

**UNIwersYTET KAZIMIERZA WIELKIEGO
W BYDGOSZCZY**

Wydział Mechatroniki



**Uniwersytet
Kazimierza
Wielkiego
w Bydgoszczy**

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr Kacper Fiedurek

**Opracowanie składu oraz technologii przetwórstwa
niepalnych polimerowych kompozytów
biodegradowalnych, podatnych na skrawanie
do zastosowań użytkowych**

Promotor
dr hab. Paweł Szroeder, prof. UKW

Drugi promotor
prof. dr hab. inż. Marek Macko

Bydgoszcz 2026

Składam serdeczne podziękowania Promotorom niniejszej rozprawy — dr. hab. Pawłowi Szroederowi, prof. UKW, oraz prof. dr. hab. inż. Markowi Macko — za opiekę naukową, zaufanie i pozostawioną mi swobodę twórczą. Ich wsparcie pozwoliło mi nie tylko przygotować tę pracę, lecz także rozwinąć samodzielność badawczą i odnaleźć własną drogę naukową.

Dziękuję również Profesorowi Mariuszowi Kaczmarkowi oraz wszystkim pracownikom kierowanego przez niego Wydziału Mechatroniki za wsparcie, cenne uwagi podczas seminariów i życzliwość, z którą zawsze będę kojarzył to miejsce.

Panom Andrzejowi i Rafałowi dziękuję za możliwość stawiania u ich boku pierwszych kroków w pracy naukowo-badawczej. Zdobyte wówczas doświadczenie pozwoliło mi rozpocząć kształcenie w Szkole Doktorskiej z solidnymi podstawami merytorycznymi, znajomością zasad pracy badawczej oraz inspiracją do podjęcia własnych badań.

Dr. inż. Tomaszowi Karasiewiczowi, promotorowi mojej pracy magisterskiej, dziękuję za wsparcie na wcześniejszym etapie mojej drogi naukowej oraz pomoc w realizacji części badań przedstawionych w niniejszej rozprawie.

Dziękuję Pani Dziekan Wydziału Inżynierii Materiałowej dr. hab. inż. Joannie Paciorek-Sadowskiej, prof. UKW, a także dr. inż. Marcinowi Borowiczowi i Markowi Isbrandtowi za życzliwość i okazaną pomoc.

Arturowi dziękuję za wsparcie, zaufanie oraz przekonanie, że rozwój poszczególnych osób przyczynia się do rozwoju całej organizacji. Na okazane mi zaufanie staram się odpowiadać codzienną pracą i zaangażowaniem.

Michałowi dziękuję za pomoc w badaniach oraz za jego wrodzoną ciekawość, która przypominała mi, co stanowi istotę pracy badawczo-rozwojowej.

Robertowi za cenne wskazówki, ciągle motywowanie i wkład w rozwój młodzieży.

Rodzicom dziękuję za trud, troskę i wszystkie starania, dzięki którym mogłem się rozwijać i dotrzeć do miejsca, w którym dziś jestem.

Szczególne podziękowania kieruję do Natalii, która zawsze była moją ostoją — w życiu prywatnym, zawodowym i naukowym. Dziękuję za stworzenie warunków do pracy, nieustające wsparcie podczas studiów i przygotowywania rozprawy oraz codzienną obecność. Nie sposób wyrazić słowami całej mojej wdzięczności. Pozostaje mi mówić „dziękuję” i okazywać ją każdego dnia.

Spis treści

SPIS WAŻNIEJSZYCH SYMBOLI I AKRONIMÓW	4
1. WPROWADZENIE	6
2. ANALIZA AKTUALNEGO STANU WIEDZY	9
2.1 Polilaktyd jako materiał do zastosowań technicznych.....	9
2.2 Zjawisko palności materiałów polimerowych	16
2.3 Uniepalnianie PLA.....	22
2.4 Technologia przetwórstwa modyfikowanego PLA	40
2.5 Obróbka skrawaniem materiałów polimerowych	59
2.6 Zależność między składem, przetwórstwem, strukturą i właściwościami użytkowymi	66
2.7 Podsumowanie	71
3. TEZA I CEL ROZPRAWY	75
3.1 Teza badawcza rozprawy	75
3.2 Cele rozprawy	75
3.3 Sposób realizacji celów rozprawy.....	76
4. METODYKA BADAŃ.....	77
4.1 Materiały i ich charakterystyka.....	77
4.2 Metody przetwórcze.....	78
4.3 Metody badawcze	82
5. BADANIA WSTĘPNE	86
5.1 Ocena przydatności wytłaczania jednoślismakowego do otrzymywania kompozytów PLA/grafit	86
5.2 Wpływ postaci PLA na przebieg wytłaczania dwuślismakowego i jednorodność kompozytu.....	95
5.3 Weryfikacja skuteczności układu uniepalniającego i dobór składu do badań zasadniczych	103
6. BADANIA ZASADNICZE	109
6.1 Zakres zmienności parametrów wytłaczania.....	109
6.2 Warunki cieplno-mechaniczne wytłaczania	113
6.3 Właściwości reologiczne kompozytu.....	118
6.4 Właściwości mechaniczne kompozytu	121
6.5 Właściwości ogniowe kompozytu.....	128
6.6 Zależności między parametrami wytłaczania a właściwościami kompozytu	131
6.7 Wielokryterialny dobór parametrów wytłaczania	191
6.8 Podatność na obróbkę skrawaniem	195
7. WNIOSKI KOŃCOWE.....	210
8. STRESZCZENIE	213
9. LITERATURA	217

SPIS WAŻNIEJSZYCH SYMBOLI I AKRONIMÓW

APP – Polifosforan amonu (ang. ammonium polyphosphate).

DSC – Różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. differential scanning calorimetry).

EG – Grafit ekspandowalny (ang. expandable graphite).

HRR – Szybkość wydzielania ciepła (ang. heat release rate); w pracy odniesiona do powierzchni próbki (kW/m^2)

MFR – Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (ang. melt mass-flow rate), g/10 min.

MLR – Szybkość ubytku masy (ang. mass loss rate); w pracy odniesiona do powierzchni próbki ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)

pHRR – Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (ang. peak heat release rate) (kW/m^2)

PLA – Polilaktyd, poli(kwas mlekowy) (ang. polylactide, poly(lactic acid)).

SEM – Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. scanning electron microscopy).

THR – Całkowite wydzielone ciepło (ang. total heat release) (MJ/m^2)

CP, PCO – Organiczny fosforowy środek uniepalniający AFLAMMIT PCO 962; CP jest kodem składnika kompozytu PLA/E90/CP.

GR – Oznaczenie dodatku grafitowego; w grupie PLA/GR obejmuje grafity M88 i E90, a w kompozytach PLA/GR/AP oznacza GrafGuard 250-50N.

E – Moduł sprężystości przy rozciąganiu (MPa)

E_f – Moduł sprężystości przy zginaniu (MPa)

f – Posuw na obrót podczas obróbki skrawaniem (mm/obr)

L/D – Stosunek długości roboczej ślimaka do jego średnicy; wielkość bezwymiarowa.

M – Moment obrotowy napędu wytłaczarki ($\text{N} \cdot \text{m}$)

n – Prędkość obrotowa ślimaka lub ślimaków (obr/min)

Q – Wydajność masowa wytłaczania lub dozowania materiału, kg/h; w planie doświadczeń — wydajność dozowania.

T, T_z – Temperatura zadana głowicy i IV strefy cylindra w badaniach zasadniczych ($^{\circ}\text{C}$)

T_c – Temperatura krystalizacji podczas chłodzenia ($^{\circ}\text{C}$)

T_{cc} – Temperatura zimnej krystalizacji podczas ogrzewania ($^{\circ}\text{C}$)

T_g – Temperatura zeszklenia ($^{\circ}\text{C}$)

T_m (DSC) – Temperatura topnienia wyznaczana w analizie DSC ($^{\circ}\text{C}$)

T_m (proces) – Zmierzona temperatura stopu na wyjściu z wytłaczarki ($^{\circ}\text{C}$)

V_c – Prędkość skrawania (m/min)

X_c – Stopień krystaliczności (%)

ΔH_{cc} – Entalpia zimnej krystalizacji (J/g)

ΔH_m – Entalpia topnienia (J/g)

ΔT – Różnica między temperaturą stopu a temperaturą zadaną: $\Delta T = T_m - T_z$ (°C)

ε_B – Odkształcenie względne przy zerwaniu w próbie rozciągania (%)

ε_{fM} – Odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu zginającym (%)

σ_{fM} – Maksymalne naprężenie zginające (MPa)

σ_M – Wytrzymałość na rozciąganie, odpowiadająca maksymalnemu naprężeniu w próbie (MPa)

1. WPROWADZENIE

Polilaktyd (PLA) należy do najważniejszych polimerów biodegradowalnych stosowanych we współczesnej technologii materiałów polimerowych. Zainteresowanie tym tworzywem wynika z jego pochodzenia surowcowego, możliwości przetwórczych oraz korzystnego zespołu wybranych właściwości użytkowych, takich jak stosunkowo duża sztywność, mała gęstość i możliwość formowania z wykorzystaniem typowych metod przetwórstwa tworzyw. Z tego względu PLA znalazł szerokie zastosowanie przede wszystkim w opakowalnictwie, technikach przyrostowych, wyrobach jednorazowych oraz w wybranych zastosowaniach biomedycznych. Rozszerzenie zakresu jego wykorzystania na obszary techniczne wymaga jednak ograniczenia podstawowych wad tego materiału, które decydują o jego przydatności eksploatacyjnej i technologicznej.

Do najistotniejszych ograniczeń PLA należą wysoka palność, kruchy charakter pękania, ograniczona odporność cieplna oraz podatność na degradację w warunkach przetwórstwa. Cechy te w istotny sposób zawężają możliwość stosowania niemodyfikowanego PLA w elementach, od których wymaga się nie tylko odpowiednich właściwości mechanicznych, ale również bezpieczeństwa użytkowania, stabilności przetwórczej oraz możliwości dalszej obróbki. Szczególnie duże znaczenie ma palność PLA, związana z łatwością zapłonu, intensywnym przebiegiem rozkładu termicznego oraz tendencją do kapania. W zastosowaniach technicznych stanowi to barierę ograniczającą możliwość wykorzystania tego tworzywa w elementach narażonych na oddziaływanie podwyższonej temperatury lub wymagających spełnienia określonych kryteriów bezpieczeństwa pożarowego.

Jednym z podstawowych kierunków zwiększania przydatności PLA jest jego modyfikacja z zastosowaniem środków uniepalniających. Zabieg ten nie może być jednak rozpatrywany wyłącznie w kategoriach poprawy właściwości pożarowych. Wprowadzenie dodatków uniepalniających wpływa równocześnie na przebieg przetwórstwa, stan dyspersji fazy rozproszonej, podatność materiału na degradację termiczno-mechaniczną oraz na właściwości mechaniczne gotowego tworzywa. W konsekwencji ocena skuteczności modyfikacji nie może ograniczać się do analizy parametrów palności. Z punktu widzenia praktycznego znaczenia materiału konieczne jest uwzględnienie także tych cech, które decydują o możliwości jego wytworzenia, dalszego kształtowania oraz użytkowania.

W przypadku materiałów przeznaczonych do zastosowań technicznych istotne znaczenie ma również ich zachowanie podczas operacji wykańczających i kształtujących, w tym podczas obróbki skrawaniem. Zagadnienie to jest w odniesieniu do uniepalnionego PLA rozpoznane w niewielkim stopniu. Tymczasem przebieg skrawania materiałów polimerowych zależy od szeregu czynników związanych z ich budową i właściwościami, takich jak sztywność, kruchość, zdolność do lokalnego uplastycznienia, właściwości tarcowe oraz charakter degradacji cieplnej. Modyfikacja PLA dodatkami uniepalniającymi może te cechy istotnie zmieniać, a tym samym wpływać na jakość powierzchni po obróbce, skłonność do pęknięcia i wykruszania krawędzi, a także na ogólną podatność materiału na dalsze kształtowanie. Oznacza to, że ocena przydatności modyfikowanego PLA do zastosowań technicznych wymaga jednoczesnego uwzględnienia właściwości pożarowych oraz zachowania materiału podczas obróbki.

Równie istotnym obszarem jest technologia wytwarzania takich materiałów. Właściwości końcowe kompozycji na bazie PLA są determinowane nie tylko przez rodzaj i zawartość dodatków, ale również przez warunki procesu przetwórczego. W przypadku wytłaczania szczególne znaczenie mają temperatura procesu, prędkość obrotowa ślimaków, wydajność oraz czas przebywania materiału w strefie uplastyczniania. Parametry te wpływają na stopień homogenizacji mieszanki, możliwość tworzenia aglomeratów, przebieg degradacji oraz strukturę materiału po przetwórstwie. W rezultacie uzyskanie tworzywa o pożądanym zespole właściwości wymaga analizy zależności między składem a warunkami procesu, a nie jedynie prostego porównania wariantów recepturowych. Z tego względu w badaniach nad modyfikowanym PLA uzasadnione jest wykorzystanie planowania eksperymentu i modelowania procesu wytłaczania, umożliwiających identyfikację najważniejszych czynników technologicznych oraz ocenę ich wpływu na właściwości otrzymanego materiału.

Analiza dostępnej literatury wskazuje, że badania dotyczące uniepalniania PLA koncentrują się przede wszystkim na doborze środków ograniczających palność oraz ocenie ich skuteczności z wykorzystaniem standardowych metod badawczych, takich jak oznaczanie wskaźnika tlenowego, klasyfikacja UL-94 czy kalorymetria stożkowa. Znacznie rzadziej rozpatruje się to zagadnienie w sposób całościowy, obejmujący równoczesną ocenę wpływu modyfikacji na właściwości przetwórcze, właściwości mechaniczne oraz podatność materiału na obróbkę skrawaniem. W ograniczonym zakresie analizowane są również zależności między parametrami procesu wytłaczania a końcowymi właściwościami materiału. Luka badawcza dotyczy zatem nie tylko samej

skuteczności uniepalniania PLA, lecz przede wszystkim braku zintegrowanego podejścia uwzględniającego zależność między składem materiału, warunkami przetwórstwa, uzyskaną strukturą oraz właściwościami decydującymi o jego przydatności technologicznej.

Wypełnienie tej luki wymaga badań obejmujących jednocześnie modyfikację PLA środkami uniepalniającymi, analizę przebiegu procesu wytłaczania oraz ocenę zachowania materiału podczas obróbki skrawaniem. Takie ujęcie pozwala na określenie, czy możliwe jest opracowanie materiału o zmniejszonej palności, który jednocześnie zachowuje właściwości istotne z punktu widzenia jego przetwórstwa i dalszego kształtowania. Podejście to ma znaczenie zarówno poznawcze, ponieważ umożliwia analizę zależności między składem, procesem i właściwościami, jak i praktyczne, ponieważ odpowiada na wymagania stawiane materiałom przeznaczonym do zastosowań technicznych.

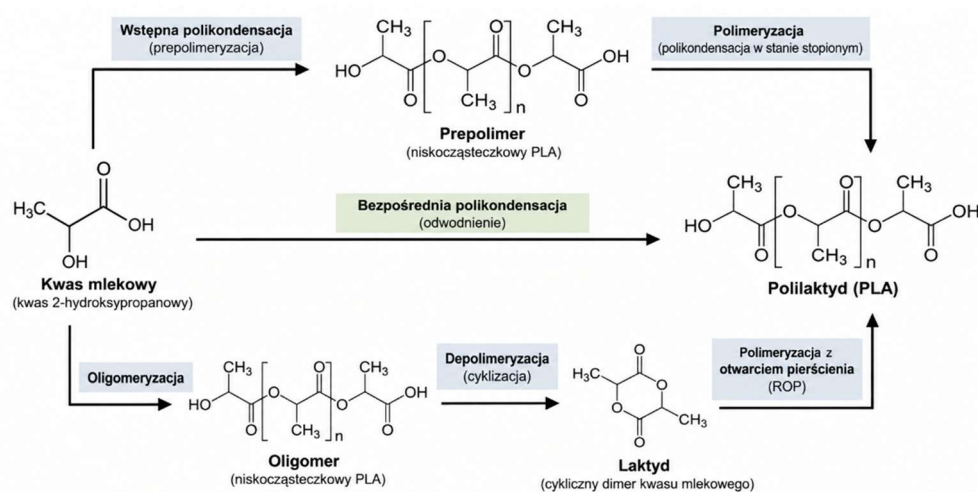
Przedstawione przesłanki uzasadniają podjęcie badań nad modyfikowanym PLA, w których ograniczenie palności nie jest traktowane jako cel izolowany, lecz jako jeden z elementów szerszego problemu materiałowo-technologicznego. W dalszej części rozprawy omówiono zatem właściwości i ograniczenia PLA, mechanizmy jego uniepalniania, znaczenie parametrów procesu przetwórczego oraz czynniki wpływające na podatność materiałów polimerowych na obróbkę skrawaniem. Stanowi to podstawę do sformułowania celu pracy i tezy badawczej oraz do zaprojektowania badań własnych ukierunkowanych na ocenę zależności między składem modyfikowanego PLA, przebiegiem procesu wytłaczania i właściwościami użytkowymi otrzymanego materiału.

2. ANALIZA AKTUALNEGO STANU WIEDZY

2.1 Polilaktyd jako materiał do zastosowań technicznych

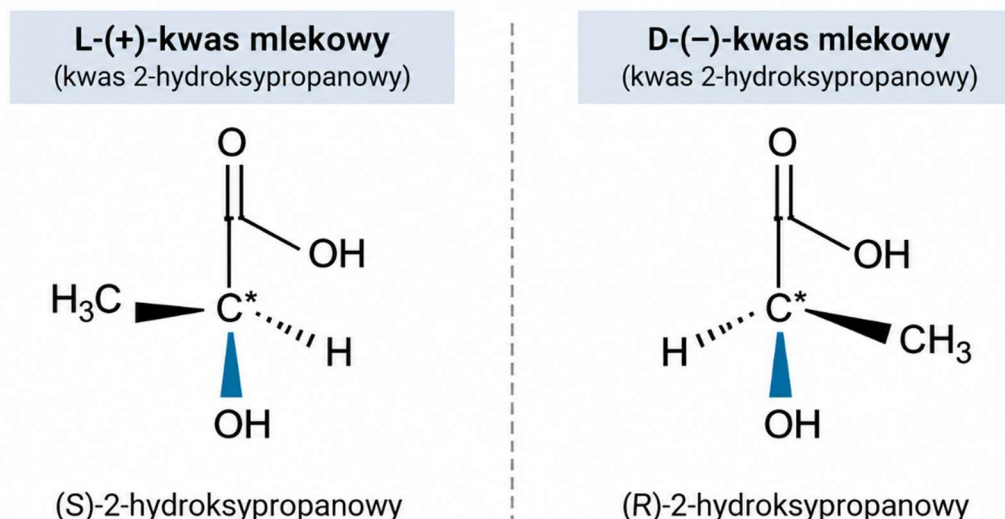
a) Budowa, właściwości i obszary zastosowań PLA

Polilaktyd (PLA) jest alifatycznym poliestrem termoplastycznym otrzymywanym z kwasu mlekowego. W praktyce przemysłowej dominującą drogą jego otrzymywania jest synteza laktydu, a następnie polimeryzacja z otwarciem pierścienia, ponieważ metoda ta umożliwia uzyskanie większej masy molowej oraz lepszą kontrolę struktury łańcucha niż bezpośrednia polikondensacja kwasu mlekowego. Oznacza to, że właściwości PLA zależą już na etapie syntezy od sposobu prowadzenia procesu oraz od parametrów strukturalnych materiału, a nie wyłącznie od samego składu chemicznego [1,2].

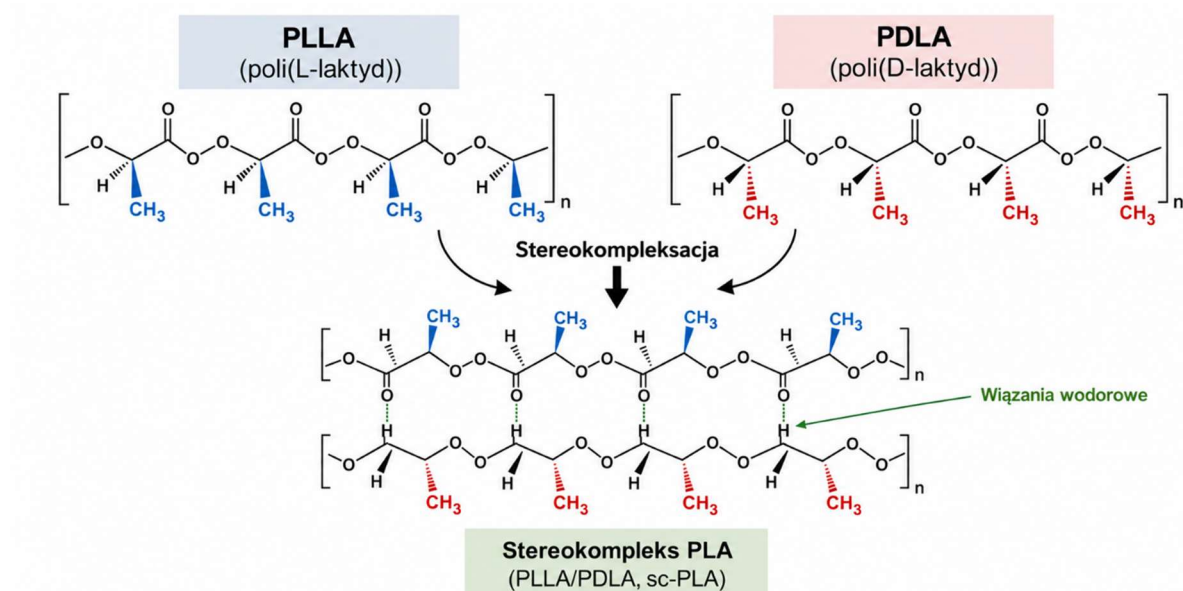


Rys. 2.1. Schemat reakcji otrzymywania PLA, na podstawie [3].

Zasadnicze znaczenie dla struktury PLA ma stereochemia merów budujących łańcuch polimerowy. Udział izomerów L i D wpływa na zdolność materiału do krystalizacji, szybkość porządkowania struktury oraz końcowy stopień krystaliczności. Wysoka czystość stereochemiczna sprzyja tworzeniu fazy krystalicznej, natomiast wzrost udziału jednostek o przeciwnej konfiguracji utrudnia uporządkowanie struktury i prowadzi do większego udziału fazy amorficznej. Szczególnym przypadkiem są stereokompleksy PLLA/PDLA, które tworzą strukturę o większej stabilności cieplnej niż klasyczne krystality PLA. Z punktu widzenia projektowania materiału technicznego oznacza to, że budowa stereochemiczna bezpośrednio wpływa na właściwości cieplne, mechaniczne i przetwórcze [4,5].



Rys. 2.2. Wzory stereochemiczne enancjomerów L-kwasu mlekowego i D-kwasu mlekowego. Na podstawie [6].



Rys. 2.3. Pojedynczy rysunek strukturalny PLLA i PDLA oraz prosty schemat stereokompleksu PLLA/PDLA. Na podstawie [7].

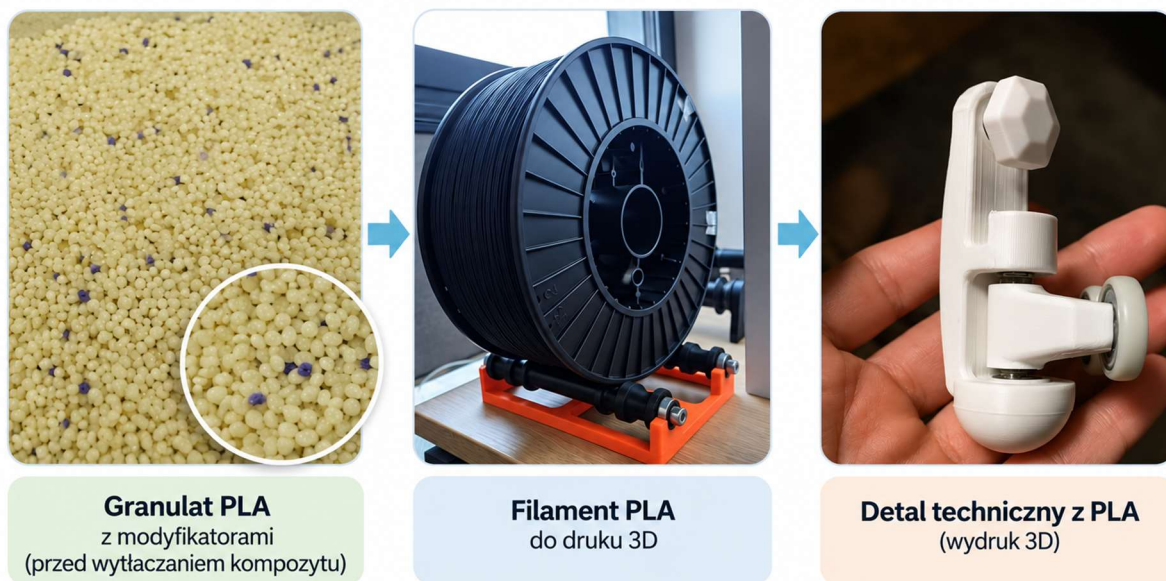
Właściwości cieplne PLA są silnie związane ze stopniem krystaliczności, masą molową i historią termiczną materiału. Dla komercyjnych odmian PLA najczęściej podawana jest temperatura zeszklenia (T_g) około 55–60°C, natomiast temperatura topnienia (T_m) mieści się zwykle w zakresie około 130–180°C, zależnie od stereochemii i stopnia uporządkowania struktury. Zakres ten oznacza, że w temperaturze pokojowej PLA zachowuje sztywność użytkową, ale przy temperaturach zbliżonych do temperatury zeszklenia szybko traci zdolność do stabilnego przenoszenia naprężeń. W praktyce technicznej ogranicza to zastosowanie niemodyfikowanego PLA w elementach

pracujących w temperaturze podwyższonej lub narażonych na długotrwałe obciążenie cieplne [4,8,9].

Pod względem mechanicznym PLA wykazuje moduł Younga rzędu około 3 GPa oraz wytrzymałość na rozciąganie około 50–70 MPa, przy jednocześnie małym wydłużeniu przy zerwaniu, zwykle na poziomie kilku procent. Taki zestaw parametrów oznacza, że materiał dobrze przenosi obciążenia w zakresie sprężystym, ale ma ograniczoną zdolność do odkształceń plastycznych i rozpraszania energii pęknięcia. Z tego względu PLA jest użyteczny tam, gdzie wymagana jest sztywność, natomiast jego zastosowanie jest ograniczone w warunkach obciążeń dynamicznych, uderzeniowych oraz przy lokalnych koncentracjach naprężeń. Wartości te nie mają jednak charakteru stałego, ponieważ zależą od krystaliczności, orientacji łańcuchów oraz warunków przetwórstwa [1,8,10].

PLA może być przetwarzany metodami typowymi dla tworzyw termoplastycznych, w tym przez wytłaczanie, wtryskiwanie, formowanie folii, przędzenie włókien oraz techniki addytywne. Ta podatność przetwórcza stanowi jedną z głównych przyczyn jego szerokiego wykorzystania w produkcji. Jednocześnie PLA wykazuje wrażliwość na degradację hydrolityczną i termomechaniczną, dlatego temperatura procesu, zawartość wilgoci, czas przebywania w stanie uplastycznionym oraz poziom ścinania wpływają bezpośrednio na masę molową, lepkość i właściwości końcowe materiału. Oznacza to, że przydatność PLA jako materiału technicznego zależy nie tylko od jego budowy chemicznej, ale także od ścisłej kontroli przebiegu przetwórstwa [1,2,9,11–16].

Przykładowe techniczne postacie/zastosowania PLA



Rys. 2.4. Przykładowe techniczne postacie/zastosowania PLA: granulat, filament 3D i detal techniczny. Zdjęcia własne.

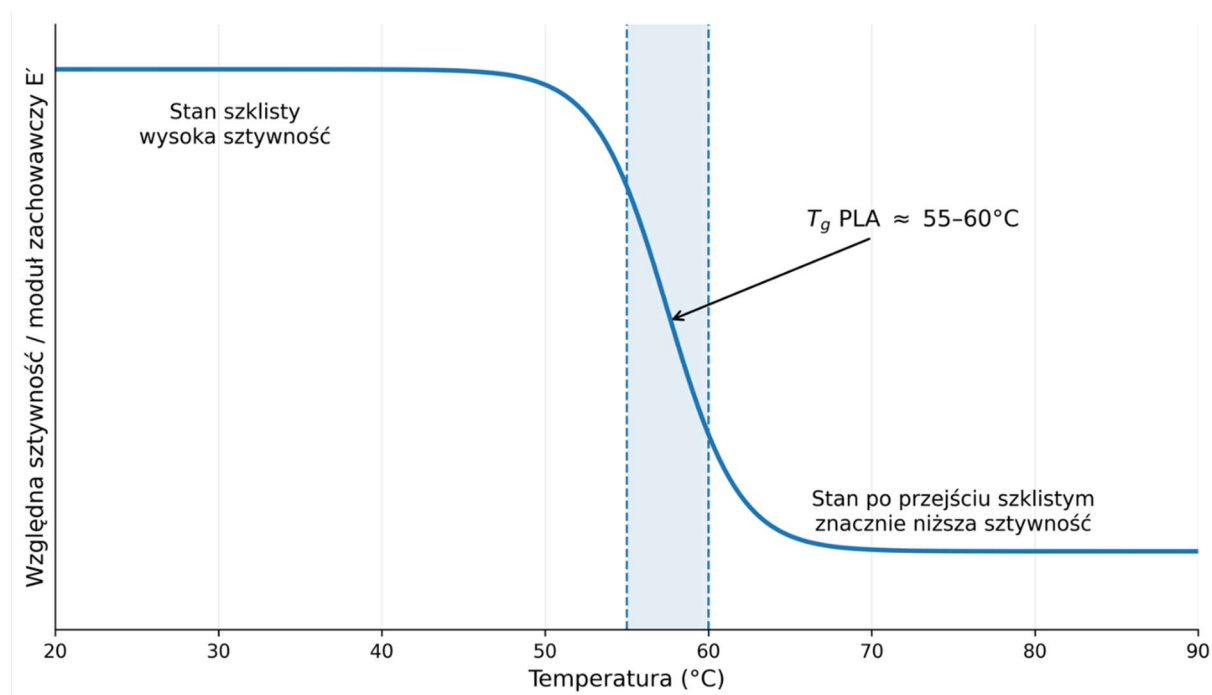
Zakres zastosowań PLA wynika z połączenia jego właściwości mechanicznych, przetwórczych i biologicznych. Materiał ten jest szeroko stosowany w opakownictwie, wyrobach jednorazowych, włóknach, technikach addytywnych oraz w biomedycynie. Równocześnie w nowszej literaturze podkreśla się rosnące znaczenie PLA jako osnowy mieszanin i kompozytów projektowanych pod kątem zastosowań technicznych, w tym w komponentach dla sektora motoryzacyjnego. Nie wynika to z samego faktu biodegradowalności, lecz z możliwości kształtowania sztywności, uderzoności, odporności cieplnej i przetwarzalności przez modyfikację składu oraz kontrolę warunków procesu. W tym ujęciu PLA należy traktować jako materiał bazowy o realnym potencjale technologicznym, ale wymagający świadomego projektowania właściwości [11,17–20].

b) Ograniczenia PLA w zastosowaniach technicznych

Jednym z podstawowych ograniczeń PLA jest relacja między sztywnością a ciągliwością. Materiał wykazuje stosunkowo wysokie wartości modułu Younga oraz wytrzymałości na zerwanie, ale relatywnie niskie wydłużenie. Oznacza to ograniczoną zdolność do plastycznej redystrybucji naprężeń i niewielką zdolność do rozpraszania energii pęknięcia. W praktyce sprzyja to inicjacji i propagacji pęknięć w warunkach udaru, drgań, obciążeń cyklicznych oraz lokalnych koncentracji naprężeń,

dlatego niemodyfikowany PLA nie spełnia w wielu przypadkach wymagań stawianych materiałom pracującym pod zmiennym lub dynamicznym obciążeniem [1,13,21,22].

Drugim ograniczeniem PLA jest zakres temperatury użytkowania wyznaczony przez temperaturę zeszklenia. Przy wartościach T_g około 55–60°C materiał zaczyna tracić sztywność użytkową już w temperaturach umiarkowanie podwyższonych. Problem ten wzmacnia mała szybkość krystalizacji, która utrudnia uzyskanie struktury poprawiającej odporność na odkształcenie cieplne bez modyfikacji składu albo dodatkowej obróbki cieplnej. W konsekwencji czysty PLA ma ograniczoną przydatność w elementach wymagających stabilności wymiarowej i zachowania właściwości mechanicznych pod obciążeniem w temperaturach wyższych od temperatury otoczenia[4,23–25].



Rys 2.5. Wykres zmiany sztywności PLA w pobliżu T_g . Na podstawie [9,26].

PLA wykazuje również wyraźną wrażliwość na warunki przetwórstwa. Obecność wilgoci, zbyt wysoka temperatura, wydłużony czas przebywania w stanie uplastycznionym oraz duże obciążenie ścinające prowadzą do degradacji hydrolitycznej i termomechanicznej, której skutkiem jest spadek masy molowej. Z technologicznego punktu widzenia oznacza to zmianę lepkości stopu, pogorszenie stabilności procesu oraz obniżenie właściwości mechanicznych gotowego wyrobu. W praktyce przemysłowej wymusza to suszenie surowca i ścisłą kontrolę okna przetwórczego, które dla PLA pozostaje węższe niż dla wielu konwencjonalnych tworzyw technicznych [2,14,15,27,28].

Ograniczenia PLA nie mają charakteru pojedynczych wad występujących niezależnie od siebie. Podwyższenie stopnia krystaliczności może poprawić stabilność cieplną, ale jednocześnie zmienia sposób deformacji i pękania materiału. Z kolei warunki przetwórstwa korzystne z punktu widzenia homogenizacji mogą przyspieszać degradację łańcuchów polimerowych. W efekcie niemodyfikowany PLA rzadko zapewnia jednocześnie odpowiedni poziom sztywności, odporności na pękanie, stabilności cieplnej i stabilności przetwórczej, a więc zestawu właściwości wymaganego w bardziej wymagających zastosowaniach technicznych [18,19,29].

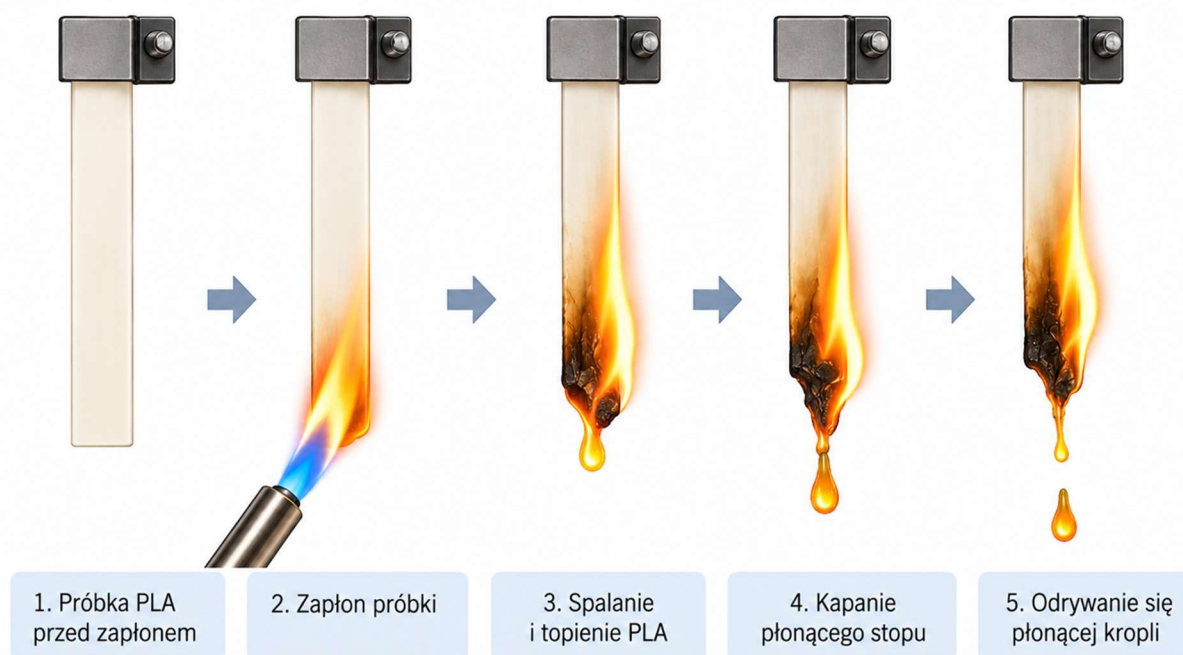
W konsekwencji czysty PLA należy traktować nie jako materiał w pełni przygotowany do szerszych zastosowań technicznych, lecz jako podstawę wymagającą dalszej modyfikacji. Jego mała gęstość, dobra sztywność i podatność na typowe metody przetwórstwa stanowią istotne zalety, ale nie kompensują ograniczeń wynikających z małej ciągliwości, utraty sztywności w pobliżu temperatury zeszklenia oraz wrażliwości na przebieg procesu. Dlatego rozwój PLA w kierunku materiałów technicznych opiera się przede wszystkim na projektowaniu mieszanin, kompozytów i układów modyfikowanych oraz na świadomej kontroli parametrów przetwórstwa. To właśnie ten kierunek stanowi bezpośrednie uzasadnienie dalszych badań nad modyfikacją PLA [17,18,27,30–32].

c) Palność PLA jako ograniczenie zastosowań technicznych

PLA, mimo korzystnych właściwości mechanicznych i dobrej podatności na typowe metody przetwórstwa, pozostaje tworzywem o wyraźnie ograniczonej odporności ogniowej. W dostępnej literaturze podkreśla się, że podstawową barierą dla szerszego wykorzystania PLA w zastosowaniach technicznych jest jego łatwa zapalność oraz intensywne kapanie płonącego stopu podczas spalania. Z punktu widzenia bezpieczeństwa pożarowego zjawisko to ma znaczenie krytyczne, ponieważ płonące krople mogą przenosić ogień na sąsiednie materiały i zwiększać zasięg oddziaływania pożaru. Oznacza to, że nawet przy korzystnych właściwościach mechanicznych PLA nie może być traktowany jako materiał odpowiedni do bardziej wymagających zastosowań bez uprzedniej poprawy jego zachowania w warunkach oddziaływania płomienia[33–35].

Ograniczona odporność ogniowa PLA znajduje potwierdzenie w podstawowych parametrach palności. Dla niemodyfikowanego PLA podawane są wartości granicznego indeksu tlenowego rzędu około 19.5–19.7% obj., co wskazuje na niski próg podtrzymywania spalania. W nowszych pracach poświęconych uniepalnianiu PLA,

czysty materiał jest regularnie opisywany jako układ, który nie uzyskuje klasyfikacji w teście UL-94 i któremu towarzyszy silne kapanie stopionego polimeru. Takie zachowanie oznacza, że problem palności PLA nie sprowadza się jedynie do łatwego zapłonu, lecz obejmuje również niekorzystny przebieg samego procesu spalania, w tym brak zdolności do szybkiego samogaśnięcia i ograniczania propagacji ognia [33,35–37].



Rys 2.6. Rysunek palącej się pionowo próbki PLA UL-94/LOI. Na podstawie [38].

Znaczenie tych cech staje się szczególnie wyraźne w odniesieniu do zastosowań technicznych. W literaturze wskazuje się wprost, że w przypadku zastosowań kierowanych do elektroniki, transportu lub budownictwa poprawa odporności ogniowej układów na bazie PLA jest warunkiem koniecznym. Oznacza to, że palność PLA nie jest cechą drugorzędną, lecz jednym z podstawowych ograniczeń materiałowych, które decydują o możliwości jego praktycznego wykorzystania poza obszarem wyrobów prostych i krótkotrwałych. W tym sensie modyfikacja składu PLA ukierunkowana na ograniczenie palności nie stanowi zabiegu opcjonalnego, lecz warunek rozszerzenia zakresu zastosowań tego tworzywa do obszarów o wyższych wymaganiach użytkowych i bezpieczeństwa [33,39–41].

Jednocześnie poprawa właściwości pożarowych PLA nie może być rozpatrywana jako niezależny zabieg technologiczny. Dobór dodatków uniepalniających wpływa nie tylko na zapalność i przebieg spalania, lecz także na strukturę materiału,

jego właściwości mechaniczne, krystalizację, reologię stopu oraz stabilność podczas przetwórstwa. Ma to szczególne znaczenie, ponieważ, jak wskazano wcześniej, PLA jest materiałem kruchym, wrażliwym cieplnie i podatnym na degradację procesową. Wprowadzenie środka uniepalniającego może więc poprawić zachowanie w płomieniu, ale równocześnie zmienić ciągliwość, udarność, lepkość stopu lub podatność na degradację. Z tego względu projektowanie uniepalnionych układów PLA powinno obejmować równoczesną kontrolę składu i warunków procesu, a nie jedynie proste zwiększanie zawartości dodatku ogniochronnego [33,34,40–44].

Dlatego też palność PLA należy traktować jako ograniczenie powiązane z pozostałymi właściwościami materiału. Skuteczna modyfikacja do zastosowań technicznych powinna prowadzić do poprawy bezpieczeństwa pożarowego przy możliwie małym pogorszeniu właściwości mechanicznych i przetwórczych. Tylko takie podejście pozwala uzyskać materiał o zrównoważonym zestawie cech użytkowych: ograniczonej palności, odpowiedniej sztywności i odporności na pękanie, stabilności cieplnej oraz powtarzalnym zachowaniu podczas przetwórstwa. W tym ujęciu uniepalnianie PLA nie jest osobnym kierunkiem modyfikacji, lecz częścią szerszego projektowania materiału przeznaczonego do bardziej wymagających zastosowań technicznych [33,34,40].

2.2 Zjawisko palności materiałów polimerowych

a) Mechanizm spalania polimerów

Spalanie materiałów polimerowych jest procesem wieloetapowym, obejmującym sprzężone zjawiska zachodzące w fazie skondensowanej i gazowej. Polimer nie ulega spalaniu bezpośrednio jako nienaruszone ciało stałe. Najpierw materiał pochłania energię cieplną, następnie zachodzi jego rozkład termiczny, a dopiero w dalszym etapie spalaniu ulegają lotne produkty tego rozkładu zmieszane z tlenem. O przebiegu procesu decyduje więc nie pojedyncze zjawisko, lecz ciąg zależności obejmujący transport ciepła do materiału, pirolizę, emisję produktów rozkładu, ich zapłon oraz zwrotne przekazywanie ciepła z płomienia do powierzchni polimeru [45–48].

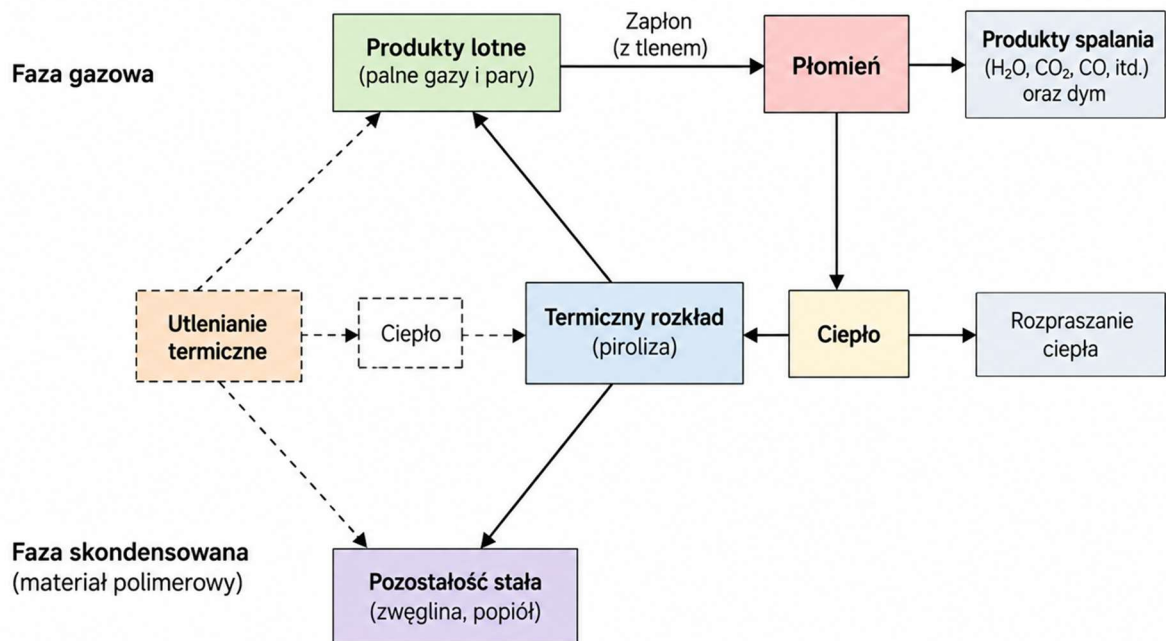
Pierwszym etapem mechanizmu spalania jest nagrzewanie materiału pod wpływem zewnętrznego strumienia ciepła. Energia dostarczona do powierzchni jest częściowo odbijana, częściowo przewodzona do wnętrza próbki, a częściowo zużywana na procesy fizyczne, takie jak ogrzewanie, mięknięcie, topnienie lub odparowanie składników niskocząsteczkowych. Wraz ze wzrostem temperatury osiągany jest zakres, w którym

rozpoczyna się piroliza, czyli termiczny rozkład makrocząstek. Z punktu widzenia mechanizmu spalania jest to etap podstawowy, ponieważ bez wytworzenia palnych produktów rozkładu nie może dojść do zapłonu płomieniowego [49–52].

Piroliza prowadzi do rozerwania wiązań chemicznych w łańcuchu polimerowym i powstania produktów o mniejszej masie molowej. W zależności od budowy chemicznej tworzywa mogą to być gazy, pary cieczy, oligomery, produkty kondensujące oraz pozostałość stała w postaci warstwy zwęglonej. Charakter tych produktów ma zasadnicze znaczenie dla dalszego przebiegu spalania. Jeżeli rozkład prowadzi głównie do powstawania lotnych, palnych związków, wówczas do strefy przypowierzchniowej dostarczane jest paliwo gazowe zdolne do utleniania. Jeżeli natomiast znaczna część materiału przechodzi w stabilną pozostałość stałą, możliwe jest częściowe ograniczenie transportu ciepła i masy. Mechanizm spalania polimerów zależy więc od konkurencji między tworzeniem palnych produktów lotnych a tworzeniem ochronnej pozostałości w fazie skondensowanej [45,47,53].

Po wytworzeniu i wydzieleniu produktów pirolizy do strefy gazowej może dojść do zapłonu, o ile ich stężenie po zmieszaniu z powietrzem mieści się w granicach palności, a temperatura układu osiąga poziom umożliwiający inicjację reakcji utleniania. Z tego względu zapłon polimeru należy traktować jako skutek wcześniejszego nagrzania i pirolizy, a nie jako zjawisko niezależne. Czas do zapłonu zależy od strumienia ciepła, właściwości cieplnych materiału, szybkości rozkładu oraz warunków wymiany masy i ciepła w otoczeniu. W praktyce oznacza to, że dwa polimery wystawione na ten sam strumień ciepła mogą zapalać się w różnym czasie, jeżeli różnią się kinetyką pirolizy i sposobem generowania produktów lotnych [50,54–56].

Po zapłonie zasadnicza część reakcji egzotermicznych zachodzi w fazie gazowej. Lotne produkty rozkładu ulegają utlenianiu, a powstający płomień staje się źródłem energii zwracanej do powierzchni materiału przez promieniowanie i konwekcję. W ten sposób tworzy się sprzężenie zwrotne, które podtrzymuje spalanie: dopływ ciepła nasila pirolizę, piroliza zwiększa strumień lotnych produktów, ich spalanie w płomieniu generuje kolejne ciepło, a część tego ciepła wraca do fazy skondensowanej. Camino i Camino opisują ten układ jako „pętla ogniowa” (ang. „*fire loop*”), czyli cykl dwóch wzajemnie zasilających się procesów: pirolizy w fazie skondensowanej i utleniania lotnych produktów w fazie gazowej. Przerwanie któregoś z tych ogniw prowadzi do osłabienia lub wygaszenia spalania [45,46,57,58].



Rys 2.7. Schemat mechanizmu spalania polimeru (*fire loop*): ogrzewanie → piroliza → produkty lotne → płomień → zwrot ciepła. Na podstawie [57].

Opis mechanizmu spalania polimerów wymaga zatem jednoczesnego rozpatrywania fazy skondensowanej i fazy gazowej. W fazie skondensowanej zachodzą ogrzewanie, topnienie, piroliza, zwęglanie, spęszczanie lub kapanie materiału. W fazie gazowej zachodzi mieszanie produktów rozkładu z tlenem, zapłon oraz reakcje płomieniowe. Zmiana przebiegu procesów w którejkolwiek z tych faz wpływa na cały mechanizm spalania. Ograniczenie szybkości pirolizy, utrudnienie transportu lotnych produktów, zmniejszenie dopływu tlenu lub osłabienie reakcji utleniania w płomieniu prowadzi do redukcji szybkości spalania. To właśnie z tego powodu dalsza analiza palności materiałów polimerowych, a następnie mechanizmów uniepalniania, musi być oparta na rozróżnieniu oddziaływań w fazie gazowej i skondensowanej [45,59,60].

Na przebieg spalania wpływają także właściwości materiału oraz warunki ekspozycji na ciepło. Znaczenie mają budowa chemiczna łańcucha polimerowego, masa molowa, stopień krystaliczności, obecność napelnaczy i dodatków, geometria próbki, warunki wentylacji oraz intensywność zewnętrznego strumienia ciepła. Z tego względu spalanie polimerów nie jest prostą funkcją jednego parametru, lecz wynikiem współoddziaływania transportu ciepła, kinetyki pirolizy, transportu masy i reakcji płomieniowych. W konsekwencji opis mechanizmu spalania powinien być uzupełniony o parametry pozwalające ilościowo ocenić zachowanie materiału w warunkach pożaru, co stanowi przedmiot kolejnego podrozdziału [50,61,62].

b) Parametry charakteryzujące palność materiałów polimerowych

Ocena palności materiałów polimerowych wymaga stosowania kilku uzupełniających się parametrów, ponieważ żaden pojedynczy test nie opisuje w pełni zachowania materiału w warunkach pożaru. W praktyce najczęściej wykorzystuje się metody pozwalające ocenić zapalność, zdolność do podtrzymywania spalania, szybkość wydzielania ciepła, intensywność dymienia oraz skłonność do kapania. Wśród podstawowych badań stosowanych dla tworzyw polimerowych szczególne znaczenie mają: graniczny indeks tlenowy (LOI), pionowy test palności UL-94 oraz kalorymetria stożkowa. Parametry uzyskiwane w tych badaniach odnoszą się do różnych etapów procesu spalania i dlatego ich interpretacja powinna być prowadzona łącznie, a nie rozdzielnie [63–65].

Jednym z najprostszych parametrów służących do oceny palności tworzyw jest graniczny indeks tlenowy, czyli LOI (Limiting Oxygen Index). Zgodnie z normą ISO 4589-2 parametr ten oznacza minimalny udział objętościowy tlenu w mieszaninie tlenu i azotu, przy którym badana próbka jest jeszcze zdolna do podtrzymywania spalania w określonych warunkach testu. Im wyższa wartość LOI, tym większa odporność materiału na spalanie w atmosferze utleniającej. Parametr ten jest użyteczny do szybkiego porównywania skuteczności modyfikacji uniepalniających, jednak jego znaczenie interpretacyjne pozostaje ograniczone, ponieważ nie opisuje szybkości wydzielania ciepła, intensywności dymienia ani przebiegu spalania w warunkach zewnętrznego strumienia ciepła. LOI należy więc traktować jako wskaźnik podatności materiału na podtrzymywanie spalania, a nie jako pełną charakterystykę jego zachowania pożarowego [63,65–68].

Drugim szeroko stosowanym narzędziem oceny palności jest test UL-94, wykonywany najczęściej w konfiguracji pionowej dla tworzyw konstrukcyjnych oraz cienkich materiałów. Badanie to pozwala ocenić, czy po krótkotrwałym oddziaływaniu płomienia próbka podtrzymuje spalanie, jak długi jest czas dopalania i żarzenia oraz czy występuje kapanie płonącego materiału. Z punktu widzenia praktycznego UL-94 ma duże znaczenie, ponieważ klasyfikacja V-0, V-1 lub V-2 daje szybką informację o zachowaniu materiału po usunięciu źródła ognia. Jednocześnie test ten ma charakter jakościowo-porównawczy i nie dostarcza informacji o szybkości wydzielania ciepła ani o całkowitej energii uwalnianej podczas spalania. Z tego względu wynik UL-94 jest istotny użytkowo, ale nie może zastępować parametrów ilościowych opisujących rozwój pożaru [69–72].

Najpełniejszą ilościową charakterystykę palności materiałów polimerowych w skali laboratoryjnej zapewnia kalorymetria stożkowa zgodna z ISO 5660-1. W badaniu tym próbka jest ekspozowana na kontrolowany strumień promieniowania cieplnego, a szybkość wydzielania ciepła wyznaczana jest na podstawie zasady zużycia tlenu. Do najważniejszych parametrów uzyskiwanych w tym teście należą: czas do zapłonu (TTI), szybkość wydzielania ciepła (HRR), maksymalna szybkość wydzielania ciepła (pHRR), całkowite wydzielanie ciepła (THR), ubytek masy, efektywne ciepło spalania oraz parametry dymienia. Spośród nich szczególne znaczenie przypisuje się HRR i pHRR, ponieważ to właśnie szybkość wydzielania ciepła jest uznawana za jeden z najważniejszych parametrów opisujących rozwój pożaru i zagrożenie z nim związane. Kalorymetria stożkowa umożliwia więc ocenę nie tylko zdolności materiału do zapłonu, lecz przede wszystkim intensywności spalania i potencjału do podtrzymywania rozwiniętego pożaru [63,64,73–76].



Rys 2.8. Przykładowy kalorymetr stożkowy [77].

Zestawienie wyników LOI, UL-94 i kalorymetrii stożkowej pozwala uzyskać znacznie pełniejszy obraz zachowania materiału niż interpretacja każdego z tych badań oddzielnie. LOI informuje o minimalnym stężeniu tlenu koniecznym do podtrzymywania spalania, UL-94 opisuje zdolność próbki do samogaśnięcia i tendencję do kapania, natomiast kalorymetria stożkowa dostarcza ilościowych danych o szybkości wydzielania ciepła, czasie do zapłonu i przebiegu spalania. W praktyce materiał może wykazywać

poprawę jednego z parametrów, a jednocześnie nie osiągać oczekiwanego poziomu bezpieczeństwa w innym teście. Dlatego ocena skuteczności modyfikacji uniepalniających, szczególnie w przypadku polimerów przeznaczonych do zastosowań technicznych, wymaga analizy kilku komplementarnych wskaźników. W odniesieniu do PLA takie podejście ma szczególne znaczenie, ponieważ materiał ten wykazuje nie tylko łatwość zapłonu, lecz także intensywne kapanie i niekorzystny przebieg spalania, co wymaga oceny w więcej niż jednym układzie badawczym [33,62–65].

c) Specyfika spalania PLA

PLA należy do grupy polimerów, których zachowanie podczas spalania istotnie ogranicza możliwość zastosowania w warunkach technicznych. W opracowaniach poświęconych uniepalnianiu PLA podkreśla się, że materiał ten charakteryzuje się łatwością zapłonu, dużą szybkością spalania oraz niską wartością granicznego indeksu tlenowego, zwykle w zakresie 19–21% obj. Dla czystego PLA w wielu pracach wskazuje się brak klasyfikacji w pionowym teście UL-94 albo nieosiągnięcie klas V-0/V-1/V-2 co oznacza, że materiał bez modyfikacji nie spełnia podstawowych wymagań stawianych tworzywom o podwyższonej odporności ogniowej. Już na tym poziomie widać więc, że palność PLA nie ma znaczenia wyłącznie laboratoryjnego, lecz stanowi jedną z głównych barier jego wykorzystania w bardziej wymagających aplikacjach [33,34,44,78,79].

Jedną z najbardziej charakterystycznych cech spalania PLA jest intensywne kapanie stopionego materiału. Zjawisko to wynika z relatywnie małej lepkości stopu i z tego, że podczas oddziaływania płomienia polimer przechodzi w stan płynny, po czym odrywa się od próbki w postaci kropli. W sensie użytkowym nie jest to szczegół drugorzędny. Krople te mogą być nadal płonące, a więc nie tylko usuwają część materiału ze strefy spalania, ale również przenoszą ogień na sąsiednie elementy i zwiększają ryzyko dalszej propagacji pożaru. W literaturze wskazuje się ponadto, że lepkość stopu ma bezpośredni wpływ na przebieg spalania PLA w układzie pionowym, a materiały o niższej lepkości wykazują większą skłonność do płynięcia i kapania pod wpływem ciepła [33,35,65,71,80–82].

Specyfika spalania PLA jest ściśle związana z charakterem jego rozkładu termicznego. W badaniach TGA-FTIR wykazano, że w trakcie degradacji PLA powstają przede wszystkim laktyd, aldehyd octowy, tlenek węgla i dwutlenek węgla, a zatem lotne produkty zdolne do udziału w procesie spalania w fazie gazowej. Oznacza to, że mechanizm spalania PLA jest silnie zależny od wydzielania palnych produktów

pirolizy i ich dopływu do strefy płomienia. Jednocześnie PLA nie wykazuje naturalnej skłonności do tworzenia trwałej, ochronnej warstwy zwęglonej w stopniu, który mógłby skutecznie ograniczać transport ciepła i masy. W praktyce sprzyja to szybkiemu podtrzymywaniu cyklu: nagrzewanie - rozkład - emisja lotnych produktów - spalanie płomieniowe - zwrot ciepła do materiału [33,83–85].

Z punktu widzenia zastosowań technicznych szczególnie niekorzystne jest współwystępowanie trzech zjawisk: łatwego zapłonu, intensywnego kapania oraz dużej szybkości spalania. Taka kombinacja powoduje, że nawet materiał o korzystnych właściwościach mechanicznych i dobrej podatności na przetwórstwo nie powinien być kwalifikowany jako materiał odpowiedni do zastosowań o podwyższonych wymaganiach pożarowych bez odpowiedniej modyfikacji składu. W przypadku PLA problem ten ma znaczenie praktyczne dla elementów przeznaczonych do elektroniki, środków transportu, wyposażenia technicznego i innych aplikacji, w których od materiału oczekuje się nie tylko sztywności i małej gęstości, lecz również ograniczenia rozwoju pożaru. Z tego względu poprawa odporności ogniowej PLA stanowi warunek rozszerzenia zakresu jego zastosowań, ale jednocześnie nie może być rozpatrywana w oderwaniu od wpływu dodatków na strukturę, właściwości mechaniczne i przetwarzalność materiału [19,33,34,40,78,79].

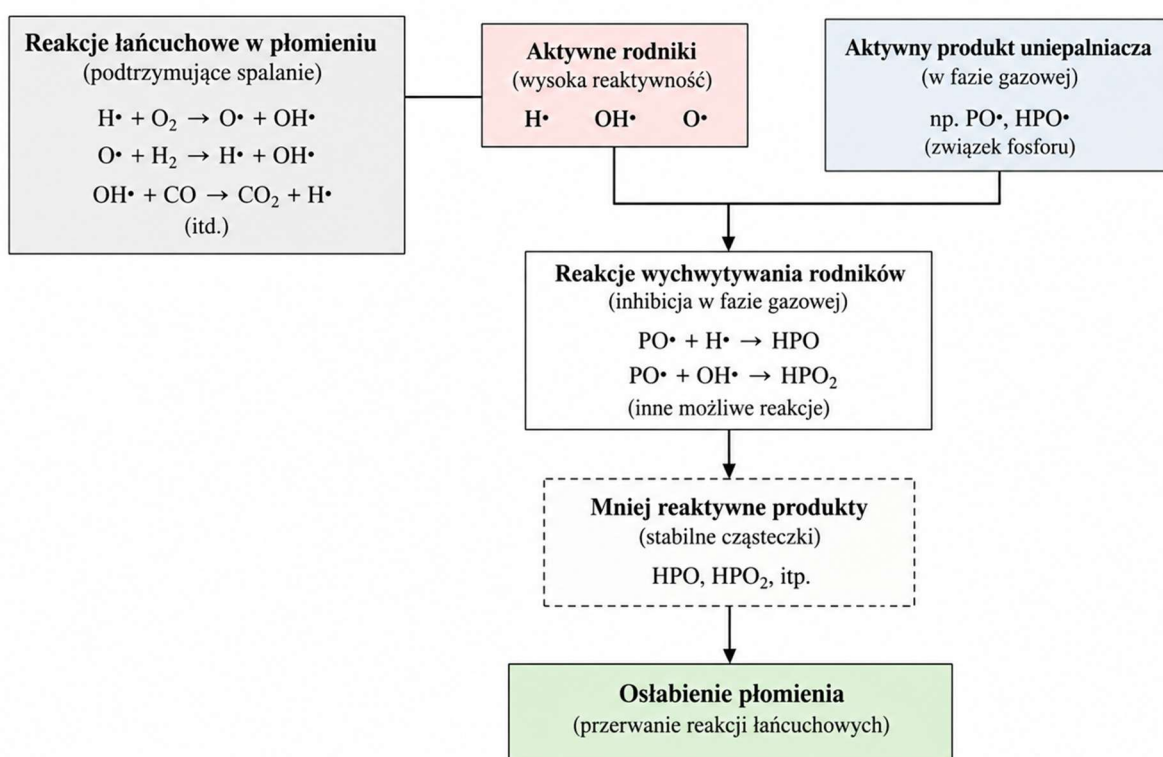
2.3 Uniepalnianie PLA

a) Mechanizmy działania środków uniepalniających

Środki uniepalniające nie eliminują zjawiska spalania w sensie absolutnym, lecz zakłócają jedno lub kilka ogniw mechanizmu odpowiedzialnego za rozwój i podtrzymywanie pożaru. Ich działanie może obejmować etap nagrzewania materiału, pirolizy, zapłonu, spalania płomieniowego lub zwrotnego przekazywania ciepła do powierzchni polimeru. Z punktu widzenia zachodzących mechanizmów uniepalniacze działają fizycznie i chemicznie, a miejsce ich oddziaływania może znajdować się w fazie gazowej, w fazie skondensowanej albo równocześnie w obu tych obszarach. Mechanizmy te rzadko występują w izolacji; w praktyce materiałowej zwykle współdziała kilka efektów, z których jeden jest dominujący [47,59,60,86,87].

Mechanizmy działające w fazie gazowej polegają przede wszystkim na ograniczaniu reakcji rodnikowych odpowiedzialnych za spalanie płomieniowe. W płomieniu zasadniczą rolę odgrywają rodniki wysokoaktywne, przede wszystkim

H•, OH• i O•, które podtrzymują łańcuch egzotermicznych reakcji utleniania. Jeżeli produkt rozkładu niepalniacza reaguje z tymi rodnikami i przekształca je w cząstki mniej reaktywne, szybkość reakcji płomieniowych maleje, zmniejsza się wydzielanie ciepła, a w konsekwencji osłabieniu ulega sprzężenie zwrotne między płomieniem a pirolizą materiału. Właśnie w ten sposób działają klasyczne inhibitory płomienia oraz część nowoczesnych układów fosforowych, których lotne produkty rozkładu wchodzi w reakcje z rodnikami w strefie spalania. Skuteczność tego mechanizmu zależy nie tylko od obecności aktywnego składnika, ale również od zgodności temperatury jego rozkładu z zakresem temperatur, w których polimer emituje palne produkty pirolizy; inhibitor musi bowiem trafić do strefy płomienia „we właściwym miejscu i czasie” [88–90].



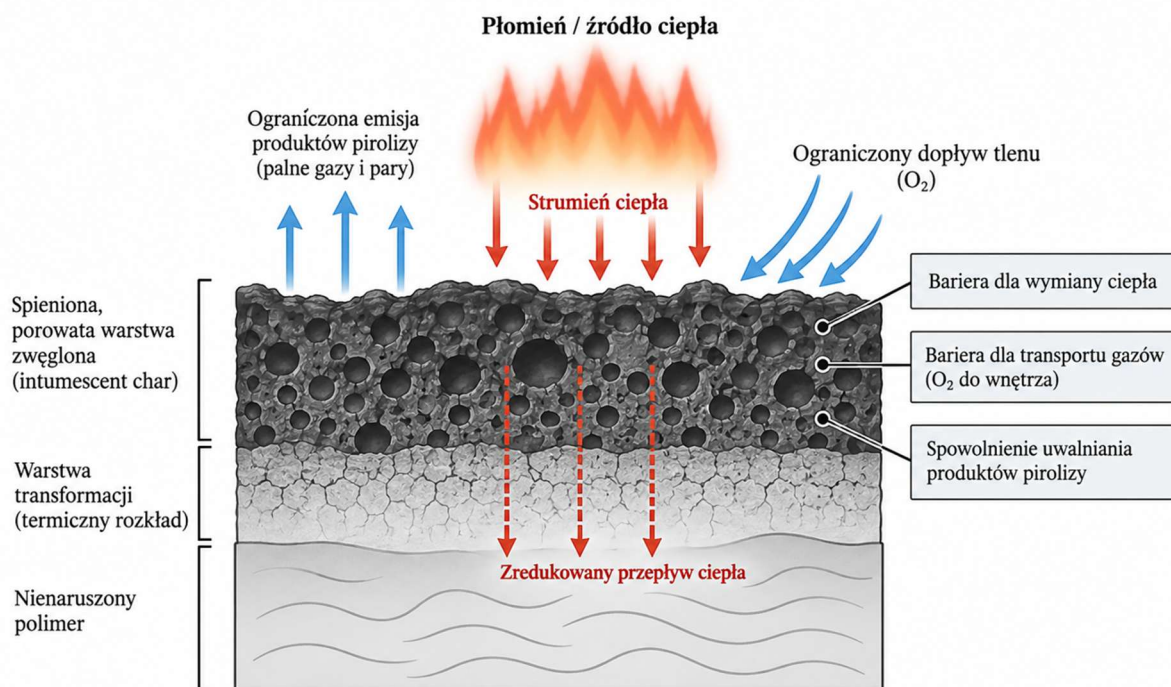
Rys 2.9. Schemat inhibicji rodników w płomieniu. Na podstawie [58,91].

Drugim mechanizmem fazy gazowej jest rozcieńczanie mieszaniny palnej przez wydzielanie niepalnych produktów rozkładu, takich jak para wodna, dwutlenek węgla, amoniak lub azot. Zmniejszenie stężenia palnych lotnych produktów oraz lokalnego stężenia tlenu utrudnia osiągnięcie warunków niezbędnych do podtrzymywania spalania. Mechanizm ten nie zatrzymuje bezpośrednio pirolizy materiału, ale obniża skuteczność spalania w płomieniu i zmniejsza intensywność wydzielania ciepła. W praktyce rozcieńczanie często współwystępuje z innymi efektami, zwłaszcza z chłodzeniem

endotermicznym i działaniem w fazie skondensowanej, dlatego samodzielnie rzadko odpowiada za całą skuteczność uniepalniania [59,92–94].

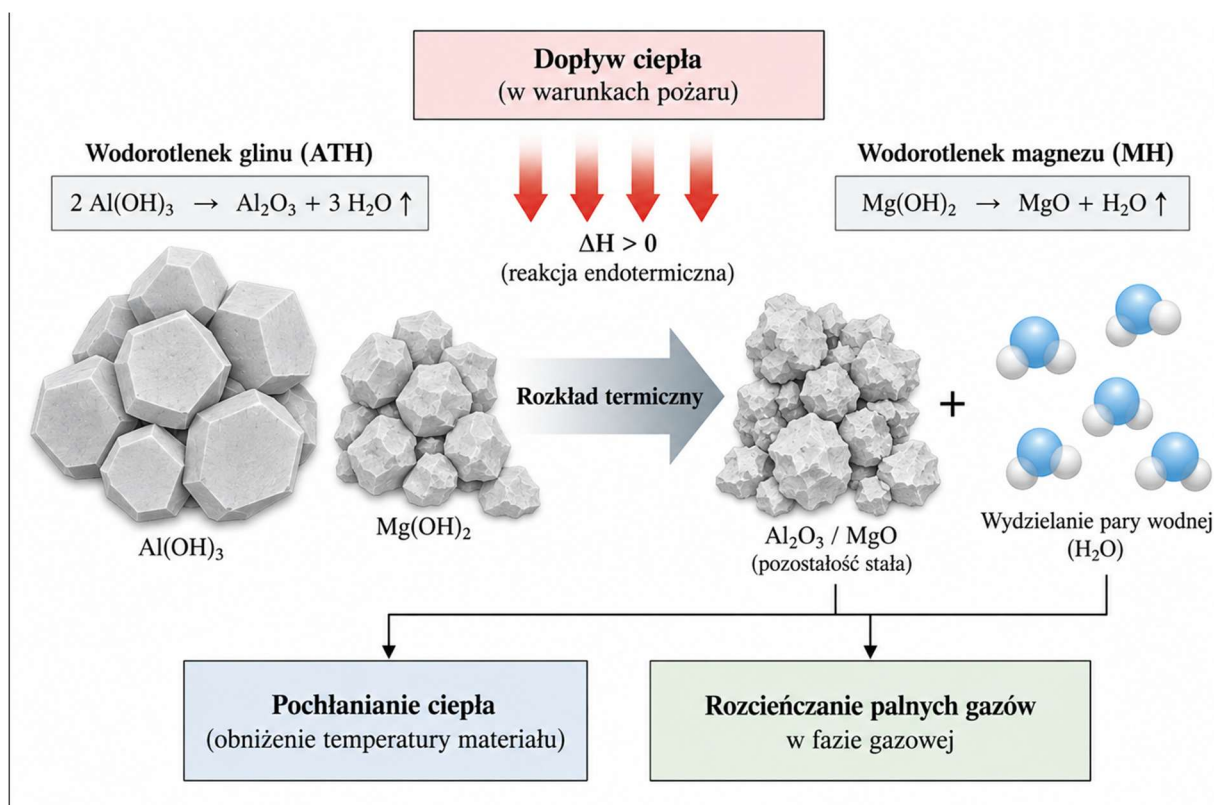
Mechanizmy działające w fazie skondensowanej polegają na zmianie przebiegu procesów zachodzących w samym materiale podczas nagrzewania i rozkładu. Szczegółne znaczenie ma tu tworzenie warstwy ochronnej na powierzchni polimeru. Warstwa taka może mieć charakter zwęglony, spęczniony, szklisty lub ceramicznopodobny i pełni funkcję bariery ograniczającej transport ciepła do wnętrza próbki, dopływ tlenu do strefy rozkładu oraz wydzielanie palnych produktów pirolizy na zewnątrz. Jeżeli powstająca pozostałość jest zwarta i stabilna termicznie, dochodzi do spowolnienia pirolizy, obniżenia strumienia paliwa gazowego zasilającego płomień oraz zmniejszenia zwrotnego oddziaływania cieplnego na materiał. W efekcie warstwa ochronna nie tylko ogranicza tempo rozkładu, ale również osłabia cały cykl samopodtrzymującego się spalania [45,59,95–98].

Szczególnym przypadkiem działania w fazie skondensowanej jest intumescencja, czyli tworzenie spęcznionej, porowatej warstwy zwęglonej. Układ intumescentny działa zwykle przez współpracę trzech składników: źródła kwasu, związku węglotwórczego oraz czynnika spieniającego. W trakcie ogrzewania składnik kwasowy inicjuje odwodnienie i zwęglanie materiału, składnik węglotwórczy dostarcza podstawy do utworzenia warstwy węglowej, a związek spieniający generuje gazy powodujące spulchnienie i zwiększenie objętości powstającej bariery. Powstała warstwa ma małą przewodność cieplną i skutecznie ogranicza wymianę ciepła oraz masy między płomieniem a polimerem. Z tego względu intumescencja jest jednym z najważniejszych mechanizmów uniepalniania układów polimerowych, zwłaszcza tam, gdzie priorytetem jest ograniczenie szybkości wydzielania ciepła i ochrona fazy skondensowanej [98–100].



Rys 2.10. Schemat mechanizmu działania intumescentnej warstwy ochronnej w materiale polimerowym. Na podstawie [62].

Do mechanizmów fizycznych należy również chłodzenie układu wskutek endotermicznego rozkładu dodatku. W takim przypadku część dostarczanego ciepła jest zużywana na przemianę niepalniacza, a nie na dalsze nagrzewanie i pirolizę polimeru. Jednocześnie produktami tej przemiany mogą być niepalne gazy lub pary, które dodatkowo rozcieńczają strefę spalania. Typowym przykładem są wodorotlenki metali, takie jak $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub $\text{Mg}(\text{OH})_2$, które podczas rozkładu wydzielają wodę i obniżają efektywną temperaturę układu. Mechanizm ten jest z reguły mniej wydajny masowo niż chemiczne hamowanie płomienia lub intumescencja, dlatego w praktyce wymaga większych stężeń dodatku, ale pozostaje istotny tam, gdzie priorytetem jest ograniczenie temperatury materiału i obniżenie szybkości generowania lotnych produktów rozkładu [59,98,101–103].



Rys 2.11. Schemat mechanizmu uniepalniającego działania wodorotlenku glinu (ATH) i wodorotlenku magnezu (MH) podczas rozkładu endotermicznego. Na podstawie [59,104]

W praktyce bardzo wysoką skuteczność często wykazują układy, w których kilka mechanizmów działa jednocześnie. Dodatek może na przykład wspomagać tworzenie warstwy ochronnej w fazie skondensowanej, a równocześnie generować w fazie gazowej produkty zdolne do osłabiania reakcji rodnikowych. Z tego względu skuteczność środka uniepalniającego nie powinna być interpretowana jedynie przez pryzmat jednego efektu, lecz jako wynik współdziałania procesów zachodzących w obu fazach spalania. To właśnie taki mechanizm mieszany jest charakterystyczny dla wielu nowoczesnych układów fosforowych, które mogą poprawiać zwęglanie materiału, tworzyć stabilne fosforanowe bariery ochronne i jednocześnie wpływać na przebieg reakcji w płomieniu [58,59,88,91].

W odniesieniu do PLA szczególne znaczenie mają mechanizmy, które przeciwdziałają jego charakterystycznemu sposobowi spalania, obejmującemu łatwy zapłon, intensywne kapanie i szybkie wydzielanie lotnych produktów rozkładu. Z tego względu korzystne są te układy uniepalniające, które nie tylko osłabiają spalanie płomieniowe, lecz także ograniczają tempo pirolizy, promują tworzenie warstwy ochronnej i zmniejszają szybkość wydzielania ciepła. W przeglądach dotyczących uniepalniania PLA podkreśla się, że za szczególnie istotne uznaje się układy działające

wielokierunkowo, zwłaszcza formułacje spęczniające oraz układy fosforowe i fosforowo-azotowe, ponieważ pozwalają one jednocześnie modyfikować przebieg rozkładu w fazie skondensowanej i zachowanie strefy płomienia. Jednocześnie skuteczność takiego podejścia musi być oceniana łącznie z wpływem dodatków na właściwości mechaniczne, termiczne i przetwórcze, co ma zasadnicze znaczenie dla projektowania modyfikowanych układów PLA do zastosowań technicznych [33,40,105–108].

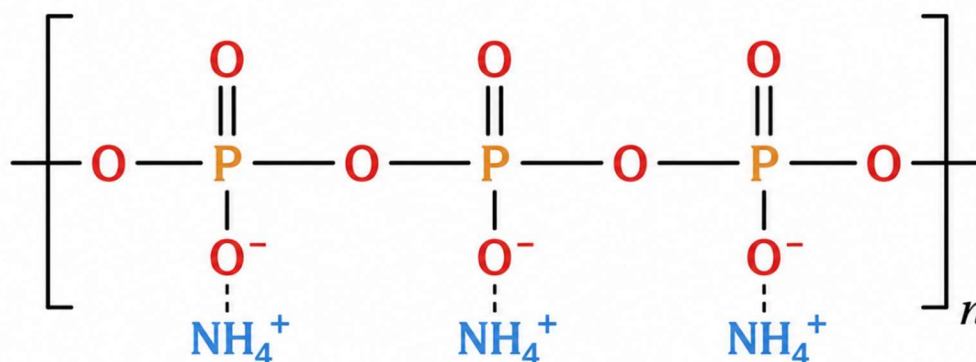
b) Klasyfikacja uniepalniaczy stosowanych w materiałach polimerowych

Środki uniepalniające stosowane w materiałach polimerowych można klasyfikować według kilku kryteriów: budowy chemicznej, sposobu wprowadzenia do układu polimerowego oraz dominującego mechanizmu działania. Z punktu widzenia chemicznego wyróżnia się przede wszystkim uniepalniacze halogenowe, fosforowe, azotowe, krzemowe, borowe, mineralne oraz układy oparte na napełniaczach węglowych i nanonapełniaczach. Z punktu widzenia technologicznego rozróżnia się środki addytywne, które są fizycznie wprowadzane do matrycy polimerowej, oraz środki reaktywne, wbudowywane chemicznie w strukturę polimeru lub jego prekursorów. Z kolei w ujęciu mechanistycznym uniepalniacze dzieli się na działające głównie w fazie gazowej, w fazie skondensowanej albo wielomechanizmowo, jednocześnie w obu fazach [59,60,86,87,109].

Historycznie do najskuteczniejszych i najczęściej stosowanych należały układy halogenowe, zwłaszcza bromowe i chlorowe, które hamują reakcje rodnikowe w płomieniu i dlatego działają głównie w fazie gazowej. Ich zaletą była duża efektywność przy relatywnie niskich stężeniach dodatku. Jednocześnie rozwój regulacji środowiskowych i wymagań toksykologicznych ograniczył ich znaczenie w wielu zastosowaniach, szczególnie tam, gdzie oczekuje się niskiej emisji korozyjnych i toksycznych produktów spalania. W efekcie współczesny rozwój materiałów polimerowych, w tym układów na bazie PLA, przesunął się wyraźnie w stronę formułacji bezhalogenowych [59,87,110–114].

Jedną z najważniejszych grup współcześnie stosowanych bezhalogenowych uniepalniaczy są układy fosforowe, obejmujące zarówno związki nieorganiczne, jak i fosforoorganiczne. Ich znaczenie wynika z dużej różnorodności mechanizmów działania: mogą promować tworzenie warstwy zwęglonej i spęcznionej w fazie skondensowanej, a równocześnie wpływać na reakcje rodnikowe w fazie gazowej. Wśród fosforoorganicznych dodatków coraz większe znaczenie mają również związki o bardziej doprecyzowanej budowie cząsteczkowej, w tym fosfoniany cykliczne i spirocykliczne,

które łączą bezhalogenowy charakter z wysoką zawartością fosforu oraz możliwością stosowania jako dodatki addytywne w termoplastach. To właśnie wielomechanizmowy charakter działania sprawia, że układy fosforowe są szeroko stosowane w nowoczesnych polimerach technicznych. W odniesieniu do PLA mają one znaczenie szczególne, ponieważ mogą jednocześnie ograniczać szybkość wydzielania ciepła, poprawiać klasyfikację UL-94 oraz, w zależności od konstrukcji układu, ograniczać lub kontrolować zjawisko kapania, a więc przeciwdziałać cechom szczególnie niekorzystnym dla tego polimeru [33,34,88,115–120].



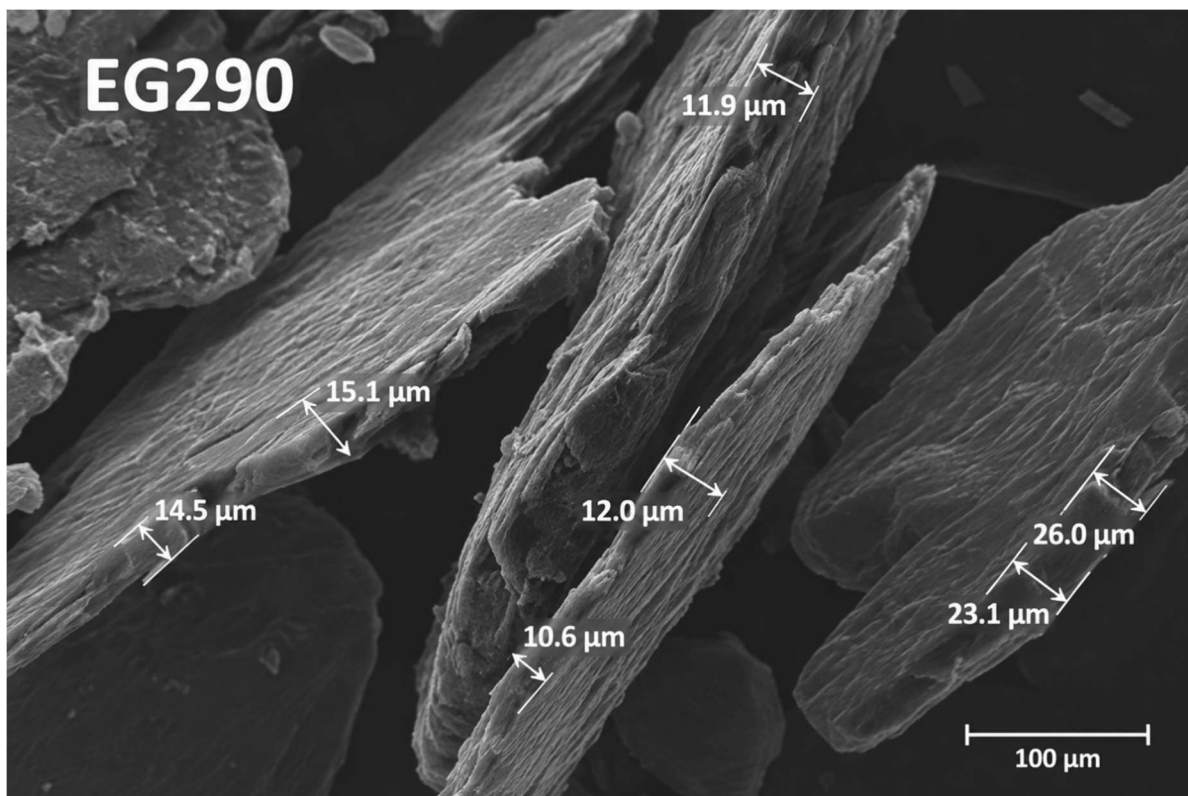
Rys. 2.12. Struktura chemiczna polifosforanu amonu (APP) jako przykładu fosforowego środka uniepalniającego. Na podstawie [121].

