komorze i polegająca na doprowadzeniu ciepła z zewnątrz, stopieniu tworzywa i następnie jego rozdrobnieniu za pomocą młynów nożowych.

Granulowanie tworzyw wtórnych z reguły ma na celu nadanie im określonej postaci i zwiększenie podatności na dalsze przetwórstwo, umożliwia także mieszanie kilku składników, wprowadzenie środków pomocniczych oraz dokładną homogenizację. Pro-

ces granulowania jest przede wszystkim procesem cieplnym i może powodować częściową degradację i związane z tym obniżenie właściwości wytrzymałościowych tworzyw regenerowanych. Jest on ponadto procesem energochłonnym [3, 54, 72, 90, 93, 112, 114, 147, 177, 178, 215].

Poza zakres pracy wykracza analiza pozostałych sposobów utylizacji tworzyw, tzw. recykling surowcowy zwany wcześniej chemicznym - z celowym doprowadzeniem do degradacji makrocząsteczek (poprzez hydrolizę, alkoholizę, uwodornienie względnie pirolizę) na frakcje o mniejszej masie cząsteczkowej [46, 153, 200], tzw. recykling termiczny, tj. spalanie tworzyw z odzyskiwaniem zawartej w nich energii [46, 92, 126, 131, 146, 156], a także składowanie odpadów [46, 102, 106, 153].

Zagospodarowanie tworzyw poużytkowych, szczególnie komunalnych oraz od dostawców indywidualnych, stwarza poważne problemy organizacyjne i techniczne, związane przede wszystkim z utrzymaniem względnej czystości i jednorodności tworzyw [12, 46, 58, 61, 69, 71, 73, 160, 189]. Ważny jest ponadto dobór odpowiednich urządzeń w zależności od postaci i właściwości fizyczno-chemicznych tworzywa. Znajomość właściwości zanieczyszczeń, szczególnie temperatury ich rozkładu, ze względu na możliwą aktywność chemiczną, determinuje dobór właściwej metody i parametrów przetwórstwa. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń w tworzywie zależy między innymi od postaci użytkowanego wytworu i charakteru użytkowania.

Głównymi urządzeniami w procesach technologicznych regenerowania tworzyw są: młyny nożowe, rozdrabniacze walcowe i młotkowe („łamacze”) oraz zagęszczarki.

Młyny nożowe są przeznaczone głównie do rozdrabniania tworzyw wtórnych - czystych, o wymiarach nie przekraczających rozmiarów wlotu młyna; proces rozdrabniania następuje w wyniku współdziałania noży wirujących z nożami stałymi w komorze cięcia. Pod wpływem siły odśrodkowej rozdrobnione tworzywo przedostaje się przez sito na zewnątrz maszyny rozdrabniającej. Do parametrów charakteryzujących działanie i wydajność młynów zalicza się: liczbę noży obrotowych i stałych, materiał ostrzy, ich elementy geometryczne, średnicę oczka sita, kształt i wymiary komory zasypowej oraz rodzaj rozdrabnianego tworzywa. Stosuje się również młyny nożowe z dodatkowym strumieniem gazu (powietrza), które wspomaga kierunek opuszczania tworzywa przez sita, co zmniejsza zapylenie, a ponadto chłodzi rozdrabniany materiał [3, 9, 14, 57, 82, 93, 125, 147].

Rozdrabniacze walcowe i młotkowe stosuje się do rozdrabniania wytworów o stosunkowo znacznych rozmiarach, przekraczających rozmiary komory zasypowej młynów nożowych. Zasadniczą ich część stanowi układ współpracujących wałów (o przeciwnych kierunkach obrotu) z zębionymi tarczami łamiącymi [167, 199, 219], które rozdrabniają tworzywo głównie wykorzystując jednocześnie efekt naprężeń zginających, ścisających i rozciągających.

Zagęszczarki są przeznaczone do aglomerowania folii czystych - bez mycia, jak również zanieczyszczonych - z myciem [20, 32, 113, 114, 219]. Zaletą urządzeń aglomerujących jest między innymi zwartość konstrukcji i niewielka powierzchnia potrzebna do ich eksploatacji.

Podstawowe charakterystyki linii technologicznych do odzyskiwania tworzyw i ich schematy zamieszczone są w literaturze [14, 46, 114, 135, 141]. Większość dotychczasowych linii technologicznych jest przystosowana do jednego rodzaju i postaci tworzywa, stąd na wstępie niezbędna jest selekcja tworzyw na określone rodzaje i postaci, uwzględniająca również barwę tworzywa. Jednorodność postaci wymiarowo-kształtowej

uzyskuje się w procesie rozdrabniania jedno- lub wielostopniowego. Kolejnym etapem procesu jest oddzielanie zanieczyszczeń od tworzywa metodą czyszczenia lub (i) mycia. Rodzaj operacji jednostkowych, jak i sposób ich prowadzenia, są zależne od rodzaju i stopnia zanieczyszczeń tworzywa. Po procesie czyszczenia metodą mycia konieczne jest suszenie tworzywa. Z kolei, w procesie granulacji uzyskuje się postać tworzywa o wysokiej podatności na przetwórstwo wtórne.

W ostatnich latach stwierdza się znaczny postęp w rozwoju konstrukcji linii technologicznych do przetwórstwa tworzyw wtórnych i wyróżnia się tu dwa główne kierunki: pierwszy to upraszczanie konstrukcji linii do przetwórstwa tworzyw wtórnych, a drugi - rozbudowywanie linii do przetwórstwa tworzyw użytkowych. W drugim przypadku stosuje się rozbudowane układy do rozdzielania (selekcji) różnych tworzyw [12, 46, 64, 123, 129].

Przy obecnym stanie techniki regenerowania możliwy jest dobór procesów technologicznych regenerowania w zależności od oczekiwanych właściwości tworzyw, z uwzględnieniem kryteriów ekonomicznych. Porównanie zużycia energii na wyprodukowanie tworzyw [73], które wynosi 8,2 kWh/kg dla PE-HD, 13,7 kWh/kg dla PE-LD, 8,24 kWh/kg dla PP i 9,49 kWh/kg dla PVC, ze zużyciem energii na odzyskiwanie tworzyw, które wynosi średnio około 1,0 kWh/kg, obrazuje szczególnie korzystny ekonomicznie aspekt recykulacji. Koszty regenerowania folii PE-HD są różne, w zależności od zastosowanych maszyn i procesów regenerowania [3, 20, 167], jednymi z bardziej uzasadnionych ekonomicznie metod odzyskiwania są rozdrabnianie w młynach nożowych i aglomerowanie.

W szeregu prac [3, 113, 114, 129, 155, 167, 199] i prospektów firm Pallman, Leistritz, Alpine i Krauss Maffei zestawiono i porównano wielkości zużycia energii przypadającej na podstawową jednostkę wydajności linii technologicznych. W zależności od rodzaju rozwiązania, rodzaju tworzywa - w tym głównie grubości folii - wydajność procesu mięci się w granicach od 335 kg/m³ do 500 kg/m³. Wydajność procesu zagęszczania folii rolniczych z PE-LD zależy ponadto od stopnia zanieczyszczenia [19, 32, 184, 186] i jest większa dla folii o większej grubości. Również większą wydajność zagęszczania uzyskuje się w przypadku folii ze wstępnym myciem, co ułatwia kohezję płatków folii. Ze wzrostem stopnia zanieczyszczenia tworzywa obniża się wyraźnie wydajność procesu zagęszczania folii PE.

2.4. Charakterystyka rozdrabniania

Podatność tworzyw na regenerowanie można zwiększyć już na etapie projektowania i konstruowania wytworów [20, 82]. W przypadku podstawowego procesu regenerowania - rozdrabniania - najważniejsze znaczenie ma tu jednak wybór odpowiedniej konstrukcji zespołów rozdrabniających. Charakteryzuje się te zespoły poprzez ich cechy materiałowe i geometryczne, a także kinematykę i dynamikę układu rozdrabniającego [5, 57, 70, 107, 114, 118, 125, 136, 219].

Z badań zależności siły cięcia od prędkości cięcia PE i PVC [3, 192] wynika, że w określonych warunkach dla PE przy prędkości 5 m/s siła cięcia wynosi 30 N/mm², przy prędkości 20 m/s wynosi około 16 N/mm². Dla PVC zmiekkzonego wynosi analogicznie przy 5 m/s około 25 N/mm² i przy 20 m/s około 12 N/mm². Z innych badań

przeprowadzonych przez R. Konieczkę [114, 115] wynika, że siłę cięcia można obniżyć poprzez stosowanie cięcia w warunkach hiperboloidalnej współpracy krawędzi tnących noży prostych.

Zwiększenie podatności tworzyw rozdrabnianych na wtórne przetwórstwo, a także obniżenie zużycia energii na rozdrabnianie, możliwe jest poprzez poznanie: właściwości tworzyw wtórnych [3, 71, 73, 90, 121, 147, 152], zjawisk towarzyszących zadawaniu odkształceń trwałych [4, 5, 57, 97, 118, 125, 136, 142], a także analizy ruchu układów napędowych [66, 81, 82, 114, 115, 182]. Związane to jest z analizowaniem wymagań stawianych sposobom regenerowania (głównie rozdrabniania) w celu uzyskania żądanych właściwości tworzyw we wtórnym przetwórstwie.

Jak wiadomo, w celu rozdrobnienia (dekohezji) materiału, należy działać nań siłami zewnętrznymi większymi od sił spójności charakterystycznych dla jego struktury. Rozwiązania teoretyczne (opisy pracy rozdrabniania, wielkości cząstek przed i po rozdrobnieniu, sprawności rozdrabniania) w zasadzie dotyczą materiałów o jednorodnej strukturze. W przypadku materiałów polimerowych, obliczenia teoretyczne różnią się znacznie od rzeczywistych energii zużytych na ich rozdrabnianie.

Za miarę sprawności rozdrabniania przyjmuje się iloraz teoretycznej zmiany energii powierzchniowej L_p do energii rzeczywistej L_t , zużytej na rozdrobnienie:

$$\eta = \frac{L_p}{L_t} 100\% \quad (1)$$

Stosowane jest również pojęcie pracy rozdrobnienia. Składa się na nią przyrost energii powierzchniowej oraz praca zużyta na zmianę kształtu i pokonanie sił tarcia w procesie rozdrabniania pojedynczej cząstki. Jej wartość zależy od wielkości ziarna, właściwości materiałowych, temperatury, rodzaju i czasu trwania oraz wartości naprężenia powstałego w cząstce podczas rozdrabniania. Wartość fizyczna pracy rozdrabniania stanowi zaledwie ok. 10% pracy rzeczywiście wykonanej.

Złożony wpływ różnych czynników na proces rozdrabniania powoduje brak możliwości ujęcia tego zagadnienia w jednolitą formułę matematyczną, określającą pracę włożoną w rozdrabnianie danego materiału.

Istnieje szereg teorii i hipotez, z których większość (zwłaszcza w przypadku ciał kruchych) ma charakter teorii wytrzymałościowych. Zalicza się do nich zwłaszcza te, które całkowitą pracę rozdrobnienia określają jako funkcję:

$$L = k f(x) \quad (2)$$

gdzie:

k - stała dla danego materiału, wynikająca z jego cech wytrzymałościowych i podatności na rozdrabnianie,

$f(x)$ - funkcja wymiaru cząstki materiału, wynikająca ze stopnia rozdrobnienia.

Do podstawowych teorii rozdrabniania należą teorie Rittingera, Kicka i Bonda oraz wywodzące się z nich wzory Andreansena, Lewensona i Wanga. Oprócz nich istnieje także szereg ich modyfikacji dokonanych przez Melnikowa, Hermana, Kirpiczewa, Rebintera i Bracha [4, 5, 6, 70, 77, 111, 112, 125, 128].

Istotę wybranych teorii rozdrabniania zamieszczono w tabeli 3. Każda z tych teorii jest w zasadzie słuszna jako opis zjawisk w określonym zakresie zmienności czynników dla przyjętych założeń - uproszczeń.

Tabela 3. Ważniejsze teorie rozdrabniania materiałów

Lp.	Autor pracy lub teorii	Istota i zakres merytoryczny opisu	Ograniczenia, uwarunkowania i ewentualne wymagania pomiarowe
1.	Rittinger (powierzchniowa) [4, 5, 6, 8, 70, 125]	Praca potrzebna do rozdrabniania jest wprost proporcjonalna do przyrostu powierzchni uzyskanej w wyniku rozdrabniania $L = f(\Delta F) = f_1(D^2)$ L - praca rozdrabniania, ΔL - przyrost powierzchni, D - charakterystyczny wymiar cząstki	Dotyczy tylko wymiaru materiału rozdrabnianego, nie określa sił działających w procesie rozdrabniania
2.	Kick (objętościowa) [4, 5, 6, 8, 70, 136, 142]	Praca potrzebna do rozdrabniania jest proporcjonalna do stopnia zmniejszenia objętości lub masy cząstek rozdrabnianych $L = L_d \cdot m$ L - praca rozdrabniania, L_d - jednostkowa praca rozdrabniania, m - masa rozdrabnianego materiału	Poszczególne cząstki są do siebie podobne co do kształtu przed i po rozdrobieniu; poddawane są one jednorazowemu działaniu sił nacisku lub uderzenia aż do pierwszego rozpadu. Teoria dotyczy rozdrabniania wstępnego i zgrubnego
3.	Rebinder [4, 5, 6, 8, 70, 136, 142]	Jest połączeniem teorii Rittingera i Kicka, według tej zależności całkowite zapotrzebowanie na pracę w procesie rozdrabniania przedstawia wzór: $L = f_1(D^2) + f_2(V)$ L - praca rozdrabniania, $f_1(D^2)$ - praca zużyta przy powiększaniu powierzchni właściwej, $f_2(V)$ - praca zużyta przy zmianie objętości	Cząstki materiału są do siebie podobne; teoria stosowana w zakresie rozdrabniania drobnego i bardzo drobnego
4.	Melnikow [4, 5, 6, 70]	Jednostkową pracę odkształcenia określa wzór: $L_d = C_1 \lg \lambda^3 + C_2(\lambda - 1)$ L_d - jednostkowa praca odkształcenia, λ - stopień rozdrobnienia, C_1, C_2 - współczynniki ustalone doświadczalnie	Rozszerzono metodę Rebindera i uwzględniono w niej właściwości materiału rozdrabnianego; pozwala na ilościową ocenę procesu rozdrabniania
5.	Statystyczna [70, 79, 118, 125]	Różniczkowa postać równania do określenia pracy rozdrobnienia: $dL_t = C_m \frac{dl}{l^n}$ dL_t - praca jaką trzeba wykonać, aby zmniejszyć wymiar liniowy cząsteczki od l_s do l_p . Po scałkowaniu w granicach $0 - L_t$ i $l_s - l_p$ i oznaczeniu $\lambda = l_s/l_p$ $L_t = \frac{C_m}{(n-1)l_s^{n-1}} (\lambda^{n-1} - 1)$ l_s - długość cząstki przed rozdrobieniem, l_p - długość cząstki po rozdrobieniu, λ - stopień rozdrobnienia, C_m - stała wyznaczana doświadczalnie	Uogólnienie teorii rozdrabniania, teorie te stosuje się w zależności od wykładnika potęgi, np. dla $n = 2$ jest to zależność zgodna z teorią Rittingera; w zależności od rozwiązania, ograniczenia jak dla poszczególnych modeli

Przedstawione wyżej teorie pozwalają na wyjaśnienie zależności występujących podczas rozdrabniania materiałów, głównie mineralnych oraz obliczenie nakładów całkowitej pracy technicznej zużywanej podczas procesu. Przeniesienie ich na grunt technologii jest jednak bardzo trudne i do chwili obecnej nie zostało dokonane. Mimo tych trudności, znajomość opisanych teorii pozwala na określenie niektórych parametrów decydujących o efektywności i jakości procesu rozdrabniania, takich jak: stopień rozdrobnienia, czas realizacji procesu, wydajność urządzenia rozdrabniającego i wielkość nakładów energetycznych. Podstawowe wnioski wynikające z analizy teorii i procesów rozdrabniania są następujące:

- podatność materiałów na rozdrabnianie zależy od właściwości wytrzymałościowych rozdrabnianych materiałów (modułu sprężystości i granicy wytrzymałości),
- praca techniczna niezbędna do rozdrobnienia danego materiału zależy od struktury materiału (szczególnie ważne w przypadku materiałów polimerowych i ich często dwufazowej struktury),
- zwiększenie stopnia rozdrobnienia związane jest przede wszystkim ze zwiększeniem hipotetycznej liczby zetknięć cząstek materiału z elementami roboczymi (funkcjonalnymi) maszyny rozdrabniającej. Przedłużenie czasu przebywania materiału w przestrzeni roboczej rozdrabniacza jednak ma wpływ na wydajność rozdrabniania,
- skład granulometryczny materiału rozdrobnionego, w tym jego jednorodność, ma wpływ na efektywność procesu.

Stan granulometryczny tworzyw przed i po procesie rozdrobnienia służy często do oceny skuteczności oraz jakości procesu i maszyny rozdrabniającej [57, 77, 112], przy czym wyniki pomiarów są zdeterminowane metodą pomiarową, za pomocą której zostały określone [54, 77, 97, 112, 128]. Jeżeli jest znana krzywa składu lub rozkładu granulometrycznego, to występują możliwości wyznaczenia większości pozostałych charakterystyk: stopnia rozdrobnienia, średniego rozmiaru cząstki, rozmiarów ziarna odpowiadających maksimum krzywej rozkładu, przyrostu powierzchni itp. Właściwości tworzyw rozdrabnianych, cechy konstrukcyjne rozdrabniaczy oraz parametry procesów technologicznych są ustalane lub weryfikowane na podstawie badań. Do najczęściej spotykanych należy zaliczyć: badania dla wielu ziaren tworzyw, doświadczenia na pojedynczych ziarnach, rozdrabnianie w warunkach rzeczywistych i kombinacje wymienionych doświadczeń [4, 5, 79, 125, 137].

Z aktualnego stanu badań wynika potrzeba tworzenia rozwiązań alternatywnych dla rozdrabniaczy bijakowych i nożowych. Do głównych kierunków doskonalenia konstrukcji zalicza się obniżanie prędkości elementu rozdrabniającego z ponad 100 m/s do kilku metrów na sekundę. Z obniżaniem prędkości zadawania odkształceń związana jest możliwość poprawienia jakości rozdrobnionego materiału, zmniejszenie niekorzystnych zmian właściwości, a także obniżenie energochłonności układów napędowych. Poszukiwania dotyczą również sposobów zadawania obciążeń, w których ogranicza się liczbę oraz poziom obciążeń większych i mniejszych od wytrzymałości doraźnej rozdrabnianego tworzywa.

2.5. Wnioski i uwagi

Podane wiadomości i przeprowadzone rozważania pozwalają wnioskować, że przy ciągłych tendencjach wzrostu produkcji i przetwórstwa tworzyw oraz przy wzroście zagrożenia środowiska naturalnego od nadmiaru odpadów tworzyw, istnieje potrzeba prowadzenia dalszych prac w zakresie stosowania zamkniętego obiegu tworzyw w przetwórstwie.

Dotychczasowe badania wykazują możliwość rozszerzenia stosowania w przetwórstwie tworzyw wtórnych, a szczególnie tworzyw nie zanieczyszczonych. W przypadku tworzyw poużytkowych istnieje pilna potrzeba uwzględniania recykulacji tworzyw na etapie ich projektowania i wytwarzania: głównie przez oznaczanie rodzaju tworzywa na wytworach oraz, w przypadku obiektów składających się z różnych tworzyw, ograniczanie rodzajów tworzyw i dobieranie tworzyw podatnych na mieszanie.

Z przedstawionej analizy wynika, że brakuje dotychczas metodyki badań, która uwzględniałaby możliwość pełnej oceny zmienności cech tworzyw wtórnych. W związku z tym w niniejszej pracy zaproponowano kompleksową metodykę badań tworzyw, w zależności od ich rodzaju, pochodzenia i postaci, wpływu procesu przetwórstwa na właściwości tworzyw wtórnych i na właściwości wytworów z tych tworzyw, wpływu czasu użytkowania tworzyw wtórnych przed procesem regenerowania oraz właściwości starzeniowych wytworów z tworzyw wtórnych.

Niewątpliwie można oczekiwać wzrostu stosowania tworzyw wtórnych w przypadku rozwiązywania problemów organizacyjnych i ekologicznych, jednak jednym z ważniejszych warunków do spełnienia w tym momencie jest prowadzenie rozległych badań i tworzenie podstaw teoretycznych i technologicznych wykorzystania tworzyw wtórnych w przetwórstwie oraz określenie ich jakości i granicy stosowalności.

Opierając się głównie na tych przesłankach, należy jeszcze podjąć działania w celu:

- poznania i opisu wpływu warunków użytkowania i regenerowania, w tym wielokrotnej recykulacji,
- poznania właściwości tworzyw wywołanych użytkowaniem, w zależności od ich pochodzenia i czasu użytkowania,
- poznania możliwości zapisu matematycznego, charakteryzującego zależność właściwości tworzyw od ich rodzaju, pochodzenia i czasu użytkowania, a także ich jakości,
- opracowania wskaźników do badań wykazujących wysoką podatność na zmienność właściwości na skutek użytkowania,
- rozwoju konstrukcji maszyn, narzędzi i urządzeń do regenerowania oraz przetwórstwa wtórnego tworzyw.

3. CHARAKTERYSTYKA BADAŃ WŁASNYCH

3.1. Sformułowanie problemu

Jak wynika z badań własnych [17, 20, 22, 23, 29, 43, 44, 83, 184, 185] i prac innych autorów, m.in. [3, 46, 90, 104, 119, 127, 152, 167, 172, 192, 196], zmiany wybranych właściwości regeneratów są niekiedy znaczne. Najczęściej występuje duża nierównomierność i w większości przypadków obniżenie właściwości tworzyw powtórnie przetwarzanych względem pierwotnych. Jest to związane z nakładaniem się rozrzutu właściwości tworzyw pierwotnych i tworzyw wtórnych. Niniejszą zależność można opisać następującym równaniem:

$$S_c = S_0 + \Delta S_{(t)} \quad (3)$$

gdzie:

- S_c - całkowity rozrzut właściwości,
- S_0 - rozrzut właściwości tworzyw pierwotnych,
- $\Delta S_{(t)}$ - przyrost rozrzutu właściwości wskutek użytkowania i wtórnego przetwórstwa.

Zmienność i na ogół obniżenie właściwości tworzyw powtórnie przetwarzanych ogranicza, ale nie wyklucza ich stosowania. Wynika z tego jednak, że kryteria doboru tworzyw regenerowanych do przetwórstwa muszą być inne niż w przypadku tworzyw pierwotnych. Główne zadania pracy związane są z uzyskaniem odpowiedzi na następujące pytania:

- Jakie założenia oraz metodyka postępowania są niezbędne dla zapewnienia spójnego i przejrzystego opisu materiałowych i przetwórczych właściwości tworzyw wtórnych ?
- Jakie są podstawowe wymagania stawiane sposobom regenerowania tworzyw w celu uzyskania żądanych właściwości tworzyw we wtórnym przetwórstwie ?
- Których metod przetwórstwa należy użyć, aby dostosować je do zmiennych właściwości tworzyw wtórnych ?
- Jakie specyficzne właściwości i wskaźniki należy brać pod uwagę przy opisie przetwórstwa wybranych tworzyw wtórnych, w porównaniu z przetwórstwem tworzyw pierwotnych ?
- Czy można wykorzystać wyniki badań właściwości materiałowych i przetwórczych do oceny i porównywalności właściwości użytkowych tworzyw ?

3.2. Cele pracy i hipotezy badawcze

Podstawowym celem rozprawy było określenie wpływu warunków użytkowania (przy wykorzystaniu opisów właściwości i modeli matematycznych oraz ich doboru), a także zaproponowanie istotnych wskaźników do opisów: właściwości tworzyw wtórnych, zjawisk występujących przy ponownym przetwórstwie i cech kolejnych wytworów. Ze względu na wielkość produkcji poliolefin (160 tys. ton rocznie - bez uwzględnienia importu) i ciągłe tendencje rozwojowe, a także na wysoką podatność tych tworzyw na recykulację materiałową, w pracy ograniczono się przede wszystkim do polietylenu, częściowo polipropylenu i w ograniczonym zakresie do PVC.

Celem rozprawy było także określenie na podstawie badań zmian właściwości tworzyw wtórnych, w tym zmian zachodzących na skutek rozdrabniania tworzyw. Właściwe rozdrabnianie nie prowadzi do znacznego pogorszenia właściwości tworzywa.

Za cel użyteczny rozprawy przyjęto określenie jakościowych i technologicznych kryteriów oceny tworzyw regenerowanych oraz przedstawienie zakresu ich dalszego stosowania w przetwórstwie.

Do weryfikacji przyjęto następujące hipotezy:

Istnieje możliwość zmniejszenia wpływu zmienności właściwości tworzyw użytkowych na właściwości wytworów z tych tworzyw, poprzez dobór odpowiednich metod i parametrów przetwórstwa oraz parametrów i metod regenerowania.

Większy rozrzut właściwości tworzyw użytkowych względem tworzyw pierwotnych wymaga doboru takich metod badawczych, które umożliwią ocenę użyteczności wytworów z tych tworzyw.

3.3. Miejsce realizacji badań

Zasadniczą część pracy realizowano w kilku Katedrach Wydziału Mechanicznego oraz w Katedrze Technologii Polimerów Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ATR w Bydgoszczy, a także Instytucie Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Konieczność korzystania z urządzeń prototypowych i produkcyjnych sprawiła, że część badań przeprowadzono w laboratoriach badawczych Ośrodka Badawczo-Rozwojowego „Metalchem” w Toruniu, Zakładu Tworzyw Sztucznych „ERG” w Wąbrzeźnie, WAVIN Metalplast Buk, a także w Okręgowym Przedsiębiorstwie Surowców Wtórnych w Bydgoszczy. W pracy zamieszczono ponadto wyniki kontynuacji tych badań wykonywanych w ramach stypendium naukowego w Laboratorium Versuchsanstalt für Kunststofftechnik we Wiedniu w latach 1987/1988 i 1992.

3.4. Aparatura, urządzenia i warunki badań

W celu poznania właściwości wybranej grupy tworzyw termoplastycznych oraz związków i zależności pomiędzy badanymi metodami przetwórstwa tworzyw wtórnych, do zakresu badań przyjęto:

- ocenę warunków użytkowania,
- określenie wpływu warunków użytkowania na wybrane właściwości tworzyw,
- opracowanie zbioru wskaźników do ich oceny.

Wpływ wybranych czynników na intensywność zmian właściwości materiałowych i przetwórczych badano w warunkach laboratoryjnych i w warunkach rzeczywistych użytkowania.

Wybór obiektów badań: tworzyw i procesów technologicznych, był związany z powszechnością stosowania wybranych materiałów i procesów ich przetwarzania. Kierowano się również względnym brakiem opracowań naukowych dotyczących postawionych problemów.

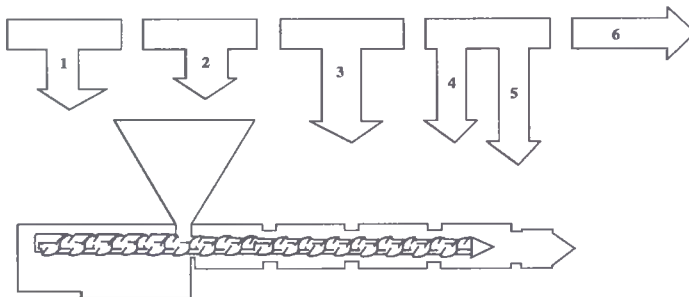
Na tej podstawie do badań wybrano przede wszystkim:

- polietylen małej gęstości, PE-LD, materiał najczęściej używany do produkcji opakowań - często po jednokrotnym użytkowaniu stanowiący odpad,
- procesy przetwórstwa: wytłaczanie i wtryskiwanie oraz odzyskiwania: rozdrabnianie i aglomerowanie.