Do ważnych grup bezhalogenowych należą również uniepalniacze mineralne, przede wszystkim wodorotlenek glinu i wodorotlenek magnezu, a także układy azotowe, krzemowe i borowe. Wodorotlenki metali działają głównie przez endotermiczny rozkład i wydzielanie niepalnych produktów, co wiąże się z efektem chłodzenia i rozcieńczania, ale ich skuteczność masowa jest zwykle niższa, dlatego wymagają większych udziałów w materiale. Związki azotowe, zwłaszcza melamina i jej pochodne, mogą pełnić funkcję gazotwórczą i wspomagać układy intumescentne, a związki krzemu i boru mogą sprzyjać tworzeniu termicznie stabilnych warstw ochronnych. W praktyce przemysłowej grupy te są często stosowane nie jako samodzielne rozwiązania, lecz jako elementy układów wieloskładnikowych [59,122–127].

Osobną kategorię w klasyfikacji uniepalniaczy stanowią układy intumescentne, które rozróżnia przede wszystkim ze względu na zasadę działania, a nie obecność jednego dominującego pierwiastka. Są to najczęściej formułacje wieloskładnikowe, projektowane tak, aby podczas oddziaływania podwyższonej temperatury prowadziły do powstania spęcznionej, zwęglonej warstwy ochronnej na powierzchni materiału. W ujęciu

klasycznym układ taki obejmuje źródło kwasu, składnik węglotwórczy oraz czynnik gazotwórczy. W nowoczesnych rozwiązaniach funkcje te mogą być łączone w jednym związku albo realizowane przez układy hybrydowe. Z punktu widzenia mechanizmu działania intumescencja należy przede wszystkim do strategii fazy skondensowanej, ponieważ ogranicza transport ciepła i masy między płomieniem a polimerem oraz zmniejsza dopływ lotnych produktów pirolizy do strefy spalania. Z tego względu układy intumescentne są traktowane jako jedna z najważniejszych grup bezhalogenowych uniepalniaczy stosowanych w materiałach polimerowych, szczególnie tam, gdzie istotne jest ograniczenie szybkości wydzielania ciepła i wytworzenie stabilnej bariery ochronnej podczas spalania [95,98,109,122,128,129].

W nowoczesnych mieszankach uniepalniających coraz większe znaczenie mają również nanonapełniacze oraz dodatki węglowe, takie jak glinki warstwowe, grafen, nanorurki węglowe, nanopłytki grafitowe, sadza, grafit ekspandowany i grafit ekspandowalny. Ich rola polega najczęściej na wspomaganiu działania podstawowego układu uniepalniającego przez efekt barierowy, ograniczenie transportu ciepła i masy, zmniejszenie szybkości emisji lotnych produktów pirolizy oraz poprawę ciągłości i stabilności warstwy zwęglonej. W wielu przypadkach dodatki te nie działają jako samodzielne uniepalniacze o wysokiej skuteczności, lecz jako synergisty wzmacniające działanie układów fosforowych, azotowych, mineralnych lub intumescentnych. Szczególne miejsce w tej grupie zajmuje grafit ekspandowalny, który podczas ogrzewania zwiększa objętość i tworzy porowatą, robakowatą strukturę węglową. Powstająca warstwa może pełnić funkcję bariery termicznej i dyfuzyjnej, ograniczając dopływ ciepła do polimeru oraz transport produktów rozkładu i tlenu. Z tego względu dodatki węglowe, a zwłaszcza grafit ekspandowalny, są często rozpatrywane jako składniki układów hybrydowych, w których poprawa odporności ogniowej wynika ze współdziałania efektu barierowego, zwęglania i ograniczenia wymiany ciepła oraz masy [130–134].



Rys. 2.13. Morfologia grafitu ekspandowalnego EG290 przed ekspansją - obraz SEM. Zaadaptowano z Kaczor i wsp. [135], rys. 1, na licencji Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0).

Z punktu widzenia niniejszej pracy klasyfikacja uniepalniaczy nie ma charakteru wyłącznie porządkującego. Pozwala ona powiązać budowę dodatku z dominującym mechanizmem działania, a następnie z jego potencjalnym wpływem na właściwości mechaniczne, termiczne i przetwórcze PLA. W praktyce oznacza to, że wybór środka uniepalniającego nie może być oparty wyłącznie na skuteczności ogniowej, lecz musi uwzględniać także jego zgodność z matrycą polimerową, wpływ na przebieg przetwórstwa oraz konsekwencje dla właściwości końcowych materiału. Z tego względu dalsza analiza powinna zostać zawężona do tych grup dodatków, które są rzeczywiście stosowane w układach PLA i które wykazują potencjał do ograniczania jego najważniejszych wad pożarowych przy możliwie małym pogorszeniu pozostałych cech użytkowych [33,34,40,116,136].

c) Uniepalniacze stosowane w PLA

W przypadku PLA dobór środka uniepalniającego nie może być przypadkowy, ponieważ skuteczność dodatku zależy od zgodności jego mechanizmu działania ze specyfiką spalania tej matrycy. PLA zapala się łatwo, intensywnie kapie podczas spalania i nie wykazuje naturalnej zdolności do tworzenia trwałej warstwy ochronnej. Z tego względu szczególne znaczenie mają te uniepalniacze, które mogą ograniczać

emisję lotnych produktów rozkładu, promować tworzenie bariery w fazie skondensowanej oraz zmniejszać szybkość wydzielania ciepła. W najnowszej literaturze dotyczącej PLA dominują formułacje bezhalogenowe, przede wszystkim układy fosforowe, intumescentne, dodatki węglowe, nanonapełniacze oraz ich kombinacje synergiczne [33,34,40,105,137,138].

Do najważniejszych i najlepiej rozwiniętych grup uniepalniaczy stosowanych w PLA należą układy fosforowe. Ich znaczenie wynika z relatywnie wysokiej skuteczności, zwłaszcza w układach synergicznych, oraz z możliwości oddziaływania zarówno w fazie skondensowanej, jak i gazowej. Do najczęściej opisywanych w literaturze należą polifosforan amonu (APP), polifosforan melaminy (MPP), fosfiniany i hypofosforyny metali, pochodne DOPO oraz fosforoorganiczne układy reaktywne i addytywne. W przeglądach dotyczących PLA podkreśla się, że dodatki fosforowe mogą zwiększać wartości LOI, umożliwiać uzyskanie klasyfikacji UL-94 oraz obniżać pHRR, jednak efekt ten zależy od rodzaju związku, jego stężenia i obecności składników wspomagających. Jednocześnie poprawa odporności ogniowej bardzo często wiąże się z kompromisem obejmującym pogorszenie właściwości mechanicznych, zmianę reologii stopu albo utrudnienie przetwórstwa [33,34,139–141].

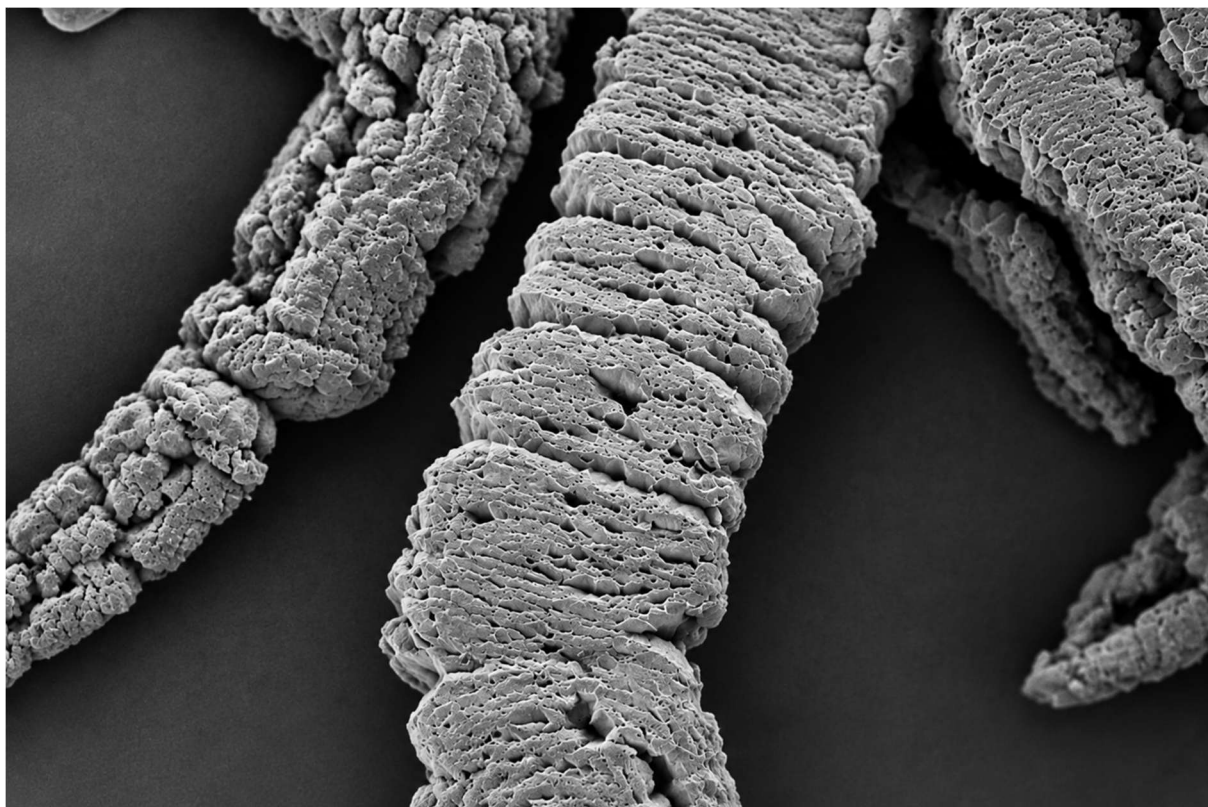
W obrębie układów fosforowych szczególnie często analizowane są formułacje intumescentne oparte na polifosforanie amonu (APP) oraz układy APP współdziałające z dodatkowymi składnikami węglotwórczymi, gazotwórczymi lub kompatybilizującymi. Ich rola polega na inicjowaniu odwodnienia, promowaniu zwęglania i tworzeniu warstwy ochronnej ograniczającej transport ciepła i masy. Przeglądy poświęcone PLA wskazują, że APP należy do najważniejszych komercyjnych dodatków stosowanych w tej matrycy, jednak samodzielnie nie zawsze eliminuje problem kapania, dymienia i pogorszenia właściwości mechanicznych. Dlatego w praktyce najczęściej rozpatruje się go jako składnik układów wieloskładnikowych, w których działanie fosforowego źródła kwasu jest wzmacniane przez związki wspomagające karonizację, dodatki azotowe, nanonapełniacze lub kompatybilizatory [33,34,142,143]

Dobrym przykładem skuteczności układu fosforowego w PLA jest receptura oparta na mieszaninie polifosforanu melaminy i fosfinianu cynku, oznaczanych odpowiednio jako MPP i ZnPi. Sun i in. [140] wykazali, że kompozyt PLA zawierający 15% mas. mieszaniny MPP/ZnPi w stosunku 3:2 osiągnął LOI = 30,1% oraz klasyfikację V-0 w teście UL-94, przy skuteczności wyraźnie większej niż w przypadku zastosowania MPP lub ZnPi oddzielnie. Przykład ten pokazuje dwie kwestie istotne dla uniepalniania PLA:

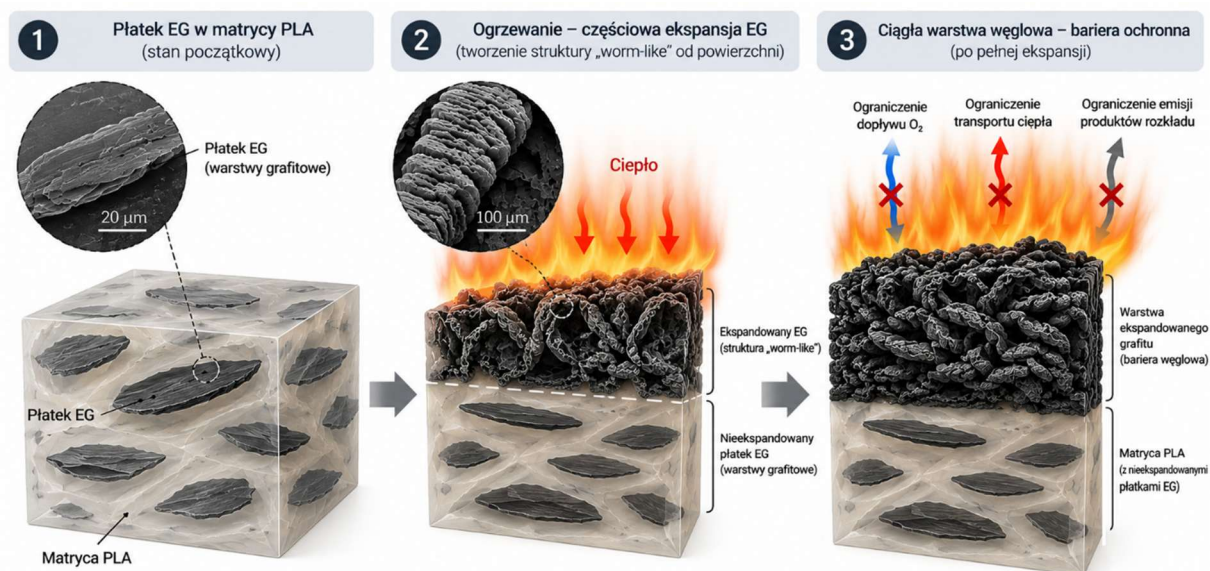
po pierwsze, dodatki fosforowe mogą być bardzo skuteczne w ograniczaniu palności tego polimeru, a po drugie, pełny efekt często pojawia się dopiero wtedy, gdy układ działa synergicznie, a nie jako pojedynczy dodatek.

W literaturze opisano także bardzo skuteczne małowartościowe dodatki fosforowe działające w fazie gazowej i skondensowanej. Zhao i in. [79] wykazali, że już 0,5% mas. N,N'-diallilo-P-fenylofosfonodiamidu (P-AA) zwiększyło wartość LOI PLA z 20,5 do 28,4% oraz umożliwiło uzyskanie klasyfikacji UL-94 V-0 dla próbki o grubości 3,2 mm. Przykład ten pokazuje, że odpowiednio zaprojektowany dodatek fosforowy może wykazywać bardzo wysoką skuteczność przy małej zawartości, co jest szczególnie istotne w przypadku matryc takich jak PLA, w których duże stężenia niepalniaczy często prowadzą do pogorszenia właściwości mechanicznych lub trudności przetwórczych.

Drugim istotnym kierunkiem niepalniania PLA jest zastosowanie grafitu ekspandowalnego (EG). Dodatek ten działa przede wszystkim w fazie skondensowanej: pod wpływem temperatury ulega gwałtownej ekspansji, tworząc spęcznioną, węglową warstwę ochronną, która ogranicza dopływ ciepła do materiału, utrudnia emisję lotnych produktów rozkładu i sprzyja redukcji szybkości wydzielania ciepła. W przypadku PLA mechanizm ten jest szczególnie korzystny, ponieważ może przeciwdziałać szybkiemu spalaniu oraz ograniczać kapanie stopionego polimeru. W pracy Wei, Bocchini i Camino [144] wykazano, że w kompozytach PLA/EG zawartość 5% mas. EG pozwalała uzyskać klasyfikację UL-94 V-0, natomiast 10% mas. EG było wymagane do wyraźnego obniżenia szybkości spalania w badaniach kalorymetrycznych.



Rys. 2.14. Morfologia grafitu ekspandowanego po ekspansji termicznej – charakterystyczna struktura typu „worm-like” (obraz SEM). Zaadaptowano z Feng i wsp. [145], rys. 5a, na licencji Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0).



Rys. 2.15. Schemat mechanizmu uniepalniającego działania grafitu ekspandowalnego (EG) w matrycy PLA podczas spalania. Na podstawie [144,146].

Jednocześnie skuteczne wykorzystanie grafitu ekspandowalnego w PLA wymaga odpowiedniego zaprojektowania składu i sposobu przetwórstwa kompozytu. EG jest dodatkiem o dużym potencjale ogniochronnym, jednak ze względu na płatkową budowę, stosunkowo duży rozmiar cząstek oraz możliwość tworzenia aglomeratów

jego wpływ nie ogranicza się wyłącznie do palności. Sposób dyspersji grafitu w matrycy, adhezja międzyfazowa oraz udział dodatku mogą wpływać na morfologię, właściwości dynamiczno-mechaniczne, ciągliwość, jakość powierzchni i powtarzalność przetwórstwa. W pracach poświęconych układom PLA/EG wskazuje się, że mimo zachowania korzystnych właściwości termicznych kompozytu obecność EG może zmieniać krystaliczność, temperaturę zeszklenia oraz moduły dynamiczne, a efekty te zależą od struktury i rozmieszczenia dodatku w matrycy. Oznacza to, że grafit ekspandowalny należy traktować jako bardzo perspektywiczny składnik układów uniepalniających PLA, ale jego skuteczność użytkowa wymaga równoczesnej kontroli działania ogniochronnego, dyspersji i wpływu na właściwości mechaniczne oraz przetwórcze materiału [34,147].

W obrębie bezhalogenowych układów stosowanych w PLA znaczenie mają także dodatki wspomagające lub modyfikujące działanie głównych środków uniepalniających. Należą do nich m.in. organomodyfikowane montmorylonity (OMMT), glinki warstwowe, hydroksydy metali, związki azotowe oraz coraz częściej dodatki pochodzenia bio-based. W przypadku PLA dodatki te często nie są projektowane jako samodzielne uniepalniacze o bardzo wysokiej skuteczności, lecz jako składniki układów hybrydowych lub synergicznych. Ich zadaniem jest poprawa jakości i ciągłości warstwy zwęglonej, ograniczenie transportu ciepła i masy, stabilizacja powstającej bariery ochronnej albo modyfikacja reologii i morfologii kompozytu. Takie podejście jest szczególnie istotne w PLA, ponieważ pozwala wzmacniać efekt uniepalniający bez konieczności nadmiernego zwiększania zawartości podstawowego dodatku ogniochronnego [34,78,148].

Dobrym przykładem takiego dodatku wspomagającego jest OMMT stosowany w układach intumescentnych PLA. Fontaine, Gallos i Bourbigot [149] wykazali, że dodatek organomodyfikowanego montmorylonitu do intumescentnego PLA wyraźnie poprawiał parametry ogniowe, w tym wartość LOI oraz szybkość wydzielania ciepła. Mechanizm tego efektu wiązano z poprawą skuteczności ochronnej warstwy zwęglonej oraz silniejszym ograniczeniem transportu ciepła i masy. Przykład ten pokazuje, że w PLA skuteczność uniepalniania często rośnie nie przez proste zwiększanie udziału głównego środka uniepalniającego, lecz przez odpowiednie zaprojektowanie układu wieloskładnikowego.

Warto również zaznaczyć, że nie wszystkie dodatki potencjalnie skuteczne ogniowo są równie użyteczne w matrycy PLA. Przeglądy poświęcone uniepalnianiu tego polimeru

wskazują, że wodorotlenki metali, takie jak wodorotlenek glinu (ATH) i wodorotlenek magnezu, działają głównie przez endotermiczny rozkład, efekt chłodzenia oraz rozcieńczanie strefy spalania niepalnymi produktami rozkładu. Ich ograniczeniem jest jednak konieczność stosowania bardzo dużych stężeń, zwykle rzędu 50–80% (m/m), aby uzyskać wyraźny efekt uniepalniający. Tak wysoki udział napełniacza może silnie zmieniać reologię stopu, utrudniać przetwórstwo oraz pogarszać właściwości mechaniczne materiału. Z tego względu w przypadku PLA wodorotlenki metali mają mniejsze znaczenie praktyczne jako samodzielne uniepalniacze niż układy fosforowe, intumescentne i węglowe, choć mogą być rozpatrywane jako składniki formulacji hybrydowych lub wspomagających [34,103,138].

Z przeglądu literatury wynika więc, że z punktu widzenia modyfikacji PLA szczególne znaczenie mają obecnie trzy kierunki rozwiązań: fosforowe formulacje bezhalogenowe, grafit ekspandowalny oraz układy wieloskładnikowe, w których dodatki takie jak OMMT, lignina, skrobia, związki azotowe lub inne składniki wspomagają tworzenie stabilnej warstwy ochronnej. Wybór dodatku nie może być jednak oparty wyłącznie na wartościach LOI czy klasyfikacji UL-94. Równie istotne są wymagane stężenie dodatku, wpływ na właściwości mechaniczne, zachowanie podczas przetwórstwa oraz stabilność struktury materiału. Z tego względu dalsza analiza powinna dotyczyć nie tylko pojedynczych uniepalniaczy, lecz także układów synergicznych oraz ich wpływu na właściwości mechaniczne, termiczne i technologiczne PLA [33,34,137,144,149].

d) Układy synergiczne i ich znaczenie

W materiałach polimerowych przez efekt synergiczny rozumie się taki sposób współdziałania dodatków, w którym efekt końcowy, mierzony np. zmianą wartości LOI, klasyfikacją UL-94, obniżeniem pHRR lub ograniczeniem kapania, jest większy niż oczekiwany na podstawie działania poszczególnych składników stosowanych oddzielnie. W przypadku PLA znaczenie synergii jest szczególnie duże, ponieważ polimer ten wymaga poprawy odporności ogniowej, ale jednocześnie źle toleruje wysokie stężenia dodatków uniepalniających ze względu na ryzyko pogorszenia właściwości mechanicznych oraz trudności przetwórcze. Z tego względu układy synergiczne stanowią nie tylko sposób zwiększenia skuteczności ogniowej, lecz także narzędzie ograniczania całkowitej zawartości środka uniepalniającego w materiale [33,34,140,150,151].

W PLA potrzeba stosowania układów synergicznych wynika bezpośrednio ze specyfiki spalania tej matrycy. Łatwa zapalność, intensywne kapanie stopionego

polimeru oraz ograniczona naturalna zdolność do tworzenia stabilnej warstwy zwęglonej powodują, że pojedynczy dodatek często poprawia tylko wybrany aspekt zachowania pożarowego. Dodatek działający głównie w fazie gazowej może ograniczać reakcje płomieniowe i poprawiać odporność na zapłon, ale może nie wystarczać do ograniczenia kapania lub utworzenia trwałej bariery ochronnej. Z kolei dodatek promujący tworzenie warstwy w fazie skondensowanej może obniżać szybkość wydzielania ciepła, lecz nie zawsze zapewnia pożądaną klasyfikację w teście UL-94. Dlatego w przypadku PLA szczególne znaczenie mają układy, w których składniki pełnią funkcje komplementarne: jeden inicjuje zwęglanie lub tworzenie warstwy ochronnej, a drugi stabilizuje tę warstwę, ogranicza wymianę ciepła i masy albo poprawia zachowanie materiału podczas spalania pionowego [33,78].

Opisany wcześniej układ MPP/ZnPi stanowi dobry przykład synergii między dodatkami fosforowymi w PLA. Jego znaczenie nie wynika jedynie z uzyskania wysokich wartości LOI i klasyfikacji UL-94 V-0, lecz przede wszystkim z faktu, że mieszanina dwóch składników była skuteczniejsza niż każdy z nich stosowany oddzielnie. Oznacza to, że w PLA odpowiednie połączenie dodatków fosforowych może zmieniać charakter działania układu: pojedyncze składniki dają efekt częściowy, natomiast ich zestawienie pozwala jednocześnie ograniczyć zapalność, poprawić zachowanie próbki w spalaniu pionowym i zwiększyć stabilność powstającej pozostałości. Tego typu synergia ma znaczenie praktyczne, ponieważ umożliwia osiągnięcie wysokiej skuteczności ogniowej bez prostego zwiększania udziału jednego dodatku, co ogranicza ryzyko pogorszenia właściwości mechanicznych i przetwórczych PLA [140].

Drugą ważną grupę stanowią układy, w których klasyczny uniepalniacz intumescentny współdziała z nanonapełniaczem lub dodatkiem mineralnym. Przykładem są kompozycje PLA/APP modyfikowane minerałami ilastymi, takimi jak sepiolit lub montmorylonit. Nguyen Thanh i in. [78] wykazali, że wpływ tego typu dodatków na palność PLA zawierającego 15% mas. APP zależy od rodzaju minerału, jego modyfikacji powierzchniowej oraz stężenia. Najkorzystniejsze efekty uzyskano dla sepiolitu modyfikowanego związkami organicznymi, którego dodatek w ilości 3% (m/m). prowadził do obniżenia pHRR około 60% oraz zmniejszenia THR do około 60% wartości układu odniesienia. Autorzy wiązali ten efekt z poprawą jakości warstwy ochronnej, silniejszym ograniczeniem transportu ciepła i masy oraz korzystniejszym oddziaływaniem dodatku z matrycą PLA. Przykład ten pokazuje, że w układach PLA

skuteczność uniepalniania może być znacząco zwiększona nie przez proste zwiększanie zawartości APP, lecz przez odpowiedni dobór składnika wspomagającego i kontrolę jego rozmieszczenia w strukturze kompozytu.

Istotne znaczenie mają również układy, w których uniepalniacz współdziała ze składnikiem poprawiającym ciągliwość oraz zachowanie fazy skondensowanej. Song i in. [152] pokazali, że kompozyty PLA/PEG/APP wykazywały dobrą zdolność do tworzenia zwęglonej warstwy, przy czym PEG pełnił funkcję składnika poprawiającego ciągliwość i wspomagającego zwęglanie, natomiast APP działał jako źródło kwasu oraz czynnik spieniający. Przy zawartości APP powyżej 5% mas. wszystkie badane próbki osiągały klasyfikację UL-94 V-0. Jednocześnie obecność PEG poprawiała zachowanie mechaniczne materiału, prowadząc do przejścia od kruchego do bardziej ciągliwego sposobu deformacji. Przykład ten jest szczególnie ważny z punktu widzenia projektowania materiału technicznego, ponieważ pokazuje, że synergia może dotyczyć nie tylko samej palności, ale także kompromisu między skutecznością ogniową a właściwościami użytkowymi. W praktyce oznacza to możliwość ograniczenia negatywnego wpływu dodatków uniepalniających na kruchość PLA przez świadomy dobór składnika współdziałającego.

Znaczenie układów synergicznych w PLA nie sprowadza się wyłącznie do poprawy wyników w testach ogniowych. Ich główną zaletą jest możliwość uzyskania wymaganego poziomu bezpieczeństwa pożarowego przy mniejszej całkowitej zawartości dodatków uniepalniających, co ogranicza ryzyko pogorszenia właściwości mechanicznych, niekorzystnej zmiany lepkości stopu, problemów z dyspersją oraz destabilizacji procesu przetwórstwa. Ma to bezpośrednie znaczenie technologiczne, ponieważ w matrycach takich jak PLA zwiększanie udziału dodatków może szybko wpływać na przetwarzalność, jednorodność struktury i jakość końcowego materiału. Układ synergiczny jest więc korzystny nie tylko ze względu na wyższą skuteczność ogniochronną, lecz także dlatego, że pozwala osiągnąć ten efekt przy mniejszej ingerencji w strukturę, właściwości użytkowe i technologię wytwarzania materiału [33–35].

Nie każda kombinacja dodatków prowadzi jednak do rzeczywistego efektu synergicznego. W układach PLA/APP z minerałami ilastymi wykazano, że poprawa kompatybilności dodatku z matrycą może nawet ograniczać jego skuteczność ogniową, jeżeli utrudnia migrację cząstek ku powierzchni i tworzenie efektywnej bariery ochronnej. Oznacza to, że projektowanie układów synergicznych dla PLA wymaga oceny nie tylko końcowych parametrów palności, lecz także morfologii, dyspersji, oddziaływań

międzyfazowych oraz zachowania dodatków podczas przetwórstwa i spalania. Synergia jest więc wynikiem właściwego dopasowania mechanizmów działania składników, a nie prostym skutkiem ich połączenia [33,78].

W odniesieniu do PLA układy synergiczne należy zatem traktować jako jedno z podstawowych narzędzi projektowania skutecznych mieszanek uniepalniających. Pozwalają one łączyć wymagania bezpieczeństwa pożarowego z koniecznością utrzymania akceptowalnych właściwości mechanicznych i technologicznych materiału. W praktyce oznacza to, że ocena dodatków stosowanych w PLA nie może ograniczać się do analizy pojedynczych środków uniepalniających, lecz powinna obejmować ich wzajemne oddziaływanie, wpływ na strukturę materiału oraz konsekwencje dla przetwórstwa. Takie ujęcie prowadzi bezpośrednio do kolejnego zagadnienia, czyli wpływu uniepalniaczy na właściwości mechaniczne, termiczne i przetwórcze PLA [33,34,141,153].

e) Wpływ uniepalniaczy na właściwości mechaniczne, termiczne i przetwórcze PLA

Wprowadzenie środków uniepalniających do PLA prowadzi do zmian wykraczających poza samą poprawę odporności ogniowej. Z punktu widzenia materiałowego dodanie uniepalniaczy zmienia skład układu, morfologię fazy skondensowanej, przebieg krystalizacji, lepkość stopu oraz warunki transportu ciepła i masy podczas przetwórstwa. W efekcie skuteczność ogniowa nie może być oceniana w oderwaniu od wpływu dodatku na właściwości mechaniczne, termiczne i technologiczne, ponieważ to właśnie te cechy decydują o rzeczywistej przydatności PLA w zastosowaniach technicznych. W literaturze dotyczącej PLA podkreśla się, że wiele układów uniepalniających poprawia LOI, klasyfikację UL-94 lub pHRR, ale równocześnie może obniżać ciągliwość, pogarszać udurowienie albo zawężać okno przetwórcze materiału [33,34,40].

Najczęściej obserwowanym skutkiem wprowadzenia dodatków uniepalniających do PLA jest pogorszenie właściwości mechanicznych, zwłaszcza ciągliwości i odporności na pękanie. Wynika to z kilku nakładających się przyczyn: obecności sztywnej fazy rozproszonej, pogorszenia adhezji międzyfazowej, tworzenia aglomeratów oraz zaburzenia ciągliwości matrycy polimerowej. W praktyce nawet wtedy, gdy moduł sprężystości zostaje utrzymany albo nieznacznie wzrasta, spadek wydłużenia przy zerwaniu i udurowienia może ograniczać użyteczność materiału w warunkach rzeczywistych.. Prace przeglądowe poświęcone PLA wskazują, że ten problem dotyczy

szczególnie układów wymagających większych stężeń dodatku, w tym części formulacji mineralnych i niektórych układów fosforowych [33,34,141].

Wpływ uniepalniacza na właściwości mechaniczne nie jest jednak jednoznacznie negatywny we wszystkich formulacjach. Odpowiednio dobrane układy synergiczne, dodatki o korzystniejszej kompatybilności z matrycą albo składniki pełniące jednocześnie funkcję uniepalniającą i modyfikującą mogą ograniczać spadek wytrzymałości i ciągliwości, a w niektórych przypadkach poprawiać wybrane cechy mechaniczne. Efekt końcowy zależy nie tylko od rodzaju uniepalniacza, lecz także od jego stężenia, rozmiaru i kształtu cząstek, jakości dyspersji, adhezji międzyfazowej oraz wpływu na krystalizację i morfologię materiału. Oznacza to, że samo stwierdzenie, że dodatek uniepalniający pogarsza mechanikę PLA, jest uproszczeniem; w rzeczywistości decyduje architektura całego układu [116,154,155].

Wpływ uniepalniaczy na właściwości termiczne PLA wiąże się przede wszystkim z ich oddziaływaniem na rozkład termiczny, krystalizację i stabilność cieplną. Dodatki fosforowe mogą promować wcześniejsze tworzenie warstwy ochronnej i modyfikować przebieg rozkładu w sposób korzystny z punktu widzenia palności, ale nie oznacza to automatycznie poprawy odporności cieplnej w warunkach użytkowych. Z kolei część dodatków wywołujących proces zarodkowania może przyspieszać krystalizację PLA, co sprzyja poprawie stabilności wymiarowej i odporności na odkształcenie cieplne. Dlatego analiza wpływu uniepalniaczy na właściwości termiczne powinna rozróżniać zachowanie materiału w warunkach rozkładu i spalania od jego zachowania w temperaturach użytkowych oraz przetwórczych [156–158].

Z technologicznego punktu widzenia jednym z najważniejszych skutków wprowadzenia uniepalniacza do PLA jest zmiana przebiegu przetwórstwa stopu. Dodatek może wpływać na lepkość, podatność na ścinanie, stabilność termomechaniczną oraz równomierność uplastyczniania. W przypadku układów addytywnych o dużym udziale fazy stałej często obserwuje się wzrost oporów przepływu, trudniejszą homogenizację i większe ryzyko aglomeracji. Z kolei niektóre dodatki o niskiej masie cząsteczkowej albo działaniu plastyfikującym mogą obniżać lepkość stopu i zmieniać warunki prowadzenia procesu. W praktyce oznacza to, że formuła skuteczna ogniowo może wymagać korekty temperatury, prędkości ślimaków, czasu przebywania w stanie uplastycznym albo sposobu dozowania składników [16,43,136].

Szczególne znaczenie ma to w przypadku PLA, ponieważ sam materiał jest wrażliwy na degradację hydrolityczną i termomechaniczną podczas przetwórstwa. Dodatek uniepalniający może tę wrażliwość zmniejszać, pozostawiać bez większych zmian albo nasilać, zależnie od swojej budowy chemicznej, kwasowości produktów rozkładu, zawartości wilgoci oraz oddziaływania z matrycą. Ostateczne właściwości materiału po przetworzeniu zależą więc od współdziałania charakterystyki dodatku i parametrów procesu. Z tego względu w układach PLA nie da się rozdzielić problemu uniepalniania od problemu przetwórczości; oba aspekty muszą być oceniane równolegle[42,117,159,160].

W tym kontekście istotną rolę odgrywają układy synergiczne, ponieważ umożliwiają ograniczenie całkowitej zawartości dodatków przy zachowaniu wymaganej skuteczności ogniowej. Mniejsze stężenie uniepalniacza zwykle oznacza mniejsze zaburzenie ciągłości matrycy, mniejsze ryzyko aglomeracji i słabszy wpływ na lepkość stopu, a tym samym większą szansę na zachowanie akceptowalnych właściwości mechanicznych i stabilności procesu. Projektowanie formulacji PLA nie powinno więc opierać się wyłącznie na maksymalizacji parametrów ogniowych, lecz na poszukiwaniu kompromisu między skutecznością uniepalniania, integralnością mechaniczną i przetwarzalnością materiału [161–164].

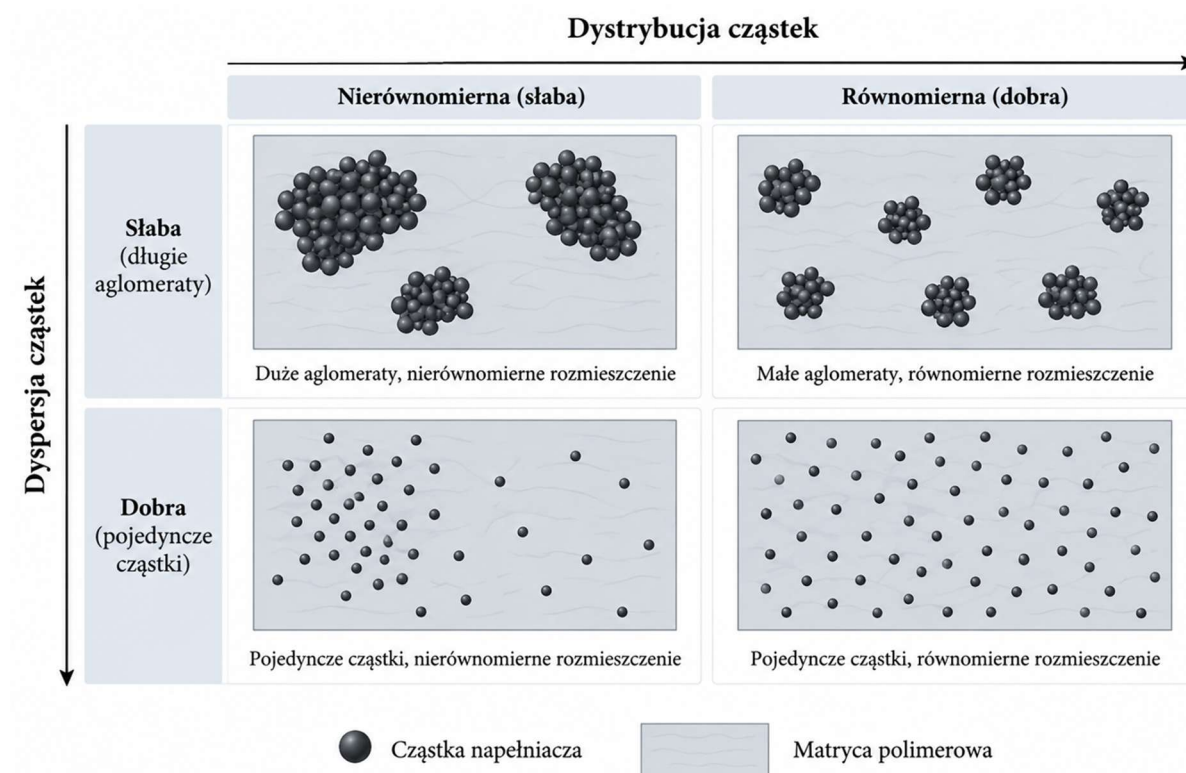
W odniesieniu do PLA dobry środek uniepalniający nie powinien być rozumiany jako dodatek o najwyższej skuteczności ogniowej ocenianej w izolacji, lecz jako składnik formulacji, który przy akceptowalnym stężeniu poprawia bezpieczeństwo pożarowe bez nadmiernego pogorszenia właściwości mechanicznych, cieplnych i przetwórczych. Z perspektywy niniejszej rozprawy jest to kwestia zasadnicza, ponieważ materiał przeznaczony do zastosowań technicznych musi łączyć odporność na zapłon z możliwością stabilnego przetwarzania oraz zachowaniem cech użytkowych istotnych dla dalszej obróbki i eksploatacji [33,34,40,136,161].

2.4 Technologia przetwórstwa modyfikowanego PLA

a) Mieszanie i homogenizacja układów z dodatkami

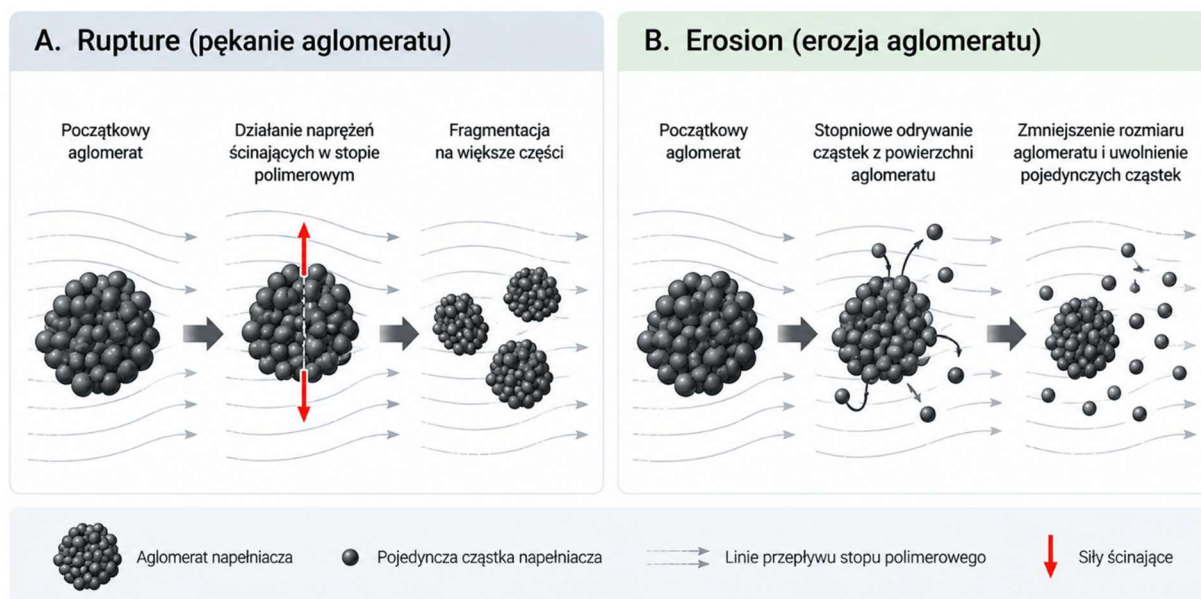
W układach PLA z dodatkami mieszanie nie sprowadza się do samego fizycznego połączenia składników. O jakości kompozycji decyduje przebieg kolejnych etapów: wprowadzenia dodatku do stopu, zwilżenia cząstek przez matrycę, penetracji aglomeratów przez stop polimeru, rozproszenia większych skupisk, rozmieszczenia cząstek w całej objętości materiału oraz ograniczenia ich wtórnej aglomeracji.

W tym ujęciu należy rozróżnić dwa pojęcia: dyspersję, czyli rozbicie aglomeratów do możliwie małych jednostek, oraz homogenizację, czyli równomierne rozmieszczenie dodatku w matrycy. Dopiero równoczesne osiągnięcie obu tych warunków pozwala uzyskać materiał jednorodny w skali istotnej dla dalszego przetwórstwa i właściwości użytkowych [165–168].



Rys. 2.16. Schematyczne przedstawienie wpływu stopnia dyspersji i dystrybucji cząstek napelniaacza w matrycy polimerowej. Na podstawie [169].

Najtrudniejszym etapem jest zwykle rozproszenie aglomeratów dodatku. W układach polimerowych ich rozpad zachodzi głównie przez dwa mechanizmy: rozbicie aglomeratu (ang. *rupture*), czyli gwałtowne dzielenie większych skupisk na mniejsze fragmenty, oraz rozpad erozyjny (ang. *erosion*), polegający na stopniowym odrywaniu cząstek lub pakietów cząstek z powierzchni aglomeratu. O tym, który mechanizm dominuje, decyduje relacja między naprężeniami generowanymi w układzie a spójnością aglomeratu. W praktyce oznacza to, że skuteczność homogenizacji zależy od geometrii układu uplastyczniającego, lokalnych pól ścinania i rozciągania, prędkości obrotowej ślimaków, czasu przebywania materiału oraz lepkości stopu. Zbyt małe oddziaływanie mechaniczne nie prowadzi do rozbicia aglomeratów, ale zbyt intensywne mieszanie również nie jest rozwiązaniem uniwersalnym, ponieważ może uruchamiać niekorzystne procesy degradacyjne w samej matrycy [165,168,170,171].



Rys. 2.17. Schemat mechanizmów rozpadu aglomeratów napelnacza w stopie polimerowym podczas mieszania dyspersyjnego: (A) pękanie aglomeratu (rupture) oraz (B) erozja aglomeratu (erosion). Na podstawie [165,172].

W przypadku PLA problem homogenizacji jest dodatkowo związany z podatnością matrycy na degradację w stanie stopionym. Podczas mieszania i wytłaczania na przebieg procesu wpływają równocześnie temperatura, zawartość wilgoci, czas przebywania materiału w układzie uplastyczniającym oraz intensywność ścinania. Zmiana tych parametrów modyfikuje lepkość stopu, a przez to również warunki zwilżania i rozpadu aglomeratów. Badania dotyczące układów PLA/nanoglinka wykazały, że stopień dyspersji zależy od prędkości ślimaków i zawartości napelnacza, ale równocześnie sam mechanizm dyspersji jest powiązany z degradacją PLA podczas mieszania [173]. W innych pracach pokazano, że organoglinki mogą dodatkowo przyspieszać degradację termiczną PLA, a większy stopień ich eksfoliacji może nasilać ten efekt [167]. Oznacza to, że w układach PLA nie da się oddzielić problemu homogenizacji od problemu stabilności materiału w trakcie przetwórstwa [14].

Na jednorodność układu wpływa także zgodność chemiczna i energetyczna między dodatkiem a matrycą. Jeżeli zwilżanie powierzchni cząstek przez stop PLA jest niewystarczające, aglomeraty pozostają stabilne, a mieszanie prowadzi głównie do ich przemieszczania w objętości materiału, bez rzeczywistego rozproszenia. Z tego względu istotną rolę odgrywają modyfikacja powierzchni dodatków, dobór sekwencji dozowania oraz stosowanie kompatybilizatorów lub reaktywnych modyfikatorów, które poprawiają oddziaływania na granicy faz. W kompozytach PLA z gliną modyfikowaną związkami organicznymi wykazano, że reaktywne wytłaczanie

może prowadzić do korzystniejszej struktury kompozytu i lepszego rozproszenia fazy napełniającej. Podobne zależności obserwowano w kompozytach PLA z wypełniaczami celulozowymi, gdzie modyfikacja powierzchni dodatku ograniczała oddziaływania cząstka–cząstka, poprawiała dyspersję w matrycy PLA i przekładała się na korzystniejsze właściwości końcowe materiału [171,174–177].

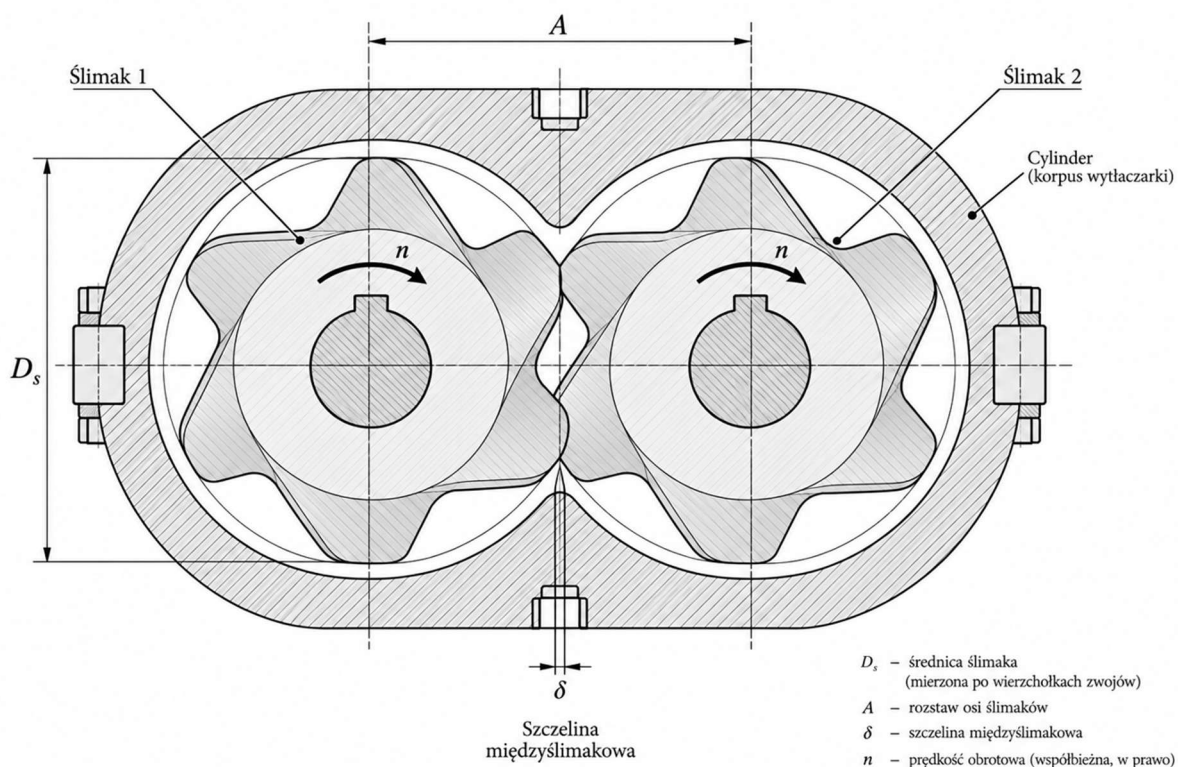
Z punktu widzenia materiału uniepalnionego jednorodność mieszanki ma znaczenie podstawowe. Nierównomierna dyspersja środka uniepalniającego prowadzi do powstawania obszarów lokalnie przeciążonych dodatkiem oraz stref ubogich w składnik aktywny. Taki układ sprzyja niestabilności właściwości, ponieważ mechanizm ograniczania palności zależy od lokalnej dostępności dodatku, jakości tworzącej się warstwy ochronnej i przebiegu pirolizy w całej objętości próbki. Aglomeracja napełniacza lub dodatku uniepalniającego wpływa także na morfologię, właściwości mechaniczne i reologię stopu, a więc na cechy, które później decydują o przebiegu dalszego przetwórstwa i zachowaniu materiału w warunkach użytkowych. W praktyce słaba homogenizacja nie jest więc wyłącznie defektem technologicznym, lecz przyczyną niejednorodności strukturalnej wpływającej na cały profil właściwości materiału [59,165,178,179].

W odniesieniu do modyfikowanego PLA mieszanie i homogenizację należy więc traktować jako etap kształtujący strukturę materiału, a nie jedynie jako przygotowanie składu do dalszego wytłaczania. To właśnie na tym etapie ustalają się warunki dyspersji dodatków, stopień aglomeracji, jakość zwilżenia ich powierzchni przez matrycę oraz podatność układu na degradację w stanie stopionym. Późniejsze właściwości mechaniczne, ogniowe i przetwórcze są w znacznym stopniu konsekwencją tego, czy uzyskano układ jednorodny, stabilny i dostatecznie rozproszony. Dlatego analiza technologii wytwarzania modyfikowanego PLA powinna rozpoczynać się od problemu mieszania i homogenizacji [167,173,180–182].

b) Wytłaczanie jako podstawowa metoda wytwarzania

Wytłaczanie jest jedną z podstawowych metod przetwórstwa tworzyw polimerowych, a w przypadku kompozytów i układów modyfikowanych pełni nie tylko funkcję formowania, lecz także funkcję mieszania i homogenizacji składu. W najprostszym ujęciu można wyróżnić wytłaczarki jednoślimakowe oraz dwuślimakowe, przy czym te drugie dzieli się dodatkowo ze względu na kierunek obrotu ślimaków, stopień ich zazębienia oraz geometrię elementów transportujących i mieszających. Wytłaczarki jednoślimakowe są powszechnie stosowane do stabilnego

uplastyczniania i formowania stopu, natomiast wytłaczarki dwuślimakowe, szczególnie współbieżne i zazębiające się, zapewniają większą intensywność mieszania, lepszą kontrolę czasu przebywania oraz możliwość sekwencyjnego dozowania składników. Z tego względu są szczególnie przydatne w procesach compoundingu, w których celem jest nie tylko otrzymanie jednorodnego stopu, lecz także kontrolowane rozproszenie dodatków w matrycy polimerowej [183–188].

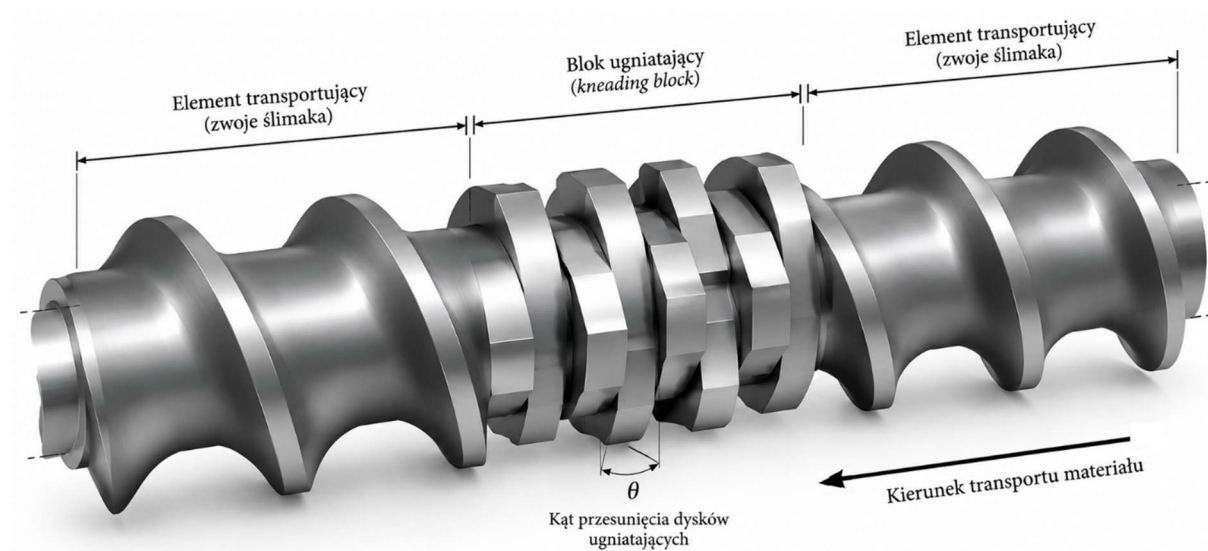


Rys. 2.18. Przekrój poprzeczny pary współbieżnych, zazębiających się ślimaków wytłaczarki dwuślimakowej z zaznaczonym kierunkiem obrotu oraz podstawowymi parametrami geometrycznymi. Opracowanie własne.

Z technologicznego punktu widzenia wytłaczanie obejmuje kilka następujących po sobie etapów. Materiał wprowadzony do układu jest najpierw transportowany w postaci stałej, następnie ogrzewany i uplastyczniany, po czym poddawany jest mieszanii oraz homogenizacji w stanie stopionym. W dalszej części procesu budowane jest ciśnienie potrzebne do przetłoczenia stopu przez głowicę, w której materiał uzyskuje wymaganą postać geometryczną. W przypadku układów modyfikowanych każdy z tych etapów może wpływać na strukturę materiału, ponieważ lokalne warunki przepływu, temperatura i obciążenie ścinające decydują o zwilżaniu cząstek dodatku, rozpadzie aglomeratów, jednorodności mieszaniny oraz zakresie zmian zachodzących w samej matrycy polimerowej [168,186,187,189].

W niniejszej pracy szczególne znaczenie ma proces compoundingu rozumiany jako ciągle podawanie, uplastycznianie, mieszanie i formowanie strumienia kompozytu. W przypadku modyfikowanego PLA proces ten nie ogranicza się do fizycznego połączenia składników ani nadania geometrii wyrobu, lecz stanowi etap bezpośrednio kształtujący strukturę i właściwości materiału. Właściwości końcowe zależą więc nie tylko od składu recepturowego, lecz także od tego, w jaki sposób dodatki zostają wprowadzone do stopu, zwilżone przez matrycę, rozproszone i poddane oddziaływaniom ścinającym oraz rozciągającym [186,190–193].

Z tego względu w technologii modyfikowanego PLA szczególnie korzystne jest zastosowanie wylączarki dwuślimakowej współbieżnej. Dzięki modułowej budowie ślimaków umożliwia ona połączenie w jednej operacji transportu, uplastyczniania, mieszania dystrybucyjnego i dyspersyjnego, odgazowania oraz wytworzenia stabilnego strumienia materiału. Ma to zasadnicze znaczenie w przypadku kompozytów zawierających dodatki funkcjonalne, takie jak środki uniepalniające, grafit ekspandowalny, napelnicze mineralne lub składniki synergiczne, ponieważ ich skuteczność zależy od równomiernego rozmieszczenia i ograniczenia aglomeracji. Jednocześnie intensywność mieszania musi być dobierana ostrożnie, aby poprawa homogenizacji nie prowadziła do nadmiernej degradacji PLA i skrócenia łańcuchów polimerowych w stanie stopionym [14,181,183,186].



Rys. 2.19 Fragment konfiguracji modułowego ślimaka zastosowanego w procesie wytłaczania, obejmujący elementy transportujące oraz blok ugniatający (kneading block). Opracowanie własne na podstawie modelu CAD.



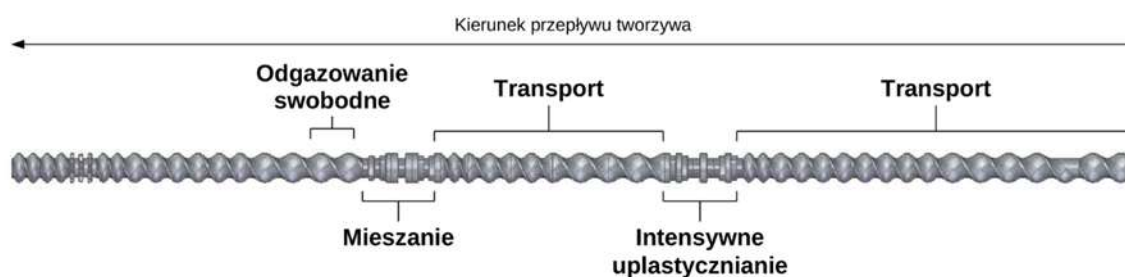
Rys. 2.20. Laboratoryjna współbieżna wylączarka dwuślimakowa z układem dozowania surowców, zastosowana w procesie wytwarzania badanych kompozytów. Fotografia własna.

W przypadku PLA znaczenie parametrów wytłaczania jest szczególnie duże ze względu na podatność tego polimeru na degradację w stanie stopionym. Obecność wilgoci, zbyt wysoka temperatura, wydłużony czas przebywania w układzie oraz intensywne obciążenie mechaniczne mogą prowadzić do skrócenia łańcuchów polimerowych, obniżenia masy molowej i zmiany właściwości reologicznych stopu. Z technologicznego punktu widzenia oznacza to, że proces compoundingu wpływa równocześnie na rozmieszczenie dodatków i na stan samej matrycy PLA. Materiał opuszczający głowicę jest więc rezultatem określonej historii termomechanicznej, a nie prostą mieszaniną surowców wyjściowych [14,194–196].

Wprowadzenie dodatków uniepalniających dodatkowo komplikuje tę zależność, ponieważ faza rozproszona może wpływać na lepkość stopu, skuteczność mieszania oraz lokalny rozkład temperatury i naprężeń. W takich układach jakość materiału

końcowego zależy więc zarówno od formulacji, jak i od sposobu prowadzenia procesu. Z tego względu właściwości PLA modyfikowanego dodatkami nie powinny być rozpatrywane w oderwaniu od warunków jego wytwarzania [33,136].

Szczególne znaczenie ma przy tym konfiguracja układu uplastyczniającego. Dobór elementów transportujących, ugniatających i mieszających, długość poszczególnych stref roboczych oraz rozmieszczenie miejsc dozowania i odgazowania pozwalają sterować intensywnością mieszania, stopniem wypełnienia kanałów, czasem przebywania materiału i poziomem energii przekazywanej do stopu. Z punktu widzenia modyfikowanego PLA oznacza to możliwość wpływania zarówno na stan dyspersji dodatków, jak i na skalę degradacji matrycy. Wytłaczarka dwuślimakowa współbieżna nie powinna być więc traktowana wyłącznie jako urządzenie transportująco-formujące, lecz jako narzędzie do kształtowania struktury kompozytu [188,197–200].



Rys. 2.21. Schemat konfiguracji modułowego ślimaka wytłaczarki dwuślimakowej z wyróżnieniem stref transportu, intensywnego uplastyczniania, mieszania oraz odgazowania swobodnego. Opracowanie własne na podstawie modelu CAD oraz zgłoszenia patentowego P.445496.

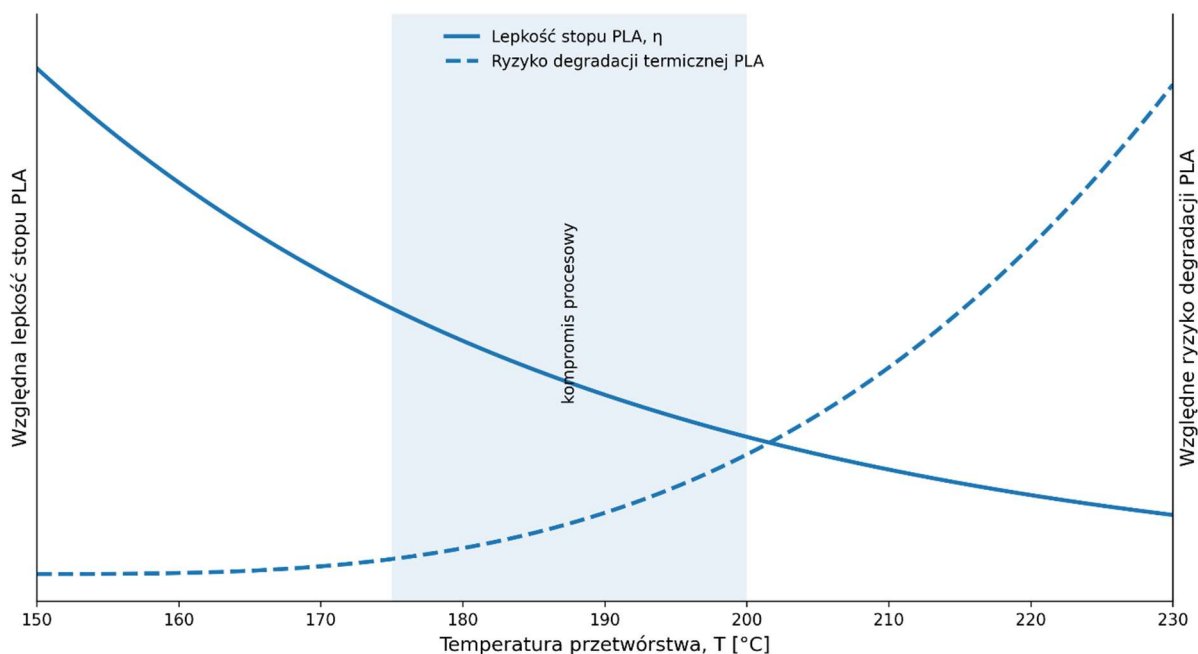
W dalszej części pracy proces wytłaczania będzie rozpatrywany przez pryzmat parametrów technologicznych, takich jak prędkość obrotowa ślimaków, wydajność, profil temperatury, czas przebywania, ciśnienie stopu oraz temperatura stopu. Parametry te determinują przebieg zjawisk zachodzących w układzie uplastyczniającym, a tym samym wpływają na dyspersję dodatków, jednorodność materiału, stopień degradacji PLA i właściwości końcowe kompozytu. Takie ujęcie pozwala przejść od ogólnego opisu procesu do analizy zależności między warunkami przetwórstwa, strukturą i właściwościami modyfikowanego PLA [14,167,196,201].

c) Wpływ parametrów procesu na strukturę i właściwości materiału

W przypadku modyfikowanego PLA parametry procesu nie pełnią roli wyłącznie nastaw technologicznych. Decydują o warunkach uplastyczniania, przebiegu przepływu, intensywności mieszania, czasie oddziaływania cieplno-mechanicznego oraz o stopniu degradacji matrycy. To właśnie dlatego ten sam układ materiałowy może

po przetwórstwie wykazywać odmienną lepkość stopu, inny stan dyspersji dodatków, różny stopień jednorodności oraz odmienne właściwości końcowe. W odniesieniu do PLA znaczenie tych zależności jest szczególne, ponieważ materiał ten reaguje na zmiany warunków przetwórstwa zarówno zmianami strukturalnymi, jak i zmianą masy molowej [14,167,194,196,202,203].

Podstawowym parametrem procesu jest temperatura. Zmiana profilu temperatury wpływa bezpośrednio na lepkość stopu, warunki uplastyczniania i efektywność mieszania, ale jednocześnie decyduje o skali degradacji termicznej. W przypadku PLA wzrost temperatury prowadzi do obniżenia lepkości, co z jednej strony może ułatwiać przepływ i infiltrację aglomeratów przez matrycę, z drugiej jednak zwiększa podatność materiału na pękanie łańcuchów polimerowych i spadek masy molowej. W przeglądzie Velghe i in. [14] zestawiono wyniki wskazujące, że wzrost temperatury przetwórstwa może prowadzić do spadku lepkości, wzrostu MFI, obniżenia masy molowej, a w bardziej niekorzystnych warunkach także do widocznych zmian barwy materiału. Oznacza to, że dobór temperatury nie może być rozpatrywany wyłącznie pod kątem zdolności do uplastyczniania materiału. W przypadku PLA jest to zawsze kompromis między płynnością stopu a zachowaniem stabilności chemicznej matrycy [204,205].



Rys. 2.22. Jakościowa zależność pomiędzy temperaturą przetwórstwa, lepkością stopu oraz ryzykiem degradacji termicznej PLA. Na podstawie [194,206].

Drugim parametrem o podstawowym znaczeniu jest prędkość obrotowa ślimaka lub ślimaków. Jej wpływ na materiał nie jest jednoznaczny, ponieważ zmienia równocześnie poziom ścinania, ilość energii mechanicznej przekazywanej do stopu

oraz czas przebywania materiału w układzie. Przy niższej prędkości obrotowej materiał dłużej pozostaje w układzie uplastyczniającym, co może wydłużać czas ekspozycji cieplnej i nasilać degradację. Z kolei wzrost prędkości obrotowej zwiększa intensywność ścinania i może prowadzić do większego nagrzewania lepkościowego oraz dodatkowego obciążenia mechanicznego łańcuchów. W literaturze dotyczącej PLA opisywano oba te efekty: niska prędkość ślimaków może sprzyjać degradacji przez wydłużenie czasu przebywania, natomiast wysoka prędkość może zwiększać degradację przez wzrost mechanicznego i cieplnego obciążenia stopu. W praktyce oznacza to, że wpływ prędkości obrotowej musi być interpretowany zawsze łącznie z temperaturą, konfiguracją ślimaków i wydajnością procesu [28,207,208].

Istotne znaczenie ma również wydajność procesu, ponieważ wpływa ona na stopień wypełnienia kanałów ślimakowych, poziom budowanego ciśnienia oraz czas przebywania materiału w układzie. W badaniach Aldhafeeri i in. [194] pokazano, że wzrost szybkości podawania materiału prowadził do skrócenia czasu przebywania i ograniczenia degradacji PLA. Z technologicznego punktu widzenia oznacza to, że wzrost wydajności nie jest jedynie zmianą ilościową, lecz modyfikuje warunki przepływu i historię termomechaniczną materiału. W konsekwencji wydajność wpływa nie tylko na efektywność procesu, ale również na właściwości stopu oraz stan materiału po przetworzeniu. Z tego względu parametry takie jak prędkość obrotowa ślimaków i wydajność powinny być analizowane łącznie [209,210].

Na przebieg procesu wpływa także konfiguracja układu uplastyczniającego. Obecność elementów mieszających i ugniatających zmienia lokalne pole ścinania, poziom energii mechanicznej przekazywanej do stopu oraz czas oddziaływania na materiał. W przypadku PLA bardziej intensywne konfiguracje ślimaków mogą poprawiać homogenizację i dyspersję dodatków, ale równocześnie zwiększać lokalne obciążenia ścinające, wydłużać czas oddziaływania cieplno-mechanicznego lub zwiększać skalę degradacji. W przeglądzie Velghe i in. [14] oraz w pracy Aldhafeeri i in. [194] wskazano, że bardziej intensywne warunki przetwórstwa mogą wiązać się z większym spadkiem lepkości i masy molowej PLA. Oznacza to, że skuteczność mieszania nie może być utożsamiana z jakością materiału w sposób bezwarunkowy. W układach modyfikowanych konieczne jest wyznaczenie takiego zakresu warunków, w którym poprawa dyspersji nie odbywa się kosztem nadmiernej degradacji matrycy [201,208].

Wpływ parametrów procesu nie ogranicza się do zmian reologicznych. Warunki uplastyczniania i przepływu przekładają się na stan dyspersji dodatków, obecność aglomeratów, jednorodność struktury, zdolność materiału do krystalizacji oraz właściwości mechaniczne po przetworzeniu. W literaturze dotyczącej PLA wykazano, że zmiana temperatury i prędkości ślimaków wpływa nie tylko na ciśnienie i wydajność procesu, ale również na właściwości końcowe ekstrudatu. Tym samym parametry procesu należy traktować jako czynniki materiałotwórcze. W odniesieniu do kompozycji zawierających dodatki uniepalniające ma to jeszcze większe znaczenie, ponieważ skuteczność działania dodatku zależy od jego rzeczywistego stanu rozproszenia i od warunków, w jakich został wprowadzony do matrycy [180,211,212].

Zależności te mają charakter sprzężony. Zmiana jednego parametru wywołuje równoczesne zmiany kilku zjawisk: lepkości stopu, poziomu ścinania, czasu przebywania, rzeczywistej temperatury materiału i stopnia degradacji. Właśnie dlatego analiza wpływu warunków wytłaczania na właściwości modyfikowanego PLA nie może ograniczać się do prostych obserwacji jakościowych. Jeżeli celem jest określenie, które parametry rzeczywiście decydują o stanie materiału i w jakim zakresie, konieczne staje się planowanie eksperymentu oraz ilościowy opis zależności między zmiennymi wejściowymi i odpowiedzią układu. Takie ujęcie stanowi bezpośrednie przejście do kolejnego podrozdziału, poświęconego planowaniu eksperymentu i modelowaniu procesu wytłaczania [28,194,208,213–215].

d) Planowanie eksperymentu i modelowanie procesu wytłaczania

Proces wytłaczania modyfikowanego PLA ma charakter wieloczynnikowy. Parametry technologiczne nie działają w nim niezależnie, lecz tworzą układ wzajemnie powiązanych oddziaływań. Zmiana profilu temperatury wpływa na lepkość stopu, przebieg uplastyczniania i szybkość degradacji matrycy. Zmiana prędkości obrotowej ślimaków oddziałuje na poziom ścinania, czas przebywania materiału w układzie oraz energię mechaniczną przekazywaną do stopu. Zmiana wydajności wpływa na stopień wypełnienia kanałów, rozkład ciśnienia, stabilność przepływu oraz historię cieplno-mechaniczną materiału. W konsekwencji odpowiedź układu nie jest prostą funkcją pojedynczej zmiennej, lecz wynikiem współdziałania kilku parametrów, których wpływ może mieć charakter liniowy, nieliniowy albo interakcyjny. W takiej sytuacji analiza oparta na przypadkowym doborze prób lub na zmianie jednego parametru przy pozornie stałych pozostałych nie daje pełnego obrazu procesu, ponieważ nie pozwala jednoznacznie określić, czy obserwowana zmiana wynika z działania

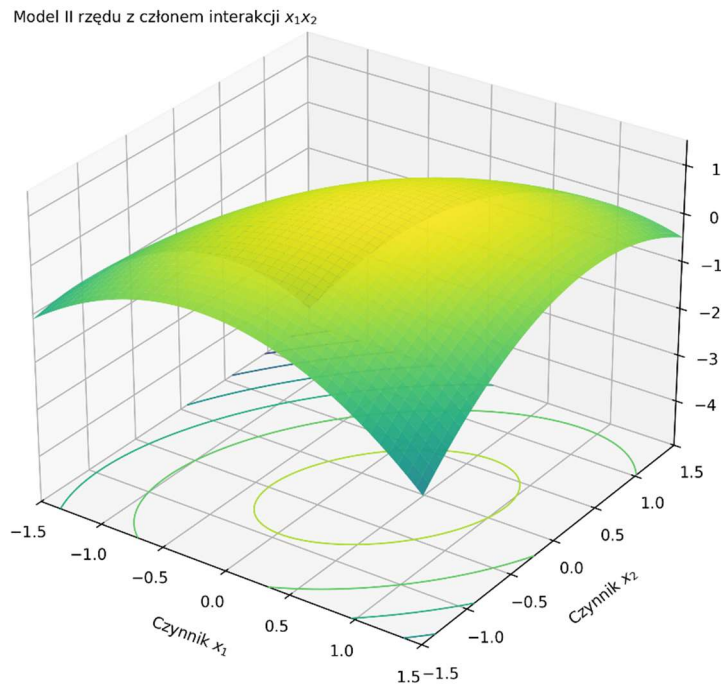
pojedynczego czynnika, czy z jego współoddziaływania z innymi parametrami [194,196,216,217].

Z tego względu w badaniach procesu wytłaczania uzasadnione jest zastosowanie planowania doświadczeń i modelowania matematycznego. Nie chodzi przy tym o zastąpienie opisu technologicznego samą analizą statystyczną, lecz o takie uporządkowanie eksperymentu, aby na podstawie ograniczonej liczby prób możliwe było wyznaczenie zależności między parametrami wejściowymi procesu a odpowiedzią układu. W technologii wytłaczania odpowiedzią tą nie musi być jedna wielkość. Może nią być zarówno parametr procesu, jak i cecha materiału po przetworzeniu. W badaniach własnych tego typu odpowiedzi obejmują między innymi wydajność procesu, moment obrotowy, temperaturę stopu na głowicy, zużycie energii, morfologię i jakość dyspersji kompozycji, wskaźnik szybkości płynięcia, właściwości cieplne oraz wskaźniki palności i dymienia. Modelowanie ma więc opisywać nie abstrakcyjny proces, lecz konkretną relację między warunkami przetwórstwa a stanem materiału po wytłaczaniu [218–220].

Podstawą takiego podejścia jest metoda powierzchni odpowiedzi. W badaniach technologicznych często wykorzystuje się w tym celu model drugiego stopnia, ponieważ umożliwia on opis zarówno efektów liniowych, jak i nieliniowości odpowiedzi oraz wzajemnych oddziaływań między parametrami. W zapisie ogólnym model taki można przedstawić w postaci:

$$y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j \quad (2.1)$$

gdzie y oznacza odpowiedź układu, x_i — zmienne wejściowe w postaci zakodowanej, b_0 — wyraz wolny, b_i — współczynniki efektów liniowych, b_{ii} — współczynniki składników kwadratowych, a b_{ij} — współczynniki interakcji.



Rys. 2.23. Przykładowa trójwymiarowa powierzchnia odpowiedzi przedstawiająca jednoczesny wpływ dwóch czynników x_1 i x_2 , ich efektów kwadratowych oraz interakcji na badaną odpowiedź y . Opracowanie własne na podstawie [221,222].

Taki zapis ma znaczenie praktyczne, ponieważ pokazuje, że odpowiedź procesu może zależeć nie tylko od samej wartości danego parametru, lecz również od jego współdziałania z innymi zmiennymi oraz od nieliniowości przebiegu zjawiska w badanym zakresie. W odniesieniu do wytłaczania ma to znaczenie podstawowe, ponieważ wiele odpowiedzi technologicznych nie zmienia się w sposób prostoliniowy. W określonym zakresie parametrów może pojawić się maksimum, minimum albo obszar kompromisu między skutecznością mieszania a skalą degradacji materiału [215,216,218].

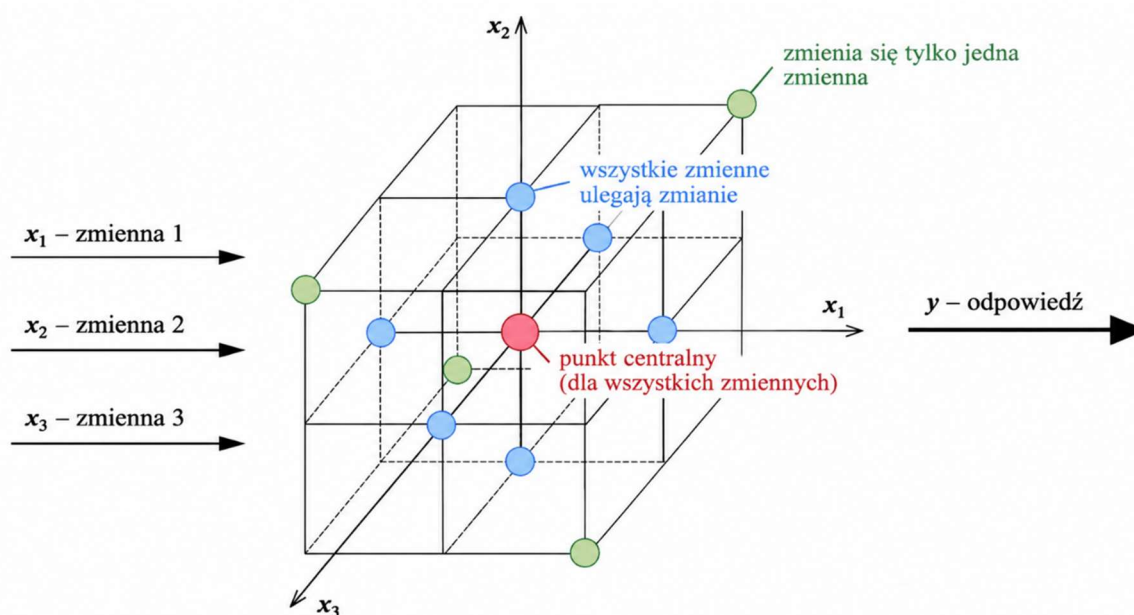
Aby taki model mógł zostać wyznaczony, wartości rzeczywiste parametrów przekształca się do postaci zakodowanej. Najczęściej stosuje się zależność:

$$x_i = (X_i - X_{0i}) / \Delta X_i \quad (2.2)$$

gdzie X_i oznacza rzeczywistą wartość parametru, X_{0i} — jego poziom centralny, a ΔX_i — przyjęty krok zmiany. Zabieg ten ma istotne znaczenie metodologiczne, ponieważ umożliwia wspólne modelowanie zmiennych o różnej naturze fizycznej i różnych jednostkach, takich jak temperatura, prędkość obrotowa ślimaków czy wydajność. Dzięki kodowaniu zmienne stają się bezwymiarowe i mogą być traktowane jako równorzędne czynniki wpływające na odpowiedź układu. Jednocześnie poziom centralny i krok zmiany nie są dobierane dowolnie. Muszą odpowiadać rzeczywistemu zakresowi pracy

układu technologicznego oraz granicom stabilności procesu, ponieważ tylko wtedy model zachowuje znaczenie praktyczne [215,216,218,223].

W tej grupie metod mieści się plan Hartleya, określany jako mały plan kompozycyjny przeznaczony do opisu powierzchni odpowiedzi drugiego stopnia. Jego główną zaletą polega na tym, że umożliwia wyznaczenie modelu kwadratowego przy liczbie doświadczeń mniejszej niż w pełnym układzie trójpoziomowym. W badaniach technologicznych ma to duże znaczenie, ponieważ ogranicza liczbę prób, czas badań, zużycie materiału i obciążenie aparatury, nie rezygnując z możliwości opisu efektów nieliniowych. Plan Hartleya obejmuje trzy zasadnicze grupy punktów doświadczalnych. Pierwszą stanowią punkty części czynnikowej, które dostarczają informacji o efektach głównych oraz interakcjach między zmiennymi. Drugą grupę tworzą punkty centralne, umożliwiające ocenę powtarzalności doświadczeń i błędu czystego, a w zestawieniu z pozostałymi punktami także ocenę obecności krzywizny odpowiedzi. Trzecią grupę stanowią punkty osiowe, nazywane również gwiazdowymi, które umożliwiają oszacowanie składników kwadratowych modelu [215,217,218].



Rys. 2.24. Geometryczne rozmieszczenie punktów eksperymentalnych w przestrzeni trzech zmiennych: punkt centralny, punkty czynnikowe, punkty osiowe oraz punkty odpowiadające jednoczesnej zmianie zmiennych. Na podstawie [224].

Z technologicznego punktu widzenia plan Hartleya daje kilka podstawowych korzyści. Po pierwsze, pozwala ograniczyć liczbę prób bez utraty możliwości zbudowania modelu drugiego stopnia. Po drugie, umożliwia jednoczesną analizę kilku parametrów procesu i ich oddziaływań wzajemnych. Po trzecie, pozwala przejść od opisu jakościowego do ilościowego, a więc odpowiedzieć nie tylko na pytanie,

czy dany parametr wpływa na proces, ale również jak silny jest ten wpływ, w jakim kierunku działa oraz czy w badanym zakresie pojawia się obszar optimum. W przypadku wytłaczania modyfikowanego PLA ma to znaczenie zasadnicze, ponieważ odpowiedź układu wynika z nakładania się zjawisk cieplnych, reologicznych i morfologicznych. Nie wystarczy więc stwierdzić, że temperatura, prędkość obrotowa ślimaków lub wydajność wpływają na proces. Konieczne jest również określenie, czy wpływ ten ma charakter liniowy, czy nieliniowy oraz czy zależy od poziomu pozostałych parametrów [215,217,218,225].

W badaniach własnych modelowanie nie ma opisywać zjawiska ogólnego, lecz konkretny układ materiałowo-technologiczny. Zmiennymi wejściowymi są parametry procesu wytłaczania, natomiast odpowiedzią układu są zarówno wielkości procesowe, jak i cechy materiału po przetworzeniu. Tak rozumiana odpowiedź obejmuje wydajność, moment obrotowy, temperaturę stopu, zużycie energii, jakość dyspersji i morfologię, wskaźnik szybkości płynięcia, właściwości cieplne oraz palność. Nie jest to zbiór przypadkowych wyników, lecz zestaw wielkości pozwalających jednocześnie ocenić efektywność procesu, stan materiału po wytłaczaniu oraz konsekwencje zastosowanych warunków technologicznych [197,219,220,226].

Tak rozumiane modelowanie obejmuje kilka etapów. Najpierw należy określić układ materiałowy i przyjąć zakres parametrów, w którym proces ma sens technologiczny. Następnie trzeba wybrać zmienne wejściowe i odpowiedzi układu oraz ustalić ich poziomy. Kolejnym krokiem jest wykonanie zaplanowanych doświadczeń, wyznaczenie współczynników modelu oraz ocena istotności poszczególnych składników równania. Ostatni etap stanowi walidacja modelu. Ma ona znaczenie podstawowe, ponieważ równanie regresji nie może być traktowane jako wynik samowystarczalny. Musi zostać skonfrontowane z doświadczeniem i wiedzą technologiczną o procesie. Model jest użyteczny tylko wtedy, gdy nie tylko dobrze aproksymuje wyniki pomiarów, ale również prowadzi do wniosków zgodnych z mechanizmem procesu. W odniesieniu do wytłaczania PLA oznacza to, że interpretacja modelu musi uwzględniać równocześnie wpływ parametrów na lepkość stopu, czas przebywania, stan dyspersji dodatków i skalę degradacji matrycy [28,215,218,219].

W badaniach procesu wytłaczania planowanie doświadczeń nie jest więc zabiegiem formalnym. Służy uporządkowaniu analizy procesu w taki sposób, aby możliwe było ilościowe powiązanie parametrów przetwórstwa ze strukturą i właściwościami materiału. W przypadku modyfikowanego PLA ma to szczególne

znaczenie, ponieważ materiał ten jest wrażliwy na przebieg przetwórstwa, a odpowiedź układu zależy zarówno od matrycy, jak i od dodatków oraz warunków ich wprowadzania do stopu. Model otrzymany na podstawie planu Hartleya nie zastępuje interpretacji technologicznej. Przeciwnie — ma ją wspierać, umożliwiając wskazanie tych parametrów procesu, które rzeczywiście decydują o stanie materiału, oraz określenie zakresu ich wartości korzystnego z punktu widzenia dalszej analizy i praktyki przetwórczej [196,218,219,225].

Po omówieniu mieszania, homogenizacji, wytłaczania oraz wpływu parametrów procesu można wskazać, że ilościowe podejście do analizy procesu jest w tym przypadku szczególnie uzasadnione. Wybór zmiennych wejściowych i odpowiedzi układu powinien wynikać z mechanizmu procesu oraz z właściwości badanego materiału, a nie jedynie z formalnych założeń statystycznych. W tym ujęciu planowanie doświadczeń i modelowanie procesu wytłaczania nie stanowią odrębnego problemu matematycznego, lecz narzędzie wspomagające opis zależności między parametrami przetwórstwa, strukturą kompozycji i jej właściwościami końcowymi. Szczególnie przydatne wydają się tu metody umożliwiające jednoczesną analizę kilku czynników, ocenę ich oddziaływań wzajemnych oraz identyfikację obszaru korzystnych warunków prowadzenia procesu. Takie podejście może stanowić użyteczną podstawę do projektowania badań modyfikowanego PLA, ponieważ odpowiedź materiału zależy równocześnie od warunków procesu, stanu matrycy polimerowej i obecności dodatków [196,218,219,225].

e) Właściwości tribologiczne i poślizg materiałów PLA w procesach technologicznych

Przed omówieniem obróbki skrawaniem konieczne jest wyjaśnienie zachowania materiału w kontakcie z powierzchnią roboczą. Temu służy analiza właściwości tribologicznych, obejmujących przede wszystkim tarcie, zużycie, adhezję oraz poślizg, czyli zjawiska zachodzące na granicy styku dwóch ciał pozostających we względnym ruchu. W odniesieniu do materiałów polimerowych nie są to zjawiska uboczne. Wpływają one na opory ruchu, stabilność kontaktu, lokalne nagrzewanie oraz stan warstwy wierzchniej materiału. W procesach technologicznych właściwości tribologiczne współdecydują więc nie tylko o przebiegu kontaktu z powierzchnią roboczą, lecz także o jakości powierzchni i zachowaniu materiału podczas dalszego kształtowania [227–229].

W przypadku polimerów mechanizm tarcia ma charakter złożony. Nie wynika wyłącznie z oporu mechanicznego związanego z chropowatością powierzchni, lecz także z oddziaływań adhezyjnych na granicy styku oraz z deformacji warstwy przypowierzchniowej. Siła tarcia może być zatem traktowana jako wynik współdziałania składowej adhezyjnej oraz składowej deformacyjnej, związanej z odkształcaniem i przemieszczaniem materiału w strefie kontaktu. Oznacza to, że na przebieg tarcia wpływają jednocześnie właściwości powierzchni, właściwości mechaniczne materiału, stan warstwy wierzchniej, nacisk jednostkowy, prędkość poślizgu oraz temperatura. W polimerach znaczenie tych czynników jest szczególnie duże, ponieważ warstwa przypowierzchniowa może łatwo zmieniać swój stan pod wpływem naprężeń, deformacji lepkosprężystej i ciepła generowanego podczas kontaktu.[229–231].

Istotną cechą materiałów polimerowych jest mała przewodność cieplna. Z punktu widzenia tribologii oznacza to, że ciepło generowane w strefie tarcia nie jest szybko odprowadzane z obszaru kontaktu. W rezultacie może dochodzić do lokalnego wzrostu temperatury, a następnie do zmiękczenia, uplastycznienia lub, w bardziej niekorzystnych warunkach, nadtapiania cienkiej warstwy powierzchniowej. Zjawisko to wpływa nie tylko na intensywność zużycia, lecz także na stabilność kontaktu, charakter deformacji materiału i zmianę współczynnika tarcia w czasie. W tym sensie tribologia polimerów jest bezpośrednio związana z ich właściwościami cieplnymi, mechanicznymi i reologicznymi [232–234].

Właściwości tribologiczne polimerów są również silnie zależne od stanu powierzchni. Znaczenie mają chropowatość, topografia, rzeczywista powierzchnia styku oraz zmiany zachodzące w warstwie kontaktowej pod wpływem obciążenia. Ten sam materiał może wykazywać odmienne zachowanie tribologiczne w zależności od sposobu wytworzenia, stopnia rozwinięcia powierzchni, obecności defektów warstwy wierzchniej oraz kierunkowości śladów technologicznych. Jest to szczególnie istotne w przypadku materiałów przetwarzanych metodami addytywnymi, wytłaczanych lub obrabianych mechanicznie, ponieważ ich powierzchnia nie jest jedynie cechą geometryczną, lecz elementem wpływającym na rzeczywisty przebieg kontaktu [228,235,236].

W odniesieniu do PLA zagadnienie to nabiera dodatkowego znaczenia. PLA jest materiałem stosunkowo sztywnym, ale równocześnie kruchym i wrażliwym na oddziaływanie temperatury. Oznacza to, że w kontakcie z powierzchnią roboczą jego zachowanie może zmieniać się w zależności od lokalnego nagrzewania, nacisku,

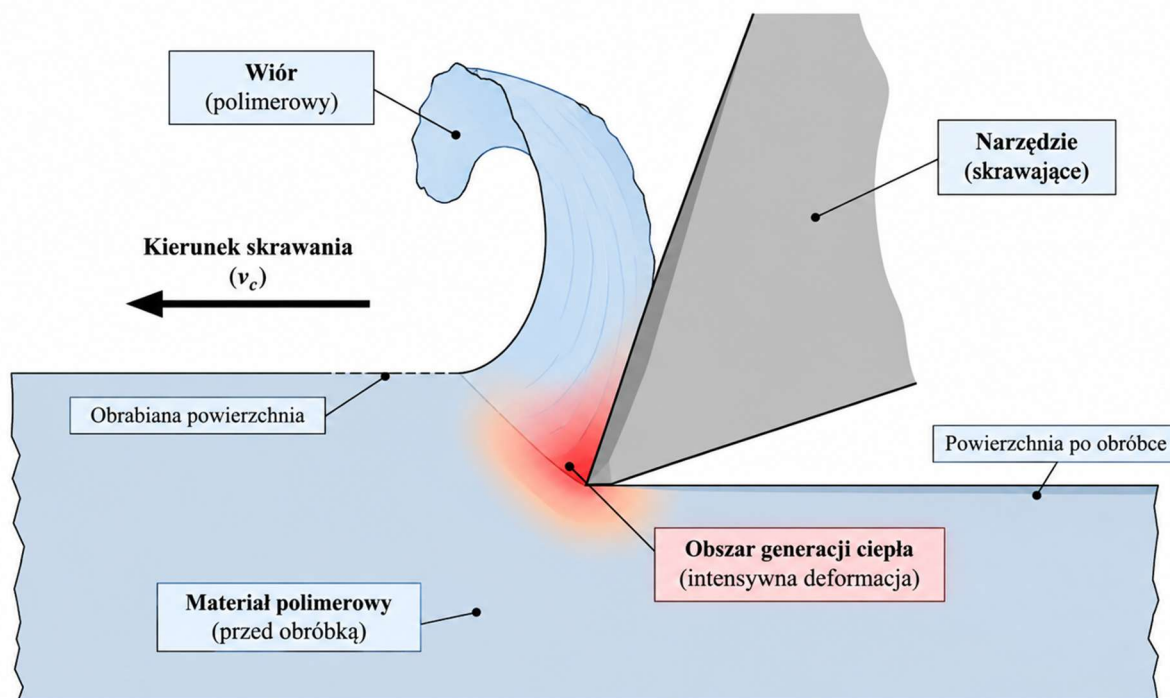
prędkości poślizgu i sposobu obciążenia. Dostępne prace poświęcone tribologii PLA pokazują, że współczynnik tarcia i zużycie zależą nie tylko od samego składu materiału, lecz także od jego struktury, sposobu przetworzenia i stanu powierzchni. Zachowania tribologiczne PLA nie należy więc traktować jako stałej cechy materiałowej niezależnej od historii technologicznej próbki [237–239].

Szczególnie istotny jest wpływ dodatków na zachowanie tribologiczne PLA. Napełniacze i modyfikatory mogą zmieniać twardość, sztywność warstwy przypowierzchniowej, podatność na deformację, chropowatość oraz skłonność do adhezji. Mogą również wpływać na powstawanie filmu poślizgowego i mechanizm zużycia. W przypadku dodatków grafitowych możliwe jest obniżenie współczynnika tarcia i zużycia dzięki smarującemu działaniu grafitu w strefie kontaktu. Nie oznacza to jednak, że każdy dodatek działa korzystnie w taki sam sposób. Dodatki metaliczne, mineralne lub włókniste mogą poprawiać odporność na zużycie, ale równocześnie zwiększać chropowatość, zmieniać charakter styku i prowadzić do bardziej złożonego przebiegu tarcia. Wpływ dodatku powinien być więc oceniany w kontekście całej struktury kompozytu, a nie wyłącznie przez pryzmat pojedynczego parametru tribologicznego [229,237,240].

Z punktu widzenia technologii szczególne znaczenie ma poślizg materiału po powierzchni roboczej. Nie jest on prostym przesuwem jednego ciała względem drugiego, lecz wynikiem relacji między siłami tarcia, składową adhezyjną, podatnością materiału na odkształcenie oraz stanem powierzchni kontaktujących się elementów. W materiałach polimerowych poślizg może przebiegać stabilnie, sprzyjając obniżeniu oporów ruchu, albo niestabilnie, prowadząc do okresowych zmian tarcia, lokalnego nagrzewania i modyfikacji warstwy wierzchniej. W materiałach polimerowych poślizg może przebiegać w sposób ciągły i stabilny albo przyjmować charakter niestabilny, z okresowymi zmianami siły tarcia, lokalnym nagrzewaniem i modyfikacją warstwy wierzchniej. Dla materiałów modyfikowanych oznacza to, że zmiana składu może wpływać nie tylko na właściwości objętościowe, lecz także na zachowanie materiału podczas kontaktu z elementami urządzeń, przewodnicami, powierzchniami roboczymi lub narzędziami [227,230,241].

Zależności te prowadzą bezpośrednio do zagadnienia obróbki skrawaniem. Skrawanie materiałów polimerowych nie polega wyłącznie na mechanicznym odcięciu warstwy materiału przez ostrze. W strefie skrawania zachodzi intensywny kontakt materiał–narzędzie, któremu towarzyszą tarcie, adhezja, lokalny wzrost temperatury

oraz zmiana charakteru deformacji materiału. W przypadku polimerów, a szczególnie materiałów o małej przewodności cieplnej i ograniczonej odporności cieplnej, zjawiska te mają istotny wpływ na opory skrawania, formowanie wióra, jakość powierzchni po obróbce oraz możliwość wystąpienia lokalnego nadtopienia, wykruszania lub niestabilnego pęknięcia. Właściwości tribologiczne PLA i jego kompozytów należy więc traktować jako element szerszej charakterystyki technologicznej, który współdecyduje o podatności materiału na dalsze operacje obróbkowe [231,242,243].



Rys. 2.26. Schemat strefy skrawania materiału polimerowego. Na podstawie [244,245].

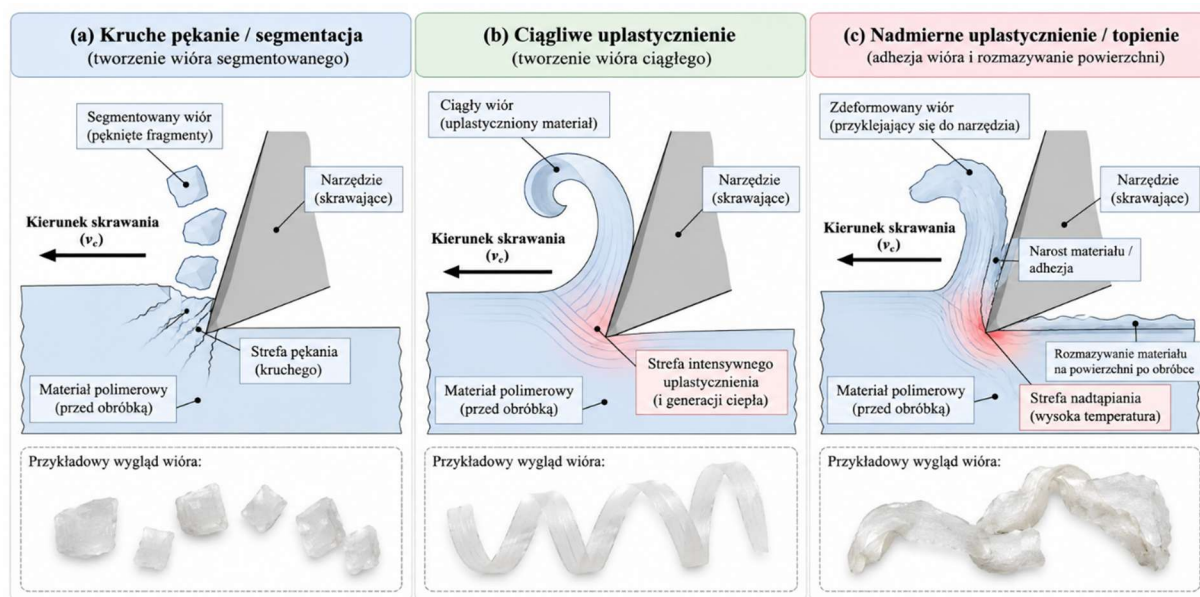
W konsekwencji ocena przydatności modyfikowanego PLA nie powinna ograniczać się do właściwości objętościowych, cieplnych, mechanicznych i palności. Istotne jest również zachowanie powierzchniowe materiału, ponieważ to ono decyduje o przebiegu kontaktu z powierzchniami roboczymi, generacji ciepła, stabilności poślizgu oraz jakości powierzchni w operacjach technologicznych. Takie ujęcie pozwala połączyć analizę tribologiczną z kolejnym zagadnieniem, czyli podatnością PLA i materiałów modyfikowanych na obróbkę skrawaniem [230,231,240,242].

2.5 Obróbka skrawaniem materiałów polimerowych

a) Specyfika obróbki skrawaniem tworzyw polimerowych

Obróbka skrawaniem tworzyw polimerowych stanowi ważny etap technologiczny wszędzie tam, gdzie od materiału wymaga się dokładności wymiarowej, odpowiedniego kształtu oraz jakości powierzchni niemożliwej do uzyskania wyłącznie w procesie formowania. Jednocześnie przebieg skrawania polimerów nie może być interpretowany według tych samych zasad, które stosuje się do materiałów metalowych. Wynika to z odmiennych właściwości fizycznych i mechanicznych tej grupy materiałów, w szczególności z małej przewodności cieplnej, niższego modułu sprężystości, większej podatności na odkształcenia lepkosprężyste oraz silnej zależności zachowania materiału od temperatury i szybkości odkształcenia. Z tego względu obróbka skrawaniem polimerów wymaga odrębnego opisu mechanizmu procesu oraz osobnej oceny czynników decydujących o jego stabilności i skutkach materiałowych [246–248].

Podczas skrawania polimerów w strefie kontaktu narzędzia z materiałem zachodzą równocześnie zjawiska odkształcenia, tarcia, adhezji i lokalnego nagrzewania. Ich wzajemna relacja decyduje o sposobie oddzielania warstwy materiału, formowaniu wióra oraz stanie warstwy wierzchniej po obróbce. Polimery, w zależności od temperatury, prędkości odkształcenia i lokalnego stanu naprężenia, mogą reagować w sposób kruchy, lepkosprężysty albo uplastyczniony. Oznacza to, że ten sam materiał w jednych warunkach może ulegać pękaniu i odrywaniu wióra przez kruche niszczenie, a w innych — odkształcać się z tworzeniem strefy zmiękczonej lub materiału rozmazywanego po powierzchni. Ta zmienność mechanizmu odpajania materiału stanowi jedną z podstawowych cech odróżniających skrawanie polimerów od skrawania metali [247,249,250].

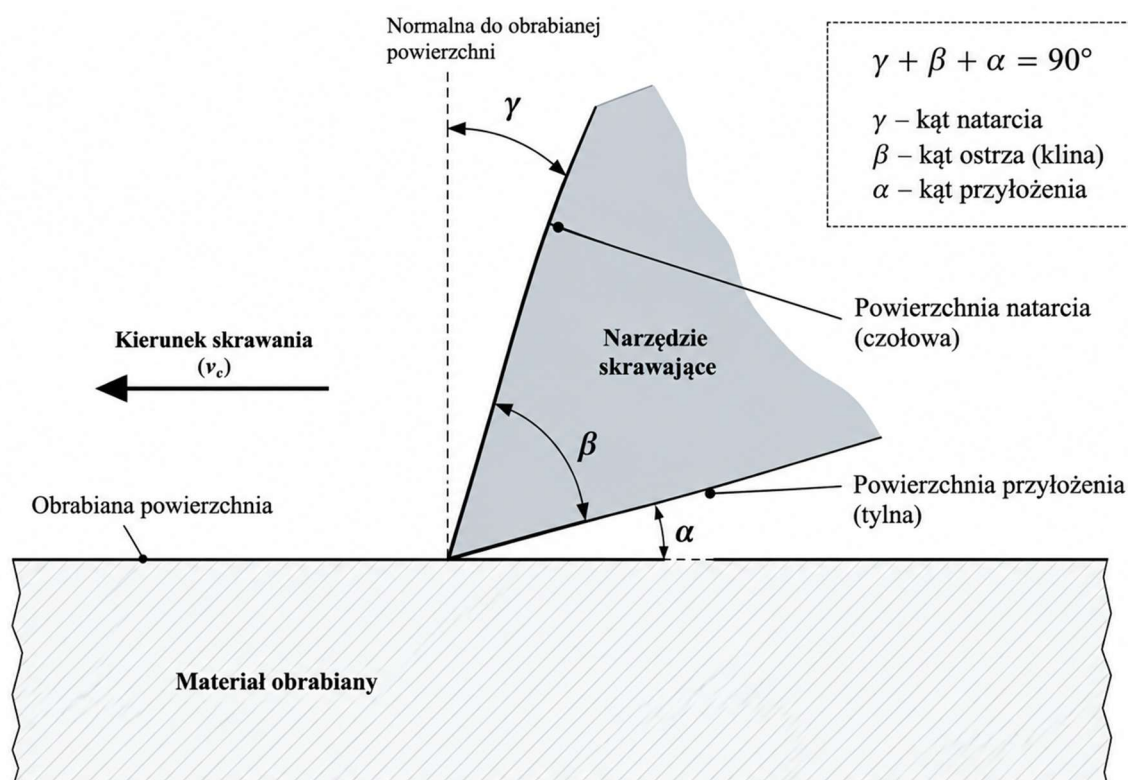


Rys. 2.26. Schematyczne porównanie mechanizmów tworzenia wióra podczas skrawania materiałów termoplastycznych: (a) kruche pękanie i segmentacja, (b) ciągliwe uplastycznienie i tworzenie wióra ciągłego oraz (c) nadmierne uplastycznienie i lokalne nadtopianie prowadzące do adhezji wióra oraz rozmazywania obrabianej powierzchni. Opracowanie własne na podstawie [251,252].

Szczególne znaczenie ma w tym procesie temperatura. Z uwagi na małą przewodność cieplną polimerów ciepło generowane w strefie skrawania jest słabiej odprowadzane z warstwy przypowierzchniowej materiału, co sprzyja lokalnemu wzrostowi temperatury. W konsekwencji może dochodzić do obniżenia sztywności, wzrostu podatności na odkształcenie, tworzenia narostów, przyklejania materiału do ostrza oraz pogorszenia jakości powierzchni. Wraz ze wzrostem temperatury zmienia się także charakter usuwania materiału: od bardziej kruchego odspajania do mechanizmu o większym udziale odkształceń lepkosprężystych lub uplastycznienia. Oznacza to, że w obróbce skrawaniem polimerów temperatura nie jest jedynie zjawiskiem towarzyszącym, lecz jednym z głównych czynników sterujących przebiegiem procesu [242,249,253,254].

Na przebieg skrawania wpływa również relatywnie mała sztywność wielu tworzyw polimerowych oraz ich zdolność do odkształceń sprężystych po przejściu ostrza. W praktyce może to prowadzić do uginania materiału, częściowego odtwarzania odkształcenia po obróbce, niestabilności rzeczywistej głębokości skrawania oraz pogorszenia dokładności wymiarowej. Zjawisko to ma szczególne znaczenie w przypadku elementów cienkościennych, podatnych na miejscowe ugięcie i drgania. Istotna jest również geometria narzędzia. W obróbce tworzyw często stosuje się ostrza o małej liczbie krawędzi, większych przestrzeniach wiórowych i geometrii sprzyjającej

odprowadzaniu wióra oraz ciepła. Wynika to z potrzeby ograniczenia nagrzewania strefy skrawania i zmniejszenia ryzyka przyklejania materiału do ostrza [242,243,246].



Rys. 2.27. Podstawowe kąty geometryczne ostrza narzędzia skrawającego: kąt natarcia γ , kąt ostrza β oraz kąt przyłożenia α . Opracowanie własne na podstawie [244,255].

Charakterystyczną cechą skrawania polimerów jest duża wrażliwość jakości powierzchni na dobór parametrów obróbki. Zmiana prędkości skrawania, posuwu lub głębokości skrawania wpływa nie tylko na siły procesu, lecz także na formowanie wióra, skłonność do powstawania gratu, rozmazywanie materiału i chropowatość powierzchni. Warunki prowadzące do usuwania materiału w stanie bardziej kruchym zwykle sprzyjają uzyskaniu lepszej jakości powierzchni niż warunki, w których dominuje odpowiedź lepkosprężysta i lokalne uplastycznienie materiału. W tym sensie ocena skrawalności polimeru nie może ograniczać się do pomiaru jednej wielkości, na przykład siły skrawania. Musi obejmować również stan warstwy wierzchniej i sposób oddzielania materiału, ponieważ to one decydują o użyteczności technologicznej procesu [256–258].



Rys. 2.28. Przykład niejednorodnej powierzchni elementu z PLA powstałej podczas toczenia przy $V_c = 50\text{m/min}$ i $f = 0,05\text{ mm/obr.}$ Źródło: Bañon-Garcia i wsp. [251], fragment ryciny, wykadrowano. Licencja CC BY 4.0.

W przypadku materiałów modyfikowanych dodatkowym utrudnieniem jest ich niejednorodność strukturalna. Obecność napelnaczy, włókien, dodatków proszkowych lub faz rozproszonych zmienia lokalną sztywność materiału, sposób koncentracji naprężeń i przebieg niszczenia w strefie skrawania. W kompozytach polimerowych o przebiegu obróbki współdecydują nie tylko właściwości samej osnowy, ale także architektura materiału, stan dyspersji napelnacza oraz adhezja międzyfazowa. Parametry takie jak orientacja wzmocnienia, rodzaj napelnacza i warunki kontaktu z narzędziem mogą wpływać na energię ścinania, energię tarcia, chropowatość powierzchni oraz wielkość uszkodzeń podpowierzchniowych. Oznacza to, że w przypadku materiałów modyfikowanych opis obróbki skrawaniem musi uwzględniać również ich złożoną budowę wewnętrzną [242,259,260].

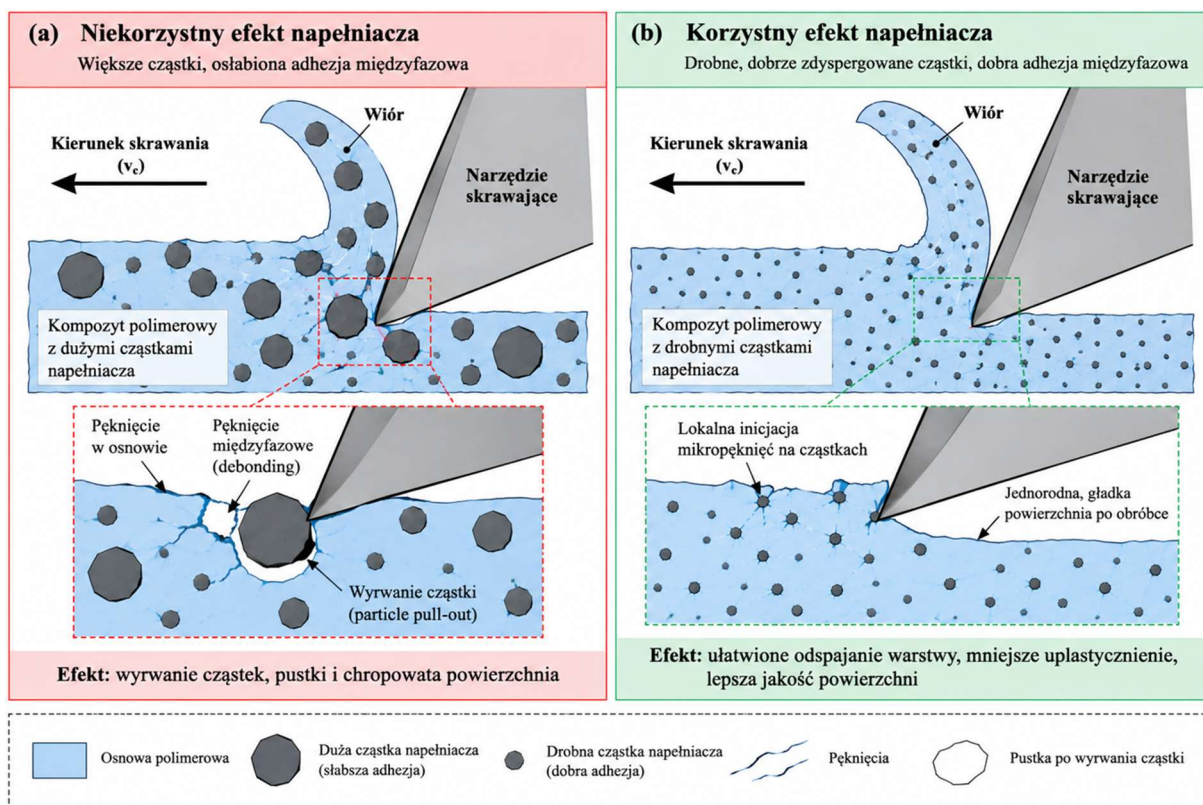
Z technologicznego punktu widzenia obróbka skrawaniem tworzyw polimerowych jest więc procesem silnie zależnym od relacji między właściwościami materiału, warunkami kontaktu z narzędziem oraz generacją ciepła w strefie skrawania. O jakości procesu współdecydują sposób deformacji materiału, zdolność do odprowadzania ciepła, tarcie i adhezja na powierzchni styku, a także podatność materiału na kruche pękanie lub lokalne uplastycznienie. W przypadku PLA znaczenie tych zależności jest szczególnie

duże, ponieważ materiał ten łączy stosunkowo dużą sztywność i kruchy charakter deformacji z ograniczoną odpornością na lokalny wzrost temperatury. W rezultacie warunki obróbki mogą wpływać nie tylko na siły skrawania, lecz także na sposób formowania wióra, obecność gratu, jakość powierzchni oraz ryzyko miejscowego uplastycznienia lub uszkodzenia materiału. Ta zależność prowadzi bezpośrednio do kolejnego podrozdziału, poświęconego czynnikom wpływającym na przebieg skrawania [242,247,261–263].

b) Czynniki wpływające na przebieg skrawania

Przebieg obróbki skrawaniem tworzyw polimerowych jest wynikiem współdziałania kilku grup czynników: właściwości materiału obrabianego, geometrii i stanu ostrza, parametrów obróbki, warunków cieplno-tribologicznych oraz sztywności całego układu obróbkowego. W przypadku polimerów znaczenie tych zależności jest szczególnie duże, ponieważ zmiana jednego czynnika może równocześnie modyfikować sposób deformacji materiału, warunki kontaktu z narzędziem, intensywność generacji ciepła i jakość powierzchni po obróbce. Dlatego ocena przebiegu skrawania nie powinna ograniczać się do pojedynczego parametru, lecz powinna obejmować cały układ zależności między materiałem, narzędziem i warunkami procesu [246,264,265].

Pierwszą grupę czynników stanowią właściwości samego materiału. O przebiegu skrawania decydują przede wszystkim moduł sprężystości, wytrzymałość, ciągliwość, udurowienie, przewodność cieplna, temperatura zeszklenia i temperatura mięknięcia, a także wrażliwość materiału na szybkość odkształcenia. W polimerach bardziej kruchych częściej obserwuje się pękanie, wykruszanie i odłupywanie materiału, natomiast materiały o większym udziale odpowiedzi lepkoelastycznej wykazują większą skłonność do odkształceń, rozmazywania i tworzenia gratu. Istotna jest również struktura materiału, w tym stopień krystaliczności, orientacja łańcuchów, obecność naprężeń własnych oraz niejednorodność wynikająca z modyfikacji składu. W materiałach kompozytowych dochodzi do tego wpływ rodzaju napelnacza, jego uziarnienia, kształtu cząstek, jakości dyspersji oraz adhezji międzyfazowej, ponieważ cechy te lokalnie zmieniają sztywność, koncentrację naprężeń i sposób niszczenia materiału w strefie skrawania [247,249,250,264].



Rys. 2.29. Schematyczne przedstawienie możliwego wpływu napelnacza cząstkowego na mechanizm skrawania kompozytu polimerowego: (a) niekorzystny efekt związany z pękaniem międzyfazowym, wyrwaniem cząstek i powstawaniem nierówności powierzchni oraz (b) korzystny efekt drobnych, dobrze zdyspergowanych cząstek, mogących modyfikować mechanizm tworzenia wióra i sprzyjać poprawie jakości powierzchni po obróbce. Opracowanie własne na podstawie [266,267].

Drugą grupę czynników stanowią właściwości narzędzia oraz jego geometria. Dla polimerów istotne są przede wszystkim kąt natarcia, kąt przyłożenia, promień zaokrąglenia krawędzi, ostrość ostrza, liczba krawędzi skrawających oraz zdolność narzędzia do odprowadzania wióra i ciepła. Wraz ze wzrostem promienia krawędzi lub stępieniem ostrza rośnie udział tarcia i zgniatania materiału względem rzeczywistego ścinania. Może to prowadzić do wzrostu temperatury, większego odkształcenia warstwy wierzchniej, przyklejania materiału do narzędzia oraz pogorszenia jakości powierzchni. Z tego względu w obróbce tworzyw korzystna jest geometria sprzyjająca płynnemu odprowadzaniu wióra, ograniczeniu nagrzewania strefy skrawania i zmniejszeniu powierzchni kontaktu materiał–ostrze. W kompozytach dodatkowym problemem jest przyspieszone zużycie narzędzia, zwłaszcza w obecności twardych lub abrazyjnych napelnaczy, które zmieniają stan krawędzi tnącej i warunki kontaktu w trakcie procesu [248,259,268,269].

Kolejną grupę stanowią parametry obróbki, przede wszystkim prędkość skrawania, posuw oraz głębokość skrawania. Parametry te wpływają jednocześnie

na siły procesu, szybkość generacji ciepła, czas oddziaływania ostrza na materiał oraz sposób formowania wióra. Wzrost prędkości skrawania może zwiększać temperaturę w strefie kontaktu i przesuwać mechanizm usuwania materiału w stronę odpowiedzi bardziej lepkosprężystej lub uplastycznionej. Zwiększenie posuwu i głębokości skrawania podnosi obciążenie materiału i siły procesu, ale może także nasilać wykruszanie krawędzi, pękanie warstwy powierzchniowej, powstawanie gratu lub pogorszenie chropowatości. Korzystny zakres parametrów nie wynika więc z jednej zasady ogólnej, lecz zależy od właściwości konkretnego materiału, geometrii narzędzia i wymagań dotyczących jakości powierzchni [243,256,258,270].

Istotne znaczenie mają również warunki cieplno-tribologiczne w strefie skrawania. Temperatura, tarcie i adhezja nie są w tym przypadku zjawiskami niezależnymi, ponieważ wzrost temperatury zmienia sztywność i podatność materiału na odkształcenie, a zmienione właściwości materiału wpływają z kolei na tarcie, przywieranie do ostrza i dalszą generację ciepła. W polimerach, ze względu na małą przewodność cieplną, lokalne nagrzewanie może prowadzić do zmiękczenia materiału, rozmazywania powierzchni, tworzenia gratu i pogorszenia stabilności formowania wióra. Równocześnie rzeczywista powierzchnia styku, chropowatość narzędzia, stan krawędzi tnącej oraz skłonność materiału do adhezji decydują o oporach skrawania i jakości warstwy wierzchniej. W materiałach modyfikowanych efekt ten może być dodatkowo zmieniany przez obecność fazy rozproszonej, na przykład cząstek o działaniu smarującym albo składników zwiększających ścieralność i opory ruchu [271–273].

Na przebieg skrawania wpływają także warunki mocowania i sztywność całego układu obróbkowego. Tworzywa polimerowe, zwłaszcza w postaci elementów cienkościennych lub małosztywnych, są podatne na ugięcie i drgania. Może to prowadzić do zmienności rzeczywistej głębokości skrawania, pogorszenia dokładności wymiarowej, wzrostu chropowatości powierzchni oraz niestabilnego formowania wióra. Znaczenie ma zatem nie tylko sam materiał i dobór parametrów obróbki, lecz również sposób podparcia próbki, długość wysięgu narzędzia, sztywność obrabiarki i stabilność układu jako całości. W przypadku materiałów o relatywnie małej sztywności wpływ tych czynników może być porównywalny z wpływem podstawowych parametrów skrawania [274–276].

Przebieg skrawania tworzyw polimerowych jest więc determinowany przez układ wzajemnie powiązanych czynników, a nie przez pojedynczą nastawę technologiczną. Ostateczny efekt procesu, obejmujący siły skrawania, formę wióra, jakość powierzchni, obecność gratu, uszkodzenia podpowierzchniowe i dokładność wymiarową,

wynika ze współdziałania właściwości materiału, geometrii narzędzia, parametrów obróbki, warunków cieplno-tribologicznych oraz sztywności układu. W przypadku PLA i materiałów modyfikowanych na jego podstawie znaczenie tych zależności jest szczególnie duże, ponieważ na przebieg skrawania wpływają jednocześnie kruchość materiału, ograniczona odporność na lokalny wzrost temperatury oraz zmiany struktury i powierzchni wywołane obecnością dodatków. Z tego względu dalsza analiza powinna zostać ukierunkowana na zjawiska bezpośrednio decydujące o użyteczności procesu, czyli kruchość materiału, tarcie, formowanie wióra oraz jakość powierzchni po obróbce [242,247,259,263,277,278].

2.6 Zależność między składem, przetwórstwem, strukturą i właściwościami użytkowymi

a) Wpływ dodatków na strukturę i zachowanie materiału

Dodatki wprowadzane do PLA nie działają wyłącznie przez zmianę składu chemicznego kompozycji. Ich rzeczywisty wpływ polega na modyfikacji struktury materiału w kilku skalach jednocześnie: od rozmieszczenia fazy rozproszonej, przez stan granicy międzyfazowej, aż po stopień uporządkowania nadcząsteczkowego osnowy. To właśnie dlatego ten sam dodatek może równocześnie zmieniać sztywność, ciągliwość, przebieg przetwórstwa, właściwości cieplne i zachowanie powierzchniowe materiału. W przypadku PLA ma to znaczenie szczególne, ponieważ materiał ten jest wrażliwy zarówno na sposób przetworzenia, jak i na obecność składników modyfikujących. Ostateczne zachowanie materiału nie wynika więc z samej obecności dodatku, lecz z jego rozproszenia, wpływu na strukturę osnowy oraz udziału w mechanizmach deformacji i niszczenia [4,8,18,279].

Pierwszą konsekwencją wprowadzenia dodatków jest zmiana morfologii materiału. Obejmuje ona stan dyspersji cząstek, ich rozmieszczenie w osnowie, stopień aglomeracji oraz jednorodność kompozycji w całej objętości. Z technologicznego punktu widzenia morfologia stanowi pierwszy poziom odpowiedzi materiału na modyfikację. Drobna i równomierna dyspersja sprzyja bardziej jednorodnemu przenoszeniu naprężeń, ogranicza lokalne koncentracje defektów i poprawia powtarzalność właściwości. Odwrotnie działają aglomeraty oraz strefy wzbogacone w dodatek, które mogą stawać się miejscami uprzywilejowanej inicjacji pęknięć i lokalnych odchyłeń strukturalnych. W materiałach PLA z dodatkami stałymi morfologia kompozytu jest więc jednocześnie skutkiem składu oraz warunków mieszania i wytłaczania [167,177,181,201].

Drugim poziomem oddziaływania dodatków jest struktura nadcząsteczkowa osnowy PLA. Wiele składników może działać jak środki zarodkujące, przyspieszając krystalizację lub zmieniając przebieg tworzenia fazy krystalicznej. Inne utrudniają uporządkowanie łańcuchów albo zmieniają warunki wzrostu krystalitów przez wpływ na ruchliwość segmentów makrocząsteczek. W rezultacie dodatki mogą prowadzić do wzrostu, spadku albo przeorganizowania stopnia krystaliczności, a tym samym do zmiany temperatur charakterystycznych, sztywności oraz odporności cieplnej materiału. W przypadku PLA zależność ta ma znaczenie podstawowe, ponieważ materiał o tej samej recepturze nominalnej może wykazywać inne zachowanie użytkowe, jeśli dodatki zmieniły kinetykę krystalizacji albo udział fazy amorficznej i krystalicznej. Zmiana struktury nadcząsteczkowej nie jest więc efektem ubocznym modyfikacji, lecz jednym z głównych mechanizmów, przez które dodatki wpływają na właściwości materiału [4,13,25,280].

Zmiany morfologii i struktury nadcząsteczkowej przekładają się bezpośrednio na zachowanie mechaniczne materiału. Dodatki mogą zwiększać sztywność, ale równocześnie obniżać ciągliwość i zwiększać kruchość. Mogą także poprawiać odporność na pękanie, jeśli sprzyjają korzystniejszemu rozkładowi naprężeń lub uruchamiają mechanizmy rozpraszania energii. O kierunku zmian nie decyduje wyłącznie natura chemiczna dodatku, lecz także jego kształt, rozmiar cząstek, jakość granicy międzyfazowej i stan dyspersji. W kompozycjach PLA wzrost sztywności nie zawsze oznacza poprawę użyteczności technologicznej, jeśli towarzyszy mu wyraźny wzrost podatności na kruche pękanie. Z tego względu wpływ dodatków na właściwości mechaniczne należy rozpatrywać nie przez pojedynczy parametr, ale przez zmianę całego mechanizmu deformacji i niszczenia materiału [8,18,281–283].

Wpływ dodatków ujawnia się również w zachowaniu technologicznym materiału. Zmiana składu może prowadzić do zmiany lepkości stopu, skuteczności homogenizacji, podatności na aglomerację oraz wrażliwości na degradację podczas wytłaczania. W efekcie dodatki nie tylko modyfikują materiał po przetworzeniu, ale współdecydują o samym przebiegu procesu wytwarzania. Ma to istotne znaczenie dla PLA, ponieważ polimer ten reaguje na warunki cieplno-mechaniczne zmianą masy molowej i właściwości reologicznych. Jeżeli dodatek utrudnia mieszanie, nasila aglomerację albo destabilizuje przepływ, konsekwencją nie jest wyłącznie problem technologiczny, lecz także zmiana struktury i właściwości końcowych materiału. Oznacza to, że dodatki wpływają na zachowanie materiału dwójako: bezpośrednio, przez własną obecność

w osnowie, i pośrednio, przez zmianę warunków jego przetwarzania [14,16,167,194,201].

Nie można pominąć wpływu dodatków na właściwości tribologiczne i zachowanie powierzchniowe materiału. Składniki modyfikujące mogą zmieniać współczynnik tarcia, odporność na zużycie, skłonność do adhezji oraz przebieg poślizgu po powierzchniach roboczych. Wynika to z ich wpływu na twardość warstwy przypowierzchniowej, chropowatość, lokalne zmiękczenie oraz możliwość tworzenia filmu poślizgowego. W przypadku dodatków grafitowych możliwe jest obniżenie zużycia i zmiana współczynnika tarcia, co wiąże się ze smarującym działaniem fazy grafitowej. Z kolei dodatki metaliczne, mineralne lub włókniste mogą poprawiać odporność na zużycie, ale równocześnie zwiększać chropowatość i zmieniać charakter kontaktu z przeciwpróbką. Oznacza to, że wpływu dodatku nie można zawężać do właściwości objętościowych materiału. Zachowanie powierzchniowe i tribologiczne stanowi integralną część odpowiedzi materiału na modyfikację [237,240,284–286].

Z technologicznego punktu widzenia szczególnie ważne jest to, że dodatki wpływają na zachowanie materiału nie tylko w warunkach standardowych badań laboratoryjnych, ale również podczas dalszych operacji technologicznych. Zmiany kruchości, tarcia, podatności na lokalne nagrzewanie oraz jednorodności struktury przekładają się na zachowanie materiału podczas kontaktu z narzędziem, powierzchnią roboczą i obciążeniem mechanicznym. Właśnie dlatego dodatki współdecydują o podatności PLA na obróbkę skrawaniem, jakości powierzchni po obróbce i stabilności procesu. Ocena materiału nie może więc opierać się wyłącznie na wzroście sztywności lub obniżeniu palności. O jego wartości technologicznej decyduje to, w jaki sposób zmieniona struktura przekłada się na zachowanie mechaniczne, tribologiczne i przetwórcze w warunkach rzeczywistego kontaktu z narzędziem lub powierzchnią roboczą [237,240,260,262,263].

W rezultacie wpływ dodatków na PLA należy rozumieć jako ciąg zależności: dodatek zmienia morfologię i strukturę materiału, a zmieniona struktura modyfikuje jego zachowanie mechaniczne, technologiczne i tribologiczne. Właściwości materiału nie są prostą sumą cech osnowy i dodatku. Są wynikiem ich wzajemnego oddziaływania oraz sposobu, w jaki relacja ta została ukształtowana przez proces przetwórczy. Taki sposób ujęcia prowadzi do kolejnego podrozdziału, poświęconego kompromisowi między uniepalnieniem a właściwościami mechanicznymi, tribologicznymi i technologicznymi materiału [14,16,18,237,240,279].

b) Związek między uniepalnieniem, właściwościami materiału i jego zachowaniem podczas operacji technologicznych

Uniepalnienie układów PLA nie stanowi modyfikacji działającej wybiórczo wyłącznie na właściwości pożarowe. Wprowadzenie środków uniepalniających może zmieniać budowę wewnętrzną materiału, stan rozproszenia fazy dodatkowej, przebieg krystalizacji, właściwości reologiczne stopu oraz sposób deformacji osnowy pod obciążeniem. Poprawa odporności ogniowej powinna być więc rozpatrywana razem ze zmianą innych cech materiału. W przypadku PLA ma to szczególne znaczenie, ponieważ osnowa ta charakteryzuje się ograniczoną ciągliwością, stosunkowo małą odpornością na lokalny wzrost temperatury oraz dużą wrażliwością na warunki przetwórstwa. Modyfikacja ukierunkowana na ograniczenie palności oddziałuje zatem na PLA jako na układ, którego zachowanie zależy jednocześnie od skuteczności działania środka uniepalniającego, jego rozmieszczenia w osnowie oraz wpływu na mechaniczne, cieplne i powierzchniowe właściwości materiału [33,136,138,161,180].

Najbardziej bezpośrednio zależność ta ujawnia się we właściwościach mechanicznych, ponieważ skuteczne uniepalnienie często wymaga wprowadzenia do PLA określonej ilości fazy dodatkowej. Obecność cząstek stałych lub struktur płytkowych może zwiększać sztywność materiału, ale równocześnie ograniczać jego ciągliwość i nasilać kruchy charakter deformacji. O kierunku tych zmian decyduje nie tylko rodzaj środka uniepalniającego, lecz również jego zawartość, uziarnienie, kształt cząstek, jakość dyspersji i stan granicy faz. W osnowie PLA, która już bez modyfikacji wykazuje ograniczoną zdolność do odkształceń plastycznych, niekorzystna dyspersja lub obecność aglomeratów może sprzyjać inicjowaniu pęknięć, lokalnemu wykruszaniu i mniej stabilnemu przebiegowi niszczenia. Z tego względu skuteczność ograniczenia palności powinna być oceniana łącznie z wpływem modyfikacji na sztywność, wytrzymałość, ciągliwość oraz odporność materiału na pękanie [34,39,151,155,287].

Zmiany wywołane uniepalnieniem mogą obejmować również właściwości tribologiczne i zachowanie powierzchniowe materiału. Środek uniepalniający, zwłaszcza występujący w postaci fazy stałej, może zmieniać współczynnik tarcia, skłonność do adhezji, opory ruchu oraz odporność na zużycie przez wpływ na twardość warstwy przypowierzchniowej, chropowatość i jednorodność struktury. Kierunek tych zmian zależy od charakteru fazy dodatkowej. Składniki grafitowe mogą sprzyjać tworzeniu

filmu poślizgowego i obniżeniu oporów tarcia, natomiast napelniacze mineralne, metaliczne lub inne twarde cząstki mogą zwiększać chropowatość, ścieralność kontaktu i lokalne opory ruchu. Ma to znaczenie nie tylko w klasycznych badaniach tribologicznych, ale także w operacjach technologicznych, w których materiał styka się z powierzchnią roboczą, prowadnicą, elementem urządzenia lub narzędziem. W tym sensie uniepalnienie może wpływać na jakość kontaktu powierzchniowego, a pośrednio również na stabilność dalszych operacji technologicznych [228,240,284–286].

Nie mniej istotny jest wpływ uniepalnienia na przetwórstwo. Środki uniepalniające mogą zmieniać lepkość stopu, warunki mieszania, podatność na aglomerację, skuteczność homogenizacji i zakres parametrów zapewniających stabilny proces. W zależności od rodzaju dodatku i jego zawartości mogą utrudniać uzyskanie jednorodnej kompozycji, nasilać degradację osnowy podczas wytłaczania albo prowadzić do zmian rzeczywistych wielkości procesowych, takich jak wydajność, moment obrotowy czy temperatura stopu. W efekcie materiał korzystny z punktu widzenia testów palności nie musi być równie korzystny z punktu widzenia technologii jego wytwarzania. Dla PLA ma to szczególną wagę, ponieważ polimer ten reaguje na warunki cieplno-mechaniczne zmianą masy molowej i właściwości reologicznych. Ostateczny stan materiału po przetworzeniu jest więc skutkiem jednoczesnego działania receptury i przebiegu procesu, a nie wyłącznie nominalnego składu.

Zależność ta ujawnia się również podczas dalszych operacji technologicznych. Materiał o zmienionej kruchości, tarcu, jednorodności struktury i stabilności cieplnej może inaczej zachowywać się podczas transportu, kontaktu z powierzchniami roboczymi, dalszego kształtowania oraz obróbki skrawaniem. W strefie kontaktu materiał–narzędzie zmiana właściwości mechanicznych i tribologicznych wpływa na opory ruchu, generację ciepła, sposób formowania wióra, skłonność do wykruszania lub rozmazywania materiału oraz jakość powierzchni po obróbce. Uniepalnienie należy więc traktować jako modyfikację całego zachowania materiału w warunkach technologicznych, a nie wyłącznie jako poprawę jednej cechy funkcjonalnej. O wartości kompozycji decyduje bilans obejmujący bezpieczeństwo pożarowe, właściwości mechaniczne, zachowanie powierzchniowe, stabilność przetwórstwa oraz podatność materiału na dalszą obróbkę [14,18,33,34,237,247,260].



Rys. 2.30. Schemat zależności między składem i warunkami przetwórstwa kompozytu na osnowie PLA a jego strukturą, właściwościami użytkowymi, skrawalnością oraz potencjalnym zastosowaniem. Opracowanie własne.

2.7 Podsumowanie

1. PLA jest jednym z najważniejszych biodegradowalnych polimerów termoplastycznych o dużym potencjale technologicznym, wynikającym z jego pochodzenia surowcowego, małej gęstości, stosunkowo dużej sztywności oraz możliwości przetwarzania typowymi metodami stosowanymi dla tworzyw polimerowych.
2. Zastosowanie PLA w bardziej wymagających obszarach technicznych jest ograniczane przez zespół niekorzystnych cech, obejmujących wysoką palność, kruchy charakter pękania, ograniczoną odporność cieplną oraz podatność na degradację w warunkach przetwórstwa.
3. Palność PLA stanowi jedną z podstawowych barier jego szerszego wykorzystania, ponieważ materiał ten łatwo ulega zapłonowi, wykazuje stosunkowo niskie wartości indeksu tlenowego, nie uzyskuje korzystnych klasyfikacji w teście UL-94 bez modyfikacji oraz charakteryzuje się intensywnym kapieniem stopionego polimeru podczas spalania.
4. Skuteczne uniepalnianie PLA nie może być rozpatrywane wyłącznie jako poprawa jednego parametru pożarowego, ponieważ środki uniepalniające wpływają równocześnie na strukturę materiału, jego właściwości mechaniczne,

krystalizację, reologię stopu, stabilność przetwórczą oraz zachowanie powierzchniowe.

5. Spośród bezhalogenowych metod ograniczania palności PLA szczególne znaczenie mają układy fosforowe, intumescentne oraz dodatki węglowe, w tym grafit ekspandowalny. Grafit ekspandowalny jest szczególnie interesujący, ponieważ podczas ogrzewania tworzy spęcznioną warstwę węglową, która może ograniczać transport ciepła i masy oraz przeciwdziałać szybkiemu spalaniu i kapaniu PLA.
6. Skuteczność dodatków uniepalniających zależy nie tylko od ich rodzaju i zawartości, lecz także od sposobu rozmieszczenia w osnowie PLA. Stan dyspersji, obecność aglomeratów, zwilżenie cząstek przez stopiony polimer oraz jakość granicy międzyfazowej decydują zarówno o właściwościach pożarowych, jak i o właściwościach mechanicznych oraz przetwórczych materiału.
7. W przypadku kompozytów PLA zawierających dodatki stałe istotnym problemem technologicznym pozostaje uzyskanie jednorodnej mieszaniny. Z tego względu znaczenia nabiera nie tylko sam dobór dodatku, ale również przygotowanie surowców przed wytłaczaniem, w tym możliwość rozdrobnienia PLA i wymieszania składników w postaci proszkowej w celu poprawy jednorodności zasypu, zwilżania cząstek i dyspersji w osnowie.
8. Proces wytłaczania modyfikowanego PLA nie jest jedynie etapem nadawania kształtu materiałowi, lecz bezpośrednio kształtuje jego strukturę i właściwości. Właściwości końcowe zależą od tego, w jaki sposób dodatki zostają wprowadzone do stopu, zwilżone przez matrycę, rozproszone oraz poddane oddziaływaniom ścinającym i rozciągającym.
9. Parametry wytłaczania, takie jak profil temperatury, prędkość obrotowa ślimaków, wydajność i czas przebywania materiału w układzie, wpływają równocześnie na uplastycznianie, mieszanie, degradację PLA, lepkość stopu, dyspersję dodatków oraz stabilność procesu. Otrzymany materiał jest więc wynikiem nie tylko nominalnego składu, ale całej historii cieplno-mechanicznej przetwórstwa.
10. W literaturze podkreśla się znaczenie wytłaczarek dwuślimakowych współbieżnych w przetwórstwie modyfikowanego PLA, ponieważ umożliwiają one jednoczesne uplastycznianie, mieszanie dystrybucyjne i dyspersyjne,

odgazowanie oraz formowanie stabilnego strumienia materiału. Jednocześnie zbyt intensywne mieszanie może prowadzić do degradacji PLA, dlatego konieczna jest kontrola warunków procesu.

11. Dostępne dane wskazują, że badania nad uniepalnianiem PLA koncentrują się głównie na poprawie parametrów palności, takich jak LOI, UL-94 i parametry kalorymetrii stożkowej. Znacznie rzadziej analizuje się równocześnie wpływ uniepalnienia na przetwarzalność, morfologię, właściwości mechaniczne, tribologiczne oraz podatność materiału na obróbkę skrawaniem.
12. Ocena przydatności modyfikowanego PLA do zastosowań technicznych nie powinna ograniczać się do właściwości objętościowych i pożarowych. Istotne jest również zachowanie materiału w kontakcie z powierzchniami roboczymi, ponieważ tarcie, adhezja, lokalne nagrzewanie i stan warstwy wierzchniej wpływają na stabilność dalszych operacji technologicznych.
13. Obróbka skrawaniem materiałów polimerowych jest procesem silnie zależnym od właściwości materiału, warunków kontaktu z narzędziem, generacji ciepła i mechanizmu deformacji. W przypadku PLA i jego kompozytów znaczenie mają szczególnie kruchość, ograniczona odporność cieplna, właściwości tribologiczne, formowanie wióra, obecność gratu oraz jakość powierzchni po obróbce.
14. W literaturze brakuje kompleksowego ujęcia, w którym uniepalniony PLA byłby analizowany jednocześnie pod względem składu, sposobu przygotowania surowców, parametrów wytłaczania, struktury, właściwości pożarowych, mechanicznych, tribologicznych i podatności na skrawanie. Luka badawcza dotyczy więc nie tylko opracowania skutecznej formułacji uniepalniającej, lecz przede wszystkim powiązania tej formułacji z technologią jej przetwórstwa i właściwościami użytkowymi materiału.
15. Zasadne jest zatem prowadzenie badań etapowo: od układów prostszych, obejmujących PLA z dodatkiem grafitu, przez kompozycje z grafitem ekspandowalnym oraz układy wieloskładnikowe zawierające grafit ekspandowalny i dodatki fosforowe, aż do formułacji umożliwiających jednoczesną ocenę wpływu składu i parametrów wytłaczania na strukturę oraz właściwości końcowe materiału.
16. Szczególnie uzasadnione jest sprawdzenie, czy rozdrobnienie PLA i wcześniejsze wymieszanie wszystkich składników w postaci proszkowej może poprawić jednorodność dozowania, dyspersję dodatków, stabilność wytłaczania

oraz powtarzalność właściwości kompozytu. Takie podejście odpowiada problemowi, że w układach zawierających dodatki funkcjonalne skuteczność materiału zależy od równomiernego rozmieszczenia fazy rozproszonej i ograniczenia aglomeracji.

17. Ze względu na wieloczynnikowy charakter procesu wytłaczania modyfikowanego PLA uzasadnione jest zastosowanie planowania doświadczeń i modelowania matematycznego. Pozwala to określić nie tylko wpływ pojedynczych parametrów, ale również ich interakcje oraz nieliniowe zależności między warunkami procesu a odpowiedzią materiału. W tym kontekście plan Hartleya stanowi użyteczne narzędzie do ilościowego opisu zależności między parametrami wytłaczania a właściwościami kompozytu.
18. W świetle analizy literatury uzasadnione jest podjęcie badań nad modyfikowanym PLA, w których ograniczenie palności nie będzie traktowane jako cel izolowany, lecz jako element szerszego problemu materiałowo-technologicznego. Kluczowe staje się określenie, czy przez odpowiedni dobór składu, przygotowanie mieszaniny surowców i kontrolę parametrów wytłaczania możliwe jest uzyskanie kompozytu o zmniejszonej palności, stabilnym przebiegu przetwórstwa oraz przydatności do dalszej obróbki, w tym obróbki skrawaniem. Takie ujęcie bezpośrednio prowadzi do tezy rozprawy dotyczącej opracowania modyfikowanego PLA do zastosowań technicznych poprzez dobór składu i kontrolę parametrów procesu wytłaczania.

3. TEZA I CEL ROZPRAWY

3.1 Teza badawcza rozprawy

Odpowiedni dobór składu i warunków wytłaczania umożliwia otrzymanie kompozytu na osnowie PLA o ograniczonej intensywności spalania w porównaniu z niemodyfikowanym PLA i przydatnego do obróbki skrawaniem, przy czym parametry wytłaczania pozwalają kształtować jego właściwości przetwórcze i mechaniczne.

3.2 Cele rozprawy

Podstawowym celem poznawczym rozprawy było określenie wpływu składu oraz warunków wytłaczania na strukturę i właściwości kompozytów na osnowie polilaktydu (PLA), ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości ogniowych i podatności na obróbkę skrawaniem. Badania obejmowały ocenę wpływu dodatków grafitowych i fosforowych oraz sposobu przygotowania surowców na przebieg przetwórstwa i jednorodność kompozytów. Wymagało to określenia właściwości mechanicznych, wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) oraz parametrów spalania wyznaczanych metodą kalorymetrii stożkowej. Uzupełnieniem tych badań były badania za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC).

Dla wybranego składu kompozytu celem było ilościowe opisanie zależności między wydajnością dozowania, prędkością obrotową ślimaków i temperaturą zadaną a obciążeniem napędu wytłaczarki, temperaturą stopu i właściwościami otrzymanego materiału. Ocenie poddano przydatność planu Hartleya i modeli regresyjnych do opisu tych zależności przy ograniczonej liczbie prób oraz do wielokryterialnego doboru nastaw procesu. Istotnym elementem celu poznawczego było również porównanie kompozytu i niemodyfikowanego PLA podczas frezowania, z uwzględnieniem temperatury w obszarze obróbki, postaci powstającego wióra i jakości uzyskanej powierzchni.

Z celem poznawczym wiązał się cel użyteczny, którym było opracowanie podstaw technologii wytwarzania kompozytu PLA o ograniczonej palności i korzystniejszej, w porównaniu z niemodyfikowanym PLA, podatności na obróbkę skrawaniem. Cel ten obejmował dobór składu, sposobu przygotowania mieszaniny oraz warunków wytłaczania umożliwiających uzyskanie materiału do zastosowań technicznych, z uwzględnieniem kompromisu między jego właściwościami użytkowymi a obciążeniem cieplnym i mechanicznym podczas przetwórstwa.

3.3 Sposób realizacji celów rozprawy

Weryfikacja postawionej tezy wymagała przeprowadzenia interdyscyplinarnych badań, obejmujących w szczególności obszary: przetwórstwa polimerowych tworzyw termoplastycznych, mechaniki, elektromechaniki, analizy termicznej, badań biologicznych. Ze względu na tak szeroki zakres prac nie było możliwe zrealizowanie ich w jednej placówce naukowej, dlatego przyjęto następujący podział zadań badawczych:

- Wytwarzanie kompozytów, przeprowadzenie prób wytłaczania, pomiarów MFR, analizy DSC, obserwacje za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz przygotowanie próbek do kalorymetrii stożkowej przeprowadzono w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Materiałów Polimerowych.
- wtryskiwanie próbek oraz badania właściwości mechanicznych w Katedrze Inżynierii Materiałów Polimerowych Wydziału Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy,
- wykonanie badań palności metodą kalorymetrii stożkowej w Katedrze Chemii i Technologii Poliuretanów Wydziału Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy
- Obserwacje mikroskopem optycznym przeprowadzono na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy
- Próby wiercenia wykonano wiertarką stołową pozostającą w prywatnych zasobach.
- Próby frezowania wraz z pomiarem temperatury przeprowadzono na doświadczalnej frezarce CNC 2.5D zaprojektowanej i wykonanej przez mgr inż. Michała Furmańskiego i pozostającej w jego prywatnych zasobach.

Realizację pracy podzielono na badania wstępne, ukierunkowane na opracowanie metodyki wytwarzania folii oraz charakterystykę ich kluczowych właściwości, oraz badania zasadnicze, których celem była weryfikacja postawionej tezy oraz realizacja założonych celów poznawczych i użytkowych.

4. METODYKA BADAŃ

4.1 Materiały i ich charakterystyka

W trakcie przeprowadzania badań użyto następujące materiały:

- Poli(kwas mlekowy) (Polilaktyd, PLA) o gęstości właściwej 1240 kg/m^3 , masowym wskaźniku płynięcia 6 g/10 min (190°C , $2,16 \text{ kg}$), temperaturze topnienia 155°C i zawartości L-izomeru kwasu mlekowego wynoszącej 96% . Materiał został dostarczony przez TotalEnergies-Corbion, (Gorinchem, Holandia), a następnie rozdrobniony do średniej wielkości cząstek D_{50} ok. $200 \mu\text{m}$ przy użyciu pulweryzatora dyskowego.
- Poli(kwas mlekowy) (polilaktyd, PLA) Coathylene® GC2561 o gęstości właściwej $1250\text{--}1255 \text{ kg/m}^3$, masowym wskaźniku płynięcia $10\text{--}30 \text{ g/10 min}$ (190°C , $2,16 \text{ kg}$) oraz temperaturze topnienia $165\text{--}180^\circ\text{C}$. Materiał miał postać proszku o wielkości cząstek X_{50} wynoszącej $55\text{--}80 \mu\text{m}$, oznaczanej metodą laserową, oraz maksymalnej wielkości cząstek $90 \mu\text{m}$, określanej metodą przesiewania strumieniem powietrza. Według karty technicznej temperatura zeszklenia wynosiła $60\text{--}65^\circ\text{C}$. Materiał charakteryzował się naprężeniem przy zerwaniu 45 MPa , wydłużeniem względnym przy zerwaniu 3% oraz twardością $80\text{--}83$ w skali Shore'a D. Materiał wyprodukowany przez Axalta Polymer Powders Switzerland Sàrl, Bulle, Szwajcaria.
- Polifosforan amonu (APP) Exolit AP 428 o wzorze chemicznym $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_n$, gdzie $n > 1000$, zawartości fosforu $31\text{--}32\%$ mas. oraz azotu $14\text{--}15\%$ mas. Materiał miał postać białego proszku o średniej wielkości cząstek D_{50} ok. $20 \mu\text{m}$, wilgotności nie większej niż $0,25\%$ mas., pH $6\text{--}8$ w 10% zawiesinie wodnej oraz rozpuszczalności w wodzie nie większej niż $0,5\%$ mas. Temperatura początku rozkładu, określona jako początek wydzielania amoniaku, wynosiła powyżej 275°C . Gęstość materiału według karty charakterystyki wynosiła $1,90 \text{ g/cm}^3$. Dodatek został dostarczony przez Clariant International Ltd, Szwajcaria.
- Organiczny fosforowy środek uniepalniający (PCO) AFLAMMIT PCO 962 o wzorze sumarycznym $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6\text{P}_2$, należący do grupy bezhalogenowych dodatków fosforowych. Materiał miał postać białego proszku o zawartości fosforu ok. 24% , gęstości właściwej ok. $1,44 \text{ g/cm}^3$ w temperaturze 25°C , temperaturze topnienia ok. 245°C oraz średniej wielkości cząstek d_{50} ok. $30 \mu\text{m}$. Według karty

charakterystyki produkt stanowi organiczny związek fosforu o numerze CAS 3001-98-7, numerze WE 221-088-9 i masie cząsteczkowej 256,13 g/mol. Materiał został dostarczony przez Thor GmbH, Speyer, Niemcy.

- Grafit ekspandowalny (50N) GrafGuard® 250-50N o temperaturze początku ekspansji 250°C, neutralnej chemii powierzchniowej oraz średniej wielkości cząstek ok. 350 µm. Materiał charakteryzował się typową objętością ekspansji ok. 200 cm³/g, oznaczaną w temperaturze 800°C metodą gorącego tygla. Dodatek został dostarczony przez Keyser & MacKay, od producenta NeoGraf Solutions, LLC, USA.
- Grafit ekspandowalny (E90) C4N E90 / SINOGRAPH EG290 o zawartości węgla ok. 94%, zawartości popiołu ok. 6%, wilgotności 0–1%, pH 4–7 oraz granulacji 0,2–0,6 mm. Materiał charakteryzował się ekspansją objętościową 200–300 ml/g i zakresem ekspansji pod wpływem ciepła ok. 150–200°C. Dodatek został dostarczony przez Carbon4Nano / Institute of Carbon Technologies Sp. z o.o., Toruń, Polska
- Grafit płatkowy (M88) C4N M88, będący naturalnym grafitem płatkowym o wysoko uporządkowanej strukturze krystalicznej, zastosowany jako dodatek węglowy do kompozycji na osnowie PLA. Materiał charakteryzuje się postacią szaro-czarnych, połyskliwych płatków, zawartością węgla ok. 88%, tlenu ok. 10% i krzemu ok. 2%, a także wilgotnością nie większą niż 3%. Uziarnienie materiału wynosi poniżej 150 µm, przy udziale tej frakcji ok. 90%. Grafit płatkowy jest nierozpuszczalny w wodzie, a jego gęstość nasypowa mieści się w zakresie 400–600 kg/m³. Materiał dostarczono przez Carbon4Nano / Institute of Carbon Technologies Sp. z o.o., Toruń, Polska.

4.2 Metody przetwórcze

Wytłaczanie jednoślimakowe

Do badań wykorzystano doświadczalną wytłaczarkę jednoślimakową, wykonaną w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu. Urządzenie przystosowano do pracy z dwoma wymiennymi układami uplastyczniającymi, wyposażonymi w ślimaki o średnicach 12 mm i 14 mm.

Oba układy charakteryzowały się podobieństwem geometrycznym. Zastosowane ślimaki miały jednakowy stosunek długości do średnicy (L/D), jednakowe proporcje wymiarów rdzenia i zwojów oraz taki sam stopień sprężania, wynoszący 2,85:1.



Rys. 4.1. Rysunek ślimaka wylączarki jednoślimakowej

Zachowano również jednakową liczbę zwojów. Skok zwoju w każdym przypadku był równy średnicy ślimaka i wynosił odpowiednio 12 mm oraz 14 mm. Pozwoliło to porównać pracę układów o różnej średnicy przy zachowaniu tych samych względnych parametrów geometrycznych ślimaków.

Wylączarkę skompletowano w linię wylączarską, zawierającą odciąg taśmowy oraz granulator, wyprodukowane przez Brabender GmbH, Duisburg, Niemcy.

Parametry nastaw parametrów przedstawiono w podrozdziale 5.1.

Wylączanie dwuślimakowe

Do wytwarzania kompozytów wykorzystano laboratoryjną wylączarkę dwuślimakową współbieżną Bühler/Theysohn TSK 20/40D. Średnica ślimaków wynosiła 20 mm, a stosunek ich długości roboczej do średnicy $L/D = 40$. Maksymalny moment obrotowy wynosił 36 N·m. Urządzenie wyposażono w cztery strefy grzewcze cylindra, ogrzewaną głowicę z trzema otworami wylotowymi oraz układ odgazowania swobodnego [181].

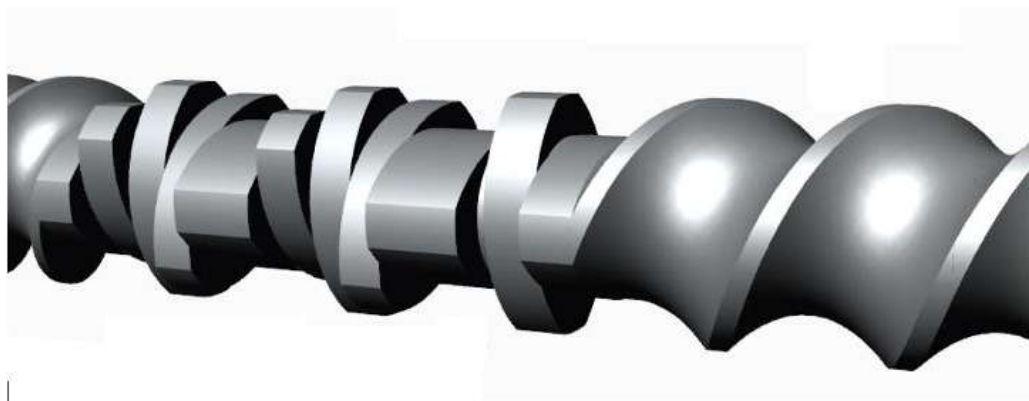
Układ uplastyczniający miał budowę segmentową, umożliwiającą zmianę konfiguracji ślimaków. Każdy ślimak składał się z 30 segmentów obejmujących elementy transportujące i sprężające oraz dwie sekcje ugniatające. Pierwsza sekcja, zlokalizowana w zakresie 16,25–19D, służyła intensyfikacji uplastyczniania materiału. Druga, umieszczona w zakresie 27–29,75D, odpowiadała za mieszanie składników. Konfigurację ślimaka przedstawiono na rys. 4.1.



Rys. 4.2 Konfiguracja ślimaka wylączarki dwuślimakowej współbieżnej.

Każda sekcja ugniatająca zawierała trzy bloki: dwa pięciotarczowe, o kącie wzajemnego przesunięcia kolejnych tarcz wynoszącym 45° , oraz jeden trójtarczowy, o kącie przesunięcia 90° . Taki układ elementów umożliwiał oddziaływanie ścinające na uplastyczniony materiał i mieszanie dodatków z osnową polimerową.

Za sekcjami ugniatającymi zastosowano dwuzwojne elementy transportujące o długości 2D. Ich zadaniem było obniżenie ciśnienia materiału w obszarze odgazowania swobodnego, umożliwiające odprowadzanie gazów i pary wodnej z układu uplastyczniającego. Fragment ślimaka z blokami ugniatającymi i obszarem odgazowania przedstawiono na rys. 4.3.



Rys. 4.3 Fragment ślimaka z blokami ugniatającymi oraz elementem transportującym w obszarze odgazowania swobodnego.

Surowce podawano do leja zasypowego za pomocą dozownika objętościowego firmy Brabender Technologie GmbH (Niemcy), wyposażonego w ślimak spiralny i mieszadło trójpalcowe. Dozownik kalibrowano dla podawanej mieszanki, aby ustalić zależność między prędkością jego ślimaka a masowym natężeniem podawania materiału. Umożliwiało to nastawianie wydajności dozowania niezależnie od prędkości obrotowej ślimaków wylączarki.

Materiał opuszczał głowicę w postaci pasm, które kierowano na przenośnik taśmowy i chłodzono strumieniem powietrza wymuszonym przez wentylatory. Następnie pasma prowadzono przez suchą rynnę ze stali nierdzewnej do oddzielnego granulatora, w którym były cięte na granulaty. W opisanym układzie odbioru nie stosowano kąpieli wodnej [181].

Układ pomiarowy wylączarki umożliwiał odczyt momentu obrotowego, mocy pobieranej przez napęd główny, rzeczywistych temperatur stref oraz temperatury stopu przy głowicy. Wskazania te wykorzystywano do oceny obciążenia układu uplastyczniającego i warunków cieplnych podczas przetwórstwa.

Wylączarkę wykorzystywano w kilku etapach prac, zarówno podczas badań wstępnych, jak i badań zasadniczych. Nastawy temperatur poszczególnych stref

i głowicy, prędkości obrotowej ślimaków oraz wydajności dozowania dobierano odpowiednio do celu danego etapu. Wartości nastawionych parametrów procesu przedstawiono w podrozdziałach 5.2, 5.3 i 6.1.

Wtryskiwanie kształtek

Do formowania próbek wykorzystano wtryskarkę Tederic TRX 80 ECO 60 o sile zwarcia 600 kN i średnicy ślimaka 25 mm, maksymalnej objętości wtrysku 68 cm³ i maksymalnym ciśnieniu wtrysku 235 MPa.

Zastosowano formę wtryskową umożliwiającą wytwarzanie kształtek wiośłkowych oraz beleczkowych o przekroju prostokątnym do badań właściwości mechanicznych podczas statycznej próby rozciągania i badań udarności.

Podczas formowania wszystkich próbek stosowano jednakowe nastawy temperatury poszczególnych stref układu uplastyczniającego i głowicy, ciśnienia wtrysku oraz temperatury formy. Temperaturę zwiększano stopniowo od 165°C w pierwszej strefie do 180°C w głowicy. Nastawy zastosowane podczas wtryskiwania zestawiono w tabeli 4.1.

Tab. 4.1. Nastawy wtryskarki.

Parametr	Jednostka	Wartość
Temperatura – I strefa	°C	165
Temperatura – II strefa	°C	170
Temperatura – III strefa	°C	175
Temperatura - głowica	°C	180
Nastawa ciśnienia wtrysku	bar	85
Temperatura formy	°C	35

Prasowanie płytek

Do przygotowania próbek przeznaczonych do badań palności metodą kalorymetrii stożkowej wykorzystano prasę pneumatyczną ARGENTA AW03. Próbki formowano metodą prasowania w płaskiej formie umożliwiającej otrzymywanie płytek o wymiarach nominalnych 100 × 100 × 5 mm. Temperaturę układu grzejnego prasy nastawiono na 190°C.

4.3 Metody badawcze

Masowy wskaźnik płynięcia MFR

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) oznaczano przy użyciu plastometru kapilarnego LMI 4003 (Dynisco, USA). Pomiary prowadzono w temperaturze 190°C, przy obciążeniu tłoka wynoszącym 2,16 kg. Metodę badania oparto na normie PN-EN ISO 1133-1:2011, z zastosowaniem opisanej poniżej modyfikacji procedury pomiarowej.

Ze względu na szybki wypływ kompozytów zawierających grafit ekspandowalny E90 zastosowano zmodyfikowany sposób odbioru wytłoczyny. Po 5 min wygrzewania materiału w cylindrze plastometru umieszczano tłok i zakładano obciążenie. Stosowano dyszę o średnicy 1 mm. Wytłoczną odpowiadającą przemieszczeniu tłoka przez cały odcinek pomiarowy zbierano jako jedną porcję, a następnie oznaczano jej masę. Dla każdego kompozytu procedurę powtarzano pięciokrotnie. Wyniki MFR wyrażano w g/10 min.

Skaningowa mikroskopia elektronowa

Do oceny morfologii niemodyfikowanego PLA oraz kompozytów na jego podstawie wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) SU8010 (Hitachi, Japonia). Obserwacje kompozytów obejmowały jakościową ocenę ich struktury oraz rozmieszczenia cząstek dodatków w osnowie polimerowej. Próbkę kompozytów przygotowywano przez przełamanie wytłocznym, a uzyskane powierzchnie przełomów pokrywano warstwą złota metodą napyłania.

Różnicowa kalorymetria skaningowa

Badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przeprowadzono z użyciem kalorymetru DSC1 (Mettler Toledo), skalibrowanego z wykorzystaniem wzorców czystego indu i cynku. Pomiary prowadzono w atmosferze azotu, przy natężeniu przepływu gazu wynoszącym 50 cm³/min. Próbkę o masie około 5–7 mg umieszczano w aluminiowych tyglach, które następnie zamykano.

Program temperaturowy obejmował pięć etapów. W pierwszym etapie próbki ogrzewano od 0°C do 300°C z szybkością 10°C/min (pierwsze ogrzewanie). Następnie utrzymywano je w temperaturze 300°C przez 3 min. W trzecim etapie próbki chłodzono do 0°C z szybkością 10°C/min, po czym pozostawiano w tej temperaturze przez 3 min. Ostatni etap stanowiło ponowne ogrzewanie od 0°C do 300°C z szybkością 10°C/min (drugie ogrzewanie).

Badania przeprowadzono zgodnie z normami serii ISO 11357, części 1–3.

Badania właściwości mechanicznych

Badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu i zginaniu trójpunktowym przeprowadzono z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Instron 3367 (Instron, USA). Do prób rozciągania stosowano kształtki wioselkowe, natomiast do prób zginania — kształtki beleczkowe o przekroju prostokątnym. Próbkę otrzymano metodą wtryskiwania.

Próby rozciągania prowadzono przy prędkości przesuwu trawersy wynoszącej 20,0 mm/min. Na podstawie zarejestrowanych przebiegów wyznaczano moduł sprężystości przy rozciąganiu (E), maksymalne naprężenie przy rozciąganiu (σ_M), naprężenie przy zerwaniu (σ_B), odkształcenie względne przy maksymalnym naprężeniu (ε_M) oraz odkształcenie względne przy zerwaniu (ε_B).

W próbie zginania trójpunktowego próbkę opierano na dwóch podporach i obciążano pomiędzy nimi, w połowie rozstawu. Prędkość przesuwu trawersy wynosiła 5,00 mm/min. Wyznaczano moduł sprężystości przy zginaniu (E_f), maksymalne naprężenie zginające (σ_M), odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu zginającym (ε_M), maksymalną siłę zginającą (F_{max}) oraz odpowiadające jej ugięcie próbki.

Dla każdej serii materiałowej wykonano po 10 prób rozciągania i 10 prób zginania. Wartość średnią każdego oznaczanego parametru obliczano z ośmiu wyników pozostałych po odrzuceniu dwóch wartości skrajnych. Wyniki przedstawiano w postaci średniej arytmetycznej oraz odchylenia standardowego.

Kalorymetria stożkowa

Właściwości ogniowe PLA oraz kompozytów na jego podstawie oceniano za pomocą kalorymetru stożkowego iCone CLASSIC firmy Fire Testing Technology (East Grinstead, Wielka Brytania), zgodnie z normą ISO 5660-1:2015. Badaniom poddawano próbki w postaci płytek o wymiarach $100 \times 100 \times 5$ mm, przygotowanych metodą prasowania. Gęstość strumienia ciepła padającego na powierzchnię próbki wynosiła 50 kW/m^2 .

Pod wpływem promieniowania cieplnego materiał ulegał rozkładowi termicznemu, a wydzielające się lotne produkty zapalano za pomocą iskrownika. W czasie badania rejestrowano przebieg wydzielania ciepła, zmiany masy próbki oraz wytwarzanie dymu. Szybkość wydzielania ciepła wyznaczano na podstawie zużycia tlenu, określanego z pomiarów jego stężenia oraz przepływu gazów odprowadzanych z układu. Analizowane wartości wskazano w tabeli 4.2.

Tab. 4.2. Wartości mierzone przy użyciu kalorymetru stożkowego.

Symbol	Wielkość	Jednostka
HRR	szybkość wydzielania ciepła odniesiona do powierzchni próbki	kW/m ²
pHRR	maksymalna wartość szybkości wydzielania ciepła	kW/m ²
THR	całkowite wydzielone ciepło odniesione do powierzchni próbki	MJ/m ²
MLR	szybkość ubytku masy odniesiona do powierzchni próbki	g/(m ² ·s)
TTI	czas do zapłonu	s
TTF	czas do zgaśnięcia płomienia	s
TSP	całkowita ilość wydzielonego dymu	m ²
MARHE	maksymalna średnia szybkość wydzielania ciepła	kW/m ²

W badaniach realizowanych według planu Hartleya dla każdej serii materiałowej wykonano trzy oznaczenia, a jako wyniki przyjęto wartości średnie. W rozprawie do oceny właściwości ogniowych wykorzystano maksymalną szybkość wydzielania ciepła (pHRR), szybkość ubytku masy (MLR) oraz całkowite wydzielone ciepło (THR)

Wiercenie

Próby wiercenia przeprowadzono z wykorzystaniem wiertarki stołowej WS-16 firmy Przedsiębiorstwo Wielobranżowe NIREZ s.c. Zastosowano wiertło kręte marki Baildon, przeznaczone do obróbki stali nierdzewnej, o średnicy 8 mm, długości całkowitej 115 mm i długości roboczej 75 mm.

Badaniom poddano próbki niemodyfikowanego PLA LX175 otrzymane metodą prasowania oraz wtryskowe kształtki kompozytu PLA/E90/CP odpowiadającego próbie nr 11 z planu Hartleya. Próbki mocowano w imadle i wykonywano otwory przelotowe. Dla obu materiałów stosowano to samo wiertło oraz jednakową nastawę prędkości obrotowej wrzeciona.

Próby miały charakter porównawczy. Oceniano sposób oddzielania materiału, postać powstających wiórów oraz stan krawędzi i ścianek otworów. Po wierceniu próbki poddawano obserwacjom za pomocą mikroskopii optycznej, bez wcześniejszego usuwania zadziorów i pozostałości wiórów.

Frezowanie

Próby frezowania przeprowadzono na doświadczalnej frezarce CNC 2.5D, zaprojektowanej i wykonanej przez mgr inż. Michała Furmańskiego. Zastosowano jednostrzowy frez trzpieniowy marki DREANIQUE, wykonany z węgliku spiekanego, o średnicy 10 mm, pokryty powłoką DLC.

Badaniom poddano próbki niemodyfikowanego PLA LX175 otrzymane metodą prasowania oraz wtryskowe kształtki wioselkowe kompozytu PLA/E90/CP odpowiadającego próbie nr 11 z planu Hartleya. Niemodyfikowany PLA stanowił materiał odniesienia w ocenie podatności kompozytu na frezowanie.

Do obróbki obu materiałów stosowano ten sam frez oraz jednakowe nastawy prędkości obrotowej wrzeciona i posuwu. Prędkość obrotowa wynosiła 6000 obr/min, a prędkość posuwu 880 mm/min. Frezowano szerszą i węższą powierzchnię próbek, usuwając warstwę materiału o grubości 0,5 mm lub 1 mm na jeden przejazd. W ten sposób uzyskano cztery warianty obróbki, wynikające z połączenia dwóch obrabianych powierzchni i dwóch głębokości skrawania.

Podczas frezowania prowadzono ciągłą rejestrację termowizyjną przy użyciu kamery HIKMICRO Mini2 Plus V2. Z nagrań odczytywano najwyższe wskazania temperatury dla całego pola widzenia oraz wyznaczonej linii pomiarowej L1. Maksyma wyszukiwano niezależnie w całym zapisie, dlatego mogły występować w różnym czasie. Maksimum dla całego pola widzenia mogło obejmować próbkę, narzędzie lub wióry, natomiast wskazania dla linii L1 dotyczyły wyłącznie tej linii.

Mikroskopia optyczna

Obserwacje powierzchni próbek oraz wiórów po obróbce skrawaniem prowadzono przy użyciu mikroskopu stereoskopowego Techrebal 10HW z głowicą trinokularową. Mikroskop wyposażono w kamerę cyfrową Techrebal Orange PRO 4K 8MP z matrycą CMOS w formacie 1/1,8 cala, umożliwiającą rejestrację obrazów. Stosowano dodatkową soczewkę Barlowa 0,5× oraz pierścieniowe oświetlenie LED.

Badania obejmowały powierzchnie i krawędzie próbek po frezowaniu, krawędzie i ścianki otworów po wierceniu oraz wióry powstałe podczas obu rodzajów obróbki. Na podstawie zarejestrowanych obrazów oceniano ślady pracy narzędzia, ciągłość obrobionej powierzchni, obecność zadziorów i pozostałości materiału przy krawędziach oraz postać wiórów. Obserwacje służyły porównaniu efektów obróbki niemodyfikowanego PLA LX175 i kompozytu PLA/E90/CP.

5. BADANIA WSTĘPNE

5.1 Ocena przydatności wytłaczania jednoślimakowego do otrzymywania kompozytów PLA/grafit

Celem badań wstępnych było wytypowanie składników kompozytu oraz dobór metody jego wytwarzania wraz ze wszystkimi procesami pomocniczymi (rozdrobnienie osnowy, dobór metod dozowania, rodzaj wytłaczania (jedno- lub dwuślimakowego) oraz konfiguracji geometrycznej ślimaków). Ważnym elementem było również określenie wartości brzegowych parametrów procesu, w tym zakresu temperatury, możliwej wydajności wytłaczania oraz prędkości obrotowej ślimaków.

Pierwszy etap badań wstępnych miał na celu ocenę, czy kompozyty PLA z dodatkami grafitowymi mogą być otrzymywane metodą wytłaczania jednoślimakowego. Dobór tej metody jako punktu wyjścia wynikał z jej znaczenia technologicznego oraz szerokiego wykorzystania w przetwórstwie tworzyw termoplastycznych. Wytłaczarki jednoślimakowe charakteryzują się prostszą budową, niższymi kosztami eksploatacyjnymi oraz dobrą zdolnością do budowania ciśnienia w strefie głowicy, co ma znaczenie w procesach formowania profili, prętów lub półwyrobów przeznaczonych do dalszej obróbki. Jednocześnie podstawowym ograniczeniem tego typu układów jest mniejsza efektywność mieszania w porównaniu z wytłaczarkami dwuślimakowymi, szczególnie w przypadku otrzymywania kompozytów zawierających cząstkowe napełniacze funkcjonalne.