Zaproponowaną metodykę badań materiałowych i przetwórczych wtórnego PE-LD [17, 20, 29, 31, 44] poszerzono o wybrane elementy badań i przetwórstwa wtórnego polipropylenu i polichlorku winylu (PVC) [42, 43, 44], a także mieszaniny wtórnego PVC i papieru [42, 43].

Program pracy tylko marginalnie obejmował badania PP wtórnego, przede wszystkim ze względu na to, że zdecydowana część tych odpadów (z procesu wtryskiwania) jako odpad technologiczny nawracana jest bezpośrednio przez producenta.

Schematycznie zakres pracy z wyodrębnieniem problemów tzw. recyklingu materiałowego przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Etapy recykulacji materiałowej PE-LD:

- 1 - przygotowanie tworzyw (rozdrabnianie, czyszczenie, granulowanie, modyfikacja),
- 2 - dozowanie, zasilanie,
- 3 - uplastycznianie,
- 4 - filtrowanie stopionego tworzywa,
- 5 - formowanie wtryskowe, wytłaczanie, wytłaczanie z rozdmuchiowaniem,
- 6 - otrzymanie wytworu

W zakresie tzw. odpadów technologicznych, czystych - nawracanie tworzyw jest możliwe w całości bezpośrednio u producenta. Problemy związane z recykulacją tworzyw użytkowych należy rozpatrywać osobno. W pracy porównano tworzywa użytkowe (użytkowane do 4 lat) z odpadami czystymi (technologicznymi) i tworzywami pierwotnymi (warunki użytkowania rzeczywiste, powtarzalne w latach 1986-1990).

Ogólną charakterystykę badanych tworzyw przedstawiono w pracach [17, 20, 29, 31, 44], a opis aparatury badawczej i warunki omawianych badań zamieszczono w kolejnych opracowaniach [19, 20, 23, 39, 80, 83, 86, 88].

W badaniach procesu przygotowania tworzyw wtórnych do przetwórstwa (rys.1, tab.5, poz. 1 i 2) różnice w przetwórstwie w stosunku do tworzyw pierwotnych związane są głównie w skali mikro ze zmianami struktury (stopniem destrukcji i degradacji), a w skali makro z kształtem i postacią materiału wejściowego jak również stopniem jego zanieczyszczenia. Nierównomierność właściwości fizyko-mechanicznych rozdrobnionych tworzyw wpływa na zakłócenia procesu przetwórstwa, np. samoczynną segregację, zagęszczanie się, nierównomierny wypływ przez otwory czy też tworzenie się sklepień i martwych przestrzeni podczas przechowywania i dozowania tworzyw. Należy oczekiwać związku wyżej wymienionych właściwości z wartością m.in. współczynnika tarcia wewnętrznego rozdrobnionych tworzyw i ogólnie pojętą sypkością tego materiału, a przez to z przepływem tych tworzyw przez otwory zasilające maszyn przetwórczych. W pracy, na podstawie analizy wskaźników stosowanych w praktyce i przez innych autorów (tabela 4 i 5), zaproponowano uzupełnienie podstawowych charakterystyk materiałów rozdrabnianych o pomiar kąta usypu, (w warunkach statycznych i dynamicznych), sypkości, jednorodności ziaren. W tym celu dokonano również oceny wpływu sposobu rozdrabniania (weryfikacja rozwiązania konstrukcyjnego rozdrabniacza) na w/w wskaźniki [20, 23, 28, 35, 39, 83, 86, 88], a także pomiaru wartości siły tnącej τ , oznaczanej w przyrządzie wytrzymałościowym wielokrawędziowym (własnej konstrukcji).

Badania kąta usypu w warunkach statycznych i dynamicznych przeprowadzono na Wydziale Mechanicznym ATR z wykorzystaniem przyrządu własnej konstrukcji. Pozostałe wskaźniki wyznaczono w oparciu o metodykę badań właściwości materiałów rozdrobnionych (syplik) [111, 112, 128].

Na wstępnym etapie analizowania procesu recykulacji materiałowej tworzyw wtórnych jako wskaźniki, potwierdzające zmiany zachodzące w badanych tworzywach, przyjęto: wyniki badań spektrofotometrycznych w podczerwieni, badań derywatograficznych i badań mikroskopowych (wykonanych mikroskopem optycznym i elektronowym) [16, 20, 29].

Do oceny procesów zachodzących w układzie uplastyczniającym i narzędziu (rys.2 i tab.6, poz. 3, 4, 5) zaproponowano wybrane wskaźniki charakteryzujące przetwarzalność tworzywa. Wskaźniki, których zmienność z pewnym przybliżeniem opisuje zachowanie się tworzyw wtórnych podczas uplastyczniania to: lepkość η_{zr} mierzona wiskozymetrem Ubbelohde'a, lepkość η_t mierzona reometrem obrotowym (Rheotest 2), wskaźnik szybkości płynięcia (WSP), efekt Barusa (LWB), L_t - droga płynięcia w formie spiralnej.

Końcowej oceny właściwości materiałowych i przetwórczych tworzyw wtórnych autor dokonał podczas badań właściwości wytworów uzyskanych z tych tworzyw [16, 17, 18, 20, 22, 29, 31, 36]. W tym celu badano właściwości wytrzymałościowe: granicę plastyczności R_s , naprężenia zrywające R_r w funkcji szybkości zadawania obciążenia i funkcji temperatury, wydłużenie względne przy zerwaniu ϵ w funkcji szybkości zada-

wania obciążeń i temperatury, współczynnik sprężystości wzdłużnej E , udarność U z karbem i bez karbu, a także równomierność rozkładu grubości ścianek próbek wytłaczanych z rozdmuchiwaniami, masę jednostkową próbek wytłaczanych z rozdmuchiwaniami, chropowatość R_a powierzchni próbek wytłaczanych z rozdmuchiwaniami (wzdłuż i w poprzek płynięcia tworzywa w głowicy), chropowatość R_a powierzchni próbek wtryskiwanych i wytłaczanych, chłonność wody, palność.

Tabela 4. Zakres badań właściwości tworzyw wtórnych

Wskaźnik właściwość	Zakres badań stosowanych w warunkach przemysłowych	Badania standardowe w Recycling Zentren Brandenburgia [124]	Badania na podstawie analizy literatury [46, 54, 73, 115, 120, 127, 182, 192, 216, 219]	Badania własne [20, 23, 28, 35, 39, 83, 86, 88]
postać	+	+	+	+
barwa	+	+	+	+
d_z	(+)		+	+
ρ_n			+	+
ρ		+		
μ				+
ϕ				+
K_{AS}			+	+
z			+	+
τ				+
\bar{M}			+	+
η_{zx}			+	+
N				+
n			+	+
W			+	+
L_k				+
LWB				+
WSP	+	+	+	+
R_r	(+)	+	+	+
R_s		+	+	+
E				+
ε	(+)	+	+	+
U		(+)	+	+
R_a				+
M_0			+	+
Q	(+)			+

(+) – wykonywane w ograniczonym zakresie

Tabela 5. Podatność na przetwórstwo tworzyw wtórnych w zależności od postaci

Postać tworzywa	Podstawowa charakterystyka geometryczna	Zdjęcie powierzchni	Materiałowe i techniczne ograniczenia	Ocena podatności na przetwórstwo: a - ze względu na postać, b - ze względu na dodatkowe zjawiska cieplne
1	2	3	4	5
Przemiał – jako produkt rozdrabniania elementów sztywnych	$a \sim b \sim c$ $a, b \leq 10$ mm a, b, c - zależy od średnicy sita i grubości ścianki		Duża możliwość mieszania z tworzywami pierwotnymi, w praktyce max do 50% [61, 105]	a) ++ b) ++
Ścinki folii – jako produkt rozdrabniania folii	$a \sim b \gg c$ $a, b \approx 10$ mm $c \approx 0,01-2$ mm	Załącznik I rys. I.2d	Wymagane stosowanie wspomaganie zasilania, stosowane w specjalnych instalacjach [34]	a) + b) +++
Aglomerat - jako produkt zagęszczenia folii	$a \sim b \sim c$ zależy od średnicy sita	Załącznik I rys. I.2 a, b, c rys. I.3 b, c, d	W przypadku folii użytkowych, ze względu na poziom zanieczyszczeń ograniczone stosowanie	a) ++ b) ++
Regranulat – jako produkt procesu regranulacji folii	$a = b \sim c$ zależy od wymiarów głowicy granulującej	Załącznik I rys. I.1 e rys. I.2 a	Duża jednorodność geometryczna, względnie wysoka jakość	a) +++ b) +
Proszek - jako produkt rozdrabniania drobnego < 1 mm	$a \sim b \sim c$ zależy od wielkości sita, szczeliny nożowej		Realizowane głównie w celu mieszania z innymi proszkami, ze względu na postać ograniczone zastosowanie	a) + b) +

skala oceny od + do +++

3.5. Dobór wskaźników do zmiennych właściwości tworzyw

Możliwość ponownego stosowania tworzyw związana jest z określeniem, oprócz ogólnych wskaźników sprawności energetycznej procesów przetwórstwa proponowanych m.in. w pracach [61, 73, 173], podstawowych wskaźników charakteryzujących: nierównomierność właściwości tworzyw oraz ich podatność technologiczną na regenerowanie i kolejne etapy przetwórstwa.

Zmiany wybranych właściwości, w zależności od krotności cykli, często określane przez innych autorów [3, 90, 120, 121, 131, 152, 180, 190, 216], mogą mieć przebieg liniowy, mogą też przebiegać intensywniej w trakcie pierwszych cykli, mogą nie wykazywać spadku właściwości w fazie początkowej, względnie nieznaczny spadek lub intensywność zmiany może narastać z upływem czasu. Wpływ na takie zachowanie się tworzywa może mieć, np. zużywanie się stabilizatorów (czy też ich zły dobór) i innych

środków pomocniczych stosowanych w przetwórstwie, a także produkty destrukcji i degradacji tworzywa w zależności od warunków użytkowania, metod i parametrów przetwórstwa.

Wyboru zakresu badań dokonano na podstawie analizy literatury, a także wcześniejszych prac autora. W oparciu o przyjęte do realizacji cele i hipotezy badawcze w pracy zaproponowano jakościowy model obiektu badań, przedstawiający relacje wielkości wejściowych i wyjściowych (tab. 6).

Tabela 6. Jakościowy model wpływu procesów regeneracji i przetwórstwa na właściwości tworzyw wtórnych

Lp.	Etap przetwórstwa	Maszyny i urządzenia	Różnice w przetwórstwie	Podstawy teoretyczne	Wskaźniki i ich ocena
1.	Przygotowanie tworzyw (rozdrabnianie, czyszczenie, granulowanie, modyfikacja)	Rozdrabniacz, wylączarka, granulador,	Kształt, postać, stopień zanieczyszczenia, właściwości przetwórcze, podatność na rozdrabnianie, obecność frakcji pylistych potrzeba mycia	Mechanika materiałów sypkich, reologia, mieszanie, wytrzymałość materiału	ρ , + + d_z + - (*) k_{AS} , + - (*) z , + + τ +
2.	Dozowanie zasilanie	Dozownik zasobnik	Współczynnik tarcia zewnętrznego, przepływ przez otwory	j.w.	μ + ϕ + + d_z + - (*) τ +
3.	Uplastycznianie	Geometria układu uplastyczniającego, parametry ruchu	Jednorodność	Reologia, podstawy przetwórstwa	M + n + N + W + + d_z + - (*)
4.	Filtrowanie stopionego tworzywa	Filtr	Stopień zanieczyszczenia	Reologia	z + η_{zr} + n +
5.	Formowanie wtryskowe, wylączanie	Formy, głowice, kalibratory	Parametry przetwórstwa	Podstawy przetwórstwa	L_k + LWB + + + WSP + + +
6.	Wytwór	-	Jakość wytworu, powtarzalność procesu, wydajność	Mechanika, wytrzymałość, jakość	R_r + + + R_m , + E + ε + + U + + τ + R_a + + + Q + +

+ - oznacza podatność wskaźnika na zmiany właściwości wywołane użytkowaniem tworzyw,
(*) - ważne w przypadku aglomerowania i rozdrabniania - pomijalne dla tworzyw regenerowanych

Przewidywanie dalszej użyteczności tworzyw wtórnych może nastąpić na podstawie badań w warunkach rzeczywistych i laboratoryjnych. Wymagane jest w tym przypadku: poznanie zjawisk dominujących, powodujących zmianę właściwości (najczęściej ich degradacji), wybór kryterium oceny do dalszego stosowania tworzyw, a także korelacji między badaniami w warunkach laboratoryjnych i badaniami w warunkach rzeczywistych.

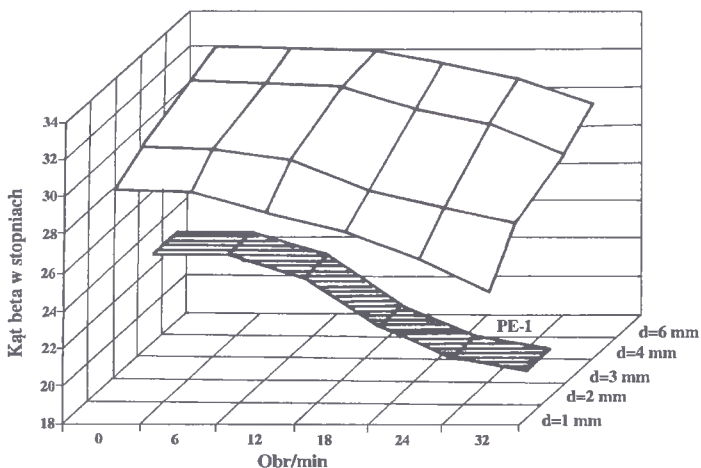
W zależności od postaci, pochodzenia tworzywa, rodzaju i ilości zanieczyszczeń, należy w każdym z kolejnych etapów procesu odzyskiwania przedstawić charakterystyczne wskaźniki. Analizę taką przedstawiono w tabelach 4, 5 i 6. W opisie tym podjęto próbę udzielenia odpowiedzi na pytanie, jakie specyficzne właściwości i wskaźniki należy brać pod uwagę przy modelowaniu przetwórstwa wybranych termoplastycznych tworzyw wtórnych w porównaniu z przetwórstwem tworzyw pierwotnych. Wykorzystanie sposobu postępowania według algorytmu zamieszczonego w pracach autora [20, 31], a także zbioru wskaźników przyjętych w pracy do analizy przetwórstwa tworzyw wtórnych, powinno uwzględniać podstawy teoretyczne różnych dyscyplin naukowych (tabela 6). Właściwy dobór wskaźników materiałowych, charakteryzujących zachowanie się tworzyw w procesach przetwórstwa, umożliwi skuteczną ocenę i przewidywanie właściwości użytkowych wytworów z tych tworzyw.

4. BADANIA WŁASNE

4.1. Badania wpływu warunków przetwórstwa i użytkowania na właściwości wybranych tworzyw termoplastycznych

4.1.1. Właściwości materiałowe na wejściu do procesu wtórnego przetwórstwa

Stosowanie w przetwórstwie tworzyw wtórnych złożonych linii technologicznych, których zadaniem jest m.in. rozdrabnianie, mycie, czyszczenie, selekcja i suszenie, wymusza potrzebę dalszego poznania ich podatności na dozowanie, przemieszczanie i przechowywanie. Stąd, oprócz przedstawionej już analizy rozkładu ziarnowego, masy i kąta usypu, ważnym jest oznaczenie kąta usypu w warunkach dynamicznych. Wyniki zależności, jaka występuje między średnią średnicą ziarna aglomeratu a kątem usypu przy zmiennej szybkości obrotowej tarczy przyrządu (rys.3), przedstawiono w pracach [17, 20]. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem przyrządu własnej konstrukcji w zakresie szybkości od 0 do 32 obr/min.



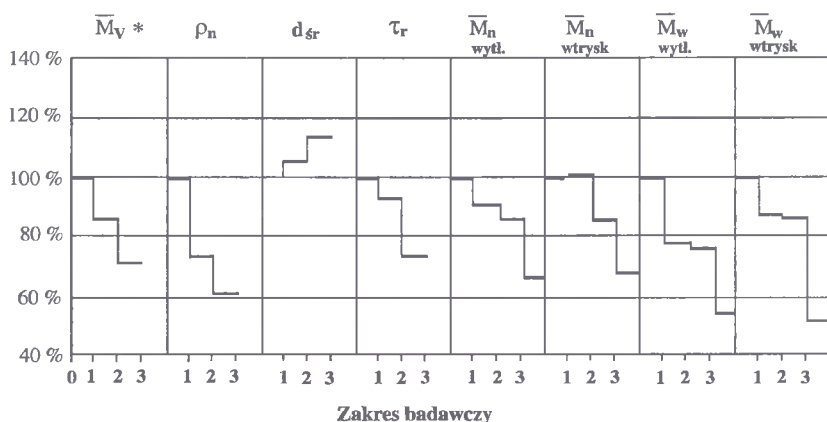
Rys.3. Zależność kąta usypu różnych frakcji sitowych aglomeratu PE-LD od szybkości obrotowej tarczy przyrządu; PE-1 - granulatu PE-LD

Ze wzrostem wielkości ziarna aglomeratu, rośnie wartość kąta usypu, co związane jest ze wzrostem tzw. współczynnika tarcia wewnętrznego materiałów ziarnistych. Dla ziaren aglomeratu o mniejszej średnicy zmiana kąta usypu ze wzrostem szybkości obrotowej maleje, podobnie jak w przypadku granulatu PE-LD ($f = 3$ mm), co wskazywałoby na większą jednorodność frakcji ziaren aglomeratu o mniejszych rozmiarach. Z badań

tych, zgodnie z zależnością (1), wynika również wzrost rozrzutu kąta usypu dla poszczególnych frakcji aglomeratu w stosunku do tworzywa pierwotnego (PE-1).

Przy ocenie zasilania układów uplastyczniających tworzywem wtórnym, należy analizować przepływ, uwzględniający ciśnienie pionowe słupa materiału, a także wielkość minimalnej powierzchni otworu wylotowego (według Kvapila [79, 111, 112]), przy którym następuje wysypywanie się tworzywa. Prawidłowy przebieg procesu zasilania, związany z sypkością tworzywa o dużym rozrzucie granulometrycznym, według Kłassiena i Grisajewa, winien uwzględniać wyniki pomiaru rozkładu ziarnowego i kąta usypu. Podobnie podczas przemieszczania się tworzywa przez otwory tnące rozdrabniacza wielokrawędziowego (rozd.4.1.2), analizie poddaje się wyżej wymieniony zbiór wskaźników granulometrycznych.

W celu oceny przyjętych do badań wskaźników, których analizę przedstawiono w pracach [17, 20, 29, 30], na rysunku 4 dokonano porównania zakresu zmienności ich wartości względnych.



Rys.4. Zakres zmienności wybranych właściwości tworzyw i wskaźników charakteryzujących proces przygotowania do przetwórstwa: 1 - tworzywo pierwotne - PE-1, 2 - tworzywo wtórne odpad technologiczny - PE-2, 3 - tworzywo wtórne użytkowe - PE-3

Na podstawie badań własnych i doświadczeń m.in. technologii regenerowania części maszyn, przyjęto graniczną wartość obniżenia właściwości na poziomie 20%. Jak wynika z badań charakteryzujących proces przygotowania do przetwórstwa, podczas badania tworzyw użytkowych (PE-3 i PE-4), przekroczenie umownej granicy miało miejsce w przypadku: masy cząsteczkowej \bar{M} , jej rozrzutu, gęstości nasypowej ρ_n i siły tnącej τ . Przekroczenie wartości granicznej dla tych tworzyw wymaga znalezienia nowego obszaru użytkowania. Dotychczas ma to miejsce najczęściej w obszarze wytworów o niskiej jakości lub wprowadzania nowych technologii opisanych m.in. w pracach [43, 64]. Zmiany właściwości tworzyw zostały potwierdzone wynikami dalszych badań własnych (mikroskopii elektronowej, optycznej, spektrofotometrii) [16, 20, 29].

4.1.2. Rozdrabnianie tworzyw w warunkach quasi-ścianania

Podczas realizacji badań wielotarczowego rozdrabniacza do materiałów ziarnistych, zaprojektowano i wykonano komputerowy system pomiarowy [20, 86], służący jednocześnie do wspomagania komputerowego konstruacji.

Proste ścinanie dowolnej próbki tworzywa, rozumiane jako cięcie materiału, może być dokonane tylko przez siły tnące, tj. siły leżące na wspólnej płaszczyźnie i posiadające przeciwne zwroty. Jak wiadomo realizacja czystego ścinania jest technicznie niemożliwa.

W przypadku modelu quasi-ścianania, występuje przyrost momentu gnącego w funkcji grubości tarcz (płyt). Nie ma więc - wykluczwszy pojedyncze przekroje, w których wartość momentu gnącego jest równa zeru - ścinania elementu z tworzywa bez jego równoczesnego zginania oraz skręcania. Stąd sposób rozdrabniania podobny do ścinania technicznego nazwano quasi-ściananiem technologicznym.

Rozdrabniacze wielootworowe, działające według zasady quasi-ścianania materiałów kawałkowych w przestworzeni wielokrawędziowej, według patentów autora, zweryfikowano w szerokim zakresie zastosowań: w procesach przetwórstwa chemicznego, spożywczego i ochrony środowiska [39, 40, 41, 82, 88].

W niniejszej rozprawie dokonano również analizy zastosowania rozdrabniaczy wielotarczowych do rozdrabniania tworzyw wtórnych. Uzyskanie wysokiej jednorodności rozdrobnionego tworzywa, przy niskiej prędkości obrotowej i małym udziale frakcji pylistej, zostało potwierdzone w analizie sitowej [20, 29].

Proces rozdrabniania tworzyw (quasi-ścianania) prowadzono przy niskich prędkościach liniowych krawędzi tnących (około 1 m/s). Do realizacji badań zaprojektowano i zbudowano laboratoryjne przyrządy do badania zjawisk towarzyszących cięciu pojedynczych elementów, zaproponowano opis matematyczny quasi-ścianania z możliwością wyboru najlepszych cech konstrukcyjnych modelu rozdrabniania, szczegółowo przedstawione w Załączniku II. Zaproponowano sposób postępowania i oceny procesu rozdrabniania materiałów (tworzyw). W badaniach z wykorzystaniem wielootworowego przyrządu wytrzymałościowego analizie poddano obciążenia i odkształcenia tworzyw przy przechodzeniu między płytami. Wyznaczono także, poprzez określenie kąta usypu i masy usypowej, dalsze charakterystyki związane z ziarnistością podstawowych tworzyw termoplastycznych.

Badania modelowe przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej z wykorzystaniem przyrządu wielokrawędziowego własnej konstrukcji [20, 23, 80] do cięcia wielu ziaren. Określono tu zależność naprężenia ścinającego τ od ilości ziaren polietylenu pierwotnego, wtórnego czystego i poużytkowego. Jak wynika z badań, przeprowadzonych przy szybkości ścinania 1,66 mm/s, w przeliczeniu na jedno ziarno, nastąpiło zmniejszenie naprężenia ścinającego w zależności od pochodzenia polietylenu [20, 23]. Przeliczona wartość naprężenia ścinającego, przypadająca na jedno ziarno tworzywa wtórnego o przekroju 12 mm², wynosi 13,276 MPa, i jest mniejsza o około 8% w stosunku do naprężenia ścinającego próbek z tworzywa pierwotnego.

Ocenę otrzymanego w tym procesie regeneratu przeprowadzono za pomocą wskaźników granulometrycznych, takich jak: gęstość nasypowa, kąt usypu, rozkład granulometryczny oraz z wykorzystaniem zbiorczej cechy, jaką jest sypkosć. Większą gęstość nasypową ρ_n i równomierny rozkład granulometryczny ziaren ze śladowym udziałem frakcji pylistej otrzymano dla kąta krawędzi tnącej równego 60° (tabela 7). Można przyjąć, że przy tej wartości kąta następuje w rozdrabnianiu quasi-technologicznym

większy udział cięcia w stosunku do pozostałych obciążeń. Niski udział frakcji pylistej w rozdrobnionym tworzywie, a także niski przyrost temperatury tworzywa przy rozdrabnianiu $\Delta T \sim 20$ K wskazują na zalety tego sposobu rozdrabniania.

Tabela 7. Rozkład granulometryczny ziaren tworzywa w zależności od kąta krawędzi tnącej

Kąt krawędzi tnącej	PE			PP		
	f_3	f_2	f_1	f_3	f_2	f_1
90^0	85,4	12,5	2,1	89,86	9,78	1,36
75^0	89,0	7,5	3,5	80,8	14,6	2,6
60^0	95,2	4,8	-	82,28	16,32	1,4

gdzie:

- f_1 - frakcja tworzywa przechodząca przez sito o średnicy oczka 0,49 mm,
- f_2 - frakcja tworzywa pozostająca na sicie o średnicy oczka 0,49 mm,
- f_3 - frakcja tworzywa pozostająca na sicie o średnicy oczka 1,5 mm.

Wcześniejsze publikacje własne i współautorów z tego zakresu dotyczyły wstępnych rozważań nad rozdrabnianiem cząstek materiałów polimerowych (po uprzednim rozdrabnianiu wstępnym) z wykorzystaniem rozdrabniaczy wielotarczowych i wielobębnowych (działających na zasadzie quasi-ścianania). Badaniami objęto również charakterystyki ruchu maszyn przetwórczych, a także podstawowych właściwości materiałów rozdrabnianych. Stosowane modele do ścinania wielokrawędziowego umożliwiają analizę wytrzymałości elementów z tworzyw w warunkach odmiennych od czystego ścinania. W przypadku modelu wielotarczowego można wyróżnić: przyrost momentu gnącego w funkcji szerokości tarcz, wpływ kąta krawędzi tnącej na rozkład obciążeń i jakość procesu rozdrabniania, wpływ cech konstrukcyjnych i parametrów procesu na obciążenia zachodzące w rozdrabnianym materiale przy przechodzeniu między tarczami.

W badaniach jako zmienne cechy konstrukcyjne przyjęto: promień otworu w zakresie 5-15 mm, liczbę otworów w pierwszej tarczy ($5 \div 12$) i liczbę tarcz ($2 \div 9$). Materiałem rozdrabnianym był PE-LD. W pracy zastosowano metodykę badań eksperymentalnych, wspomaganych komputerowo, ich celem było opracowanie podstaw konstrukcji rozdrabniaczy przemysłowych.

Stałe cechy konstrukcyjne przyjętego do analizy rozdrabniacza [20, 88] i założonego stopnia rozdrobnienia wstępnego, to m.in. grubość tarcz - 8 mm, szczelina między tarczami 1,2 mm i kąt krawędzi tnącej 90^0 . Zaproponowany w pracy program symulacji przekrojów i oporów rozdrabniania umożliwił obliczenie chwilowej powierzchni rozdrabniania, a także związanych z tym oporów.

Ocena zmienności powierzchni przekroju rozdrabniania (poprzez poszukiwanie minimalnej i maksymalnej powierzchni) [88], związana jest z wyznaczeniem stopnia nierównomierności przeprowadzonej dla różnej liczby otworów (od 5 do 15), a także zmiennej liczby tarcz (od 2 do 9). Na podstawie wyznaczonej nierównomierności powierzchni rozdrabniania można stwierdzić, że przy wzroście promienia otworu następuje zmniejszenie jej wartości. Dla promienia otworu tnącego 2,5 mm uzyskano zmniejszenie nierównomierności z 20% dla 2 tarcz do zmierzającego do 0 w przypadku 9 tarcz. W przypadku otworu o średnicy 7,5 mm nierównomierność zmniejszyła się z 82% do 15%.