Z tego względu przyjęto założenie, że ograniczenia mieszania w układzie jednoślimakowym można częściowo zmniejszyć przez zastosowanie rozdrobnionej postaci PLA oraz wstępne wymieszanie składników przed podaniem ich do leja zasypowego wytłaczarki. Rozdrobnienie osnowy polimerowej miało zmniejszyć różnicę rozmiarów cząstek między PLA i dodatkiem grafitowym, a tym samym poprawić jednorodność podawanej mieszanki. Rozwiązanie to miało szczególne znaczenie, ponieważ podczas wytłaczania jednoślimakowego zasadnicze mieszanie zachodzi głównie w wyniku transportu materiału w kanale ślimaka oraz oddziaływania ścinającego między ślimakiem i cylindrem, bez dodatkowych segmentów intensyfikujących mieszanie.

W badaniach zastosowano PLA oraz dwa rodzaje dodatków grafitowych: grafit ekspandowalny C4N E90 oraz grafit płatkowy C4N M88. Wprowadzenie dwóch rodzajów grafitu umożliwiło porównanie wpływu dodatku o potencjalnym działaniu

uniepalniającym, wynikającym z efektu ekspansji, z grafitem płatkowym pełniącym funkcję odniesienia. Kompozyty przygotowano z udziałem 1 oraz 5% mas. grafitu. Proces prowadzono z wykorzystaniem dwóch układów plastyfikujących wylączarki jednoślindakowej, różniących się średnicą ślimaka: 12 i 14 mm. Zastosowane oznaczenia próbek odpowiadały grupie PLA/GR i przedstawiono je w Tab. 5.1.

Tab. 5.1. Składy kompozytów PLA/GR otrzymanych metodą wylączania jednoślindakowego.

Grupa kompozytów	Próbka	Napelniaz	
		M88 (%mas.)	E90 (%mas.)
PLA/GR	PLA- Ø12	-	-
	PLA/E90/1-Ø12	-	1
	PLA/E90/5-Ø12	-	5
	PLA/M88/1-Ø12	1	-
	PLA/M88/5-Ø12	5	-
	PLA-Ø14	-	-
	PLA/E90/1-Ø14	-	1
	PLA/E90/5-Ø14	-	5
	PLA/M88/1-Ø14	1	-
	PLA/M88/5-Ø14	5	-

Proces wylączania prowadzono przy stałych nastawach temperatury i prędkości ślimaka dla wszystkich kompozycji. Umożliwiło to ocenę wpływu średnicy układu plastyfikującego oraz rodzaju grafitu na przebieg procesu bez dodatkowego nakładania się efektów wynikających ze zmiany parametrów technologicznych. Układy plastyfikujące miały ten sam stosunek L/D, taki sam stopień sprężania oraz zbliżoną geometrię roboczą, natomiast różniły się średnicą ślimaka. Parametry wejściowe procesu przedstawiono w Tab. 5.2.

Tab. 5.2. Parametry wejściowe wylączania jednoślindakowego kompozytów PLA/GR.

Parametr	Jednostka	Wartość
Prędkość obrotowa	Obr/min	100
Temperatura – I strefa	°C	175
Temperatura – II strefa	°C	180
Temperatura - głowica	°C	185

W trakcie procesu rejestrowano rzeczywiste parametry wylączania, w tym temperaturę w poszczególnych strefach, wydajność, moment obrotowy oraz pobór prądu silnika. Uzyskane dane zestawiono w Tab. 5.3.

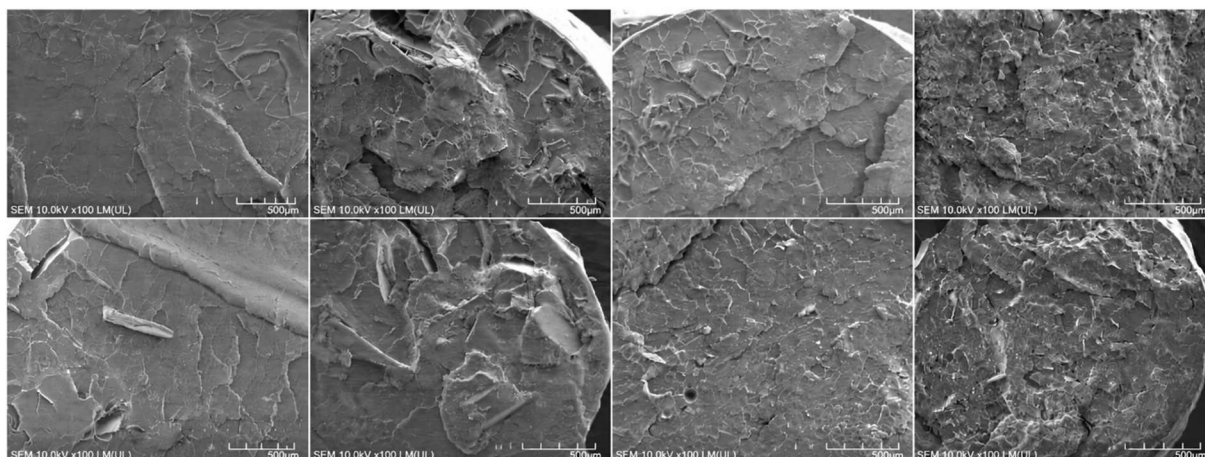
Tab. 5.3. Rzeczywiste parametry procesu wytłaczania jednoślimakowego kompozytów PLA/GR.

Próbka	Temp. strefa I [°C]	Temp. strefa II [°C]	Temp. głowica [°C]	Wydajność [kg/h]	Mom. Obr. [Nm]	Pobór prądu [A]
PLA- Ø12	174	180	185	0,581	1,7	1,39
PLA/E90/1-Ø12	174	180	185	0,561	1,68	1,38
PLA/E90/5-Ø12	176	181	185	0,600	1,67	1,37
PLA/M88/1-Ø12	175	180	185	0,622	1,65	1,36
PLA/M88/5-Ø12	175	180	185	0,568	1,68	1,68
PLA-Ø14	171	180	184	1,048	1,70	1,39
PLA/E90/1-Ø14	173	180	185	0,960	1,71	1,40
PLA/E90/5-Ø14	172	181	185	1,080	1,68	1,38
PLA/M88/1-Ø14	174	180	185	1,220	1,70	1,38
PLA/M88/5-Ø14	174	181	185	0,990	1,68	1,38

Dane procesowe wykazały, że zwiększenie średnicy ślimaka z 12 do 14 mm prowadziło do istotnego wzrostu wydajności procesu, przy braku wyraźnych zmian momentu obrotowego i poboru prądu silnika. Wydajność dla układu o średnicy 14 mm była wyższa o około 71–96% w porównaniu z układem 12 mm. Oznacza to, że zwiększenie objętości kanału ślimaka w badanym zakresie pozwalało na intensywniejszy transport materiału, bez istotnego wzrostu obciążenia napędu. Wynik ten wskazuje, że średnica układu plastyfikującego była jednym z czynników decydujących o efektywności procesu wytłaczania kompozytów PLA/GR.

Wpływ rodzaju grafitu na wydajność procesu nie był jednoznaczny i zależał od jego typu oraz zawartości. Dodatek 1% mas. grafitu M88 powodował wzrost wydajności w porównaniu z czystym PLA, natomiast przy zawartości 5% mas. obserwowano jej obniżenie. W przypadku grafitu E90 zależność miała odmienny charakter: przy zawartości 1% mas. wydajność malała, natomiast przy zawartości 5% mas. nieznacznie wzrastała. Wyniki te potwierdzają, że nawet niewielka ilość dodatku grafitowego może modyfikować przebieg transportu materiału w układzie jednoślimakowym, a efekt ten zależy nie tylko od stężenia napelnacza, lecz również od jego budowy i morfologii.

Ocenę rozmieszczenia dodatków grafitowych w osnowie PLA przeprowadzono na podstawie obserwacji przełomów kompozytów za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Obrazy SEM przedstawiono na Rys. 5.1.



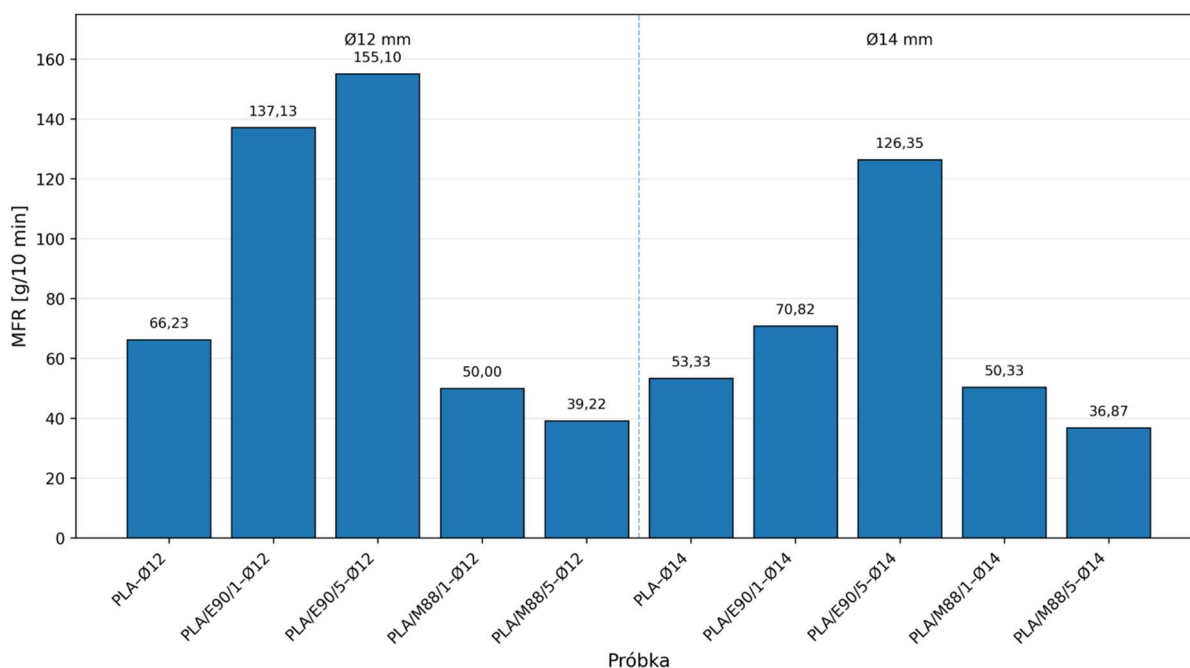
Rys. 5.1 Mikrofotografie SEM przełomów kompozytów PLA/grafit: górny rząd – próbki otrzymane z zastosowaniem ślimaka Ø12 mm: PLA/E90/1, PLA/E90/5, PLA/M88/1 i PLA/M88/5; dolny rząd – odpowiadające im próbki otrzymane z zastosowaniem ślimaka Ø14 mm. Zawartość grafitu: 1 lub 5% mas. Źródło: Fiedurek i wsp. [288].

Na podstawie obserwacji SEM stwierdzono, że wprowadzenie grafitu do PLA metodą wytłaczania jednoślimakowego umożliwiło uzyskanie kompozytów, w których cząstki napelniacza były widoczne w objętości osnowy polimerowej. W przypadku grafitu E90 obserwowano większe płatki napelniacza, odpowiadające jego większemu wymiarowi cząstek, natomiast dla grafitu M88 cząstki były drobniejsze. Rozmieszczenie napelniaczy można uznać za wystarczające do wstępnej oceny wpływu grafitu na właściwości PLA, jednak obrazy przełomów nie dawały podstaw do przyjęcia, że metoda jednoślimakowa zapewnia pełną i powtarzalną homogenizację kompozytów o większej złożoności składu. Jest to szczególnie istotne z punktu widzenia dalszych badań, w których zakładano wprowadzenie układów wieloskładnikowych zawierających zarówno dodatek grafitowy, jak i uniepalniacz fosforowy.

Właściwości przetwórcze otrzymanych materiałów oceniono na podstawie wskaźnika szybkości płynięcia MFR. Wyniki przedstawiono w Tab. 5.4 oraz na Rys. 5.2.

Tab. 5.4. Wartości MFR kompozytów PLA/GR otrzymanych metodą wytłaczania jednoślimakowego.

Próbka	MFR [g/10 min]
PLA- Ø12	66,23
PLA/E90/1-Ø12	137,13
PLA/E90/5-Ø12	155,10
PLA/M88/1-Ø12	50,00
PLA/M88/5-Ø12	39,22
PLA-Ø14	53,33
PLA/E90/1-Ø14	70,82
PLA/E90/5-Ø14	126,35
PLA/M88/1-Ø14	50,33
PLA/M88/5-Ø14	36,87



Rys. 5.2. Wpływ rodzaju grafitu i średnicy ślimaka na MFR kompozytów PLA/GR.

Wartości MFR wykazały silną zależność od rodzaju zastosowanego grafitu. Dla czystego PLA otrzymanego z użyciem układu Ø12 wartość MFR wynosiła 66,23 g/10 min. Dodatek grafitu E90 powodował jej wyraźny wzrost: do 137,13 g/10 min przy 1% mas. oraz do 155,10 g/10 min przy 5% mas. Odmienne efekty zaobserwowano dla grafitu M88, którego dodatek zmniejszał MFR do 50,00 g/10 min przy 1% mas. i 39,22 g/10 min przy 5% mas.

Podobna zależność wystąpiła dla układu Ø14. Czysty PLA charakteryzował się MFR równym 53,33 g/10 min. Po wprowadzeniu grafitu E90 wartość ta wzrosła do 70,82 g/10 min dla 1% mas. oraz do 126,35 g/10 min dla 5% mas. Z kolei dodatek grafitu M88 prowadził do obniżenia MFR do 50,33 g/10 min i 36,87 g/10 min odpowiednio dla zawartości 1 i 5% mas.

Uzyskane wyniki wskazują, że grafit E90 silnie zwiększał płynność kompozytów PLA/GR w warunkach pomiaru MFR, natomiast grafit M88 ograniczał zdolność materiału do płynięcia. Efekt ten może wynikać z różnic w budowie, rozmiarze cząstek i oddziaływaniu dodatków grafitowych z osnową PLA. Wzrost MFR po wprowadzeniu E90 należy interpretować ostrożnie. Może on świadczyć o obniżeniu lepkości stopu, ale na podstawie samego pomiaru MFR nie można jednoznacznie stwierdzić degradacji masy molowej PLA. Wynik ten stanowi jednak ważny sygnał technologiczny, ponieważ

tak duża zmiana właściwości reologicznych może wpływać na stabilność procesu oraz powtarzalność otrzymywania kompozytów.

Różnice między układami Ø12 i Ø14 również były istotne. W przypadku czystego PLA wartość MFR po wytłaczaniu z użyciem układu Ø12 była wyższa niż dla układu Ø14. Może to wskazywać na silniejsze oddziaływanie termomechaniczne materiału w mniejszym układzie plastyfikującym. Jednocześnie nie należy traktować MFR jako samodzielnego dowodu degradacji, lecz jako wskaźnik zmian reologicznych powstałych w wyniku przetwarzania. Z punktu widzenia dalszych badań istotne było to, że już na etapie prostych układów PLA/GR rodzaj dodatku i geometria układu plastyfikującego znacząco wpływały na właściwości stopu.

W celu oceny wpływu dodatków grafitowych na właściwości cieplne PLA wykonano analizę DSC. Wyniki zestawiono w Tab. 5.5.

Tab. 5.5. Temperatury i entalpie przemian fazowych PLA oraz kompozytów PLA/GR wyznaczone metodą DSC.

Nazwa próbki	Grzanie 1				Krystalizacja		
	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	ΔH _{cc} [J/g]	T _c [°C]	ΔH _c [J/g]
PLA	172,20	-51,83	65,45	-	-	-	-
PLA – Ø12	175,16	-48,16	57,28	102,87	33,24	96,58	6,50
PLA/E90/1 – Ø12	173,38	-54,42	57,16	98,38	30,05	98,70	23,29
PLA/E90/5 – Ø12	173,86	-55,23	58,06	99,53	30,51	100,22	35,27
PLA/M88/1 – Ø12	174,71	-52,57	57,50	97,52	29,83	98,55	23,41
PLA/M88/5 – Ø12	173,08	-49,52	60,01	98,35	28,30	101,38	33,37
PLA – Ø14	175,43	-50,71	58,07	99,04	31,30	96,73	8,56
PLA/E90/1 – Ø14	173,90	-51,76	59,07	99,87	32,21	100,05	33,35
PLA/E90/5 – Ø14	174,09	-51,88	58,08	99,05	28,86	100,71	36,80
PLA/M88/1 – Ø14	174,59	-55,38	59,19	99,36	31,56	97,37	31,84
PLA/M88/5 – Ø14	174,21	-51,45	57,81	99,38	29,86	99,89	31,64

Nazwa próbki	Grzanie 2				
	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	ΔH _{cc} [J/g]
PLA	167,01	-44,00	59,14	108,03	35,30
PLA – Ø12	167,13	-46,66	59,00	105,02	28,94
PLA/E90/1 – Ø12	167,40	-48,61	59,02	103,86	25,36
PLA/E90/5 – Ø12	163,24	-45,35	57,14	95,67	7,68
PLA/M88/1 – Ø12	167,03	-50,35	60,10	-	-
PLA/M88/5 – Ø12	167,58	-40,82	61,30	100,18	14,67
PLA – Ø14	166,75	-46,90	58,84	92,35	3,55
PLA/E90/1 – Ø14	166,90	-46,40	59,73	99,68	13,54

Grzanie 2					
Nazwa próbki	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	ΔH _{cc} [J/g]
PLA/E90/5 – Ø14	165,44	-40,14	59,54	89,67	3,07
PLA/M88/1 – Ø14	167,28	-49,53	59,80	96,18	5,86
PLA/M88/5 – Ø14	167,23	-46,10	60,75	93,02	3,46

Wyniki DSC wskazały, że dodatek grafitu nie powodował istotnych zmian temperatury zeszklenia PLA. Wartości T_g kompozytów po przetwórstwie mieściły się głównie w zakresie około 57–60°C, co oznacza, że obecność dodatków grafitowych nie wpływała w sposób zasadniczy na mobilność segmentów łańcuchów PLA w obszarze przejścia szklistego. Również wartości temperatury topnienia pozostawały zbliżone dla większości próbek, co wskazuje, że grafit nie powodował radykalnych zmian charakteru fazy krystalicznej PLA.

Większe znaczenie miały zmiany dotyczące krystalizacji. W próbkach poddanych procesowi wytłaczania obserwowano występowanie zimnej krystalizacji, co wskazuje na wpływ historii cieplnej i przetwórczej na stan strukturalny PLA. Dodatek grafitu powodował obniżenie temperatury zimnej krystalizacji w porównaniu z próbkami referencyjnymi w układzie Ø12, co może wskazywać na jego oddziaływanie jako czynnika ułatwiającego inicjację porządkowania struktury. Efekt ten był jednak pomocniczy z punktu widzenia celu badań wstępnych. DSC potwierdziła, że dodatki grafitowe modyfikują przebieg krystalizacji PLA, lecz nie stanowiła podstawowego kryterium wyboru technologii do dalszych badań.

Kluczową częścią tego etapu była ocena palności kompozytów PLA/GR. Badania wykonano z użyciem kalorymetru stożkowego dla próbek o wymiarach 100 × 100 × 5 mm, przygotowanych przez prasowanie w podwyższonej temperaturze. Wyniki przedstawiono w Tab. 5.6.

Tab. 5.6. Wyniki badań palności PLA oraz kompozytów PLA/GR oznaczone metodą kalorymetrii stożkowej.

Próbka	Czas zapłonu (TTI) [s]	Maks. szybkość wydzielania ciepła (pHRR) [kW/m ²]	Całkowite ciepło wydzielone (THR) [MJ/m ²]	Szybkość ubytku masy [MLR] [g/(m ² s)]	Czas do zgaśnięcia płomienia [s]
PLA- Ø12	38,5	570	94,8	25,3	337,5
PLA/E90/1-Ø12	23,5	559	97,1	20,06	320,5
PLA/E90/5-Ø12	19	294	79,7	6,26	752,5
PLA/M88/1-Ø12	28,5	551	97,9	23,91	289

PLA/M88/5-Ø12	30	541	104,5	23,98	289
PLA-Ø14	36	670	94,4	28,3	240
PLA/E90/1-Ø14	22	545	95,75	20,25	304
PLA/E90/5-Ø14	22	273	78,8	6	832
PLA/M88/1-Ø14	26	517	98,4	21,49	319
PLA/M88/5-Ø14	31,5	558,5	102,5	22,35	292,5

Najbardziej wyraźny efekt ograniczenia intensywności spalania uzyskano dla kompozytów zawierających 5% mas. grafitu E90. W układzie Ø12 wartość maksymalnej szybkości wydzielania ciepła pHRR zmniejszyła się z 570 kW/m² dla PLA do 294 kW/m² dla PLA/E90/5-Ø12. W układzie Ø14 spadek był jeszcze wyraźniejszy: z 670 kW/m² dla PLA do 273 kW/m² dla PLA/E90/5-Ø14. Jednocześnie zmniejszeniu ulegała szybkość ubytku masy, która dla kompozytów z 5% mas. E90 wynosiła około 6 g/(s·m²), podczas gdy dla czystego PLA wynosiła 25,3 g/(s·m²) w układzie Ø12 oraz 28,3 g/(s·m²) w układzie Ø14.

Wprowadzenie grafitu M88 nie powodowało porównywalnej poprawy właściwości ogniowych. Dla kompozytów zawierających 5% mas. M88 wartości pHRR pozostawały na poziomie 541 kW/m² dla Ø12 oraz 558,5 kW/m² dla Ø14, a więc były zbliżone do wartości uzyskanych dla niemodyfikowanego PLA. Wynik ten potwierdza, że samo wprowadzenie grafitu płatkowego do PLA nie jest wystarczające do istotnego ograniczenia intensywności spalania. O skuteczności dodatku decydowała nie tylko jego obecność, ale zdolność do ekspansji i utworzenia warstwy ograniczającej transport ciepła oraz produktów rozkładu.

Jednocześnie należy podkreślić, że poprawie parametrów pHRR i MLR w przypadku grafitu E90 towarzyszyło skrócenie czasu do zapłonu. Dla PLA/E90/5-Ø12 TTI wynosił 19 s, podczas gdy dla PLA-Ø12 wynosił 38,5 s. Podobnie dla układu Ø14 czas do zapłonu zmniejszył się z 36 s dla PLA do 22 s dla PLA/E90/5-Ø14. Oznacza to, że grafit ekspandowalny w badanym układzie nie opóźniał zapłonu materiału, lecz ograniczał intensywność spalania po jego rozpoczęciu. Taka interpretacja jest szczególnie istotna, ponieważ jednostronne wskazanie spadku pHRR mogłoby prowadzić do nadmiernie uproszczonego wniosku o jednoznacznej poprawie odporności ogniowej.

Warto również zwrócić uwagę na czas do zgaśnięcia płomienia. Dla kompozytów PLA/E90/5 czas TTF był znacznie dłuższy niż dla czystego PLA i wynosił 752,5 s dla układu Ø12 oraz 832 s dla układu Ø14. Wynik ten, w połączeniu ze spadkiem pHRR i MLR, wskazuje na zmianę charakteru spalania: materiał zawierający E90 spalał się mniej intensywnie, lecz przez dłuższy czas. Obserwacje wykonane podczas badania

wskazywały również na ograniczenie kapania materiału w przypadku kompozytów z grafitem ekspandowalnym, co można wiązać z tworzeniem spęcnionej warstwy grafitowej.

Przeprowadzone badania wykazały, że wytłaczanie jednoślimakowe umożliwia otrzymywanie kompozytów PLA/GR i może być wykorzystane jako metoda wstępnej oceny wpływu dodatków grafitowych na właściwości materiału i pozwoliło na weryfikację wpływu rodzaju grafitu na właściwości przetwórcze, cieplne i ogniowe materiału. Zwiększenie średnicy układu plastyfikującego z 12 do 14 mm korzystnie wpłynęło na wydajność procesu, bez wyraźnego wzrostu obciążenia napędu. Spośród analizowanych napełniaczy większą skuteczność w ograniczaniu intensywności spalania wykazał grafit ekspandowalny E90, co potwierdzono obniżeniem wartości pHRR i MLR względem PLA oraz kompozytów zawierających grafit płatkowy M88. Jednocześnie istotny wzrost MFR po zastosowaniu E90 wskazał na znaczący wpływ tego dodatku na właściwości reologiczne kompozytów.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wytłaczanie jednoślimakowe umożliwiło otrzymanie kompozytów PLA/GR i pozwoliło na wstępną ocenę wpływu rodzaju grafitu na właściwości przetwórcze, cieplne i ogniowe materiału. Wyniki wykazały, że grafit ekspandowalny E90 był znacznie bardziej skuteczny w ograniczaniu maksymalnej szybkości wydzielania ciepła niż grafit płatkowy M88. Jednocześnie E90 powodował silny wzrost wartości MFR oraz skrócenie czasu do zapłonu, co wskazuje na konieczność dalszej modyfikacji układu uniepalniającego i dokładniejszej kontroli procesu przetwórczego.

Z punktu widzenia wyboru technologii otrzymywania kompozytów istotne było również to, że metoda jednoślimakowa zapewniała ograniczone możliwości intensywnego mieszania składników. Choć rozdrobnienie PLA i wstępne mieszanie z grafitem umożliwiły uzyskanie kompozytów o wystarczającej jakości do badań rozpoznawczych, technologia ta nie została uznana za optymalną dla dalszych etapów pracy, w których planowano otrzymywanie bardziej złożonych układów zawierających grafit ekspandowalny i dodatki fosforowe. Konieczne było zastosowanie procesu zapewniającego większą kontrolę dyspersji oraz możliwość kształtowania przebiegu mieszania przez dobór konfiguracji ślimaków.

Wyniki uzyskane w tym etapie nie stanowiły podstawy do wyboru końcowej receptury materiału, lecz pozwoliły zawęzić kierunek dalszych badań. Za uzasadnione uznano utrzymanie grafitu ekspandowalnego jako składnika układu ograniczającego

palność PLA, przy jednoczesnej konieczności rozszerzenia składu o dodatek fosforowy oraz zastosowania technologii zapewniającej większą intensywność i kontrolę mieszania. W związku z tym w kolejnym etapie badań przyjęto wytłaczanie dwuślimakowe współbieżne jako bardziej odpowiednią metodę otrzymywania wieloskładnikowych kompozytów PLA.

5.2 Wpływ postaci PLA na przebieg wytłaczania dwuślimakowego i jednorodność kompozytu

Wyniki uzyskane w pierwszym etapie badań wstępnych wykazały, że otrzymywanie kompozytów PLA/grafit metodą wytłaczania jednoślimakowego jest możliwe, lecz wyniki z podrozdziału 5.1 wskazywały na potrzebę zastosowania bardziej kontrolowanego procesu compoundingu. Z tego względu w kolejnym etapie badań zastosowano współbieżną wytłaczarkę dwuślimakową, umożliwiającą intensywniejsze uplastycznianie i mieszanie składników przez odpowiedni dobór konfiguracji ślimaków.

Celem tego etapu było określenie, czy wcześniejsze rozdrobnienie PLA oraz wstępne wymieszanie składników przed zasypem pozostają uzasadnione również w przypadku wytłaczania dwuślimakowego. Założenie to wynikało z faktu, że mimo większych możliwości mieszania w układzie dwuślimakowym, znaczna różnica rozmiarów cząstek między granulatem PLA, grafitem ekspandowalnym i proszkowym dodatkiem fosforowym może prowadzić do segregacji składników podczas dozowania. Zastosowanie PLA w postaci rozdrobnionej miało ograniczyć ten efekt oraz poprawić jednorodność mieszaniny podawanej do układu uplastyczniającego.

W badaniach wykorzystano PLA LX175 w dwóch postaciach: granulatu dostarczonego przez producenta oraz materiału rozdrobnionego za pomocą zmodyfikowanego pulweryzatora tarczowego. Rozdrobniony PLA charakteryzował się średnim rozmiarem cząstek około 200 μm oraz maksymalnym rozmiarem około 300 μm . Jako dodatki zastosowano grafit ekspandowalny GrafGuard® 250–50N (GR) o średnim rozmiarze cząstek około 350 μm i temperaturze aktywacji około 250°C oraz polifosforan amonu Exolit AP 428 (AP) o średnim rozmiarze cząstek około 20 μm . Dobór GrafGuardu był konsekwencją wyników wcześniejszego etapu, w którym zastosowany grafit ekspandowalny E90 powodował znaczny wzrost wartości MFR. GrafGuard, ze względu na wyższą temperaturę początku ekspansji, miał ograniczyć niepożądane zmiany reologiczne podczas przetwórstwa.

Tab. 5.7. Materiały użyte do wytwarzania próbek oraz ich funkcja w kompozycie.

Material	Oznaczenie	Postać / rozmiar cząstek	Funkcja w kompozycie	Przygotowanie / uwagi technologiczne
PLA LX175	PLA	granulat; średnica granulatu ok. 3 mm	osnowa polimerowa; materiał odniesienia	suszenie 65°C/7 h
PLA LX175 rozdrobniony	PLA	proszek; średni rozmiar cząstek ok. 200 µm, maks. ok. 300 µm	osnowa polimerowa w postaci drobnociężkiej; ograniczenie segregacji składników podczas dozowania	otrzymany na zmodyfikowanym pulweryzatorze tarczowym; suszenie 65°C/7 h
GrafGuard® 250–50N	GR	plátky grafitu ekspandowalnego; średni rozmiar cząstek ok. 350 µm; temperatura aktywacji ok. 250°C	dodatek grafitowy o działaniu ograniczającym intensywność spalania	suszenie 110°C/4 h
Exolit AP 428	AP	polifosforan amonu; średni rozmiar cząstek ok. 20 µm; zawartość P: 31–32% mas., N: 14–15% mas.	fosforowy środek opóźniający spalanie; składnik układu grafitowo-fosforowego	dodawany bez dodatkowego suszenia, bezpośrednio ze szczelnego opakowania producenta

Kompozyty otrzymywano z użyciem laboratoryjnej wylączarki dwuślimakowej współbieżnej o średnicy ślimaków 20 mm i stosunku L/D równym 40. Układ wyposażono w głowicę trójotworową oraz sekcje ugniatające, których zadaniem było intensyfikowanie uplastyczniania i mieszania składników. Konfiguracja ślimaków obejmowała dwie strefy elementów ugniatających: pierwszą, odpowiedzialną głównie za uplastycznianie materiału, oraz drugą, pełniącą funkcję mieszającą. Za każdą ze stref zastosowano odgazowanie swobodne, umożliwiające usunięcie wilgoci i lotnych produktów z uplastycznionej mieszaniny.

Zastosowanie układu dwuślimakowego miało umożliwić prowadzenie procesu w warunkach bardziej korzystnych dla otrzymywania wieloskładnikowych kompozytów PLA. W odróżnieniu od wylączania jednoślimakowego, w którym mieszanie zachodzi przede wszystkim w wyniku oddziaływań ścinających między ślimakiem i cylindrem, układ dwuślimakowy umożliwia wykorzystanie elementów ugniatających oraz mieszających. Pozwala to na zwiększenie stopnia dyspersji napelnacza, przy jednoczesnej możliwości kontroli obciążenia mechanicznego materiału przez dobór konfiguracji ślimaków, temperatury, prędkości obrotowej i wydajności.

Badania przeprowadzono dla czystego PLA oraz kompozytów PLA/GR/AP, stosując dwa poziomy wydajności: 5 i 2 kg/h. Próbki oznaczone literą G odpowiadały materiałom otrzymanym z PLA w postaci granulatu, natomiast próbki oznaczone literą S otrzymano z PLA rozdrobnionego. Dla każdej postaci PLA przygotowano próbki

referencyjne bez dodatków oraz kompozyty zawierające 80% mas. PLA, 10% mas. grafitu ekspandowalnego i 10% mas. polifosforanu amonu.

Tab. 5.8. Składy i oznaczenia próbek otrzymanych metodą wytłaczania dwuślimakowego.

Grupa kompozytów	Postać PLA	Próbka	Osnowa	Napelniaz		Wydajność nominalna (kg/h)
			PLA (%mas)	GR (%mas.)	AP (%mas.)	
PLA/GR/AP	rozdrob.	S1	100	-	-	5
	rozdrob.	S2	100	-	-	2
	rozdrob.	S3	80	10	10	5
	rozdrob.	S4	80	10	10	2
	granulat	G1	100	-	-	5
	granulat	G2	100	-	-	2
	granulat	G3	80	10	10	5
	granulat	G4	80	10	10	2

Proces prowadzono przy jednakowych nastawach temperatury i prędkości ślimaków dla wszystkich próbek. Prędkość obrotowa ślimaków wynosiła 200 obr/min, a temperatury poszczególnych stref wynosiły odpowiednio: 155°C, 165°C, 175°C, 180°C oraz 185°C dla głowicy. Takie założenie umożliwiło porównanie wpływu postaci PLA i obecności dodatków na przebieg procesu bez nakładania efektów wynikających ze zmiany nastaw technologicznych.

Tab. 5.9. Parametry wejściowe procesu wytłaczania dwuślimakowego kompozytów PLA/GR/AP.

Parametr	Jednostka	Wartość
Prędkość obrotowa	Obr/min	200
Temperatura – I strefa	°C	155
Temperatura – II strefa	°C	165
Temperatura – III strefa	°C	175
Temperatura – IV strefa	°C	180
Temperatura – głowica	°C	185
Wydajność nominalna	kg/h	2; 5

W trakcie wytłaczania rejestrowano rzeczywistą wydajność, moment obrotowy na wałach ślimaków, pobór mocy napędu głównego, jednostkowe zużycie energii, rzeczywistą temperaturę stopu oraz temperatury w strefach grzewczych. Wyniki zestawiono w Tab. 5.10.

Tab. 5.10. Rzeczywiste parametry procesu wytłaczania dwuślimakowego PLA i PLA/GR/AP.

Parametr	S1	S2	S3	S4	G1	G2	G3	G4
Wydajność nominalna [kg/h]	5	2	5	2	5	2	5	2
Wydajność rzeczywista [g/h]	5017	2004	5026	1998	4932	1998	4712	2014
Moment obrotowy na wałach ślimaków [Nm]	20,16	15,12	18,36	11,16	27,36	19,44	27,00	20,88
Pobór mocy napędu głównego [kW/h]	0,73	0,54	0,57	0,40	0,97	0,69	1,02	0,75
Jednostkowe zużycie energii [kWh/kg]	0,146	0,269	0,113	0,200	0,197	0,345	0,216	0,372

Temperatura stopu na głowicy [°C]	197	198	198	199	199	200	201	201
Temperatura rzeczywista strefy I [°C]	156	156	156	155	156	157	155	155
Temperatura rzeczywista strefy II [°C]	168	167	166	167	166	166	162	162
Temperatura rzeczywista strefy III [°C]	178	176	174	177	177	178	177	179
Temperatura rzeczywista strefy IV [°C]	181	180	180	181	180	181	181	183
Temperatura rzeczywista głowicy [°C]	183	185	185	186	185	181	186	187
Wynoszenie materiału przez odgazowanie	-	-	-	-	tak	-	tak	-

Analiza danych procesowych wykazała, że postać PLA istotnie wpływała na przebieg wytłaczania. Dla czystego PLA stwierdzono mniejsze jednostkowe zużycie energii napędu głównego podczas wytłaczania w porównaniu z granulatem. Przy wydajności 5 kg/h jednostkowe zużycie energii dla próbki S1 wynosiło 0,146 kWh/kg, natomiast dla próbki G1 0,197 kWh/kg. Przy wydajności 2 kg/h wartości te wynosiły odpowiednio 0,269 kWh/kg dla S2 oraz 0,345 kWh/kg dla G2. Oznacza to zmniejszenie jednostkowego zużycia energii o około 26% dla wydajności 5 kg/h oraz około 22% dla wydajności 2 kg/h.

Jeszcze wyraźniejszy efekt zaobserwowano dla kompozytów PLA/GR/AP. Dla próbki S3, otrzymanej z rozdrobnionego PLA przy wydajności 5 kg/h, jednostkowe zużycie energii napędu głównego podczas wytłaczania wynosiło 0,113 kWh/kg, podczas gdy dla odpowiadającej jej próbki G3, otrzymanej z granulatu, było równe 0,216 kWh/kg. Przy wydajności 2 kg/h wartości te wynosiły odpowiednio 0,200 kWh/kg dla S4 oraz 0,372 kWh/kg dla G4. Zastosowanie rozdrobnionego PLA zmniejszało więc jednostkowe zużycie energii dla kompozytów o około 48% przy wydajności 5 kg/h oraz około 46% przy wydajności 2 kg/h.

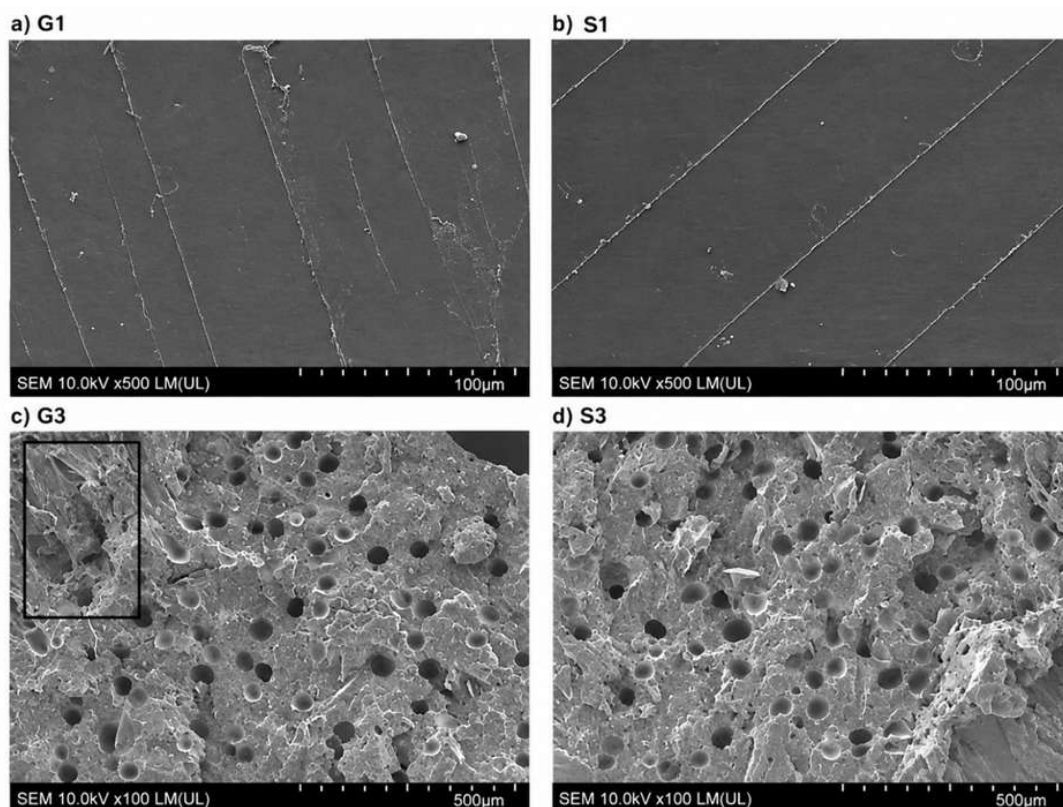
Różnice te wskazują, że granulowana postać PLA wymagała większego nakładu energii na uplastycznienie i wymieszanie z dodatkami. W przypadku czystego PLA wynikało to przede wszystkim z konieczności intensywniejszego uplastycznienia większych granulek w pierwszej strefie ugniatającej. W przypadku kompozytów efekt ten był dodatkowo wzmacniany przez obecność proszkowych dodatków, które różniły się rozmiarem cząstek i właściwościami przepływu od granulatu PLA. Zastosowanie rozdrobnionego PLA zmniejszało różnice geometryczne między składnikami mieszaniny i sprzyjało bardziej równomiernemu podawaniu materiału do układu plastyfikującego.

Istotne obserwacje dotyczyły również pracy układu odgazowania. Podczas przetwarzania próbek z serii S nie obserwowano wynoszenia polimeru przez kanał

odgazowania. Natomiast dla próbek z serii G, szczególnie G3, zauważono wydostawanie się materiału przez odgazowanie. Zjawisko to wskazuje na mniej stabilny przebieg uplastyczniania i transportu mieszaniny zawierającej granulaty PLA oraz proszkowe dodatki. Dodatkowo podczas wytłaczania próbek G3 i G4 obserwowano tendencję do segregacji składników w zbiorniku dozującym: grafit i polifosforan amonu koncentrowały się w dolnej części zasobnika, natomiast granulki PLA przemieszczały się ku górze. Mieszadło w dozowniku częściowo ograniczało to zjawisko, jednak nie eliminowało go całkowicie.

Z punktu widzenia stabilności procesu jest to wynik szczególnie istotny. Pokazuje on, że nawet w przypadku zastosowania wytłaczarki dwuślimakowej, etap przygotowania i podawania mieszaniny do układu plastyfikującego może ograniczać jednorodność kompozytu. Rozdrobnienie PLA nie było więc jedynie sposobem kompensacji słabszego mieszania w wytłaczarce jednoślimakowej, lecz okazało się rozwiązaniem korzystnym również w procesie dwuślimakowym, głównie ze względu na poprawę warunków dozowania, ograniczenie segregacji składników oraz zmniejszenie obciążenia energetycznego procesu.

Jednorodność kompozytów oceniono na podstawie obserwacji przełomów wykonanych za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Porównano próbki czystego PLA oraz kompozytów PLA/GR/AP otrzymanych z granulatu i rozdrobnionego PLA. Obrazy SEM przedstawiono na Rys. 5.3.



Rys. 5.3. Obrazy SEM przełomów próbek PLA i PLA/GR/AP otrzymanych z granulatu oraz rozdrobnionego PLA. (a) G1 – niemodyfikowany PLA w postaci granulatu, (b) S2 – niemodyfikowany PLA w postaci rozdrobnionej, (c) G3 – kompozyt PLA/GR/AP otrzymany z zastosowaniem PLA w postaci granulatu oraz (d) S3 – kompozyt PLA/GR/AP otrzymany z zastosowaniem PLA w postaci rozdrobnionej. Ramką na mikrofotografii próbki G3 zaznaczono obszar aglomeracji grafitu. Źródło: Fiedurek i in. [181].

Obrazy SEM wykazały wyraźne różnice między czystym PLA a kompozytami PLA/GR/AP. Próbki czystego PLA charakteryzowały się jednorodną strukturą przełomu, natomiast w kompozytach obserwowano strukturę porowatą. Na podstawie samych obrazów SEM nie ustalono jednoznacznie przyczyny porowatości, lecz obecność porów o zbliżonym, cylindrycznym kształcie i średnicy około 50 µm prawdopodobnie wiąże się ze wstępną ekspansją płatków grafitu podczas przetwórstwa – karta charakterystyki dla wybranego grafitu wskazuje temperaturę ekspansji powyżej 250 °C, lecz, według producenta, jest to temperatura pełnej ekspansji grafitu. W przestrzeniach między porami widoczne było rozmieszczenie fazy napełniającej w osnowie PLA.

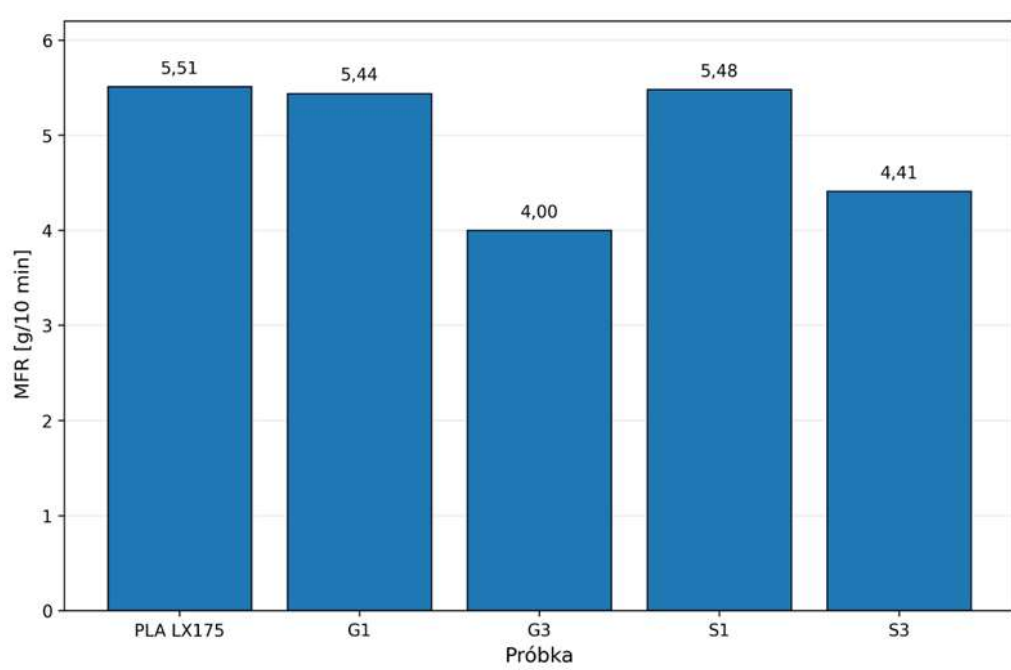
Porównanie próbek G3 i S3 wskazało na korzystniejszą dyspersję dodatków w kompozycie otrzymanym z rozdrobnionego PLA. W próbce G3 widoczne były pojedyncze aglomeraty grafitu, natomiast w próbce S3 rozmieszczenie dodatków było bardziej równomierne. Wynik ten potwierdza, że zmniejszenie rozmiaru cząstek

osnowy polimerowej poprawia warunki wstępnego wymieszania i ogranicza segregację składników przed uplastycznieniem, co przekłada się na jednorodność kompozytu po wytłaczaniu.

Właściwości reologiczne materiałów oceniono na podstawie wskaźnika szybkości płynięcia MFR. Wyniki zestawiono w Tab. 5.11 oraz przedstawiono graficznie na Rys. 5.4.

Tab. 5.11. Wartości MFR dla PLA i kompozytów PLA/GR/AP otrzymanych z granulatu oraz rozdrobnionego PLA.

Próbka	Wartość [g/10 min]
PLA LX175	5,51
G1	5,44
G3	4,0
S1	5,48
S3	4,41



Rys. 5.4. Wartości MFR dla PLA i kompozytów PLA/GR/AP otrzymanych z granulatu oraz rozdrobnionego PLA.

Wartości MFR dla czystego PLA po przetwórstwie były zbliżone niezależnie od postaci materiału wejściowego. Dla próbki S1 wartość MFR wynosiła 5,48 g/10 min, a dla próbki G1 5,44 g/10 min, przy wartości 5,51 g/10 min dla granulatu PLA przed przetwórstwem. Wyniki te wskazują, że rozdrobnienie PLA zastosowane w badanym zakresie nie spowodowało wyraźnego wzrostu MFR po procesie wytłaczania, co pozwala zakładać, że konfiguracja układu plastyfikującego nie spowodowała degradacji materiału – wskazane odchylenia mieszczą się poniżej 2 %, co przy pomiarze MFR można uznać

za błąd pomiarowy. Jest to ważne, ponieważ rozdrabnianie polimeru mogłoby potencjalnie zwiększać podatność materiału na degradację termomechaniczną lub hydrolityczną w dalszym przetwórstwie. W analizowanym przypadku nie zaobserwowano jednak wzrostu płynności stopu, który wskazywałby na znaczne obniżenie lepkości materiału po rozdrobnieniu i wytłaczaniu.

Dla kompozytów PLA/GR/AP wartości MFR były niższe niż dla czystego PLA. Próbką S3 osiągnęła wartość 4,41 g/10 min, natomiast próbka G3 4,00 g/10 min. Obniżenie MFR po wprowadzeniu dodatków można wiązać ze wzrostem oporów przepływu stopu wynikającym z obecności fazy stałej. Jest to zachowanie typowe dla układów zawierających cząstkowe napełniacze obojętne lub półaktywne, które ograniczają swobodę przepływu osnowy polimerowej. W przeciwieństwie do wyników uzyskanych w poprzednim etapie dla grafitu E90, zastosowanie GrafGuardu wraz z APP nie prowadziło do wzrostu MFR.

W celu uzupełnienia oceny wpływu postaci PLA i dodatków na strukturę materiału wykonano analizę DSC. Wyniki tej części badań wykorzystano pomocniczo, ponieważ głównym kryterium w omawianym etapie była ocena przebiegu procesu i jednorodności kompozytu.

Tab. 5.12. Wyniki DSC dla PLA i kompozytów PLA/GR/AP otrzymanych metodą wytłaczania dwuślimakowego.

Grzanie 1						
Nazwa próbki	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	ΔH _{cc} [J/g]	X _c [%]
G1	153,01	-25,99	61,18	-	-	-
S1	150,80	-27,37	62,47	103,85	23,23	4,5
G3	151,96	-22,99	58,07	108,36	21,68	0
S3	151,79	-22,31	61,75	112,20	21,49	0

Grzanie 2						
Nazwa próbki	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	ΔH _{cc} [J/g]	X _c [%]
G1	150,58	-26,23	60,43	116,53	27,81	0
S1	149,71	-27,62	60,04	114,02	27,90	0
G3	152,80	-11,74	60,08	125,86	11,72	0
S3	154,00	-2,77	60,70	133,51	3,17	0

Wyniki DSC wskazały, że dodatek grafitu i polifosforanu amonu nie powodował istotnych zmian temperatury zeszklenia ani temperatury topnienia PLA.

W drugim grzaniu wartości T_g dla wszystkich próbek wynosiły około 60°C , a temperatury topnienia pozostawały zbliżone. Zmiany dotyczyły głównie entalpii topnienia, entalpii zimnej krystalizacji oraz temperatury zimnej krystalizacji. W przypadku kompozytów zawierających grafit i AP obserwowano zmniejszenie entalpii topnienia oraz entalpii zimnej krystalizacji, a także wzrost temperatury zimnej krystalizacji. Efekty te mogą wynikać z obecności dużych płatków grafitu oraz ograniczeń w ich pełnej dyspersji w osnowie PLA.

Z punktu widzenia celu tego etapu badań wyniki DSC potwierdzają, że różnice między próbkami wynikały przede wszystkim z obecności dodatków i warunków ich rozmieszczenia w osnowie, a nie z zasadniczej zmiany temperatur charakterystycznych PLA. Analiza ta miała więc znaczenie uzupełniające wobec obserwacji procesu, SEM oraz MFR.

Przeprowadzony etap badań wykazał, że postać PLA ma kluczowe znaczenie dla przebiegu wytłaczania dwuślimakowego kompozytów wieloskładnikowych. Zastosowanie rozdrobnionego PLA zmniejszyło jednostkowe zużycie energii, ograniczyło problemy w strefie odgazowania oraz zmniejszyło tendencję do segregacji składników podczas dozowania. Jednocześnie obserwacje SEM wskazały na lepszą dyspersję dodatków w kompozycie otrzymanym z rozdrobnionego PLA niż w kompozycie przygotowanym z granulatu. Wyniki MFR nie wykazały niekorzystnego wzrostu płynności stopu po rozdrobnieniu PLA, co pozwala uznać, że zastosowana metoda przygotowania surowca nie prowadziła do wyraźnego pogorszenia właściwości reologicznych.

Uzyskane wyniki uzasadniły przyjęcie wytłaczania dwuślimakowego współbieżnego jako technologii właściwej do dalszych badań oraz potwierdziły zasadność stosowania rozdrobnionego PLA jako postaci materiału wsadowego. W kolejnym etapie analizie poddano skuteczność zastosowanego układu grafit ekspandowalny/polifosforan amonu w ograniczaniu palności PLA, traktując go jako wariant przejściowy przed doбором finalnej kompozycji niepalniającej.

5.3 Weryfikacja skuteczności układu niepalniającego i dobór składu do badań zasadniczych

Po określeniu wpływu postaci PLA na przebieg wytłaczania dwuślimakowego przeprowadzono ocenę skuteczności zastosowanego układu niepalniającego. Wariant PLA/GR/AP, zawierający grafit ekspandowalny GrafGuard® 250–50N oraz polifosforan amonu Exolit AP 428, traktowano jako układ przejściowy. Jego zastosowanie miało

na celu sprawdzenie, czy połączenie grafitu ekspandowalnego z dodatkiem fosforowym umożliwia skuteczniejsze ograniczenie intensywności spalania PLA niż zastosowanie samego dodatku grafitowego.

Ocenę właściwości ogniowych wykonano metodą kalorymetrii stożkowej. Analizie poddano czas do zapłonu TTI, całkowite wydzielone ciepło THR, maksymalną szybkość wydzielania ciepła pHRR, szybkość ubytku masy MLR, czas do zgaśnięcia płomienia TTF oraz całkowitą produkcję dymu TSP. Wyniki uzyskane dla próbek referencyjnych PLA oraz kompozytów PLA/GR/AP zestawiono w Tab. 5.13.

Tab 5.13. Wyniki kalorymetrii stożkowej PLA oraz kompozytów PLA/GR/AP otrzymanych metodą wytłaczania dwuślimakowego.

Próbka	Czas zapłonu (TTI)	Maks. szybkość wydzielania ciepła (pHRR)	Całkowite ciepło wydzielone (THR)	Szybkość ubytku masy [MLR]	Czas do zgaśnięcia płomienia [TTF]	Całkowita ilość wydzielonego dymu [TSP]
	[s]	[kW/m ²]	[MJ/m ²]	[g/(m ² s)]	[s]	[m ²]
G1	35	597,59	124,1	25,3	354	0,1
S1	34	576,86	110,06	18,13	331	0,1
G3	24	375,19	89,5	4,08	1442	3,23
S3	22	395,39	112,5	8,75	725	4,60

Wprowadzenie układu GrafGuard/AP spowodowało zmniejszenie maksymalnej szybkości wydzielania ciepła. Dla próbki G3 wartość pHRR była niższa o około 37% względem G1, natomiast dla próbki S3 o około 31% względem S1. Obniżeniu uległa również szybkość ubytku masy, co wskazuje na zmianę przebiegu spalania i ograniczenie intensywności rozkładu materiału w warunkach badania kalorymetrem stożkowym.

Uzyskany efekt nie był jednak wystarczający do przyjęcia układu GrafGuard/AP jako końcowej kompozycji przeznaczonej do badań zasadniczych. W przypadku próbki S3, otrzymanej z rozdrobnionego PLA, nie uzyskano obniżenia THR względem próbki S1. Dodatkowo czas do zapłonu uległ skróceniu z 34 do 22 s, a wartość TSP wzrosła z 0,10 do 4,60 m². Oznacza to, że układ GrafGuard/AP ograniczał maksymalną intensywność wydzielania ciepła i szybkość ubytku masy, lecz jednocześnie nie poprawiał odporności na inicjację zapłonu i powodował znaczny wzrost produkcji dymu.

Wariant G3 charakteryzował się korzystniejszymi wartościami THR i MLR niż S3, jednak wyniki te należy interpretować łącznie z obserwacjami morfologicznymi. W poprzednim etapie stwierdzono mniej równomierne rozmieszczenie dodatków

w kompozycie otrzymanym z granulatu PLA, w tym obecność aglomeratów. Z tego względu pojedyncze korzystniejsze parametry spalania próbki G3 nie stanowiły wystarczającej podstawy do zmiany wcześniejszej decyzji dotyczącej stosowania rozdrobnionej postaci PLA jako materiału wsadowego. Ponadto, zaobserwowane pory dla tego układu, które nie wystąpiły w próbce z grafitem E90 analizowanej w podrozdziale 5.1, budzą obawy co do dalszego stosowania GrafGuard w kompozycie z w kontekście potencjalnego obniżenia właściwości mechanicznych kompozytu.

Na podstawie wyników uzyskanych dla PLA/GR/AP przyjęto, że kierunek modyfikacji oparty na połączeniu grafitu ekspandowalnego i związku fosforowego jest uzasadniony, jednak wymaga zmiany składu. Wariant GrafGuard/AP wykazał działanie ograniczające intensywność spalania, ale nie zapewnił korzystnego bilansu wszystkich analizowanych parametrów. Szczególnie ważne były: niewystarczające obniżenie pHRR, brak poprawy THR dla próbki S3 oraz znaczny wzrost produkcji dymu.

W dalszej części badań wstępnych wykonano próbę weryfikacyjną kompozytu zawierającego PLA, grafit ekspandowalny E90 oraz fosfoorganiczny środek ograniczający palność 3,9-dimetylo-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-difosfaspiro[5.5]undekan-3,9-dioksyd, oznaczany dalej jako CP. Skład kompozytu wynosił 80% mas. PLA, 10% mas. E90 oraz 10% mas. CP. Dobór tego układu wynikał z konieczności zwiększenia skuteczności działania fazy grafitowej oraz zastąpienia AP dodatkiem fosfoorganicznym o innym mechanizmie oddziaływania w czasie rozkładu termicznego i spalania.

Kompozyt PLA/E90/CP otrzymano metodą wytłaczania dwuślimakowego współbieżnego, z wykorzystaniem sposobu przygotowania i prowadzenia procesu analogicznego jak dla próbek PLA/GR/AP. Składniki odważano, wstępnie mieszano, a następnie dozowano do leja zasypowego wytłaczarki. Proces prowadzono przy następujących nastawach temperatury: 155°C, 160°C, 165°C, 170°C oraz 175°C na głowicy. Prędkość obrotowa ślimaków wynosiła 250 obr/min, a wydajność dozowania 5 kg/h. Parametry procesu zestawiono w Tab. 5.14.

Tab. 5.14. Parametry wytłaczania testowego kompozytu PLA/E90/CP.

Parametr	Jednostka	Wartość
Prędkość obrotowa	Obr/min	250
Temperatura – I strefa	°C	160
Temperatura – II strefa	°C	165
Temperatura – III strefa	°C	170
Temperatura – IV strefa	°C	175
Temperatura – głowica	°C	175
Wydajność nominalna	kg/h	3,5

Tab. 5.15. Skład testowego kompozytu PLA/E90/CP.

Material	Oznaczenie	Dozowanie [% mas]	Funkcja w kompozycie	Przygotowanie / uwagi technologiczne
PLA LX175 rozdrobniony	PLA	80	osnowa polimerowa	suszenie 65°C/7 h
Grafit ekspandowalny C4N E90	E90	10	Grafit ekspandowalny	suszenie 100°C/4 h
cykliczny związek fosfoorganiczny AFFLAMIT PCO 962	CP	10	cykliczny związek fosfoorganiczny, składnik układu niepalniącego	dodawany bez suszenia

Dla kompozytu PLA/E90/CP wykonano badania kalorymetrem stożkowym. Przeprowadzono 3 pomiary, a uśrednione wyniki zestawiono w Tab. 5.16 i porównano z próbką S3, ponieważ wariant ten otrzymano z rozdrobnionego PLA i stanowił bezpośredni punkt odniesienia dla dalszych badań.

Tab. 5.16. Wyniki kalorymetrii stożkowej kompozytu PLA/E90/CP.

Próbka	Czas zaplonu (TTI)	Maks. szybkość wydzielania ciepła (pHRR)	Całkowite ciepło wydzielone (THR)	Szybkość ubytku masy [MLR]	Czas do zgaśnięcia płomienia [TTF]	Całkowita ilość wydzielonego dymu [TSP]
	[s]	[kW/m ²]	[MJ/m ²]	[g/(m ² ·s)]	[s]	[m ²]
PLA/E90/CP	21	179,17	76,33	5,38	1044	0,3

Porównanie wyników wskazuje, że kompozyt PLA/E90/CP charakteryzował się korzystniejszym przebiegiem spalania niż wariant PLA/GR/AP otrzymany z rozdrobnionego PLA. Względem próbki S3 wartość pHRR zmniejszyła się z 395,39 do 179,17 kW/m², co odpowiada redukcji o około 55%. Jednocześnie THR zmniejszyło się ze 112,5 do 76,33 MJ/m², a MLR z 8,75 do 5,38 g/(m²·s). Wyniki te wskazują, że układ E90/CP ograniczał zarówno maksymalną intensywność wydzielania ciepła, jak i całkowitą ilość ciepła wydzielonego w czasie badania.

Szczególnie istotna była zmiana całkowitej produkcji dymu. Dla próbki S3 wartość TSP wynosiła 4,60 m², natomiast dla kompozytu PLA/E90/CP średnio 0,30 m². Oznacza to, że zastosowanie układu E90/CP pozwoliło ograniczyć jeden z głównych niekorzystnych efektów obserwowanych dla wariantu GrafGuard/AP. W analizowanym układzie uzyskano więc nie tylko niższe wartości pHRR i THR, lecz również znacznie mniejszą produkcję dymu.

Czas do zapłonu kompozytu PLA/E90/CP wynosił średnio 20,67 s i był krótszy niż dla próbki S3 oraz próbek referencyjnych PLA. Oznacza to, że zastosowany układ nie poprawiał odporności materiału na inicjację zapłonu. Jednocześnie średni czas do zgaśnięcia płomienia wynosił 1044,33 s, przy wyraźnie obniżonych wartościach pHRR, THR i MLR. Wskazuje to na zmianę charakteru spalania: materiał ulegał zapłonowi relatywnie szybko, jednak po zapłonie proces przebiegał z mniejszą intensywnością.

Na podstawie uzyskanych wyników kompozycję PLA/E90/CP uznano za korzystniejszą od wariantu PLA/GR/AP i przyjęto jako skład do badań zasadniczych. Decyzja ta wynikała przede wszystkim z znacznego obniżenia pHRR, THR, MLR oraz TSP względem próbki S3. Kompozyt PLA/E90/CP nadal ulegał zapłonowi, lecz wykazywał znaczne ograniczenie intensywności spalania po zapłonie.

Wartości brzegowe procesu ustalono, biorąc pod uwagę uzyskane z badań wstępnych dane, właściwości składników oraz specyfikę procesu wytłaczania dwuślimakowego i ograniczenia dostępnych urządzeń przetwórczych. Wydajność procesu przyjęto w zakresie 2-5 kg/h, gdyż stanowią odpowiednio 33,3 i 83,3 % maksymalnej teoretycznej wydajności zastosowanej wytłaczarki dwuślimakowej Theysohn/Buhler TSK20/40D, co stanowi znaną praktykę produkcyjną dla tego typu urządzeń. Ponadto wskazano, że przy 5 kg/h w przypadku granulatu dochodzi do wynoszenia materiału przez elementy układu odgazowania, a dla osnowy w postaci proszku jeszcze nie, więc tą wartość przyjęto za maksymalną. W praktyce produkcyjnej stosuje się również zakres 20 -60 % maksymalnej prędkości obrotowej wytłaczarek w celu wydłużenia żywotności układu plastyfikującego oraz uniknięcia lokalnych punktów podwyższania temperatury na powierzchni interakcji ślimaka i materiału wytłaczanego spowodowanych wysokimi siłami ścinającymi, co może prowadzić do zwiększonej degradacji tworzyw polimerowych wrażliwych na degradację termomechaniczną, do których należy PLA, stąd zakres 150 - 350 obr/min, który stanowi odpowiednio 25 i 58,3% maksymalnej prędkości obrotowej urządzenia, wynoszącej 600 obr/min. Temperatury wytłaczania wyznaczono na podstawie tzw. „okna przetwórczego” właściwego dla PLA, czyli zakresu temperatury pomiędzy temperaturą topnienia a temperaturą degradacji termicznej, wynoszącego 155 – 237 °C. Zakres temperatur wytłaczania ograniczono w celu ograniczenia wzrostu wskaźnika występującego powyżej 200 °C dla kompozytów zawierających E90 oraz możliwy wzrost temperatury stopu pod wpływem sił ścinania indukowanych przez elementy ugniatające ślimaków,

przyjmując zakres 160 – 190 °C dla ostatniej strefy grzewczej cylindra oraz głowicy, ponadto przyjęto obniżenie o 5, 10 i 15 °C odpowiednio dla III, II i I strefy grzewczej cylindra w celu zachowania gradientowego charakteru wzrostu temperatur w układzie plastyfikującym.

Przeprowadzona weryfikacja zamknęła etap doboru składu kompozytu. W badaniach zasadniczych jako stały układ materiałowy przyjęto kompozycję PLA/E90/CP o zawartości 80% mas. PLA, 10% mas. grafitu ekspandowalnego E90 oraz 10% mas. CP. Dalsze badania ukierunkowano na ocenę wpływu parametrów procesu wytłaczania, tj. temperatury, prędkości obrotowej ślimaków i wydajności, na właściwości otrzymywanych kompozytów.

6. BADANIA ZASADNICZE

6.1 Zakres zmienności parametrów wytłaczania

a) Kompozyt przyjęty do badań zasadniczych

Na podstawie wyników badań wstępnych do badań zasadniczych przyjęto kompozyt PLA/E90/CP, zawierający 80% mas. PLA, 10% mas. grafitu ekspandowalnego E90 oraz 10% mas. cyklicznego związku fosfoorganicznego CP. Skład ten wybrano po porównaniu wcześniejszych wariantów PLA/GR oraz PLA/GR/APP, w których oceniano wpływ rodzaju dodatku grafitowego, postaci PLA oraz obecności dodatku fosforowego na przebieg wytłaczania, właściwości reologiczne, morfologię i zachowanie podczas spalania.

W badaniach zasadniczych skład kompozytu pozostawał stały. Przyjęcie stałego składu było konieczne, ponieważ umożliwiało ocenę wpływu parametrów wytłaczania bez nakładania się efektów wynikających ze zmiany zawartości lub rodzaju dodatków. Zmiennymi w badaniach zasadniczych były wyłącznie parametry procesu: wydajność dozowania, prędkość obrotowa ślimaków oraz temperatura wytłaczania. Takie założenie pozwalało powiązać różnice właściwości próbek z warunkami ich otrzymywania.

Skład kompozytu przyjętego do badań zasadniczych przedstawiono w Tab. 6.1.

Tab. 6.1. Skład kompozytu PLA/E90/CP przyjętego do badań zasadniczych

Material	Oznaczenie	Dozowanie [% mas]
PLA LX175 rozdrobniony	PLA	80
Grafit ekspandowalny C4N E90	E90	10
cykliczny związek fosfoorganiczny	CP	10

b) Próbką odniesienia

Przed realizacją planu Hartleya wykonano próbkę odniesienia oznaczoną jako próbka 0. Próbkę tę otrzymano z niemodyfikowanego PLA, bez dodatku grafitu ekspandowalnego oraz cyklicznego związku fosfoorganicznego. Jej zastosowanie umożliwiło porównanie właściwości końcowego kompozytu PLA/E90/CP z właściwościami osnowy polimerowej przetwarzanej w zbliżonych warunkach technologicznych.

Próbkę 0 wykonano przy parametrach odpowiadających środkowemu zakresowi zmiennych przyjętych w planie Hartleya. Takie rozwiązanie pozwalało ograniczyć wpływ skrajnych warunków przetwórstwa na właściwości czystego PLA i traktować uzyskane wyniki jako odniesienie dla oceny wpływu modyfikacji kompozytu. Próbka 0 nie była włączona do matrycy planu Hartleya, ponieważ różniła się składem od pozostałych

próbek. Wykorzystano ją natomiast w badaniach porównawczych właściwości mechanicznych, palności oraz podatności na obróbkę skrawaniem.

Parametry wytłaczania próbki 0 przedstawiono w Tab. 6.2.

Tab. 6.2. Parametry wytłaczania próbki odniesienia z czystego PLA.

Parametr	Jednostka	Wartość
Prędkość obrotowa	Obr/min	250
Temperatura – I strefa	°C	160
Temperatura – II strefa	°C	165
Temperatura – III strefa	°C	170
Temperatura – IV strefa	°C	175
Temperatura – głowica	°C	175
Wydajność nominalna	kg/h	3,5

Wyniki uzyskane dla próbki 0 wykorzystano jako poziom odniesienia przy ocenie zmian właściwości wynikających z wprowadzenia dodatków E90 i CP. Z tego względu próbka 0 nie była uwzględniana przy wyznaczaniu modeli opisujących wpływ parametrów wytłaczania na właściwości kompozytu PLA/E90/CP, lecz pełniła funkcję porównawczą wobec próbek otrzymanych według planu Hartleya.

c) Zakres zmienności parametrów procesu

W badaniach zasadniczych analizie poddano wpływ trzech parametrów wytłaczania: wydajności dozowania, prędkości obrotowej ślimaków oraz temperatury wytłaczania. Parametry te wybrano jako zmienne wejściowe, ponieważ bezpośrednio wpływają na przebieg uplastyczniania, transportu i mieszania kompozytu PLA/E90/CP w układzie dwuślimakowym.

Wydajność dozowania decyduje o ilości kompozytu wprowadzanej do układu plastyfikującego w jednostce czasu, a tym samym wpływa na stopień wypełnienia kanałów ślimaków oraz czas przebywania kompozytu w cylindrze. Prędkość obrotowa ślimaków określa intensywność transportu i mieszania oraz poziom oddziaływań ścinających. Temperatura wytłaczania wpływa na warunki uplastyczniania PLA, lepkość stopu oraz rzeczywiste obciążenie cieplne kompozytu w czasie procesu.

Zakresy zmiennych przyjęto na podstawie badań wstępnych, w których określono warunki umożliwiające stabilne otrzymywanie kompozytu PLA/E90/CP. Dla każdej zmiennej przyjęto trzy poziomy wartości: niski, środkowy i wysoki. Wartości te przedstawiono w Tab. 6.3.

Tab. 6.3. Zmienne wejściowe procesu wytłaczania kompozytu PLA/E90/CP.

Parametr	Symbol	Poziom niski	Poziom średni	Poziom wysoki	Jednostka
Wydajność dozowania	Q	2,0	3,5	5	kg/h
Prędkość obrotowa ślimaków	n	150	250	350	obr/min
Temperatura wytłaczania	T	160	175	190	°C

Przyjęty zakres wydajności dozowania obejmował wartości od 2,0 do 5,0 kg/h. Dolny poziom umożliwił ocenę przebiegu procesu przy mniejszym obciążeniu układu plastyfikującego i dłuższym czasie przebywania kompozytu w cylindrze. Górny poziom odpowiadał warunkom większego napełnienia układu oraz krótszego czasu oddziaływania cieplno-mechanicznego.

Zakres prędkości obrotowej ślimaków wynosił od 150 do 350 obr/min. Wartości te pozwalały porównać przebieg wytłaczania przy mniejszej i większej intensywności transportu oraz mieszania. Przyjęcie poziomu środkowego 250 obr/min umożliwiało odniesienie wyników do warunków pośrednich, niewynikających ze skrajnego obciążenia mechanicznego kompozytu.

Temperaturę wytłaczania zmieniano w zakresie od 160 do 190°C. Wartość ta odnosiła się do temperatury głowicy oraz ostatniej, IV strefy grzejnej cylindra. Temperatury III, II i I strefy grzejnej były odpowiednio o 5, 10 i 15°C niższe, co pozwalało zachować gradient temperaturowy układu plastyfikującego. Przyjęty zakres obejmował warunki wystarczające do uplastycznienia PLA, a jednocześnie umożliwiał ocenę wpływu zwiększonego obciążenia cieplnego na przebieg procesu oraz właściwości otrzymanych próbek. Dobór tego zakresu był istotny ze względu na obecność grafitu ekspandowalnego i CP, których rozmieszczenie oraz zachowanie w osnowie PLA mogły zależeć od lepkości stopu i intensywności mieszania.

Dla potrzeb opracowania zależności modelowych wartości rzeczywiste zmiennych przeliczono na wartości kodowane. Przyjęto oznaczenia: x_1 dla wydajności dozowania, x_2 dla prędkości obrotowej ślimaków oraz x_3 dla temperatury wytłaczania:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= \frac{Q - 3,5}{1,5} \\
 x_2 &= \frac{n - 250}{100} \\
 x_3 &= \frac{T - 175}{15}
 \end{aligned}
 \tag{6.1}$$

Zastosowanie wartości kodowanych umożliwiło porównywanie wpływu poszczególnych zmiennych niezależnie od ich jednostek i zakresów liczbowych. Wartości kodowane wykorzystano następnie przy opracowaniu modeli opisujących zależności między parametrami wytłaczania a odpowiedziami analizowanymi w dalszej części rozdziału.

d) Matryca planu Hartleya

Badania zasadnicze przeprowadzono według trójczynnikowego planu Hartleya. Zmiennymi wejściowymi były: wydajność dozowania Q , prędkość obrotowa ślimaków n oraz temperatura wytłaczania T . Dla każdej zmiennej przyjęto trzy poziomy wartości: niski, środkowy i wysoki. Temperatura T oznaczała temperaturę głowicy oraz IV strefy grzejnej cylindra, natomiast temperatury wcześniejszych stref były obniżane względem niej zgodnie z przyjętym gradientem temperaturowym.

Zastosowanie planu Hartleya pozwoliło ograniczyć liczbę prób wytłaczania przy jednoczesnym zachowaniu możliwości ilościowego opisu wpływu parametrów procesu na wybrane właściwości kompozytu. Pełny plan trójpoziomowy dla trzech czynników wymagałby wykonania 27 prób, natomiast zastosowana matryca obejmowała 11 prób. Było to ważne ze względu na materiałochłonność procesu, czas przygotowania próbek oraz konieczność wykonania dla każdej serii dalszych badań właściwości.

Matrycę planu doświadczeń przedstawiono w Tab. 6.4. Próby od 1 do 11 wykonano dla stałego składu kompozytu PLA/E90/CP. Zmieniano wyłącznie parametry procesu wytłaczania, co umożliwiło późniejsze powiązanie różnic właściwości próbek z warunkami ich otrzymywania.

Tab. 6.4. Matryca planu Hartleya dla wytłaczania kompozytu PLA/E90/CP.

Nr próby	Q [kg/h]	n [obr/min]	T_z [°C]	x_1	x_2	x_3
1	5,0	350	190	+1	+1	+1
2	5,0	150	160	+1	-1	-1
3	2,0	350	160	-1	+1	-1
4	2,0	150	190	-1	-1	+1
5	5,0	250	175	+1	0	0
6	2,0	250	175	-1	0	0
7	3,5	350	175	0	+1	0
8	3,5	150	175	0	-1	0
9	3,5	250	190	0	0	+1
10	3,5	250	160	0	0	-1
11	3,5	250	175	0	0	0

W planie uwzględniono próby, w których jednocześnie zmieniano wszystkie trzy parametry procesu, próby odpowiadające zmianie pojedynczego parametru przy

pozostałych wartościach środkowych oraz punkt centralny. Taki układ doświadczeń umożliwił ocenę wpływu liniowego, kwadratowego oraz wybranych oddziaływań między parametrami procesu na analizowane odpowiedzi.

Punkt centralny planu odpowiadał wartościom: $Q = 3,5 \text{ kg/h}$, $n = 250 \text{ obr/min}$ oraz $T = 175^\circ\text{C}$. Stanowił on odniesienie dla prób prowadzonych przy wartościach niższych i wyższych. Ze względu na stały skład kompozytu wszystkie różnice uzyskane pomiędzy próbkami z planu Hartleya rozpatrywano jako wynik zmian warunków wytłaczania.

6.2 Warunki cieplno-mechaniczne wytłaczania

Zmiana wydajności dozowania, prędkości obrotowej ślimaków oraz temperatury wytłaczania wpływała nie tylko na nominalne warunki prowadzenia procesu, lecz także na rzeczywiste obciążenie mechaniczne i cieplne kompozytu w układzie plastyfikującym. Z tego względu w pierwszym etapie analizy badań zasadniczych oceniono parametry rejestrowane podczas wytłaczania próbek wykonanych według planu Hartleya.

Analizie poddano obciążenie napędu, pobór prądu oraz temperaturę stopu. Parametry te przyjęto jako wskaźniki rzeczywistych warunków oddziaływania cieplno-mechanicznego na kompozyt PLA/E90/CP podczas jego otrzymywania. Ich ocena była konieczna przed interpretacją wyników MFR, właściwości mechanicznych oraz właściwości ogniowych, ponieważ zmiany właściwości próbek mogły wynikać nie tylko z temperatury zadanej, ale również z różnic w intensywności ścinania, stopniu wypełnienia układu plastyfikującego i czasie przebywania kompozytu w cylindrze.

a) Obciążenie układu plastyfikującego

Obciążenie układu plastyfikującego oceniono na podstawie wartości obciążenia napędu oraz poboru prądu rejestrowanych podczas wytłaczania kompozytu PLA/E90/CP. Do analizy przyjęto wartości odpowiadające ustalonemu przebiegowi procesu, po uzyskaniu ciągłego wypływu stopu z głowicy.

Zestawienie wyników dla próbek otrzymanych według planu Hartleya przedstawiono w Tab. 6.5.

Tab. 6.5. Matryca planu Hartleya dla wytłaczania kompozytu PLA/E90/CP.

Nr próby	Q [kg/h]	n[obr/min]	T _z [°C]	Obciążenie momentem [% M _{max}]	Moment obrotowy M [Nm]	Pobór prądu [A]
1	5,0	350	190	28	10,08	0,69
2	5,0	150	160	48	17,28	0,47
3	2,0	350	160	22	7,92	0,53
4	2,0	150	190	22	7,92	0,21
5	5,0	250	175	31	11,16	0,50
6	2,0	250	175	20	7,20	0,34
7	3,5	350	175	25	9,00	0,59
8	3,5	150	175	40	14,40	0,38
9	3,5	250	190	31	11,16	0,50
10	3,5	250	160	34	12,24	0,55
11	3,5	250	175	28	10,08	0,46

Obciążenie momentem podano jako wartość względną odniesioną do maksymalnego momentu obrotowego wylacarki. Dla zastosowanej wylacarki Bühler/Theysohn TSK 20 maksymalny moment obrotowy wynosił 36 Nm, dlatego wartości momentu obrotowego w Nm obliczono według zależności:

$$M = \frac{M_{rel}}{100} \times 36 \quad 6.2$$

gdzie M_{rel} oznacza względne obciążenie momentem wyrażone w procentach.

Obciążenie momentem podczas wytłaczania kompozytu PLA/E90/CP mieściło się w zakresie od 20 do 48% wartości maksymalnej, co odpowiadało momentowi obrotowemu od 7,20 do 17,28 Nm. Najmniejsze obciążenie odnotowano dla próby 6, prowadzonej przy wydajności dozowania 2,0 kg/h, prędkości obrotowej ślimaków 250 obr/min i temperaturze 175°C. Największe obciążenie wystąpiło dla próby 2, w której zastosowano wysoką wydajność dozowania, niską prędkość obrotową ślimaków oraz najniższą temperaturę wytłaczania.

Uzyskane wyniki wskazują, że obciążenie układu plastyfikującego było związane z jednoczesnym oddziaływaniem wydajności dozowania, prędkości obrotowej ślimaków i temperatury wytłaczania. Wzrost wydajności dozowania zwiększał ilość kompozytu transportowanego w układzie plastyfikującym, natomiast niższa temperatura sprzyjała zwiększeniu lepkości stopu. Największe obciążenie uzyskane w próbie 2 można zatem wiązać z połączeniem wysokiego stopnia wypełnienia układu plastyfikującego oraz większego oporu przepływu kompozytu.

Pobór prądu zmieniał się w zakresie od 0,21 do 0,69 A. Największą wartość odnotowano dla próby 1, prowadzonej przy jednocześnie wysokiej wydajności dozowania, wysokiej prędkości obrotowej ślimaków i najwyższej temperaturze

wytłaczania. Wskazuje to, że pobór prądu nie odzwierciedlał wyłącznie wartości momentu obrotowego, lecz był związany również z intensywnością pracy układu napędowego przy większej prędkości obrotowej ślimaków.

Na podstawie tych wyników stwierdzono, że przyjęty zakres parametrów wytłaczania powodował mierzalne zmiany obciążenia układu plastyfikującego. Jest to istotne dla dalszej analizy, ponieważ właściwości reologiczne, mechaniczne i ogniowe próbek należy rozpatrywać w odniesieniu do rzeczywistych warunków cieplno-mechanicznych występujących podczas ich otrzymywania.

b) Temperatura stopu

Temperaturę stopu kompozytu PLA/E90/CP rejestrowano podczas wytłaczania każdej próby wykonanej według planu Hartleya. Wartości te zestawiono z temperaturą zadaną, odnoszącą się do temperatury głowicy oraz IV strefy grzejnej cylindra. Różnicę pomiędzy temperaturą stopu a temperaturą zadaną obliczono według zależności:

$$\Delta T = T_m - T_z \quad 6.3$$

gdzie:

T_m – temperatura stopu, °C,

T_z – temperatura zadana głowicy i IV strefy cylindra, °C.

Tab. 6.6. Temperatura stopu podczas wytłaczania kompozytu PLA/E90/CP.

Nr próby	Q [kg/h]	n [obr/min]	T_z [°C]	T_m [°C]	ΔT [°C]
1	5,0	350	190	206	16
2	5,0	150	160	185	25
3	2,0	350	160	187	27
4	2,0	150	190	201	11
5	5,0	250	175	198	23
6	2,0	250	175	197	22
7	3,5	350	175	200	25
8	3,5	150	175	178	3
9	3,5	250	190	204	14
10	3,5	250	160	186	26
11	3,5	250	175	197	22

Temperatura stopu mieściła się w zakresie od 178 do 206°C. Najniższą wartość uzyskano dla próby 8, prowadzonej przy wydajności dozowania 3,5 kg/h, prędkości obrotowej ślimaków 150 obr/min i temperaturze zadanej 175°C. Najwyższą temperaturę stopu odnotowano dla próby 1, w której zastosowano najwyższą wydajność dozowania, najwyższą prędkość obrotową ślimaków oraz najwyższą temperaturę zadaną.

We wszystkich próbach temperatura stopu była wyższa od temperatury zadanej. Różnica ΔT wynosiła od 3 do 27°C. Oznacza to, że rzeczywista temperatura kompozytu w czasie wytłaczania nie była określana wyłącznie przez nastawy stref grzejnych,

lecz zależała również od warunków przepływu i intensywności oddziaływań mechanicznych w układzie plastyfikującym.

Największe wartości temperatury stopu, przekraczające 200°C, uzyskano dla prób 1, 4 i 9. Próby te prowadzono przy najwyższej temperaturze zadanej, wynoszącej 190°C, co potwierdza istotny wpływ nastawy temperaturowej na rzeczywiste warunki cieplne procesu. Jednocześnie porównanie prób wykonanych przy tej samej temperaturze zadanej 175°C wskazuje na wpływ prędkości obrotowej ślimaków. Dla próby 8, prowadzonej przy 150 obr/min, temperatura stopu wynosiła 178°C, natomiast dla próby 7, prowadzonej przy 350 obr/min, wzrosła do 200°C.

Uzyskane wyniki wskazują, że temperatura stopu stanowi istotny parametr opisu warunków wytłaczania kompozytu PLA/E90/CP. Jej wartości zależały zarówno od temperatury zadanej, jak i od prędkości obrotowej ślimaków, dlatego w dalszej analizie właściwości próbek należy uwzględniać rzeczywiste warunki cieplne występujące podczas otrzymywania kompozytu.

c) Wpływ parametrów procesu na warunki wytłaczania

Łączna analiza obciążenia momentem, poboru prądu oraz temperatury stopu pozwala określić wpływ parametrów procesu na rzeczywiste warunki wytłaczania kompozytu PLA/E90/CP. Poszczególne wielkości opisują różne aspekty procesu: obciążenie momentem odnosi się do oporu przetwarzania w układzie plastyfikującym, pobór prądu charakteryzuje obciążenie układu napędowego, natomiast temperatura stopu określa rzeczywistą temperaturę kompozytu opuszczającego głowicę.