Ze wzrostem liczby otworów zaobserwowano zmniejszenie nierównomierności przekroju, mierzonej jako różnica między minimalną a maksymalną powierzchnią rozdrabniania. Zmniejszenie nierównomierności powierzchni ścinania następuje również przy wzroście liczby tarcz, dla różnych wartości promienia otworu tnącego.

W zakresie prowadzonego eksperymentu zbadano opisany obszar parametrów konstrukcyjnych i przetwórczych rozdrabniaczy wielotarczowych. Określono wpływ podstawowych cech konstrukcyjnych na nierównomierność powierzchni ścinania, przy uwzględnieniu odpowiadających tym przekrojom naprężeń. Umożliwia to tworzenie nowych konfiguracji rozdrabniaczy, w zależności od przewidywanych wydajności i zużycia energii.

4.1.3. Przetwarzalność i parametry przetwórstwa

Rosnące wymagania przetwórcze i użytkowe są przyczyną powstawania nowych kierunków recykulacji tworzyw, w tym ostatnio odzyskiwania surowców o wysokim stopniu czystości i powtarzalności [64, 123, 124]. Podwyższanie podatności przetwórczej tworzyw termoplastycznych w procesach recykulacji obejmuje następujące działania: przygotowanie przetwórstwa, dobór metody przetwórstwa, stosowanie materiałów pomocniczych, analizę właściwości wytworów z tych tworzyw.

Z badań własnych wybranych wskaźników opisujących przetwarzalność wynika, w przypadku WSP, znaczne zmniejszenie ich wartości dla tworzyw wtórnych w stosunku do tworzyw pierwotnych [20, 29]. W badaniach tych zaobserwowano wyraźny wpływ pochodzenia tworzywa na wartość WSP, w szerokim zakresie temperatury. WSP rośnie w całym zakresie temperatury oznaczania 150-230°C (423-503 K). Intensywność wzrostu wskaźnika zmniejsza się 4-krotnie w przypadku tworzyw użytkowych (PE-3 i PE-4) w stosunku do tworzyw pierwotnych. Ma to związek z procesami destrukcji, degradacji i sieciowania struktury i wynikającym z tego wzrostem tarcia w dyszy pomiarowej plastometru. Wymienionym procesom może przeciwstawić się pewne uporządkowanie struktury, wynikające ze zwiększonej ruchliwości zdegradowanych makrocząstek. Przejawia się to, zauważonym w badaniach autora, wzrostem WSP dla polietylenu wtórnego użytkowanego 4 lata (PE-4) w stosunku do polietylenu użytkowanego 2 lata (PE-3), szczególnie przy wzroście obciążenia przy oznaczaniu WSP z 98,1 N do 211,8 N.

Charakterystyka technologiczna przetwórstwa regenerowanych tworzyw, z wykorzystaniem formy spiralnej do wyznaczania długości drogi przepływu L_r , ze względu na duże przybliżenie do warunków rzeczywistych przetwórstwa, jest bardzo przydatna, szczególnie przy określaniu zakresu parametrów procesu przetwórstwa wtórnego. Jak wynika z badań własnych, następuje skrócenie drogi przepływu aglomeratu z folii użytkowanych 2 i 4 lata (PE-3 i PE-4) o ponad 15% w stosunku do aglomeratu z folii czystej (PE-2). Wiąże się to, podobnie jak w przypadku WSP, ze wzrostem tarcia wewnętrznego i zewnętrznego tworzywa, utrudniającego przepływ w układzie uplastyczniającym i kanałach formy.

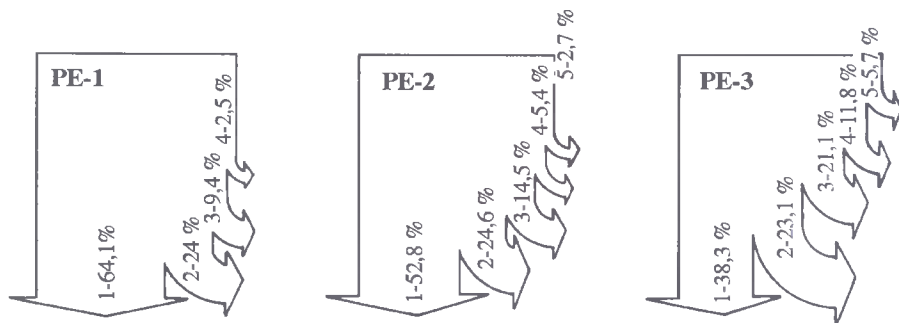
Zmiany wartości LWB, zachodzące pod wpływem użytkowania i przetwórstwa wtórnego w tworzywie, zależą od jego pochodzenia, jak również od kształtu wyłaczanego elementu. Jak wynika z badań własnych autora [6], wynoszą one od 10 do 25% w przypadku tworzyw wtórnych czystych i 25-60% dla tworzyw wtórnych użytkowych, względem tworzywa pierwotnego. Jak wiadomo, duża wartość LWB charakteryzuje tworzywo o znacznym rozrzucie masy cząsteczkowej i zawierające duże ilości frakcji żelu.

Pomiar momentu obrotowego ślimaka na przykładzie PVC (w zakresie prędkości obrotowej od 0,5 do 1,66 1/s) wykazał obniżenie jego wartości dla PVC regenerowanego w stosunku do PVC pierwotnego [44].

Wydajność W i jakość Q procesu przetwórstwa określano w pracy na przykładzie wytłaczania z rodmuchiowaniem butelek. Wielkości te charakteryzowano za pomocą umownych miar, które stanowiły: liczba w' butelek wytłaczanych i rodmuchiowanych z 20 kg polietylenu (w zależności od jego pochodzenia: PE-LD pierwotny, PE-LD wtórny czysty, PE-LD wtórny użytkowy) oraz procentowy udział w tym procesie butelek z zanieczyszczeniami (Q). Badania obejmowały czas stabilizacji procesu i proces stabilny wytłaczania. Otrzymane w tym procesie butelki były wykorzystywane podczas badania właściwości starzeniowych badanych próbek PE.

W pracy określano ponadto, dla wymienionych rodzajów polietylenu, rozkład grubości ścianek butelek oraz ich masę. Grubość ścianek butelek mierzono na tworzącej ścianki bocznej w trzech przekrojach poprzecznych ($h = 15, 75, 140 \text{ mm}$) oraz w dwóch płaszczyznach prostopadłych do osi wzdłużnej butelek.

Na skutek użytkowania następuje znaczne zmniejszenie wydajności wytłaczania z rodmuchiowaniem butelek, z około 64% dla PE pierwotnego i około 53% w przypadku tworzyw wtórnych czystych do około 38% w odniesieniu do tworzyw wtórnych zanieczyszczonych oraz pogorszenie jakości tego procesu (rys. 6). Następuje bowiem wzrost udziału butelek z widocznymi zanieczyszczeniami (Załącznik I, rys. I.5), co stanowi odpad technologiczny tego procesu. Ponadto, na początku każdej próby, wzrastało zużycie tworzywa podczas stabilizowania równej długości wytłaczanych profili.



Rys.6. Ocena procesu wytłaczania z rodmuchiowaniem butelek z PE-LD:

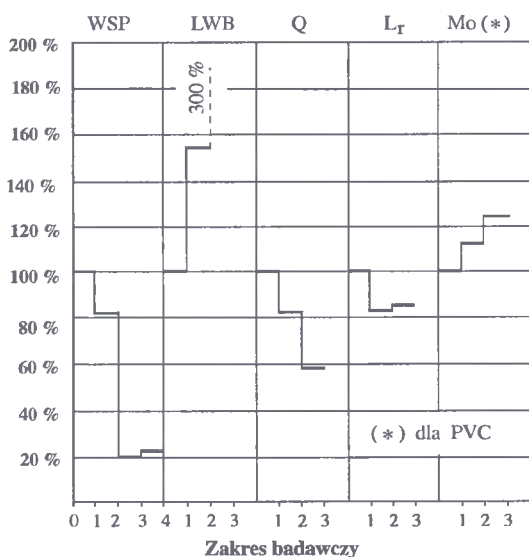
- 1 - butelki, 2 - nadlewki, 3 - tworzywo na otrzymanie równej długości węży,
- 4 - butelki odpady technologiczne, 5 - butelki z widocznymi zanieczyszczeniami

Wyniki pomiaru grubości ścianek (w trzech przekrojach poprzecznych i dwóch płaszczyznach prostopadłych) oraz masy butelek zamieszczono w tabeli 8. Jak wynika z przeprowadzonych badań, w warunkach rzeczywistych przetwórstwa, nastąpiło w tym przypadku zwiększenie średniej grubości ścianki (o około 15%) i przyrost masy butelki (o około 7%).

Tabela 8. Wyniki pomiaru masy i grubości ścianek butelek z PE-LD, dla trzech przekrojów poprzecznych i dwóch płaszczyzn prostopadłych

Tworzywo	Przekrój wzdłużny	Przekrój poprzeczny, mm				Średnia grubość mm	Masa butelki kg
		a	b	c	d		
PE-LD pierwotny	h = 15 mm	0,46	0,59	0,46	0,67	0,545	0,0322
	h = 75 mm	0,66	0,66	0,67	0,78	0,693	
	h = 140 mm	0,78	0,08	0,71	0,88	0,792	
PE-LD wtórny czysty	h = 15 mm	0,47	0,68	0,43	0,66	0,560	0,0335
	h = 75 mm	0,69	0,76	0,68	0,75	0,720	
	h = 140 mm	0,76	0,89	0,82	0,86	0,832	
PE-LD wtórny użytkowy	h = 15 mm	0,54	0,99	0,58	0,72	0,703	0,0344
	h = 75 mm	0,73	0,89	0,74	0,84	0,800	
	h = 140 mm	0,82	0,85	0,83	0,90	0,850	

Zakres zmienności analizowanych w pracach autora [17, 20, 27, 29] właściwości tworzyw wtórnych zestawiono na rysunku 7.



Rys.7. Zakres zmienności wybranych wskaźników charakteryzujących proces przetwarzania PE-LD i PVC:

1 - tworzywo pierwotne, 2 - tworzywo wtórne odpad technologiczny,
3 - tworzywo wtórne (2 lata użytkowane), 4 - tworzywo wtórne (4 lata użytkowane), * - w przypadku PVC

4.1.4. Właściwości użytkowe wytworów z tworzyw wtórnych

Analizując wyniki badań podatności badanych tworzyw na ich kolejne przetwarzanie i stosowanie, opracowano zbiór wartości względnych wybranych wskaźników. Ich zmienność związana jest ze zmiennością właściwości tych tworzyw na etapie przygotowania przetwórstwa i samego procesu przetwórstwa.

Badania właściwości wytrzymałościowych, w tym przede wszystkim wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu [20, 27, 29, 30], potwierdzają zmiany opisane w badaniach materiałowych i mogą stanowić względnie proste wskaźniki oceny właściwości tworzyw wtórnych. Podstawową część wyników badań zmienności właściwości tworzyw w zależności od ich pochodzenia i technologii przetwórstwa, ze względu na ich szczegółowy charakter, zamieszczono w Załączniku 1.

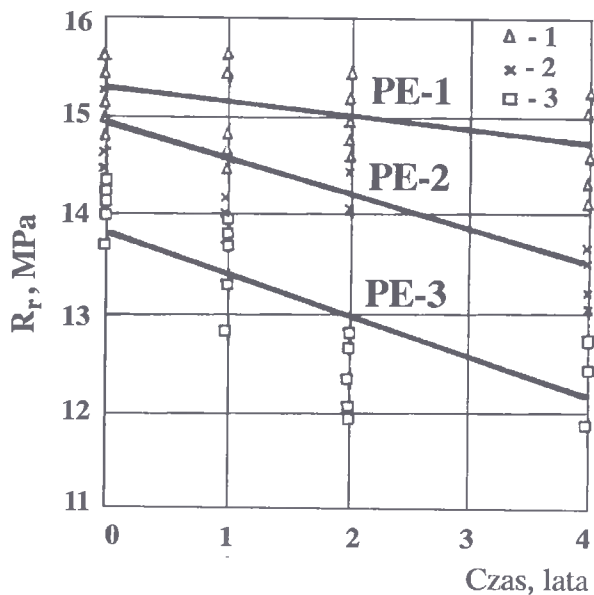
W przypadku wyznaczania granicy plastyczności R_s , zauważono, że próbki wytłaczane z aglomeratów folii charakteryzują się obniżeniem średniej wartości R_s w stosunku do tego wskaźnika dla próbek z folii, z których zostały wykonane. Wynika to przede wszystkim z wpływu kolejnego etapu przetwórstwa, jakim poddano folię PE, a więc aglomerowania i wytłaczania aglomeratów folii. Można przypuszczać ponadto, że w przypadku otrzymywania aglomeratów folii metodą wytłaczania z rozdmuchiowaniem następuje większe orientowanie tworzywa niż w przypadku samego wytłaczania. Na wartość uzyskanych wskaźników może także wpływać różnica przekroju poprzecznego próbek z folii i próbek wytłaczanych, co nie w pełni umożliwia porównanie otrzymanych wyników.

Wartości naprężenia zrywającego próbek z folii, próbek wytłaczanych i próbek wtryskiwanych analizowano biorąc pod uwagę pochodzenie polietylenu. W przypadku próbek PE-4, jak wynika z zależności pomiędzy siłą rozciągającą a wydłużeniem odcinka pomiarowego, skrócił się wyraźnie zakres odkształcenia nieodwracalnego, uzależnionego od orientacji makrocząsteczek (przyjmujących w znacznej mierze położenie równoległe do kierunku działania siły). W przypadku bardziej zdegradowanych makrocząsteczek, łańcuchy podlegające orientacji są krótsze, wydłużenie więc jest mniejsze (brak fazy tzw. wzmocnienia materiału).

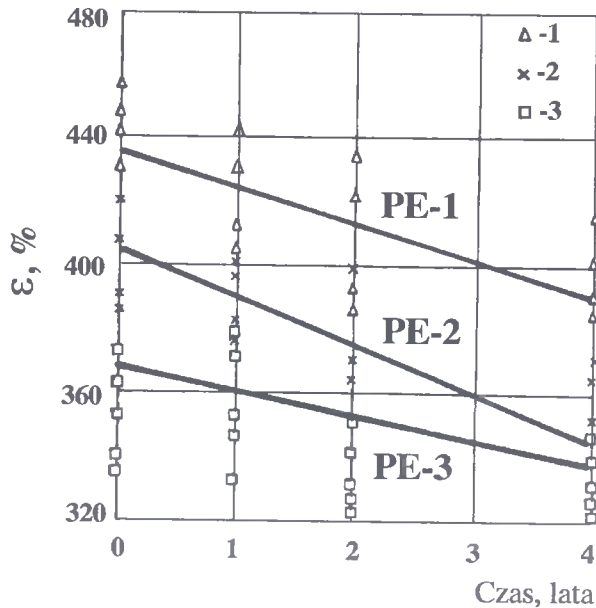
Zmniejszenie wydłużenia względnego przy zerwaniu zaobserwowano głównie w przypadku próbek z folii użytkowanej przez 4 lata (względem próbek z folii czystej) - o około 600% oraz próbek wytłaczanych z aglomeratów tych folii - o około 30% (Załącznik I, rys.1.7). Jak wynika z badań autora, dla tych samych tworzyw, w przypadku wtryskiwania, nie zaobserwowano wyraźnej zmiany naprężenia zrywającego R_r i tylko niewielkie obniżenie wydłużenia względnego przy zerwaniu ϵ .

Szczególnym przypadkiem starzenia tworzyw jest starzenie tworzyw wtórnych, których użytkowanie, składowanie i regenerowanie stanowi o ich zwiększonej podatności na te procesy, różne w stosunku do tworzyw pierwotnych. Uzyskane przez autora wyniki badań porównawczych starzenia tworzyw pierwotnych i wtórnych (odpadów technologicznych i poużytkowych - rysunek 8 i 9) [20] umożliwiły uzupełnienie opisu zmian właściwości tworzyw w modelu recykulacji całkowitej [28]. Zaproponowano tu uwzględnienie wskaźnika zmian właściwości zachodzących pomiędzy kolejnymi cyklami przetwarzania.

Badanie właściwości wytrzymałościowych w warunkach dynamicznych (prędkość zadawania odkształceń od 0,83 do 8,33 mm/s) tworzyw wtórnych otrzymanych różnymi metodami przetwórstwa (wytłaczanie i wtryskiwanie) [20] wykazało nieznaczne zmiany wartości naprężenia zrywającego w zależności od pochodzenia polietylenu. Natomiast wyraźnemu zmniejszeniu uległo wydłużenie względne przy zerwaniu próbek z aglomeratów folii użytkowanej przez 4 lata (PE-4) w stosunku do próbek z folii czystej. Na podstawie wyników badania procesu starzenia w warunkach naturalnych trzech rodzajów polietylenu w czasie od 0 do 4 lat, można stwierdzić nieznaczne obniżenie naprężenia zrywającego oraz wyraźne obniżenie wydłużenia względnego przy zerwaniu, szczególnie próbek z polietylenu poużytkowego.



Rys.8. Zależność naprężenia zrywającego R_r od czasu użytkowania PE-LD: 1 - tworzywo pierwotne, 2 - tworzywo wtórne czyste, 3 - tworzywo wtórne użytkowe



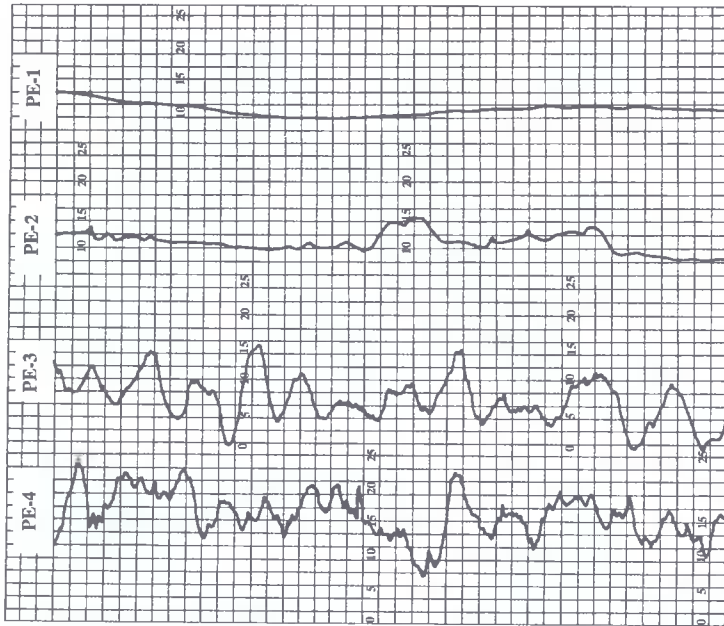
Rys.9. Zależność wydłużenia względnego przy zerwaniu ϵ od czasu t użytkowania PE-LD; oznaczenia jak na rys. 8

Odmienney charakter analizowanych właściwości tworzyw wtórnych, na przykład postaci (wynikającej z pochodzenia odpadu), wymaga specjalnych technik pomiarów, a także doboru takich parametrów, które wykazują dużą wrażliwość na zmiany właściwości tworzyw. Takim parametrem jest stan powierzchni tworzywa [36]. Nierównomierność powierzchni, jako wynik zmian struktury tworzywa w skali mikro i makro, zwykle można określić poprzez pomiar chropowatości i falistości.

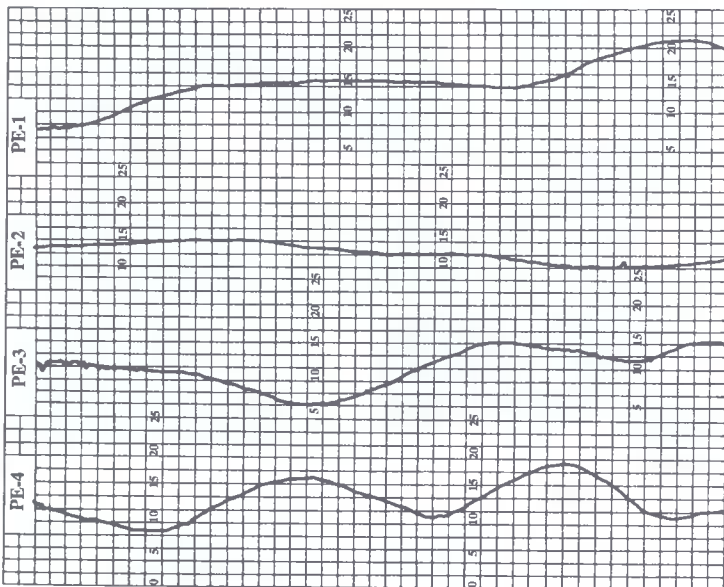
Podstawowym parametrem chropowatości powierzchni jest średnie arytmetyczne odchylenie R_a profilu nierówności od linii średniej, przy czym przez linię średnią m profilu rozumie się linię dzielącą profil nierówności w ten sposób, że suma kwadratów odchylek profilu od linii średniej stanowi minimum. Inne parametry chropowatości to wysokość R_z nierówności będąca średnią odległością pięciu najwyżej położonych wierzchołków nierówności do pięciu najniżej położonych punktów, największa wysokość R_{max} , odstęp S chropowatości powierzchni, czyli średni odstęp między wierzchołkami chropowatości na długości odcinka pomiarowego.

W analizowanych badaniach nie zaobserwowano falistości powierzchni, która stanowi odmianę nierówności o dużych odstępach wierzchołków. Zauważono natomiast wyraźny wpływ wymienionych zmiennych na chropowatość powierzchni R_a i wzrost chropowatości R_a , kilkunastokrotny w przypadku próbek wytłaczanych z tworzyw poużytkowych w stosunku do pierwotnych (rys.10). W przypadku próbek wtryskiwanych otrzymano wzrost R_a tworzyw poużytkowych w stosunku do pierwotnych o około 100% (rys.11). Podobnie w przypadku próbek wytłaczanych z rozdmuchiwaniami nastąpił przyrost chropowatości (mierzonej wzdłuż kierunku płynięcia tworzyw a w formie) o około 100%. Obniżenie podatności przetwórczej, zauważone w pomiarach m.in. WSP, LWB, \bar{M} , związane z destrukcją i degradacją struktury badanych tworzyw, jest szczególnie widoczne podczas kształtowania swobodnego - bez kalibracji, wytłaczanego polietylenu. Większy rozrzut masy cząsteczkowej w przypadku tworzyw poużytkowych, w stosunku do pierwotnych, i obniżenie lepkości stopionego tworzywa, także w przypadku wtryskiwania, wpływa na kształtowanie się powierzchni zewnętrznej wytworu. Stan powierzchni zewnętrznej próbek wytłaczanych i wtryskiwanych jest zależny od parametrów przetwórstwa (temperatury i ciśnienia). Zmiana parametrów, np. podwyższenie temperatury, może być jednak przyczyną dalszej destrukcji i degradacji tworzywa, a także środków pomocniczych (barwników, stabilizatorów).

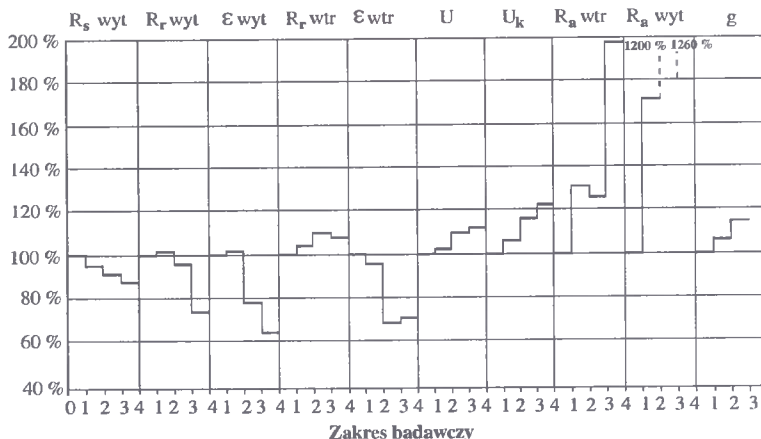
Zakres zmienności wybranych właściwości tworzyw i wskaźników charakteryzujących podatność użytkową tworzyw, dla PE-LD, w zależności od pochodzenia, przedstawiono na rysunku 12. Jak wynika z badań część wskaźników, dla tworzyw wtórnych czystych, zachowuje swoje właściwości na poziomie założonej tolerancji 20%. Inne wskaźniki w większym stopniu są podatne na zmienność warunków przetwórstwa i użytkowania, np.: wydłużenie względne przy zerwaniu ϵ (zarówno w przypadku próbek wytłaczanych i wtryskiwanych), naprężenie przy zerwaniu dla próbek wtryskiwanych, a także chropowatość R_a powierzchni próbek wytłaczanych, gdzie nastąpił 12-krotny wzrost wskaźnika.



Rys.10. Chropowatość R_a powierzchni próbek wytłaczanych z aglomeratu PE-LD, w zależności od pochodzenia tworzywa: PE-1 tworzywo pierwotne, PE-2 tworzywo pierwotne odpad technologiczny, PE-3 tworzywo wtórne z aglomeratu folii użytkowanej przez 2 lata, PE-4 tworzywo wtórne z folii użytkowanej przez 4 lata; długość odcinka pomiarowego 8 mm, powiększenie pionowe 250x, powiększenie poziome 10x



Rys.11. Chropowatość R_a powierzchni próbek wtryskiwanych z aglomeratu PE-LD w zależności od pochodzenia (oznaczenia jak na rys.10)



Rys.12. Zakres zmienności wybranych właściwości użytkowych tworzyw w zależności od pochodzenia tworzywa:

1- tworzywo pierwotne, 2 - tworzywo wtórne odpad technologiczny, 3 - tworzywo wtórne poużytkowe (2 lata użytkowania), 4 - tworzywo wtórne poużytkowe (4 lata użytkowania); R_s wyt - granica plastyczności dla próbek wytłaczanych, R_r wyt - naprężenia przy zerwaniu dla próbek wytłaczanych, ϵ wyt - wydłużenie przy zerwaniu próbek wytłaczanych, R_r wtr - naprężenia przy zerwaniu próbek wtryskiwanych, ϵ wtr - wydłużenie przy zerwaniu próbek wtryskiwanych, U - udarność próbek, U_k - udarność próbek z karbem 2V, R_a wtr - chropowatość próbek wtryskiwanych, R_a wyt - chropowatość próbek wytłaczanych, g - grubość ścianki wytłaczanych butelek

5. PODSTAWOWE OPISY ZMIAN WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁOWYCH I PRZETWÓRCZYCH TWORZYW W PROCESACH RECYRKULACJI

Zastępowanie tworzyw pierwotnych wtórnymi poprawia w pewnym stopniu bilans materiałowy i energetyczny w gospodarce. Istnieją jednak określone granice efektywności ekonomicznej recykulacji. Wynikają one z porównania nakładów energii, związanych z produkcją tworzyw pierwotnych i z recykulacją tworzyw wtórnych. Badania takie są często przedmiotem zainteresowań naukowych i technologicznych [1, 3, 7, 46, 63, 73, 74, 92, 96, 119, 121, 131, 152, 167, 178, 192].

Opisy matematyczne związane z zawracaniem tworzyw wtórnych dotyczą najczęściej: bilansu materiałowego, bilansu energetycznego, zmiany właściwości tworzyw, a także wybranych elementów monitorowania środowiska odpadów i warunków ich powstawania [3, 33, 61, 82, 99, 108, 124, 139, 173, 189, 197].

Głębsza analiza efektywności procesów recykulacji tworzyw powinna uwzględnić częściowe rozproszenie energii i koszty w przypadku gromadzenia odpadów oraz ich transportu do miejsca odzyskiwania. Należy uwzględnić tu również koszty inwestycyjne oraz koszty eksploatacyjne w zakładach recykulacji materiałów. Do rozwiązywania wymienionych problemów, wybiegających poza proste rozpatrywanie bilansu materiałowego i energetycznego, służy ekobilans. Jest on narzędziem uwzględniającym wpływ na środowisko produktów, surowców i procesów, z możliwością porównywania z innymi materiałami - przedstawiony m.in. w pracy pod red. A. Błędzkiego [46]. W wielu działaniach przemysłowych ekobilans traktowany jest jako instrument marketingu [189]. Składnikami ekobilansu są: zapotrzebowanie energii, emisja gazów, obciążenie ścieków wody, odpady stałe (objętość składowania), a także wskaźnik GWP (Global Warming Potential). W przypadku opakowań z tworzyw, w stosunku do innych materiałów, takich jak papier i szkło, z uwzględnieniem w/w składników, wynik ekobilansu jest bardziej korzystny.

Modelowanie zmian właściwości tworzyw wtórnych przy wielokrotnym przetwarzaniu i stosowaniu ułatwia przewidywanie właściwości tych tworzyw; można tu uwzględnić zależność od stopnia zmieszania z tworzywami pierwotnymi [1, 104, 161, 180, 187], a także zależność od krotności cykli przetwórstwa. W części modeli dąży się do optymalnego opisu krzywej, według której następują zmiany właściwości, w innych przypadkach poszukuje się zbioru wskaźników (właściwości) mających wpływ na te zmiany. Osobną grupę stanowią tu modele obiegów, w których występuje wyłącznie tworzywo wtórne. Znany jest model recykulacji całkowitej, uwzględniający zmianę wybranej właściwości w zależności od krotności cykli przetwórstwa [180]. Model ten został opracowany dla tworzyw termoplastycznych z założeniem, że czas użytkowania ma niewielki wpływ na zmianę właściwości. Jest to słuszne, jeżeli dotyczy odpadów technologicznych lub wytworów o bardzo krótkim czasie użytkowania. Jeżeli w procesach recykulacji używa się odpadów poużytkowych lub technologicznych, których czas użytkowania (przechowywania, starzenia) jest

znaczny, wówczas założenie to jest dużym uproszczeniem. Jak wynika z literatury, czas użytkowania dla 20% odpadów jest dłuższy niż 1 rok, a dla 60% powyżej 8 lat [3].

W tabeli 9 przedstawiono zbiór podstawowych parametrów dla wybranych modeli, a także zakres i ograniczenia w ich stosowaniu.

Tabela 9. Podstawowe modele zmian właściwości tworzyw wtórnych w procesach recykulacji

Model	Podstawowe parametry i założenia	Zakres stosowania i ograniczenia
J. Kapko [104]	k, ϕ, n, R_i $k = \text{const}, k < 1$ $\phi = \text{const}, \phi < 1$	- założenie stałego stopnia pogorszenia właściwości, k - założenie stałego udziału tworzywa wtórnego w cyklu wtórnego przetwórstwa, ϕ
R. Sikora A. Kuczmaszewska [187]	k, ϕ, n, R_i $k \neq \text{const}; k = f(n)$	- założenie zmienności współczynnika pogorszenia właściwości, np. w funkcji cykli, n
R. Sikora [180]	k, ϕ, n, R_i $\phi = 1$	- dotyczy przetwórstwa z 100% udziałem tworzywa wtórnego
M. Bieliński [37]	k, ϕ, n, t, R_i	- dotyczy przetwórstwa, gdy czas użytkowania pomiędzy poszczególnymi cyklami jest długi (rys. 6, 7)

gdzie:

- k - współczynnik pogorszenia właściwości tworzyw,
- ϕ - stopień zawracania tworzywa (udział tworzywa wtórnego w przetwórstwie),
- n - liczba cykli,
- t - czas użytkowania na poszczególnych etapach,
- R_i - wybrana właściwość w i -tym cyklu wtórnego przetwórstwa.

W proponowanym przez autora modelu recykulacji całkowitej [37] założono odmienną interpretację współczynnika opisującego zmianę właściwości. Jak wynika z badań starzeniowych, przeprowadzonych przez autora w warunkach rzeczywistych w latach 1986-1990, czas użytkowania w przypadku badanych tworzyw wtórnych miał wpływ na wartość przyjętych do oceny wskaźników [20] (rys.8 i 9). Zaproponowany w modelu współczynnik k jest funkcją dwóch zmiennych; krotności cykli n i czasu użytkowania t . Zgodność modelu i wyników badań eksperymentalnych w przypadku PE-LD dla $n = 3$ i $t = 4$, szacowana dla R_r i ϵ jako stosunek wartości uzyskanej z pomiarów do obliczonej, wynosi 0,88. W proponowanym modelu można również poszukiwać granicznych dopuszczalnych krotności i czasów użytkowania, dla różnych wskaźników określających właściwości tworzyw wtórnych.

6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ, WNIOSKI

Wyniki badań oraz rozważania na temat materiałowej i przetwórczej charakterystyki tworzyw, głównie PE-LD, związane były przede wszystkim z oceną wpływu warunków użytkowania, a także metod przetwórstwa i regenerowania, na zakres zmienności właściwości tworzyw wtórnych oraz określenie dalszej przydatności wybranej grupy tworzyw termoplastycznych.

Zazwyczaj do oceny właściwości tworzyw przyjmuje się zbiór wskaźników charakterystycznych dla wybranego zakresu stosowania. W niniejszych badaniach zbiór ten dotyczy oceny najczęściej stosowanych technologii przetwórstwa: wtryskiwania, wytłaczania i wytłaczania z rozdmuchiwaniami. Przyjęta w pracy metodyka postępowania uwzględnia kolejne etapy „istnienia” tworzywa, od materiału wejściowego w procesie produkcji, poprzez użytkowanie, do kolejnego stosowania. Analizę problemu rozpoczęto od określenia zbioru właściwości tych tworzyw na wejściu do procesu regenerowania i przetwórstwa (tab. 6), poprzez właściwości na etapie przetwórstwa, w tym rozdrabniania, a także właściwości użytkowe wytworów z tych tworzyw. Niezbędne okazało się tu określenie granicy przetwarzalności badanych tworzyw. W pracy przyjęto poziom zmiany (najczęściej obniżenia) właściwości o 20% w stosunku do tworzyw pierwotnych. W eksperymencie w warunkach rzeczywistych i laboratoryjnych, na każdym z wymienionych etapów, zaobserwowano grupę wskaźników najbardziej reprezentatywnych dla weryfikowanych właściwości. Zmienność właściwości w stosunku do tworzyw pierwotnych dotyczy przede wszystkim grupy tworzyw poużytkowych. Właściwości materiałowe, charakteryzowane na wejściu do procesu, to przede wszystkim: masa cząsteczkowa \bar{M} i jej rozrzut, stopień krystaliczności badanych próbek, a także masa usypowa, kąt usypu i rozkład frakcji sitowych rozdrobnionych tworzyw.

W pracy, zdaniem autora, udało się zweryfikować hipotezę o konieczności stosowania specyficznych metod badawczych, umożliwiających ocenę użyteczności wytworów z tworzyw wtórnych. Potwierdzają to relacje zachodzące pomiędzy wynikami badań właściwości tworzyw oznaczanymi metodami standardowymi (\bar{M} , WSP, R_p , ϵ , U), a specyficznymi dla tworzyw wtórnych (siła cięcia τ w przyrządzie wielokrawędziowym własnej konstrukcji, kąt usypu i masa usypowa - w przyrządzie własnej konstrukcji, LWB, chropowatość R_a , badania starzeniowe) związanymi z ich postacią i pochodzeniem.

Obserwacja powierzchni zewnętrznej ziaren aglomeratu folii PE nie potwierdziła hipotezy zamieszczonej w pracach [113, 114], że ziarna aglomeratu zostają uformowane z pojedynczych płatków folii („ziarna aglomeratu przyjmują kształt opływowy zwitka folii”). Z przeprowadzonych w pracy badań wynika, że pojedyncze ziarno aglomeratu stanowi grupa płatków folii połączonych kohezynie, a wielkość ziarna determinowana jest przez stan krawędzi tnącej i wielkość otworów sita [17, 19, 20].

Z punktu widzenia zjawisk dominujących, występujących w tworzywie na skutek użytkowania, mających swoje odzwierciedlenie w zjawiskach destrukcji i degradacji struktury, należy podkreślić wyraźną korelację wybranych wskaźników przetwórczych i użytko-

wych, takich jak m.in.: WSP, LWB, droga płynięcia w formie spiralnej, właściwości wytrzymałościowe, chropowatość z wynikami otrzymanymi podczas badań materiałowych.

Wyniki, które uzyskano w badaniach masy cząsteczkowej, lepkości, spektrofotometrycznych, derywatograficznych, mikroskopowych (mikroskopia skaningowa i optyczna), wskaźników przetwórczych (WSP, LWB, droga płynięcia w formie spiralnej), wytrzymałościowych (R_t , τ , E , ε , U) w zaproponowanym zakresie badań, stanowią uzupełnienie dotychczasowego stanu wiedzy z zakresu badań tworzyw wtórnych. Potwierdzają również pełną możliwość wykorzystywania odpadów technologicznych w podstawowych procesach przetwórstwa tworzyw. Zaobserwowany w opisywanych badaniach nieznaczny wpływ zjawisk destrukcji, degradacji i sieciowania w tej grupie tworzyw (oznaczonych w pracy symbolem PE-2), uzasadnia stosowanie w wielu przypadkach nawrotu odpadów technologicznych w miejscu ich powstawania.

Zmniejszenie masy cząsteczkowej w przypadku tworzyw poużytkowych utrudnia, stosowane często w praktyce, mieszanie ich z tworzywami pierwotnymi. Występują tu również utrudnienia w homogenizacji z materiałami dodatkowymi, np. pigmentami.

Dla tworzyw wtórnych czystych i poużytkowych, zanieczyszczonych innymi materiałami, np. PVC + papier; zaproponowano, na podstawie eksperymentu przeprowadzonego w warunkach laboratoryjnych, technologię otrzymywania elementów konstrukcyjno-izolacyjnych.

Dotychczas brak było analizy przetwarzalności i właściwości PE-LD od czasu użytkowania i różnych procesów przetwórstwa, w powiązaniu z właściwościami tworzywa na wejściu do procesu. Tak przyjęty program badań pozwolił na zaobserwowanie m.in. zmniejszenia wpływu zmienności właściwości tworzyw poużytkowych na właściwości wytworów z tych tworzyw. Dotyczy to przede wszystkim wskaźników wytrzymałościowych, takich jak naprężenia zrywające i wydłużenie względne przy zerwaniu, dla próbek wtryskiwanych w stosunku do próbek wytłaczanych. Potwierdza to więc hipotezę pracy, dotyczącą możliwości zmniejszenia wpływu zmienności właściwości tworzyw poużytkowych na właściwości wytworów z tych tworzyw poprzez dobór metod i parametrów przetwórstwa.

Weryfikację tej hipotezy kontynuowano podczas badania podatności tworzyw na quasi-ściananie. Podczas rozdrabniania w warunkach quasi-ścianania udało się uzyskać wyraźne obniżenie udziału frakcji pylistej tworzyw, w stosunku do rozdrabniania w innych warunkach, a także nieznaczny przyrost temperatury rozdrabnianego tworzywa o ok. 20 K.

Podstawowe wymagania stawiane sposobom regenerowania tworzyw, dotyczące uzyskania oczekiwanych właściwości we wtórnym przetwórstwie, związane były z wyznaczeniem charakterystycznych właściwości tworzyw. Przyjęte do analizy wskaźniki uwzględniały zakres zmian właściwości wynikających z wtórnego przetwórstwa i użytkowania, a także obniżenia destrukcyjnego wpływu procesów regenerowania. Zmiana parametrów przetwórstwa, np. temperatury czy momentu obrotowego, jak wynika z badań, może poprawić częściowo wartość przyjętych do analizy wskaźników.

Podczas analizowania procesów rozdrabniania poszukiwano takich rozwiązań, w których zadawane obciążenia są zbliżone do poziomu wytrzymałości doraźnej (na ściananie) tworzyw, co ogranicza liczbę obciążeń mniejszych i większych niż oczekiwane. W tym zakresie poszukiwań podjęto się wyznaczenia podatności tworzyw na quasi-ściananie, poprzez zaproponowanie modeli fizycznych do:

- badania procesów ścianania (roz.4.1.2) z wykorzystaniem przyrządu własnej konstrukcji, umożliwiającego cięcie wielu ziaren, na standardowej maszynie

wytrzymałościowej, co przybliży warunki rzeczywiste procesu, a także pozwala unikać błędów związanych z niejednorodnością kształtu i wymiarów rozdrobnionych tworzyw wtórnych,

- badania ściskania ze skręcaniem, z wykorzystaniem przyrządu własnej konstrukcji, mających swoje uzasadnienie przy ocenie procesu przemieszczania się rozdrabnianego materiału pomiędzy tarczami rozdrabniacza, stanowiącego wstępną egzemplifikację opisu przemieszczania się materiału w zaproponowanym równaniu, ważne szczególnie dla materiałów kruchych,
- wyznaczania kąta usypu w warunkach dynamicznych, z wykorzystaniem przyrządu własnej konstrukcji umożliwiającego wyznaczenie granicznej wartości kąta usypu i spłykości materiału.

Ze zrealizowanego w warunkach rzeczywistych eksperymentu wynika, że przy szczelinie między tarczami rozdrabniacza $s = 1,2$ mm, w przypadku polietylenu, przy stałych parametrach, takich jak średnica otworów tnących $d = 15$ mm i grubości tarcz $h = 8$ mm, uzyskano najniższe opory rozdrabniania (związane to było z ograniczeniem przepływu rozdrobnionego tworzywa pomiędzy tarczami). Zależność momentu obrotowego M i wydajności W procesu rozdrabniania w przypadku PE i PP opisano w [20]. Jak wynika z badań przeprowadzonych dla innych materiałów, np. biologicznych, wydajność procesu rozdrabniania wyraźnie rośnie przy wzroście szczeliny, występuje także niewielki wzrost oporów rozdrabniania [40, 88].

Opracowana i opisana metodyka badań, a także aparatura pomiarowa do wyznaczania podstawowych charakterystyk ruchowych oraz efektywności rozdrabniania w rozdrabniaczach wielotarczowych, była stosowana w przypadku tworzyw wielkocząsteczkowych, jak również innych materiałów.

W pracy zaproponowano opisy matematyczne dotyczące obciążeń i przekrojów rozdrabniania w wymienionych rozdrabniaczach, które posłużyły do powstania modelu symulacyjnego (TEST 2, Załącznik III). Występująca tu możliwość doboru cech konstrukcyjnych rozdrabniaczy wielotarczowych, w zależności od podatności na rozdrabnianie materiałów o różnych właściwościach lepkosprężystych, jest dodatkowym osiągnięciem rozprawy. Egzemplifikacją poszukiwań rozwiązania konstrukcyjnego o najwyższej równomierności przekroju rozdrabniania, dla grupy założonych wstępnie cech konstrukcyjnych, są wyniki badań zamieszczone w Załączniku II (rys.II.6-9).

Wyniki badań zamieszczone w pracy autora [20], stanowiły podstawy do zaproponowania modelu recyrkulacji całkowitej charakteryzowanego w tabeli 9 i opisanego w [37]. Opisy te są szczególnie ważne dla tworzyw o długim czasie t użytkowania. Przy uwzględnieniu tylko krotności przetwórstwa obowiązują wcześniejsze modele innych autorów.

Wnioski, uwagi i spostrzeżenia zawarte w pracy wskazują na kierunki przyszłych badań, takich jak:

- dalsze badania nad podatnością tworzyw wtórnych na procesy przetwórstwa, z uwzględnieniem tworzenia specyficznego zakresu zastosowań,
- doskonalenie procesów i metodyki ich doboru w zakresie mycia, czyszczenia i selekcji tworzyw poużytkowych,
- dalszy rozwój konstrukcji rozdrabniaczy wielotarczowych, poprzez poszukiwanie z jednej strony uniwersalnych cech tego rozwiązania, z drugiej specyficznych możliwości rozdrabniania materiałów trudno rozdrabialnych,
- doskonalenie procesów organizacyjnych i prawnych w zakresie technicznym i ekonomicznym, z preferowaniem ochrony środowiska naturalnego.

ZAŁĄCZNIK I

Wpływ wybranych wskaźników użytkowych na właściwości wtórnego polietylenu

I.1. Wprowadzenie

Rozwiązania szczegółowe problemów sformułowanych w pracy uzupełniono w Załączniku I. Obejmuje on zakres planowanych badań i dotyczy poszukiwania związków pomiędzy postacią tworzywa, czasem użytkowania oraz jego pochodzeniem, a dalszym przetwórstwem i stosowaniem.

Z zakresu badań wynikała potrzeba poznania wpływu:

- postaci tworzywa; folia, próbki wytłaczane, próbki wtryskiwane,
- umownego stopnia czystości - tworzywo pierwotne, tworzywo wtórne czyste (odpad technologiczny), tworzywo wtórne zanieczyszczone, odpad użytkowy,
- czasu użytkowania; 0 - odpad technologiczny, 2 lata (folia rolnicza PE-LD), 4 lata (folia rolnicza PE-LD),
- na wybrane właściwości materiałowe, przetwórcze i użytkowe wtórnego polietylenu.

W badaniach [16, 20, 29] określono wpływ wymienionych czynników na następujące właściwości próbek z polietylenu regenerowanego:

- strukturę powierzchni zewnętrznej w badaniach mikroskopowych (mikroskopia elektronowa i optyczna), udział fazy krystalicznej - metodą DSC, masę cząsteczkową \overline{M}_n , \overline{M}_w , \overline{M}_v i jej rozrzut,
- charakterystykę widmową - metody spektrofotometryczne,
- właściwości wytrzymałościowe (naprężenia przy zerwaniu, wydłużenie względne przy zerwaniu, moduł Younga, udamność z karbem i bez karbu).

Większość omawianych badań realizowano w Versuchsanstalt für Kunststofftechnik w Wiedniu w ramach stypendium naukowego. Obserwację makrostruktury powierzchni zewnętrznej badanego polietylenu przeprowadzono z użyciem mikroskopu elektronowego JEOL JSM 25 S III (produkcji japońskiej), natomiast z wykorzystaniem mikroskopu optycznego Polyvar (Reichter Jung) obserwowano stan powierzchni przekrojów poprzecznych badanych próbek.

Do badania wskaźnika szybkości płynięcia WSP używano plastometru obciążnikowego firmy Zwick, a badania spektrofotometryczne realizowano z wykorzystaniem spektrofotometru firmy Beckmann. Wyniki badań opisano w kolejnych pracach autora [20, 29]. Udział fazy krystalicznej określono metodą DSC, a masę cząsteczkową i jej rozrzut metodą GPC.

Badania właściwości wytrzymałościowych próbek z folii, próbek wytłaczanych i wtryskiwanych, w warunkach statycznego rozciągania, realizowano na uniwersalnej elektronicznej maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick 1484. Wyposażenie maszyny

umożliwiło pomiar Δl , a także wykreślanie krzywych do wyznaczania współczynnika sprężystości wzdłużnej. Do badania wpływu prędkości zadawania obciążeń i temperatury na właściwości wytrzymałościowe próbek PE użyto maszyny wytrzymałościowej Instron typu 1114 z komorą klimatyczną Instron typ 1320 w laboratorium ZTS ERG Wąbrzeźno.

Próby udarnościowe realizowano zgodnie z normami dla próbek z karbem 2V i bez karbu z wykorzystaniem urządzenia firmy Zwick typ 5102.

I.2. Charakterystyka materiałów użytych w badaniach

Podstawą do opracowania programu badań były wiadomości dotyczące badań doświadczalnych zamieszczone w pracach [11, 46, 111, 128, 157, 159, 180, 207].

Charakterystyka badanych materiałów i metodyka badań, zamieszczona w pracach autora [16, 20, 29], została przedstawiona w formie syntetycznej w tabelach I.1 i I.2.

Tabela I.1. Ogólna charakterystyka badanych materiałów

Umowny stopień czystości tworzywa	Materiał wejściowy, postać, pochodzenie	WSP P = 49 N T = 463K g/10 min	LWB %	Udział fazy krystalicznej %	Masa cząsteczkowa metoda Ubbelohde'a
1 – tworzywo pierwotne	granulat PE-LD II 003/GO	1,04	15	* 37,4	21900,7
				** 31,4	
				*** 32,5	
2 – tworzywo wtórne	folia PE-LD odpad technologiczny, aglomerat	0,90	25	* 32,7	18215,0
				** 30,8	
				*** 30,5	
3 – tworzywo wtórne	folia PE-LD użytkowana 2 lata, aglomerat	0,22	60	* -	- ****
				** 33,2	
				*** 34,3	
4 – tworzywo wtórne	folia PE-LD użytkowana 4 lata	0,44	75	* 31,5	- ****
				** 30,7	
				*** 30,4	

* - udział fazy krystalicznej w przypadku granulatu PE-LD i aglomeratów folii PE,

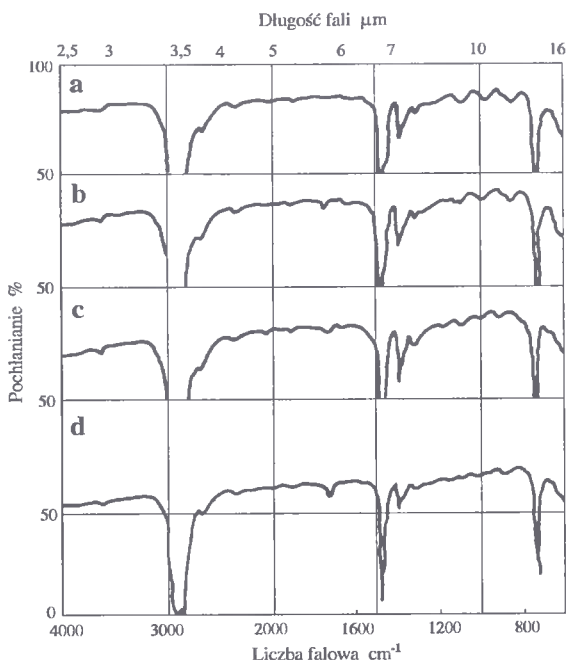
** - udział fazy krystalicznej w przypadku próbek wytłaczanego PE,

*** - udział fazy krystalicznej w przypadku próbek wtryskiwanego PE,

**** - z pomiarów wiskozymetrycznych (metodą Ubbelohde'a) nie wyznaczono masy cząsteczkowej próbek (PE-3 i PE-4) ze względu na niecałkowite rozpuszczenie aglomeratów PE w ksylene, podobnie w badaniach lepkościowych rozcieńczonego PE, wykonywanych za pomocą reometru kapilarnego, nie uzyskano wyników dla próbek z tworzyw poużytkowanych.

Próbki PE-LD, różniące się pochodzeniem, poddano analizie spektrofotometrycznej w podczerwieni, porównując następnie widma tworzyw wtórnych z widmem tworzywa pierwotnego. Wybrano najczęściej stosowany zakres długości fali promieniowania, mianowicie od 2,5 do 16 μm . Na rysunku I.1a przedstawiono widmo w podczerwieni granulatu polietylenu (PE-1) z charakterystycznymi dla poliolefin pasmami

absorpcji przy 2920 i 1479 cm^{-1} , pochodzącymi od grup metylenowych $-\text{CH}_2$ oraz ze szczególnymi dla polietylenu pasmami absorpcji przy 730 i 721 cm^{-1} .



Rys. I.1. Widmo absorpcyjne PE-LD w podczerwieni:

a) granulatu, b) aglomeratu folii PE czystej, c) aglomeratu folii PE użytkowanej przez 2 lata, d) aglomeratu folii PE użytkowanej przez 4 lata

W pierwszym etapie starzenia (rys.I.1.b) w widmie tworzywa wtórnego czystego pojawia się, głównie na skutek przetwórstwa (metodą wytlączania z rozdmuchiwaniami), nowe pasmo absorpcji o maksimum odpowiadającym liczbie falowej 1730 cm^{-1} . Absorpcję tę wywołuje grupa karbonylowa $\text{C}=\text{O}$, co świadczy o zmianach związanych z utlenianiem. W próbkach polietylenu poddawanego dłuższemu działaniu czynników atmosferycznych (PE-3) następuje wzrost stężenia grup karbonylowych i pojawienie się grup $\text{C}=\text{O}$ typu ketonowego (1718 cm^{-1}) - głównie ze względu na starzenie termiczne, oraz grup $\text{C}=\text{O}$ typu aldehydowego (1730 cm^{-1}) - ze względu na naświetlanie promieniami UV (rys.I.1.c). Dla próbek z folii użytkowanej przez 4 lata (PE-4) następuje dalszy wzrost stężenia grup $\text{C}=\text{O}$ (rys.I.1.d). W próbkach tworzyw użytkowanych pojawia się również maksimum absorpcji charakterystyczne dla wiązań nienasyconych (888 i 908 cm^{-1}), których liczba wzrasta w próbkach poddanych degradacji cieplnej i UV, a także 3559 cm^{-1} , charakterystyczne dla grupy wodoronadtlenkowej, związanej z obecnością tlenu.

Tabela I.2. Wyniki oznaczania masy cząsteczkowej metodą wysokotemperaturowej chromatografii żelowej (GPC) w tys.

Oznaczenie próbek	Średnio-liczbowa masa cząsteczkowa \bar{M}_n */**	Średnio-wagowa masa cząsteczkowa \bar{M}_w */**	Lepkościowo-średnia masa cząsteczkowa \bar{M}_v */** **	Miara rozkładu masy cząsteczkowej \bar{M}_w/\bar{M}_n */**	Graniczna liczba lepkościowa [η] */**
PE-1	19,6/18,9	137,9/110,6	103,6/86,9	7,04/5,85	1,73/1,52
PE-2	17,9/19,7	92,6/95,4	77,3/79,4	5,17/4,84	1,40/1,42
PE-3	16,8/16,1	91,4/94,1	72,7/73,1	5,44/5,85	1,34/1,34
PE-4	13,0/12,9	49,8/54,6	40,9/44,0	3,83/4,23	0,88/0,93

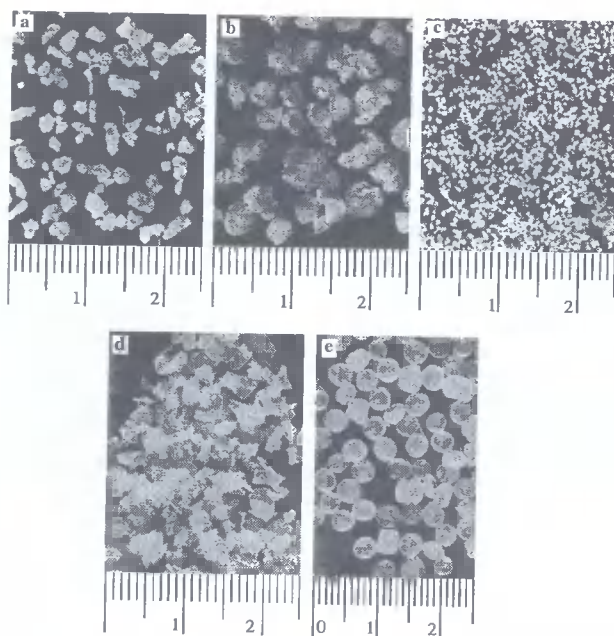
* - dla próbek wytłaczanych

** - dla próbek wtryskiwanych

*** - dla PE: $K = 3,95 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0,726$; dla PS: $K = 1,90 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0,655$

I.3. Wyniki badań mikroskopowych

Dla pełniejszej analizy stosowanych w przetwórstwie wtórnym tworzyw, do badań ze względu na wysoką niejednorodność kształtu i wymiarów, przyjęto aglomerat folii PE-LD. Na rysunku I.2. przedstawiono różne postacie wtórnego polietyleny; od trzech podstawowych frakcji sitowych aglomeratu PE (a-c), poprzez płatki folii PE (d) aż do regranulatu PE (e).