W celu wstępnego porównania wpływu poszczególnych parametrów procesu zestawiono próby, w których zmieniano jedną zmienną wejściową przy pozostałych parametrach utrzymanych na poziomie środkowym. Zestawienie to przedstawiono w Tab. 6.7. Należy przy tym zaznaczyć, że przedstawione porównania mają charakter cząstkowy i odnoszą się wyłącznie do wybranych przekrojów planu doświadczeń. Nie opisują one pełnego wpływu parametrów procesu ani ich wzajemnych oddziaływań. Całościowa ocena zależności między parametrami wytłaczania a warunkami procesu wymaga opracowania modelu matematycznego, przedstawionego w dalszej części pracy.

Tab. 6.7. Wpływ zmiany pojedynczych parametrów procesu na obciążenie i temperaturę stopu.

Zmieniany parametr	Porównywane próby	Zmiana parametru	Zmiana obciążenia momentem [p.p.]	Zmiana momentu [Nm]	Zmiana poboru prądu [A]	Zmiana temperatury stopu [°C]
Wydajność dozowania Q	6 ► 5	2,0 ► 5,0 kg/h	+11	+3,96	+0,16	+1
Prędkość obrotowa ślimaków n	8 ► 7	150 ► 350 obr/min	-15	-5,40	+0,21	+22
Temperatura wytłaczania T	10 ► 9	160 ► 190 °C	-3	-1,08	-0,05	+18

Zwiększenie wydajności dozowania z 2,0 do 5,0 kg/h, przy stałej prędkości obrotowej ślimaków 250 obr/min i temperaturze zadanej 175°C, spowodowało wzrost obciążenia momentem z 20 do 31% wartości maksymalnej. Odpowiadało to zwiększeniu momentu obrotowego o 3,96 Nm. Jednocześnie pobór prądu wzrósł z 0,34 do 0,50 A, natomiast temperatura stopu zmieniła się nieznacznie, z 197 do 198°C. Wynik ten wskazuje, że wzrost wydajności dozowania zwiększał przede wszystkim obciążenie mechaniczne układu plastyfikującego, związane z większą ilością kompozytu transportowanego w jednostce czasu.

Wpływ prędkości obrotowej ślimaków miał odmienny charakter. Zwiększenie prędkości ze 150 do 350 obr/min, przy wydajności dozowania 3,5 kg/h i temperaturze zadanej 175°C, spowodowało spadek obciążenia momentem z 40 do 25% wartości maksymalnej. Jednocześnie pobór prądu wzrósł z 0,38 do 0,59 A, a temperatura stopu zwiększyła się z 178 do 200°C. Oznacza to, że większa prędkość obrotowa ślimaków zmniejszała opór przetwarzania wyrażony momentem, lecz zwiększała obciążenie układu napędowego oraz udział ciepła generowanego wskutek oddziaływań mechanicznych.

Zwiększenie temperatury zadanej z 160 do 190°C, przy wydajności dozowania 3,5 kg/h i prędkości obrotowej ślimaków 250 obr/min, spowodowało niewielkie zmniejszenie obciążenia momentem z 34 do 31% wartości maksymalnej oraz obniżenie poboru prądu z 0,55 do 0,50 A. Jednocześnie temperatura stopu wzrosła z 186 do 204°C. Wyniki te wskazują, że wyższa temperatura zadana ograniczała opór przetwarzania, lecz prowadziła do zwiększenia rzeczywistej temperatury kompozytu.

Największe obciążenie momentem odnotowano w próbie 2, prowadzonej przy wysokiej wydajności dozowania, niskiej prędkości obrotowej ślimaków i najniższej temperaturze zadanej. Największy pobór prądu oraz najwyższą temperaturę stopu uzyskano natomiast w próbie 1, w której jednocześnie zastosowano najwyższą wydajność

dozowania, najwyższą prędkość obrotową ślimaków i najwyższą temperaturę zadaną. Rozbieżność ta potwierdza, że obciążenie momentem i pobór prądu nie opisują tego samego zjawiska. Moment obrotowy odzwierciedla opór przetwarzania kompozytu, natomiast pobór prądu zależy również od prędkości pracy układu napędowego.

Uzyskane wyniki wskazują, że rzeczywiste warunki wytłaczania kompozytu PLA/E90/CP były kształtowane przez łączne oddziaływanie wydajności dozowania, prędkości obrotowej ślimaków oraz temperatury zadanej. Wnioski wynikające z porównań przedstawionych w tym podrozdziale należy traktować jako analizę cząstkową, służącą interpretacji bezpośrednio zarejestrowanych parametrów procesu. Pełna ocena wpływu zmiennych wejściowych, w tym ich efektów liniowych, kwadratowych oraz interakcyjnych, została przeprowadzona dopiero na podstawie modelu matematycznego.

Temperatura stopu nie była równa temperaturze nastawionej i we wszystkich próbach osiągała wartości wyższe od temperatury głowicy oraz IV strefy cylindra. Z tego względu interpretacja zmian właściwości reologicznych, mechanicznych i ogniowych próbek wymaga uwzględnienia nie tylko nominalnych parametrów procesu, lecz także rzeczywistego obciążenia cieplno-mechanicznego występującego podczas wytłaczania.

6.3 Właściwości reologiczne kompozytu

Właściwości reologiczne kompozytu PLA/E90/CP oceniono na podstawie wskaźnika szybkości płynięcia MFR. Parametr ten wykorzystano jako miarę zmian płynności kompozytu po wytłaczaniu prowadzonym przy różnych wartościach wydajności dozowania, prędkości obrotowej ślimaków oraz temperatury zadanej. Analiza MFR stanowiła kolejny etap oceny wpływu warunków wytłaczania na właściwości kompozytu, po wcześniejszym określeniu obciążenia układu plastyfikującego i temperatury stopu.

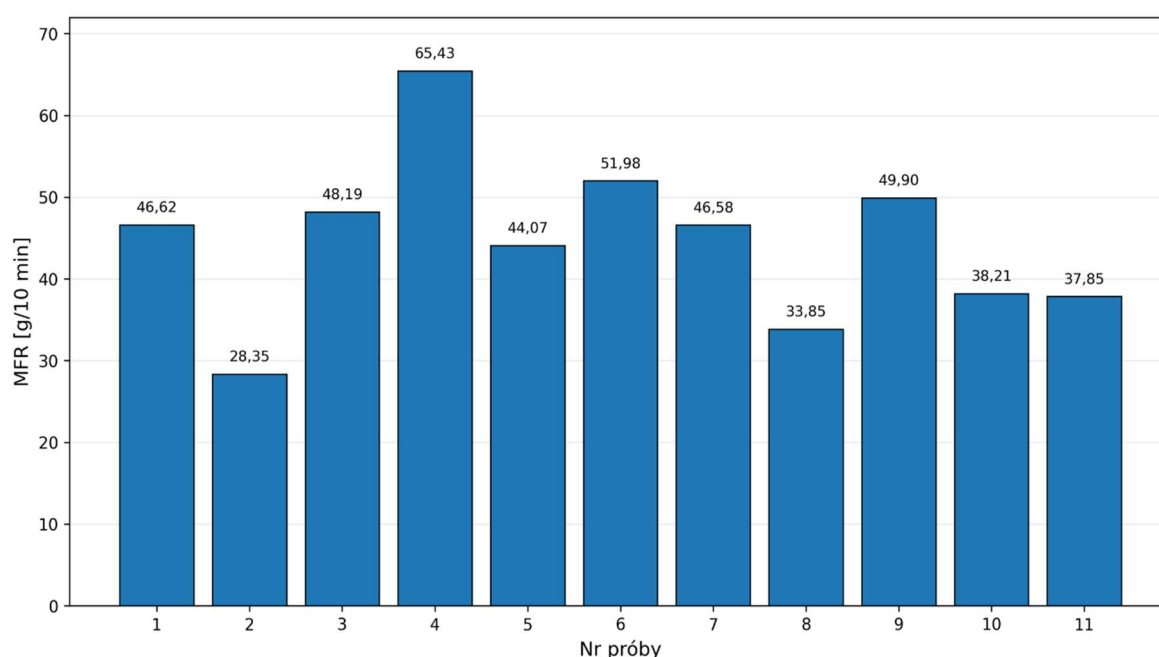
MFR nie jest bezpośrednią miarą masy molowej polimeru. Zmiany wartości MFR mogą wskazywać na zmianę lepkości stopu i właściwości reologicznych kompozytu, jednak bez dodatkowych badań masy molowej nie stanowią samodzielnej podstawy do jednoznacznego wnioskowania o degradacji PLA.

a) Wartości MFR próbek z planu Hartleya

Wartości MFR oznaczono dla próbek kompozytu PLA/E90/CP otrzymanych według planu Hartleya. Wyniki zestawiono z parametrami wytłaczania, przy których otrzymano poszczególne próbki. Zestawienie przedstawiono w Tab. 6.8.

Tab. 6.8. Wartości MFR kompozytu PLA/E90/CP otrzymanego przy różnych parametrach wytłaczania.

Nr próby	Q [kg/h]	n[obr/min]	T _z [°C]	T _m [°C]	MFR[g/10 min]
1	5,0	350	190	206	46,62
2	5,0	150	160	185	28,35
3	2,0	350	160	187	48,19
4	2,0	150	190	201	65,43
5	5,0	250	175	198	44,07
6	2,0	250	175	197	51,98
7	3,5	350	175	200	46,58
8	3,5	150	175	178	33,85
9	3,5	250	190	204	49,90
10	3,5	250	160	186	38,21
11	3,5	250	175	197	37,85



Rys. 6.1. Wartości MFR kompozytu PLA/E90/CP otrzymanego przy różnych parametrach wytłaczania

Wartości MFR kompozytu PLA/E90/CP mieściły się w zakresie od 28,35 do 65,43 g/10 min. Najmniejszą wartość uzyskano dla próby 2, prowadzonej przy wydajności dozowania 5,0 kg/h, prędkości obrotowej ślimaków 150 obr/min i temperaturze zadanej 160°C. Największą wartość MFR odnotowano dla próby 4, w której zastosowano wydajność dozowania 2,0 kg/h, prędkość obrotową ślimaków 150 obr/min oraz temperaturę zadaną 190°C.

Uzyskany zakres wartości wskazuje, że zmiana warunków wytłaczania prowadziła do wyraźnego zróżnicowania płynności kompozytu. Różnica pomiędzy wartością największą i najmniejszą wynosiła 37,08 g/10 min.

b) Zmiany MFR przy zmianie pojedynczych parametrów procesu

W celu wstępnego określenia kierunku zmian MFR zestawiono próby, w których zmieniano jeden parametr procesu, przy dwóch pozostałych utrzymanych na poziomie środkowym. Takie porównanie umożliwia ocenę cząstkowych zmian płynności kompozytu PLA/E90/CP, jednak nie obejmuje pełnego wpływu parametrów procesu, efektów kwadratowych ani interakcji między zmiennymi. Ilościową ocenę tych zależności przedstawiono w dalszej części pracy na podstawie modelu matematycznego.

Tab. 6.9. Zmiany MFR przy zmianie pojedynczych parametrów procesu

Zmieniany parametr	Porównywane próby	Zmiana parametru	MFR przed zmianą [g/10 min]	MFR po zmianie [g/10 min]	Zmiana MFR [g/10 min]
Wydajność dozowania Q	6 ► 5	2,0 ► 5,0 kg/h	51,98	44,07	-7,91
Prędkość obrotowa ślimaków n	8 ► 7	150 ► 350 obr/min	33,85	46,58	+12,73
Temperatura wytłaczania T	10 ► 9	160 ► 190 °C	38,21	49,90	+11,69

Zwiększenie wydajności dozowania z 2,0 do 5,0 kg/h, przy stałej prędkości obrotowej ślimaków 250 obr/min i temperaturze zadanej 175°C, spowodowało zmniejszenie MFR z 51,98 do 44,07 g/10 min. Wynik ten wskazuje, że większa wydajność dozowania ograniczała wzrost płynności kompozytu, co można wiązać z krótszym czasem przebywania materiału w układzie plastyfikującym.

Zwiększenie prędkości obrotowej ślimaków ze 150 do 350 obr/min, przy wydajności dozowania 3,5 kg/h i temperaturze zadanej 175°C, spowodowało wzrost MFR z 33,85 do 46,58 g/10 min. Zmianie tej towarzyszył wzrost temperatury stopu z 178 do 200°C, co wskazuje na znaczenie oddziaływań cieplno-mechanicznych podczas wytłaczania.

Zwiększenie temperatury zadanej z 160 do 190°C, przy wydajności dozowania 3,5 kg/h i prędkości obrotowej ślimaków 250 obr/min, spowodowało wzrost MFR z 38,21 do 49,90 g/10 min. Wynik ten wskazuje, że zwiększenie obciążenia cieplnego procesu sprzyjało wzrostowi płynności kompozytu.

c) Interpretacja reologiczna wyników MFR

Wartości MFR kompozytu PLA/E90/CP wskazują, że właściwości reologiczne próbek były zróżnicowane w zależności od warunków wytłaczania. Największą płynność uzyskano dla próby 4, prowadzonej przy małej wydajności dozowania, małej prędkości obrotowej ślimaków i najwyższej temperaturze zadanej. Najmniejszą wartość MFR

odnotowano dla próby 2, w której zastosowano wysoką wydajność dozowania, małą prędkość obrotową ślimaków i najniższą temperaturę zadaną.

Nie stwierdzono jednak jednoznacznej zależności pomiędzy samą temperaturą stopu a wartością MFR. Przykładowo próby 6 i 11 charakteryzowały się taką samą temperaturą stopu, wynoszącą 197°C, natomiast wartości MFR wynosiły odpowiednio 51,98 i 37,85 g/10 min. Oznacza to, że płynność kompozytu była kształtowana nie tylko przez rzeczywistą temperaturę stopu, lecz także przez pozostałe parametry procesu, w tym wydajność dozowania, prędkość obrotową ślimaków oraz wynikające z nich różnice czasu przebywania i intensywności oddziaływań mechanicznych.

Wzrost wartości MFR należy interpretować jako zwiększenie płynności kompozytu i obniżenie jego lepkości w warunkach pomiaru. Na podstawie samego wskaźnika MFR nie można jednak jednoznacznie stwierdzić degradacji osnowy PLA. Do takiej oceny konieczne byłoby oznaczenie zmian masy molowej, np. metodą chromatografii żelowej.

Analiza przedstawiona w tym podrozdziale stanowi bezpośrednią ocenę eksperymentalną zmian płynności kompozytu po wytłaczaniu. Pełne określenie wpływu wydajności dozowania, prędkości obrotowej ślimaków i temperatury zadanej na MFR, z uwzględnieniem efektów liniowych, kwadratowych oraz interakcyjnych, przedstawiono w podrozdziale dotyczącym zależności między parametrami wytłaczania a właściwościami kompozytu.

6.4 Właściwości mechaniczne kompozytu

Właściwości mechaniczne kompozytu PLA/E90/CP oceniono na podstawie badań przy rozciąganiu i zginaniu. Analiza ta miała określić, czy kompozyt o zmniejszonej palności zachowuje właściwości umożliwiające jego rozpatrywanie w zastosowaniach technicznych. Szczególne znaczenie miało określenie wytrzymałości, sztywności oraz odkształcalności próbek otrzymanych przy różnych warunkach wytłaczania.

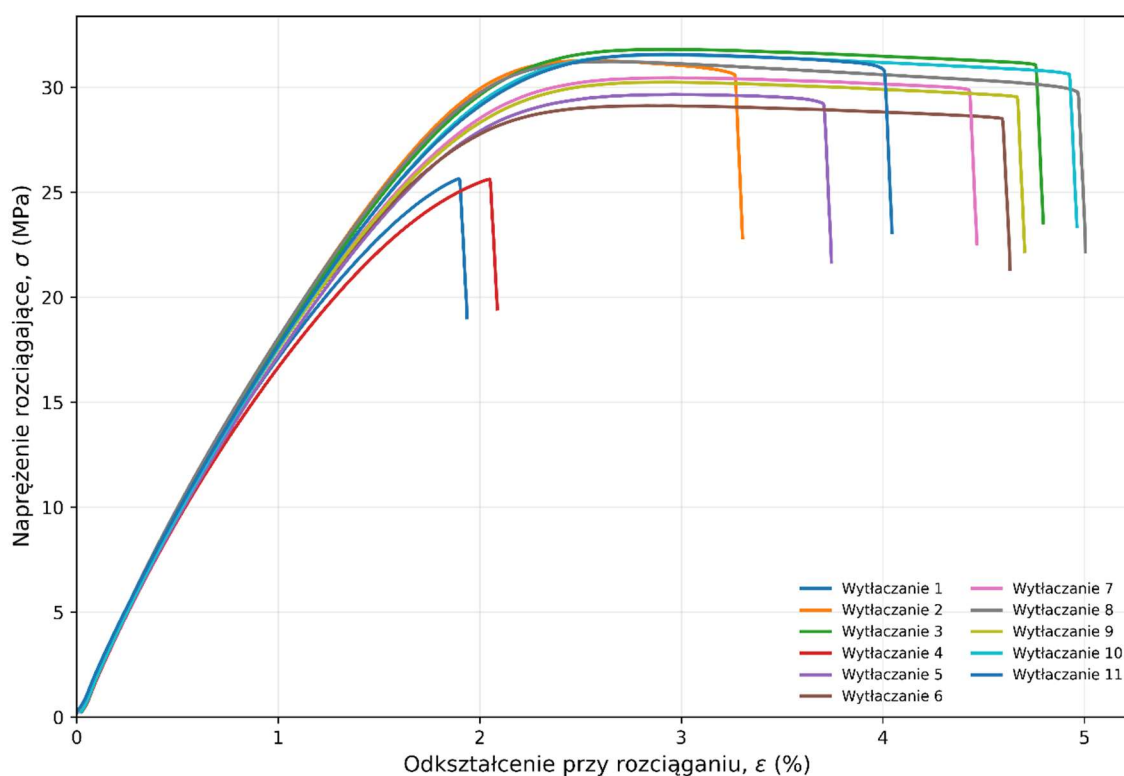
W badaniach zasadniczych skład kompozytu pozostawał stały. Różnice właściwości mechanicznych pomiędzy próbkami odnoszono zatem do zmian parametrów procesu, tj. wydajności dozowania, prędkości obrotowej ślimaków oraz temperatury wytłaczania. Próbkę 0, wykonaną z czystego PLA, wykorzystano w dalszej części jako odniesienie do oceny wpływu dodatków E90 i CP na właściwości osnowy polimerowej.

W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki badań przy rozciąganiu i zginaniu, następnie omówiono zmiany właściwości mechanicznych w zależności od warunków wytłaczania.

a) Właściwości przy rozciąganiu

Badanie przy rozciąganiu przeprowadzono dla próbek kompozytu PLA/E90/CP otrzymanych zgodnie z matrycą planu Hartleya. Analizie poddano moduł sprężystości przy rozciąganiu, wytrzymałość na rozciąganie, naprężenie przy zerwaniu, odkształcenie względne przy maksymalnym naprężeniu oraz odkształcenie względne przy zerwaniu. Parametry te pozwalają ocenić odpowiednio sztywność, nośność oraz zdolność kompozytu do odkształcenia przed zniszczeniem.

Przebieg zależności naprężenia od odkształcenia względnego dla próbek z planu Hartleya przedstawiono na Rys. 6.1. Zestawienie krzywych umożliwia porównanie charakteru odkształcania próbek oraz określenie, czy zmiany parametrów wytłaczania wpływały wyłącznie na wartości graniczne, czy również na przebieg deformacji przed zerwaniem.



Rys. 6.2. Zależność naprężenia od odkształcenia względnego dla próbek kompozytu PLA/E90/CP otrzymanych według planu Hartleya.

Wyniki ilościowe badań przy rozciąganiu przedstawiono w Tab. 6.10. Wartości podano jako średnią arytmetyczną oraz odchylenie standardowe z 8 próbek dla każdej serii wytłaczania.

Tab. 6.10. Właściwości kompozytu PLA/E90/CP przy rozciąganiu.

Nr próby	E [MPa]	σ_M [MPa]	σ_B [MPa]	ε_M [%]	ε_B [%]
1	2163,93 ± 60,56	25,63 ± 0,89	25,63 ± 0,89	1,96 ± 0,16	1,96 ± 0,16
2	2166,54 ± 31,08	31,37 ± 0,17	30,72 ± 0,17	2,55 ± 0,04	3,23 ± 0,21
3	2158,71 ± 55,67	31,53 ± 0,36	30,71 ± 0,33	2,84 ± 0,05	4,78 ± 0,47
4	2150,32 ± 75,10	25,73 ± 0,73	25,67 ± 0,70	2,15 ± 0,17	2,19 ± 0,23
5	2111,89 ± 100,56	29,92 ± 0,35	29,56 ± 0,30	2,89 ± 0,10	3,69 ± 0,32
6	2143,35 ± 53,58	29,18 ± 0,18	28,68 ± 0,17	3,00 ± 0,09	4,40 ± 0,28
7	2099,47 ± 82,97	30,20 ± 0,30	29,78 ± 0,26	2,93 ± 0,16	4,00 ± 0,39
8	2171,35 ± 31,56	31,28 ± 0,31	29,88 ± 0,36	2,65 ± 0,06	5,07 ± 0,36
9	2161,69 ± 83,31	30,20 ± 0,47	29,62 ± 0,47	2,91 ± 0,08	4,44 ± 0,29
10	2028,96 ± 89,35	31,68 ± 0,57	30,56 ± 0,59	2,84 ± 0,08	5,18 ± 0,38
11	2025,47 ± 120,23	31,70 ± 0,64	31,05 ± 0,92	3,00 ± 0,23	4,26 ± 0,54

gdzie:

E – moduł sprężystości przy rozciąganiu,

σ_M – wytrzymałość na rozciąganie,

σ_B – naprężenie przy zerwaniu,

ε_M – odkształcenie względne przy maksymalnym naprężeniu,

ε_B – odkształcenie względne przy zerwaniu.

Moduł sprężystości przy rozciąganiu mieścił się w zakresie od 2025,47 do 2171,35 MPa. Najmniejszą wartość uzyskano dla próby 11, natomiast największą dla próby 8. Zakres zmian modułu wynosił 145,88 MPa, co wskazuje na relatywnie niewielkie zróżnicowanie sztywności próbek w porównaniu ze zmianami wytrzymałości oraz odkształcenia przy zerwaniu.

Wytrzymałość na rozciąganie wynosiła od 25,63 do 31,70 MPa. Najmniejszą wartość odnotowano dla próby 1, a największą dla próby 11. Zbliżone wartości wytrzymałości, przekraczające 31 MPa, uzyskano również dla prób 2, 3, 8 i 10. Najniższe wartości wytrzymałości wystąpiły dla prób 1 i 4, co wskazuje na wyraźne obniżenie nośności tych próbek względem pozostałych wariantów procesu.

Naprężenie przy zerwaniu mieściło się w zakresie od 25,62 do 31,05 MPa. Dla większości próbek wartość σ_B była mniejsza od σ_M , co oznacza, że po osiągnięciu maksymalnego naprężenia następowało dalsze odkształcanie próbki przy obniżonym poziomie naprężenia. W przypadku prób 1 i 4 wartości σ_M oraz σ_B były niemal identyczne, co wskazuje na zniszczenie bez wyraźnego etapu dalszego odkształcania po osiągnięciu maksymalnego naprężenia.

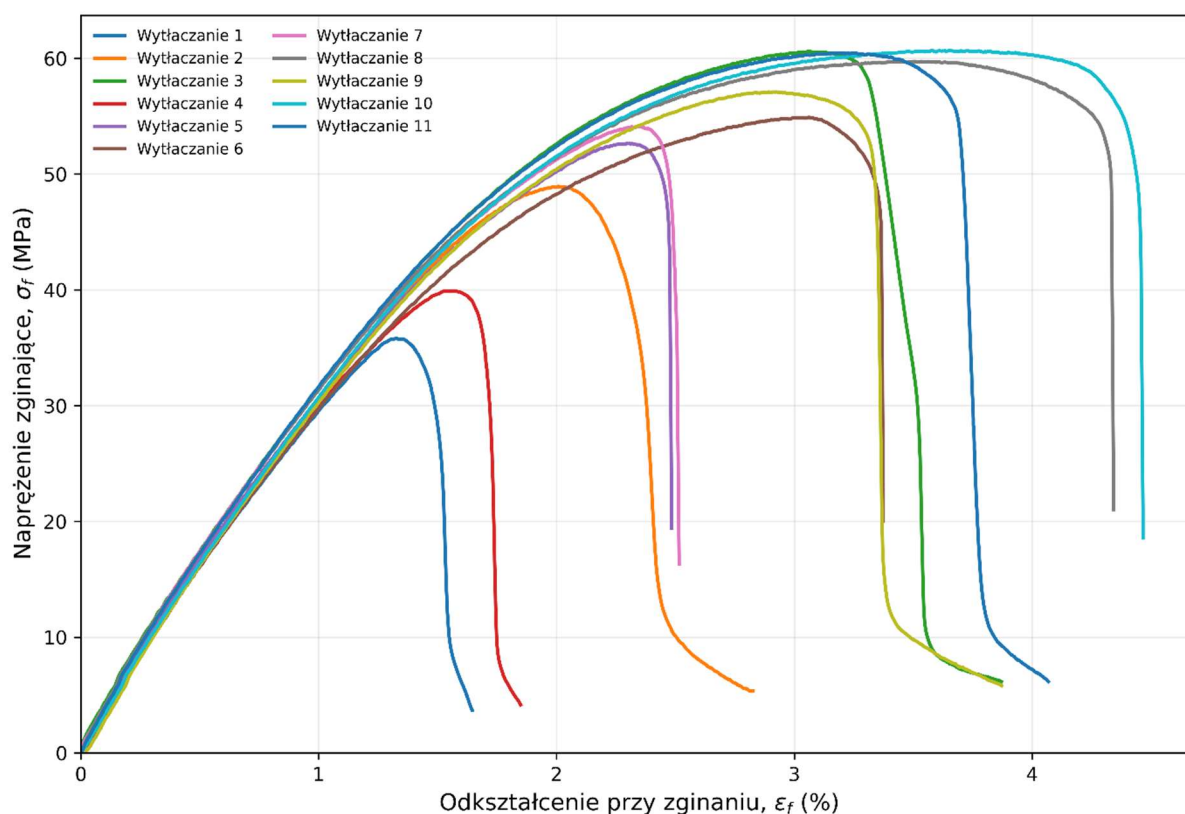
Odkształcenie względne przy zerwaniu zmieniało się od 1,96 do 5,18%. Najmniejszą wartość uzyskano dla próby 1, natomiast największą dla próby 10. Wysokie wartości ε_B , przekraczające 4%, odnotowano również dla prób 3, 6, 8, 9 i 11. Wyniki te wskazują, że część wariantów procesu umożliwiała otrzymanie kompozytu

o większej zdolności do odkształcenia przed zniszczeniem, przy zachowaniu wytrzymałości na rozciąganie na poziomie około 30–32 MPa.

b) Właściwości przy zginaniu

Badanie przy zginaniu trójpunktowym przeprowadzono dla próbek kompozytu PLA/E90/CP otrzymanych zgodnie z matrycą planu Hartleya. Analizie poddano moduł sprężystości przy zginaniu, maksymalne naprężenie zginające, odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu, maksymalną siłę zginającą oraz ugięcie odpowiadające maksymalnej sile. Parametry te umożliwiają ocenę sztywności kompozytu w warunkach zginania, jego odporności na obciążenie poprzeczne oraz zdolności do odkształcenia przed osiągnięciem maksymalnego naprężenia.

Przebieg zależności naprężenia zginającego od odkształcenia przy zginaniu dla próbek z planu Hartleya przedstawiono na Rys. 6.3. Zestawienie krzywych pozwala porównać charakter odpowiedzi mechanicznej kompozytu przy zginaniu oraz wskazać różnice pomiędzy próbkami otrzymanymi przy różnych parametrach wytłaczania.



Rys. 6.3. Zależność naprężenia zginającego od odkształcenia przy zginaniu dla próbek kompozytu PLA/E90/CP otrzymanych według planu Hartleya.

Wyniki ilościowe badań przy zginaniu trójpunktowym przedstawiono w Tab. 6.11. W tabeli zestawiono wartości średnie oraz odchylenia standardowe z 8 próbek dla każdej serii wytłaczania.

Tab. 6.11. Właściwości kompozytu PLA/E90/CP przy zginaniu trójpunktowym.

Nr próby	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	ε_{fM} [%]	F_{max} [N]	Ugięcie przy F_{max} [mm]
1	3541,52 ± 100,28	36,20 ± 1,41	1,33 ± 0,06	61,93 ± 2,24	2,25 ± 0,10
2	3578,64 ± 75,06	49,64 ± 1,38	2,04 ± 0,09	84,47 ± 2,33	3,44 ± 0,15
3	3494,00 ± 83,97	60,40 ± 0,98	3,17 ± 0,19	102,69 ± 1,66	5,35 ± 0,33
4	3640,02 ± 119,14	39,70 ± 1,37	1,54 ± 0,08	67,56 ± 2,34	2,59 ± 0,13
5	3587,01 ± 62,51	52,31 ± 1,29	2,29 ± 0,11	88,58 ± 2,18	3,88 ± 0,19
6	3501,85 ± 104,64	55,24 ± 0,69	2,97 ± 0,09	93,54 ± 1,17	5,03 ± 0,15
7	3672,26 ± 95,18	54,90 ± 1,56	2,43 ± 0,16	92,06 ± 2,62	4,13 ± 0,27
8	3581,75 ± 57,20	59,66 ± 0,67	3,60 ± 0,16	101,03 ± 1,13	6,10 ± 0,27
9	3607,96 ± 81,12	57,33 ± 1,01	3,00 ± 0,20	97,28 ± 1,72	5,07 ± 0,34
10	3522,03 ± 111,43	60,32 ± 2,00	3,48 ± 0,43	102,36 ± 3,39	5,90 ± 0,74
11	3663,60 ± 67,52	60,91 ± 1,01	3,13 ± 0,25	103,04 ± 1,71	5,30 ± 0,43

gdzie:

E_f – moduł sprężystości przy zginaniu,

σ_{fM} – maksymalne naprężenie zginające,

ε_{fM} – odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu zginającym,

F_{max} – maksymalna siła zginająca.

Moduł sprężystości przy zginaniu mieścił się w zakresie od 3494,00 do 3672,26 MPa. Najmniejszą wartość uzyskano dla próby 3, natomiast największą dla próby 7. Zakres zmian modułu wynosił 178,26 MPa, co wskazuje na relatywnie niewielkie zróżnicowanie sztywności kompozytu przy zginaniu. Większe różnice wystąpiły w zakresie naprężenia maksymalnego oraz odkształcenia przy maksymalnym obciążeniu.

Maksymalne naprężenie zginające wynosiło od 36,20 do 60,91 MPa. Najmniejszą wartość odnotowano dla próby 1, prowadzonej przy najwyższej wydajności dozowania, najwyższej prędkości obrotowej ślimaków i najwyższej temperaturze zadanej. Największą wartość uzyskano dla próby 11, odpowiadającej środkowym wartościom parametrów wytłaczania. Wysokie wartości σ_{fM} , przekraczające 59 MPa, uzyskano również dla prób 3, 8 i 10.

Odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu zginającym zmieniało się od 1,33 do 3,60%. Najmniejszą wartość uzyskano dla próby 1, natomiast największą dla próby 8. Podobną zależność stwierdzono dla ugięcia przy maksymalnej sile, które wynosiło od 2,25 do 6,10 mm. Największe ugięcie odnotowano dla próby 8, a najmniejsze dla próby 1. Oznacza to, że próbka 1 charakteryzowała się najmniejszą zdolnością do odkształcenia w warunkach zginania, natomiast próbka 8 wykazywała największą podatność na odkształcenie przed osiągnięciem maksymalnego obciążenia.

Maksymalna siła zginająca F_{max} mieściła się w zakresie od 61,93 do 103,04 N. Najmniejszą wartość uzyskano dla próby 1, a największą dla próby 11. Zbliżone wartości maksymalne, przekraczające 100 N, odnotowano dla prób 3, 8 i 10. Wyniki te są zgodne

ze zmianami maksymalnego naprężenia zginającego i potwierdzają wyraźne różnicowanie nośności próbek w warunkach zginania.

Wyniki badań przy zginaniu wskazują, że zmiana parametrów wytłaczania w większym stopniu różnicowała naprężenie maksymalne, siłę maksymalną oraz odkształcenie przy maksymalnym obciążeniu niż moduł sprężystości przy zginaniu. Najniższe wartości parametrów wytrzymałościowych i odkształceniowych uzyskano dla próby 1, co oznacza, że jednoczesne zastosowanie wysokiej wydajności dozowania, wysokiej prędkości obrotowej ślimaków i wysokiej temperatury zadanej było niekorzystne dla właściwości kompozytu przy zginaniu.

c) Zmiany właściwości mechanicznych przy zmianie parametrów procesu

W celu wstępnego określenia zależności między parametrami wytłaczania a właściwościami mechanicznymi kompozytu PLA/E90/CP zestawiono wyniki prób, w których zmieniano jeden parametr procesu przy dwóch pozostałych utrzymanych na poziomie środkowym. Analizę przeprowadzono oddzielnie dla właściwości przy rozciąganiu i zginaniu. Przedstawione porównania mają charakter cząstkowy, ponieważ odnoszą się wyłącznie do wybranych punktów planu Hartleya i nie obejmują efektów kwadratowych ani interakcji między zmiennymi. Pełną ocenę wpływu parametrów wytłaczania na właściwości mechaniczne przeprowadzono w dalszej części pracy na podstawie modelu matematycznego.

Tab. 6.12. Zmiany wybranych właściwości mechanicznych przy zmianie pojedynczych parametrów procesu.

Zmieniany parametr	Porównywane próby	Zmiana parametru	ΔE [MPa]	$\Delta \sigma_M$ [MPa]	$\Delta \varepsilon_B$ [%]	ΔE_f [MPa]	$\Delta \sigma_{fM}$ [MPa]	$\Delta \varepsilon_{fM}$ [%]
Wydajność dozowania Q	6 ► 5	2,0 ► 5,0 kg/h	-31,46	+0,74	-0,71	+85,16	-2,93	-0,68
Prędkość obrotowa ślimaków n	8 ► 7	150 ► 350 obr/min	-71,88	-1,08	-1,07	+90,51	-4,76	-1,17
Temperatura wytłaczania T	10 ► 9	160 ► 190 °C	+132,73	-1,48	-0,74	+85,93	-2,99	-0,48

gdzie:

ΔE – zmiana modułu sprężystości przy rozciąganiu,

$\Delta \sigma_M$ – zmiana wytrzymałości na rozciąganie,

$\Delta \varepsilon_B$ – zmiana odkształcenia względnego przy zerwaniu,

ΔE_f – zmiana modułu sprężystości przy zginaniu,

$\Delta \sigma_{fM}$ – zmiana maksymalnego naprężenia zginającego,

$\Delta \varepsilon_{fM}$ – zmiana odkształcenia przy maksymalnym naprężeniu zginającym.

Zwiększenie wydajności dozowania z 2,0 do 5,0 kg/h, przy prędkości obrotowej ślimaków 250 obr/min i temperaturze zadanej 175°C, spowodowało niewielki wzrost wytrzymałości na rozciąganie, z 29,18 do 29,92 MPa. Jednocześnie odnotowano

zmniejszenie odkształcenia względnego przy zerwaniu z 4,40 do 3,69%. W badaniu przy zginaniu wzrost wydajności dozowania powodował zwiększenie modułu sprężystości przy zginaniu, ale jednocześnie obniżenie maksymalnego naprężenia zginającego oraz odkształcenia przy maksymalnym naprężeniu. Wyniki te wskazują, że zwiększenie wydajności dozowania nie prowadziło do jednoznacznej poprawy właściwości mechanicznych, a jego wpływ był różny dla sztywności, nośności i odkształcalności kompozytu.

Zwiększenie prędkości obrotowej ślimaków ze 150 do 350 obr/min, przy wydajności dozowania 3,5 kg/h i temperaturze zadanej 175°C, spowodowało zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie z 31,28 do 30,20 MPa oraz zmniejszenie odkształcenia względnego przy zerwaniu z 5,07 do 4,00%. W warunkach zginania odnotowano wzrost modułu sprężystości przy zginaniu, natomiast maksymalne naprężenie zginające zmniejszyło się z 59,66 do 54,90 MPa, a odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu z 3,60 do 2,43%. Oznacza to, że większa prędkość obrotowa ślimaków, w analizowanym porównaniu, była związana z obniżeniem nośności i odkształcalności próbek, szczególnie w warunkach zginania.

Zwiększenie temperatury zadanej z 160 do 190°C, przy wydajności dozowania 3,5 kg/h i prędkości obrotowej ślimaków 250 obr/min, spowodowało wzrost modułu sprężystości przy rozciąganiu z 2028,96 do 2161,69 MPa. Jednocześnie wytrzymałość na rozciąganie zmniejszyła się z 31,68 do 30,20 MPa, a odkształcenie względne przy zerwaniu z 5,18 do 4,44%. Podobną tendencję odnotowano w badaniu przy zginaniu: moduł sprężystości przy zginaniu wzrósł, natomiast maksymalne naprężenie zginające i odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu uległy zmniejszeniu. Wyniki te wskazują, że podwyższenie temperatury zadanej zwiększało sztywność kompozytu, ale nie poprawiało jego nośności ani zdolności do odkształcenia przed osiągnięciem maksymalnego obciążenia.

Zestawienie wyników badań przy rozciąganiu i zginaniu wskazuje, że parametry wytłaczania wpływały na właściwości mechaniczne kompozytu w sposób złożony. Moduły sprężystości zmieniały się w mniejszym zakresie niż parametry wytrzymałościowe i odkształceniowe. Najbardziej wyraźne różnice dotyczyły maksymalnego naprężenia zginającego, siły maksymalnej oraz odkształcenia przy zginaniu, co oznacza, że właściwości kompozytu w warunkach obciążenia poprzecznego były bardziej wrażliwe na zmianę parametrów wytłaczania niż sama sztywność próbek.

Najmniej korzystne właściwości mechaniczne uzyskano dla próby 1, prowadzonej przy jednocześnie wysokiej wydajności dozowania, wysokiej prędkości obrotowej ślimaków i wysokiej temperaturze zadanej. Próba ta charakteryzowała się najmniejszą wytrzymałością na rozciąganie, najmniejszym odkształceniem przy zerwaniu, najmniejszym maksymalnym naprężeniem zginającym oraz najmniejszą siłą maksymalną w badaniu przy zginaniu. Może to wskazywać, że jednocześnie zwiększenie wszystkich analizowanych parametrów procesu było niekorzystne dla zachowania właściwości mechanicznych kompozytu PLA/E90/CP.

Wnioski wynikające z porównań przedstawionych w tym podpunkcie należy traktować jako ocenę wstępną. Bezpośrednie zestawienie wybranych prób pozwala wskazać kierunek zmian właściwości mechanicznych, ale nie umożliwia jednoznacznego rozdzielenia wpływu poszczególnych parametrów procesu. Z tego względu ostateczną ocenę zależności między warunkami wytłaczania a właściwościami mechanicznymi kompozytu oparto na analizie modelowej całego planu doświadczeń.

6.5 Właściwości ogniowe kompozytu

Właściwości ogniowe kompozytu PLA/E90/CP oceniono na podstawie wyników kalorymetrii stożkowej. Badaniom poddano próbki otrzymane zgodnie z matrycą planu Hartleya oraz próbkę 0 wykonaną z czystego PLA, którą wykorzystano jako materiał odniesienia. Celem tej części badań było określenie wpływu zastosowanych dodatków oraz warunków wytłaczania na intensywność spalania kompozytu.

Do oceny przyjęto czas do zapłonu TTI, czas do zgaśnięcia płomienia TTF, całkowite wydzielone ciepło THR, maksymalną szybkość wydzielania ciepła pHRR, szybkość ubytku masy MLR, całkowitą ilość wydzielonego dymu TSP oraz średnią szybkość emisji ciepła MARHE. Parametry te umożliwiają ocenę podatności na zapłon, intensywności spalania po zapłonie oraz ilości wydzielonego dymu.

Wyniki przedstawione w niniejszym podrozdziale stanowią bezpośrednią ocenę eksperymentalną. Pełne określenie wpływu wydajności dozowania, prędkości obrotowej ślimaków i temperatury wytłaczania na parametry spalania, z uwzględnieniem efektów liniowych, kwadratowych oraz interakcyjnych, przedstawiono w dalszej części pracy na podstawie modelu matematycznego.

a) Wyniki kalorymetrii stożkowej

Wyniki kalorymetrii stożkowej zestawiono w Tab. 6.13. W tabeli podano wartości średnie z trzech oznaczeń dla każdej próbki. Zestawienie ograniczono do parametrów przyjętych jako podstawowe dla oceny zachowania kompozytu podczas spalania.

Pozostałe parametry zarejestrowane podczas badania, takie jak EHC, SEA, emisja CO i CO₂ oraz ubytek masy, potraktowano jako dane uzupełniające.

Tab. 6.13. Wyniki kalorymetrii stożkowej dla czystego PLA oraz kompozytu PLA/E90/CP.

Nr próby	TTI [s]	TTF [s]	THR [MJ/m ²]	pHRR [kW/m ²]	MLR [g/(m ² ·s)]	TSP [m ²]	MARHE [kW/m ²]
0	36,67	379,33	109,03	625,99	15,37	0,13	376,47
1	28,00	1221,67	94,81	218,59	5,26	1,00	116,60
2	18,00	1100,67	76,87	173,34	5,03	0,33	92,13
3	24,33	1079,33	78,70	202,45	5,30	0,30	95,10
4	25,67	1045,00	73,65	231,37	5,53	0,57	99,53
5	20,67	1044,67	76,33	179,17	5,38	0,30	91,00
6	29,00	1061,67	70,67	184,04	6,22	0,57	95,50
7	30,33	1055,33	64,80	183,80	4,91	0,37	92,80
8	25,33	1053,00	86,90	179,57	5,09	0,67	94,43
9	32,00	1051,67	81,15	224,90	5,34	0,33	96,43
10	20,00	1067,33	57,83	178,57	6,29	0,40	94,27
11	28,33	1056,00	68,80	196,65	6,07	0,53	95,70

gdzie:

TTI – czas do zapłonu,

TTF – czas do zgaśnięcia płomienia,

THR – całkowite wydzielone ciepło,

pHRR – maksymalna szybkość wydzielania ciepła,

MLR – szybkość ubytku masy,

TSP – całkowita ilość wydzielonego dymu,

MARHE – średnia szybkość emisji ciepła.

Wartości pHRR dla próbek kompozytu PLA/E90/CP mieściły się w zakresie od 173,34 do 231,37 kW/m², THR od 57,83 do 94,81 MJ/m², a MLR od 4,91 do 6,29 g/(m²·s). Wartości MARHE zawierały się w zakresie od 91,00 do 116,60 kW/m². Uzyskane wyniki wskazują, że próbki kompozytu różniły się intensywnością spalania w zależności od warunków ich otrzymywania.

b) Ocena parametrów spalania kompozytu PLA/E90/CP

Najmniejszą wartość pHRR uzyskano dla próby 2, prowadzonej przy wydajności dozowania 5,0 kg/h, prędkości obrotowej ślimaków 150 obr/min i temperaturze zadanej 160°C. Największą wartość pHRR odnotowano dla próby 4, otrzymanej przy wydajności 2,0 kg/h, prędkości obrotowej ślimaków 150 obr/min i temperaturze zadanej 190°C. Różnica pomiędzy wartościami skrajnymi wynosiła 58,03 kW/m².

Całkowite wydzielone ciepło THR było najmniejsze dla próby 10 i wynosiło 57,83 MJ/m². Największą wartość THR, równą 94,81 MJ/m², uzyskano dla próby 1. Oznacza to, że warunki wytłaczania wpływały nie tylko na maksymalną intensywność wydzielania ciepła, lecz także na całkowity bilans cieplny spalania kompozytu.

Szybkość ubytku masy MLR mieściła się w wąskim zakresie od 4,91 do 6,29 g/(m²·s). Najmniejszą wartość uzyskano dla próby 7, natomiast największą dla próby 10. Wartości MARHE były najmniejsze dla próby 5 i największe dla próby 1. Parametr

MARHE, podobnie jak pHRR, wskazuje na intensywność przebiegu spalania, dlatego jego obniżenie należy traktować jako korzystne z punktu widzenia właściwości ogniowych kompozytu.

Czas do zapłonu TTI próbek kompozytu wynosił od 18,00 do 32,00 s. Najkrótszy czas do zapłonu odnotowano dla próby 2, natomiast najdłuższy dla próby 9. Czas do zgaśnięcia płomienia TTF mieścił się w zakresie od 1044,67 do 1221,67 s. Najdłuższy TTF uzyskano dla próby 1, która jednocześnie charakteryzowała się największą wartością THR i MARHE spośród próbek kompozytu.

Całkowita ilość wydzielonego dymu TSP wynosiła od 0,30 do 1,00 m³. Najmniejsze wartości uzyskano dla prób 3 i 5, natomiast największą dla próby 1. Wyniki te wskazują, że ocena właściwości ogniowych kompozytu nie może być ograniczona wyłącznie do pHRR lub THR. Korzystne ograniczenie wydzielania ciepła powinno być rozpatrywane łącznie z czasem zapłonu, czasem zgaśnięcia płomienia oraz ilością wydzielonego dymu.

Przedstawiona analiza ma charakter bezpośredniego porównania wyników eksperymentalnych. Nie rozstrzyga ona jeszcze pełnego wpływu poszczególnych parametrów wytłaczania na właściwości ogniowe kompozytu. Ocena ta wymaga uwzględnienia całej matrycy planu Hartleya oraz modelu matematycznego.

c) Odniesienie wyników do czystego PLA

Porównanie próbek kompozytu PLA/E90/CP z próbką 0 wykonaną z czystego PLA wskazuje na wyraźne ograniczenie intensywności spalania po zapłonie. Czyste PLA charakteryzował się wartością pHRR równą 625,99 kW/m², podczas gdy dla próbek kompozytu wartości te wynosiły od 173,34 do 231,37 kW/m². Odpowiada to obniżeniu pHRR o około 63–72% względem czystego PLA.

Całkowite wydzielone ciepło THR próbki 0 wynosiło 109,03 MJ/m². Dla próbek kompozytu wartości THR mieściły się w zakresie od 57,83 do 94,81 MJ/m², co odpowiada zmniejszeniu THR o około 13–47%. Jeszcze wyraźniejszą zmianę odnotowano dla szybkości ubytku masy MLR. Dla czystego PLA wartość MLR wynosiła 15,37 g/(m²·s), natomiast dla kompozytu 4,91–6,29 g/(m²·s), co oznacza obniżenie MLR o około 59–68%.

Wartość MARHE dla czystego PLA wynosiła 376,47 kW/m². Dla próbek kompozytu wartości MARHE mieściły się w zakresie od 91,00 do 116,60 kW/m², co odpowiada zmniejszeniu tego parametru o około 69–76%. Wynik ten potwierdza,

że zastosowanie dodatków E90 i CP skutecznie ograniczyło średnią intensywność emisji ciepła w czasie spalania.

Nie wszystkie parametry uległy jednak poprawie względem czystego PLA. Czas do zapłonu TTI dla próbki 0 wynosił 36,67 s, natomiast dla próbek kompozytu był krótszy i mieścił się w zakresie od 18,00 do 32,00 s. Oznacza to, że kompozyt PLA/E90/CP nie wykazywał zwiększonej odporności na zapłon w warunkach kalymetrii stożkowej. Korzystny efekt dodatków dotyczył przede wszystkim ograniczenia intensywności spalania po zapłonie.

Czas do zgaśnięcia płomienia TTF był znacznie dłuższy dla próbek kompozytu niż dla czystego PLA. Dla próbki 0 wynosił 379,33 s, natomiast dla kompozytu mieścił się w zakresie od 1044,67 do 1221,67 s. Wydłużenie TTF należy interpretować łącznie z obniżeniem pHRR, MLR i MARHE. Oznacza ono, że spalanie kompozytu przebiegało mniej intensywnie, lecz trwało dłużej.

Całkowita ilość wydzielonego dymu TSP była większa dla próbek kompozytu niż dla czystego PLA. Dla próbki 0 TSP wynosiło 0,13 m², natomiast dla kompozytu 0,30–1,00 m². Wzrost ilości wydzielonego dymu stanowi ograniczenie uzyskanego efektu uniepalnienia i powinien być uwzględniany przy końcowej ocenie właściwości ogniowych.

Uzyskane wyniki wskazują, że kompozyt PLA/E90/CP charakteryzował się istotnie mniejszą intensywnością spalania niż czysty PLA, co potwierdzają niższe wartości pHRR, THR, MLR i MARHE. Jednocześnie skrócenie czasu do zapłonu oraz wzrost TSP nie pozwalają określać tego kompozytu jako niepalnego. Właściwe jest stwierdzenie, że zastosowanie dodatków E90 i CP umożliwiło otrzymanie kompozytu PLA o zmniejszonej intensywności spalania

6.6 Zależności między parametrami wytłaczania a właściwościami kompozytu

Wyniki przedstawione w podrozdziałach 6.2–6.5 wykazały zróżnicowanie warunków cieplno-mechanicznych wytłaczania oraz właściwości kompozytu PLA/E90/CP otrzymanego przy poszczególnych nastawach procesu. Bezpośrednie porównanie prób pozwala opisać obserwowane zmiany, natomiast ilościowa ocena zależności od kilku jednocześnie zmienianych parametrów wymaga zastosowania modeli regresyjnych. Celem niniejszego podrozdziału jest określenie zależności między wydajnością dozowania, prędkością obrotową ślimaków i temperaturą zadaną

a właściwościami reologicznymi, mechanicznymi i ogniowymi kompozytu. Analiza ta stanowi podstawę wielokryterialnego doboru warunków wytłaczania w podrozdziale 6.7.

Zakres analizy obejmuje próby 1–11 z matrycy planu Hartleya, wykonane dla stałego składu: 80% mas. PLA, 10% mas. E90 oraz 10% mas. CP. Próbką 0, otrzymana z niemodyfikowanego PLA, pełni funkcję materiału odniesienia i nie jest uwzględniana przy estymacji współczynników modeli. Jej włączenie do tej samej regresji łączyłoby wpływ parametrów procesu z wpływem zmiany składu materiału.

a) Modele regresyjne analizowanych odpowiedzi

Zmiennymi wejściowymi są wydajność dozowania Q , prędkość obrotowa ślimaków n oraz temperatura zadana T_z . Symbol T_z oznacza nastawę temperatury głowicy i IV strefy cylindra, powiązaną ze zmianą temperatur pozostałych stref zgodnie z profilem opisanym w podrozdziale 6.1. Temperatura stopu T_m jest wynikiem przebiegu procesu i nie zastępuje temperatury zadanej jako czynnika planu doświadczeń. Do opisu zależności przyjęto zmienne kodowane:

$$x_1 = \frac{Q - 3,5}{1,5}; \quad x_2 = \frac{n - 250}{100}; \quad x_3 = \frac{T_z - 175}{15} \quad 6.4$$

W powyższych wzorach Q wyraża się w kg/h, n w obr/min, a T_z w °C. Wartości kodowane -1 , 0 i $+1$ odpowiadają odpowiednio niskiemu, środkowemu i wysokiemu poziomowi każdego czynnika. Kodowanie umożliwia zapis współczynników przy porównywalnych zakresach zmienności parametrów procesu.

Ogólną postać modelu opisującego przewidywaną wartość odpowiedzi przyjęto jako wielomian drugiego stopnia:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad 6.5$$

W równaniu (6.5) b_0 jest wyrazem wolnym, b_1 , b_2 , b_3 są współczynnikami składników liniowych, b_{11} , b_{22} i b_{33} opisują krzywiznę odpowiedzi, a b_{12} , b_{13} i b_{23} odpowiadają interakcjom dwóch czynników. Różnicę między wynikiem doświadczalnym a wartością przewidywaną stanowi reszta modelu. Wielomian jest liniowy względem współczynników, dlatego do ich estymacji można zastosować metodę najmniejszych kwadratów.

Matryca obejmuje 11 różnych układów nastaw, w tym jeden punkt centralny. Macierz pełnego modelu kwadratowego ma rząd równy 10, co pozwala wyznaczyć wszystkie jego współczynniki. Przy estymacji na podstawie jednej wartości odpowiedzi dla każdej próby pozostaje jednak tylko jeden stopień swobody reszt. Z tego względu

pełny wielomian stanowi postać odniesienia do porównania z modelami prostszymi; nie należy przyjmować go automatycznie dla każdej właściwości.

Tab. 6.14. Postacie modeli rozpatrywanych dla 11 punktów planu Hartleya

Postać modelu	Składniki oprócz wyrazu wolnego	Liczba współczynników	Stopnie swobody reszt
Liniowy	x_1, x_2, x_3	4	7
Kwadratowy bez interakcji	$x_1, x_2, x_3, x_1^2, x_2^2, x_3^2$	7	4
Liniowy z interakcjami	$x_1, x_2, x_3, x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3$	7	4
Pełny kwadratowy	Składniki liniowe, kwadratowe i interakcje	10	1

Jednostką analizy zależności od nastaw procesu jest próba wytłaczania. W tabelach właściwości mechanicznych przedstawiono średnie i odchylenia standardowe z ośmiu próbek badawczych, natomiast wyniki kalorymetrii stożkowej uśredniono z trzech oznaczeń. Powtórzenia badań materiału z jednej serii nie są równoznaczne z niezależnym powtórzeniem procesu wytłaczania. Opisują rozrzut wyników wewnątrz tej serii i nie zwiększają liczby niezależnych realizacji procesu.

Przy braku niezależnych powtórzeń wytłaczania dla tych samych nastaw nie można oddzielić błędu czystego procesu od niedopasowania modelu na podstawie klasycznego testu braku dopasowania. Ocenę modeli należy zatem oprzeć łącznie na dopasowaniu, zachowaniu reszt, wrażliwości na poszczególne punkty planu oraz wewnętrznej ocenie przewidywania. Sam wysoki współczynnik determinacji nie potwierdza zdolności modelu do opisu kolejnej serii materiału.

Dobór postaci równania wymaga oddzielnej oceny dla każdej odpowiedzi. Oprócz współczynnika determinacji R^2 należy uwzględnić jego wartość skorygowaną, błąd resztowy i błędy przewidywania uzyskane po kolejnym pomijaniu całych prób wytłaczania. Redukcja modelu powinna zachowywać hierarchię składników: pozostawienie interakcji wymaga uwzględnienia odpowiadających jej składników liniowych, a pozostawienie składnika kwadratowego — składnika liniowego tej samej zmiennej.

Znaczenie parametrów procesu będzie oceniane na podstawie współczynników równań, ich niepewności oraz zmian przewidywanych właściwości przy określonych nastawach pozostałych czynników. Brak statystycznego potwierdzenia interakcji nie jest równoznaczny z wykazaniem jej nieobecności, zwłaszcza przy niewielkiej liczbie

stopni swobody. Interpretację ilościową należy ograniczyć do obszaru podpartego punktami doświadczenia; nie wszystkie kombinacje skrajnych nastaw występują w zastosowanym planie.

➤ Modelowanie parametrów rejestrowanych podczas wytłaczania

Modele momentu obrotowego M , natężenia prądu I i temperatury stopu T_m uzupełniają ocenę wpływu warunków wytłaczania na właściwości kompozytu PLA/E90/CP. Wiążą nastawy procesu z odpowiedziami rejestrowanymi podczas wytłaczania. Dla każdej wielkości porównano pełny model II stopnia z modelem zredukowanym wybranym na podstawie błędu przewidywania pomijanych prób.

Dane i zakres analizy

Wykorzystano 11 prób planu Hartleya przedstawionych w tab. 6.4–6.6. Jeden wynik M , I lub T_m odpowiada jednej próbie wytłaczania. Punkt centralny występuje w tym zbiorze jeden raz; nie traktowano powtórzeń badań właściwości gotowych próbek jako niezależnych powtórzeń procesu.

Postacie modeli i ocena przewidywania

Czynniki zakodowano według tej samej konwencji co w pozostałych modelach właściwości kompozytu:

$$x_Q = \frac{Q - 3,5}{1,5}; \quad x_n = \frac{n - 250}{100}; \quad x_T = \frac{T - 175}{15} \quad 6.6$$

Estymację prowadzono metodą najmniejszych kwadratów, z wyrazem wolnym i bez ważenia. Pełny model II stopnia obejmuje efekty liniowe, kwadraty oraz interakcje parami. Dla 11 prób jego 10 współczynników pozostawia jeden stopień swobody reszt, co ogranicza precyzję oceny niepewności.

Tab. 6.15 Postacie rozpatrywanych modeli

Postać modelu	Składniki oprócz wyrazu wolnego	Liczba współczynników	Stopnie swobody reszt
Sama średnia	Brak	1	10
Liniowy L	x_Q, x_n, x_T	4	7
Kwadratowy addytywny	$x_Q, x_n, x_T, x_Q^2, x_n^2, x_T^2$	7	4
Liniowy z interakcjami	$x_Q, x_n, x_T, x_Q \cdot x_n, x_Q \cdot x_T, x_n \cdot x_T$	7	4
Pełny II stopnia	Efekty liniowe, kwadraty i interakcje	10	1

Dla każdej odpowiedzi porównano 95 hierarchicznych postaci do II stopnia, łącznie 285 modeli. Obecność kwadratu wymagała zachowania odpowiedniego efektu

liniowego, a interakcja wymagała obu efektów liniowych. Redukcję wybierano na podstawie najmniejszego PRESS spośród 94 postaci innych niż pełna. Oddzielnie rozpatrzono ograniczenie liczby współczynników do siedmiu.

W walidacji LOO kolejno pomijano jedną próbę, ponownie estymowano współczynniki na pozostałych dziesięciu i przewidywano pominięty wynik. PRESS jest sumą kwadratów tych 11 błędów, a $RMSE_{LOO} = \sqrt{(PRESS/11)}$. Błąd standardowy reszt obliczano jako $s = \sqrt{[SSE/(11 - k)]}$.

Wynik LOO ustalonego równania oddzielono od oceny procedury wyboru składników. W zagnieżdżonym LOO selekcję ponawiano wewnątrz każdego zbioru uczącego, z ograniczeniem $k \leq 9$ lub $k \leq 7$. Pełne modele, wybrane redukcje i wykresy uzyskano w Statistice; przeszukiwanie postaci i zagnieżdżoną walidację wykonano w obliczeniach niezależnych.

Modelowanie momentu obrotowego

Model zredukowany zawierający x_Q i x_n osiągnął $RMSE_{LOO} = 1,511 \text{ N}\cdot\text{m}$, wobec $4,589 \text{ N}\cdot\text{m}$ dla pełnego modelu. Procedura redukcji zmniejszyła liczbę współczynników z dziesięciu do czterech. Model liniowy z Q , n i T uzyskał zbliżony wynik $1,644 \text{ N}\cdot\text{m}$, dlatego stanowi istotny punkt odniesienia dla interpretacji wybranej interakcji.

Tab. 6.16. Porównanie dopasowania i przewidywania M.

Postać modelu	Liczba współcz.	R ²	Skoryg. R ²	Błąd standardowy reszt s [Nm]	RMSE _{LOO} [Nm]
Sama średnia	1	0,0000	0,0000	3,018	3,166
Liniowy	4	0,8543	0,7919	1,377	1,644
Kwadratowy addytywny	7	0,9480	0,8701	1,088	1,973
Liniowy z interakcjami	7	0,9013	0,7531	1,500	2,167
Pełny II stopnia	10	0,9950	0,9499	0,676	4,589
Wybrany zredukowany	4	0,8711	0,8159	1,295	1,511

Równania modeli

Pełny model II stopnia przedstawia równanie (6.7):

$$\begin{aligned}
 \hat{M} = & 10,643478 + 1,98x_Q - 2,7x_n - 0,54x_T \\
 & - 1,604348x_Q^2 + 0,915652x_n^2 + 0,915652x_T^2 - 1,26x_Qx_n \\
 & + 0,9x_Qx_T + 0,9x_nx_T
 \end{aligned}
 \tag{6.7}$$

Wybrany model zredukowany

$$\hat{M} = 10,767273 + 2,58x_Q - 2,1x_n - 1,8x_Qx_n \quad 6.8$$

Współczynniki i niepewność modeli M

Tab.6.17. Oceny współczynników pełnego modelu M.

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	10,64348	0,37271	5,9078; 15,3792	0,0223
x_Q	1,98000	0,47771	-4,0899; 8,0499	0,1507
x_n	-2,70000	0,47771	-8,7699; 3,3699	0,1115
x_T	-0,54000	0,47771	-6,6099; 5,5299	0,4611
x_Q^2	-1,60435	0,43419	-7,1212; 3,9125	0,1683
x_n^2	0,91565	0,43419	-4,6012; 6,4325	0,2819
x_T^2	0,91565	0,43419	-4,6012; 6,4325	0,2819
$x_Q \cdot x_n$	-1,26000	0,58508	-8,6941; 6,1741	0,2768
$x_Q \cdot x_T$	0,90000	0,58508	-6,5341; 8,3341	0,3670
$x_n \cdot x_T$	0,90000	0,58508	-6,5341; 8,3341	0,3670

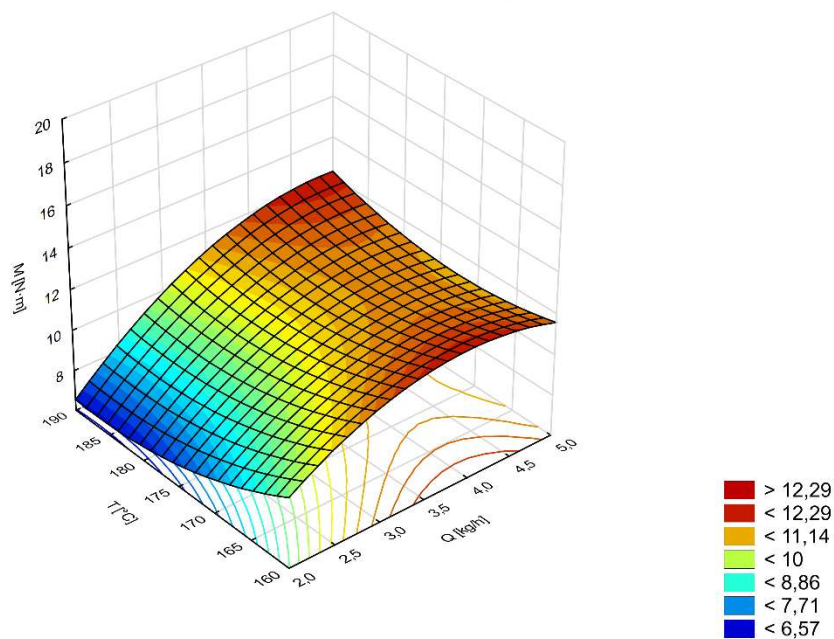
Tab.6.18. Oceny współczynników zredukowanego modelu M.

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	10,76727	0,39045	9,8440; 11,6905	< 0,0001
x_Q	2,58000	0,52867	1,3299; 3,8301	0,0018
x_n	-2,10000	0,52867	-3,3501; -0,8499	0,0054
$x_Q \cdot x_n$	-1,80000	0,64748	-3,3311; -0,2689	0,0273

W zredukowanym równaniu wszystkie trzy składniki mają nominalnie $p < 0,05$. Dodatni efekt Q , ujemny efekt n i ujemna interakcja Qn opisują rosnący moment przy zwiększaniu wydajności oraz malejący moment przy zwiększaniu prędkości obrotowej. Efekty należy odczytywać łącznie, ponieważ nachylenie względem jednego czynnika zależy od drugiego.

Wpływ wydajności i temperatury na moment obrotowy M

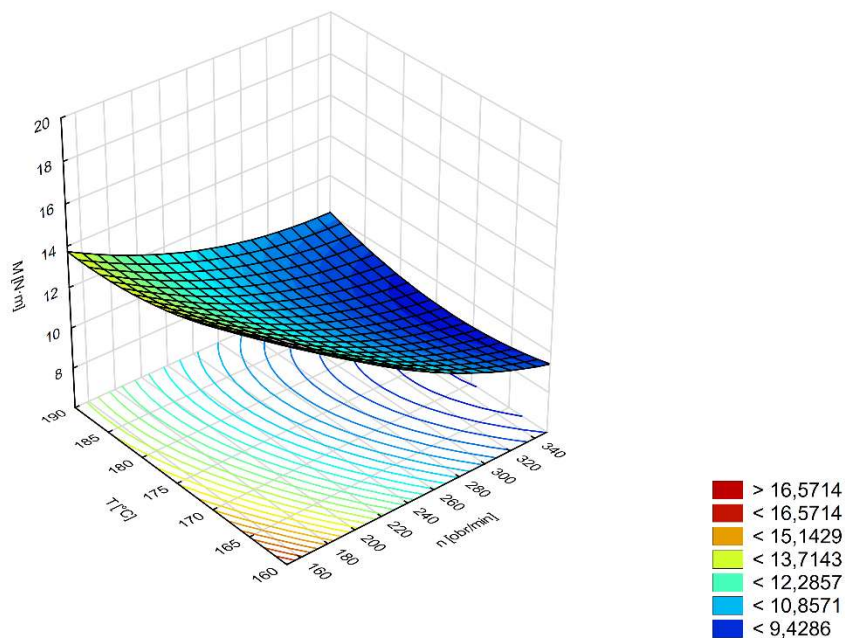
Moment obrotowy w funkcji wydajności i temperatury
Pełny model II stopnia; $n = 250$ obr/min



Rys. 6.4. Pełny model M w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min.

Wpływ wydajności i prędkości obrotowej na M

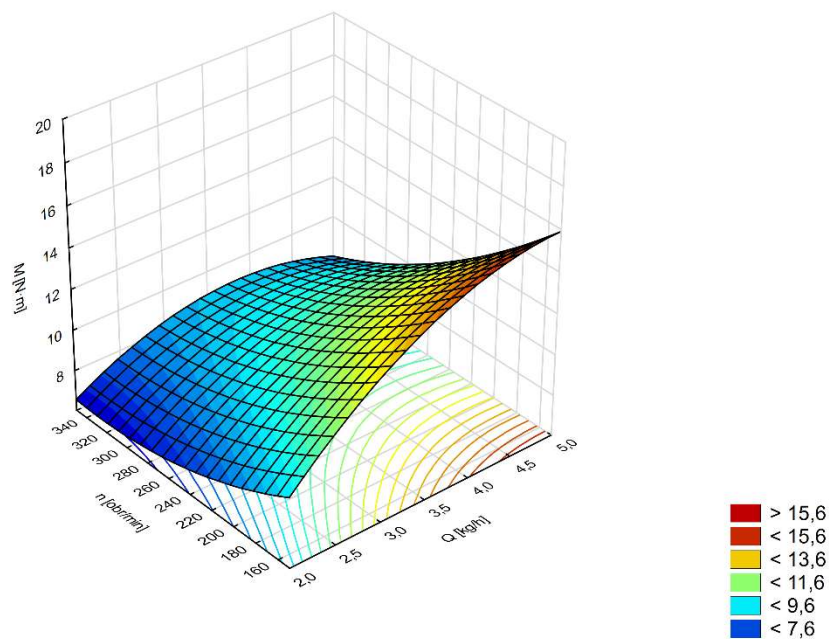
Moment obrotowy w funkcji prędkości obrotowej i temperatury
Pełny model II stopnia; $Q = 3,5$ kg/h



Rys. 6.5. Pełny model M w funkcji n i T przy $Q = 3,5$ kg/h.

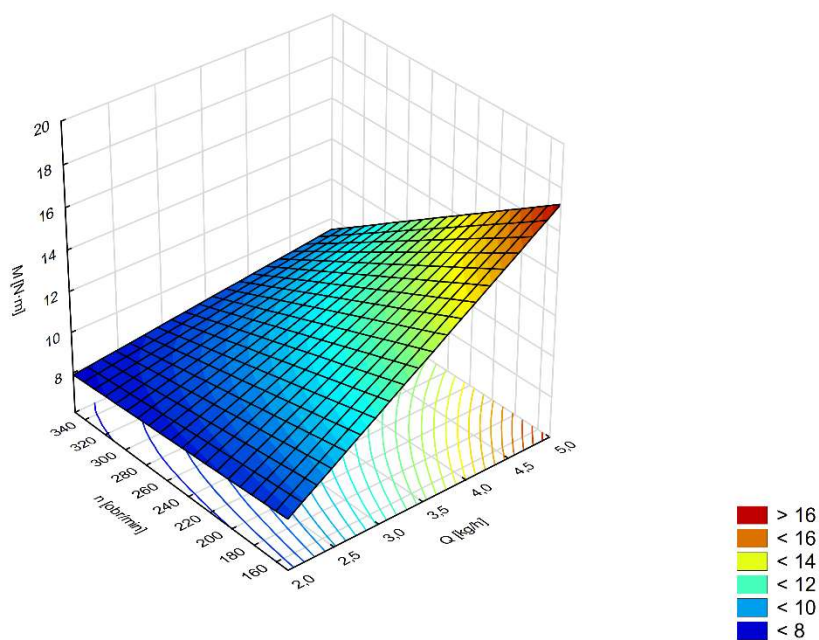
Wpływ prędkości obrotowej i temperatury na M

Moment obrotowy w funkcji wydajności i prędkości obrotowej
Pełny model II stopnia; $T = 175^{\circ}\text{C}$



Rys. 6.6. Pełny model M w funkcji Q i n przy $T = 175^{\circ}\text{C}$.

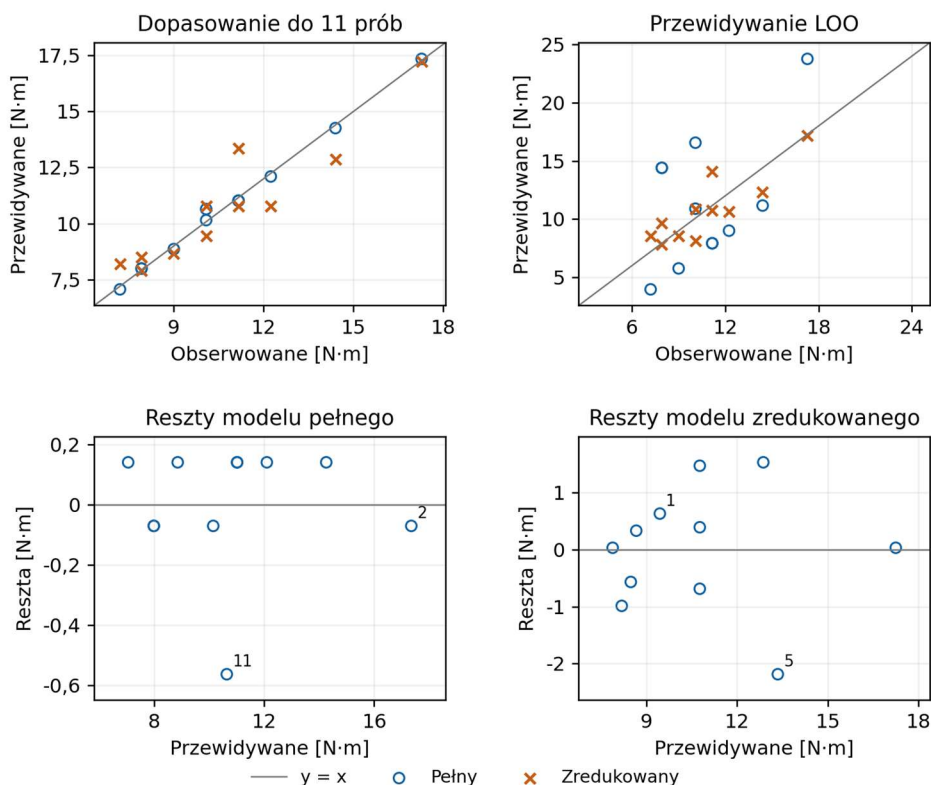
Moment obrotowy w funkcji wydajności i prędkości obrotowej
Model zredukowany II stopnia



Rys. 6.7. Zredukowany model M w funkcji Q i n . Równanie nie zawiera T .

Dopasowanie i diagnostyka modeli M

M — dopasowanie, przewidywanie i reszty



Rys. 6.8. M: dopasowanie, przewidywanie LOO i reszty modeli. Szara prosta w górnych panelach oznacza $y = x$. Numery w dolnych panelach wskazują próby o największej reszcie lub odległości Cooka. Skale reszt są odrębne.

W modelu zredukowanym największa bezwzględna reszta występuje w próbie 5 i wynosi $-2,187 \text{ N}\cdot\text{m}$. Największą odległość Cooka uzyskano dla próby 1 ($D = 0,379$); podwyższone wartości dotyczą także prób 4 i 5. Żadnej próby nie usunięto na podstawie tej diagnostyki.

Pełny model daje bardzo małe reszty dopasowania, lecz błędy przewidywania LOO są większe. Dźwignie pierwszych czterech prób wynoszą 0,9891, a kolejnych sześciu 0,9565. Przy tak dużym udziale pojedynczych punktów w estymacji wykres wartości dopasowanych nie opisuje wiarygodnie błędu przewidywania nowych prób.

Wykresy reszt redukcji nie wskazują jednoznacznego systematycznego trendu. Ocena normalności ma charakter pomocniczy przy 11 wynikach. Powtarzalne poziomy reszt modelu pełnego wynikają z geometrii macierzy planu i jednego stopnia swobody, a nie z niezależnych powtórzeń pomiarów.

Interpretacja powierzchni odpowiedzi M

W zredukowanym modelu moment rośnie ze zwiększaniem wydajności dozowania i maleje ze zwiększaniem prędkości obrotowej ślimaków w całym rozpatrywanym zakresie. Pochodne względem zmiennych kodowanych mają postacie $2,58 - 1,80 \cdot x_n$ oraz $-2,10 - 1,80 \cdot x_Q$. Pierwsza jest dodatnia, a druga ujemna dla poziomów od -1 do $+1$. Ujemna interakcja Qn oznacza zatem silniejszy spadek momentu ze wzrostem n przy większej wydajności.

Przy $n = 250$ obr/min zwiększenie Q od 2 do 5 kg/h odpowiada modelowemu wzrostowi M od 8,19 do 13,35 N·m. Przy $Q = 3,5$ kg/h wzrost n od 150 do 350 obr/min obniża przewidywany moment od 12,87 do 8,67 N·m. Są to wartości wyznaczone z równania, a nie dodatkowe wyniki pomiarów.

Taki kierunek zmian jest zgodny z większym obciążeniem mechanicznym przy większej ilości dozowanego materiału i zmianą relacji wydajności do prędkości ślimaków. Sam spadek momentu przy wzroście n nie oznacza jednak spadku mocy mechanicznej napędu, ponieważ moc zależy od iloczynu momentu i prędkości kątowej.

W redukcji nie występuje temperatura zadana. Nie dowodzi to braku jej wpływu: w zastosowanym planie korelacja kolumn x_Q , x_n i x_T wynosi 0,8165, a model liniowy z T ma podobny błąd LOO. Pełne przekroje temperaturowe przedstawiają możliwą krzywiznę, której szczegóły nie uzyskały stabilnego potwierdzenia predykcyjnego.

Po ponawianiu doboru składników błąd zagnieżdżonego LOO wynosi 3,255 N·m i nie jest mniejszy od 3,166 N·m dla modelu samej średniej. Wybraną redukcję traktowano więc jako opis eksploracyjny badanego zbioru, a nie potwierdzone narzędzie do wyznaczania nastaw.

Modelowanie natężenia prądu

Najmniejszy błąd LOO uzyskano po usunięciu x_n^2 oraz $x_Q \cdot x_n$ z pełnego równania. Model ma osiem współczynników i trzy stopnie swobody reszt. $RMSE_{LOO}$ zmalał z 0,0991 do 0,0202 A. Prostszy wariant siedmioparametrowy, dodatkowo bez $x_n \cdot x_T$, osiągnął 0,0341 A.

Tab. 6.19. Porównanie dopasowania i przewidywania I

Postać modelu	Liczba współcz.	R ²	Skoryg. R ²	Błąd standardowy reszt s [A]	RMSE _{LOO} [A]
Sama średnia	1	0,0000	0,0000	0,1293	0,1356
Liniowy	4	0,9192	0,8845	0,0439	0,0497
Kwadratowy addytywny	7	0,9866	0,9664	0,0237	0,0430

Postać modelu	Liczba współcz.	R ²	Skoryg. R ²	Błąd standardowy reszt s [A]	RMSE _{LOO} [A]
Liniowy z interakcjami	7	0,9313	0,8283	0,0536	0,0784
Pełny II stopnia	10	0,9987	0,9872	0,0146	0,0991
Wybrany zredukowany	8	0,9973	0,9911	0,0122	0,0202
Redukcja do 7 współcz.	7	0,9924	0,9809	0,0179	0,0341

Równania modeli

Pełny model II stopnia:

$$\begin{aligned}\hat{I} = & 0,472174 + 0,08x_Q + 0,105x_n - 0,025x_T \\ & - 0,055217x_Q^2 + 0,009783x_n^2 + 0,049783x_T^2 + 0x_Qx_n \\ & + 0,03x_Qx_T + 0,025x_nx_T\end{aligned}\quad 6.9$$

Wybrany model zredukowany:

$$\begin{aligned}\hat{I} = & 0,475263 + 0,08x_Q + 0,105x_n - 0,025x_T \\ & - 0,053158x_Q^2 + 0,051842x_T^2 + 0,03x_Qx_T + 0,025x_nx_T\end{aligned}\quad 6.10$$

Współczynniki i niepewność modeli I

Tab.6.20. Oceny współczynników pełnego modelu I

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	0,47217	0,00805	0,3699; 0,5745	0,0109
x_Q	0,08000	0,01032	-0,0511; 0,2111	0,0817
x_n	0,10500	0,01032	-0,0261; 0,2361	0,0624
x_T	-0,02500	0,01032	-0,1561; 0,1061	0,2493
x_Q^2	-0,05522	0,00938	-0,1744; 0,0640	0,1071
x_n^2	0,00978	0,00938	-0,1094; 0,1290	0,4866
x_T^2	0,04978	0,00938	-0,0694; 0,1690	0,1186
x_Qx_n	0,00000	0,01264	-0,1606; 0,1606	1,0000
x_Qx_T	0,03000	0,01264	-0,1306; 0,1906	0,2539
x_nx_T	0,02500	0,01264	-0,1356; 0,1856	0,2980

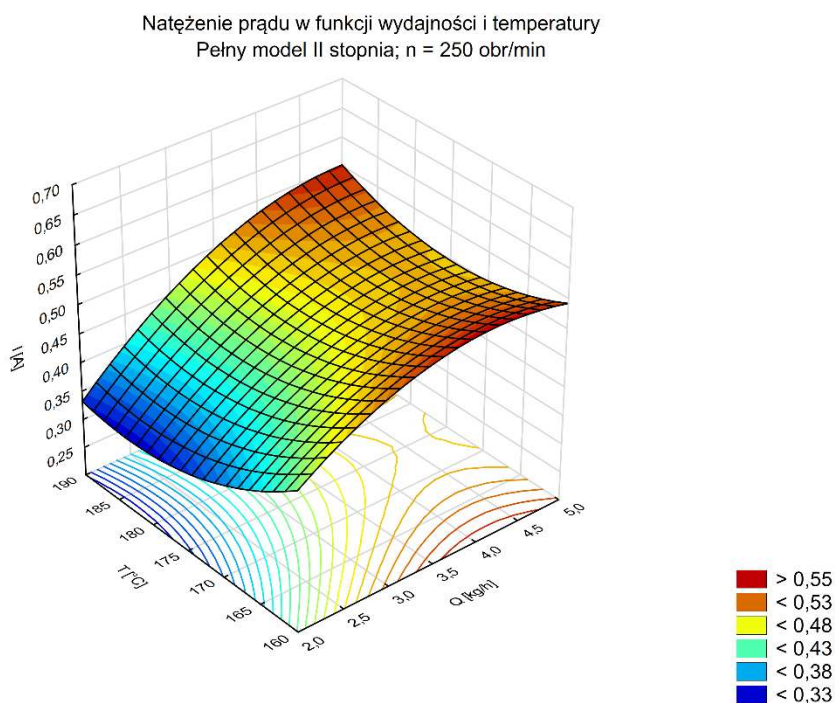
Tab.6.21. Oceny współczynników zredukowanego modelu I

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	0,47526	0,00625	0,4554; 0,4951	< 0,0001
x_Q	0,08000	0,00861	0,0526; 0,1074	0,0026
x_n	0,10500	0,00861	0,0776; 0,1324	0,0012
x_T	-0,02500	0,00497	-0,0408; -0,0092	0,0151

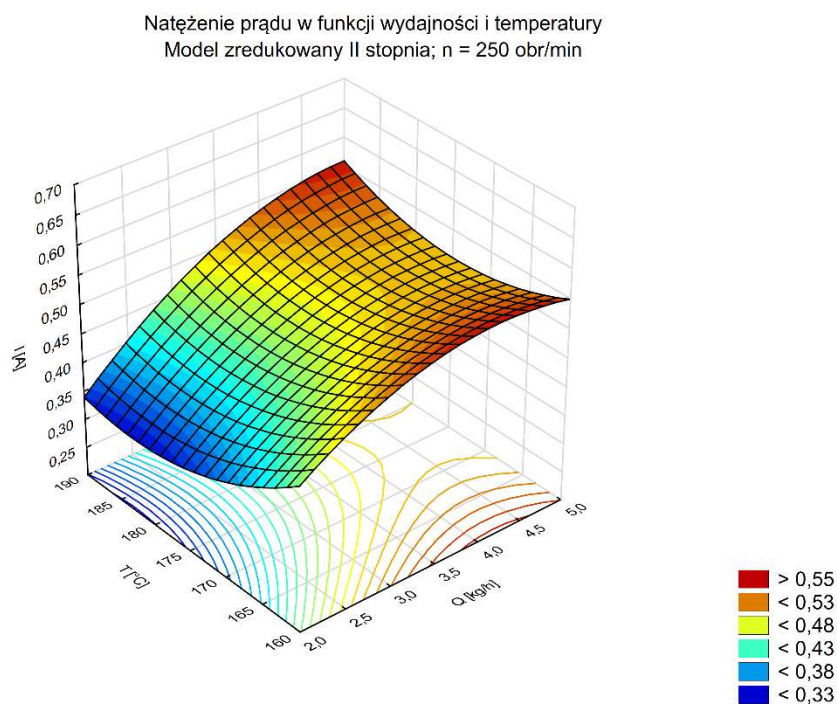
Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
x_Q^2	-0,05316	0,00765	-0,0775; -0,0288	0,0061
x_T^2	0,05184	0,00765	0,0275; 0,0762	0,0066
$x_Q \cdot x_T$	0,03000	0,01054	-0,0036; 0,0636	0,0654
$x_n \cdot x_T$	0,02500	0,01054	-0,0086; 0,0586	0,0984

W redukcji efekty liniowe i kwadraty Q oraz T mają nominalnie $p < 0,05$. Interakcje QT i nT , dla których p wynosi odpowiednio 0,0654 i 0,0984, pozostawiono ze względu na korzystniejszy wynik LOO. Dobór składników nie polegał na automatycznym odrzucaniu wszystkich efektów z $p > 0,05$.

Wpływ wydajności i temperatury na I

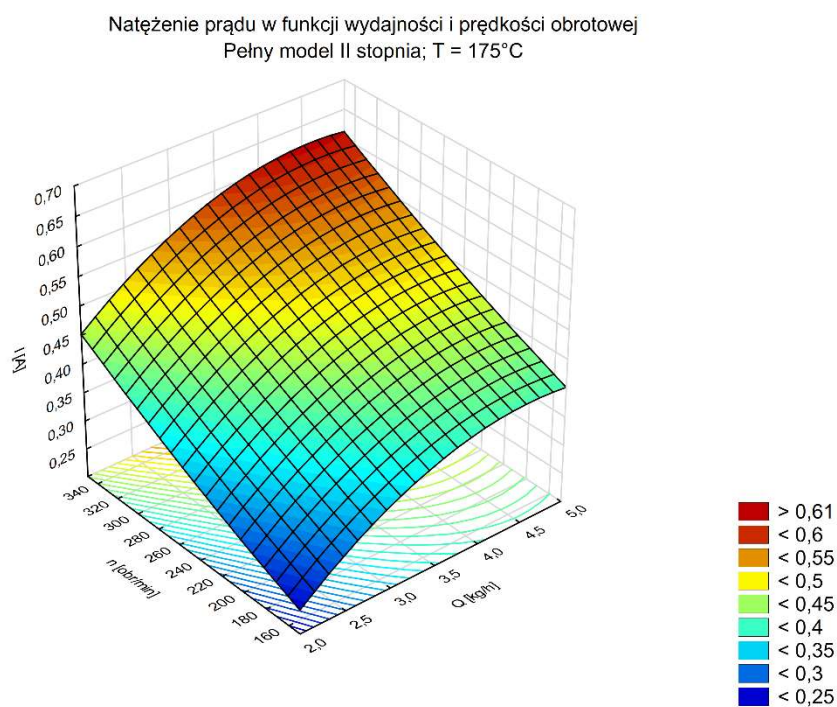


Rys. 6.9. Pełny model I w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min.

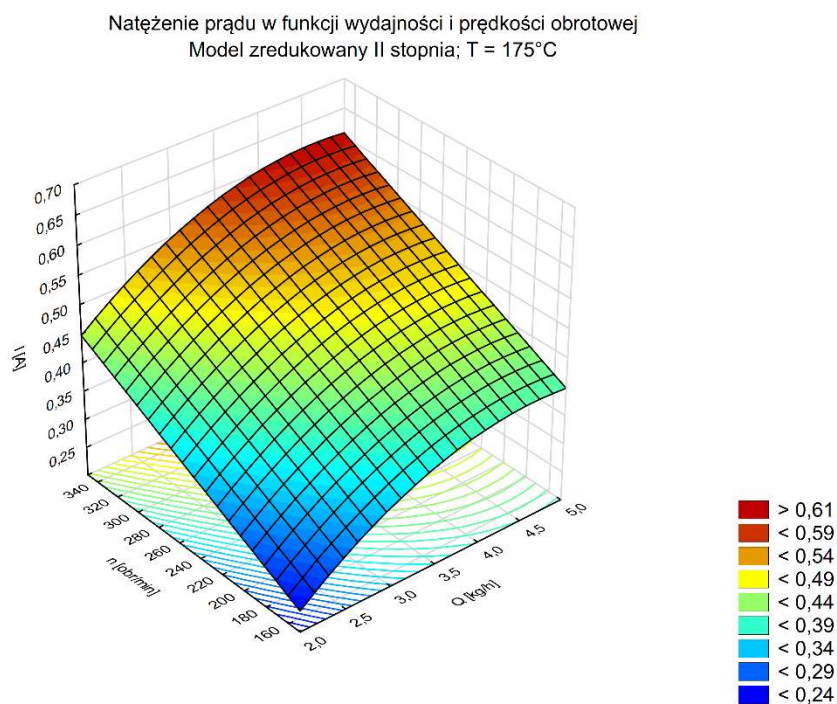


Rys. 6.10. Zredukowany model I w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min.

Wpływ wydajności i prędkości obrotowej na I

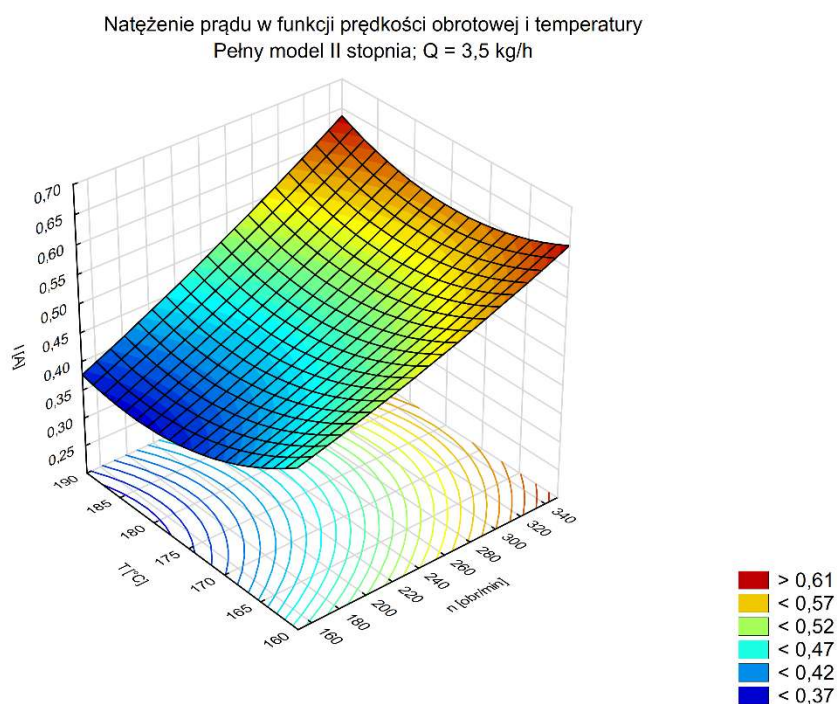


Rys. 6.11. Pełny model I w funkcji Q i n przy $T = 175^{\circ}\text{C}$.

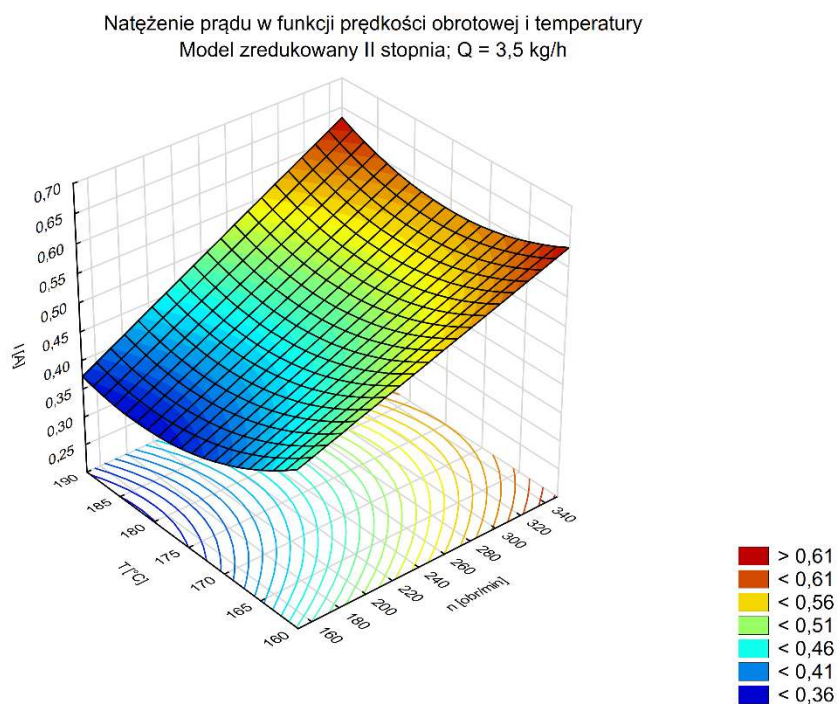


Rys. 6.12. Zredukowany model I w funkcji Q i n przy $T = 175^{\circ}\text{C}$.

Wpływ prędkości obrotowej i temperatury na I



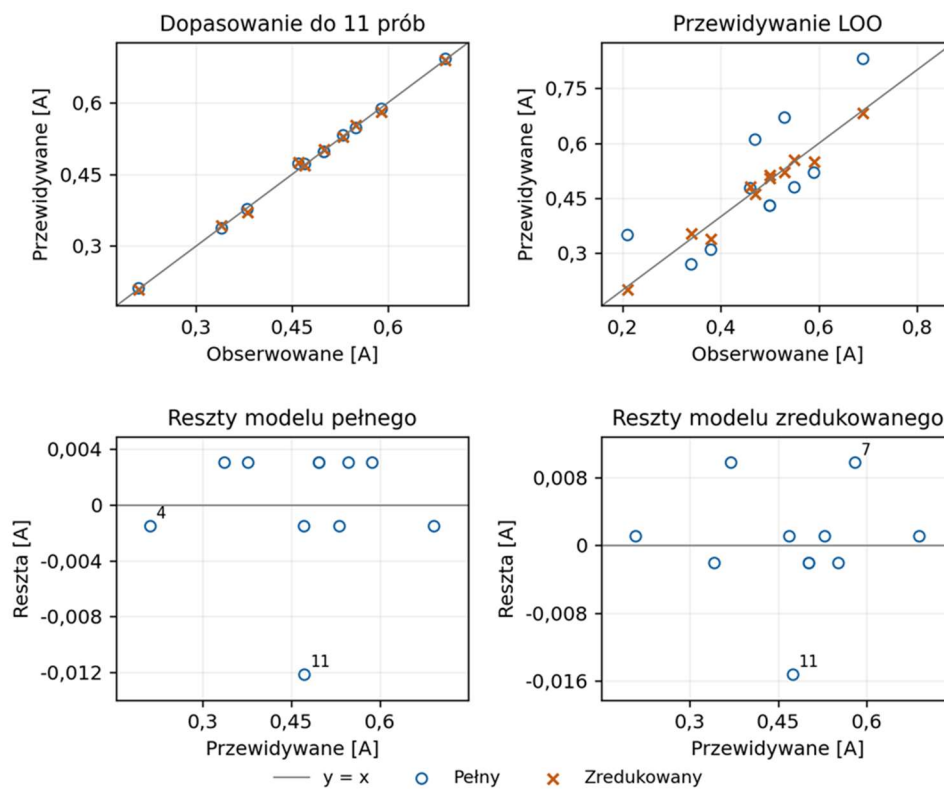
Rys. 6.13. Pełny model I w funkcji n i T przy $Q = 3,5 \text{ kg/h}$.



Rys. 6.14. Zredukowany model I w funkcji n i T przy $Q = 3,5 \text{ kg/h}$.

Dopasowanie i diagnostyka modeli I

I — dopasowanie, przewidywanie i reszty



Rys. 6.15. I: dopasowanie, przewidywanie LOO i reszty modeli. Szara prosta w górnych panelach oznacza $y = x$. Numery w dolnych panelach wskazują próby o największej reszcie lub odległości Cooka. Skale reszt są odrębne.

Największa bezwzględna reszta redukcji dotyczy próby centralnej 11 i wynosi $-0,01526$ A. Największe odległości Cooka występują w próbach 7 i 8 ($D = 1,088$ w obu przypadkach), czyli przy skrajnych prędkościach obrotowych i środkowych poziomach pozostałych czynników.

Wartości reszt tworzą kilka powtarzalnych poziomów. W danych źródłowych natężenie zapisano z krokiem $0,01$ A, dlatego niewielkich różnic pomiędzy modelami nie należy interpretować z pominięciem rozdzielczości zapisu. Wykres normalności nie daje podstaw do stanowczego potwierdzenia normalnego rozkładu błędów.

Mała suma kwadratów reszt w pełnym modelu współlistnieje z dużym PRESS. Redukcja zwiększa reszty na danych uczących, lecz zmniejsza błąd przewidywania pomijanych prób. Zależności te ilustrują różnicę pomiędzy dopasowaniem a oceną predykcijną równania.

Interpretacja powierzchni odpowiedzi I

Po redukcji zależność I od n jest liniowa przy ustalonych Q i T . Współczynnik nachylenia względem x_n wynosi $0,105 + 0,025 \cdot x_T$ i pozostaje dodatni w całym zakresie temperatur. Przy środkowych poziomach Q i T zwiększenie n od 150 do 350 obr/min podnosi przewidywane I od 0,3703 do 0,5803 A.

Ujemny składnik Q^2 nadaje przekrojom względem wydajności wklęsły przebieg. Dla $T = 175^\circ\text{C}$ model przewiduje wzrost I do Q około 4,63 kg/h, po czym łagodny spadek. Punkt ten jest maksimum przekroju modelowego, a jego położenie zależy od temperatury przez interakcję $Q \cdot T$. Nie wyznacza on optimum energetycznego procesu.

Dodatni składnik T^2 powoduje wypukłość przekrojów temperaturowych. Przy środkowych Q i n minimum równania przypada na T około $178,6^\circ\text{C}$. Interakcje $Q \cdot T$ i $n \cdot T$ przesuwają to minimum w zależności od pozostałych nastaw, dlatego pojedynczy współczynnik liniowy T nie opisuje całej zależności od temperatury.

Powierzchnie pełnego i zredukowanego modelu są zbliżone wizualnie, mimo różnicy błędu LOO. Usunięcie n^2 upraszcza krzywiznę względem prędkości, a usunięcie $Q \cdot n$ odpowiada współczynnikowi praktycznie równemu zeru w pełnym modelu. Uzyskane zależności dotyczą natężenia prądu; nie zastępują pomiaru mocy lub zużycia energii.

W zagnieżdżonym LOO błąd procedury wyboru wzrasta do 0,0570 A, wobec 0,1356 A dla samej średniej. Zachowana jest korzyść względem tego punktu odniesienia, ale dokładnie tę samą redukcję wybierano tylko w jednym z jedenastu podziałów. Bardzo mały błąd LOO pojedynczej wybranej postaci nie opisuje zatem całej niepewności doboru modelu.

Modelowanie temperatury stopu

Wybrana redukcja zachowuje x_Q , x_n , x_T , x_Q^2 , x_n^2 oraz $x_Q \cdot x_T$. Liczba współczynników maleje z dziesięciu do siedmiu, a $RMSE_{LOO}$ z 20,535 do 4,066°C. Skorygowane R^2 wzrasta z 0,8872 do 0,9614. Zwiększenie liczby stopni swobody reszt do czterech poprawia ocenę niepewności względem pełnego modelu.

Tab. 6.22. Porównanie dopasowania i przewidywania T_m

Postać modelu	Liczba współcz.	R^2	Skoryg. R^2	Błąd standardowy reszt s [°C]	$RMSE_{LOO}$ [°C]
Sama średnia	1	0,0000	0,0000	9,004	9,444
Liniowy	4	0,7536	0,6481	5,342	6,865
Kwadratowy addytywny	7	0,8478	0,6195	5,554	10,144
Liniowy z interakcjami	7	0,8946	0,7364	4,623	6,685
Pełny II stopnia	10	0,9887	0,8872	3,023	20,535
Wybrany zredukowany	7	0,9846	0,9614	1,769	4,066

Równania modeli

Pełny model II stopnia:

$$\begin{aligned} \hat{T}_m = & 194,478261 + 0,5x_Q + 11x_n + 9x_T \\ & + 3,652174x_Q^2 - 4,847826x_n^2 + 1,152174x_T^2 - 0,25x_Qx_n \\ & - 9,25x_Qx_T + 0,25x_nx_T \end{aligned} \quad 6.11$$

Wybrany model zredukowany:

$$\begin{aligned} \hat{T}_m = & 194,842105 + 0,666667x_Q + 11x_n + 8,833333x_T \\ & + 3,894737x_Q^2 - 4,605263x_n^2 - 9,25x_Qx_T \end{aligned} \quad 6.12$$

Współczynniki i niepewność modeli T_m

Tab.6.23. Ocenę współczynników pełnego modelu T_m

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	194,47826	1,66797	173,2846; 215,6719	0,0055
x_Q	0,50000	2,13791	-26,6647; 27,6647	0,8537
x_n	11,00000	2,13791	-16,1647; 38,1647	0,1222

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
x_T	9,00000	2,13791	-18,1647; 36,1647	0,1485
x_Q^2	3,65217	1,94313	-21,0376; 28,3420	0,3113
x_n^2	-4,84783	1,94313	-29,5376; 19,8420	0,2427
x_T^2	1,15217	1,94313	-23,5376; 25,8420	0,6593
$x_Q \cdot x_n$	-0,25000	2,61839	-33,5198; 33,0198	0,9394
$x_Q \cdot x_T$	-9,25000	2,61839	-42,5198; 24,0198	0,1756
$x_n \cdot x_T$	0,25000	2,61839	-33,0198; 33,5198	0,9394

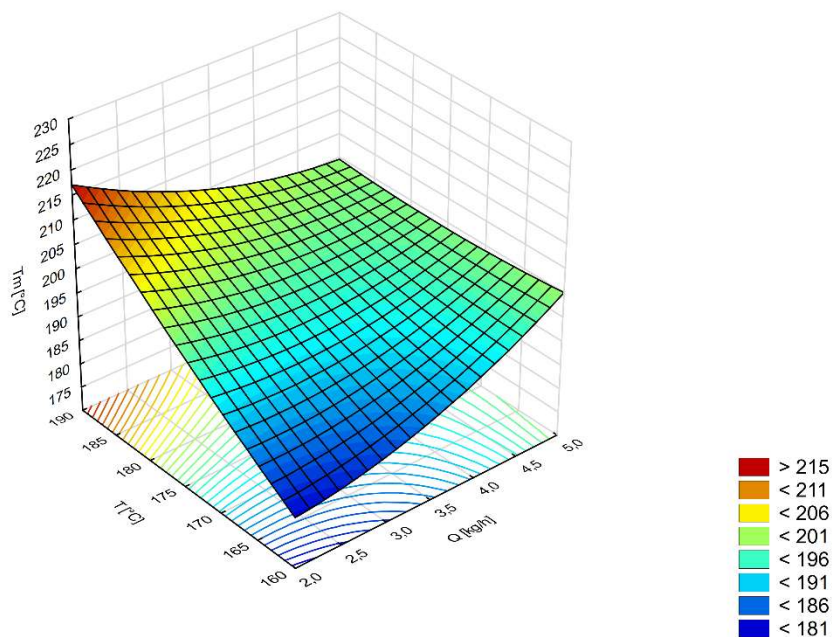
Tab.6.24. Oceny współczynników zredukowanego modelu T_m

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	194,84211	0,90764	192,3221; 197,3621	< 0,0001
x_Q	0,66667	0,72232	-1,3388; 2,6722	0,4083
x_n	11,00000	1,25110	7,5264; 14,4736	0,0009
x_T	8,83333	0,72232	6,8278; 10,8388	0,0003
x_Q^2	3,89474	1,11163	0,8084; 6,9811	0,0248
x_n^2	-4,60526	1,11163	-7,6916; -1,5189	0,0143
$x_Q \cdot x_T$	-9,25000	1,53227	-13,5043; -4,9957	0,0038

Efekt liniowy Q zachowano mimo $p = 0,4083$, ponieważ jest wymagany przez obecność Q^2 i QT . Pozostałe składniki redukcji mają nominalnie $p < 0,05$. Współczynnik przy samym Q odnosi się do punktu centralnego; całkowity wpływ wydajności zależy również od Q^2 i QT .

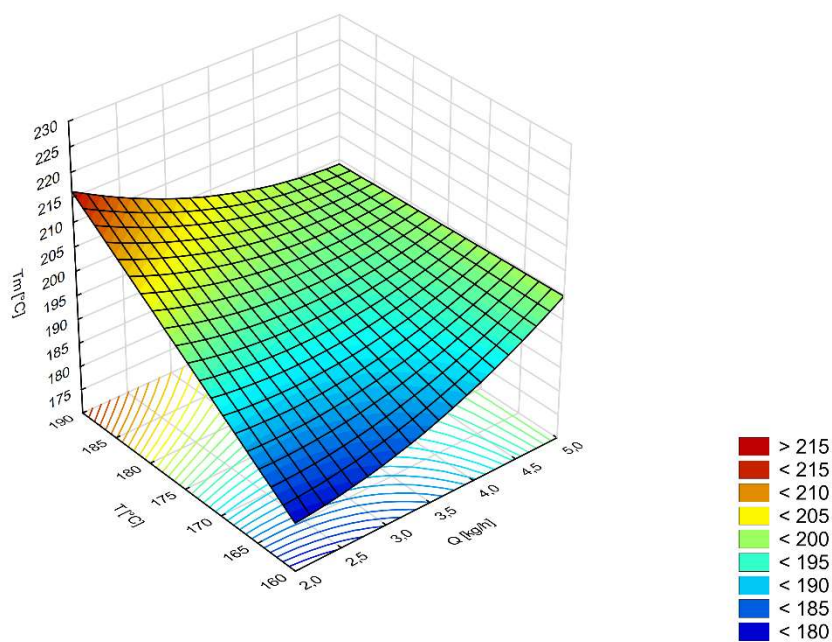
Wpływ wydajności i temperatury na T_m

Temperatura stopu w funkcji wydajności i temperatury zadanej
Pełny model II stopnia; $n = 250$ obr/min



Rys. 6.16. Pełny model T_m w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min.

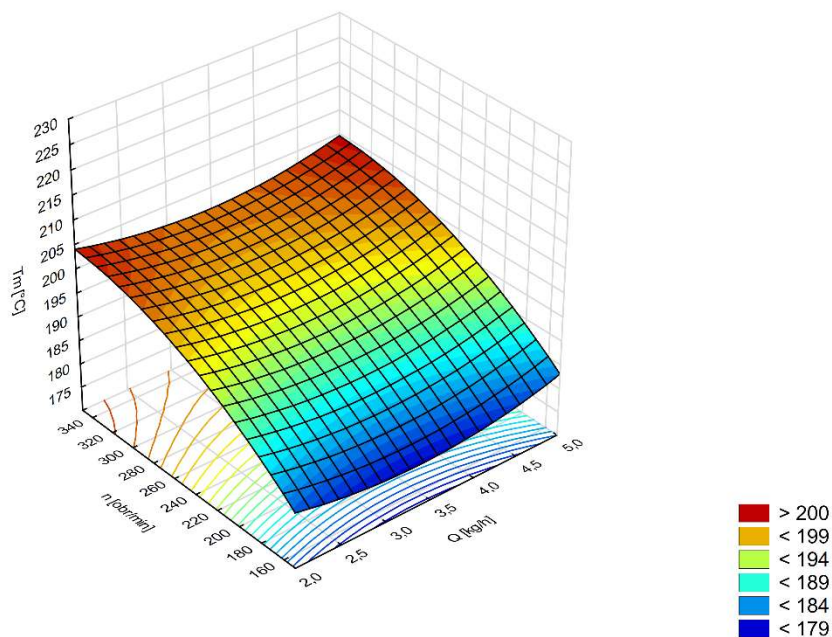
Temperatura stopu w funkcji wydajności i temperatury zadanej
Model zredukowany II stopnia; $n = 250$ obr/min



Rys. 6.17. Zredukowany model T_m w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min.

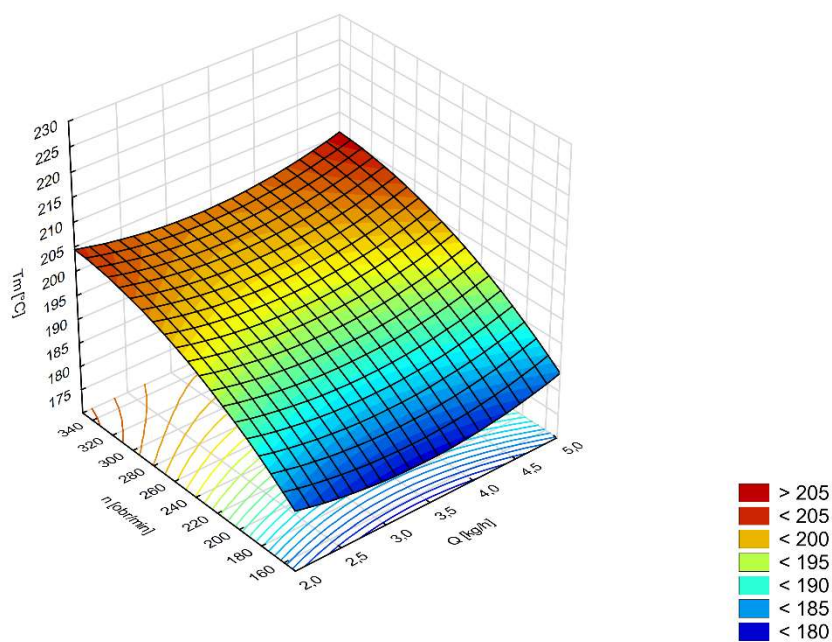
Wpływ wydajności i prędkości obrotowej na T_m

Temperatura stopu w funkcji wydajności i prędkości obrotowej
Pełny model II stopnia; $T = 175^\circ\text{C}$



Rys. 6.18. Pełny model T_m w funkcji Q i n przy $T = 175^\circ\text{C}$.

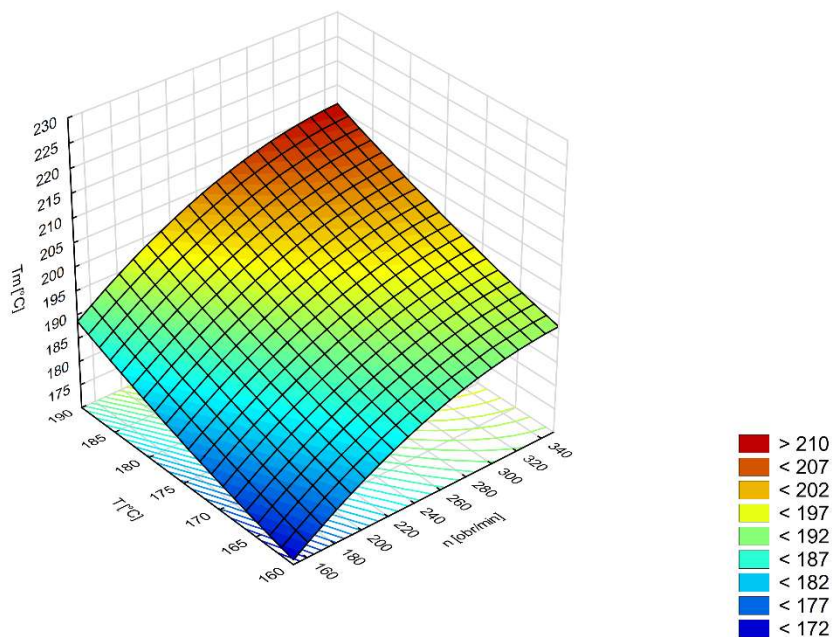
Temperatura stopu w funkcji wydajności i prędkości obrotowej
Model zredukowany II stopnia; $T = 175^\circ\text{C}$



Rys. 6.19. Zredukowany model T_m w funkcji Q i n przy $T = 175^\circ\text{C}$.

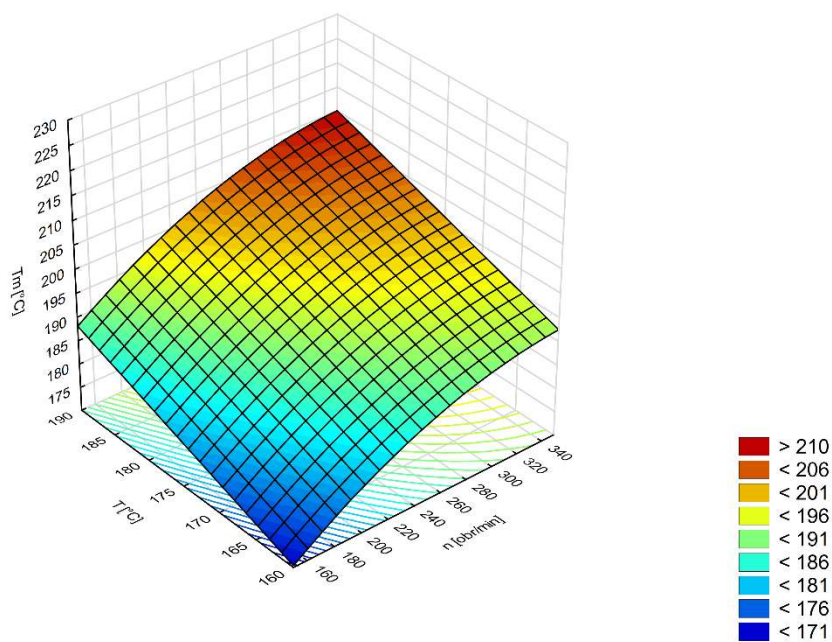
Wpływ prędkości obrotowej i temperatury na T_m

Temperatura stopu w funkcji prędkości obrotowej i temperatury zadanej
Pełny model II stopnia; $Q = 3,5$ kg/h



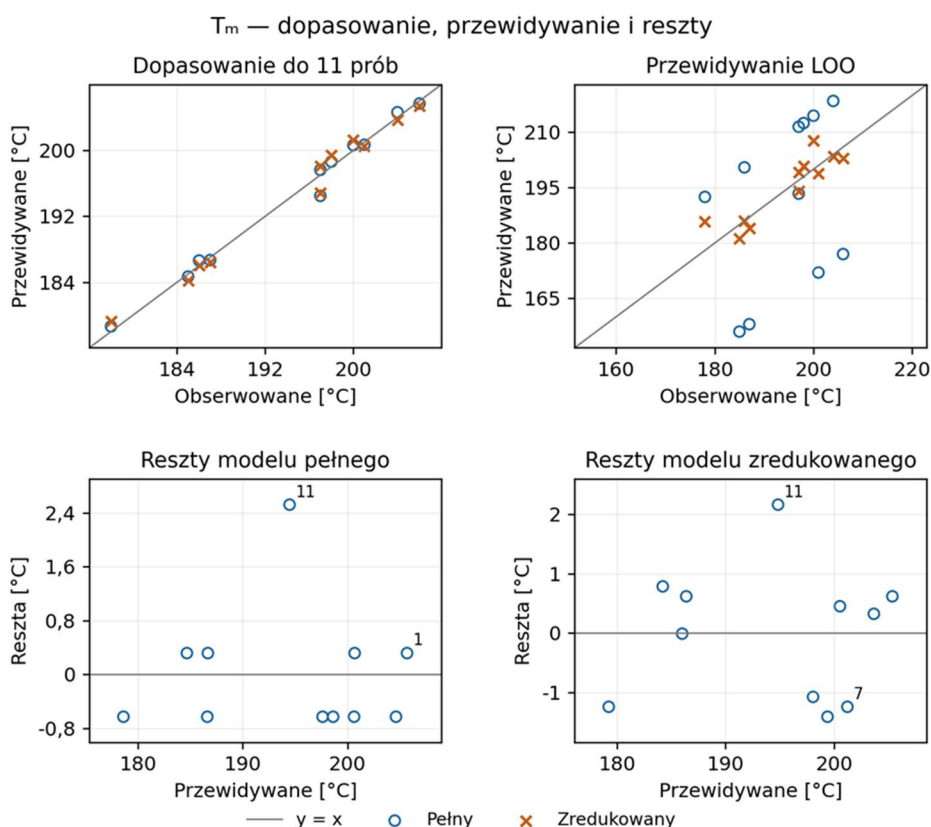
Rys. 6.20. Pełny model T_m w funkcji n i T przy $Q = 3,5$ kg/h.

Temperatura stopu w funkcji prędkości obrotowej i temperatury zadanej
Model zredukowany II stopnia; $Q = 3,5$ kg/h



Rys. 6.21. Zredukowany model T_m w funkcji n i T przy $Q = 3,5$ kg/h.

Dopasowanie i diagnostyka modeli T_m



Rys. 6.22. T_m : dopasowanie, przewidywanie LOO i reszty modeli. Szara prosta w górnych panelach oznacza $y = x$. Numery w dolnych panelach wskazują próby o największej reszcie lub odległości Cooka. Skale reszt są odrębne.

W modelu zredukowanym największa bezwzględna reszta występuje w punkcie centralnym i wynosi $+2,158^{\circ}\text{C}$. Największe odległości Cooka dotyczą prób 7 i 8 ($D = 2,358$), przy dźwigni $0,8421$. Po pominięciu każdej z tych prób błąd LOO ustalonej redukcji wynosi $-7,833^{\circ}\text{C}$.

Pełny model ma tylko trzy różne poziomy reszt: $+0,315^{\circ}\text{C}$ dla prób 1–4, $-0,630^{\circ}\text{C}$ dla prób 5–10 oraz $+2,522^{\circ}\text{C}$ dla próby 11. Na wykresie normalności punkty o jednakowych resztach nakładają się. Widoczne trzy punkty nie oznaczają wykorzystania jedynie trzech obserwacji.

Po redukcji reszty są bardziej zróżnicowane i pozostają rozłożone po obu stronach zera. Przebieg wykresu normalności jest w przybliżeniu liniowy, lecz mała liczba obserwacji i cztery stopnie swobody reszt ograniczają wnioskowanie o rozkładzie błędów.

Interpretacja powierzchni odpowiedzi T_m

Zredukowany model przewiduje wzrost temperatury stopu ze zwiększaniem prędkości obrotowej ślimaków, ze stopniowym zmniejszaniem nachylenia. Pochodna względem x_n wynosi $11 - 9,210526 \cdot x_n$ i pozostaje dodatnia dla x_n od -1 do $+1$. Ujemny składnik n^2 nie daje maksimum wewnątrz zakresu 150–350 obr/min.

Przy $Q = 3,5$ kg/h i $T = 175^\circ\text{C}$ zwiększenie n od 150 do 350 obr/min odpowiada wzrostowi przewidywanej T_m od $179,24$ do $201,24^\circ\text{C}$. Dodatnia zależność od n jest zgodna ze wzrostem oddziaływań mechanicznych i ogrzewania materiału podczas przetwórstwa, lecz równanie nie rozdziela udziału dyssypacji energii, wymiany ciepła i czasu przebywania.

Efekt temperatury zadanej zależy od wydajności. Współczynnik przy x_T ma postać $8,833333 - 9,25 \cdot x_Q$. Przy $Q = 2$ kg/h jest dodatni i duży, przy $Q = 3,5$ kg/h wynosi $8,833333$, natomiast przy $Q = 5$ kg/h jest bliski zeru i lekko ujemny. To ostatnie zachowanie wymaga potwierdzenia w dodatkowych próbach, szczególnie ze względu na ograniczone pokrycie przestrzeni czynników.

Przy $T = 175^\circ\text{C}$ wpływ Q opisuje nieznacznie wypukła krzywa. Minimum przekroju przypada na Q około 3,37 kg/h, ale po zmianie T przesuwają się skutki interakcji QT . Zestawienie przekrojów Q – n , n – T i Q – T pokazuje, dlaczego wpływu wydajności nie można w tym modelu sprowadzić do samego znaku współczynnika liniowego.

W zagnieżdżonym LOO tę samą redukcję wybierano w dziewięciu z jedenastu podziałów. Błąd wynosi $6,084^\circ\text{C}$ wobec $9,444^\circ\text{C}$ dla samej średniej. Po pominięciu próby 8 zmienia się jednak postać równania, a błąd zewnętrznej predykcji osiąga około $17,63^\circ\text{C}$. Wynik wskazuje na znaczenie prób przy skrajnych prędkościach; różni się od błędu $-7,833^\circ\text{C}$ uzyskanego dla tej próby przy stałej postaci redukcji

➤ Modelowanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia

Do opisu zależności masowego wskaźnika szybkości płynięcia MFR od wydajności dozowania Q , prędkości obrotowej ślimaków n i temperatury zadanej T przyjęto model liniowy. Zmniejszenie liczby współczynników z dziesięciu do czterech obniżyło RMSE LOO z 26,759 do 7,731 g/10 min.

Analiza obejmowała 11 prób kompozytu o składzie 80% mas. PLA, 10% mas. E90 i 10% mas. CP, bez próbki odniesienia z niemodyfikowanego PLA. Temperatura T oznacza nastawę głowicy i IV strefy cylindra, powiązaną z profilem pozostałych stref. Zastosowano kodowanie:

$$x_Q = \frac{Q - 3,5}{1,5}; \quad x_n = \frac{n - 250}{100}; \quad x_T = \frac{T - 175}{15} \quad 6.13$$

Porównanie dopasowania i przewidywania MFR

Tab. 6.25. Porównanie pełnego modelu II stopnia i liniowego modelu MFR

Postać modelu	Liczba współcz.	R ²	Skoryg. R ²	s [g/10 min]	RMSE LOO [g/10 min]
Liniowy	4	0,7614	0,6592	5,849	7,731
Pełny II stopnia	10	0,9845	0,8453	3,940	26,759

Pełny model osiągnął $R^2 = 0,9845$, lecz pozostawiał tylko jeden stopień swobody reszt. Model liniowy pozostawiał siedem stopni swobody i miał mniejszy błąd LOO także od modelu samej średniej, dla którego uzyskano 10,507 g/10 min. Warianty rozszerzone wyłącznie o kwadraty albo wyłącznie o interakcje również dawały większy błąd LOO niż model liniowy.

Równania modeli

Pełny model II stopnia:

$$\begin{aligned} \widehat{\text{MFR}} = & 41,1361 - 3,9550 x_Q + 6,3650 x_n + 5,8450 x_T \\ & + 6,0674 x_Q^2 - 1,7426 x_n^2 + 2,0974 x_T^2 \\ & + 3,0325 x_Q x_n - 6,1075 x_Q x_T - 5,7075 x_n x_T \end{aligned} \quad 6.14$$

Wybrany model liniowy:

$$\widehat{\text{MFR}} = 44,6391 - 7,7600 x_Q + 2,2933 x_n + 7,8667 x_T \quad 6.15$$

Tab.6.26. Oceny współczynników pełnego modelu II stopnia MFR

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	41,1361	2,1735	13,5186; 68,7536	0,0336
x_Q	-3,9550	2,7859	-39,3534; 31,4434	0,3907
x_n	6,3650	2,7859	-29,0334; 41,7634	0,2627
x_T	5,8450	2,7859	-29,5534; 41,2434	0,2832
x_Q^2	6,0674	2,5321	-26,1060; 38,2408	0,2517
x_n^2	-1,7426	2,5321	-33,9160; 30,4308	0,6163
x_T^2	2,0974	2,5321	-30,0760; 34,2708	0,5596
$x_Q x_n$	3,0325	3,4120	-40,3215; 46,3865	0,5374
$x_Q x_T$	-6,1075	3,4120	-49,4615; 37,2465	0,3243
$x_n x_T$	-5,7075	3,4120	-49,0615; 37,6465	0,3430

Tab.6.27. Oceny współczynników liniowego modelu MFR

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	44,6391	1,7634	40,4692; 48,8090	< 0,0001
x_Q	-7,7600	2,3877	-13,4060; -2,1140	0,0141
x_n	2,2933	2,3877	-3,3527; 7,9394	0,3688
x_T	7,8667	2,3877	2,2206; 13,5127	0,0132

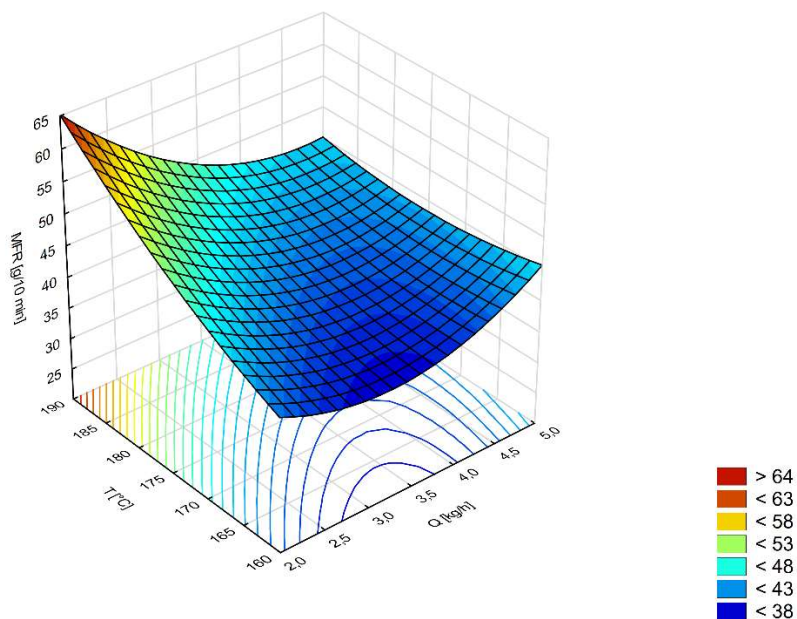
Model liniowy był istotny w globalnym teście F [$F(3,7) = 7,447$; $p = 0,0139$]. Współczynniki przy Q i T miały nominalnie $p < 0,05$. Czynniki n zachowano mimo $p = 0,3688$, aby równanie obejmowało trzy parametry planu doświadczenia.

W pełnym modelu żaden współczynnik związany z czynnikami nie osiągnął $p < 0,05$; globalny test F dał $F(9,1) = 7,073$ i $p = 0,2844$. Szerokie przedziały ufności i duży błąd LOO ograniczają interpretację krzywizn oraz interakcji.

Na rys. 6.23–6.28 trzeci czynnik ustalono na poziomie środkowym. Wykresy mają odrębne skale barw, dlatego powierzchnie porównywano na podstawie wartości liczbowych MFR.

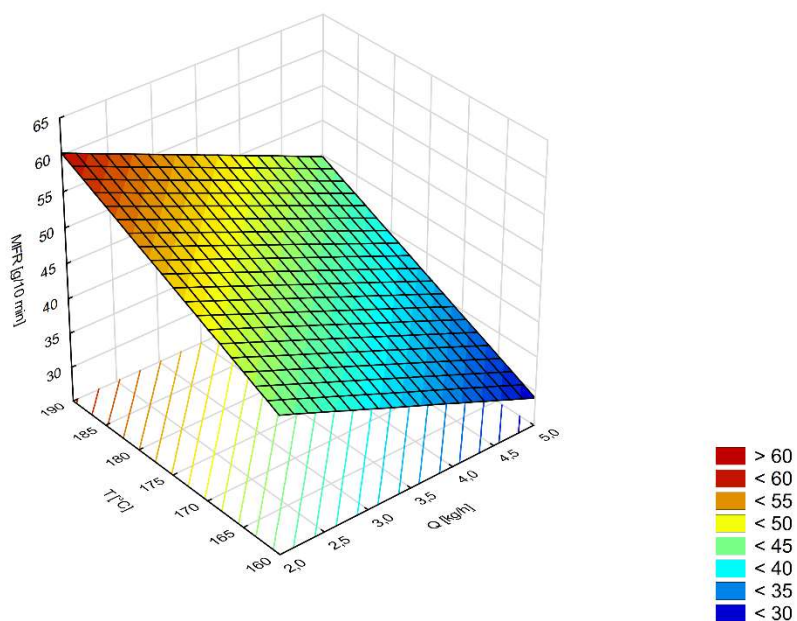
Wpływ wydajności i temperatury na MFR

MFR w funkcji wydajności i temperatury zadanej
Pełny model II stopnia; $n = 250$ obr/min



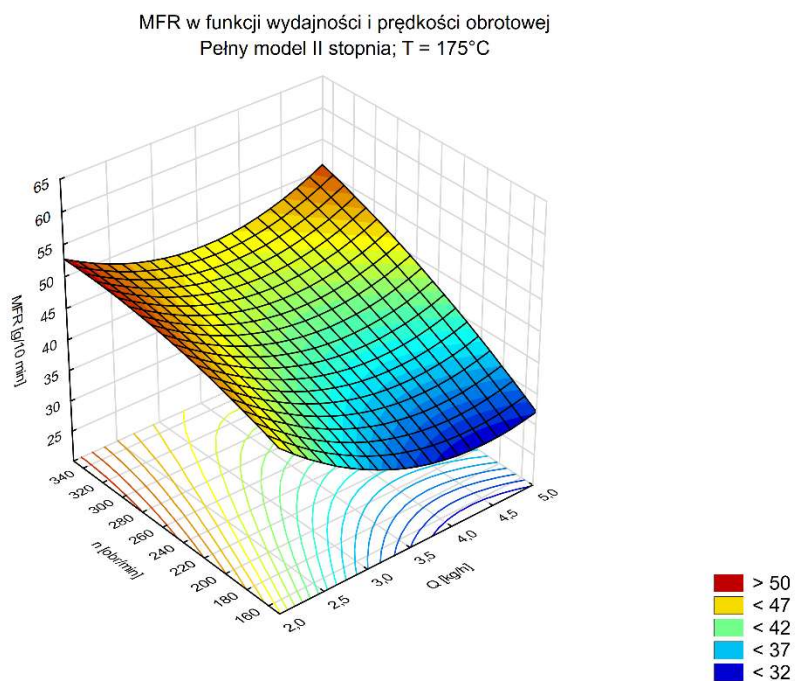
Rys. 6.23. Pełny model II stopnia MFR w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min.

MFR w funkcji wydajności i temperatury zadanej
Model liniowy; $n = 250$ obr/min

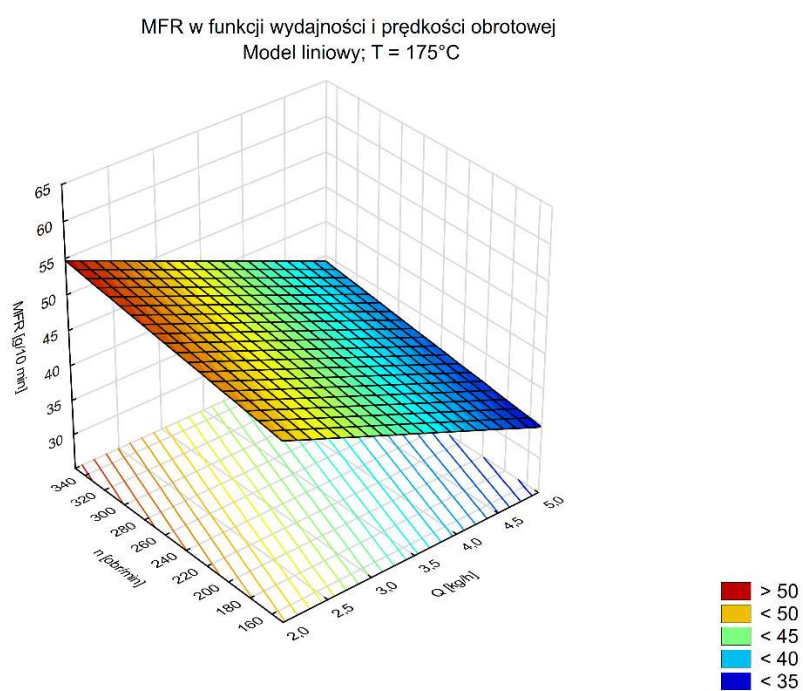


Rys. 6.24. Liniowy model MFR w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min.

Wpływ wydajności i prędkości obrotowej na MFR



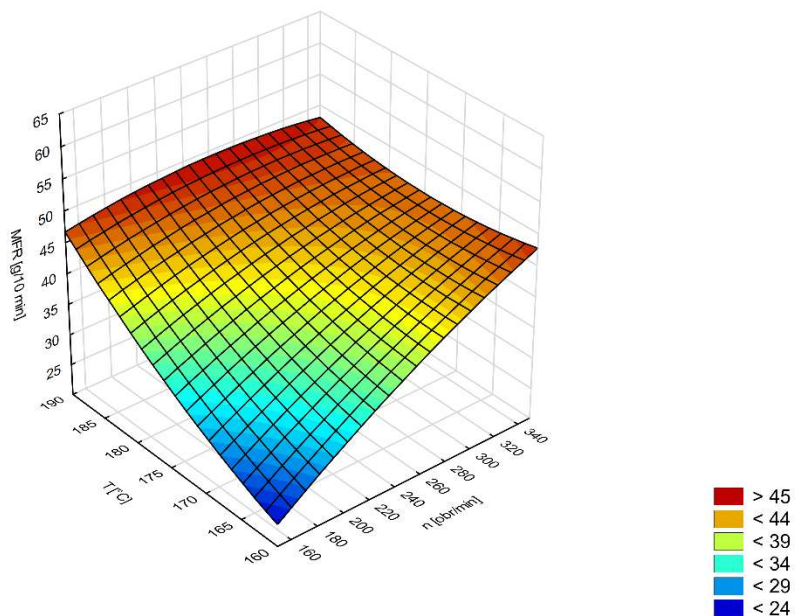
Rys. 6.25. Pełny model II stopnia MFR w funkcji Q i n przy $T = 175^{\circ}\text{C}$.



Rys. 6.26. Liniowy model MFR w funkcji Q i n przy $T = 175^{\circ}\text{C}$.

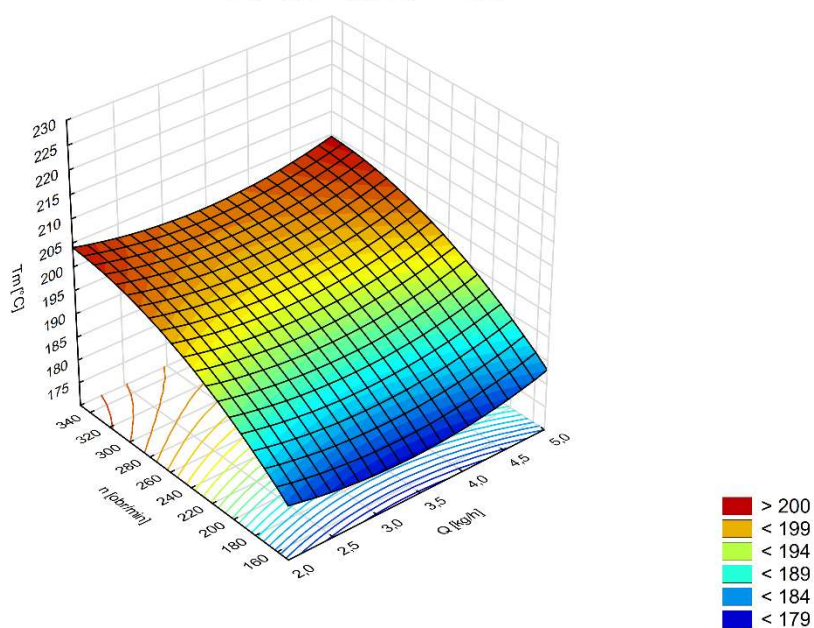
Wpływ prędkości obrotowej i temperatury na MFR

MFR w funkcji prędkości obrotowej i temperatury zadanej
Pełny model II stopnia; $Q = 3,5 \text{ kg/h}$



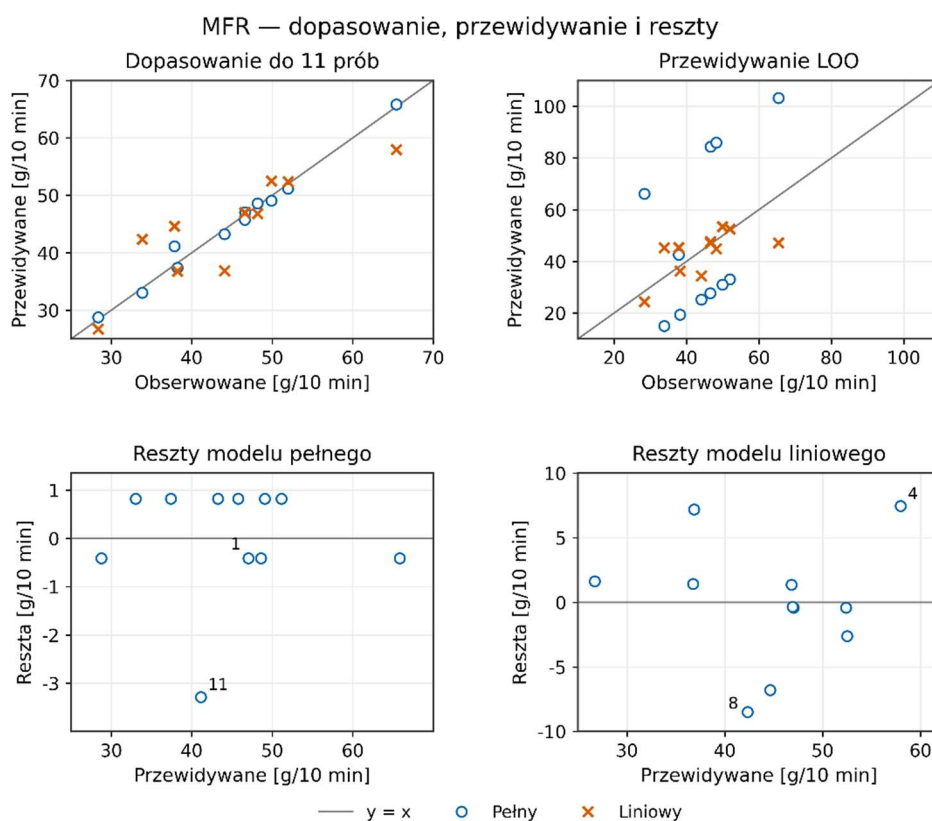
Rys. 6.27. Pełny model II stopnia MFR w funkcji n i T przy $Q = 3,5 \text{ kg/h}$.

Temperatura stopu w funkcji wydajności i prędkości obrotowej
Pełny model II stopnia; $T = 175^\circ\text{C}$



Rys. 6.28. Liniowy model MFR w funkcji n i T przy $Q = 3,5 \text{ kg/h}$.

Dopasowanie i diagnostyka modeli MFR



Rys. 6.29. MFR: dopasowanie, przewidywanie LOO i reszty modeli. Szara prosta w górnych panelach oznacza $y = x$. Numery w dolnych panelach wskazują próby o największej bezwzględnej reszcie lub odległości Cooka. Skale reszt są odrębne.

W modelu liniowym największa bezwzględna reszta występuje dla próby 8 i wynosi $-8,496$ g/10 min. Największa odległość Cooka dotyczy próby 4 ($D = 1,435$), przy dźwigni 0,5909. Po pominięciu tej próby błąd LOO wynosi $+18,230$ g/10 min.

Pełny model ma tylko trzy różne poziomy reszt: $-0,411$ g/10 min dla prób 1–4, $+0,822$ g/10 min dla prób 5–10 oraz $-3,286$ g/10 min dla próby 11. Największe odległości Cooka dotyczą prób 1–4 ($D = 9,100$), przy dźwigni 0,9891. Na wykresie normalności (rys. A.1) punkty o jednakowych resztach nakładają się. Wynika to z jednego stopnia swobody reszt i struktury planu doświadczenia.

W modelu liniowym reszty są bardziej zróżnicowane i pozostają po obu stronach zera. Przebieg wykresu normalności (rys. A.2) jest w przybliżeniu liniowy, lecz 11 obserwacji i siedem stopni swobody reszt ograniczają wnioskowanie o rozkładzie błędów.

Interpretacja powierzchni odpowiedzi MFR

W modelu liniowym zwiększenie Q od 2 do 5 kg/h odpowiada spadkowi przewidywanego MFR o 15,52 g/10 min, a zwiększenie T od 160 do 190 °C jego

wzrostowi o 15,73 g/10 min, przy pozostałych czynnikach stałych. Dla $n = 250$ obr/min zakres powierzchni Q – T wynosi 29,01–60,27 g/10 min.

Zwiększenie n od 150 do 350 obr/min odpowiada wzrostowi MFR o 4,59 g/10 min, jednak współczynnik przy n nie był istotny. Przy $T = 175$ °C zakres powierzchni Q – n wynosi 34,59–54,69 g/10 min, a przy $Q = 3,5$ kg/h zakres powierzchni n – T wynosi 34,48–54,80 g/10 min.

Płaski kształt powierzchni wynika z liniowej postaci równania. Krzywizny modelu pełnego nie poprawiły przewidywania LOO. Części prostokątnych przekrojów poza otoczką wypukłą punktów doświadczenia stanowią ekstrapolację. Siatka powierzchni przedstawia wartości obliczone, a nie dodatkowe pomiary.

Model liniowy opisuje analizowany zbiór. Brak powtórzeń wytłaczania przy identycznych nastawach uniemożliwia klasyczny test braku dopasowania względem błędu czystego. LOO nie zastępuje weryfikacji na nowych seriach, a samo MFR nie rozstrzyga o mechanizmie zmian materiału ani o optymalnych nastawach procesu. W LOO ponownie estymowano współczynniki ustalonych równań, bez ponawiania wyboru rodziny modelu.

➤ Modelowanie właściwości kompozytu przy rozciąganiu

Do opisu wytrzymałości na rozciąganie σ_M przyjęto model zależny od temperatury zadanej T , a dla wydłużenia przy zerwaniu ε_B zachowano zredukowane równanie zawierające Q , T i Q^2 . Obie postacie miały mniejszy błąd LOO niż pełne modele II stopnia. Dla ε_B przewaga dotyczyła jednak ustalonego równania; nie potwierdziła się po ponawianiu procedury wyboru składników.

Analiza obejmowała 11 serii wytłaczania kompozytu o składzie 80% mas. PLA, 10% mas. E90 i 10% mas. CP. Każdą serię reprezentowała średnia z ośmiu próbek mechanicznych z tab. 6.10. Regresję nieważoną estymowano na 11 średnich, bez wyników czystego PLA. Zastosowano kodowanie:

$$x_Q = \frac{Q - 3,5}{1,5} ; \quad x_n = \frac{n - 250}{100} ; \quad x_T = \frac{T - 175}{15} \quad 6.16$$

Porównanie dopasowania i przewidywania

Tab. 6.28. . Porównanie modeli wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu

Odp.	Postać modelu	Liczba współcz.	R ²	Skoryg. R ²	Błąd standardowy reszt s	RMSE _{LOO}
σ_M	Pełny II stopnia	10	0,9981	0,9810	0,307	2,082
σ_M	Zredukowany	2	0,5716	0,5240	1,534	1,778
ε_B	Pełny II stopnia	10	0,9499	0,4994	0,763	5,183
ε_B	Zredukowany	4	0,7379	0,6256	0,660	0,870

k – liczba współczynników z wyrazem wolnym; df – stopnie swobody reszt. Wartości s i RMSE LOO podano w MPa dla σ_M oraz w punktach procentowych (p.p.) dla ε_B . LOO dotyczy ustalonych postaci równań.

Pełne modele odtwarzały wyniki dokładniej, lecz pozostawiały po jednym stopniu swobody reszt. Zredukowany model σ_M uzyskał RMSE LOO = 1,778 MPa wobec 2,332 MPa dla samej średniej. Dla ε_B wartości te wyniosły odpowiednio 0,870 i 1,131 p.p. Porównanie pozostałych postaci zestawiono w tab. B.3.

Model σ_M uproszczono przez usunięcie Q i n z modelu liniowego. Równanie ε_B otrzymano przez redukcję modelu z trzema efektami liniowymi i trzema kwadratami: kolejno usunięto T^2 , n^2 i n . Zachowano hierarchię, pozostawiając Q wraz z Q^2 .

Równania i współczynniki modeli

Pełny model II stopnia wytrzymałości na rozciąganie:

$$\begin{aligned}\widehat{\sigma}_M = & 31,4443 + 0,3700 x_Q - 0,5400 x_n - 0,7400 x_T \\ & - 1,8304 x_Q^2 - 0,6404 x_n^2 - 0,4404 x_T^2 \\ & - 2,1450 x_Q x_n + 0,5550 x_Q x_T - 0,4350 x_n x_T\end{aligned}\quad 6.17$$

Zredukowany model wytrzymałości na rozciąganie:

$$\widehat{\sigma}_M = 29,8564 - 2,1700 x_T \quad 6.18$$

Tab. 6.29. Współczynniki zredukowanego modelu σ_M

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	29,8564	0,4625	28,8101; 30,9026	< 0,0001
x_T	-2,1700	0,6262	-3,5866; -0,7534	0,0071

Współczynniki i błędy standardowe podano w MPa. Model: F(1,9) = 12,0075; p = 0,0071

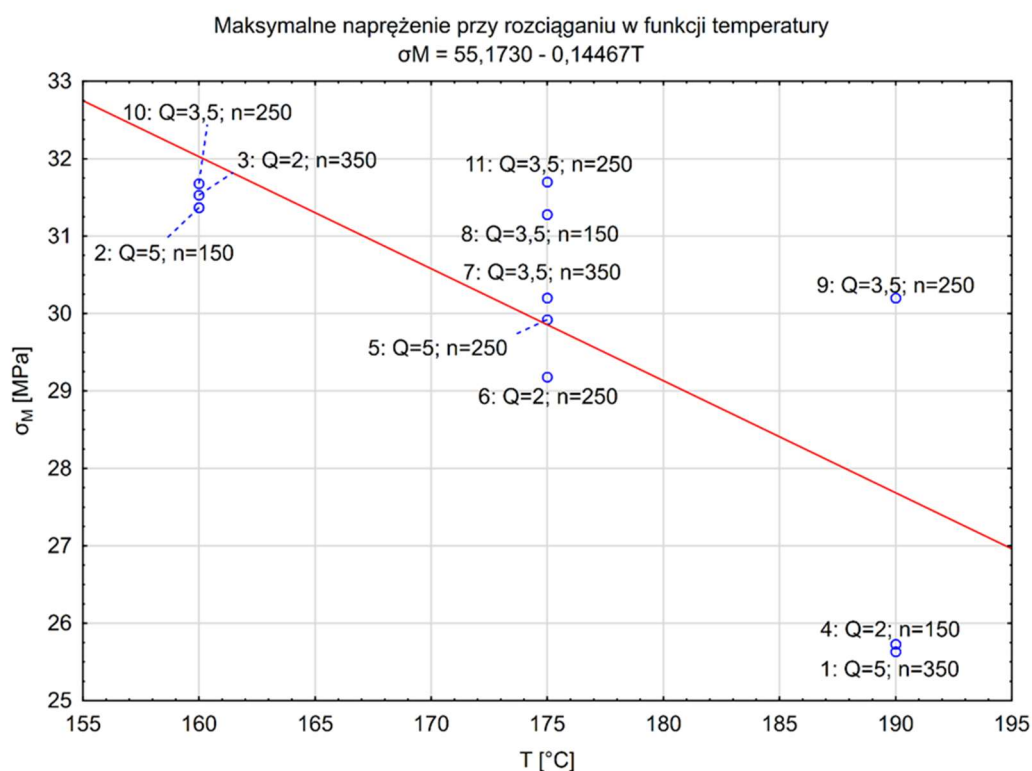
Tab. 6.30. Współczynniki zredukowanego modelu ε_B

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	4,5900	0,2952	3,8920; 5,2880	< 0,0001
x_Q	-0,4150	0,2694	-1,0521; 0,2221	0,1674
x_T	-0,7667	0,2694	-1,4038; -0,1295	0,0249
x_Q^2	-1,2150	0,3997	-2,1600; -0,2700	0,0188

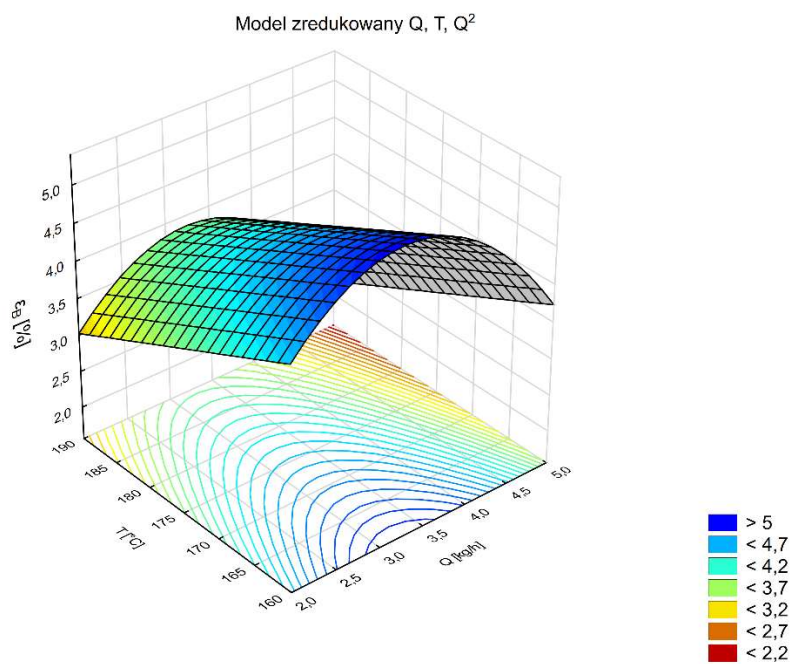
Współczynniki i błędy standardowe podano w p.p.; równanie zwraca ε_B w %. Model: $F(3,7) = 6,5700$; $p = 0,0191$. Przedziały ufności i wartości p są nominalne, warunkowe względem wybranej postaci równania. Oceny współczynników pełnych modeli podano w tab. B.1 i B.2

Próbki z jednej serii opisują jej rozrzut wewnętrzny. Nie są niezależnymi powtórzeniami wytłaczania przy tych samych nastawach. Brak takich powtórzeń uniemożliwił klasyczny test braku dopasowania względem czystego błędu procesu.

Zależności opisane modelami zredukowanymi



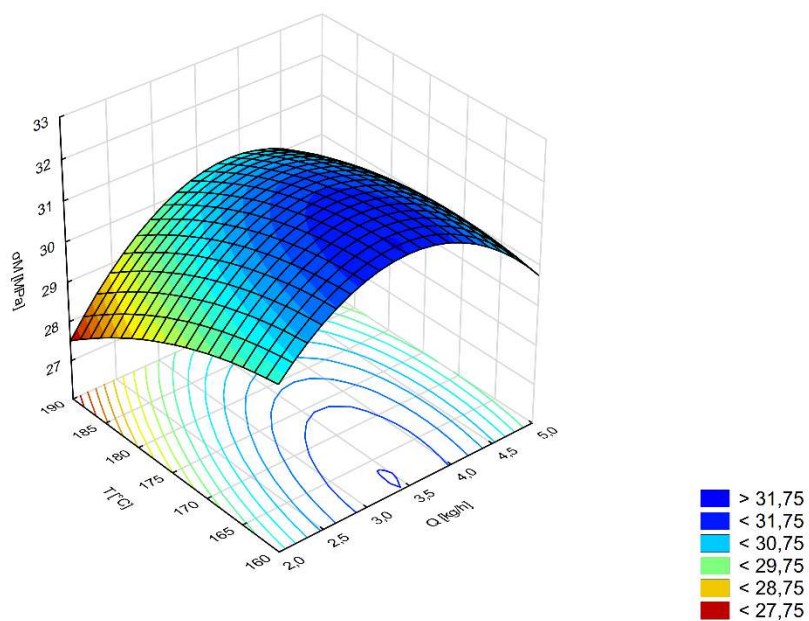
Rys. 6.30. Wytrzymałość na rozciąganie σ_M w funkcji temperatury zadanej T . Punkty oznaczają średnie serii, numery identyfikują próby planu, a prosta przedstawia model zredukowany.



Rys. 6.31. Wydłużenie przy zerwaniu ε_B w funkcji Q i T . Model zredukowany Q, T, Q^2 ; prędkość obrotowa nie występuje w równaniu.

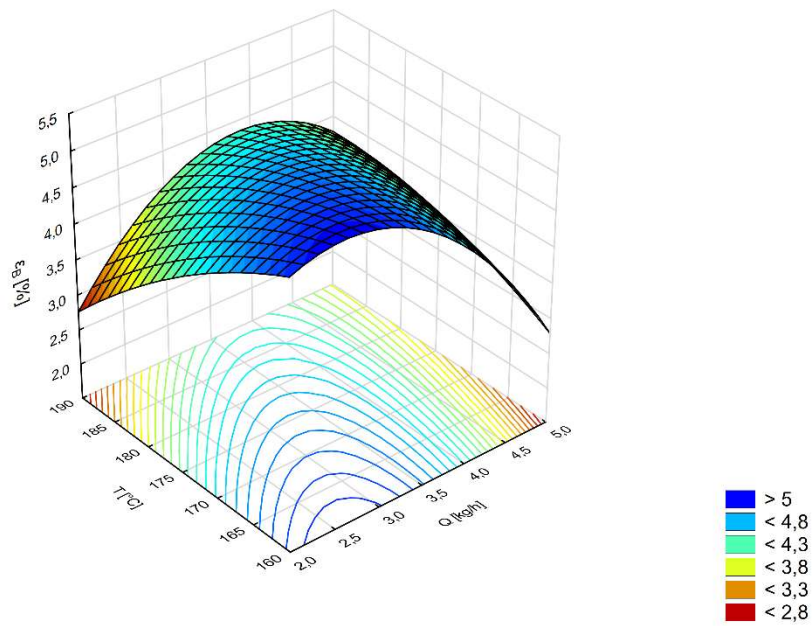
Wpływ wydajności i temperatury

Maksymalne naprężenie przy rozciąganiu w funkcji wydajności i temperatury
Pełny model II stopnia; $n = 250$ obr/min



Rys. 6.32. Pełny model II stopnia σ_M w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min.

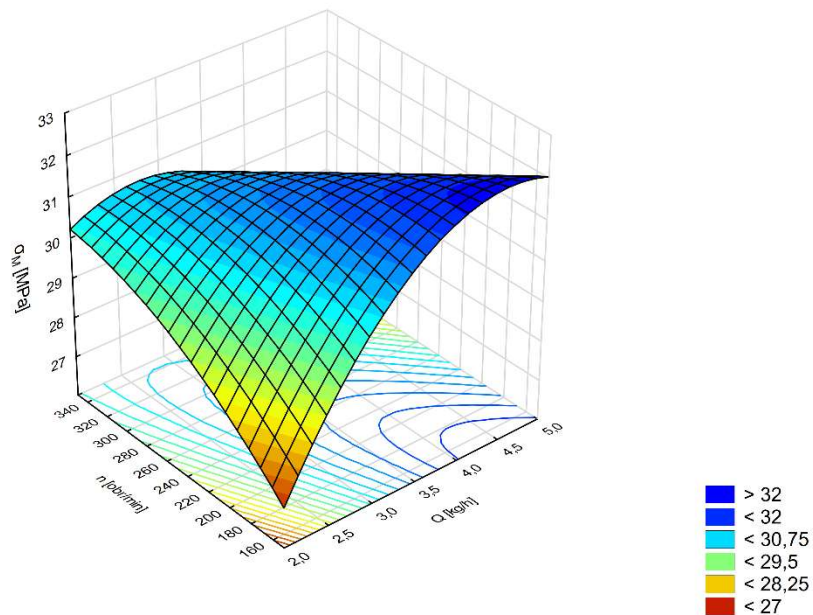
Wydłużenie przy zerwaniu w funkcji wydajności i temperatury
Pełny model II stopnia; $n = 250$ obr/min



Rys. 6.33. Pełny model II stopnia ε_B w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min.

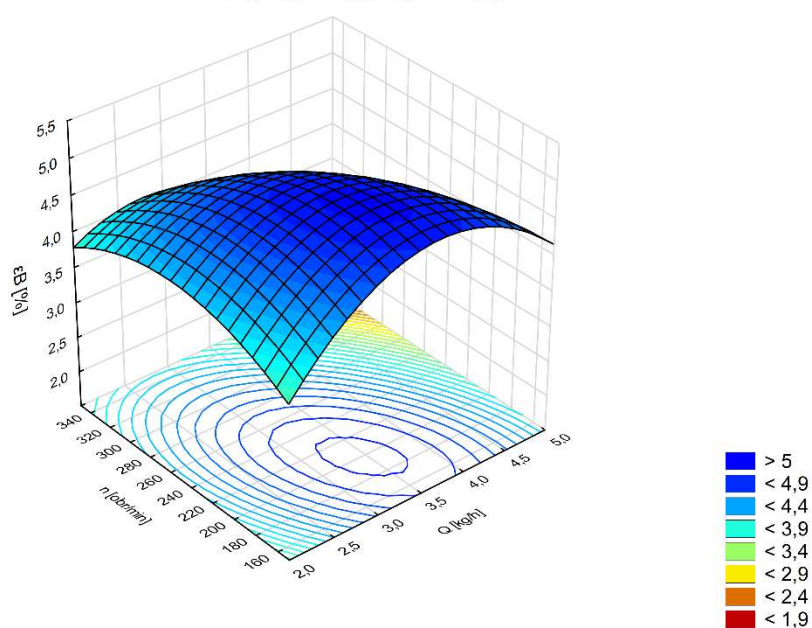
Wpływ wydajności i prędkości obrotowej

Maksymalne naprężenie przy rozciąganiu w funkcji wydajności i prędkości obrotowej
Pełny model II stopnia; $T = 175^\circ\text{C}$



Rys. 6.34. Pełny model II stopnia σ_M w funkcji Q i n przy $T = 175^\circ\text{C}$.

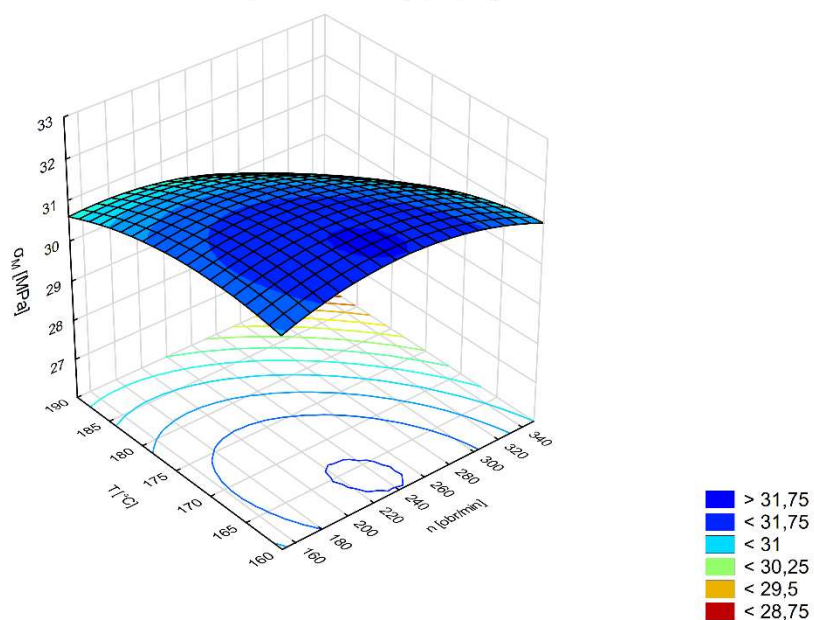
Wydłużenie przy zerwaniu w funkcji wydajności i prędkości obrotowej
Pełny model II stopnia; $T = 175^\circ\text{C}$



Rys. 6.35. Pełny model II stopnia ε_B w funkcji Q i n przy $T = 175^\circ\text{C}$.

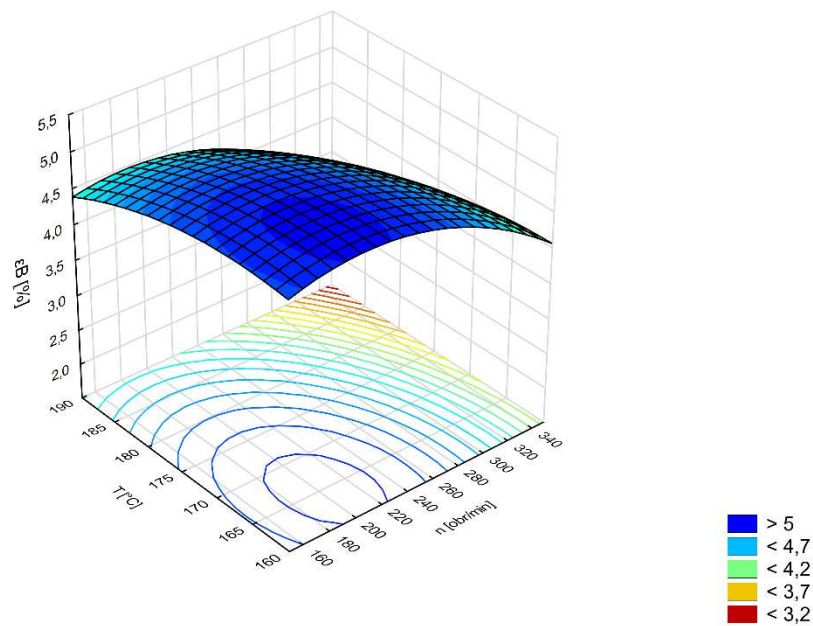
Wpływ prędkości obrotowej i temperatury

Maksymalne naprężenie przy rozciąganiu w funkcji prędkości obrotowej i temperatury
Pełny model II stopnia; $Q = 3,5 \text{ kg/h}$



Rys. 6.36. Pełny model II stopnia σ_M w funkcji n i T przy $Q = 3,5 \text{ kg/h}$.

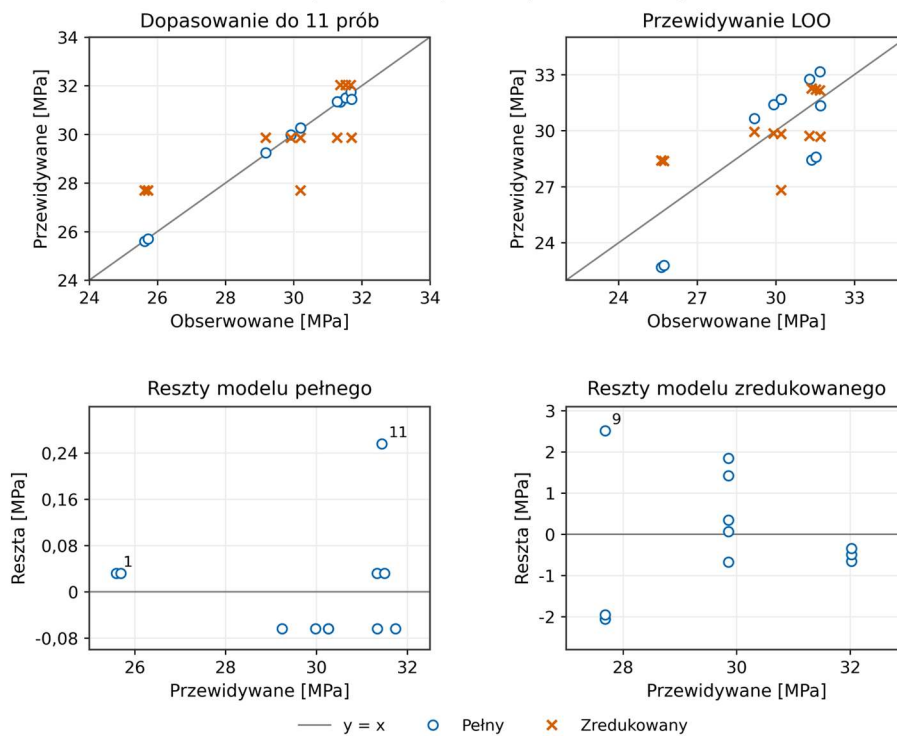
Wydłużenie przy zerwaniu w funkcji prędkości obrotowej i temperatury
Funkcja = Pełny model II stopnia; $Q = 3,5$ kg/h



Rys. 6.37. Pełny model II stopnia ε_B w funkcji n i T przy $Q = 3,5$ kg/h.

Dopasowanie i diagnostyka modeli σ_M

σ_M — dopasowanie, przewidywanie i reszty



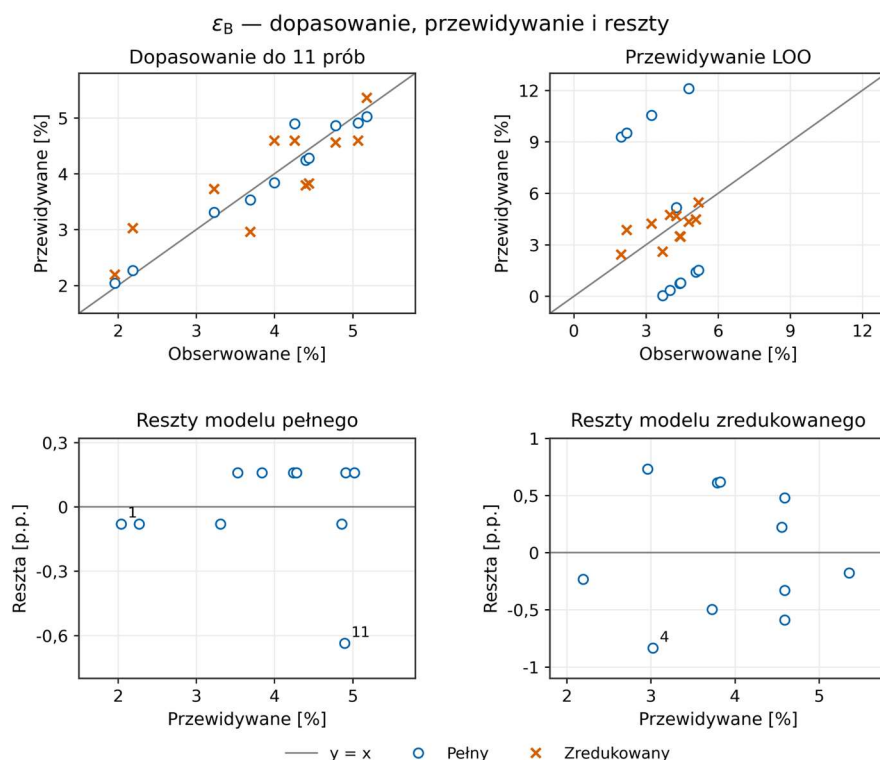
Rys. 6.38. σ_M : dopasowanie, przewidywanie LOO i reszty modeli. Szara prosta w górnych panelach oznacza $y = x$. Numery w dolnych panelach wskazują próby o największej bezwzględnej reszcie lub odległości Cooka. Skale reszt są odrębne.

W modelu zredukowanym największa bezwzględna reszta występuje dla próby 9 i wynosi +2,514 MPa. Ta sama próba ma największą odległość Cooka ($D = 0,627$), przy dźwigni 0,2576. Po jej pominięciu błąd LOO wynosi +3,386 MPa.

Pełny model ma trzy poziomy reszt: +0,032 MPa dla prób 1–4, –0,064 MPa dla prób 5–10 oraz +0,256 MPa dla próby 11. Dźwignie prób 1–4 wynoszą 0,9891, a ich odległości Cooka $D = 9,100$. Małe reszty współlistnieją z błędami LOO wynoszącymi dla tych prób +2,940 MPa.

W modelu zredukowanym większy rozrzut reszt występuje przy niższych wartościach dopasowanych, odpowiadających $T = 190$ °C. Po zastosowaniu odpornych błędów standardowych HC3 wartość p dla temperatury wzrosła z 0,0071 do 0,0349. Ujemny kierunek zależności pozostał zachowany.

Dopasowanie i diagnostyka modeli ε_B



Rys. 6.39. ε_B : dopasowanie, przewidywanie LOO i reszty modeli. Szara prosta w górnych panelach oznacza $y = x$. Numery w dolnych panelach wskazują próby o największej bezwzględnej reszcie lub odległości Cooka. Skale reszt są odrębne.