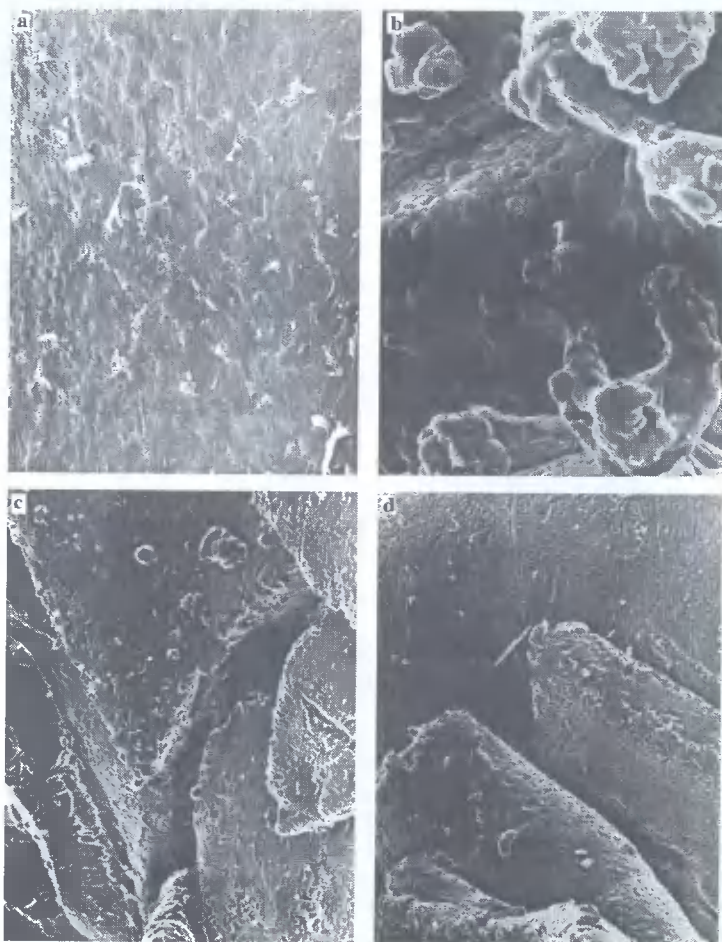


Rys.I.2. Różne postacie wtórnego polietyleny w zależności od sposobu regeneracji:
a, b, c - podstawowe frakcje aglomeratu folii PE-LD, d - płatki folii, e - regranulat PE-LD

Na rysunku I.3 przedstawiono wyniki badań mikroskopowych powierzchni zewnętrznej stosowanego w pracy tworzywa (PE-LD).

Jak wynika z przedstawionych zdjęć, stan powierzchni zewnętrznej aglomeratu PE-LD, w stosunku do granulatu (tworzywo pierwotne - rys.I.3.a) różni się zasadniczo pod względem rozwinięcia powierzchni. Na rysunkach I.3.b, I.3.c, I.3.d widoczne są wyraźne efekty procesu zagęszczania metodą aglomeracji, która polega na wstępnym rozdrobieniu folii na płatki i następnie na zagęszczeniu tych płatków (na skutek tarcia wewnętrznego i zewnętrznego) w celu zwiększenia masy nasypowej.

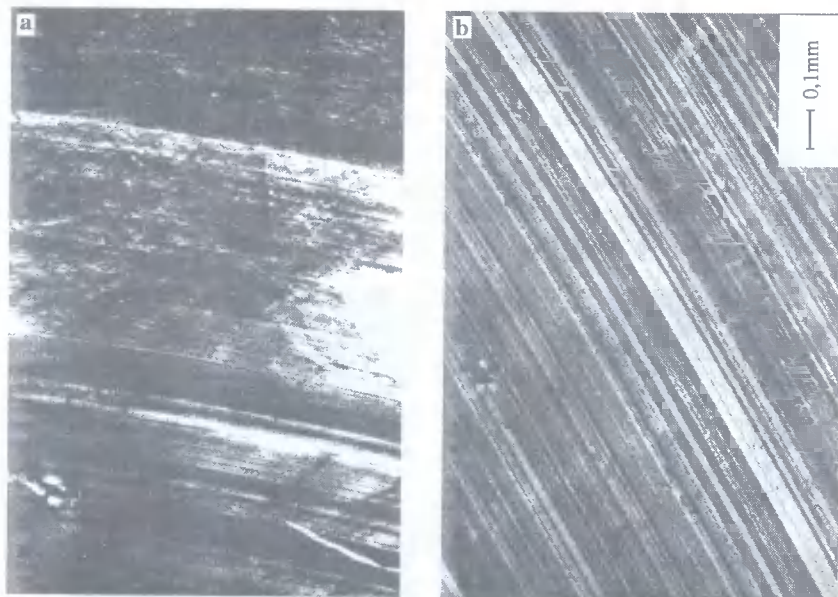
Stan powierzchni aglomeratów, jak wynika z przedstawionych zdjęć, zwiększa podatność tego materiału na gromadzenie się na powierzchni zanieczyszczeń i wilgoci. Ważną może tu być również obecność frakcji pylistej tworzywa (widocznej na rysunkach I.3.b i I.3.c), która jest nierozłącznym elementem każdego procesu rozdrabniania, i najczęściej jest przyczyną zwiększania podatności tworzywa na destrukcję.



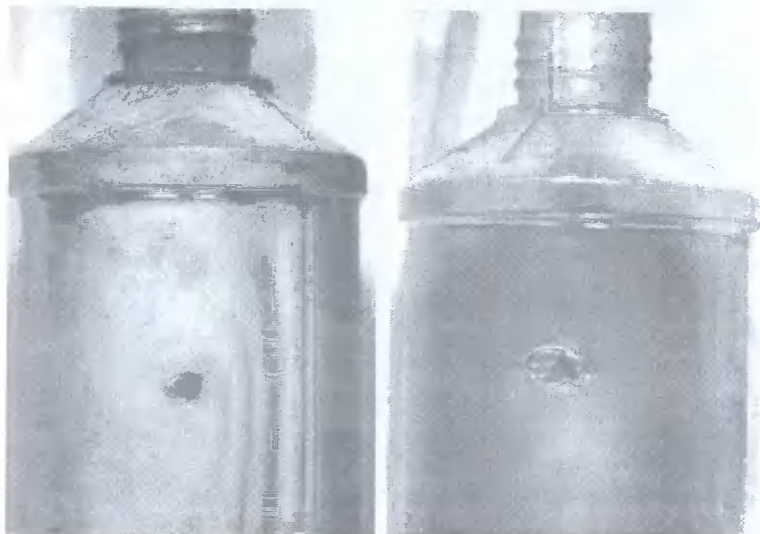
Rys. I.3. Zdjęcia mikroskopowe powierzchni polietylen
 a) powierzchnia granulatu PE-LD II 003400 pow. 180x, b) powierzchnia aglomeratu z folii PE pow. 180x, c), d) powierzchnia aglomeratu z folii PE pow. 55x



Obecność zanieczyszczeń podczas procesu wytłaczania i wtryskiwania aglomeratów potwierdzona została w badaniach mikroskopowych (przykładowe zdjęcia zamieszczono na rysunku I.4.a i I.4.b), a także w warunkach rzeczywistych przetwórstwa podczas wytłaczania z rozdmuchiwaniem butelek (rys.I.5).

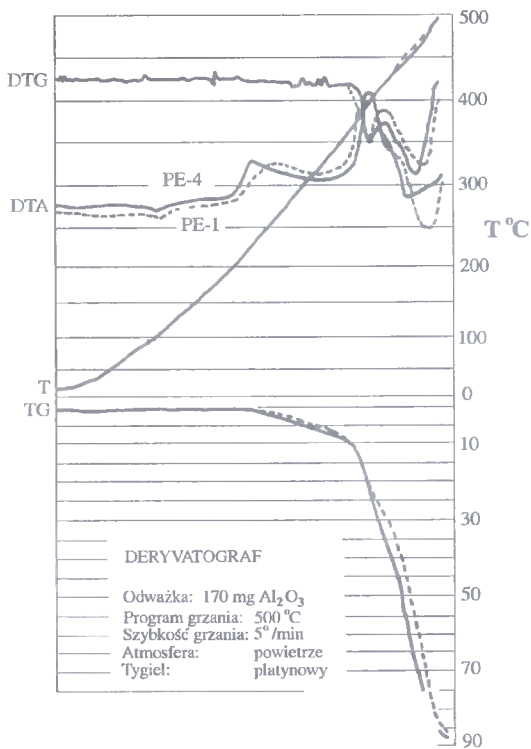


Rys.I.4. Zdjęcia powierzchni przekroju poprzecznego próbek, pod mikroskopem optycznym, tworzywa wytłaczanego: a) wtryskiwanego, b) z widocznymi mikropęknięciami



Rys.I.5. Zdjęcia próbek z widocznymi zanieczyszczeniami użytkowymi

W badaniach derywatograficznych, na podstawie przebiegu krzywych TG, DTG, DTA (rys.I.6) również zaobserwowano zmiany w strukturze tworzywa związane z jego użytkowaniem.



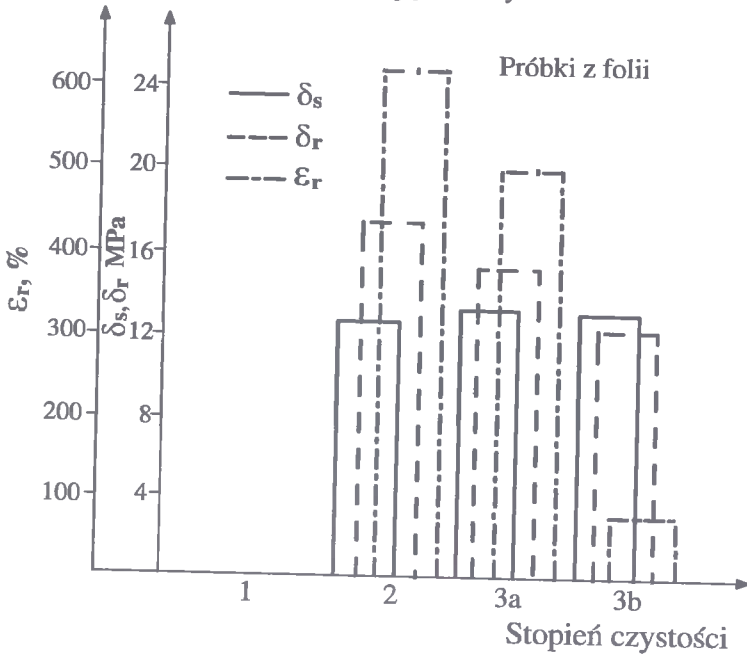
Rys. I.6. Wyniki badań derywatograficznych:
PE-1 polietylen pierwotny, PE-4 polietylen wtórny
użytkowany przez 4 lata

I.4. Wyniki badań wytrzymałości próbek folii przy statycznym rozciąganiu

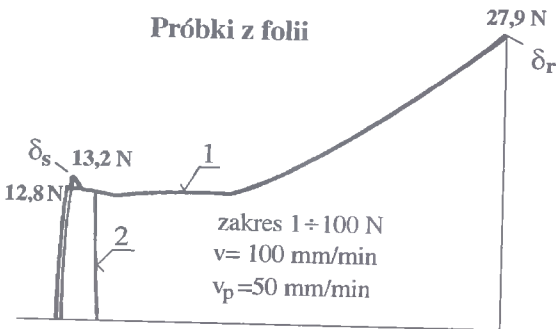
Na rysunku I.7 przedstawiono zależność naprężeń R_s i R_r oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu ϵ od umownego stopnia czystości próbek folii polietylenowej. Przykładową zależność pomiędzy siłą rozciągającą a wydłużeniem odcinka pomiarowego Δl (rys.I.8) przedstawia wykres sporządzony bezpośrednio przez urządzenie rejestrujące maszyny wytrzymałościowej.

Z analizy uzyskanych danych wynika, że naprężenia R_s (granica plastyczności) próbek otrzymanych z folii są w przybliżeniu stałe, maleje natomiast w sposób wyraźny wartość naprężenia R_r przy zerwaniu. Wydłużenie względne ϵ przy zerwaniu maleje znacznie, szczególnie w przypadku folii ogrodniczej użytkowanej przez 4 lata.

Pogorszenie właściwości wytrzymałościowych jest wynikiem obniżenia stopnia krystaliczności struktury badanych próbek polietylenu (tab.1.1), a także niekorzystnego wpływu zanieczyszczeń na strukturę polietylenu i wpływu czasu oraz warunków użytkowania, związanych z destrukcją i degradacją struktury.



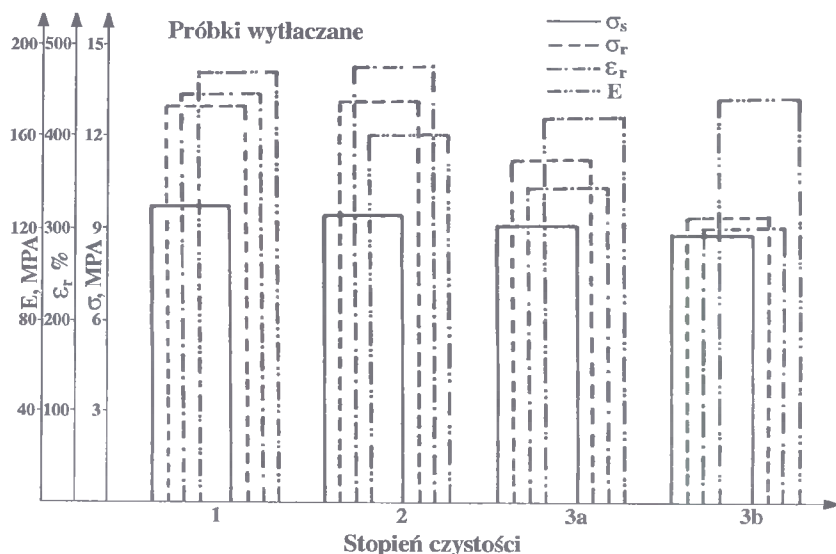
Rys.1.7. Zależność granicy plastyczności R_s , naprężeń przy zerwaniu R_r oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu ϵ od umownego stopnia czystości polietylenu - dla próbek z folii



Rys.1.8. Zależność pomiędzy siłą rozciągającą a wydłużeniem odcinka pomiarowego otrzymana dla próbek z folii, bezpośrednio z maszyny wytrzymałościowej. Prędkość odkształcania próbki 100 mm/min, prędkość przesuwu papieru 50 mm/min, skala obciążeń 1-100 N; 1 - dla folii czystej, 2 - dla folii użytkowanej 4 lata

I.5. Wyniki badania właściwości wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu próbek wytłaczanych

W przypadku próbek wytłaczanych wyznaczano m.in.: granicę plastyczności R_s , naprężenia przy zerwaniu R_r , wydłużenie względne ϵ przy zerwaniu oraz współczynnik sprężystości wzdłużnej (moduł Younga) E przy rozciąganiu.



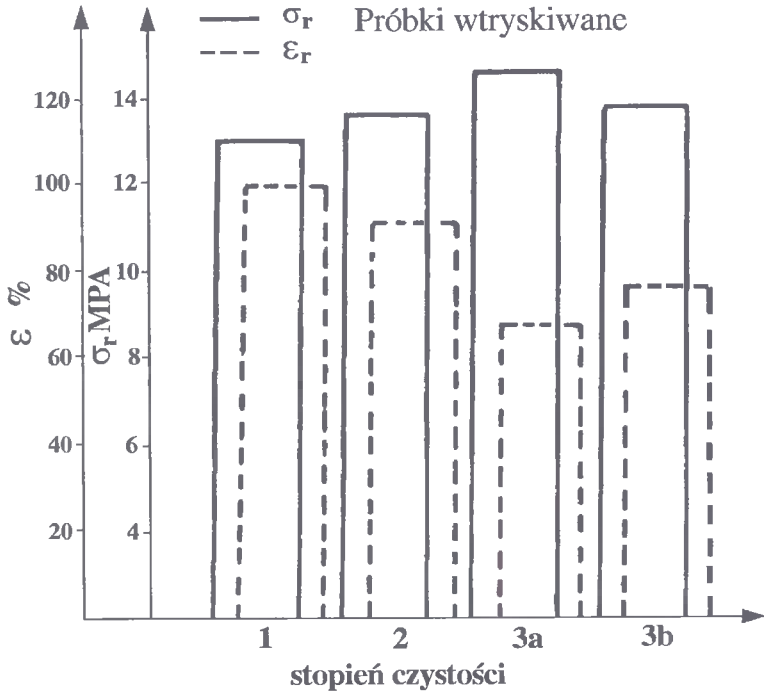
Rys. I.9. Zależność granicy plastyczności R_s , naprężeń przy zerwaniu R_r , wydłużenia względnego przy zerwaniu ϵ oraz współczynnika sprężystości wzdłużnej E od umownego stopnia czystości wytłaczanych próbek polietylenu

Granica plastyczności w małym stopniu zależy od czystości badanego polietylenu (podobnie jak w przypadku próbek z folii), natomiast obserwuje się widoczny spadek naprężeń zrywających R_r z ok. 12,80 MPa dla tworzywa pierwotnego do ok. 9,15 MPa dla próbek z aglomeratu folii, która była użytkowana przez 4 lata. Podobnie zaobserwowano spadek wydłużenia względnego przy zerwaniu ϵ z ok. 440% dla tworzywa pierwotnego do 248% dla próbek otrzymanych z aglomeratu folii użytkowanej przez 4 lata. Wartość współczynnika sprężystości wzdłużnej E dla badanych próbek mieści się w granicach od 160 MPa do 180 MPa.

W przypadku próbek wytłaczanych, obniżenie właściwości wytrzymałościowych jest związane z destrukcją polietylenu wynikającą z kolejnych zabiegów cieplnych, którym zostaje poddane tworzywo w procesie aglomeracji (temperatura ok. 373 K) i procesie wytłaczania (temperatura powyżej 413 K). Ważnym jest tu również wpływ warunków użytkowania: czasu, temperatury, zanieczyszczeń. Niewielki wzrost wartości modułu Younga dla próbek tworzywa poużytkowego w stosunku do pierwotnego może wynikać z częściowego usieciowania struktury PE.

I.6. Wyniki badania właściwości wytrzymałościowych próbek wtryskiwanych

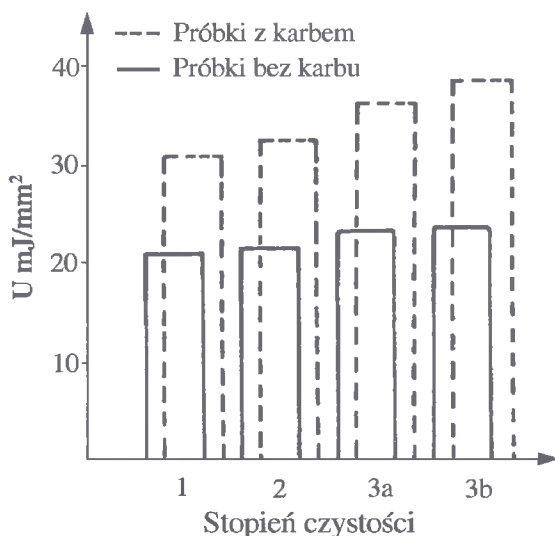
Na rysunku I.10 przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu próbek wtryskiwanych otrzymanych z aglomeratów folii PE w zależności od umownego stopnia czystości. Jak wynika z tego rysunku, nie występują istotne relacje w przypadku naprężeń zrywających R_r . Wahają się one w granicach 13-14 MPa. Na rysunku tym przedstawiono również zależność wydłużenia względnego przy zerwaniu ϵ , z którego wynika pewne jego obniżenie z wartości ok. 100% dla polietylenu pierwotnego do około 65% dla tworzyw użytkowych. Wartość wydłużenia względnego przy zerwaniu ϵ jest mniejsza w stosunku do wydłużenia próbek z folii PE i wytłaczanych, co wynika m.in. z tego, że próbki wtryskiwane charakteryzują się strukturą o większym udziale fazy bezpostaciowej. Obniżenie wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu ϵ spowodowane jest ponadto, jak w przypadku poprzednich próbek, występowaniem zanieczyszczeń, a także destrukcją i degradacją struktury.



Rys.I.10. Zależność naprężenia przy zerwaniu R_r i wydłużenia względnego przy zerwaniu ϵ od umownego stopnia czystości polietylenu w przypadku próbek wtryskiwanych

Na rysunku I.11 przedstawiono zależność udarności U od umownego stopnia czystości polietylenu, dla próbek wtryskiwanych. Karb (2V), zgodnie z zalecanymi normami, wykonywano za pomocą obróbki mechanicznej. Dla badanego PE-LD uzyskano

wyłącznie odkształcenia sprężyste próbek z karbem, zaobserwowano także wzrost udarności względem tworzywa pierwotnego. Przyczyną takiego zachowania się materiału może być głównie wzrost usieciowania struktury na skutek starzenia, a także obecności zanieczyszczeń.



Rys.I.11. Zależność udarności U od umownego stopnia czystości wtryskiwanych próbek polietylenu

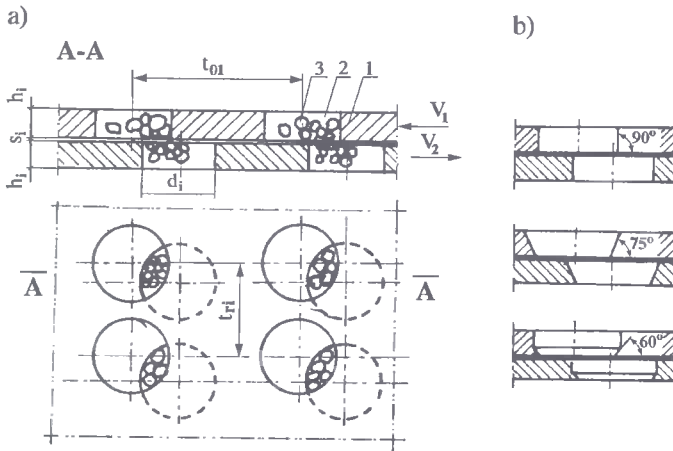
Jak wynika z przedstawionych wyników właściwości wytrzymałościowe, przy statycznym rozciąganiu regenerowanego polietylenu, zależą od postaci tworzywa (metody przetwórstwa), jak również od sposobu i warunków użytkowania. Dotyczy to przede wszystkim naprężeń zrywających R_r i wydłużenia względnego przy zerwaniu ϵ , gdzie w każdym z badanych przypadków zaobserwowano obniżenie ich wartości. Zmiany zachodzące w strukturze regenerowanego tworzywa na skutek jego użytkowania i wtórnego przetwórstwa zaobserwowano również w badaniach udarności.

ZAŁĄCZNIK II

Analiza obciążeń i przekrojów rozdrabniania w rozdrabniaczu wielotarczowym

II.1. Wprowadzenie

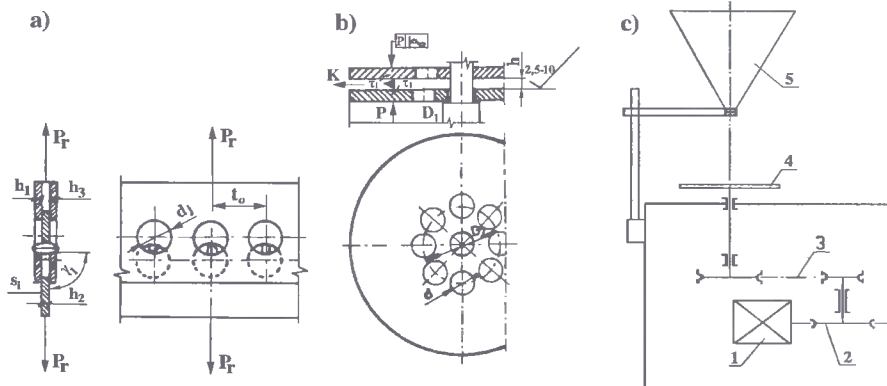
Ścinanie próbek tworzywa, w badaniach wielotarczowego rozdrabniania materiałów ziarnistych, realizowane jest głównie przez siły tnące, tj. siły leżące na wspólnej płaszczyźnie i posiadające przeciwne zwroty (rozdz.4.1.2). W przypadku cięcia wielootworowego, w przyrządzie przedstawionym na rysunku II.2, występuje przyrost momentu gnącego w funkcji grubości tarcz (płyt) [20, 23, 52]. Nie ma więc - wykluczwszy pojedyncze przekroje, w których wartość momentu gnącego jest równa zero - ścinania elementu z tworzywa bez jego równoczesnego zginania oraz - zakładając, że przekrój próbki (ziarna) ulega przesunięciu - skręcaniu. Stąd sposób rozdrabniania podobny do ścinania technicznego nazywano quasi-ścinaniem technologicznym. Schemat ustawienia tarcz w rozdrabniaczu (rys.II.1), a także podstawowe parametry geometryczne uwzględniają ich przemieszczanie się w przestrzeni roboczej; zarówno w pakiecie tarcz poprzez otwory tnące, jak również po uzyskaniu wielkości cząstki poniżej h_i , pomiędzy tarczami.



Rys.II.1. Schemat ustawienia tarcz w rozdrabniaczu wielotarczowym:

h_i - grubość tarcz, s_i - szczelina między tarczami, t_{01} - podziałka obwodowa między otworami tnącymi, t_{r1} - podziałka rzędowa między otworami tnącymi, d_o - średnica otworu tnącego, v_o - prędkość tarczy pierwszej, v_2 - prędkość tarczy drugiej, 90° , 75° , 60° - kąty krawędzi tnącej, m - rozdrabniany materiał

Eksperyment przeprowadzony w warunkach laboratoryjnych miał na celu wyznaczenie naprężeń ścinających w próbkach badanych tworzyw (rys.II.2).



Rys.II.2. Stanowiska do badań:

a) ścinania wielokrawędziowego, b) przemieszczania się tworzywa pomiędzy tarczami, c) kąta usypu w warunkach dynamicznych

II.2. Wpływ cech konstrukcyjnych rozdrabniaczy wielotarczowych na nierównomierność przekroju i oporów rozdrabniania

W badaniach jako zmienne cechy konstrukcyjne rozdrabniacza przyjęto: promień otworu, liczbę otworów i liczbę tarcz. Materiałem rozdrabnianym był PE-LD. W pracy zastosowano metodykę badań eksperymentalnych, wspomaganą komputerowo, ich celem było opracowanie podstaw do konstrukcji rozdrabniaczy przemysłowych.

Istota rozdrabniacza wielootworowego opisana została m.in. w pracach [20, 23, 35, 40, 41, 80], a schematycznie oddaje ją rysunek II.1.

Zakres zmienności cech konstrukcyjnych rozdrabniacza przyjęto uwzględniając różne wielkości ziaren rozdrabnianych materiałów:

- promień otworów rozdrabniających $2,5 \div 15$ mm,
- liczba otworów w pierwszej tarczy $5 \div 12$,
- liczba tarcz $2 \div 9$.

Stałe cechy konstrukcyjne przyjętego modelu (dobrane na podstawie wzoru Kva-pila [112, 128]) i złożonego stopnia rozdrobnienia wstępnego (średniej średnicy ziarna tworzywa ok. 10 mm) to m.in.:

- grubość tarcz 8 mm,
- szczelina między tarczami 1,2 mm,
- kąt krawędzi tnącej 90° .