Pełny model ma trzy poziomy reszt: –0,080 p.p. dla prób 1–4, +0,159 p.p. dla prób 5–10 oraz –0,637 p.p. dla próby 11. Dla prób 1–4 odległość Cooka wynosi $D = 9,100$, a błąd LOO –7,320 p.p. Przy wynikach 1,96–5,18% wskazuje to na dużą niestabilność przewidywania.

Reszty modelu zredukowanego pozostają po obu stronach zera, bez wyraźnego uporządkowania. Ocena współczynników zależy jednak od sposobu wyznaczenia ich niepewności: po zastosowaniu HC3 wartości p wynoszą 0,3513 dla Q , 0,0837 dla T i 0,0476 dla Q^2 . Wszystkie obserwacje zachowano w analizie.

Interpretacja zależności i ocena przewidywania

Model σ_M opisuje spadek wytrzymałości na rozciąganie o 1,45 MPa na każde 10 °C wzrostu temperatury zadanej. Dla $T = 160, 175$ i 190 °C przewiduje odpowiednio 32,03; 29,86 i 27,69 MPa. Brak Q i n w wybranym równaniu nie dowodzi nieobecności ich wpływu fizycznego; oznacza ograniczenie przyjętego opisu.

W modelu ε_B wzrost T o 10 °C przy stałym Q odpowiada spadkowi wydłużenia o 0,511 p.p. Ujemny współczynnik Q^2 opisuje krzywiznę powierzchni. Matematyczne maksimum względem Q wypada przy około 3,24 kg/h; dla $T = 160$ °C model przewiduje wtedy 5,39%. Są to wartości obliczone, wymagające potwierdzenia doświadczalnego. Równanie nie pozwala dobrać optymalnej prędkości obrotowej.

Krzywizny i interakcje pełnych modeli przedstawiono jako opis eksploracyjny. Ich globalne testy F dały $p = 0,1013$ dla σ_M i $p = 0,4916$ dla ε_B . Wykresy mają odrębne skale barw. Fragmenty prostokątnych przekrojów poza otoczką wypukłą punktów doświadczenia stanowią ekstrapolację; siatka powierzchni nie reprezentuje dodatkowych pomiarów.

Dla ε_B ponowiono redukcję modelu z trzema efektami liniowymi i trzema kwadratami w każdym podziale LOO, używając wyłącznie dziesięciu serii uczących, prog $p = 0,05$ i zasady hierarchii. RMSE wzrósł do 1,659 p.p., przekraczając 1,131 p.p. dla samej średniej. Postać Q , T , Q^2 uzyskano w sześciu z jedenastu podziałów. Korzystne 0,870 p.p. dla ustalonego równania nie potwierdza więc przewagi predykcyjnej całej procedury jego wyboru.

Ocena σ_M również dotyczy postaci równania wybranej po analizie tych samych danych. LOO jest walidacją wewnętrzną, a dokładność dla nowych serii pozostaje niepotwierdzona. Osiem próbek mechanicznych w serii opisuje jej rozrzut wewnętrzny, nie stanowi ośmiu niezależnych powtórzeń wytłaczania. Brak powtórzeń procesu przy identycznych nastawach uniemożliwia klasyczny test braku dopasowania względem błędu czystego.

Największą średnią σ_M uzyskano dla próby 11 (31,70 MPa), a ε_B dla próby 10 (5,18%). Różnica σ_M między tymi seriami wynosiła tylko 0,02 MPa i była mniejsza

od rozrzutu próbek. Wyniki pozwalają wskazać tendencje i warunki do dalszej weryfikacji, lecz nie wyznaczają potwierdzonego optimum procesu

➤ Modelowanie właściwości przy zginaniu trójpunktowym

Do opisu maksymalnego naprężenia zginającego σ_{fM} przyjęto warunkowo pełny model II stopnia, który uzyskał najniższy błąd LOO spośród porównanych postaci. Dla odkształcenia przy tym naprężeniu ε_{fM} wybrano model zredukowany Q , T , Q^2 . Korzystny wynik LOO tego równania nie utrzymał się po ponawianiu procedury wyboru składników.

Analiza obejmowała 11 serii kompozytu o składzie 80% mas. PLA, 10% mas. E90 i 10% mas. CP. Każdą serię reprezentowała średnia z ośmiu próbek mechanicznych z tab. 6.11. Regresję nieważoną estymowano na 11 średnich, bez wyników czystego PLA. Odkształcenie ε_{fM} dotyczy maksymalnego naprężenia, nie chwili zerwania. Zastosowano kodowanie:

$$x_Q = \frac{Q - 3,5}{1,5}; \quad x_n = \frac{n - 250}{100}; \quad x_T = \frac{T - 175}{15} \quad 6.19$$

Q podano w kg/h, n w obr/min, a T w °C. Temperatura T oznacza nastawę głowicy i IV strefy cylindra, powiązaną z profilem pozostałych stref; nie oznacza zmierzonej temperatury stopu.

Porównanie dopasowania i przewidywania

Tab. 6.31. Porównanie modeli naprężenia i odkształcenia przy zginaniu

Odp.	Postać modelu	Liczba współcz.	R ²	Skoryg. R ²	Błąd standardowy reszt s	RMSE LOO
σ_{fM}	Pełny II stopnia	10	0,9994	0,9939	0,657	4,461
σ_{fM}	Zredukowany	4	0,7526	0,6466	5,018	6,741
ε_{fM}	Pełny II stopnia	10	0,9891	0,8910	0,252	1,714
ε_{fM}	Zredukowany	4	0,7257	0,6082	0,478	0,595

k – liczba współczynników z wyrazem wolnym; df – stopnie swobody reszt. Wartości s i RMSE LOO podano w MPa dla σ_{fM} oraz w punktach procentowych (p.p.) dla ε_{fM} . Modele zredukowane zawierają Q , T i Q^2 . LOO dotyczy ustalonych postaci równań.

Pełny model σ_{fM} uzyskał RMSE LOO = 4,461 MPa wobec 8,852 MPa dla samej średniej. Pozostawiał jednak tylko jeden stopień swobody reszt, a globalny test F dał $p = 0,0573$. Model zredukowany zachowano jako prostszy punkt odniesienia. Wyniki pozostałych postaci zestawiono w tab. C.3.

Dla ε_{fM} redukcja obniżyła RMSE LOO z 1,714 do 0,595 p.p.; błąd samej średniej wyniósł 0,801 p.p. Oba równania Q , T , Q^2 uzyskano przez kolejne usunięcie T^2 , n^2 i n

z modelu z trzema efektami liniowymi i trzema kwadratami. Składnik Q zachowano ze względu na hierarchię modelu.

Równania i współczynniki modeli

Pełny model II stopnia maksymalnego naprężenia zginającego:

$$\begin{aligned}\widehat{\sigma}_{fM} = & 61,45783 - 1,46500x_Q - 2,38000x_n - 1,49500x_T \\ & - 7,81978x_Q^2 - 4,31478x_n^2 - 2,76978x_T^2 \\ & - 7,04000x_Qx_n + 4,19500x_Qx_T - 2,10000x_nx_T\end{aligned}\quad 6.20$$

Zredukowany model naprężenia, zachowany jako porównanie:

$$\widehat{\sigma}_{fM} = 58,6240 - 2,8650 x_Q - 6,1883 x_T - 9,7090 x_Q^2 \quad 6.21$$

Tab. 6.32. Współczynniki porównawczego modelu zredukowanego σ_{fM}

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	58,6240	2,2440	53,3178; 63,9302	< 0,0001
x_Q	-2,8650	2,0485	-7,7089; 1,9789	0,2046
x_T	-6,1883	2,0485	-11,0323; -1,3444	0,0194
x_Q^2	-9,7090	3,0384	-16,8937; -2,5243	0,0152

Współczynniki i błędy standardowe podano w MPa. Model zredukowany: $F(3,7) = 7,0976$; $p = 0,0158$. Współczynniki modelu pełnego zestawiono w tab. C.1.

Pełny model II stopnia maksymalnego naprężenia zginającego:

$$\begin{aligned}\widehat{\varepsilon}_{fM} = & 3,3404 - 0,3400 x_Q - 0,5850 x_n - 0,2400 x_T \\ & - 0,7630 x_Q^2 - 0,3780 x_n^2 - 0,1530 x_T^2 \\ & - 0,3450 x_Qx_n + 0,8150 x_Qx_T + 0,0050 x_nx_T\end{aligned}\quad 6.22$$

Zredukowany model naprężenia, zachowany jako porównanie:

$$\widehat{\varepsilon}_{fM} = 3,1280 - 0,3367 x_Q - 0,4700 x_T - 0,9047 x_Q^2 \quad 6.23$$

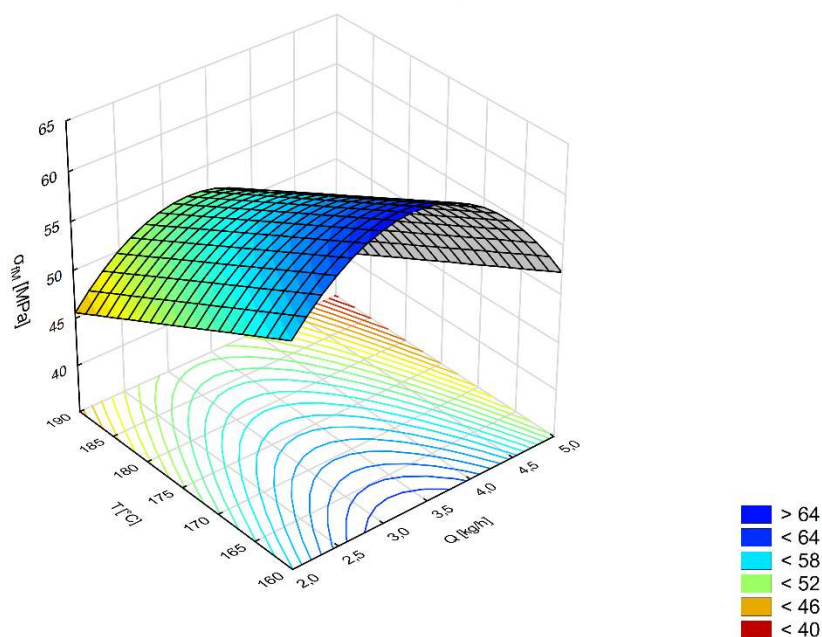
Tab. 6.33. Współczynniki zredukowanego modelu ε_{fM}

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	3,1280	0,2139	2,6222; 3,6338	< 0,0001
x_Q	-0,3367	0,1953	-0,7984; 0,1251	0,1284
x_T	-0,4700	0,1953	-0,9318; -0,0082	0,0470
x_Q^2	-0,9047	0,2896	-1,5896; -0,2198	0,0168

Współczynniki i błędy standardowe podano w p.p.; równanie zwraca ε_{fM} w %. Model: $F(3,7) = 6,1738$; $p = 0,0223$. Przedziały ufności i wartości p są nominalne, warunkowe względem wybranej postaci. Współczynniki pełnego modelu podano w tab. C.2.

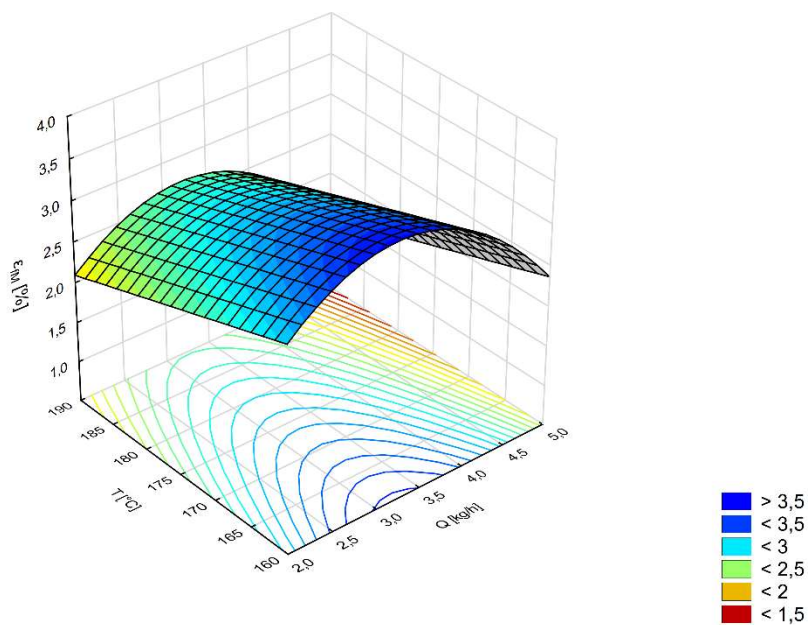
Zależności opisane modelami zredukowanymi

Maksymalne naprężenie zginające w funkcji wydajności i temperatury
Model zredukowany II stopnia



Rys. 6.40. Maksymalne naprężenie zginające σ_M w funkcji Q i T . Porównawczy model zredukowany Q , T , Q^2 ; prędkość obrotowa nie występuje w równaniu.

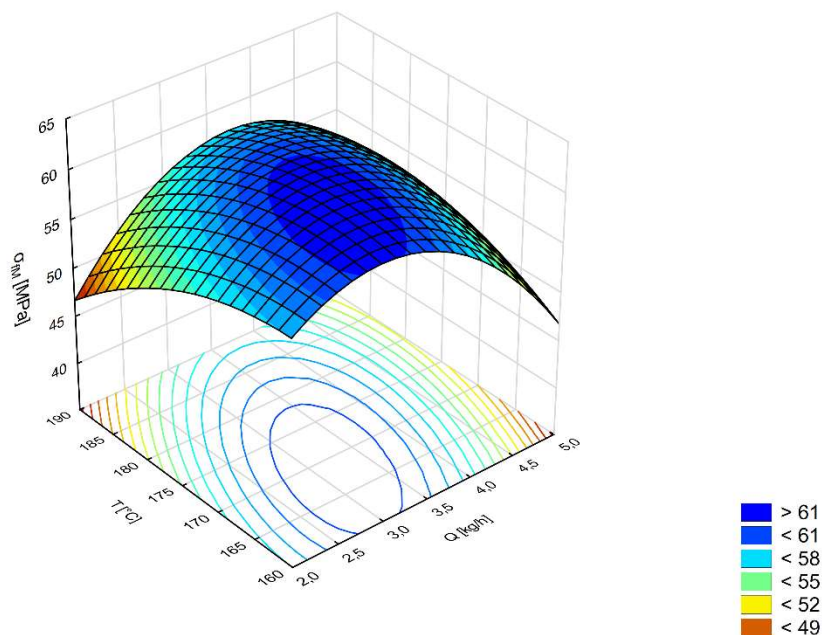
Odształcenie przy maksymalnym naprężeniu zginającym w funkcji wydajności i temperatury
Model zredukowany II stopnia



Rys. 6.41. Odształcenie przy maksymalnym naprężeniu ϵ_M w funkcji Q i T . Wybrany model zredukowany Q , T , Q^2 ; prędkość obrotowa nie występuje w równaniu.

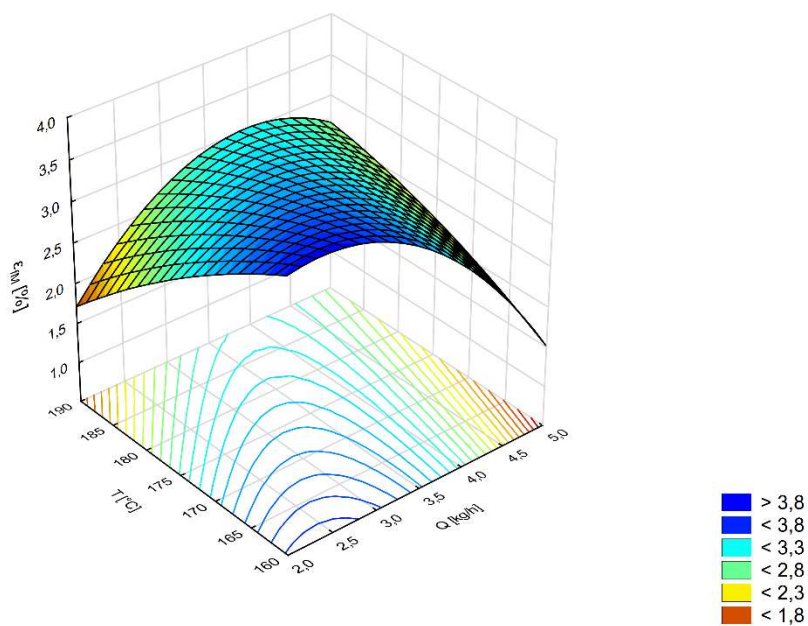
Wpływ wydajności i temperatury

Maksymalne naprężenie zginające w funkcji wydajności i temperatury
Pełny model II stopnia; $n = 250$ obr/min



Rys. 6.42. Pełny model II stopnia σ_M w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min.

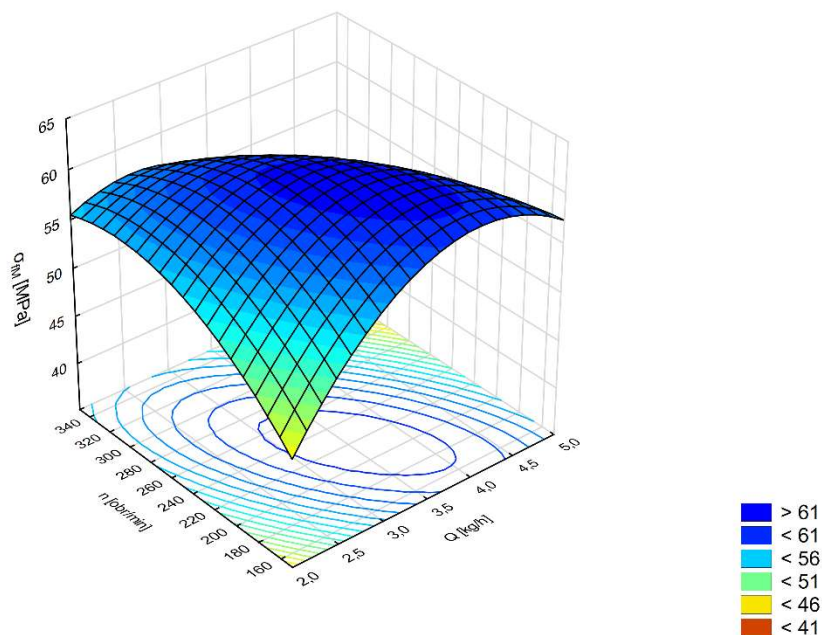
Odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu zginającym w funkcji wydajności i temperatury
Pełny model II stopnia; $n = 250$ obr/min



Rys. 6.43. Pełny model II stopnia ε_M w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min.

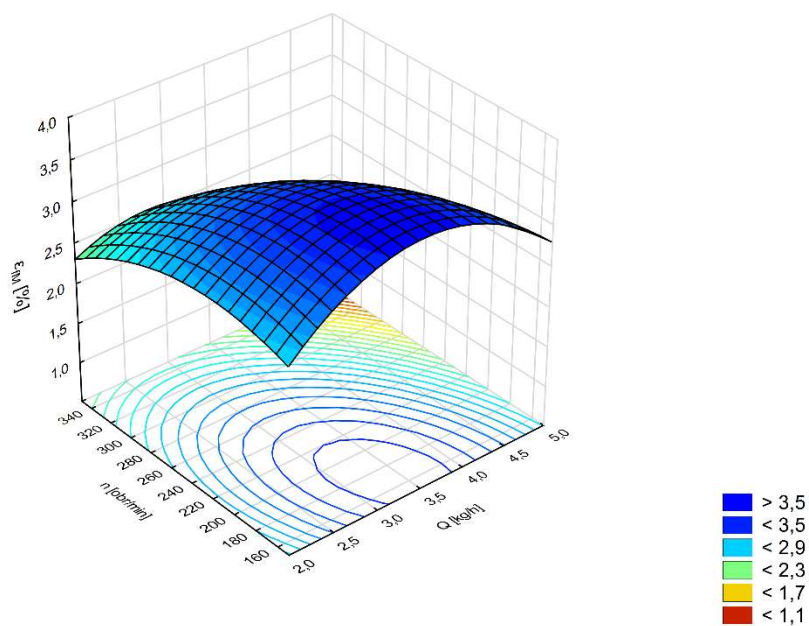
Wpływ wydajności i prędkości obrotowej

Maksymalne naprężenie zginające w funkcji wydajności i prędkości obrotowej
Pełny model II stopnia; $T = 175^{\circ}\text{C}$



Rys. 6.44. Pełny model II stopnia σ_M w funkcji Q i n przy $T = 175^{\circ}\text{C}$.

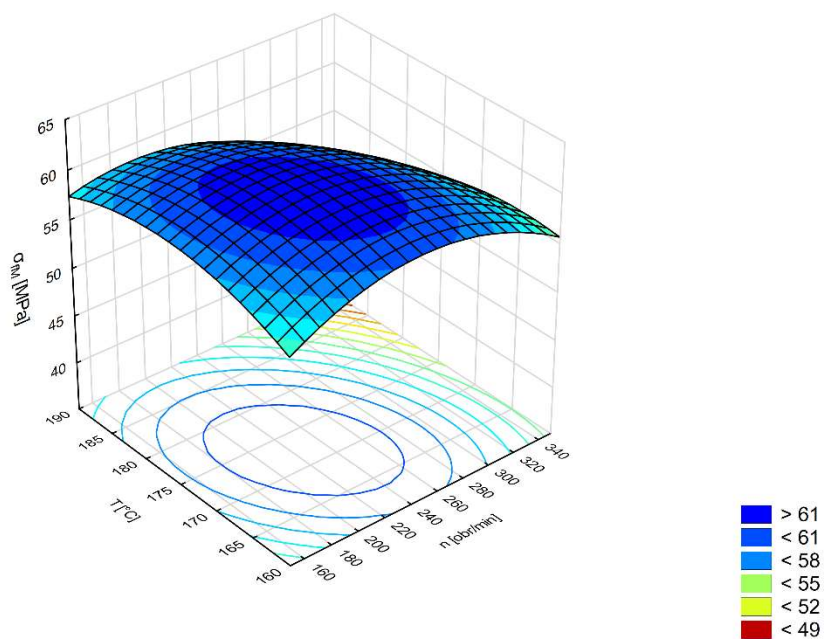
Okształcenie przy maksymalnym naprężeniu zginającym w funkcji wydajności i prędkości obrotowej
Pełny model II stopnia; $T = 175^{\circ}\text{C}$



Rys. 6.45. Pełny model II stopnia ϵ_M w funkcji Q i n przy $T = 175^{\circ}\text{C}$.

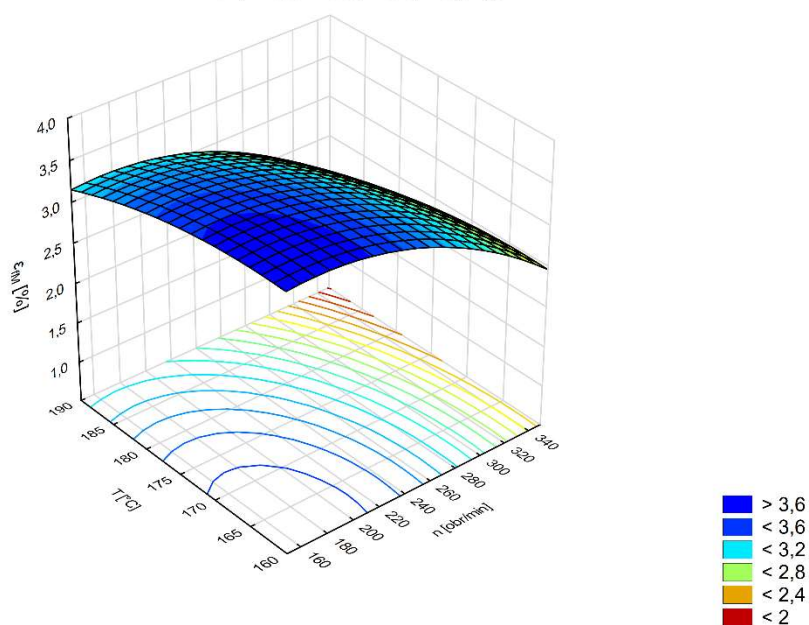
Wpływ prędkości obrotowej i temperatury

Maksymalne naprężenie zginające w funkcji prędkości obrotowej i temperatury
Pełny model II stopnia; $Q = 3,5$ kg/h



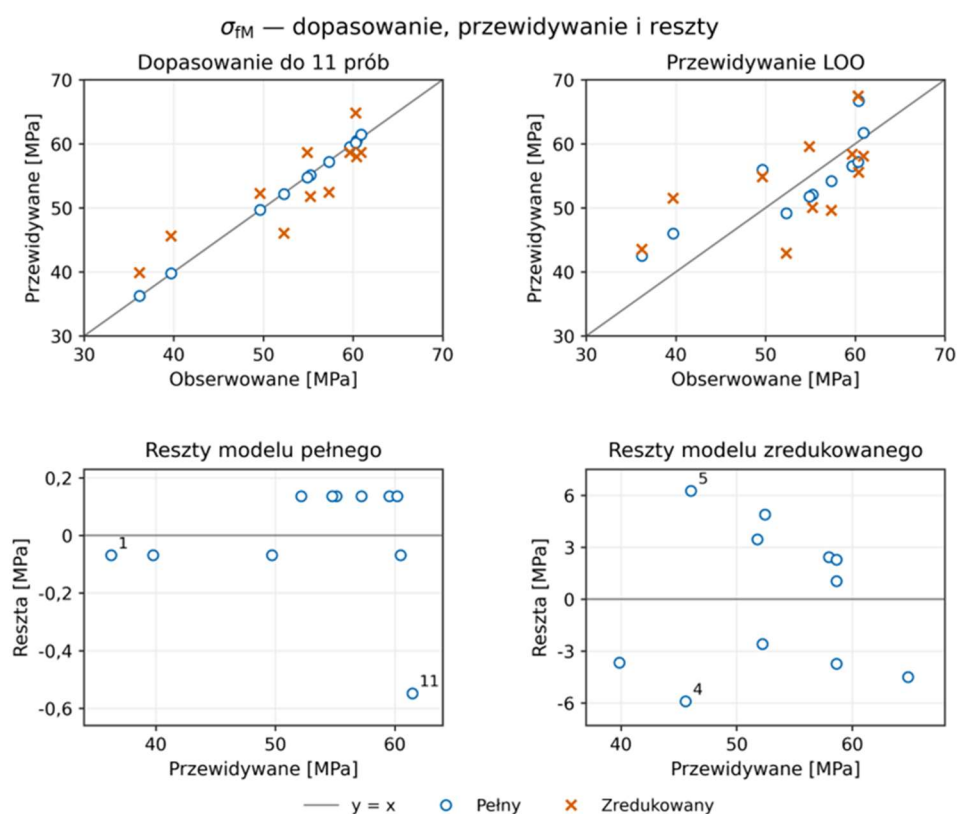
Rys. 6.46. Pełny model II stopnia σ_M w funkcji n i T przy $Q = 3,5$ kg/h.

Odształcenie przy maksymalnym naprężeniu zginającym w funkcji prędkości obrotowej i temperatury
Pełny model II stopnia; $Q = 3,5$ kg/h



Rys. 6.47. Pełny model II stopnia ϵ_M w funkcji n i T przy $Q = 3,5$ kg/h.

Dopasowanie i diagnostyka modeli σ_{fM}



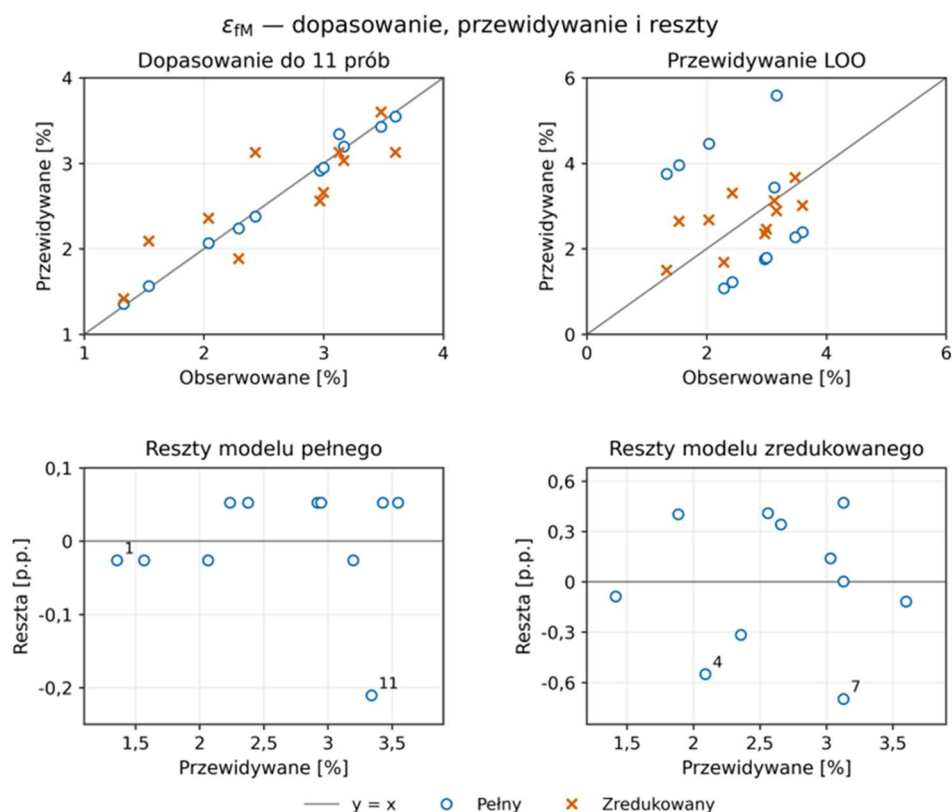
Rys. 6.48. σ_{fM} : dopasowanie, przewidywanie LOO i reszty modeli. Szara prosta w górnych panelach oznacza $y = x$. Numery wskazują wybrane próby o największej bezwzględnej reszcie lub odległości Cooka. Skale reszt są odrębne.

Pełny model ma trzy poziomy reszt: $-0,068$ MPa dla prób 1–4, $+0,137$ MPa dla prób 5–10 oraz $-0,548$ MPa dla próby 11. Największa bezwzględna reszta dotyczy więc punktu centralnego. Małe odchylenia wartości dopasowanych od pomiarów nie oznaczają równie małego błędu przewidywania.

Największe odległości Cooka pełnego modelu dotyczą prób 1–4 ($D = 9,100$), przy dźwigni 0,9891. Błąd LOO każdej z tych prób wynosi $-6,300$ MPa. Dla prób 5–10 wynosi $+3,150$ MPa, a dla próby 11 $-0,788$ MPa. Reszty i błędy LOO obliczono jako wartość obserwowana minus przewidywana.

W modelu zredukowanym największa bezwzględna reszta występuje dla próby 5 i wynosi $+6,260$ MPa. Największą odległość Cooka ma próba 4 ($D = 0,689$), przy dźwigni 0,5000. Po jej pominięciu błąd LOO wynosi $-11,783$ MPa, co pokazuje koszt uproszczenia modelu naprężenia.

Dopasowanie i diagnostyka modeli ε_{fM}



Rys. 6.49. ε_{fM} : dopasowanie, przewidywanie LOO i reszty modeli. Szara prosta w górnych panelach oznacza $y = x$. Numery wskazują wybrane próby o największej bezwzględnej reszcie lub odległości Cooka. Skale reszt są odrębne.

W modelu zredukowanym największa bezwzględna reszta występuje dla próby 7 i wynosi $-0,698$ p.p. Największą odległość Cooka ma próba 4 ($D = 0,661$), przy dźwigni $0,5000$. Po jej pominięciu błąd LOO wynosi $-1,100$ p.p. Jest to największy bezwzględny błąd LOO tej postaci równania.

Pełny model ma trzy poziomy reszt: $-0,026$ p.p. dla prób 1–4, $+0,053$ p.p. dla prób 5–10 oraz $-0,210$ p.p. dla próby 11. Dla prób 1–4 odległość Cooka wynosi $D = 9,100$, a błąd LOO $-2,420$ p.p. Przy wynikach $1,33$ – $3,60\%$ wskazuje to na dużą niestabilność przewidywania.

Reszty modelu zredukowanego pozostają po obu stronach zera. Po zastosowaniu odpornych błędów standardowych HC3 wartości p wynoszą $0,2390$ dla Q , $0,0893$ dla T i $0,0381$ dla Q^2 . Ocena istotności temperatury zależy zatem od sposobu wyznaczenia niepewności współczynników. Wszystkie obserwacje zachowano w analizie.

Interpretacja zależności i ocena przewidywania

Pełny model σ_{fM} opisuje krzywizny i interakcje trzech czynników. Ujemna interakcja Q_n zmienia nachylenie względem Q wraz z prędkością obrotową. Wpływ pojedynczego czynnika zależy więc od pozostałych nastaw. Szerokie przedziały ufności ograniczają przypisywanie kształtu powierzchni konkretnym mechanizmom materiałowym.

Dla σ_{fM} błąd LOO modelu pełnego był o 49,6% mniejszy niż błąd przewidywania średnią, a dla ustalonego modelu zredukowanego ε_{fM} różnica wyniosła 25,7%. Jest to porównanie wewnętrzne, wykonane na danych użytych również do wyboru postaci. Globalne testy F pełnych modeli dały $p = 0,0573$ dla σ_{fM} i $p = 0,2400$ dla ε_{fM} . Korzystniejszy wynik LOO nie stanowi niezależnej walidacji.

W modelu zredukowanym ε_{fM} wzrost T o 10 °C przy stałym Q odpowiada spadkowi odkształcenia o 0,313 p.p. Wierzchołek przekroju względem Q wypada przy około 3,22 kg/h. Jest to cecha równania, wymagająca potwierdzenia doświadczalnego. Pominięcie n nie dowodzi braku jego wpływu fizycznego i nie pozwala dobrać optymalnej prędkości obrotowej.

Po ponawianiu redukcji od modelu z trzema efektami liniowymi i trzema kwadratami w każdym podziale LOO błędy wzrosły do 13,198 MPa dla σ_{fM} i 1,130 p.p. dla ε_{fM} . Przekroczyły błędy samej średniej, wynoszące 8,852 MPa i 0,801 p.p. Postać Q , T , Q^2 powróciła odpowiednio w pięciu i trzech z jedenastu podziałów. Wyniki te dotyczą procedury redukcji, nie ustalonej postaci pełnego modelu σ_{fM} .

Skale pionowe powierzchni są wspólne dla danej odpowiedzi, a legendy barw odrębne. Fragmenty poza otoczką wypukłą punktów planu stanowią ekstrapolację. Siatka nie reprezentuje dodatkowych pomiarów, a lokalne ekstrema nie wyznaczają potwierdzonego optimum procesu.

Osiem próbek mechanicznych nie zastępuje niezależnych powtórzeń wytłaczania. Ich brak uniemożliwia klasyczny test braku dopasowania względem błędu czystego. Największą średnią σ_{fM} uzyskano dla próby 11 (60,91 MPa), a ε_{fM} dla próby 8 (3,60%). Dokładność przewidywania nowych serii pozostaje niepotwierdzona.

➤ Modelowanie wyników kalorymetrii stożkowej

Najsilniejsze wsparcie dla opisu zależności od warunków wytłaczania uzyskano dla zredukowanego modelu maksymalnej szybkości wydzielania ciepła pHRR. Model szybkości ubytku masy MLR zachowano jako opis eksploracyjny. Dla całkowitego wydzielonego ciepła THR najmniejszy błąd LOO osiągnął pełny model II stopnia; jego zastosowanie do nowych serii wymaga odrębnego potwierdzenia.

Wykorzystano 11 serii kompozytu 80% mas. PLA, 10% mas. E90 i 10% mas. CP z tab. 6.13. Każdą serię reprezentowała średnia z trzech oznaczeń kalorymetrycznych. Regresję nieważoną estymowano metodą najmniejszych kwadratów na 11 średnich, bez wyników czystego PLA. Zastosowano kodowanie:

$$x_Q = \frac{Q - 3,5}{1,5}; \quad x_n = \frac{n - 250}{100}; \quad x_T = \frac{T - 175}{15} \quad 6.24$$

Zakresy: $Q = 2\text{--}5$ kg/h, $n = 150\text{--}350$ obr/min, $T = 160\text{--}190$ °C. T odnosi się do nastawy głowicy i IV strefy cylindra, powiązaną z profilem pozostałych stref; nie jest zmierzoną temperaturą stopu. Analiza dotyczy intensywności i bilansu cieplnego spalania; nie zastępuje badania samogaszenia po usunięciu źródła zapłonu.

Porównanie dopasowania i przewidywania

Tab. 6.34. Porównanie pełnych i zredukowanych modeli wyników kalorymetrii

Odp.	Postać modelu	Liczba współcz.	R ²	Skoryg. R ²	Błąd standardowy reszt s	RMSE _{LOO}
pHRR	Pełny II stopnia	10	0,951263	0,5126	14,476	98,321
pHRR	Zredukowany	5	0,940667	0,9011	6,521	8,249
MLR	Pełny II stopnia	10	0,951887	0,5189	0,336	2,280
MLR	Zredukowany	4	0,665673	0,5224	0,334	0,389
THR	Pełny II stopnia	10	0,999991	0,9999	0,097	0,659
THR	Zredukowany	9	0,999188	0,9959	0,652	2,591

k – liczba współczynników z wyrazem wolnym; df – stopnie swobody reszt; s – błąd standardowy reszt. Wartości s i RMSE LOO: pHRR [kW/m²], MLR [g/(m²·s)], THR [MJ/m²]. LOO dotyczy ustalonych postaci równań.

Dla każdej odpowiedzi porównano 95 hierarchicznych postaci do II stopnia. Redukcję wybrano spośród 94 postaci innych niż pełna, minimalizując PRESS. Kwadrat wymagał zachowania odpowiadającego efektu liniowego, a interakcja obu efektów liniowych. W każdym podziale LOO współczynniki estymowano ponownie na dziesięciu seriach.

Pełny i zredukowany model pHRR

Pełny model II stopnia pHRR:

$$\begin{aligned} \widehat{\text{pHRR}} = & 184,5761 - 2,4350 x_Q + 2,1150 x_n + 23,1650 x_T \\ & + 0,0474 x_Q^2 + 0,1274 x_n^2 + 20,1774 x_T^2 \\ & - 4,6225 x_Q x_n + 1,9675 x_Q x_T - 8,0375 x_n x_T \end{aligned} \quad 6.25$$

Wybrany zredukowany model maksymalnej szybkości wydzielania ciepła:

$$\begin{aligned} \widehat{\text{pHRR}} = & 184,6460 + 3,4267 x_n + 20,0833 x_T + 20,2240 x_T^2 \\ & - 10,4725 x_n x_T \end{aligned} \quad 6.26$$

Tab. 6.35. Współczynniki zredukowanego modelu pHRR

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	184,6460	2,9162	177,5104; 191,7816	< 0,0001
x_n	3,4267	2,6621	-3,0872; 9,9406	0,2454
x_T	20,0833	2,6621	13,5694; 26,5972	0,0003
x_T^2	20,2240	3,9485	10,5623; 29,8857	0,0022
$x_n x_T$	-10,4725	3,2604	-18,4503; -2,4947	0,0183

Współczynniki i błędy standardowe w kW/m². F(4,6) = 23,7809; p = 0,0008.

Redukcja do n , T , T^2 i nT obniżyła RMSE LOO z 98,321 do 8,249 kW/m² przy $R^2 = 0,9407$. Składniki T , T^2 i nT uzyskały nominalnie $p < 0,05$. Efekt liniowy n zachowano ze względu na hierarchię interakcji, mimo $p = 0,2454$.

Pełny i Zredukowany model MLR

Pełny model II stopnia MLR:

$$\begin{aligned} \widehat{\text{MLR}} = & 5,7900 - 0,4200 x_Q - 0,0900 x_n - 0,4750 x_T \\ & + 0,0800 x_Q^2 - 0,7200 x_n^2 + 0,0950 x_T^2 \\ & + 0,5900 x_Q x_n + 0,0900 x_Q x_T + 0,2850 x_n x_T \end{aligned} \quad 6.27$$

Wybrany model szybkości ubytku masy:

$$\widehat{\text{MLR}} = 5,8600 - 0,2300 x_Q - 0,0300 x_n - 0,6733 x_n^2 \quad 6.28$$

Tab. 6.36. Współczynniki zredukowanego modelu MLR

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	5,8600	0,1496	5,5063; 6,2137	< 0,0001
x_Q	-0,2300	0,1366	-0,5529; 0,0929	0,1360
x_n	-0,0300	0,1366	-0,3529; 0,2929	0,8324
x_n^2	-0,6733	0,2025	-1,1523; -0,1944	0,0127

Współczynniki i błędy standardowe g/(m²·s). F(3,7) = 4,6459; p = 0,0432.

Model Q , n , n^2 uzyskał RMSE LOO = 0,389 g/(m²·s). Sześcioparametrowy wariant Q , n , T , n^2 , Qn dał zbliżone 0,391 g/(m²·s), więc wybór postaci nie był jednoznaczny. Nominalnie istotny był składnik n^2 ; n pozostawiono ze względu na hierarchię, a Q ze względu na kryterium LOO.

Przedziały ufności i wartości p są nominalne, warunkowe względem wybranej postaci. Współczynniki równań zaokrąglono do czterech miejsc; obliczenia diagnostyczne wykonano przed tym zaokrągleniem.

Pełny i zredukowany model THR

Pełny model całkowitego wydzielonego ciepła:

$$\begin{aligned}\widehat{\text{THR}} = & 68,8809 + 2,8300 x_Q - 11,0500 x_n + 11,6600 x_T \\ & + 4,5989 x_Q^2 + 6,9489 x_n^2 + 0,5889 x_T^2 \\ & - 8,4375 x_Q x_n + 16,7975 x_Q x_T + 2,0025 x_n x_T\end{aligned}\quad 6.29$$

Najkorzystniejsza właściwa redukcja, bez składnika T^2 :

$$\begin{aligned}\widehat{\text{THR}} = & 69,0668 + 2,8300 x_Q - 11,0500 x_n + 11,6600 x_T \\ & + 4,7229 x_Q^2 + 7,0729 x_n^2 - 8,4375 x_Q x_n \\ & + 16,7975 x_Q x_T + 2,0025 x_n x_T\end{aligned}\quad 6.30$$

Tab. 6.37. Współczynniki porównawczego modelu zredukowanego THR

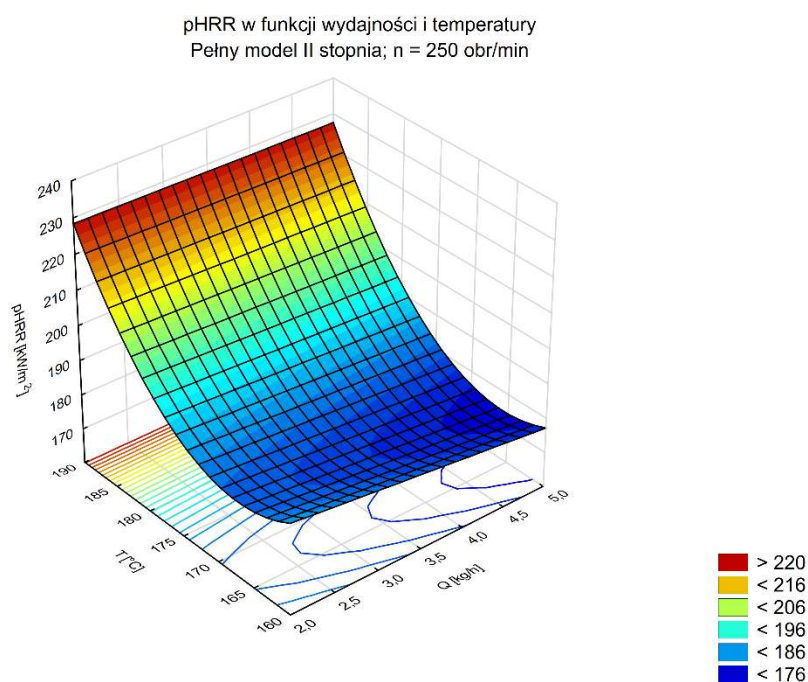
Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	95% przedział ufności	p
Wyraz wolny	69,0668	0,3342	67,6287; 70,5050	< 0,0001
x_Q	2,8300	0,4607	0,8477; 4,8123	0,0255
x_n	-11,0500	0,4607	-13,0323; -9,0677	0,0017
x_T	11,6600	0,4607	9,6777; 13,6423	0,0016
x_Q^2	4,7229	0,4094	2,9615; 6,4842	0,0074
x_n^2	7,0729	0,4094	5,3115; 8,8342	0,0033
$x_Q x_n$	-8,4375	0,5643	-10,8654; -6,0096	0,0044
$x_Q x_T$	16,7975	0,5643	14,3696; 19,2254	0,0011
$x_n x_T$	2,0025	0,5643	-0,4254; 4,4304	0,0710

Współczynniki i błędy standardowe w MJ/m². Model zredukowany: F(8,2) = 307,7129; p = 0,0032. Współczynniki i przedziały ufności modelu pełnego podano w tab. D.3

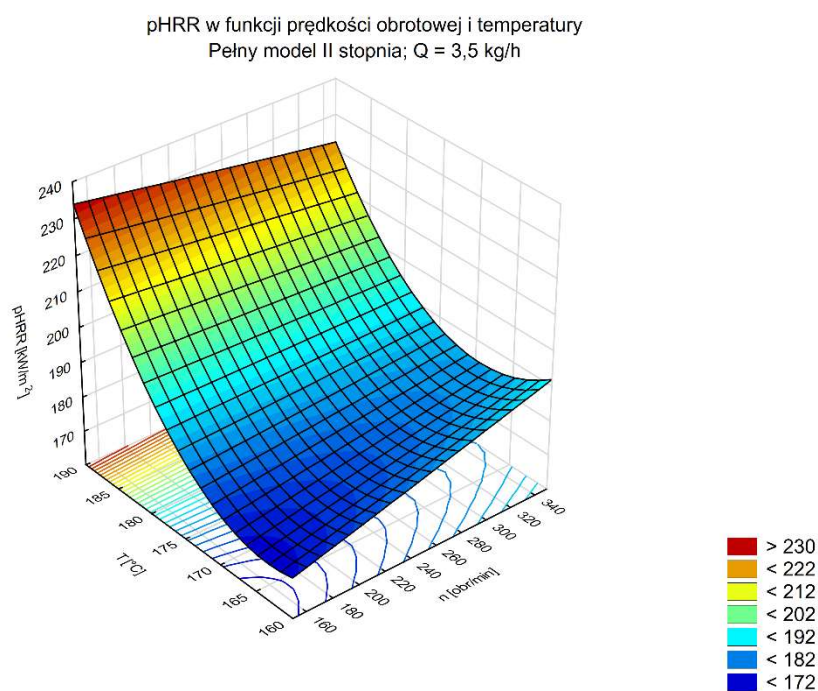
Pełny model uzyskał RMSE LOO = 0,659 MJ/m². Usunięcie T^2 i ponowna estymacja zwiększyły ten błąd do 2,591 MJ/m², mimo zbliżonego wyglądu powierzchni. Zmienione oceny wyrazu wolnego, Q^2 i n^2 uwzględniono w równaniu zredukowanym.

Obie postacie pozostawiają mało stopni swobody reszt: jeden dla modelu pełnego i dwa po redukcji. Wąskie przedziały modelu pełnego wynikają z bardzo małej reszty. Bliskość przewidywań do 11 średnich nie zastępuje sprawdzenia na niezależnych seriach.

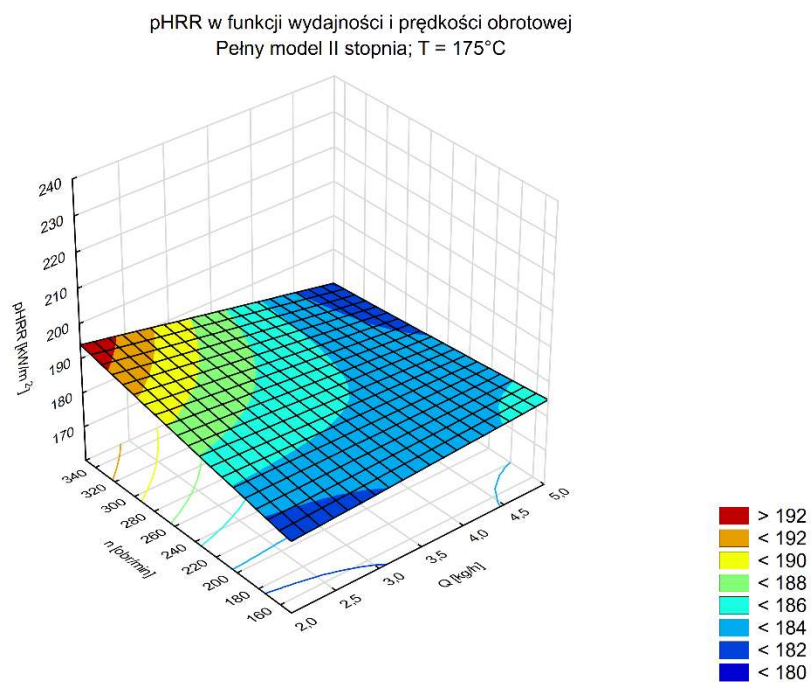
Powierzchnie odpowiedzi pHRR



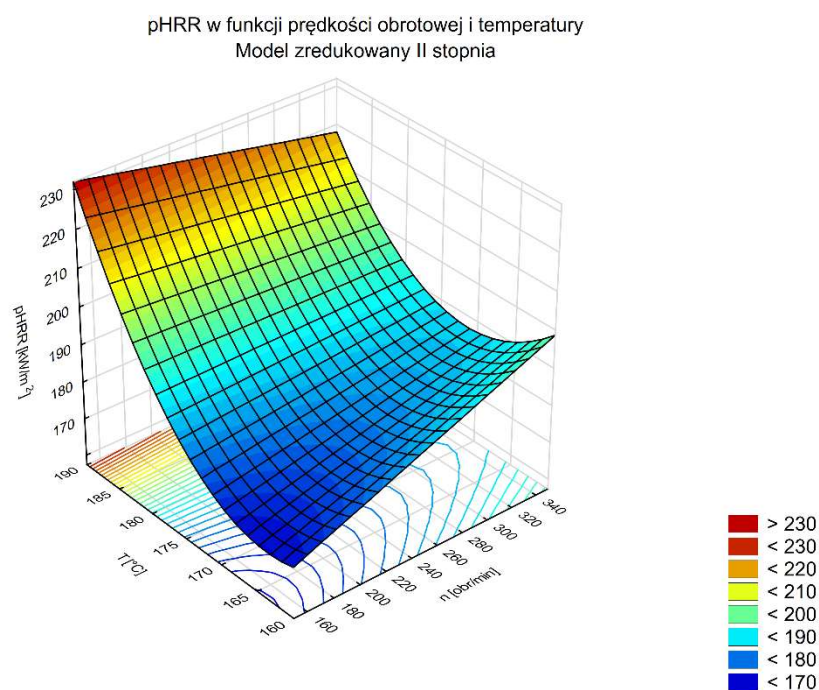
Rys. 6.50. Pełny model II stopnia pHRR w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min.



Rys. 6.51. Pełny model II stopnia pHRR w funkcji n i T przy $Q = 3,5$ kg/h.

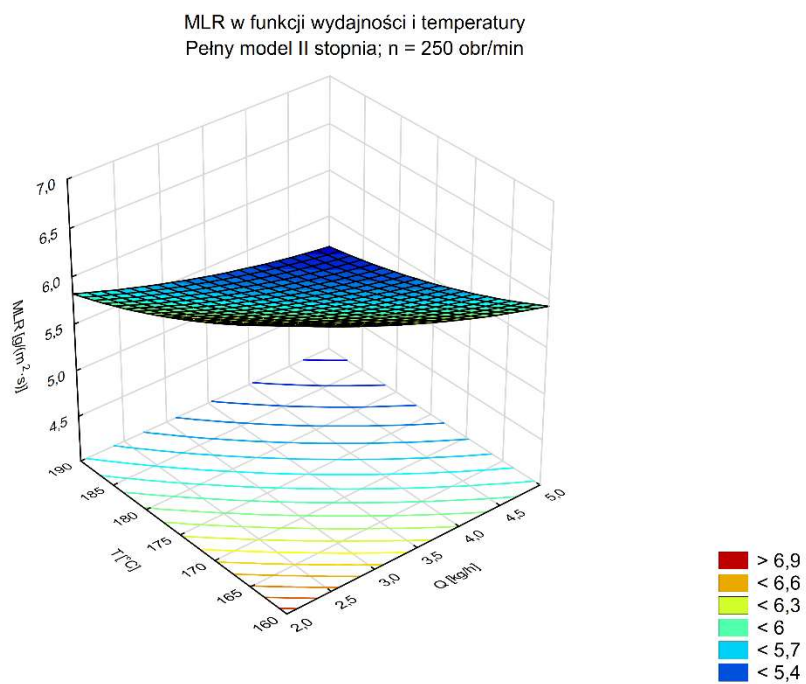


Rys. 6.52. Pełny model II stopnia pHRR w funkcji Q i n przy $T = 175^{\circ}\text{C}$.

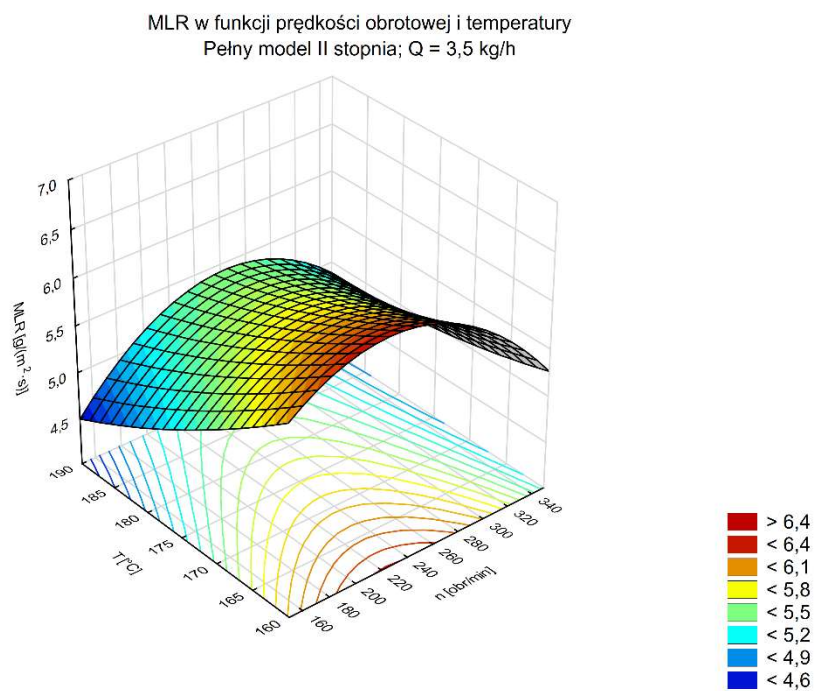


Rys. 6.53. Zredukowany model pHRR w funkcji n i T ; w równaniu nie występuje Q .

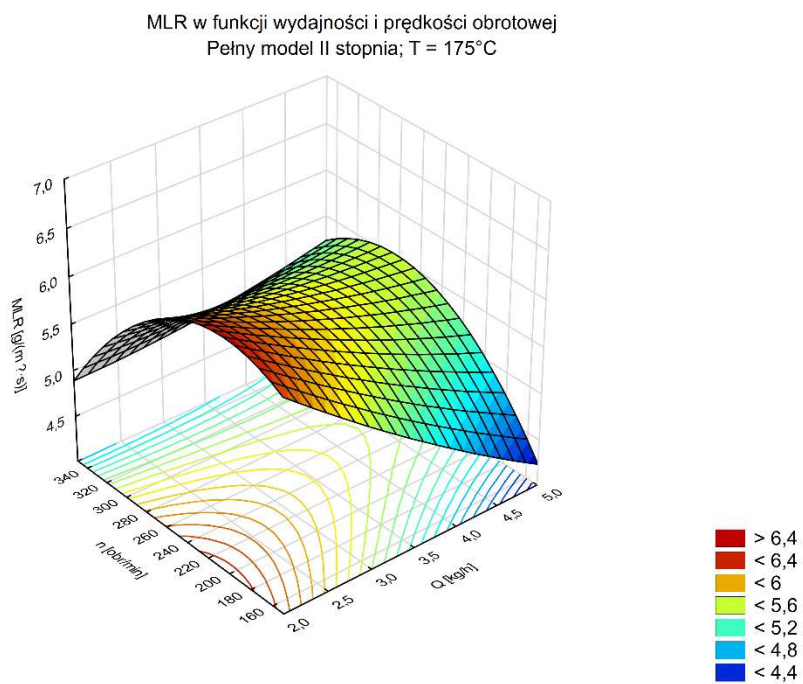
Powierzchnie odpowiedzi MLR



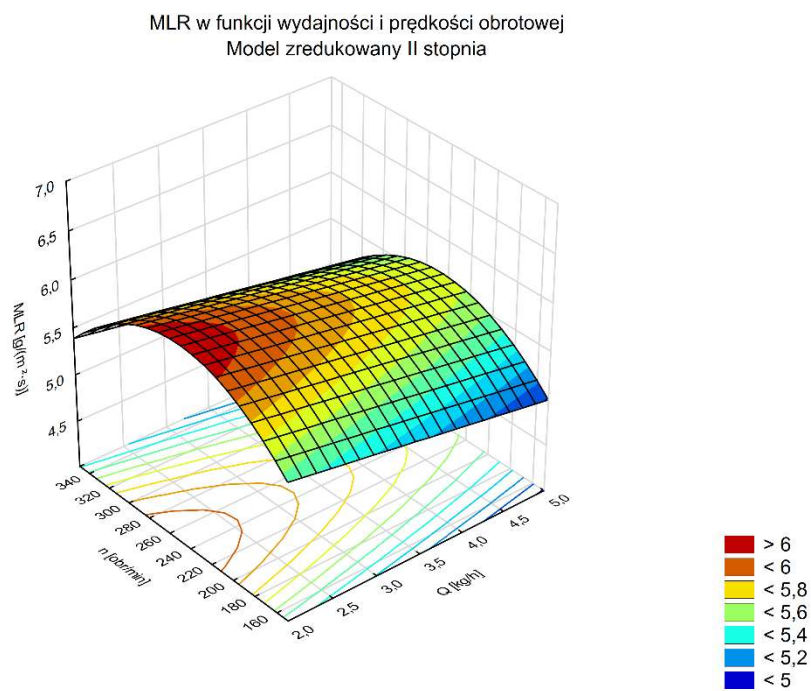
Rys. 6.54. Pełny model II stopnia MLR w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min.



Rys. 6.55. Pełny model II stopnia MLR w funkcji n i T przy $Q = 3,5$ kg/h.



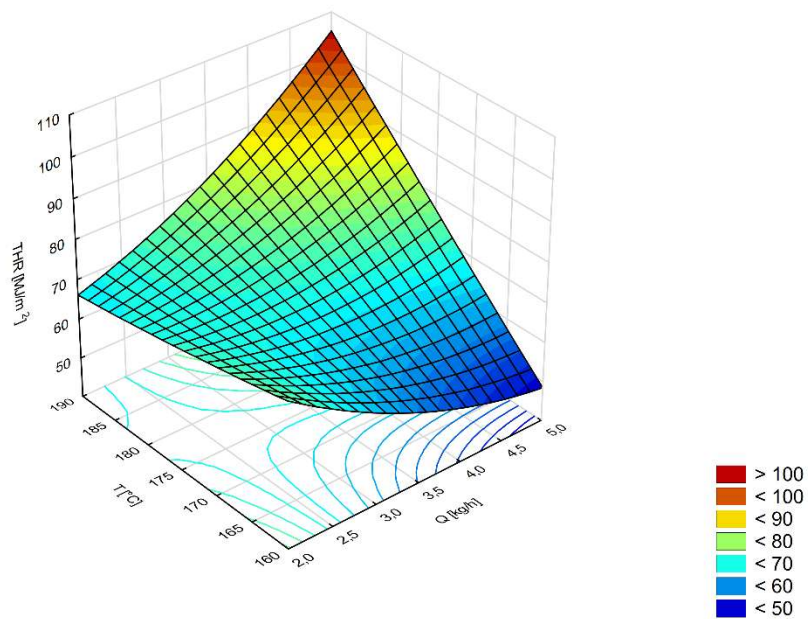
Rys. 6.56. Pełny model II stopnia MLR w funkcji Q i n przy $T = 175^{\circ}\text{C}$.



Rys. 6.57. Zredukowany model MLR w funkcji Q i n ; w równaniu nie występuje.

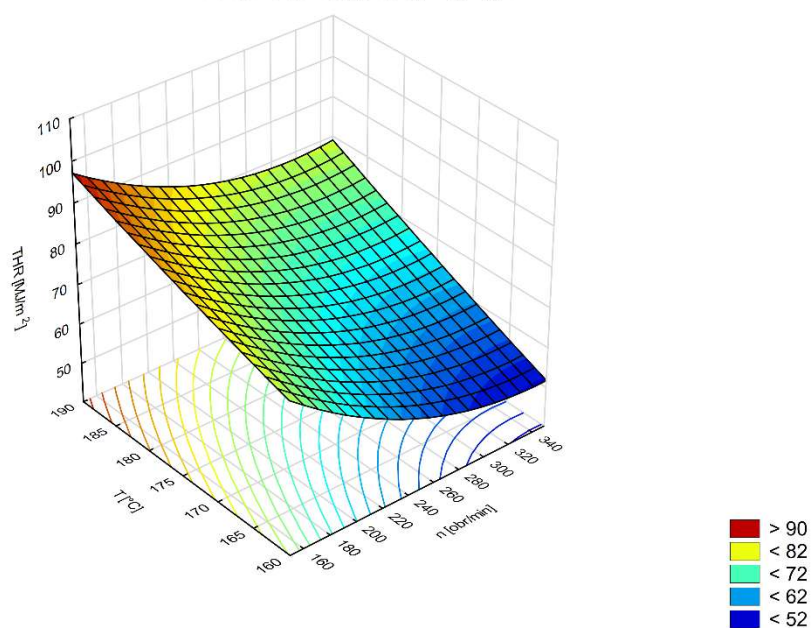
Powierzchnie odpowiedzi THR

THR w funkcji wydajności i temperatury
Pełny model II stopnia; $n = 250$ obr/min

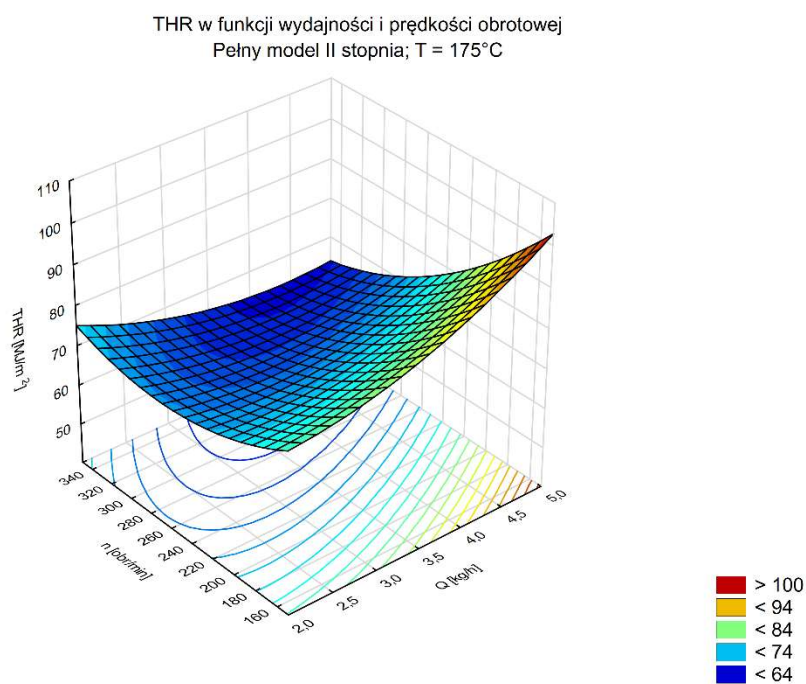


Rys. 6.58. Pełny model II stopnia THR w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min.

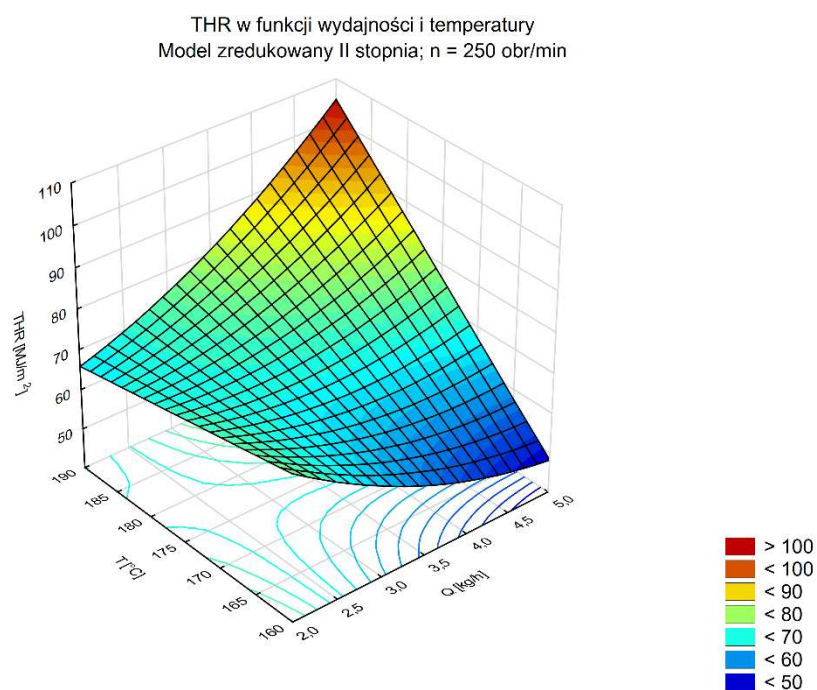
THR w funkcji prędkości obrotowej i temperatury
Pełny model II stopnia; $Q = 3,5$ kg/h



Rys. 6.59. Pełny model II stopnia THR w funkcji n i T przy $Q = 3,5$ kg/h.

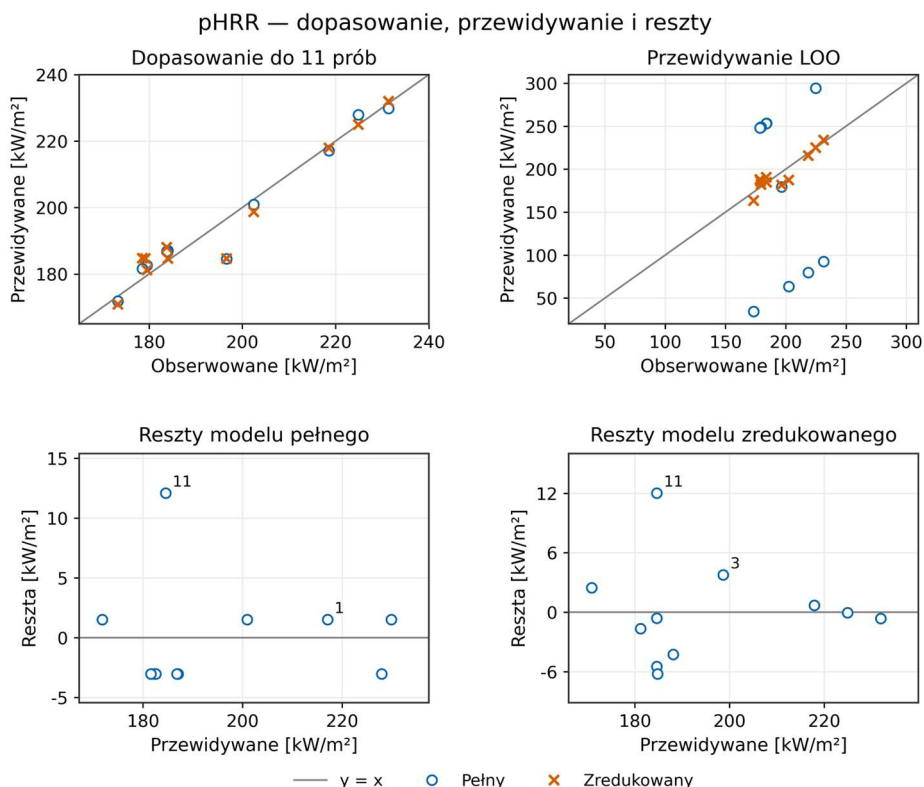


Rys. 6.60. Pełny model II stopnia THR w funkcji Q i n przy $T = 175^{\circ}\text{C}$.



Rys. 6.61. Zredukowany model THR w funkcji Q i T przy $n = 250$ obr/min; usunięto wyłącznie T^2 .

Dopasowanie i diagnostyka modeli pHRR



Rys. 6.62. pHRR: dopasowanie, przewidywanie LOO i reszty modeli. Szara prosta w górnych panelach oznacza $y = x$. Numery wskazują wybrane próby o największej bezwzględnej reszcie lub odległości Cooka. Skale reszt są odrębne.

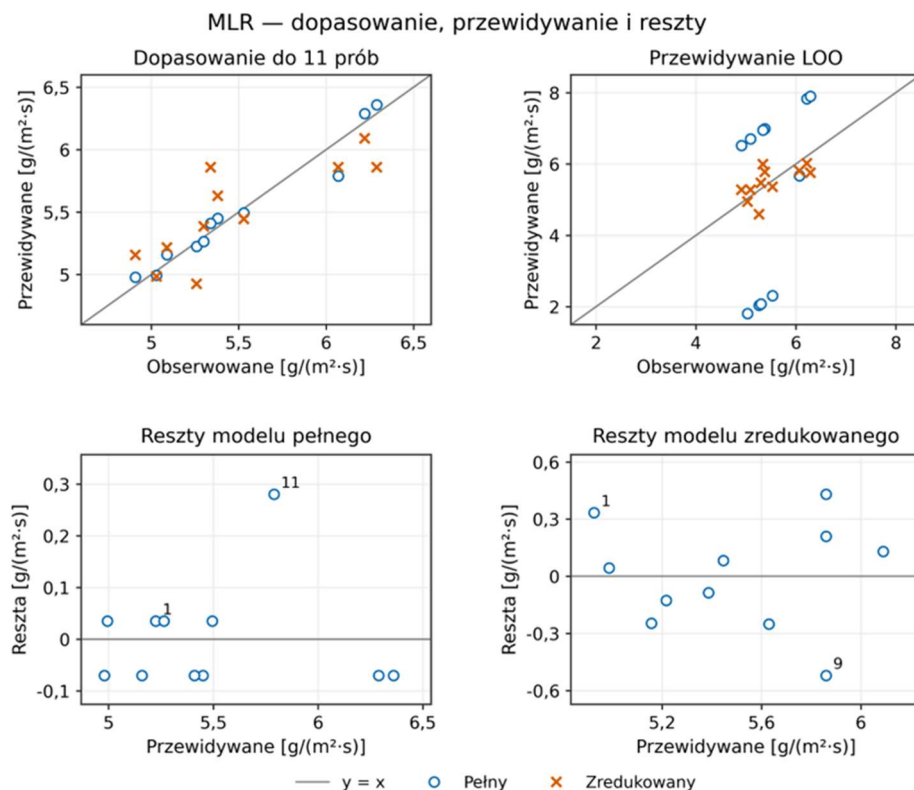
W modelu zredukowanym największa bezwzględna reszta występuje w punkcie centralnym i wynosi $+12,004 \text{ kW/m}^2$. Największą odległość Cooka ma próba 3 ($D = 0,800$), przy dźwigni $0,7500$. Po jej pominięciu błąd LOO ustalonej redukcji wynosi $+15,057 \text{ kW/m}^2$.

Pełny model ma trzy poziomy reszt: $+1,509 \text{ kW/m}^2$ dla prób 1–4, $-3,018 \text{ kW/m}^2$ dla prób 5–10 oraz $+12,074 \text{ kW/m}^2$ dla próby 11. Największe odległości Cooka dotyczą prób 1–4 ($D = 9,100$), przy dźwigni $0,9891$. Błąd LOO każdej z tych prób wynosi $+138,850 \text{ kW/m}^2$.

Po redukcji reszty pozostają po obu stronach zera, lecz dodatnia reszta punktu centralnego nadal wyróżnia się na tle pozostałych. Przewaga prostszego równania dotyczy przede wszystkim przewidywania pominiętych serii.

Rys. 6.30. pHRR: reszty modeli pełnego i zredukowanego. Numery wskazują serie o największej reszcie lub odległości Cooka.

Dopasowanie i diagnostyka modeli MLR



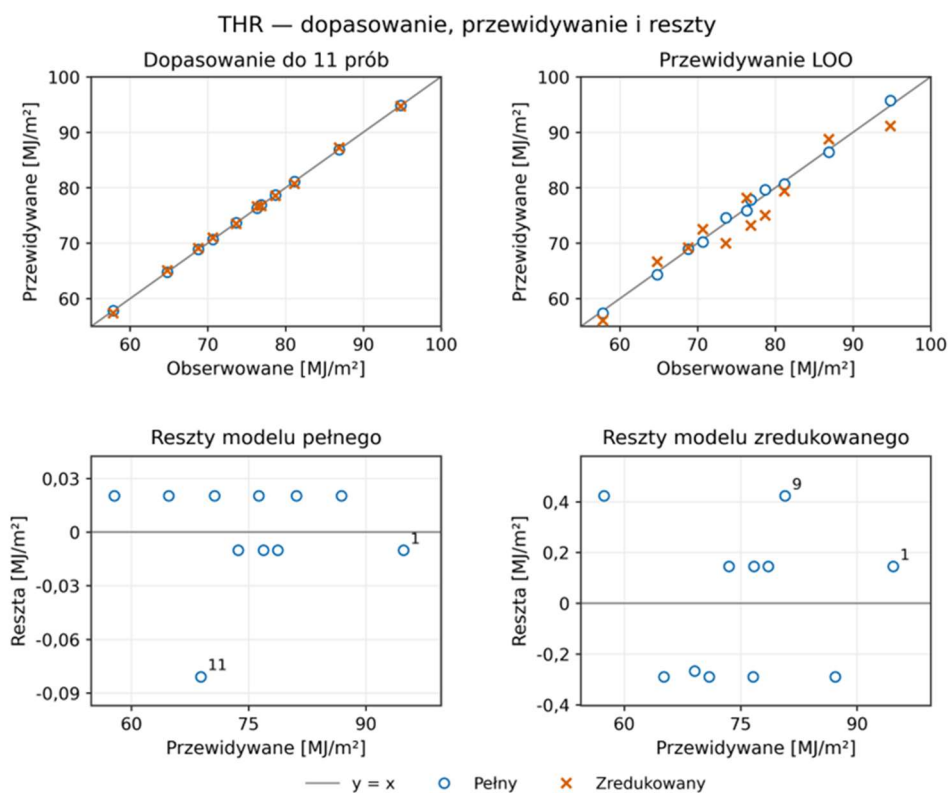
Rys. 6.63. MLR: dopasowanie, przewidywanie LOO i reszty modeli. Szara prosta w górnych panelach oznacza $y = x$. Numery wskazują wybrane próby o największej bezwzględnej reszcie lub odległości Cooka. Skale reszt są odrębne.

W modelu zredukowanym największa bezwzględna reszta występuje dla próby 9 i wynosi $-0,520 \text{ g/(m}^2\cdot\text{s)}$. Największą odległość Cooka ma próba 1 ($D = 0,497$), przy dźwigni 0,5000. Po jej pominięciu błąd LOO wynosi $+0,667 \text{ g/(m}^2\cdot\text{s)}$.

Pełny model ma trzy poziomy reszt: $+0,035 \text{ g/(m}^2\cdot\text{s)}$ dla prób 1–4, $-0,070 \text{ g/(m}^2\cdot\text{s)}$ dla prób 5–10 oraz $+0,280 \text{ g/(m}^2\cdot\text{s)}$ dla próby 11. Dla prób 1–4 odległość Cooka wynosi $D = 9,100$, a błąd LOO $+3,220 \text{ g/(m}^2\cdot\text{s)}$. Przy wynikach 4,91–6,29 $\text{g/(m}^2\cdot\text{s)}$ wskazuje to na dużą niestabilność przewidywania.

Reszty modelu zredukowanego są bardziej zróżnicowane. Mała liczba obserwacji ogranicza ocenę rozkładu błędu. Poprawa LOO ustalonego równania nie utrzymała się po ponawianiu doboru składników, dlatego model zachowano jako opis dostępnego zbioru.

Dopasowanie i diagnostyka modeli THR



Rys. 6.64. THR: dopasowanie, przewidywanie LOO i reszty modeli. Szara prosta w górnych panelach oznacza $y = x$. Numery wskazują wybrane próby o największej bezwzględnej reszcie lub odległości Cooka. Skale reszt są odrębne.

Pełny model ma trzy poziomy reszt: $-0,010 \text{ MJ/m}^2$ dla prób 1–4, $+0,020 \text{ MJ/m}^2$ dla prób 5–10 oraz $-0,081 \text{ MJ/m}^2$ dla próby 11. Największa bezwzględna reszta występuje w punkcie centralnym. Dla prób 1–4 odległość Cooka wynosi $D = 9,100$, a błąd LOO $-0,930 \text{ MJ/m}^2$.

Po usunięciu T^2 największe bezwzględne reszty dotyczą prób 9 i 10 i wynoszą $+0,423 \text{ MJ/m}^2$. Największe odległości Cooka występują dla prób 1–4 ($D = 3,386$), przy dźwigni $0,9605$. Błąd LOO każdej z tych prób wynosi $+3,670 \text{ MJ/m}^2$.

Małe reszty pełnego modelu współistnieją z bardzo dużymi dźwigniami. Wynik $\text{RMSE LOO} = 0,659 \text{ MJ/m}^2$ odnosi się do ustalonego pełnego równania. Ocena zagnieżdżonego doboru redukcji dotyczy innej procedury i nie zastępuje tego wyniku.

Interpretacja zależności i stabilność wyboru modeli

Zredukowany model pHRR opisuje dodatnią krzywiznę względem T . Nachylenie względem x_n wynosi $3,4267 - 10,4725xT$, dlatego kierunek zależności od n zmienia się

wraz z temperaturą. Pominięcie Q jest wynikiem selekcji w tym zbiorze i nie dowodzi braku jego wpływu fizycznego.

W modelu MLR wzrost Q przy stałym n obniża przewidywaną szybkość ubytku masy. Ujemny składnik n^2 tworzy maksimum przekroju przy około 248 obr/min. Jest to cecha równania, której niestabilny dobór nie pozwala traktować jako podstawy zaleceń technologicznych.

W modelu THR dodatnia interakcja QT zmienia kierunek zależności od temperatury wraz z wydajnością. Przy $n = 250$ obr/min wzrost T obniża przewidywane THR dla $Q = 2$ kg/h, a podnosi dla $Q = 5$ kg/h. Usunięcie T^2 zachowuje tę interakcję, lecz zwiększa błąd przewidywania.

Tab. 6.38. Ocena przewidywania przy ponawianiu doboru redukcji

Odpowiedź	LOO ustalonej redukcji	Zagnieżdżone LOO	LOO samej średniej	Ta sama postać
pHRR	8,249	10,473	21,748	8/11
MLR	0,389	0,597	0,508	2/11
THR	2,591	20,628	10,726	1/11

Dla pHRR przewaga redukcji utrzymała się: błąd 10,473 kW/m² był o 51,8% mniejszy niż dla średniej. Dla MLR i THR zagnieżdżone błędy przekroczyły punkt odniesienia. Ograniczenie modeli do siedmiu współczynników dało odpowiednio 10,473 kW/m², 0,561 g/(m²·s) i 20,588 MJ/m²; nie zmieniło wniosków.

Wnioski dotyczą stałego składu kompozytu i 11 średnich. Trzy oznaczenia jednej serii nie zastępują powtórzeń wytłaczania; nie wykonywano testu braku dopasowania względem błędu czystego. Modele nie rozstrzygają o samogaszeniu ani klasie UL-94. Nie wyznaczano wspólnego optimum odpowiedzi.

Kolory należy odczytywać według legend poszczególnych rysunków. Siatka powierzchni nie przedstawia dodatkowych pomiarów. Fragmenty poza otoczką wypukłą punktów planu są ekstrapolacją, mimo zachowania osobnych zakresów Q , n i T .

6.7 Wielokryterialny dobór parametrów wytłaczania

Celem analizy było wskazanie nastaw wytłaczania zapewniających korzystny kompromis między przebiegiem procesu a właściwościami kompozytu 80% mas. PLA, 10% mas. E90 i 10% mas. CP. Wykorzystano równania opracowane w poprzednich podrozdziałach, przyjmując ich adekwatność do opisu badanego materiału w zakresie $Q = 2\text{--}5 \text{ kg/h}$, $n = 150\text{--}350 \text{ obr/min}$ oraz $T = 160\text{--}190 \text{ }^\circ\text{C}$. Q oznacza wydajność dozowania, n – prędkość obrotową ślimaków, a T – temperaturę zadaną głowicy i IV strefy cylindra, powiązaną z profilem pozostałych stref.

Uwzględniono jedenaście kryteriów. Za korzystne uznano zmniejszenie MFR, natężenia prądu I , momentu obrotowego M , dodatniego przyrostu temperatury materiału oraz wskaźników kalorymetrycznych THR, pHRR i MLR. Dążono jednocześnie do zwiększenia naprężenia maksymalnego przy rozciąganiu σ_M , wydłużenia przy zerwaniu ε_B , naprężenia maksymalnego przy zginaniu σ_{fM} i odpowiadającego mu odkształcenia względnego ε_{fM} . Przyjęte kierunki odpowiadają celom technologicznym tej analizy; nie ustanawiano dodatkowych progów akceptacji poszczególnych właściwości.

Przyrost temperatury określono jako $\Delta T = T_m - T$, gdzie T_m jest temperaturą materiału na wyjściu. Oceniano jego dodatnią część $\Delta T^+ = \max(\Delta T, 0)$, dlatego ujemna różnica nie była dodatkowo premiowana. Natężenie prądu traktowano jako wskaźnik obciążenia elektrycznego, a nie pomiar całkowitego zużycia energii.

Sprowadzenie odpowiedzi do wspólnej oceny

W celu porównania odpowiedzi o różnych jednostkach zastosowano liniowe funkcje użyteczności d_i , przyjmujące wartości od 0 do 1. Jedyńka odpowiada najkorzystniejszej, a zero najmniej korzystnej wartości przewidywanej w całym analizowanym obszarze nastaw. Dla kryteriów minimalizowanych i maksymalizowanych zastosowano odpowiednio:

$$d_i = \frac{U_i - \hat{y}_i}{U_i - L_i} \text{ (minimum); } d_i = \frac{\hat{y}_i - L_i}{U_i - L_i} \text{ (maksimum)} \quad 6.31$$

$\hat{y}_i$ – wartość przewidywana przez model; L_i , U_i – minimum i maksimum danej odpowiedzi w całym obszarze Q , n i T . Granice wyznaczano z modeli, uwzględniając wnętrze i brzeg obszaru.