Cechy procesu rozdrabniania w przyjętym modelu:

- czas analizy procesu do 0,01 s z krokiem co 0,0005 s,
- prędkość obrotowa pierwszej tarczy 8,0 rad/s,
- gradient prędkości pomiędzy tarczami 8,0 rad/s.

Charakterystyka materiału została dokonana m.in. w pracach [15, 17, 20, 23]. Podstawowe elementy metodyki badań wskaźników charakteryzujących rozdrabnianie obejmują:

- sterowanie pomiarem i pomiar sygnałów służących do wyznaczenia zasadniczych wskaźników materiału, procesu i konstrukcji,
- rejestrację sygnałów według przyjętych technik obliczeń, estymacji i weryfikacji modelu konstrukcji,
- przetwarzanie danych według przyjętych wskaźników dla zmiennych,
- obliczanie składowych dla dalszych analiz statystycznych i merytorycznych.

Metodyka obejmuje ponadto całkowicie lub częściowo następujące zagadnienia:

- modelowanie konstrukcji zespołu rozdrabniającego i napędowego,
- charakterystykę rozdrabnianych materiałów,
- planowanie i realizację doświadczeń,
- analizę merytoryczną i statystyczną wyników.

Zaproponowany w pracy program symulacji przekrojów i oporów rozdrabniania opierał się na analizie następujących zależności matematycznych, uzyskanych z badań doświadczalnych i literaturowych:

- siła rozdrabniająca P_R , zredukowana na wał rozdrabniacza:

$$P_R = k_j \cdot v_R + \tau_q \cdot F_R + F_R^2 \cdot v_R \cdot e \quad (\text{II.1})$$

gdzie:

- k_j - współczynnik biegu jałowego, $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$,
- v_R - prędkość liniowa krawędzi tnącej, m/s ,
- τ_q - naprężenia quasi-ścianania tworzyw, MPa (PE ; $\tau = 13,28 \text{ MPa}$),
- F_R - przekrój rozdrabniania, m^2 ,
- e - wskaźnik dynamiczny wtórnego rozdrabniania, $\text{N} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{m}^{-4}$,
- F_R - przekrój wtórnego rozdrabniania między powierzchniami tarcz, m^2 .

Jak wynika z analizy konstrukcji rozdrabniaczy wielotarczowych, istnieje możliwość obliczania chwilowej powierzchni rozdrabniania. Występują przez to warunki do wspomaganie konstrukcji poprzez wprowadzenie wiodącej zależności obejmującej większość geometrycznych cech konstrukcyjnych przestrzeni rozdrabniania.

Obliczenie przekroju rozdrabniania F_R między dwoma otworami o współrzędnych środków $C_1(a,b)$; $C_2(a,b)$ - rysunek II.3 i II.4 - polega na wyznaczeniu odległości między środkami otworów:

$$C_1 C_2 = [(a_2 - a_1) + (b_2 - b_1)] \quad (\text{II.2})$$

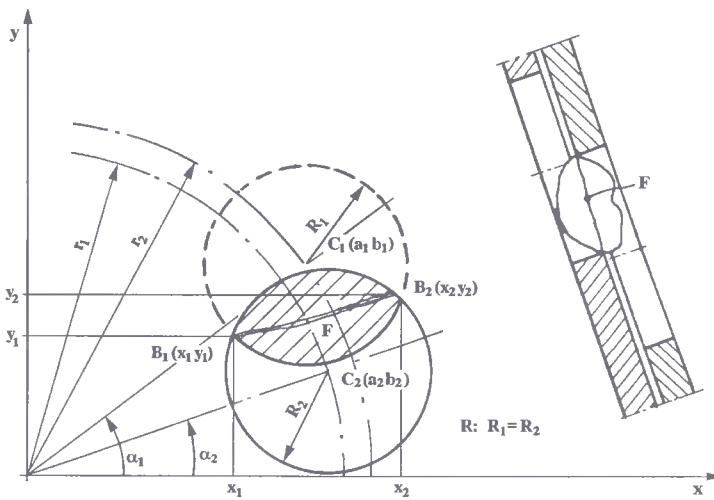
Po przekształceniach zależność podstawowa otrzymuje nową postać ogólną:

$$F_R = (B - A) R^2 \quad (\text{II.3})$$

Jest to pole przekroju rozdrabniania dla dwóch otworów znajdujących się w sąsiednich tarczach i spełniających warunek:

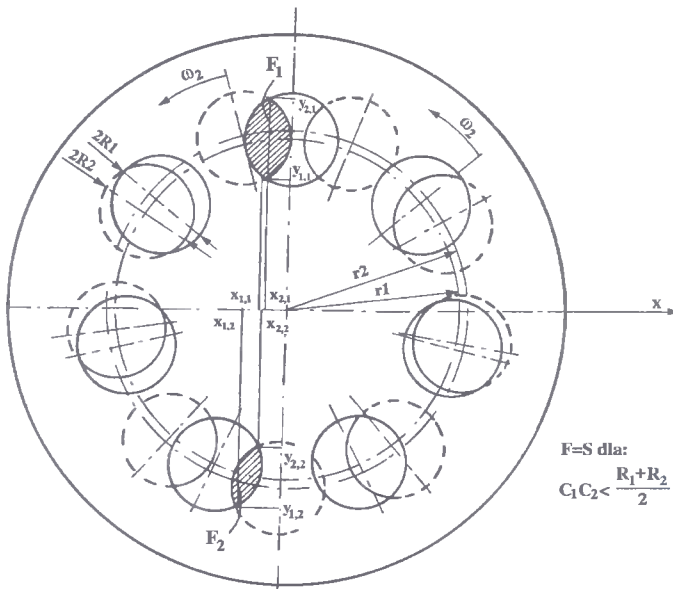
$$R < C_1 C_2 < 2R \quad (\text{II.4})$$

Chwilowo w sąsiednich tarczach może znajdować się więcej otworów, które spełniają ten warunek.



Rys.II.3. Pole między krawędziami otworu rozdrabniającego:

R_1, R_2 - promień otworów tnących, F - przekrój ścinania, r_1 - promień rozmieszczenia otworów tnących w tarczy pierwszej, r_2 - promień rozmieszczenia otworów w tarczy drugiej, C_1, C_2 - współrzędne środków otworów, B_1, B_2 - współrzędne punktów przecięcia otworów tnących, α_1, α_2 - kąty wzajemnego ustawienia otworów tnących



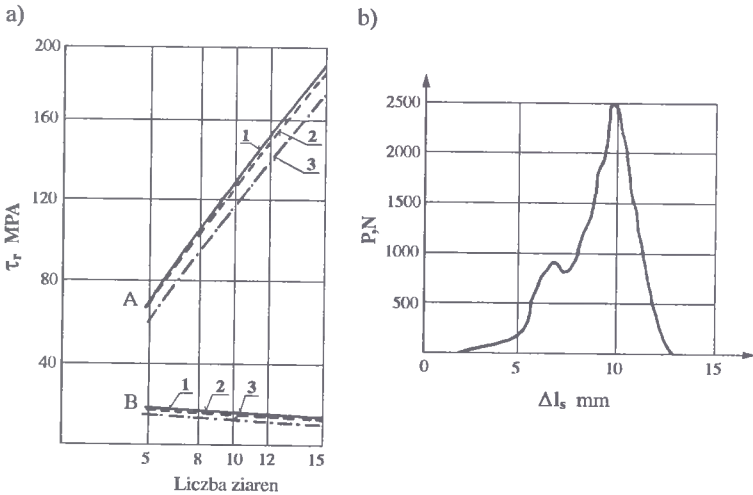
$F=S$ dla:

$$C_1 C_2 < \frac{R_1 + R_2}{2}$$

Rys.II.4. Chwilowa powierzchnia ścinania rozdrabniacza wielotarczowego:

ω_1, ω_2 - prędkość kątowna dwu sąsiednich tarcz, $2R_1, 2R_2$ - średnica otworów tnących, F_1, F_2 - powierzchnia ścinania, r_1, r_2 promienie rozmieszczenia otworów tnących w tarczy, $C_1 C_2$ - warunek ścinania

Badania modelowe przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej z wykorzystaniem przyrządu wytrzymałościowego wielokrawędziowego własnej konstrukcji do cięcia wielu ziaren (rys.II.2a). Określano zależność naprężenia ścinającego τ_r od ilości ziaren polietylenu (dla granulatu, tworzywa wtórnego czystego i tworzywa wtórnego zanieczyszczonego). Przedstawiono to na rysunku II.5 - krzywe A. Wyniki te dotyczą badań przeprowadzonych przy prędkości cięcia $1,66 \text{ mm/s}^{-1}$. W celu wyeliminowania wpływu cech konstrukcyjnych przyrządu na uzyskane wartości sił cięcia P, dokonano przeliczenia tych sił na jedno ziarno oraz obliczono odpowiadające im naprężenia τ (krzywe B na rys.II.5). Z badań tych wynika pewne zmniejszenie naprężenia ścinającego w zależności od pochodzenia polietylenu, związane ze zmniejszeniem stopnia krystaliczności badanego PE oraz częściową destrukcją i degradacją struktury. Przeliczona wartość naprężenia ścinającego, przypadająca na jedno ziarno tworzywa o przekroju $A_0 = 12 \text{ mm}^2$, wynosi około $13,267 \text{ MPa}$. Jak wynika z przebiegu zależności pomiędzy siłą ścinającą P a odkształceniem Δl_s , dla pięciu ziaren PE-1 (rys.II.5), cięcie następuje przy sile około 800 N . Pewien wzrost siły, uzyskany podczas ścinania [20], (większy pik na wykresach wytrzymałościowych) pochodzi od przepychania ściętych w dwóch przekrojach ziaren PE między płaskownikami przyrządu oraz wzrostu jego odkształceń sprężystych.



Rys.II.5. Wyniki badań wytrzymałościowych: a) zależność naprężenia ścinającego τ_r od liczby ziaren PE przekroju 12 mm^2 (krzywa A) oraz średnie naprężenie przeliczone na jedno ziarno (krzywe B), prędkość ścinania $1,66 \text{ mm/s}$; 1 - granulatu, 2 - tworzywo wtórnego czystego, 3 - tworzywo wtórnego zanieczyszczone, b) zależność pomiędzy siłą ścinającą P, a odkształceniem Δl_s przy ścinaniu, dla pięciu ziaren PE o przekroju 12 mm^2

Obliczenia symulacyjne przekroju i oporów rozdrabniania prowadzono (zgodnie z procedurą TEST2) według następujących kroków:

- wczytanie danych o materiale, maszynie, procesie i celu rozdrabniania,
- analiza warunkowa powierzchni rozdrabniania i obliczenia dla zmiennych: czasu, kąta wyróżnionego otworu, liczby tarcz, liczby otworów, liczby rzędów otworów w tarczy,

- symulacja obciążeń rozdrabniania PR, energochłonności dla zmiennych sprawności układów napędowych, charakterystyk materiału rozdrabnianego, cech konstrukcyjnych rozdrabniacza oraz przedziałów czasu,
- prezentacja i ocena uzyskanych wyników wspomagania konstrukcji.

Badania wyników symulacji komputerowej z zakresu poszukiwania nierównomierności powierzchni i oporów rozdrabniania prowadzono z uwzględnieniem:

- kryterium minimalnej różnicy przekrojów dla rozpatrywanego przedziału czasu:

$$\Delta F = F_{\max} - F_{\min} \Rightarrow 0 \quad (\text{II.5})$$

- kryterium minimum energochłonności bezwzględnej;

$$E_c \Rightarrow E_{\min} \quad (\text{II.6})$$

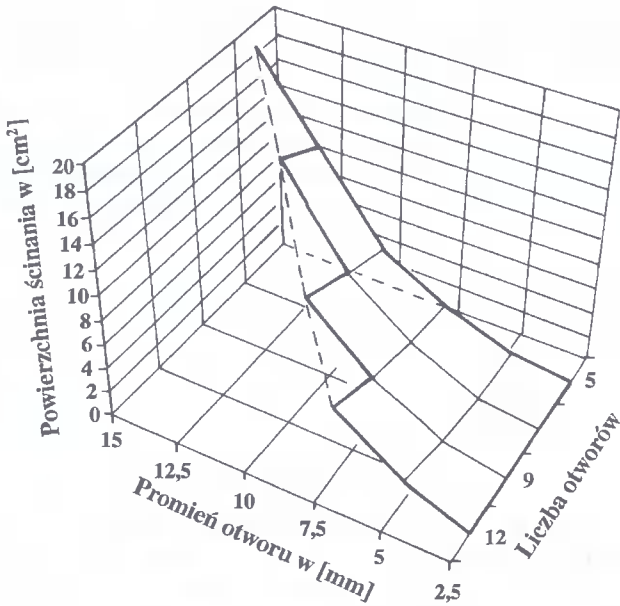
- kryterium minimalnej różnicy energochłonności dla rozpatrywanego przedziału czasu:

$$\Delta E_c = E_{c\max} - E_{c\min} \Rightarrow 0 \quad (\text{II.7})$$

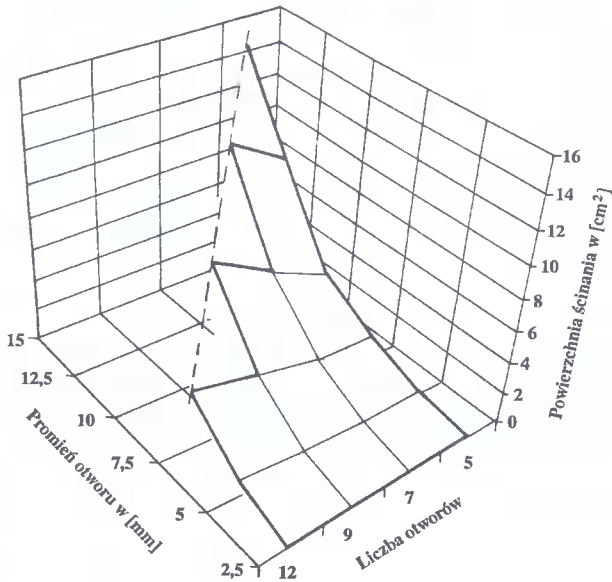
Nierównomierność właściwości, szczególnie rozrzut właściwości tworzyw wtórnych w stosunku do tworzyw pierwotnych, wynikający przede wszystkim z destrukcji i degradacji struktury tworzywa, wskazuje na zasadność stosowania takiego estymatora przy ocenie techniki rozdrabniania w zależności od rodzaju, postaci i pochodzenia tworzywa.

Wyznaczenie zmienności powierzchni przekroju rozdrabniania (poprzez poszukiwanie minimalnej i maksymalnej powierzchni - rysunki II.6-9) pozwala ocenić stopień nierównomierności tego przekroju. Rozważania te przeprowadzono dla liczby otworów w pierwszej tarczy od 5 do 12 w zależności od promienia otworu tnącego od 5 do 15 mm (przy stałej liczbie tarcz w pakiecie 5). Wyniki badań przedstawiono na kolejnych rysunkach. Charakterystyczny dla wzrostu promienia otworu tnącego przyrost powierzchni ścinania do ok. 20 cm² w przypadku 5 otworów w pierwszym rzędzie pierwszej tarczy zostaje zatrzymany, w miarę wzrostu liczby otworów, poprzez naturalne ograniczenie konstrukcyjne uniemożliwiające wykonanie tych przekrojów. W tym samym przypadku minimalna powierzchnia ścinania wynosi ok. 14 cm². Przy wzroście liczby otworów od 5 do 12 (z uwzględnieniem wymienionego ograniczenia) przyrost powierzchni ścinania dla promienia 2,5 mm wynosi od 0,119 do 0,2145 cm², natomiast dla promienia 7,5 mm od 2,536 do 5,68 cm².

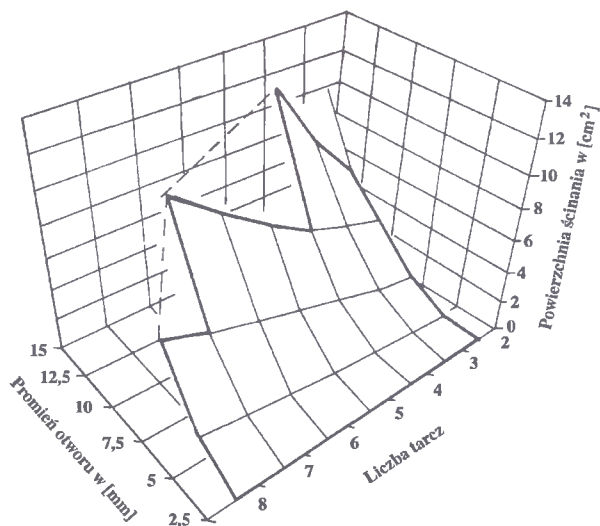
Obliczenie nierównomierności powierzchni rozdrabniania w przypadku zmiennej liczby tarcz rozdrabniacza wykazuje, że przy wzroście promienia otworu rozdrabniającego, dla liczby otworów w pierwszej tarczy równej 5, następuje zmniejszenie jej wartości. Dla promienia otworu tnącego 2,5 mm uzyskano zmniejszenie nierównomierności z 20% dla 2 tarcz do zmierzającego do 0 w przypadku 9 tarcz, w przypadku średnicy otworu 7,5 mm z 82% do 15%. Podobnie jak w poprzednich zależnościach wystąpiły ograniczenia natury konstrukcyjnej.



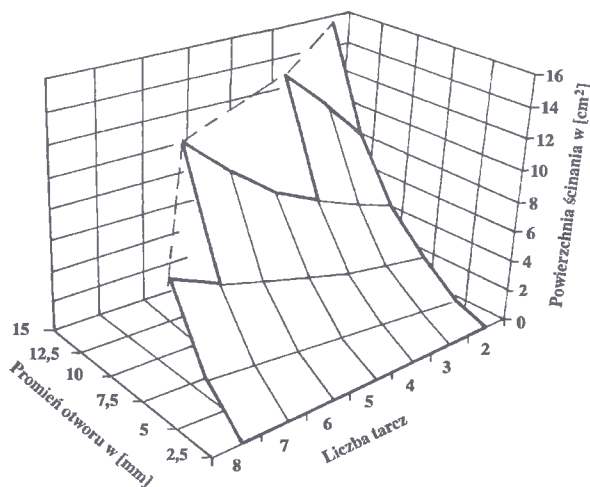
Rys.II.6. Wartość maksymalnej powierzchni ścinania w zależności od liczby otworów w pierwszej tarczy i promienia otworów ścinających



Rys.II.7. Wartość minimalnej powierzchni ścinania w zależności od liczby otworów w pierwszej tarczy i promienia otworów ścinających



Rys.II.8. Wartość maksymalnej powierzchni ścinania w zależności od liczby tarcz i promienia otworów ścinających



Rys.II.9. Wartość minimalnej powierzchni ścinania w zależności od liczby tarcz i promienia otworów ścinających

Zastosowanie zależności geometrycznych przy obliczaniu przekroju rozdrabniania w znacznym stopniu skróciło czas obliczania przekroju w stosunku do metody całkowania.

Ze wzrostem liczby otworów zaobserwowano zmniejszenie nierównomierności przekroju, mierzonej jako różnica między minimalną a maksymalną powierzchnią rozdrabniania, z jednoczesnym pojawieniem się ograniczeń natury konstrukcyjnej (przy stałym promieniu rozmieszczenia otworów w tarczach).

Zmniejszenie nierównomierności powierzchni ścinania następuje również przy wzroście liczby tarcz, dla różnych wartości promienia otworu tnącego.

W zakresie prowadzonego eksperymentu można stwierdzić, że w pracy zidentyfikowano obszar zmienności badanych parametrów konstrukcyjnych rozdrabniaczy wielotarczowych, który ma wpływ na zmniejszenie nierównomierności powierzchni ścinania, przy uwzględnieniu odpowiadających tym przekrojom naprężeń. Stanowi to podstawę do tworzenia nowych konfiguracji rozdrabniaczy wielotarczowych, w zależności od oczekiwanych efektów energetycznych i wydajności procesu. W przypadku istniejącej procedury komputerowej, jest to narzędzie wygodne przy wspomaganiu konstrukcji rozdrabniaczy wielotarczowych.

Z analizy parametrów mających wpływ na efektywność rozdrabniania wynika zależność pomiędzy liczbą obrotów i momentem obrotowym M_o rozdrabniacza, scharakteryzowana za pomocą równania regresji dla $R = 0,994525$ dla PE-1 i PP [20], a także zależności wydajności W rozdrabniania od prędkości v rozdrabniacza, które również charakteryzowano za pomocą równania regresji ($R = 0,936472$).

Moment obrotowy rozdrabniacza maleje, zarówno dla PE i PP, ze wzrostem prędkości obrotowej tarcz rozdrabniających, a więc wzrostem prędkości krawędzi tnących. Wynika to przede wszystkim ze stabilizacji procesu rozdrabniania, w tym transportu tworzywa przez otwory i stopnia wypełnienia krawędzi tnących. Może to być również związane z pewnym obniżeniem oporów cięcia. Ze wzrostem prędkości obrotowej rozdrabniacza rośnie wydajność tego procesu, o 30% dla PE i o około 12% dla PP, na co prawdopodobnie ma wpływ opisana wyżej specyfika rozdrabniania wielotarczowego. W zakresie prowadzonych badań nie zaobserwowano wpływu kąta krawędzi tnącej na wartość M_R i W .

Ocenę otrzymanego w tym procesie regeneratu przeprowadzono za pomocą wskaźników granulometrycznych, takich jak: gęstość nasypowa, kąt usypu, rozkład granulometryczny, a także z wykorzystaniem zbiorczej cechy, jaką jest sytkość. Największą gęstość nasypową, a także równomierny rozkład granulometryczny ziaren i śladowy udział frakcji pylistej [20] otrzymano dla kąta krawędzi tnącej równego 60^0 . Można przypuszczać, że przy tej wartości kąta następuje w rozdrabnianiu quasi-technologicznym większy udział cięcia w stosunku do pozostałych obciążeń.

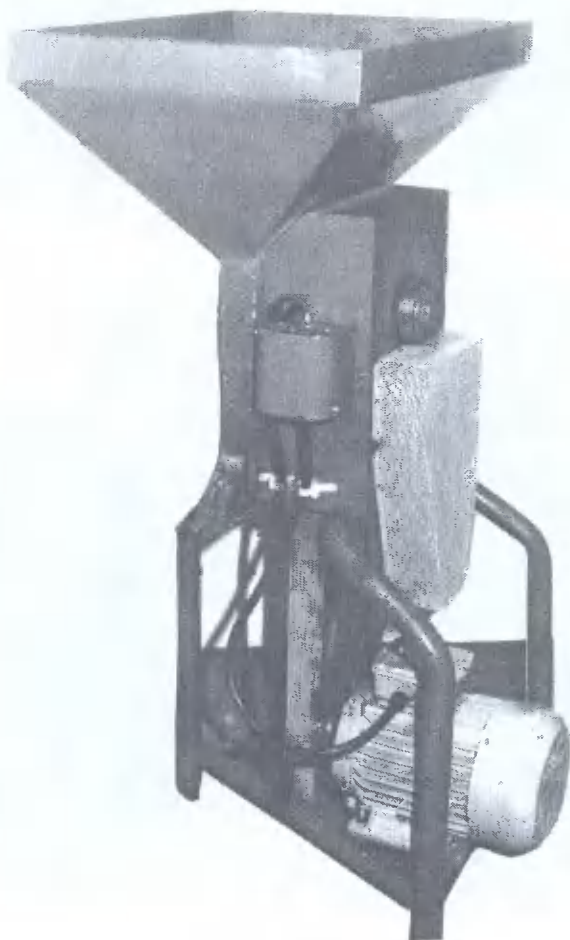
Mały udział frakcji pylistej w rozdrabnianym tworzywie, a także niski przyrost temperatury tworzywa przy rozdrabnianiu ($\Delta T - 20$ K), wskazują na zalety tego sposobu rozdrabniania. Istnieje jednak potrzeba prowadzenia dalszych badań nad wpływem cech geometrycznych krawędzi tnącej, a także warunków ruchu przy rozdrabnianiu.

Z przedstawionej analizy wynika potrzeba tworzenia metodyki badań, która uwzględniałaby możliwość pełnej oceny zmienności cech tworzyw wtórnych. Stąd w niniejszej pracy proponuje się uwzględnienie sposobu postępowania w zależności od pochodzenia i postaci tworzywa oraz wpływu procesu przetwórstwa na właściwości tworzyw wtórnych i właściwości wytworów z tych tworzyw, a także wpływu czasu użytkowania tworzyw wtórnych przed procesem regenerowania oraz właściwości starzeniowych wytworów z tworzyw wtórnych. W celu rozszerzenia zakresu stosowania tych tworzyw jest niezbędne opracowanie kryteriów ekonomicznych i ekologicznych, a także podstaw do oceny jakości tworzyw.

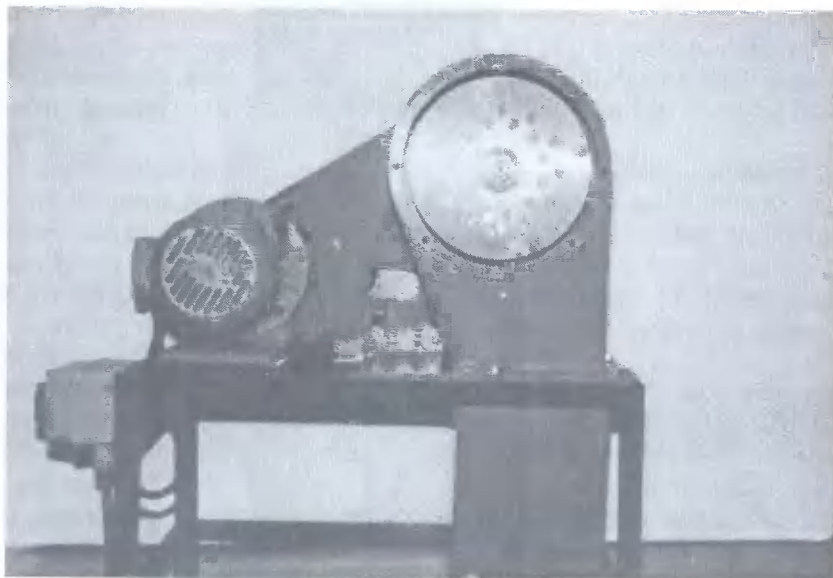
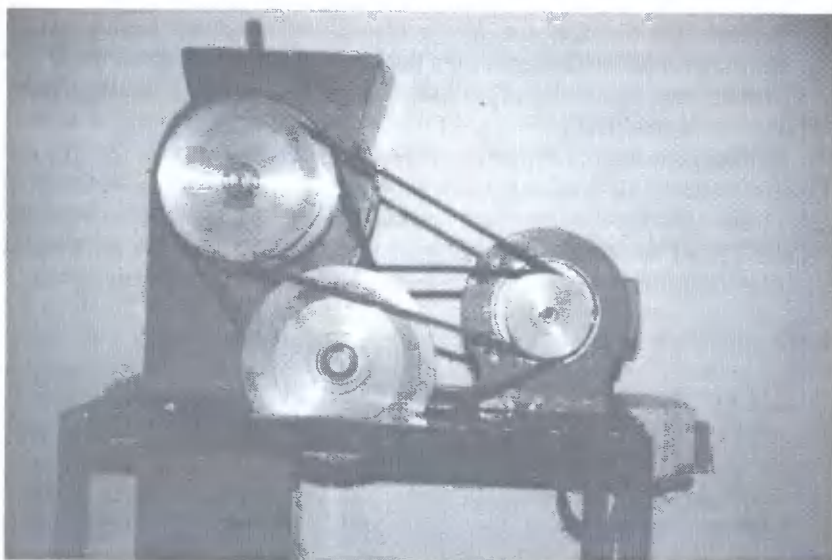
Na podstawie opisanych wyżej rozważań teoretycznych i konstrukcyjnych powstało kilka rozwiązań rozdrabniaczy wielokrawędziowych, w tym:

- rozdrabniacz wielotarczowy do rozdrabniania materiałów ziarnistych z wielostopniowym układem napędowym tarcz (rys.II.10),
- rozdrabniacz wielotarczowy z układem tarcz o małej różnicy prędkości rozdrabniania (rys.II.11),
- rozdrabniacz wielobębnowy o przemiennym układzie walców (rys.II.12).

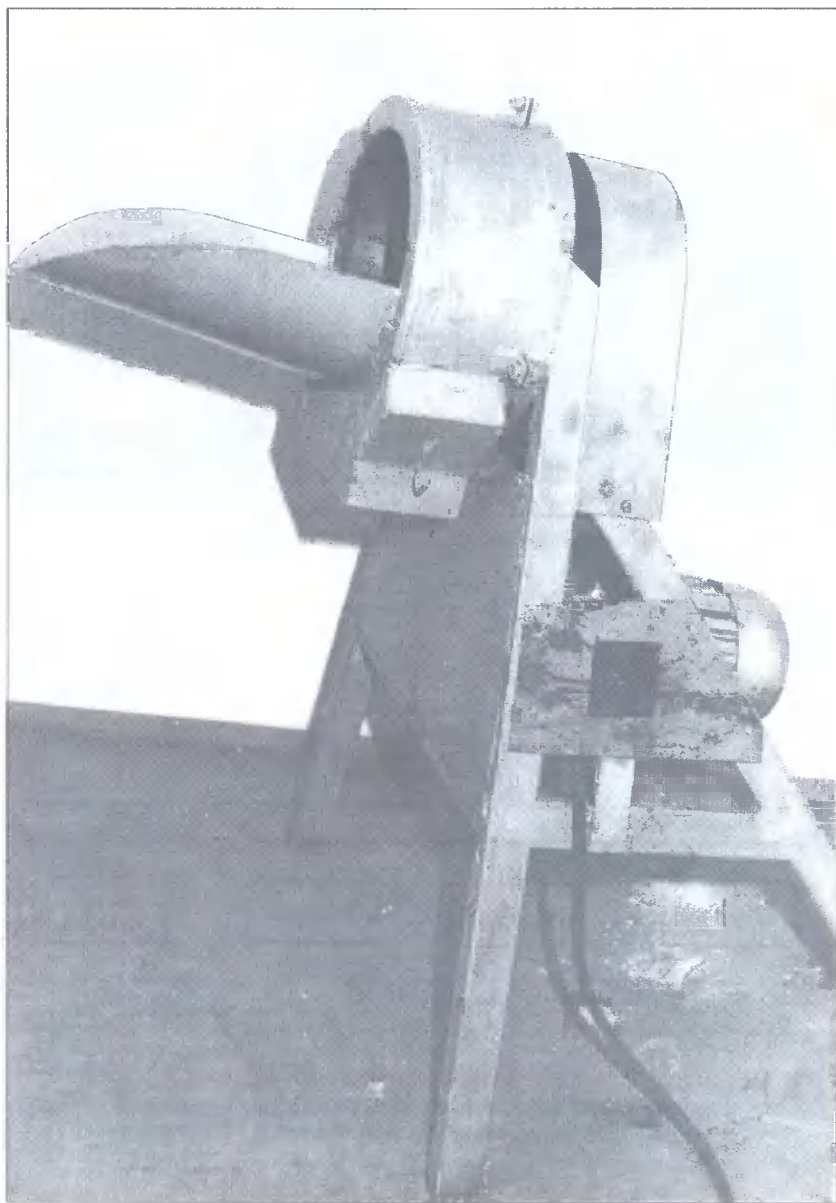
Powstałe urządzenia z wykorzystaniem stanowiska badawczego (rys.II.13 i II.14) i przyjętej (scharakteryzowanej w pracy) metodyki badań z wykorzystaniem modelu symulacyjnego (TEST 2 – Załącznik III) podsumowują rozważania z zakresu materiałowej i przetwórczej charakterystyki wybranych termoplastycznych tworzyw wtórnych.



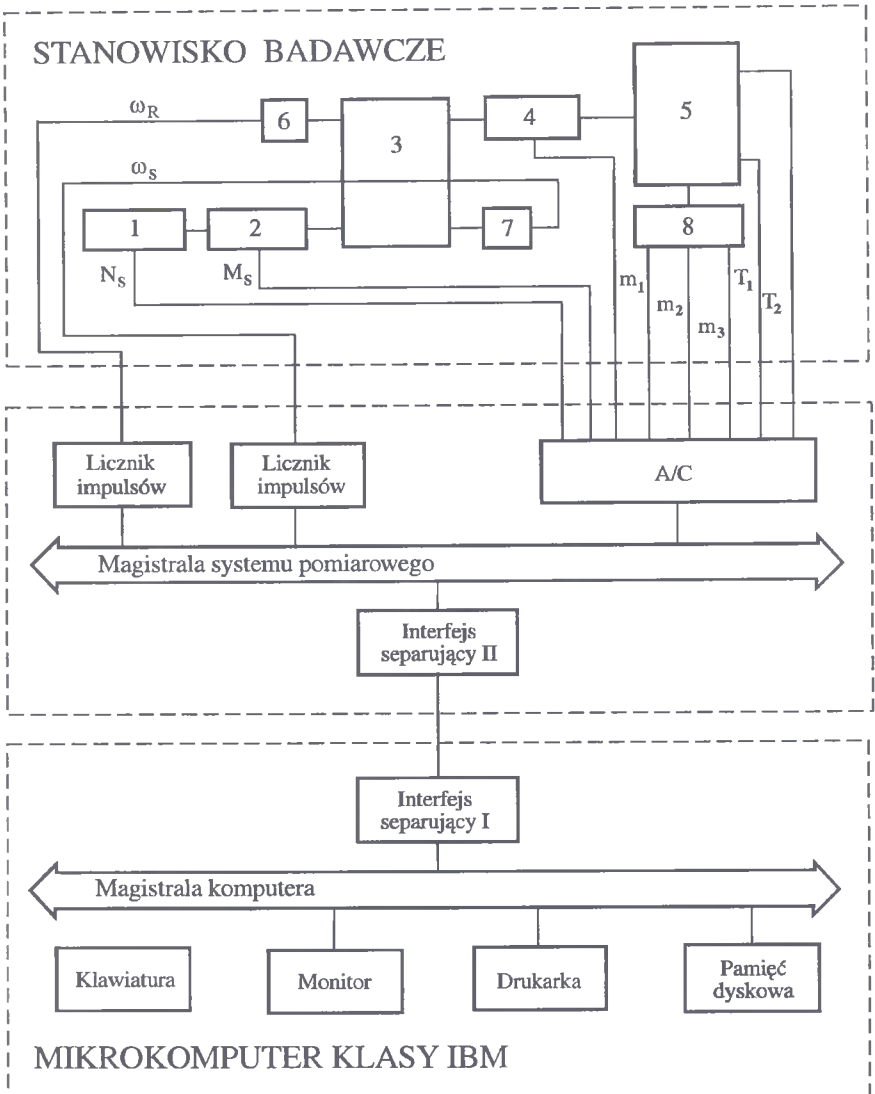
Rys.II.10. Rozdrabniacz wielotarczowy do rozdrabniania materiałów ziarnistych z wielostopniowym układem napędowym tarcz



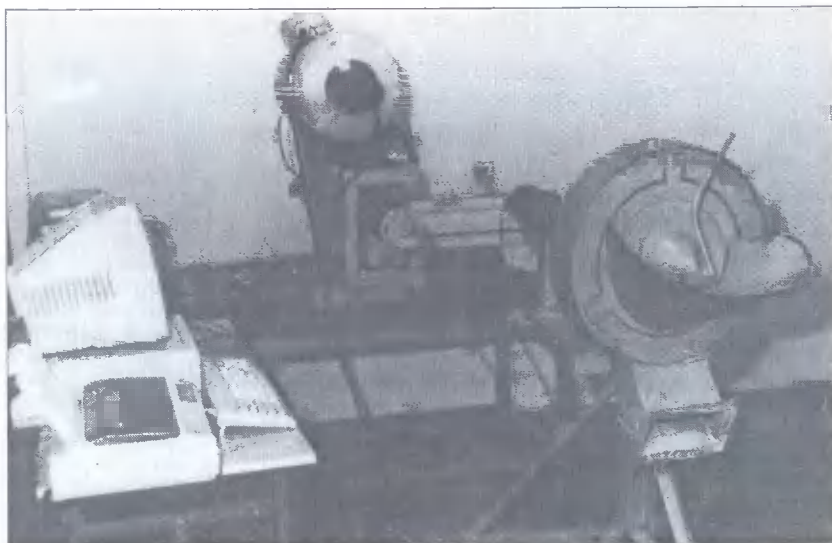
Rys.II.11. Rozdrabniacz wielotarczowy z układem tarcz o małej różnicy prędkości tarcz współbieżnych



Rys.II.12. Rozdrabniacz wielobębnowy o przemiennym układzie walców



Rys.II.13. Schemat stanowiska badania charakterystyk ruchowych i wskaźników eksploatacyjnych rozdrabniacza wielotarczowego: 1 - silnik, 2 i 4 - momentomierze, 3 - przekładnia, 5 - rozdrabniacz, 6 i 7 - przetworniki obrotowo-impulsowe



Rys.II.14. Widok stanowiska badawczego wielotarczowych rozdrabniaczy materiałów ziarnistych



t	F	Pr (m1)	Pr (m2)	Pr (m3)	Pr (m4)	Pr (m5)
s	m2	N	N	N	N	N
0.0000	0.0005034	72.12	46.63	76.70	241.65	76.49
0.0005	0.0005474	78.39	50.68	83.38	262.74	83.14
0.0010	0.0005953	85.21	55.08	90.64	285.67	90.38
0.0015	0.0005475	78.41	50.69	83.39	262.78	83.16
0.0020	0.0005468	78.30	50.62	83.28	262.43	83.05
0.0025	0.0005448	78.02	50.43	82.98	261.48	82.74
0.0030	0.0005447	78.00	50.43	82.97	261.44	82.73
0.0035	0.0005500	78.76	50.92	83.77	263.99	83.54
0.0040	0.0005517	78.99	51.06	84.02	264.76	83.78
0.0045	0.0005497	78.72	50.89	83.73	263.84	83.49
0.0050	0.0005466	78.28	50.60	83.26	262.35	83.02
0.0055	0.0005467	78.28	50.60	83.26	262.36	83.02
0.0060	0.0005440	77.90	50.36	82.85	261.07	82.61
0.0065	0.0005442	77.93	50.38	82.89	261.20	82.66
0.0070	0.0006471	92.61	59.85	98.50	310.52	98.22
0.0075	0.0005526	79.13	51.15	84.16	265.22	83.93
0.0080	0.0005001	71.65	46.33	76.20	240.07	75.99
0.0085	0.0005454	78.10	50.49	83.07	261.77	82.84
0.0090	0.0005458	78.15	50.52	83.12	261.93	82.89
0.0095	0.0005994	85.81	55.46	91.27	287.66	91.01

Fmin = 0.0005001

Fmax = 0.0006471

deltaF= 0.0001470

Material	er	Mk	Tk	Pr	Ee
	min/max	max/min	max/min	min/max	max/min
			s	N	kJ/kg
(m1)	0.0004	1559.54	0.78	71.65	11.4019
	0.0004	1205.35	0.60	92.61	11.3902
(m2)	0.0006	1659.51	0.83	46.33	7.8449
	0.0006	1282.61	0.64	59.85	7.8325
(m3)	0.0004	1519.55	0.76	76.20	11.8159
	0.0004	1174.44	0.59	98.50	11.8045
(m4)	0.0001	2219.35	1.11	240.07	54.3672
	0.0001	1715.30	0.86	310.52	54.3505
(m5)	0.0004	1499.56	0.75	75.99	11.6273
	0.0004	1158.99	0.58	98.22	11.6161

delta eta

material1 (m1) - 4.8300E+6 J/kg
material2 (m2) - 4.8600E+6 J/kg
material3 (m3) - 4.7100E+6 J/kg
material4 (m4) - 4.9500E+6 J/kg
material5 (m5) - 4.7700E+6 J/kg

LITERATURA

- [1] Abbas K.B., Knutsson A.B., Berglund S.H.: ASC Nat. Meeting. Chicago III/USA, 1977.
- [2] Abriss über Elektronmikroskopische Untersuchungen von alterungsbedingten Strukturveränderungen an Kunststoffen. Österreichische Kunststoff-Zeitschrift 4, 1973, s. 89-93.
- [3] Aufbereiten von Kunststoffabfällen. VDI-Verlag Düsseldorf 1973.
- [4] Austin L.B.: A commentary on the Kick, Bond and Rittinger Laws of Grinding. Powder Technology 7/1973, s. 315-317.
- [5] Austin L. B.: Zur theorie der Zerkleinerung. Aufbereitungstechnik, 1, 1966.
- [6] Austin L.G., van Orden D.R., Perez J.W.: A preliminary analysis of smooth roll crusher. Int. J. Min. Proces 6, 1980, s. 321-336.
- [7] Bacher H.: Recycling von thermoplastischen Primarabfällen. Plastverarbeiter 2, 46, 1995, s. 95.
- [8] Barabaszkin W.P.: Mołotkowyje i rotornyje drobilki. Nedra, Moskwa 1983.
- [9] Barski S.: Rozdrabnianie materiałów w stanie zamrożonym. Przegląd Mechaniczny, 14, 1984, s. 7-9.
- [10] Bartila T.: Zahnradpumpen im Extrusionprozess. VDI-Verlag Düsseldorf, 1993, s. 53-94.
- [11] Bartkowiak A.: Podstawowe algorytmy statystyki matematycznej. PWN, Warszawa 1979.
- [12] Bartoszek Cz., Kubera H., Starski L.: Przegląd metod czyszczenia i segregacji odpadów poużytkowych. Opakowania 1, 1984, s. 13-15.
- [13] Beck E.: Rohstoffrecycling gleich Kunststoff vernichtung. Plastverarbeiter 1, 47, 1996, s. 45.
- [14] Beyer S., Herbold K.: Zerkleinern und Waschen von Kunststoffe. Kunststoffe 77, 1987, s. 737-741.
- [15] Bieliński M.: Badanie wpływu technologii przetwórstwa na właściwości wytrzymałościowe polietylenu. Konstrukcja, Technologia i Eksploatacja Maszyn. ATR, Bydgoszcz 1992, s. 15.
- [16] Bieliński M.: Badanie wybranych właściwości polietylenu wtórnego. Polimery 8, 33, 1992, s. 364-370.
- [17] Bieliński M.: Charakterystyka aglomeratów polietylenu otrzymanego z folii rolniczych. Zeszyty Naukowe ATR, Mechanika 33, Bydgoszcz 1990, s. 101-111.
- [18] Bieliński M.: Die Konstruktiven Eigenschaften von wiedergewonnenen Polyethylen. Plast u. Kautsch. 10, 1987, s. 385.

- [19] Bieliński M.: Jeszcze o utylizacji folii polietylenowej z zanieczyszczeniami użytkowymi. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 1986, s. 24-29.
- [20] Bieliński M.: Podstawy i badania podatności termoplastycznych tworzyw wtórnych na wybrane procesy przetwórstwa. *Rozprawy nr 48 ATR, Bydgoszcz* 1992.
- [21] Bieliński M.: Regenerateigenschaften von PE-LD Landwirtschaftsfolie. *Plast u. Kautsch.* 10, 1991, s. 361.
- [22] Bieliński M.: Research of agglomerate to obtain agricultural PE foil waste. The eight international conference and exhibition on mechanization of field experiments IAMFE'92. *Universitat-GH-Padeborn, Soest* 1992, s. 117-121.
- [23] Bieliński M.: Rozdrabnianie tworzyw wtórnych w warunkach cięcia quasi-technologicznego. *Narzędzia i maszyny do przetwórstwa tworzyw sztucznych. P.Cz. Częstochowa* 1990, s. 133.
- [24] Bieliński M.: Systematyka rozwiązań konstrukcyjnych rozdrabniaczy według właściwości rozdrabnianych materiałów. *Rozdrabniacze Ekologiczne - Inżynieria rozdrabniania. TNOiK, Bydgoszcz* 1993, s. 144-153.
- [25] Bieliński M.: Untersuchung der Eignung von thermoplastischen Sekundarrohstoffen für ausgewählte Verarbeitungsprozesse. *Plast u. Kautsch.* 10/11, 1993, s. 352.
- [26] Bieliński M.: Utylizacja folii rolniczych. *Naukowe i techniczne problemy regeneracji elementów maszyn. NOT, Bydgoszcz* 1981, s. 183-195.
- [27] Bieliński M.: Utylizacja odpadów tworzyw wielkocząsteczkowych. *Polimery* 7-8-9, 36, 1991, s. 347.
- [28] Bieliński M.: Właściwości materiałowe ziaren rozdrabnianych w warunkach quasi-ścianania technologicznego. *ATR, Bydgoszcz* 1992, s. 66-74.
- [29] Bieliński M.: Wpływ postaci i stopnia czystości polietylenu na wskaźniki charakteryzujące jakość tworzyw użytkowych. *Archiwum Nauki o Materiałach*, t.10, 3-4, 1989, s. 261-272.
- [30] a. Bieliński M.: Wpływ zanieczyszczeń użytkowych na przetwórcze i mechaniczne właściwości PE_{mg}. *Polimery* 33, 1988, s. 270-272.
b. Bieliński M.: Influence of impurities incorporated during use on the processing and mechanical properties of low-density polyethylene. *International Polymer Science and Technology*, Vol. 16, No. 1, 1989, s. 86-89.
- [31] Bieliński M.: Wskaźniki użytkowe tworzyw sztucznych. *Przegląd Mechaniczny*, 9, 1991, s. 23-27.
- [32] a. Bieliński M.: Wyłaczalność polietylenu regenerowanego z zanieczyszczeniami nawozami mineralnymi. *Polimery* 29, 7, 1984, s. 272-277.
b. Bieliński M.: Extrudability of recycled polyethylene contaminated with chemical fertiliser. *International Polymer Science and Technology*, Vol. 12, No. 4, 1985, s. 148-154.
- [33] Bieliński K., Bieliński W., Bieliński M.: Monitorowanie środowiska energetycznego zakładów przetwórstwa surowców i tworzyw. *Recykulacja materiałów i tworzyw konstrukcyjnych. ATR, Bydgoszcz* 1994, s. 7-16.

- [34] Bieliński M., Drażek A.: Kształtowanie właściwości tworzyw wtórnych w zamkniętym obiegu. Recykulacja materiałów i tworzyw konstrukcyjnych. ATR, Bydgoszcz 1994, s. 17-26.
- [35] Bieliński M., Flizikowski J.: Entwurf einer Mehrscheibigen für Plastzerkleinerung. *Plaste u. Kautsch.* 10, 1987, s. 388.
- [36] Bieliński M., Flizikowski J.: Kształtowanie cech konstrukcyjnych termoplastycznych tworzyw wtórnych. *Polimery i kompozyty konstrukcyjne*. Kozubnik, 1995, s. 106-114.
- [37] Bieliński M., Flizikowski J.: Modelowanie procesów w recykulacji tworzyw pożytkowych. *Tworzywa sztuczne w budowie maszyn*, Kraków 1994, s. 41-46.
- [38] Bieliński M., Flizikowski J.: Untersuchung der Verarbeitung und der Eigenschaften von PVC-Regenerat. *Plast u. Kautsch.* 11, 1989 (Technomer 89, Karl-Marx-Stadt).
- [39] Bieliński M., Flizikowski J.: Wahl der Zerkleinerungsmethode in Abhängigkeit von PE Regenerateigenschaften. *Z. u. K. Akademie Nauk NRD* 25/88. Freiberg 1988, s. 161-166.
- [40] Bieliński M., Flizikowski J., Bieliński K.: Dobór cech konstrukcyjnych zespołu rozdrabniającego z uwzględnieniem podatności materiałów rozdrabnianych. *Problemy konstrukcji maszyn przemysłu spożywczego*. Politechnika Lubelska, Kazimierz Dolny 1994, s. 10-12.
- [41] Bieliński K., Flizikowski J., Bieliński M.: Wskaźniki do zmiennych w doborze cech konstrukcyjnych wielotarczowych rozdrabniaczy nasion. *Problemy konstrukcji maszyn przemysłu spożywczego*. Politechnika Lubelska, Kazimierz Dolny 1994, s. 7-9.
- [42] Bieliński M., Kasprzyk T., Wogrolly E.: Badania podatności na przetwórstwo mieszaniny PVC + papier. *Recykulacja materiałów i tworzyw konstrukcyjnych*. ATR, Bydgoszcz 1994, s. 27-34.
- [43] Bieliński M., Kasprzyk T., Wogrolly E.: Untersuchung der Gebrauchseigenschaften einer PVC-Papiermischung. *Österreichischen Kunststoff-Zeitschrift*, 25, 9/10, 1994, s.
- [44] Bieliński M., Wierzchowski K.: Badanie właściwości i przetwórstwa regenerowanego PVC. *Polimery* 4, 35, 1990, s. 124.
- [45] Biddle M.B., Fisher M.M.: A Mechanical Recycling Process for the Recovery of Plastics from End-of-Life Computer and, Business Equipment. *Proceedings Structural Plastics 94*, s. 119-130.
- [46] Błędzki A.: *Recykling materiałów polimerowych*. WNT, Warszawa 1997.
- [47] Błędzki A.: *Recykling tworzyw sztucznych*. OI-DTSz Politechnika Szczecińska 1993.
- [48] Błędzki A., Kubiak A.: Urządzenia do filtracji stopionych tworzyw sztucznych. *Polimery* 9, 41, 1996, s. 496-502.
- [49] Błędzki A., Nowaczek W.: Poli(chlorek winylu) - materiał niezbędny także w przyszłości, czy stanowiący potencjalne zagrożenie dla środowiska. *Polimery* 1, 40, 1995, s. 1-15.

- [50] Błędzki A., Pawlaczyk K.: Recykling polimerów polarnych. *Polimery* 4, 39, 1994, s. 206-213.
- [51] Błędzki A., Spychaj S., Spychaj T.: Masa cząsteczkowa i polidispersja polimerów. PWN, Warszawa 1987.
- [52] Bojarski J., Lindeman J.: Polietylen, WNT, Warszawa 1963.
- [53] Bojarski J., Strzelczak-Burlińska G., Zimek Z.: Radiacyjna odporność poliolefin i ich kompozytów. *Polimery* 3, 42, 1997, s. 189-193.
- [54] Brach B., Dahlig W., Laskowski L.: Próba charakterystyki granulacji ziarnistych tworzyw sztucznych. *Polimery* 21, 1976, s. 476.
- [55] Brandrup J.: Gospodarcze i ekologiczne aspekty przerobu odpadów z tworzyw sztucznych. *Gospodarka odpadami z tworzyw sztucznych na przykładzie doświadczeń niemieckich*. Jachranka 1996.
- [56] Brandrup J.: Kunststoffe in der Verpackung: Wo liegen die Grenzen stofflicher Wiederverwertung? *Kunststoffe* 81, 1991, s. 273-277.
- [57] Brożek M., Tumidajski T.: Analiza procesu rozdrabniania w kruszarce walcowej. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*. Z.N. nr 22 Politechniki Łódzkiej, Łódź 1997, s. 63-74.
- [58] Bryła Z.: Wybrane zagadnienia utylizacji odpadów z tworzyw sztucznych. *Polimery* 24, 1979, s. 164-166.
- [59] Bundi U., Wasmer H.R.: Recycling Fundamental and concepts. Conf. Papers "Conversion of Refuse to Energy" Montreux 1975.
- [60] Burgdorf P.: Reuse and recycling; learning from experience at Siemens Nixdorf. VII-International Conference on Machinery Recycling, ATR-OPO Bydgoszcz 1997, s. 80-94.
- [61] Cała G.: Technologie mało- i bezodpadowe. *Gospodarka Planowa* 11, 1979, s. 44-48.
- [62] Charlesby A.: Chemia radiacyjna polimerów. WNT, Warszawa 1973.
- [63] Ciesielski L., Jurkowski B.: Próby modyfikacji obuwicznego poli(chloru winyłu) proszkiem gumowym. *Polimery* 33, 1988, s. 24.
- [64] Claudi Westh J.: Rekuma Öko-Folien-Anlage. Recykulacja Materiałów i tworzyw konstrukcyjnych. ATR-TNOiK, Bydgoszcz 1994, s. 161-169.
- [65] Czaja K.: Współczesne kierunki rozwoju poliolefin. *Polimery* 1, 41, 1996, s. 1-8.
- [66] Czarnecki L.: Próba sformułowania kryteriów oceny własności przetwórczych poli-etyleno o małej gęstości. Praca doktorska. Politechnika Warszawska 1973.
- [67] Czarnowski M.S.: Zarys ekologii roślin lądowych. PWN, Warszawa 1976.
- [68] Dmowski A.: Odzysk worków polietylenowych po nawozach sztucznych. *Opakowanie* 6, 1988, s. 17-18.
- [69] Doman J.: Regulacje prawne w zakresie odpadów przemysłowych. VI-International Conference on Maschinering Recycling. ATR-OPO, Bydgoszcz 1996, s. 27-36.
- [70] Drescher A.: Zagadnienia doświadczalnej weryfikacji modelu ciała rozdrobnionego o wzmocnieniu gęstościowym. *Rozprawy Inżynierskie* 20/1972, s. 351-387.

- [71] Ehrenstein G.W: Prüfen und Analysieren von Kunststoffzyklen. Erlangen November 1994.
- [72] Ehrmann G., Justus Ch.: Problematik des Filtrierens verschmutzter Kunststoffabfälle. VDI-K-Buch 1994, Düsseldorf Januar 1994, s. 175-198.
- [73] Emminger H.: Wiederverwertung von Kunststoffabfällen Forschung und Praxis in der Bundesrepublik Deutschland. Kunststoffe 68, 1978, s. 270-277.
- [74] Eyerer P., Dekorsy Th., Schuckert M.: Ganzheitliche Bilanzierung von Produkten und Verfahren. Kunststoffe 81, 1991, s. 268-273.
- [75] Feurer W.: Praktische Erfahrungen beim Recycling von EPS und EPP in Produktion und Marketing. Thermoplastische Partikelschaumstoffe VDI-Verlag 1993.
- [76] Film scrap granulator. Plast. Eng. 12, 1982, s. 49.
- [77] Firewicz H., Loret M.: Ocena i porównanie wybranych metod pomiarowych wyznaczania składu granulometrycznego. Inżynieria Chemiczna i Procesowa. Z.N. nr 21 Politechniki Łódzkiej, Łódź 1997, s. 43-50.
- [78] Flemming G.: Klimat-środowisko-człowiek. PWRiL, Warszawa 1983.
- [79] Flizikowski J.: Öko-Mehrscheibenschneidmühle Grundlage und Beispiele. ATR, Bydgoszcz 1994.
- [80] Flizikowski J., Bieliński M.: Das zwischenscheibenquetschen bei der Quasischerung von Getreidekorner. Maschinenmarkt 37, 1993, s. 24-29.
- [81] Flizikowski J., Bieliński M.: Die Beurteilung der Regelgetrieben von Kunststoffverarbeitungsmaschinen. Maschinenmarkt 41, 1991, s. 44-49.
- [82] Flizikowski J., Bieliński M.: Ekologiczna niezawodność potencjałów rozdrabniania. Monografia ATR, Bydgoszcz 1994.
- [83] Flizikowski J., Bieliński M.: Konstruktion und Entwicklungstendenzen der Mehrscheibigen Zerkleinerungsmaschine. Z. u. K. Akademie Nauk NRD, Freiberg 1988, s. 63-70.
- [84] Flizikowski J., Bieliński M.: Patent 140486. Rozdrabniacz wielotarczowy zwłaszcza do materiałów ziarnistych.
- [85] Flizikowski J., Bieliński M.: Patent 256634. Rozdrabniacz do materiałów ziarnistych.
- [86] Flizikowski J., Bieliński M.: Pomiar charakterystyk ruchowych maszyn do przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych. Tworzywa sztuczne w budowie maszyn, Kraków 1991, 10, s. 43.
- [87] Flizikowski J., Bieliński M.: Wirkungsgrad und ungleichformigkeit von stufenlosen Schaltwerkgetrieben für die Kunststoffverarbeitung. Maschinenmarkt 32, 1991, s. 68-71.
- [88] Flizikowski J., Bieliński M.: Wpływ cech konstrukcyjnych rozdrabniaczy wielotarczowych na nierównomierność przekroju i oporów rozdrabniania. Postępy techniki przetwórstwa spożywczego. IMS Warszawa, 1, 1994, s. 18-22.
- [89] Flory P.J.: Nauka o makrocząsteczkach. Polimery 32, 1987, s. 346-361.
- [90] Forschungsprogramm Wiederverwertung von Kunststoffabfällen. Institut für Kunststoffverarbeitung, Aachen 1979.

- [91] Fuchs S.: Müllgrossbehälter aus Regenerat. *Plastverarbeiter* 1, 47, 1996, s. 48.
- [92] Gaczyński R., Ślusarski L.: Odzyskiwanie surowców i energii z odpadów gumowych. *Polimery* 30, 1985, s. 237-240.
- [93] Granulator for small poarts. *Plast. Eng.* 12, 1982, s. 51.
- [94] Greiss G.: Verpackungsformteile aus EPS im Wertstoffkreislauf. *Thermoplastische Partikelschaumstoffe*. VDI-Verlag 1993.
- [95] Gestaltmaier R.: Recycling von EPS-Schaumstoffen. *Thermoplastische Partikelschaumstoffe*. VDI-Verlag 1993.
- [96] Haldenwanger H.G., Schaper S.: Öko-Energiebilanzierung im Pkw-Bau mit verschiedenen Werkstoffen. VDI-Verlag Kunststofftechnik 1995.
- [97] Herbold K.: Feinmahlen von Kunststoffabfallenn lost Qualitätsprobleme. *Kunststoffe* 77, 1987, s. 1141-1142.
- [98] Huckestein B.: Kunststoffrecycling heute. *VDI-Kunststofftechnik* 1996, s. 7-32.
- [99] Issue Report. *Plastics and the Environment. Waste reuse and Recycling*. Association of Plastics Manufactures in Europe. May 1983.
- [100] Jungert D.: Biologisch abbaubare Kunststoffe - Storfaktor beim Recycling. *Plastverarbeiter* 7, 48, 1997, s. 57.
- [101] Jurkowska B., Jurkowski B.: Mieszanie kompozycji polimerowych. *Skrypt Politechniki Poznańskiej*, Poznań 1991.
- [102] Jurnik A., Kasprzyk T., Bieliński M.: Ekologiczne składowanie odpadów komunalnych i przemysłowych. VI-International Conference on Machinery Recycling, ATR-OPO, Bydgoszcz 1996, s. 118-129.
- [103] Kaczorowska Z.: *Pogoda i klimat*. WSiP, Warszawa 1977.
- [104] Kapko J.: Odpadowe tworzywa sztuczne jako problem energetyczny surowcowy i ekologiczny. *Polimery* 26, 1981, s. 187-189.
- [105] Käufer H.: Recyclinggerechtes Konstruieren. *Kunststoffe* 79, 1989, s. 339-343.
- [106] Kempa E.S.: *Gospodarka odpadami miejskimi*. Arkady, Warszawa 1983.
- [107] Kerlin H.P.: *Zerkleinerung von Kohle als Einzelkorn und von Kollektiv*. T.U. Braunschweig, 1980.
- [108] Kierzkowski Z., Krajewski A., Pankowski T.: O budowie komputerowego systemu recykulacji odpadów. *Przemysł Chemiczny* 6, 1989, s. 247-249.
- [109] Kikiewicz Z., Flizikowski J., Bieliński M.: A mathematical model of the comminution process in multiple disc cutting mill. *Trends in Agricultural Engineering*. Prague 1992, s. 183-187.
- [110] Kikiewicz Z., Flizikowski J., Bieliński M.: Effectiveness of multiple disc machine. *The 11th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation*. Praga 1993, s. 192-201.
- [111] Kłassien P.W., Griszajew I.G.: *Podstawy techniki granulacji*. Inżynieria Chemiczna. WNT, Warszawa 1989.
- [112] Koch R., Noworyta A.: *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*. WNT, Warszawa 1992.

- [113] Konieczka R.: Mechanizm formowania aglomeratu w procesach aglomerowania cyklicznego folii PE-LD. *Archiwum Nauki o Materiałach*, 10, 1989, s. 273-282.
- [114] Konieczka R.: Podstawy mechanicznych procesów recykulacji folii z polietylenu małej gęstości. *Rozprawy 74, ATR, Bydgoszcz 1996*.
- [115] Konieczka R.: Untersuchungen des Schneidvorgangs beim Zerkleinern von Kunststoffen. *Kunststoffe 79*, 1989, s. 598-601.
- [116] Kotnarowska D.: Wpływ procesu starzenia na trwałość powłoki epoksydowej. *Monografia, WSI, Radom 1994*.
- [117] Kramer E.: Lichtschutzmittel. *Kunststoffe 7*, 86, 1996, s. 948-953.
- [118] Krauze S.: Praktyczne wykorzystywanie modelowania procesu rozdrabniania sub-stancji stałych. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2, 11-15, 1992.
- [119] Królikowski B.: Możliwości stosowania odpadowego poli(tereftalanu etylenu) jako materiału wtórnego do produkcji elementów wtryskowych. *Polimery 3*, 41, 1996, s. 174-177.
- [120] Kuciel S., Litak A., Pielichowski K.: Ocena własności termicznych regenerowanych poliolefin metodami DSC i TG. *Seminarium "Tworzywa sztuczne w budowie maszyn"*. Kraków 1997, s. 233-241.
- [121] Kuciel S., Litak A., Tomaszewska V.: Badania zmian struktury regenerowanych poliolefin. *Polimery i tworzywa konstrukcyjne, Ustroń 1996*, s. 305-310.
- [122] Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M.: *Energetyka a ochrona środowiska*. WNT, Warszawa 1994.
- [123] Lehman M.: Die Aufgaben des Verwerters bei der Unterstützung der betrieblichen Abfallwirtschaft am Beispiel des Kunststoffrecycling. *VI-International Conference on Machinery Recycling. ATR-OPO, Bydgoszcz 1996*, s. 180-186.
- [124] Lehmann M.: Qualitätssicherung beim Recycling von thermoplastischen Kunststoffen. *Recykulacja Materiałów i Tworzyw Konstrukcyjnych. ATR-TNOiK, Bydgoszcz 1994*, s. 123-126.
- [125] Liepe L.: Zur Modellierung der Zerkleinerung in der Hammermühle. *Dissertation A, T.U. Dresden 1986*.
- [126] Listwan A.: *Piece do spalania odpadów stałych i ciekłych*. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna 5*, 1986, s. 6.
- [127] Lubeskina E.G., Gul V.E., Janowskij Ju., Gałęski A., Vinogradov G.V.: Właściwości lepkosprężyste i struktura kompozytów zawierających poliolefiny pierwotne i wtórne. *Polimery 34*, 1989, s. 354-358.
- [128] Malczewski J.: *Mechanika materiałów sypkich*. Politechnika Warszawska, Warszawa 1994.
- [129] *Maschinenfabrik Andritz. Technische Daten der Pilotanlage in Wien. Prospekt*.
- [130] McGrath S.: *Analysis of Recycling Recovery Rates Revisited. The Seventh International Conference on Solid Waste Management and Secondary Materials. Philadelphia, December 1991*.
- [131] Menges G., Michaeli W., Bittner M.: *Recycling von Kunststoffen*. Hanser Verlag, 1991.

- [132] Mennig G., Michael H., Rzymiski W., Scholz H.: Termoplastyczne materiały elastomerowe z mieszanin polipropylenu i rozdrobnionych odpadów gumowych. *Polimery* 7-8, 1997, s. 491-493.
- [133] Michaeli W.: Kunststoffverarbeitung auf dem Weg ins nächste Jahrtausend. VDI-Kunststofftechnik 1997, s. 9-66.
- [134] Michaeli W., Bittner M., Menges G.: Stoffliches Kunststoff Recycling. Hanser Verlag 1992.
- [135] Michaeli W., Klaubert T.: Partikelrecycling. *Plastverarbeiter* 5, 47, 1996, s. 26-28.
- [136] Mielczarek E.: Energia kinetyczna i wewnętrzna oraz sprawność w procesie swobodnego rozdrabniania. *Archiwum Budowy Maszyn* 28, 1981, s. 145-159.
- [137] Mielczarek E., Urbaniak D., Wyleciał T.: Badania procesów rozdrabniania swobodnego. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*. Z.N. nr 22 Politechniki Łódzkiej, Łódź 1997, s. 159-166.
- [138] Miller S.: Quality, Cost and Value in Recycled Plastic Materials. *Proceedings Structural Plastics* 93, s. 10-15.
- [139] News Report. Recycling profit potential. *European Plastics News*. 16, 1989, s. 44.
- [140] Noake J.: Altgerate - Recycling eines Computerherstellers. VI-International Conference on Machinery Recycling. ATR-OPO, Bydgoszcz 1996, s. 224-234.
- [141] Now everyone can recycle scrap in line. *Modern Plast. Intern.* 8, 12, 1978, s. 48.
- [142] Nowak A.: Teoretyczne podstawy rozdrabniania ciał stałych. *Prace naukowo-badawcze IMS*. Warszawa 1972.
- [143] Nowak M.: Ocena odporności tworzyw sztucznych na starzenie. *Polimery* 34, 1989, s. 392-397.
- [144] Okołowicz W.: *Klimatologia ogólna*. PWN, Warszawa 1969.
- [145] Pahl M.H.: Grundlagen des Filtrierens nicht-newtonscher Flüssigkeiten. *Filtrieren von Kunststoffschmelzen*, VDI-Verlag, 1981.
- [146] Pahl M.H.: *Umwelt und Energie*. Universität-GH Paderborn, 1994.
- [147] Pahl M., Flizikowski J.: Kriorozdrabnianie surowców, materiałów i elementów. VII-International Conference on Machinery Recycling ATR-OPO, Bydgoszcz 1996, s. 283-293.
- [148] Pahl M.H., Noeke J.: Recycling im Maschinenbau. VI-International Conference on Machinery Recycling, ATR-OPO, Bydgoszcz 1996, s. 235-238.
- [149] Pahl M.H. u.a.: *Mischen von Kunststoff- und Kautschuk produkten*. VDI Verlag, Düsseldorf 1993.
- [150] Pakuła T., Pluta M., Kryszewski M.: Wpływ morfologii na własności lepkosprężyste polietylenu. *Polimery* 23, 1978, s. 286-290.
- [151] Panek K.: *Działanie i współdziałanie usłonecznienia temperatury i opadów na plonowanie zbóż w Polsce*. AR, Wrocław 1993.
- [152] Perzyński W., Jęczalik J.: Wpływ wielokrotnego przetworstwa wybranych poliolefin krajowych, na właściwości mechaniczne wyprasek. *Polimery* 28, 1983, s. 210.
- [153] Pielichowski J.: *Recykling tworzyw sztucznych. Recyrkulacja tworzyw sztucznych*. Gliwice 1997, s. 19-30.

- [154] Pielichowski K.: Zastosowanie analizy termicznej (TA) do badania procesów degradacji polimerów. *Polimery* 4, 39, 1994, s. 201-205; *Polimery* 5, 39, 1994, s. 290-294.
- [155] *Plastics recycling equipment. Industrial and Production Engineering* 3, 1981, s. 188.
- [156] Polaczek J., Machorska Z.: Termiczne metody surowcowego recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych. *Polimery* 2, 41, 1996, s. 69-74.
- [157] Polański Z.: *Planowanie doświadczeń w technice*. PWN, Warszawa 1989.
- [158] Przygoda M.: *Stan rozwoju techniki przetwórstwa wtórnego poliolefin*. ODK, PChL, Warszawa 1985.
- [159] Pytkowski W.: *Organizacja badań i ocena prac naukowych*. PWN, Warszawa 1981.
- [160] Radacki W.: *Prawo o odpadach. Podstawy prawne postępowania z odpadami*. Ekopartner 27, 1993.
- [161] Ranby B.: *Erfahrung beim Wiederverwerten von Kunststoffabfällen in Skandinavien*. *Kunststoffe* 68, 1978, s. 278-280.
- [162] Rathner S.B.: Stałe fizyczne tworzywa sztucznego określające jego przydatność użytkową w wyrobach. *Polimery* 26, 1981, s. 417-425.
- [163] *Reclamation plant for polyolefin scrap. European Plastics News* 1983, s. 67.
- [164] *Recovery system for plastics waste. Plast. Eng.* 3, 1983, s. 77.
- [165] *Recycled i degradable. Macplast. Intern.* 4, 1989, s. 26-27.
- [166] *Recyclingforschung in Österreich. „Forschungskonzepte” Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung*. Wien 1980.
- [167] *Recycling of thermoplastic wastes. VDI-Verlag Dusseldorf*, 1979.
- [168] *R&D of Resource Recovery System Stardust 80. Agency of Industrial Science & Technology MITI. Japan, Tokyo* 1980.
- [169] Riley B.: *Monitoring Your Recycling Program. The Seventh International Conference on Solid Waste Management and Secondere Materials. Philadelfia, December* 1991.
- [170] Rink C.: *Aluminium als Karosserienwerkstoff Recycling und energetische Betrachtungen. Dissertation, Hannover* 1, 05, 1996.
- [171] Rudnik E., Dobkowski Z., Myśliński P.: *Pomiary właściwości cieplnych polimerów - Metoda derywatograficzna badania procesów rozkładu polimerów*. *Polimery* 4, 37, 1992, s. 212-218.
- [172] Rzymiski W., Ślusarski L., Janowska G.: *Zagospodarowanie zużytych wyrobów gumowych w postaci rozdrobnionej. I International Conference on Machinery Recycling, ATR-OPO, Bydgoszcz* 1994, s. 145-154.
- [173] Sala A.: *Wskaźnik sprawności energetycznej. Miernik jakości wyrobów. Normalizacja* 4, 1988, s. 8-14.
- [174] Schaaf R.: *Effect of thermal and oxidative degradation on the overall properties of HD-PE and PP. VDI-Kunststoffe* 1979, s. 159-174.
- [175] Schalles H.: *Wiederaufbereiten von Kunststoffabfällen. Kunststoffe* 77, 1987, s. 1127-1133.

- [176] Schaumann D.: Kunststoffsortentrennung aber wie ? Kunststoffberater 11, 1993, s. 36-38.
- [177] Schuler W.: Aufgaben der Aufbereitungstechnik; Aufbereiten und Granulieren von Polyolefinen, Füllen, Verstärken und Legieren von Kunststoffen, In-Line Compounding (Direktextrusion). VDI-Verlag Kunststofftechnik 1995.
- [178] Sendlewski R., Ślusarski L.: Zastosowanie rozdrobnionej kriogenicznie gumy pochodzącej ze zużytych opon w mieszankach gumowych. Konferencja naukowo-techniczna. Utylizacja odpadów i opakowań z tworzyw sztucznych. Kalisz 1980, s. 1-21.
- [179] Siemens W.E.: Schmelzfilter mit kontinuierlicher Reinigung des Filterelementes. Filtern von Kunststoffschmelzen, VDI-Verlag, 1981.
- [180] Sikora R.: Model matematyczny recykulacji całkowitej tworzyw termoplastycznych. Archiwum Nauki o Materiałach, 10, 1989, s. 35-42.
- [181] Sikora R.: Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych. Wydawnictwo Edukacyjne Żak, Warszawa 1993.
- [182] Sikora R.: Wyłaczalność i jakość polietylenu regenerowanego. Archiwum Nauki o Materiałach, 5, 1984, s. 79-91.
- [183] Sikora R., Bieliński M.: Festigkeiteigenschaften von verschmutztem wiederaufbereitetem Polyethylen. Kunststoffe 78, 4, 1988, s. 335-338.
- [184] Sikora R., Bieliński M.: Manche Eigenschaften des extrudierten Polyäthylens mit Verschmutzungen. Folia Societatis Scientiarum Lublinensins. Mat-Fiz-Chem 1-2, 28, 1986, s. 3-13.
- [185] Sikora R., Bieliński M.: Utylizacja folii polietylenowej z zanieczyszczeniami użytkowymi. Nowe materiały polimerowe w budowie maszyn. SIMP, Katowice 1986.
- [186] Sikora R., Bieliński M.: Wybrane właściwości wytrzymałościowe polietylenu regenerowanego z zanieczyszczeniami użytkowymi. Archiwum Nauki o Materiałach, 8, 2, 1987, s. 71-85.
- [187] Sikora R., Kuczmazewska A.: Rozszerzony model matematyczny recyklingu. Polimery 27, 1982, s. 221.
- [188] Sikorski R.T.: Niektóre uwarunkowania recyklingu tworzyw sztucznych. Recykulacja tworzyw sztucznych. Gliwice 1997, s. 31.
- [189] Simonhson T.: Ökobilanzen für EPS und andere Packstoffe. Thermoplastische Partikel-schaumstoffe. VDI Verlag, Düsseldorf, 1993, s. 305-322.
- [190] Skordilis A., Kasotaki M.: Recycling of Plastics Sheeting from Agriculture on Crete. Recycling International. EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin 1984, s. 490.
- [191] Stasiak J.: Wyłaczarki do przetwórstwa odpadów z tworzyw termoplastycznych. Polimery, 1, 42, 1997, s. 14-23.
- [192] Starke L.: Einsatz und Aufbereitungstechnik von Kunststoffabfällen und Altstoffen in der DDR. Kunststoffe 79, 1989, s. 307-311.

- [193] Stranc W., Gruszczyńska J., Satanowska J.: Niektóre rozwiązania konstrukcyjne w procesie bezodpadowego wtryskiwania tworzyw utwardzalnych i gumy. *Polimery* 33, 1988, s. 47-50.
- [194] System informacji o odpadach przemysłowych. *Gospodarka Materiałowa* 2, 1988, s. 52-55.
- [195] Szlezyngier W.: Kompozycja z odpadów gumowych i użytkowej folii polietylenowej. *Przemysł Chemiczny* 1, 1985.
- [196] Tenner H.: Aufbereitung von thermoplastischen Abfällen über die Schmelze. *Plastverarbeiter* 31, 1980, s. 337-342.
- [197] The Solid Waste Dilemma: An Agenda for Action. Office of Solid Waste. Washington, February 1989.
- [198] Thome-Kozmiensky K.J.: Recycling von Hausaltsabfällen. EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin 1987.
- [199] Tiltmann K. O.: Recycling betriebliche Abfälle. WEKA Fachverlag GmbH, Augsburg 1992.
- [200] Tłokowski S.: Utylizacja tworzyw sztucznych na drodze ich pirolitycznego rozkładu. *Chemik* 39, 1986, s. 44-56.
- [201] Tofante W., Marschall C.: Kunststoffrecyclat gegen Holz. *Plastverarbeiter* 5, 48, 1997, s. 22-24.
- [202] Trznadel M.: Biorozkładalne materiały polimerowe. *Polimery* 9, 40, 1995, s. 485-492.
- [203] Two new separators for scrap recovery. *Modern Plast. Intern.* 8, 1980, s. 38.
- [204] U.S. recycling growth rate put at 16% year. *Modern Plast. Intern.* 4, 19, 1989, s. 10.
- [205] Vom Sondermüll zum neuen Rohstoff. *Plastverarbeiter* 1, 48, 1997, s. 44.
- [206] Ward J.M.: Mechanical Properties of Solids. Wiley, Chichester - New York 1970.
- [207] Wąchalewski T.: Elementy chemii środowiska. AGH, Kraków 1988.
- [208] Wiecheć B., Janicka K.: Badania procesu starzenia polietylenu w warunkach atmosferycznych, metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni. *Polimery* 17, 1972, s. 206-209.
- [209] Wilczyński K.: Wyznaczanie krzywych pływnięcia tworzyw sztucznych na podstawie jednego punktu pomiarowego. *Polimery* 6, 1994, s. 383-384.
- [210] Wogrolly E.: Regenerierung von Thermoplastabfällen. *Österreichische Kunststoff-Zeitschrift* 10, 1979, s. 59-63.
- [211] Wogrolly E.: Schadstofffrei Verbrennung von Abfällen in Kleinanlagen technisch und wirtschaftlich durchführbar, Müll und Abfall. Erich Schmidt-Verlag Berlin, 24, 1992, s. 141-154
- [212] Woite B., Graser K.: Recyclinggerechtes Konstruieren in der Automobilindustrie. VDI-Verlag Kunststofftechnik 1994.
- [213] Yam K.L., Gogol B.K. i inni: Composites from compounding wood fibres with recycled high density polyethylene. *Polym. Eng. Sci.* 30, 1990, s. 693-699.

- [214] Yamaguchi T., Yamamoto M., Shimada Y.: Recovery of plasticizer and crosslinked PVC from waste agricultural soft film. *Kobunshi Renbumshu* 39, 1982, s. 29-34.
- [215] Zakrzewski L.: Prace nad granulacją tworzyw sztucznych w IChP. *Polimery* 19, 1974, s. 330-333.
- [216] Ząbkiewicz Z.: Własności tworzyw sztucznych po wielokrotnym przetwórstwie. *Przegląd Mechaniczny* 20, 1980, s. 28.
- [217] Zylinder-und Kegel-Platte-Rotationsviskosimeter Rheotest 2. VEB MLN Prüfgerate-Werk Medingen Drezno.
- [218] Zyska B.: Mikrobiologiczna korozja materiałów. WNT, Warszawa 1977.
- [219] Żenkiewicz M.: Rozdrabnianie i aglomeracja odpadów z tworzyw termoplastycznych. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 6, 1984, s. 21-26.

MATERIAŁOWA I PRZETWÓRCZA CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH TERMOPLASTYCZNYCH TWORZYW WTÓRNYCH

Streszczenie

Wyniki badań materiałowych i przetwórczych charakterystyk oraz analiza tworzyw, głównie na przykładzie PE-LD, związane były przede wszystkim z oceną wpływu warunków użytkowania, metod przetwórstwa i regenerowania na zakres zmienności właściwości tworzyw wtórnych oraz na ich dalszą przydatność konstrukcyjną (użytkową).

Przyjęta w pracy metodyka postępowania uwzględnia kolejne etapy przemian i stanów tworzywa, od momentu wejściowego w procesie regenerowania i przetwórstwa, poprzez właściwości na etapie przetwórstwa - w tym rozdrabniania, a także użytkowania wytworów z tych tworzyw. W eksperymencie, w warunkach rzeczywistych i laboratoryjnych, na każdym z wymienionych etapów zaobserwowano grupę wskaźników najbardziej reprezentatywnych dla weryfikowanych zmiennych. Duża zmienność właściwości tworzyw użytkowych, w stosunku do tworzyw pierwotnych, dotyczy przede wszystkim: wytrzymałości (R_s , R_r , ϵ , U), chropowatości R_a , WSP, LWB.

W pracy, zdaniem autora, wykazano konieczność stosowania specyficznych metod badawczych umożliwiających ocenę użyteczności wytworów z tworzyw wtórnych. Potwierdzają to relacje zachodzące pomiędzy wynikami badań właściwości tworzyw oznaczanymi metodami standardowymi, specyficznymi dla tworzyw wtórnych, związanymi z ich postacią i pochodzeniem.

Dotychczas brak było procedur do analizy efektywności przetwarzania i jakości tworzyw (PE-LD), uwzględniających różny czas użytkowania i różne procesy przetwórstwa, w powiązaniu z właściwościami tworzywa na wejściu do procesu. Przyjęty program badań pozwolił na pomiar i opis m.in. zmniejszenia wpływu zmienności właściwości tworzyw użytkowych na właściwości wytworów z tych tworzyw, poprzez dobór metod i parametrów przetwórstwa i regenerowania.

Badania, według oryginalnej metodyki, weryfikowano wyznaczając podatność tworzyw na quasi-ściananie, według własnego patentu P 140486. Opracowano i opisano metodykę badań, a także wykonano aparaturę pomiarową do wyznaczania podstawowych charakterystyk ruchowych oraz efektywności rozdrabniania w rozdrabniaczach wielotarczowych. W pracy zaprezentowano opisy matematyczne, dotyczące obciążeń i przekrojów rozdrabniania w wymienionych rozdrabniaczach, które posłużyły do powstania modelu symulacyjnego (TEST 2). Występuje tu możliwość doboru cech konstrukcyjnych rozdrabniaczy wielotarczowych, w zależności od podatności na rozdrabnianie materiałów o różnych właściwościach lepkosprężystych.

Podczas rozdrabniania w warunkach quasi-ścianania udało się uzyskać wyraźne obniżenie udziału frakcji pylistej tworzyw, w stosunku do rozdrabniania w innych warunkach, wysoką jednorodność granulometryczną, a także nieznaczny przyrost temperatury rozdrabnianego tworzywa.

MATERIAL AND PROCESSING CHARACTERISTICS OF SELECTED THERMOPLASTICS

Summary

Tests were carried out on material and processing characteristics, as well as the plastics tested (LDPE was used as the model), to determine the influence of operating conditions, processing and regeneration methods on a range of polymer properties and their functional qualities.

The methodology used investigates the different, following stages of transformation and polymer condition starting from regeneration and processing, through properties during grinding as well as use in final products. During testing in natural and laboratory conditions, each stage of the process was subjected to a series of tests to establish the key variables. Significant variation in properties of to-be-recycled plastic compared with primary plastic was observed, particularly physical properties such as toughness (R_s , R_r , ϵ , U) and coarsness R_a , WSP, LWB.

The author identified the necessity to analyse polymers using specific methods to ensure the suitability of recycled polymers for their intended end applications. This is confirmed by the relationship between results of tests achieved by standard methods and the specific ones for recycled plastics, dependant upon polymer type, form and origin.

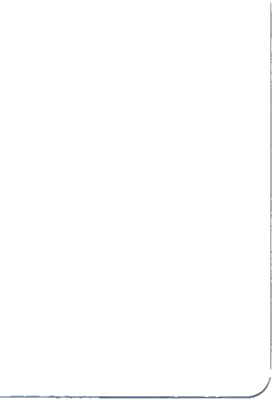
Until now there were no procedures enabling analysis of performance of processing and quality of plastics (LDPE), to establish the differences in processing and usability of articles from recycled plastics in regard to plastic properties at the beginning of the process. The research enables measurement and identification of the effects of recycled plastics on the properties of finished articles, by selected methods and test parameters in processing and regeneration.

The results of tests based on original methodology were verified by determining the quasi-shearability according to my own patent P140486. The methodology was developed and described, the measuring apparatus was made for basic motion characteristics, and efficiency in grinding in a multi-disc grinder.

In this paper mathematical models were proposed regarding load and cross-sections in mentioned grinders, which were used to form simulation model (TEST2). This enables selection of construction characteristics of multi-disc grinders in accordance with „grindability” of material of different viscosity and flexibility.

During grinding by quasi-shearing significant reduction in dust fraction was achieved, in comparison to other grinding methods, together with uniformity of granule size and only small rise in temperature of plastic during grinding.

P



**Biblioteka Główna ATR
w Bydgoszczy**

81311