Metoda wyboru i porównanie wariantów

Każdemu z jedenastu kryteriów nadano jednakową wagę. Łączną użyteczność D obliczono jako średnią geometryczną ocen cząstkowych:

$$D = \sqrt[11]{(d_1 \cdot d_2 \cdot \dots \cdot d_{11})} \rightarrow \text{maksimum} \quad 6.32$$

Średnia geometryczna ogranicza kompensowanie bardzo niekorzystnej odpowiedzi dobrymi wynikami pozostałych: zerowa ocena choćby jednego kryterium daje $D = 0$. Wagi odnoszą się do pojedynczych odpowiedzi, bez dodatkowego ważenia grup właściwości. D służy porządkowaniu zestawów nastaw i nie jest procentową oceną jakości ani prawdopodobieństwem spełnienia wymagań.

Obliczenia wykonano dla modeli wybranych wcześniej oraz dla kompletu pełnych modeli II stopnia, obejmujących efekty liniowe, kwadraty i interakcje dwuczynnikowe. Granice normalizacji ustalono osobno dla obu kompletów; w obrębie kompletu zachowano je we wszystkich wariantach. Wartości D obu kompletów nie są bezpośrednio porównywalne.

Dla każdego punktu obliczano jednocześnie jedenaście odpowiedzi, a następnie D . Nastawy tabelaryczne wybrano przez pełne przeszukanie 39 401 kombinacji: Q co 0,1 kg/h, n co 5 obr/min i T co 1 °C. Zestaw o najwyższym D stanowi najlepszy kompromis na tej siatce. Oprócz wariantu bez dodatkowych ograniczeń rozpatrzono trzy priorytety technologiczne (tab. 6.39.).

Tab. 6.39. Nastawy wyznaczone dla czterech wariantów doboru

Wariant	Wybrane modele $Q / n / T$	Pełne modele $Q / n / T$
A – kompromis ogólny	3,0 / 150 / 160	3,5 / 175 / 173
B – maksymalne Q	5,0 / 190 / 162	5,0 / 175 / 175
C – minimalne n	3,0 / 150 / 160	3,4 / 150 / 174
D – minimalne T	3,0 / 150 / 160	2,4 / 300 / 160

Jednostki: Q [kg/h], n [obr/min], T [°C]. W B narzucono $Q = 5$ kg/h, w C – $n = 150$ obr/min, a w D – $T = 160$ °C. Pozostałe dwie nastawy dobierano, maksymalizując D .

Dla modeli wybranych kompromis ogólny pokrywa się z wariantami najmniejszej prędkości i temperatury. Pełne modele wskazują inny zestaw: 3,5 kg/h, 175 obr/min i 173 °C. Wybór zależy więc od postaci równań.

Dobór przy najniższej, środkowej i najwyższej nastawie

Każdy czynnik ustalano kolejno na najniższym, środkowym i najwyższym poziomie badanego zakresu. Pozostałe dwie nastawy dobierano według tej samej funkcji

D i wspólnych granic normalizacji pełnych modeli. Tab. 6.40 przedstawia dziewięć otrzymanych zestawów.

Tab. 6.40. Dobór nastaw przy ustaleniu jednego czynnika na trzech poziomach – pełne modele II stopnia

Ustalony czynnik	Q [kg/h]	n [obr/min]	T [°C]	D
Q – najniższe	2,0	310	165	0,6329
Q – środkowe	3,5	175	173	0,7004
Q – najwyższe	5,0	175	175	0,6226
n – najniższe	3,4	150	174	0,6942
n – środkowe	3,2	250	172	0,6762
n – najwyższe	2,3	350	166	0,6279
T – najniższe	2,4	300	160	0,6263
T – środkowe	3,5	175	175	0,6995
T – najwyższe	3,7	205	190	0,5335

Pogrubiono narzuconą nastawę. Dwa pozostałe czynniki dobierano niezależnie w ich pełnych zakresach. Wyższe D oznacza korzystniejszy kompromis według przyjętych kryteriów.

Największą użyteczność $D = 0,7004$ uzyskano dla zestawu 3,5 kg/h, 175 obr/min i 173 °C. Ustalenie $T = 175$ °C przy tych samych Q i n daje $D = 0,6995$. Tak mała różnica wskazuje, że przy przyjętym sposobie oceny nastawa temperatury na poziomie środkowym zapewnia kompromis zbliżony do najlepszego punktu siatki. Podobieństwo dotyczy oceny modelowej.

Przy najmniejszej prędkości wybrano 3,4 kg/h, 150 obr/min i 174 °C ($D = 0,6942$). Maksymalnemu dozowaniu odpowiada zestaw 5,0 kg/h, 175 obr/min i 175 °C ($D = 0,6226$), zwiększający wydajność masową kosztem mniej korzystnego bilansu pozostałych kryteriów. Przy najniższej temperaturze najlepszy jest zestaw 2,4 kg/h, 300 obr/min i 160 °C ($D = 0,6263$).

Najmniejsza prędkość i temperatura stanowią tu narzucone preferencje technologiczne. Analiza nie określa ilościowo zużycia układu plastyfikującego ani całkowitej energochłonności. Obniżenie T może zmienić obciążenie mechaniczne i elektryczne, dlatego samo minimum temperatury zadanej nie rozstrzyga o minimum zużycia energii procesu.

Najkorzystniejsze nastawy dla poszczególnych odpowiedzi

Każdą odpowiedź zoptymalizowano osobno, wykorzystując jej pełny model II stopnia i tę samą siatkę nastaw. Tab. 6.41 przedstawia indywidualne minima lub maksima, bez wymagania jednoczesnej poprawy pozostałych właściwości.

Tab. 6.41. Najkorzystniejsze nastawy dla każdej odpowiedzi według pełnych modeli II stopnia

Odpowiedź	Cel	Q [kg/h]	n [obr/min]	T [°C]	Wartość przewidywana
MFR [g/10 min]	Min.	3,6	150	160	23,5417
Moment obrotowy M [N·m]	Min.	2,0	300	183	6,3005
Natężenie prądu I [A]	Min.	2,0	150	187	0,2096
Przyrost temperatury ΔT^+ [°C]	Min.	3,8	150	183	0,0000
Naprężenie przy rozciąganiu σ_M [MPa]	Maks.	4,6	150	177	32,2096
Wydłużenie przy zerwaniu ε_B [%]	Maks.	2,6	240	160	5,3926
Naprężenie przy zginaniu σ_M [MPa]	Maks.	3,2	250	169	61,9285
Odkształcenie przy zginaniu ε_M [%]	Maks.	2,5	200	160	3,9438
pHRR [kW/m ²]	Min.	2,0	150	164	169,8603
MLR [g/(m ² ·s)]	Min.	5,0	150	190	3,6550
THR [MJ/m ²]	Min.	5,0	350	160	33,9001

Pełne modele wskazują odmienne nastawy najkorzystniejsze dla poszczególnych odpowiedzi. Najmniejsze MFR, wynoszące 23,5417 g/10 min, przewidywane jest przy 3,6 kg/h, 150 obr/min i 160°C. Minimum momentu obrotowego występuje przy 2,0 kg/h, 300 obr/min i 183°C, natomiast minimum natężenia prądu przy 2,0 kg/h, 150 obr/min i 187°C. Ograniczanie obciążenia mechanicznego i elektrycznego prowadzi zatem do różnych zestawów nastaw.

Również maksima właściwości mechanicznych nie występują w jednym punkcie. Największe naprężenie przy rozciąganiu przewidywane jest przy 4,6 kg/h, 150 obr/min i 177°C, a największe wydłużenie przy zerwaniu przy 2,6 kg/h, 240 obr/min i 160°C. W zginaniu maksimum naprężenia odpowiada nastawom 3,2 kg/h, 250 obr/min i 169°C, natomiast maksimum odkształcenia nastawom 2,5 kg/h, 200 obr/min i 160°C. Wybór powinien więc uwzględniać wymagania dotyczące zarówno wytrzymałości, jak i odkształcalności.

Szczególnie wyraźny konflikt dotyczy wskaźników palności. Minimum pHRR wynosi 169,8603 kW/m² przy 2,0 kg/h, 150 obr/min i 164°C, minimum MLR 3,6550 g/(m²·s) przy 5,0 kg/h, 150 obr/min i 190°C, a minimum THR 33,9001 MJ/m² przy 5,0 kg/h, 350 obr/min i 160°C. W pełnych modelach nastawy minimalizujące THR prowadzą jednocześnie do najmniejszych ε_B , σ_M i ε_M oraz największego przyrostu temperatury, wynoszącego około 45,68°C. Z kolei minimum MLR współwystępuje z największymi

THR i pHRR. Optymalizacja pojedynczego wskaźnika nie zapewnia zatem najkorzystniejszego zestawu pozostałych właściwości.

Przy jednakowych wagach jedenastu kryteriów najlepszy kompromis na przyjętej siatce pozostaje przy $Q = 3,5$ kg/h, $n = 175$ obr/min i $T = 173^{\circ}\text{C}$, dla $D = 0,7004$. Pełne modele przewidują w tym punkcie m.in. $\text{MFR} = 34,07$ g/10 min, $\sigma_M = 31,54$ MPa, $\sigma_{fM} = 60,76$ MPa, $\text{pHRR} = 179,53$ kW/m², $\text{MLR} = 5,546$ g/(m²·s) i $\text{THR} = 79,73$ MJ/m². Jest to kompromis pomiędzy odpowiedziami, a nie jednoczesne osiągnięcie wszystkich indywidualnych ekstremów. Wyniki dotyczą pełnych modeli II stopnia w granicach analizowanego obszaru, obejmującego także kombinacje poza otoczką punktów planu.

6.8 Podatność na obróbkę skrawaniem

Ocenę podatności na obróbkę skrawaniem przeprowadzono w celu określenia możliwości wykonywania otworów oraz frezowania powierzchni opracowanego kompozytu. Porównano próbki niemodyfikowanego PLA LX175, otrzymane przez prasowanie na prasie hydraulicznej, oraz próbki kompozytu oznaczonego numerem 11, wykonane metodą wtryskiwania w postaci kształtek wiosełkowych.

Próby obejmowały wiercenie na wiertarce stołowej oraz frezowanie na doświadczalnej frezarce 2,5-osiowej. Podczas wiercenia obu materiałów zastosowano to samo wiertło i jednakową nastawę prędkości obrotowej. Frezowanie przeprowadzono tym samym frezem, przy jednakowej prędkości obrotowej, stosując głębokości skrawania wynoszące 0,5 i 1 mm na przejście. Szczegółowe informacje dotyczące urządzeń, narzędzi i warunków prowadzenia prób przedstawiono w części metodycznej.

Podstawę oceny stanowiły obrazy powierzchni po obróbce oraz powstałych wiórów, uzyskane metodą mikroskopii optycznej. Podczas frezowania dodatkowo prowadzono ciągłą rejestrację temperatury powierzchni próbki za pomocą kamery termowizyjnej. Zestawienie obserwacji powierzchni i wiórów z przebiegiem temperatury umożliwia ocenę efektów obróbki oraz wskazanie warunków, w których występowało pogorszenie jakości obrabianej powierzchni.

➤ Wiercenie

Próby wiercenia wykazały korzystniejsze oddzielanie wióra i mniej rozległe pozostałości materiału przy krawędziach otworów w kompozycie nr 11 niż w niemodyfikowanym PLA LX175. Ocenę przeprowadzono na podstawie obserwacji przebiegu obróbki oraz obrazów uzyskanych metodą mikroskopii optycznej. Porównano stan krawędzi i ścianek otworów oraz postać powstających wiórów.

Materiałem odniesienia były przezroczyste próbki PLA LX175 otrzymane przez prasowanie na prasie hydraulicznej. Czarne próbki kompozytu, odpowiadające próbie nr 11 z planu Hartleya, miały postać wiosełek wykonanych metodą wtryskiwania. Wiercenie prowadzono na wiertarce stołowej, stosując to samo wiertło i tę samą nastawę prędkości obrotowej. Próbki fotografowano w stanie po obróbce, bez usuwania zadziorów i pozostałości wiórów. Wybrane obrazy otworów przedstawiono na rys. 6.65.

a) PLA LX175



b) Kompozyt nr 11



c) PLA LX175



d) Kompozyt nr 11



Rys. 6.65. Obrazy mikroskopowe otworów po wierceniu: a, c) niemodyfikowany PLA LX175; b, d) kompozyt PLA/E90/CP. Górny rząd przedstawia widok otworów i ich otoczenia, dolny — szczegóły ścianek i krawędzi. Próbki bez usuwania zadziorów i pozostałości wiórów.

Stan otworów po wierceniu

W próbkach PLA LX175 przy krawędziach otworów pozostawały duże, odgięte fragmenty wióra. Na obrazie ogólnym (rys. 6.65a) widoczne są cienkie, nieregularnie ukształtowane fragmenty wystające ponad powierzchnię próbki i częściowo przesłaniające światło otworu. Ich obecność utrudnia ocenę samej krawędzi. Wystające fragmenty stanowią pozostałość wióra po wierceniu, zgodnie z obserwacją przebiegu próby.

Podczas obróbki PLA obserwowano miejscowe nadtapianie materiału, a powstający wiór pozostawał połączony z próbką. Nie uzyskano oddzielnych wiórów tego materiału możliwych do zebrania i przedstawienia w odrębnym zestawieniu. Obraz szczegółowy (rys. 6.65c) pokazuje ślady na ściance otworu oraz nieregularną krawędź z pozostałościami materiału. Opis nadtapiania wynika z obserwacji prowadzonej podczas

wiercenia; fotografie dokumentują końcową postać otworu i pozostającego przy nim wióra.

W kompozycie PLA/E90/CP obrys otworu jest wyraźniej widoczny, a pozostałości materiału przy jego krawędzi mają bardziej lokalny charakter (rys. 6.65b). Widoczne są pojedyncze wystające fragmenty i zadziory, jednak nie tworzą one tak rozległych struktur jak w PLA. Na obrazie szczegółowym (rys. 6.65d) można rozróżnić ślady pracy narzędzia na ścianie oraz cienką, nierówną pozostałość materiału przy krawędzi. Uzyskana powierzchnia nie jest zatem pozbawiona śladów obróbki ani drobnych nieciągłości krawędzi.

Stron wejścia i wyjścia wiertła nie oznaczano systematycznie podczas wykonywania dokumentacji. Część ujęć powiązano ze stroną wyjścia na podstawie rozpoznanych po próbie śladów biegnących od otworu po powierzchni próbki. Zestawienie na rys. 6.65 wykorzystano do ogólnej oceny stanu otworów, bez przypisywania różnic pomiędzy wszystkimi fotografiami do konkretnej strony wiercenia. Ogranicza to możliwość odrębnego porównania jakości krawędzi wejściowej i wyjściowej.

Postać wiórów

Podczas wiercenia kompozytu PLA/E90/CP uzyskano oddzielone wióry, których przykłady przedstawiono na rys. 6.66. W zbiorze widoczne są fragmenty wstęgowe, zakrzywione i zwinięte, a także drobniejsze odłamki. Część większych fragmentów zachowuje rozpoznawalny kształt pasma. Zróżnicowanie postaci wiórów wskazuje, że materiał był usuwany zarówno w postaci większych fragmentów, jak i drobniejszych części.

a) Widok ogólny



b) Szczegóły wiórów



Rys. 6.66. Wióry kompozytu nr 11 uzyskane podczas wiercenia: a) widok ogólny; b) szczegóły zwiniętych fragmentów wstęgowych. Widoczne są również drobniejsze odłamki

W przypadku PLA odpowiednikiem tej dokumentacji są fotografie wióra pozostającego przy otworze. Brak oddzielnie zebranych wiórów PLA stanowi wynik obserwowanego sposobu usuwania materiału podczas tej próby. Różnica dotyczy

więc zdolności wióra do oddzielenia się od próbki oraz jego końcowej postaci. Ocena postaci wiórów ma tu charakter opisowy; fotografie nie stanowią podstawy do określenia ilościowego udziału poszczególnych postaci ani ich rozkładu wymiarów.

Ocena wyników

Łączna ocena przebiegu wiercenia, stanu otworów i postaci wiórów wskazuje na korzystniejszą podatność kompozytu nr 11 na tę operację w zastosowanych warunkach. W kompozycie możliwe było oddzielenie i zebranie wiórów, a obszar krawędzi otworów pozostawał mniej przesłonięty pozostałościami materiału. W PLA miejscowemu nadtapianiu towarzyszyło pozostawanie wióra przy próbce, co pogarszało stan otoczenia otworu po zakończeniu obróbki.

Przyjęte kryteria oceny mają uzasadnienie w badaniach wiercenia polimerów. Esiyok i Ergene w publikacji [289] przedstawili wyniki analiz PLA oraz PLA z włóknem węglowym uzyskanych metodą przyrostową. Praca obejmuje obserwacje makroskopowe i mikroskopowe otworów oraz pomiary chropowatości i dokładności geometrycznej. Altan i Altan [258] w badaniach polietylenu o ultra wsokiej masie cząsteczkowej (UHMWPE) oceniali wysokość zadzioru na wyjściu otworu i chropowatość jego powierzchni. Stan krawędzi oraz pozostałości materiału są zatem istotnymi elementami oceny jakości wiercenia, obok cech wymagających pomiaru.

W badaniach własnych za korzystne uznano wyraźniej odsłonięty obrys otworu w kompozycie oraz lokalny charakter pozostających przy nim fragmentów. W porównaniu z rozległym wiórem utrzymującym się przy otworze w PLA oznacza to mniejszy zakres widocznych pozostałości wymagających ewentualnego usunięcia. Ma to znaczenie użytkowe, ponieważ zadziory i wystające fragmenty mogą utrudniać montaż elementów, co pokazano w pracy [258]. Ponieważ próbki fotografowano bez oczyszczania krawędzi, zestawienie pokazuje stan uzyskany bezpośrednio w wyniku obróbki.

Obserwowane podczas wiercenia PLA miejscowe nadtapianie jest zgodne z opisywanym w literaturze wpływem ciepła obróbki na termoplasty. Nomura i współpr. [290] wykazali w badaniach PEEK, że zmiękczenie i topienie materiału podczas wiercenia sprzyjają powstawaniu zadziorów oraz pogorszeniu dokładności otworów. Wyniki te stanowią kontekst dla interpretacji pozostałości PLA przy otworze, choć dotyczą innego polimeru. W przeprowadzonych próbach wiercenia nie mierzono temperatury, dlatego nie określano wartości, przy której wystąpiło nadtapianie, ani różnicy temperatur pomiędzy materiałami.

O korzystniejszym oddzielaniu materiału w kompozycie świadczy możliwość zebrania wiórów zachowujących postać odrębnych fragmentów. Obecność wiórów wstępowych i zwiniętych można uznać za korzystną w połączeniu z ich oddzieleniem od próbki i mniej rozległymi pozostałościami przy otworze. Zhang i in. [291], którzy badali wiercenie kompozytu CF/PEEK, stwierdzili, że zastosowanie rowków dzielących wiór sprzyjało powstawaniu wiórów spiralnych, oraz ograniczeniu ich zaginania i blokowania, co prowadziło do obniżenia temperatury wiercenia. Praca ta potwierdza znaczenie postaci wióra dla jego odprowadzania, przy czym uzyskany efekt zależał również od konstrukcji narzędzia.

Samo zwinięcie wióra nie jest jednak wystarczającym kryterium poprawnego przebiegu procesu. Emir [292], który badał PLA wytworzone metodą FDM, opisuje owijanie się wiórów wokół narzędzia w rejonie rowków wiórowych i związane z ich przemieszczaniem pogorszenie chropowatości ścianek otworów. Z tego względu korzystna ocena wiórów kompozytu PLA/E90/CP wynika przede wszystkim z ich oddzielenia oraz łącznej oceny otworów po wierceniu. Fotografie zebranego materiału nie pozwalają stwierdzić, że odprowadzanie wiórów było równomierne i niezakłócone przez cały czas obróbki.

Powiązanie oceny wiórów ze stanem otworów jest szczególnie istotne. W pracy [258] wykazano, że warunki zwiększające wysokość zadziorów w UHMWPE prowadziły jednocześnie do powstawania nieregularnych, silnie odkształconych wiórów. W badaniach własnych odrębne wióry kompozytu i mniejszy zakres pozostałości przy otworach dostarczają wzajemnie uzupełniających się przesłanek korzystniejszego wyniku obróbki. Przytoczone prace dotyczą różnych polimerów, sposobów wytwarzania i warunków wiercenia. Uzasadniają znaczenie zastosowanych kryteriów, ale nie stanowią bezpośredniego potwierdzenia właściwości badanego kompozytu.

Uzyskany otwór w kompozycie można zatem ocenić jako korzystniejszy pod względem widocznego stanu krawędzi i ilości pozostającego materiału niż otwór w próbce odniesienia. Nadal występowały lokalne zadziory i ślady pracy narzędzia, a zakres ewentualnego wykańczania zależy od wymagań danego elementu. Nie wyznaczano chropowatości, średnicy ani odchyłki okrągłości, dlatego ocena ta nie oznacza potwierdzenia dokładności wymiarowej lub określonej klasy jakości powierzchni. Na podstawie samych zdjęć nie wnioskuje się również o siłach skrawania ani zużyciu wiertła.

Porównanie dotyczy konkretnych próbek wykonanych dwiema metodami: prasowaniem PLA oraz wtryskiwaniem kompozytu. Wspólne wiertło i nastawa prędkości obrotowej zapewniały zgodność tych warunków obróbki, jednak sposób formowania i geometria próbek również mogły wpływać na rezultat. Wyniki nie rozdzielają wpływu składu materiału od wpływu jego przygotowania. W granicach przeprowadzonej oceny jakościowej przemawiają za korzystniejszą podatnością kompozytu PLA/E90/CP na wiercenie i wskazują na jego potencjał w elementach wymagających wykonania otworów po uformowaniu.

➤ **Podatność na frezowanie**

Cel i zakres prób

W celu oceny podatności opracowanego kompozytu na obróbkę skrawaniem przystąpiono do porównawczych prób frezowania kompozytu PLA/E90/CP oraz niemodyfikowanego PLA LX175. Celem prób było określenie sposobu oddzielania materiału, stanu powierzchni i krawędzi po obróbce oraz przebiegu nagrzewania podczas frezowania. Zakres badań obejmował obróbkę szerszej i węższej powierzchni przy usuwaniu warstwy o grubości 0,5 mm oraz 1 mm na jeden przejazd.

Do prób wykorzystano przezroczyste próbki PLA LX175 otrzymane przez prasowanie na prasie hydraulicznej oraz próbki kompozytu PLA/E90/CP odpowiadające próbie nr 11 z planu Hartleya, wykonane metodą wtryskiwania w postaci wiosełek. PLA stanowił materiał odniesienia dla oceny zachowania kompozytu w zastosowanych warunkach obróbki.

Wykonanie prób i sposób oceny

Wykonano cztery warianty prób frezowania, wynikające z połączenia dwóch obrabianych powierzchni i dwóch głębokości skrawania. Próby przeprowadzono na doświadczalnej frezarce 2,5-osiowej. Do obróbki obu materiałów stosowano ten sam frez oraz tę samą nastawę prędkości obrotowej. Szczegółowy opis stanowiska i warunków prób przedstawiono w części metodycznej rozprawy.

Podczas frezowania rejestrowano przebieg obróbki i prowadzono ciągłą obserwację termowizyjną. Po wykonaniu prób fotografowano powierzchnie próbek oraz zebrany urobek z wykorzystaniem mikroskopii optycznej. Oceniano ślady pracy narzędzia, ciągłość obrobionego pasa, pozostałości materiału przy krawędziach i postać wiórów. Obserwacje zestawiono następnie ze wskazaniem termicznymi i odniesiono do wyników badań opisanych w literaturze.

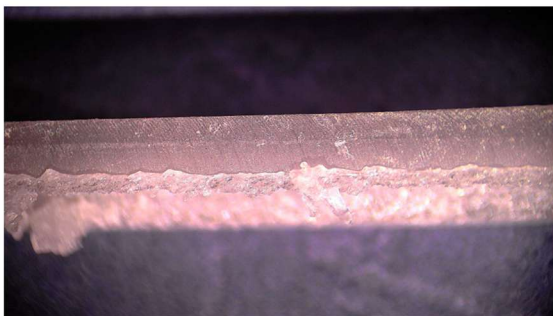
Ocena obrazów mikroskopowych miała charakter jakościowy. Jednakowa wielkość zdjęć w zestawieniach nie oznacza jednakowego powiększenia; nie wyznaczano na ich podstawie wymiarów wiórów, wysokości zadziórów ani chropowatości. W interpretacji uwzględniono również różny sposób formowania i geometrię porównywanych próbek.

Frezowanie szerszej powierzchni przy głębokości 0,5 mm

W próbce PLA przy krawędzi obrobionego pasa pozostawały rozbudowane, nieregularne fragmenty materiału (rys. 6.67a). Na nagraniu widoczne było jasne skupisko utrzymujące się przy końcu próbki także po przejściu narzędzia. Zebrany urobek miał postać zwartego skupiska z przyłączonymi cienkimi fragmentami (rys. 6.67c). Wysokie wskazania termiczne i postać urobku wskazują na silne uplastycznienie i zlepianie PLA. Związek nagrzewania i formowania wióra z jakością powierzchni opisali również Dilberoglu i in. [243].

W kompozycie obrys obrabianego pasa był wyraźniej zachowany. Widoczne były ślady freza oraz miejscowy, cienki zadziór przy krawędzi (rys. 6.67b). Wśród zebranych wiórów występowały liczne oddzielne, zakrzywione fragmenty o rozpoznawalnych granicach i drobniejsze odłamki (rys. 6.67d). Korzystniejsza ocena kompozytu wynika z połączenia mniejszego zakresu pozostałości przy krawędzi z możliwością oddzielenia materiału w postaci odrębnych wiórów.

a) PLA — krawędź



b) Kompozyt — krawędź



c) PLA — zebrany urobek



d) Kompozyt — wióry



Rys. 6.67. Obrazy mikroskopowe po frezowaniu szerszej powierzchni przy głębokości 0,5 mm: a, b) stan powierzchni i krawędzi; c, d) zebrany urobek. Lewa kolumna — PLA LX175, prawa — kompozyt PLA/E90/CP.

Obserwowana różnica dotyczy przede wszystkim stanu obrzeża i końcowej postaci urobku. Zachowane ślady narzędzia oraz lokalne nierówności wskazują, że również powierzchnia kompozytu mogłaby wymagać wykańczania zależnie od przeznaczenia elementu.

Frezowanie szerszej powierzchni przy głębokości 1 mm

Przy głębokości 1 mm utrzymał się odmienny sposób zachowania obu materiałów. W PLA na obrobionej powierzchni rozpoznawalne były łukowe ślady narzędzia, a przy krawędzi występowały nieregularne pozostałości materiału. Zebrany urobek tworzył zwarte skupisko przezroczystych fragmentów (rys. 6.68c). Na nagraniu jasne skupisko pozostawało przy końcu obrabianego pasa po zakończeniu przejazdu.

W kompozycie zachowany był wyraźny pas obrobionej powierzchni, lecz miejscami przy jego krawędzi pozostawały zwinięte fragmenty wióra (rys. 6.68b). W zebranych materiałach widoczne były liczne oddzielne, zakrzywione wióry (rys. 6.68d). Wynik przemawia za korzystniejszym oddzielaniem materiału w kompozycie niż w PLA, przy jednoczesnym występowaniu lokalnych pozostałości wymagających uwzględnienia w ocenie jakości.

a) Porównanie powierzchni



b) Krawędź kompozytu



c) PLA — zebrany urobek



d) Kompozyt — wióry



Rys. 6.68. Obrazy mikroskopowe po frezowaniu szerszej powierzchni przy głębokości 1 mm: a) porównanie obrabianych pasów — kompozyt u góry, PLA u dołu; b) pozostałości wiórów przy krawędzi kompozytu; c) urobek PLA; d) wióry kompozytu

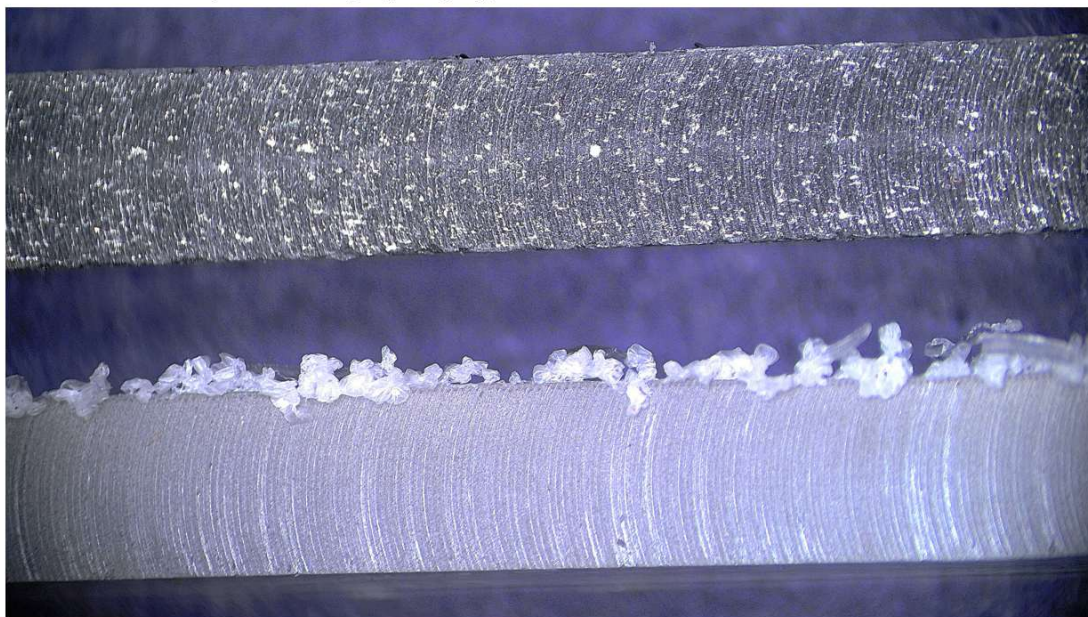
Przy obu głębokościach kompozyt uzyskał korzystniejszą ocenę stanu krawędzi i postaci urobku. Same zdjęcia nie pozwalają ustalić, która głębokość zapewnia mniejszą chropowatość lub wyższą dokładność geometryczną. Odrębna ocena krawędzi i chropowatości jest zgodna z podejściem El Mehtedi i in. [277].

Frezowanie węższej powierzchni przy głębokości 0,5 mm

Po frezowaniu węższej powierzchni różnica pomiędzy materiałami była szczególnie czytelna na obrzeżu próbek (rys. 6.69a). W PLA pozostawał nieregularny pas wystających fragmentów, natomiast kompozyt zachowywał bardziej ciągłą krawędź. Na obu materiałach widoczne były ślady przejścia narzędzia. W kompozycie występowały drobne lokalne nierówności, jednak ich obraz nie odpowiadał rozbudowanym pozostałościom obserwowanym przy krawędzi PLA.

W tym wariantcie także PLA tworzył oddzielne wióry wstępowe i łukowe (rys. 6.69b). Kompozyt dawał nieregularne, zakrzywione fragmenty, miejscami splecione (rys. 6.69c). Korzystniejsza ocena kompozytu opiera się więc głównie na stanie krawędzi. Obecność odrębnych wiórów PLA wskazuje zarazem, że trudności z ich oddzielaniem zależały od wariantu obróbki.

a) Porównanie krawędzi — kompozyt u góry, PLA u dołu



b) PLA — wióry



c) Kompozyt — wióry



Rys. 6.69. Obrazy mikroskopowe po frezowaniu węższej powierzchni przy głębokości 0,5 mm: a) górny obraz — porównanie krawędzi, kompozyt u góry i PLA u dołu; b) wióry PLA; c) wióry kompozytu. Odrębne wióry występowały w obu materiałach.

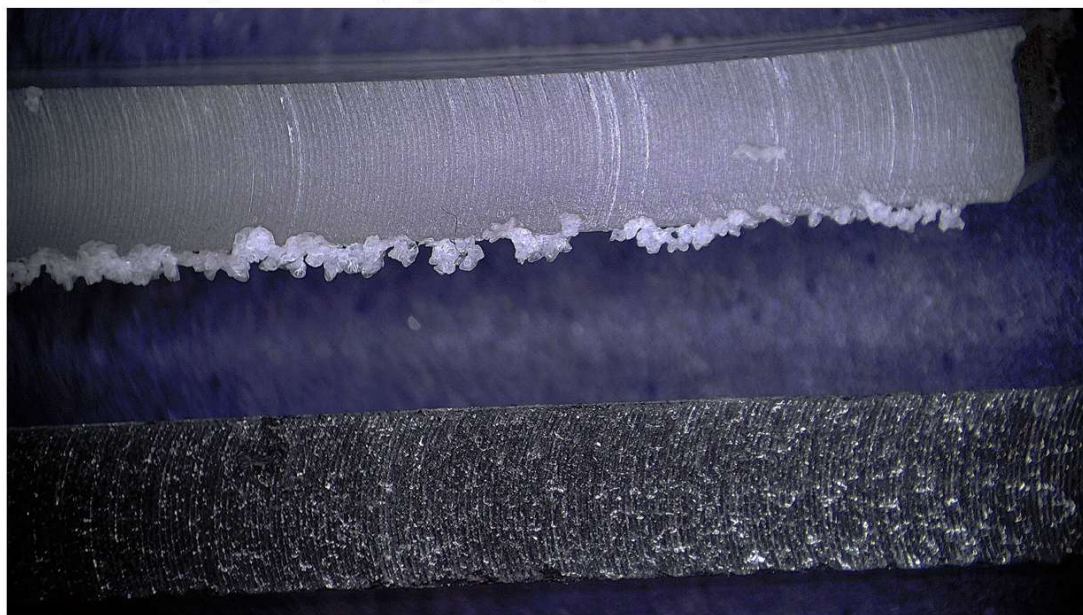
Frezowanie węższej powierzchni przy głębokości 1 mm

Przy głębokości 1 mm krawędź PLA nadal była pokryta licznymi wystającymi, pofałdowanymi fragmentami materiału (rys. 6.70a). Na obrobionym pasie pozostawały regularne ślady narzędzia. Kompozyt zachowywał równiejszy obrys, z drobnymi miejscowymi nierównościami. Nagranie obróbki PLA potwierdzało pozostawianie jasnych fragmentów przy obrabianym pasie i na mocowaniu po zakończeniu ruchu narzędzia.

W zebranim urobku PLA widoczne były odrębne przezroczyste wstęgi, łuki i fragmenty płytkowe (rys. 6.70b). Wióry kompozytu miały przeważnie nieregularną postać płytkową lub częściowo zakrzywioną (rys. 6.70c). Podobnie jak przy głębokości

0,5 mm, oddzielne wióry powstawały w obu materiałach. Wyraźniejsza różnica dotyczyła ilości i rozległości pozostałości przy krawędzi próbki.

a) Porównanie krawędzi — PLA u góry, kompozyt u dołu



b) PLA — wióry



c) Kompozyt — wióry



Rys. 6.70. Obrazy mikroskopowe po frezowaniu węższej powierzchni przy głębokości 1 mm: a) górny obraz — porównanie krawędzi, PLA u góry i kompozyt u dołu; b) wióry PLA; c) wióry kompozytu. Zestawienie nie stanowi porównania wymiarów wiórów.

Wskazania termiczne podczas frezowania

Z zapisów termowizyjnych odczytano najwyższe wskazania dla całego pola widzenia oraz linii L1 (tab.6.42.). Maksimum obrazu mogło obejmować próbkę, narzędzie lub wióry; L1 dotyczyła wyłącznie wyznaczonej linii. Maksima wyszukiwano niezależnie w całym zapisie, dlatego mogły wystąpić w różnym czasie.

Tab. 6.42. Najwyższe wskazania odczytane z zapisów termowizyjnych frezowania.

Powierzchnia	Głębokość [mm]	Materiał	Maksimum obrazu [°C]	Maksimum L1 [°C]
Szersza	0,5	PLA	165,9	165,4
Szersza	0,5	PLA/E90/CP	47,5	44,2
Szersza	1	PLA	157,3	148,6
Szersza	1	PLA/E90/CP	47,0	45,7

Powierzchnia	Głębokość [mm]	Materiał	Maksimum obrazu [°C]	Maksimum L1 [°C]
Węższa	0,5	PLA	83,4	81,1
Węższa	0,5	PLA/E90/CP	41,4	24,5*
Węższa	1	PLA	95,7	72,2*
Węższa	1	PLA/E90/CP	39,2	27,8*

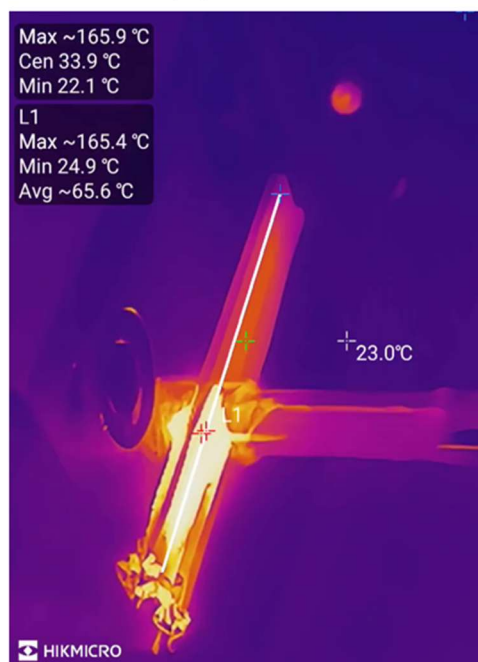
* — położenie L1 względem obrabianego pasa ogranicza bezpośrednie porównanie między materiałami.

Dla szerszej powierzchni maksima obrazu wynosiły 47,5°C i 47,0°C w kompozycie oraz około 165,9°C i 157,3°C w PLA. Wyższymi wskazaniami PLA towarzyszyły zwarte skupiska urobku i pozostałości przy krawędzi. Dla węższej powierzchni przy 0,5 mm odczytano 83,4°C w PLA i 41,4°C w kompozycie, a przy 1 mm odpowiednio 95,7°C i 39,2°C (rys. 6.71).

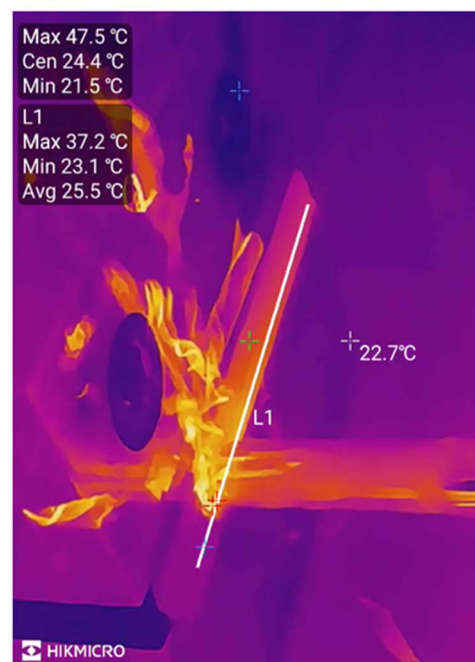
Podczas obróbki węższej powierzchni kompozytu linia L1 przebiegała w znacznej części obok najgorętszego pasa. W zapisach PLA przy obu głębokościach znajdowała się bliżej obrabianej strefy. Wskazania L1 nie stanowią więc równoważnych pomiarów maksymalnej temperatury obu próbek. Ocenę oparto również na położeniu miejsc o najwyższych wskazaniach.

Wartości odczytano z nagrań, bez korekty radiometrycznej. Zależą one m.in. od emisyjności i temperatury odbitej [9]. Nie określają temperatury całej próbki ani temperatury topnienia. Zmiana głębokości skrawania nie wiązała się z jednakowym kierunkiem zmian maksimum we wszystkich wariantach obróbki.

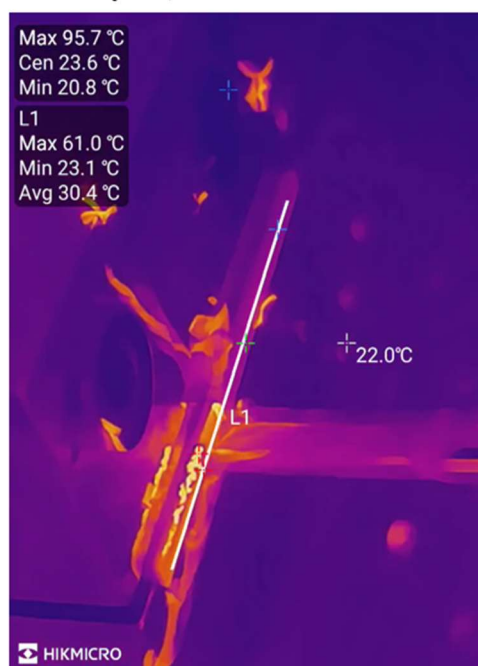
a) PLA — szersza, 0,5 mm



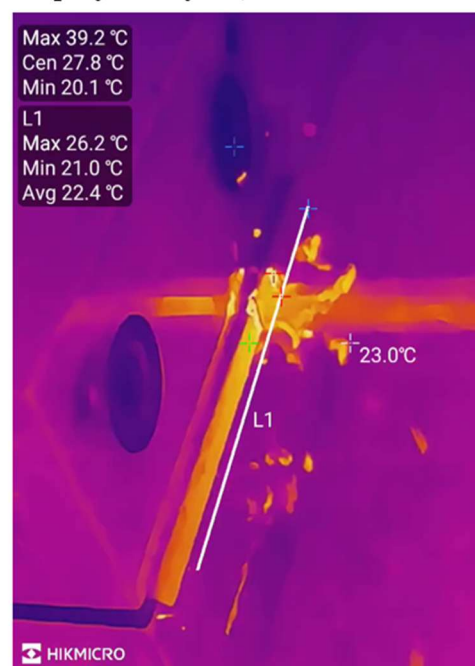
b) Kompozyt — szersza, 0,5 mm



c) PLA — węższa, 1 mm



d) Kompozyt — węższa, 1 mm



Rys. 6.71. Klatki z zapisów termowizyjnych odpowiadające najwyższemu wskazaniu dla całego pola widzenia w wybranych próbach: a, b) szersza powierzchnia, 0,5 mm; c, d) węższa powierzchnia, 1 mm. Zachowano oryginalne oznaczenia i wskazania. Palety nie mają wspólnej skali temperatur, dlatego kolory między obrazami nie służą do porównania ilościowego. L1 oznacza linię pomiarową widoczną na termogramie.

Ocena wyników

Korzystniejszy stan krawędzi kompozytu, postać urobku i wskazania termiczne tworzą spójny obraz porównania badanych próbek. Wyniki wskazują na potrzebę łącznej oceny powierzchni, krawędzi i sposobu oddzielania materiału.

Znaczenie odrębnej oceny krawędzi i powierzchni potwierdzono w pracy El Mehtediego i in. [277]. W badaniach frezowania PLA wykonanego metodą FDM analizowali oni chropowatość i wysokość zadziórów, uzyskując różne warunki korzystne dla obu kryteriów. W badaniach własnych regularne ślady frezu i wyraźnie wyodrębniony pas obróbki nie wystarczają zatem do pozytywnej oceny jakości, jeżeli obrzeże pozostaje pokryte pozostałościami materiału.

Dilberoglu i in. [243], badając frezowanie PLA oraz ABS wytworzonych metodą FFF, powiązali jakość powierzchni z postacią wiórów i odprowadzaniem ciepła. Wskazali, że nadmierne nagrzewanie może prowadzić do pogorszenia powierzchni wskutek lepkoplastycznego odkształcania materiału. Wyniki badań własnych są zgodne z takim kierunkiem interpretacji: wyższym wskazaniom termicznym PLA podczas frezowania szerszej powierzchni towarzyszyły zwarte skupiska urobku i rozbudowane pozostałości przy krawędziach.

Lorenzoni i in. [293] wykazali w próbach wykańczającego frezowania drukowanego PLA znaczenie smarowania i skrócenia czasu obróbki dla ograniczenia zadziórów oraz poprawy powierzchni. Praca ta wskazuje, że niekorzystny wynik obróbki PLA może ulec zmianie po odpowiednim doborze warunków. Badania własne porównują oba materiały przy zastosowanym frezie i nastawie prędkości; nie wyznaczają najlepszych możliwych warunków frezowania każdego z nich. Przytoczone badania dotyczą ponadto próbek drukowanych, a nie prasowanych i wtryskiwanych.

Za korzystną cechą kompozytu uznano możliwość uzyskania odrębnych wiórów przy mniejszej rozległości pozostałości przy krawędzi. Sam kształt wióra nie rozstrzyga jednak o jakości procesu: zakrzywione fragmenty mogą się splątywać, a drobne odłamki mogą gromadzić się przy mocowaniu. W przeprowadzonych próbach nie wyznaczano sił skrawania, zużycia freza, chropowatości ani tolerancji wymiarowych. Wyniki uzasadniają jakościową ocenę korzystniejszej podatności badanych próbek kompozytu na frezowanie, lecz nie pozwalają oddzielić wpływu składu od wpływu formowania i geometrii próbki.

➤ Podsumowanie podatności na skrawanie

Przeprowadzone próby wiercenia i frezowania wykazały korzystniejszą podatność badanych próbek kompozytu PLA/E90/CP na obróbkę skrawaniem w porównaniu z niemodyfikowanym PLA LX175. Różnice dotyczyły przede wszystkim sposobu oddzielania materiału, postaci wiórów oraz stanu krawędzi po obróbce. W kompozycie pozostałości materiału były mniej rozległe, a obrysy otworów i frezowanych powierzchni pozostawały wyraźniej wyodrębnione.

Podczas wiercenia kompozytu uzyskano oddzielne wióry wstęgowe, zakrzywione i zwinięte oraz drobniejsze odłamki. Wierceniu PLA towarzyszyło obserwowane miejscowe nadtapianie materiału, a powstający wiór pozostawał połączony z próbką i miejscami przesłaniał światło otworu. Korzystniejszy stan otworów w kompozycie był widoczny bez usuwania zadziorów i pozostałości wiórów. Nadal występowały jednak lokalne nierówności, które zależnie od przeznaczenia elementu mogą wymagać dodatkowego wykańczania.

Podczas frezowania korzystniejszy stan krawędzi kompozytu obserwowano zarówno przy obróbce szerszej, jak i węższej powierzchni, dla obu zastosowanych głębokości skrawania. Przy frezowaniu szerszej powierzchni PLA tworzył zwarte skupiska urobku, natomiast kompozyt dawał liczne oddzielne wióry. Przy obróbce węższej powierzchni odrębne wióry powstawały również w PLA. Wynik ten wskazuje, że postać urobku zależała od materiału i wariantu obróbki, a jej ocenę należy łączyć z obserwacją powierzchni oraz krawędzi.

We wszystkich czterech wariantach frezowania najwyższe wskazania termiczne były niższe dla kompozytu. W połączeniu z obserwowaną postacią urobku i mniejszą rozległością pozostałości przy krawędziach stanowiło to dodatkową przesłankę korzystniejszego przebiegu obróbki. Maksima obrazu mogły jednak obejmować również narzędzie i wióry, a różnice położenia linii L1 ograniczały bezpośrednie porównanie temperatur powierzchni próbek.

Uzyskane wyniki wskazują na potencjał zastosowania opracowanego kompozytu w elementach wymagających wykonania otworów lub frezowania po uformowaniu. Wniosek dotyczy zastosowanych warunków i ma charakter jakościowy, ponieważ nie wyznaczano chropowatości, dokładności wymiarowej, sił skrawania ani zużycia narzędzi. Ze względu na odmienny sposób formowania i geometrię próbek nie można również przypisać wszystkich obserwowanych różnic wyłącznie składowi materiałowemu.

7. WNIOSKI KOŃCOWE

Podstawowym celem rozprawy było określenie wpływu składu oraz warunków wytłaczania na strukturę i właściwości kompozytów na osnovie PLA ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości ogniowych i podatności na obróbkę skrawaniem. Należy podkreślić, że w trakcie badań ograniczenie palności nie było traktowane jako cel izolowany, lecz jako element szerszego problemu materiałowo-technologicznego. Tak szerokie ujęcie problemu badawczego wymagało podzielenia prac eksperymentalnych na badania wstępne i badania zasadnicze.

Badania wstępne pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Optymalny z punktu widzenia ograniczenia palności jest kompozyt PLA/E90/CP zawierający 10% mas. grafitu ekspandowalnego E90 oraz 10% mas. organicznego środka fosforowego CP (AFLAMMIT PCO 962). Wykazuje się on maksymalną szybkością wydzielania ciepła (*pHRR*) obniżoną o ponad 60% w stosunku do niezmodyfikowanego PLA, oraz całkowitym wydzielonym ciepłem (*THR*) o ponad 13%. Jest to najlepszy wynik spośród wszystkich rozważanych kompozytów o łącznym dodatku domieszek uniepalniających wynoszącym 20% mas.
2. Postać surowca PLA jest kluczowa dla wytwarzania kompozytów PLA o ograniczonej palności metodą wytłaczania dwuślimakowego. Zastosowanie sproszkowanego PLA zamiast granulatu pozwala na znaczącą poprawę homogenizacji domieszek oraz spadek jednostkowego zużycia energii napędu głównego wytłaczarki, który przy dozowaniu 5 kg/h sięga niemal 50%.

Kompozyt PLA/E90/CP był przedmiotem eksperymentalnych badań zasadniczych, których celem było ilościowe opisanie zależności między wydajnością dozowania, prędkością obrotową ślimaków i temperaturą zadaną a obciążeniem napędu wytłaczarki, temperaturą stopu i właściwościami otrzymanego materiału. Wnioski dotyczące wpływu parametrów wytłaczania na obciążenie mechaniczne i elektryczne oraz właściwości mechaniczne i ogniowe kompozytu PLA/E90/CP są następujące:

3. Zmiana nastaw parametrów wytłaczania kompozytu PLA/E90/CP wpływa odmiennie na obciążenie mechaniczne, elektryczne oraz nagrzewanie materiału. Zwiększanie prędkości obrotowej ślimaków obniża moment obrotowy, ale jednocześnie zwiększa natężenie prądu oraz przyczynia się do wzrostu

temperatury materiału. Mniejszy moment obrotowy nie oznacza zatem równoczesnego zmniejszenia obciążenia elektrycznego i nagrzewania kompozytu.

4. Parametry wytłaczania, takie jak dozowanie, prędkość obrotowa ślimaków oraz zadana temperatura wpływają na masowy wskaźnik płynięcia MFR kompozytu w szerokim zakresie wartości od 28,35 do 65,43 g/10 min. Najmniejsze MFR uzyskano przy dozowaniu 5 kg/h, prędkości 150 obr/min i temperaturze zadanej 160°C, a największe przy 2 kg/h, 150 obr/min i 190°C.
5. Stwierdzono równie istotny wpływ zadawanych parametrów wytłaczania, czyli dozowania, prędkości obrotowej ślimaków oraz temperatury, na właściwości mechaniczne kompozytu. Średnie naprężenie maksymalne zmieniało się w zakresie od 25,63 do 31,70 MPa, wydłużenie przy zerwaniu od 1,96 do 5,18%, moduł sprężystości od 2,03 do 2,17 GPa, Zastosowanie najwyższych nastaw wszystkich trzech czynników dawało najniższą wartość naprężenia i wydłużenia przy zerwaniu.
6. Parametry wytłaczania pozwalają na sterowanie właściwościami ogniowymi kompozytu PLA/E90/CP. Maksymalną szybkość wydzielania ciepła (*pHRR*) można w kontrolowany sposób obniżyć o 63–72% względem niemodyfikowanego PLA oraz całkowite wydzielone ciepło (*THR*) o 13–47%.

Wyniki badań eksperymentalnych posłużyły do modelowania procesu wytłaczania kompozytu PLA/E90/CP w oparciu o plan Hartleya. Wnioski dotyczące optymalizacji parametrów procesu wytłaczania są następujące:

9. Najniższą wartość masowego wskaźnika szybkości płynięcia (*MFR*) kompozytu uzyskuje się przy dozowaniu 3,6 kg/h, prędkości obrotowej ślimaków 150 obr/min i temperaturze 160°C.
10. Minima *pHRR*, *MLR* i *THR* występują przy trzech różnych zadanych zestawach wartościach dozowania, prędkości obrotowej ślimaka oraz temperatury. Wynoszą one bądź 2,0 kg/h, 150 obr/min i 164°C, bądź 5,0 kg/h, 150 obr/min i 190°C, bądź 5,0 kg/h, 350 obr/min i 160°C.

Celem utylitarnym pracy było opracowanie podstaw technologii wytwarzania kompozytu PLA o ograniczonej palności i poprawionej podatności na obróbkę skrawaniem. Wnioski dotyczące podatności kompozytu PLA/E90/CP na obróbkę mechaniczną są następujące:

11. Kompozyt PLA/E90/CP jest bardziej podatny na wykonywanie otworów niż PLA. Próby wiercenia wykazały korzystniejsze oddzielanie materiału i mniej rozległe pozostałości przy krawędziach otworów niż w niemodyfikowanym PLA.
12. Testy na frezowanie również wpadają na korzyść PLA modyfikowanego domieszkami uniepalniającymi. Przy obróbce powierzchni kompozyt tworzył liczne oddzielne wióry, podczas gdy urobek PLA przyjmował postać zwartych skupisk. Pomiary termowizyjne wykonywane w trakcie frezowania wykazywały znacznie niższe temperatury obszaru obróbki mechanicznej PLA/E90/CP (39,2–47,5°C) niż PLA (83,4–165,9°C).

Przedstawione wyniki stanowią ważny wkład w zagadnienie przetwarzania kompozytów PLA charakteryzujących się jednocześnie obniżoną palnością oraz podwyższoną podatnością na obróbkę mechaniczną. Opracowany w pierwszym etapie prac badawczych kompozyt PLA/E90/CP jest podatny na przetwarzanie metodą wytłaczania dwuślimakowego. Jednocześnie jego właściwości mechaniczne i ogniowe wykazują silną zależność od głównych parametrów procesu wytłaczania – dozowania, prędkości obrotowej ślimaków oraz temperatury. Przedstawione wyniki otwierają ścieżki badań nad projektowaniem kompozytów PLA o ściśle określonych parametrach, które mogą być kontrolowane w trakcie procesu wytłaczania.

8. STRESZCZENIE

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie składu oraz podstaw technologii wytwarzania kompozytu na osnowie biodegradowalnego polilaktydu (PLA), charakteryzującego się zmniejszoną palnością i przydatnością do obróbki skrawaniem. Podjęcie badań wynikało z potrzeby rozszerzenia zastosowań technicznych PLA, ograniczanych przez jego palność, wrażliwość na warunki przetwórstwa oraz miejscowe uplastycznianie podczas obróbki. Poszukiwano rozwiązania umożliwiającego ograniczenie intensywności spalania przy zachowaniu właściwości istotnych dla wytwarzania i dalszego kształtowania elementów użytkowych.

Analiza literatury wskazała, że badania nad uniepalnianiem PLA koncentrują się przede wszystkim na doborze dodatków i ocenie parametrów spalania. W mniejszym stopniu rozpoznano powiązania między przygotowaniem surowców, warunkami wytłaczania, strukturą kompozytu i jego zachowaniem podczas skrawania. Luka badawcza dotyczyła zatem łącznego rozpatrzenia składu materiału i technologii jego przetwórstwa jako czynników decydujących o właściwościach użytkowych.

Teza rozprawy zakładała, że odpowiedni dobór składu i kontrola parametrów wytłaczania pozwalają otrzymać modyfikowany PLA o zmniejszonej palności i przydatności do obróbki skrawaniem. Celem poznawczym było określenie wpływu dodatków grafitowych i fosforowych, postaci surowca oraz nastaw procesu na strukturę i właściwości kompozytu. Cel użytkowy obejmował opracowanie podstaw jego wytwarzania oraz wskazanie warunków przetwórstwa zapewniających kompromis między właściwościami materiału a obciążeniem procesu.

W badaniach wstępnych porównano dodatki grafitowe i fosforowe, oceniono przydatność wytłaczania jednoślimakowego i dwuślimakowego oraz znaczenie rozdrobnienia PLA przed wymieszaniem składników. Obserwacje procesu oraz analiza obrazów skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykazały, że zastosowanie sproszkowanej osnowy ograniczało segregację mieszaniny i sprzyjało bardziej równomiernemu rozmieszczeniu dodatków. Wyniki uzasadniły wybór wytłaczania dwuślimakowego współbieżnego. W oparciu o wyniki kalorymetrii stożkowej do badań zasadniczych wytypowano kompozyt zawierający 80% mas. PLA, 10% mas. grafitu ekspandowalnego E90 oraz 10% mas. organicznego środka fosforowego CP (AFLAMMIT PCO 962). Układ ten skuteczniej ograniczał wydzielanie ciepła niż wcześniej analizowana kompozycja z grafitem GrafGuard i polifosforanem amonu.

Badania zasadnicze przeprowadzono według trójczynnika planu Hartleya obejmującego 11 prób wytłaczania. Przy stałym składzie kompozytu zmieniano wydajność dozowania, prędkość obrotową ślimaków i temperaturę zadaną. Wykazano zależność obciążenia napędu, temperatury stopu, masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) oraz właściwości przy rozciąganiu i zginaniu od warunków otrzymywania materiału. MFR mieścił się w zakresie 28,35–65,43 g/10 min. W porównaniu z niemodyfikowanym PLA maksymalna szybkość wydzielania ciepła zmniejszyła się o około 63–72%, całkowite wydzielone ciepło o 13–47%, a szybkość ubytku masy o 59–68%. Ograniczeniu intensywności spalania towarzyszyły jednak wcześniejszy zapłon i większa ilość wydzielonego dymu.

Opracowano i porównano modele regresyjne opisujące wpływ nastaw wytłaczania na analizowane odpowiedzi, a ich zdolność przewidywania oceniono metodą pomijania jednej próby (LOO). Stwierdzono, że bardzo dobre dopasowanie pełnego modelu II stopnia nie zawsze zapewniało najmniejszy błąd przewidywania. Wielokryterialny dobór nastaw, oparty na funkcjach użyteczności jedenastu odpowiedzi, wykazał rozbieżność indywidualnych optimów. Przy jednakowych wagach kryteriów pełne modele wskazały na przyjętej siatce kompromis przy dozowaniu 3,5 kg/h, prędkości 175 obr/min i temperaturze zadanej 173°C. Wynik zależał od postaci modeli; wyznaczone nastawy wymagają doświadczalnego potwierdzenia.

Próby wiercenia i frezowania uzupełniły ocenę przydatności kompozytu do dalszego kształtowania. W zastosowanych warunkach próbki kompozytu wykazywały korzystniejsze oddzielanie materiału i mniej rozległe pozostałości przy krawędziach niż próbki niemodyfikowanego PLA. Podczas frezowania we wszystkich analizowanych wariantach odnotowano również niższe maksymalne wskazania termowizyjne dla kompozytu. Wyniki stanowią jakościową ocenę podatności na skrawanie, uwzględniającą odmienny sposób formowania i geometrię porównywanych próbek.

Uzyskane wyniki potwierdziły przyjętą tezę rozprawy. Opracowano kompozyt PLA/E90/CP o ograniczonej intensywności spalania i korzystniejszym zachowaniu podczas skrawania oraz określono zależności między przygotowaniem surowców, warunkami wytłaczania i właściwościami materiału. Stanowi to podstawę dalszego rozwoju technologii wytwarzania elementów na osnowie PLA wymagających obróbki po uformowaniu.

**The doctoral dissertation of M.Sc. Eng. Kacper Fiedurek titled:
Development of the Formulation and Processing Technology for Flame-Retardant,
Machinable Biodegradable Polymer Composites for Engineering Applications**

ABSTRACT

This doctoral dissertation concerned the development of a formulation and a technological basis for producing a composite based on biodegradable polylactide (PLA) with reduced flammability and suitability for machining. The research addressed the need to extend the engineering applications of PLA, which are limited by its flammability, sensitivity to processing conditions and local softening during machining. The aim was to reduce combustion intensity while retaining properties relevant to the manufacture and subsequent shaping of functional components.

The literature review indicated that research on flame-retardant PLA focuses primarily on additive selection and the assessment of combustion parameters. Less attention has been given to the relationships between raw material preparation, extrusion conditions, composite structure and machining behaviour. The research gap therefore concerned the combined consideration of material formulation and processing technology as factors determining end-use properties.

The central hypothesis was that appropriate formulation and control of extrusion parameters could yield modified PLA with reduced flammability and suitability for machining. The scientific objective was to determine how graphite and phosphorus-based additives, the physical form of the feedstock and process settings influence composite structure and properties. The practical objective was to establish a basis for its manufacture and identify processing conditions that balance material properties against process loads.

Preliminary studies compared graphite and phosphorus-based additives, assessed the suitability of single-screw and twin-screw extrusion, and examined the importance of grinding PLA before blending the constituents. Process observations and scanning electron microscopy (SEM) images showed that using a powdered matrix reduced mixture segregation and promoted a more uniform distribution of additives. These findings supported the selection of co-rotating twin-screw extrusion. Based on cone calorimetry, a composite containing 80 wt% PLA, 10 wt% E90 expandable graphite and 10 wt% CP organic phosphorus flame retardant (AFLAMMIT PCO 962) was selected for the main study. This formulation reduced heat release more effectively than the previously investigated composition containing GrafGuard graphite and ammonium polyphosphate.

The main study followed a three-factor Hartley design comprising 11 extrusion runs. Feed rate, screw speed and temperature setpoint were varied while the composite formulation remained constant. Drive loading, melt temperature, melt mass-flow rate (MFR), and tensile and flexural properties were found to depend on the processing conditions. MFR ranged from 28.35 to 65.43 g/10 min. Compared with unmodified PLA, peak heat release rate decreased by approximately 63–72%, total heat release by 13–47%, and mass loss rate by 59–68%. The reduction in combustion intensity was, however, accompanied by earlier ignition and increased smoke production.

Regression models were developed and compared to describe the effects of extrusion settings on the responses under study, and their predictive performance was assessed using leave-one-out cross-validation (LOO). An excellent fit of a full second-order model did not always correspond to the lowest prediction error. Multi-criteria selection of process settings, based on desirability functions for eleven responses, revealed that the individual optima did not coincide. With equal criterion weights, the full models identified a compromise on the adopted grid at a feed rate of 3.5 kg/h, a screw speed of 175 rpm and a temperature setpoint of 173°C. The result depended on model form, and the selected settings require experimental confirmation.

Drilling and milling trials complemented the assessment of the composite's suitability for further shaping. Under the conditions studied, the composite specimens exhibited more favourable material separation and less extensive residual material at the edges than unmodified PLA specimens. Lower maximum thermal imaging readings were also recorded for the composite in all milling variants. The findings provide a qualitative assessment of machinability that takes account of differences in the forming methods and geometries of the compared specimens.

The results supported the central hypothesis within the scope of the experiments performed. A PLA/E90/CP composite with reduced combustion intensity and more favourable machining behaviour was developed, and relationships between raw material preparation, extrusion conditions and material properties were established. These findings provide a basis for further development of manufacturing technology for PLA-based components requiring machining after forming.

9. LITERATURA

- [1] Garlotta D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J Polym Environ* 2001;9:63–84. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>.
- [2] Balla E, Daniilidis V, Karlioti G, Kalamas T, Stefanidou M, Bikiaris ND, et al. Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties—From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. *Polymers* 2021;13:1822. <https://doi.org/10.3390/polym13111822>.
- [3] Hu Y, Daoud WA, Cheuk KKL, Lin CSK. Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly(Lactic Acid). *Materials* 2016;9:133. <https://doi.org/10.3390/ma9030133>.
- [4] Saeidlou S, Huneault MA, Li H, Park CB. Poly(lactic acid) crystallization. *Prog Polym Sci* 2012;37:1657–77. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>.
- [5] Raef M, Sarasua J-R, Etxeberria A, Ugartemendia JM. Stereocomplexation: From molecular structure to functionality of advanced polylactide systems. *Polymer* 2023;280:126066. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126066>.
- [6] Huang S, Xue Y, Yu B, Wang L, Zhou C, Ma Y. A Review of the Recent Developments in the Bioproduction of Polylactic Acid and Its Precursors Optically Pure Lactic Acids. *Molecules* 2021;26:6446. <https://doi.org/10.3390/molecules26216446>.
- [7] Cui H, Srithep Y, Morris J. Recent Advances in PLA Stereocomplexes: Synthesis, Modification, and Applications. *Polymers* 2026;18:1969. <https://doi.org/10.3390/polym18161969>.
- [8] Farah S, Anderson DG, Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review. *Adv Drug Deliv Rev* 2016;107:367–92. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>.
- [9] Bergström JS, Hayman D. An Overview of Mechanical Properties and Material Modeling of Polylactide (PLA) for Medical Applications. *Ann Biomed Eng* 2016;44:330–40. <https://doi.org/10.1007/s10439-015-1455-8>.
- [10] Cakir I S, Aycicek I M, Akinci I A. Investigation of the mechanical and physical properties of PLA produced by injection molding for matrix material of polymer composites. *Mater Sci Adv Compos Mater* 2018;2. <https://doi.org/10.18063/msacm.v2i1.607>.
- [11] Hamad K, Yang H, Deri F, Ko Y. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express Polym Lett* 2015;9:435–55. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.42>.
- [12] Kühnert I, Spörer Y, Brünig H, Tran NHA, Rudolph N. Processing of Poly(lactic Acid). In: Di Lorenzo ML, Androsch R, editors. *Ind. Appl. Polylactic Acid*, Cham: Springer International Publishing; 2018, p. 1–33. https://doi.org/10.1007/12_2017_30.
- [13] Ranakoti L, Gangil B, Mishra SK, Singh T, Sharma S, Ilyas RA, et al. Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites. *Materials* 2022;15:4312. <https://doi.org/10.3390/ma15124312>.
- [14] Velghe I, Buffel B, Vandeginste V, Thielemans W, Desplentere F. Review on the Degradation of Poly(lactic acid) during Melt Processing. *Polymers* 2023;15:2047. <https://doi.org/10.3390/polym15092047>.
- [15] Ceretti DVA, Edeleva M, Cardon L, D'hooge DR. Molecular Pathways for Polymer Degradation during Conventional Processing, Additive Manufacturing, and

- Mechanical Recycling. *Molecules* 2023;28:2344.
<https://doi.org/10.3390/molecules28052344>.
- [16] Nofar M, Salehiyan R, Sinha Ray S. Rheology of poly (lactic acid)-based systems. *Polym Rev* 2019;59:465–509.
<https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1572185>.
 - [17] Giammaria V, Capretti M, Del Bianco G, Boria S, Santulli C. Application of Poly(lactic Acid) Composites in the Automotive Sector: A Critical Review. *Polymers* 2024;16:3059. <https://doi.org/10.3390/polym16213059>.
 - [18] Andrzejewski J, Das S, Lipik V, Mohanty AK, Misra M, You X, et al. The Development of Poly(lactic acid) (PLA)-Based Blends and Modification Strategies: Methods of Improving Key Properties towards Technical Applications—Review. *Materials* 2024;17:4556. <https://doi.org/10.3390/ma17184556>.
 - [19] Tripathi N, Misra M, Mohanty AK. Durable Polylactic Acid (PLA)-Based Sustainable Engineered Blends and Biocomposites: Recent Developments, Challenges, and Opportunities. *ACS Eng Au* 2021;1:7–38.
<https://doi.org/10.1021/acsengineeringau.1c00011>.
 - [20] Ilyas RA, Zuhri MYM, Aisyah HA, Asyraf MRM, Hassan SA, Zainudin ES, et al. Natural Fiber-Reinforced Polylactic Acid, Polylactic Acid Blends and Their Composites for Advanced Applications. *Polymers* 2022;14:202.
<https://doi.org/10.3390/polym14010202>.
 - [21] Wang M, Wu Y, Li Y-D, Zeng J-B. Progress in Toughening Poly(Lactic Acid) with Renewable Polymers. *Polym Rev* 2017;57:557–93.
<https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1287726>.
 - [22] Kfoury G, Raquez J-M, Hassouna F, Odent J, Toniazio V, Ruch D, et al. Recent advances in high performance poly(lactide): from “green” plasticization to super-tough materials via (reactive) compounding. *Front Chem* 2013;1.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2013.00032>.
 - [23] Nagarajan V, Mohanty AK, Misra M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. *ACS Sustain Chem Eng* 2016;4:2899–916.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00321>.
 - [24] Jin F-L, Hu R-R, Park S-J. Improvement of thermal behaviors of biodegradable poly(lactic acid) polymer: A review. *Compos Part B Eng* 2019;164:287–96.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.078>.
 - [25] Wang L, Wang Y, Huang Z, Weng Y. Heat resistance, crystallization behavior, and mechanical properties of polylactide/nucleating agent composites. *Mater Des* 1980-2015 2015;66:7–15. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.10.011>.
 - [26] Cristea M, Ionita D, Iftime MM. Dynamic Mechanical Analysis Investigations of PLA-Based Renewable Materials: How Are They Useful? *Materials* 2020;13:5302.
<https://doi.org/10.3390/ma13225302>.
 - [27] Vayshbeyn LI, Mastalygina EE, Olkhov AA, Podzorova MV. Poly(lactic acid)-Based Blends: A Comprehensive Review. *Appl Sci* 2023;13:5148.
<https://doi.org/10.3390/app13085148>.
 - [28] Munir N, McMorrow R, Mulrennan K, Whitaker D, McLoone S, Kellomäki M, et al. Interpretable Machine Learning Methods for Monitoring Polymer Degradation in Extrusion of Polylactic Acid. *Polymers* 2023;15:3566.
<https://doi.org/10.3390/polym15173566>.
 - [29] Ma B, Wang X, He Y, Dong Z, Zhang X, Chen X, et al. Effect of poly(lactic acid) crystallization on its mechanical and heat resistance performances. *Polymer* 2021;212:123280. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123280>.

- [30] Sangeetha V h., Deka H, Varghese T o., Nayak S k. State of the art and future prospectives of poly(lactic acid) based blends and composites. *Polym Compos* 2018;39:81–101. <https://doi.org/10.1002/pc.23906>.
- [31] Yang Y, Zhang L, Xiong Z, Tang Z, Zhang R, Zhu J. Research progress in the heat resistance, toughening and filling modification of PLA. *Sci China Chem* 2016;59:1355–68. <https://doi.org/10.1007/s11426-016-0222-7>.
- [32] Naser AZ, Deiab I, Defersha F, Yang S. Expanding Poly(lactic acid) (PLA) and Polyhydroxyalkanoates (PHAs) Applications: A Review on Modifications and Effects. *Polymers* 2021;13:4271. <https://doi.org/10.3390/polym13234271>.
- [33] Chow WS, Teoh EL, Karger-Kocsis J. Flame retarded poly(lactic acid): A review. *EXPRESS Polym Lett* 2018;12:396–417. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.34>.
- [34] Tawiah B, Yu B, Fei B. Advances in Flame Retardant Poly(Lactic Acid). *Polymers* 2018;10:876. <https://doi.org/10.3390/polym10080876>.
- [35] Yu Y, Xi L, Yao M, Liu L, Zhang Y, Huo S, et al. Governing effects of melt viscosity on fire performances of polylactide and its fire-retardant systems. *iScience* 2022;25. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103950>.
- [36] Wang Y, Gao J, Ma L, Ge H, Zhu G, Zhu Z. Full bio-based flame retardant towards multifunctional polylactic acid: Crystallization, flame retardant, antibacterial and enhanced mechanical properties. *Int J Biol Macromol* 2024;280:135891. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135891>.
- [37] Zhang Y, Han P, Fang Z. Synthesis of phospholipidated β -cyclodextrin and its application for flame-retardant poly(lactic acid) with ammonium polyphosphate. *J Appl Polym Sci* 2018;135:46054. <https://doi.org/10.1002/app.46054>.
- [38] He L, Zhang W, Wang J, Bian J. Ti3C2Tx MXene-Synergized Intumescent Flame-Retardant Polylactic Acid Composites: Flame Retardancy, Thermal Behavior, and SBS Toughening. *Polymers* 2026;18:2078. <https://doi.org/10.3390/polym18172078>.
- [39] Bocz K, Domonkos M, Igricz T, Kmetty Á, Bárány T, Marosi G. Flame retarded self-reinforced poly(lactic acid) composites of outstanding impact resistance. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2015;70:27–34. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.12.005>.
- [40] Baochai L, Bakar AA, Mohamad Z. An overview of the recent advances in flame retarded poly(lactic acid). *Polym Adv Technol* 2023;34:1435–50. <https://doi.org/10.1002/pat.5990>.
- [41] Xiao D, Lv J-X, Wu F-J, Wang Z-B, Harre K, Chen J-H, et al. Development of multifunctional highly-efficient bio-based fire-retardant poly(lactic acid) composites for simultaneously improving thermal, crystallization and fire safety properties. *Int J Biol Macromol* 2022;215:646–56. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.06.158>.
- [42] Fox DM, Novy M, Brown K, Zammarano M, Harris RH, Murariu M, et al. Flame retarded poly(lactic acid) using POSS-modified cellulose. 2. Effects of intumescent flame retardant formulations on polymer degradation and composite physical properties. *Polym Degrad Stab* 2014;106:54–62. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.007>.
- [43] Lin H-J, Liu S-R, Han L-J, Wang X-M, Bian Y-J, Dong L-S. Effect of a phosphorus-containing oligomer on flame-retardant, rheological and mechanical properties of poly (lactic acid). *Polym Degrad Stab* 2013;98:1389–96. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.025>.
- [44] Xiao D, Wang Z-B, Gohs U, Harre K, Wang D-Y. A novel highly-efficient bio-based fire retardant for poly (lactic acid): Synthesis, preparation, property and

- mechanism. *Chem Eng J* 2022;446:137092.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137092>.
- [45] Kashiwagi T. Polymer combustion and flammability—Role of the condensed phase. *Symp Int Combust* 1994;25:1423–37. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80786-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80786-1).
- [46] Camino B, Camino G. The chemical kinetics of the polymer combustion allows for inherent fire retardant synergism. *Polym Degrad Stab* 2019;160:142–7. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.018>.
- [47] Schartel B, Perret B, Dittrich B, Ciesielski M, Krämer J, Müller P, et al. Flame Retardancy of Polymers: The Role of Specific Reactions in the Condensed Phase. *Macromol Mater Eng* 2016;301:9–35. <https://doi.org/10.1002/mame.201500250>.
- [48] Nyazika T, Jimenez M, Samyn F, Bourbigot S. Pyrolysis modeling, sensitivity analysis, and optimization techniques for combustible materials: A review. *J Fire Sci* 2019;37:377–433. <https://doi.org/10.1177/0734904119852740>.
- [49] Cullis CF. The role of pyrolysis in polymer combustion and flame retardance. *J Anal Appl Pyrolysis* 1987;11:451–63. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(87\)85047-7](https://doi.org/10.1016/0165-2370(87)85047-7).
- [50] Gong J, Yang L. A Review on Flaming Ignition of Solid Combustibles: Pyrolysis Kinetics, Experimental Methods and Modelling. *Fire Technol* 2024;60:893–990. <https://doi.org/10.1007/s10694-022-01339-7>.
- [51] Fina A, Camino G. Ignition mechanisms in polymers and polymer nanocomposites. *Polym Adv Technol* 2011;22:1147–55. <https://doi.org/10.1002/pat.1971>.
- [52] Atreya A. Ignition of fires. *Philos Trans R Soc Math Phys Eng Sci* 1998;356:2787–813. <https://doi.org/10.1098/rsta.1998.0298>.
- [53] Lyon RE. Physical Chemistry of Polymer Burning. *Polym Degrad Stab* 2025;234:111244. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2025.111244>.
- [54] Zhou YY, Walther DC, Fernandez-Pello AC. Numerical analysis of piloted ignition of polymeric materials. *Combust Flame* 2002;131:147–58. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(02\)00396-6](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00396-6).
- [55] Vermesi I, Roenner N, Pironi P, Hadden RM, Rein G. Pyrolysis and ignition of a polymer by transient irradiation. *Combust Flame* 2016;163:31–41. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.08.006>.
- [56] Staggs JEJ. A simple model of polymer pyrolysis including transport of volatiles. *Fire Saf J* 2000;34:69–80. [https://doi.org/10.1016/S0379-7112\(99\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0379-7112(99)00043-0).
- [57] Camino G, Costa L. Performance and mechanisms of fire retardants in polymers—A review. *Polym Degrad Stab* 1988;20:271–94. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(88\)90073-0](https://doi.org/10.1016/0141-3910(88)90073-0).
- [58] Salmeia KA, Fage J, Liang S, Gaan S. An Overview of Mode of Action and Analytical Methods for Evaluation of Gas Phase Activities of Flame Retardants. *Polymers* 2015;7:504–26. <https://doi.org/10.3390/polym7030504>.
- [59] Shen J, Liang J, Lin X, Lin H, Yu J, Wang S. The Flame-Retardant Mechanisms and Preparation of Polymer Composites and Their Potential Application in Construction Engineering. *Polymers* 2022;14:82. <https://doi.org/10.3390/polym14010082>.
- [60] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta J-M, Dubois Ph. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Mater Sci Eng R Rep* 2009;63:100–25. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>.

- [61] Chen Y, Feng Q, Nie Y, Zhang J, Yang L. A Review of Combustion and Flame Spread over Thermoplastic Materials: Research Advances and Prospects. *Fire* 2023;6:125. <https://doi.org/10.3390/fire6030125>.
- [62] Quan Y, Zhang Z, Tanchak RN, Wang Q. A review on cone calorimeter for assessment of flame-retarded polymer composites. *J Therm Anal Calorim* 2022;147:10209–34. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11279-7>.
- [63] Babu K, Rendén G, Afriyie Mensah R, Kim NK, Jiang L, Xu Q, et al. A Review on the Flammability Properties of Carbon-Based Polymeric Composites: State-of-the-Art and Future Trends. *Polymers* 2020;12:1518. <https://doi.org/10.3390/polym12071518>.
- [64] ScharTEL B, Bartholmai M, Knoll U. Some comments on the use of cone calorimeter data. *Polym Degrad Stab* 2005;88:540–7. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.016>.
- [65] Joseph P, Tretsiakova-McNally S, Zhang R. Techniques for Assessing the Combustion Behaviour of Polymeric Materials: Some Current Perspectives and Future Directions. *Macromol Symp* 2016;362:105–18. <https://doi.org/10.1002/masy.201400266>.
- [66] International Organization for Standardization. *Plastics — Determination of burning behaviour by oxygen index — Part 1: General requirements*. Genewa: International Organization for Standardization; 2017.
- [67] International Organization for Standardization. *Plastics — Determination of burning behaviour by oxygen index — Part 2: Ambient-temperature test*. Genewa: International Organization for Standardization; 2017.
- [68] Weil ED, Patel NG, Said MM, Hirschler MM, Shakir S. Oxygen index: Correlations to other fire tests. *Fire Mater* 1992;16:159–67. <https://doi.org/10.1002/fam.810160402>.
- [69] Underwriters Laboratories LLC. *Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*. Northbrook: UL LLC; 2023.
- [70] Morgan AB, Bundy M. Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics. *Fire Mater* 2007;31:257–83. <https://doi.org/10.1002/fam.937>.
- [71] Wang Y, Zhang F, Chen X, Jin Y, Zhang J. Burning and dripping behaviors of polymers under the UL94 vertical burning test conditions. *Fire Mater* 2010;34:203–15. <https://doi.org/10.1002/fam.1021>.
- [72] Patel P, Hull TR, Moffatt C. PEEK polymer flammability and the inadequacy of the UL-94 classification. *Fire Mater* 2012;36:185–201. <https://doi.org/10.1002/fam.1100>.
- [73] International Organization for Standardization. *Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate — Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement)*. International Organization for Standardization; 2015.
- [74] Huggett C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements. *Fire Mater* 1980;4:61–5. <https://doi.org/10.1002/fam.810040202>.
- [75] Babrauskas V. Development of the cone calorimeter—A bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption. *Fire Mater* 1984;8:81–95. <https://doi.org/10.1002/fam.810080206>.
- [76] ScharTEL B, Hull TR. Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data. *Fire Mater* 2007;31:327–54. <https://doi.org/10.1002/fam.949>.
- [77] Kalorymetr stożkowy ISO 5660. Spectro-Lab n.d. <https://spectro-lab.pl/produkt/kalorymetr-stozkowy-iso-5660/> (accessed September 14, 2026).

- [78] Nguyen Thanh TT, Szolnoki B, Vadas D, Nacsá M, Marosi G, Bocz K. Effect of clay minerals on the flame retardancy of polylactic acid/ammonium polyphosphate system. *J Therm Anal Calorim* 2023;148:293–304. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11712-x>.
- [79] Zhao X, Guerrero FR, Llorca J, Wang D-Y. New Superefficiently Flame-Retardant Bioplastic Poly(lactic acid): Flammability, Thermal Decomposition Behavior, and Tensile Properties. *ACS Sustain Chem Eng* 2016;4:202–9. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00980>.
- [80] Matzen M, Kandola B, Huth C, Schartel B. Influence of Flame Retardants on the Melt Dripping Behaviour of Thermoplastic Polymers. *Materials* 2015;8:5621–46. <https://doi.org/10.3390/ma8095267>.
- [81] Wang Y, Jow J, Su K, Zhang J. Dripping behavior of burning polymers under UL94 vertical test conditions. *J Fire Sci* 2012;30:477–501. <https://doi.org/10.1177/0734904112446125>.
- [82] Seah DGJ, Dasari A. Understanding the influence of melt dripping on UL94 test response in a PA11 system. *Polym Test* 2023;118:107893. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107893>.
- [83] Zou H, Yi C, Wang L, Liu H, Xu W. Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy. *J Therm Anal Calorim* 2009;97:929–35. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0121-5>.
- [84] Chen X, Zhuo J, Jiao C. Thermal degradation characteristics of flame retardant polylactide using TG-IR. *Polym Degrad Stab* 2012;97:2143–7. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.016>.
- [85] Lv S, Zhang Y, Tan H. Thermal and thermo-oxidative degradation kinetics and characteristics of poly (lactic acid) and its composites. *Waste Manag* 2019;87:335–44. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.027>.
- [86] Camino G, Costa L, Luda di Cortemiglia MP. Overview of fire retardant mechanisms. *Polym Degrad Stab* 1991;33:131–54. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90014-I](https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90014-I).
- [87] Morgan AB, Gilman JW. An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire Mater* 2013;37:259–79. <https://doi.org/10.1002/fam.2128>.
- [88] Velencoso MM, Battig A, Markwart JC, Schartel B, Wurm FR. Molecular Firefighting-How Modern Phosphorus Chemistry Can Help Solve the Challenge of Flame Retardancy. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57:10450–67. <https://doi.org/10.1002/anie.201711735>.
- [89] Granzow A. Flame retardation by phosphorus compounds. *Acc Chem Res* 1978;11:177–83. <https://doi.org/10.1021/ar50125a001>.
- [90] Molyneux S, Stec AA, Hull TR. The effect of gas phase flame retardants on fire effluent toxicity. *Polym Degrad Stab* 2014;106:36–46. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.013>.
- [91] Schartel B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? *Materials* 2010;3:4710–45. <https://doi.org/10.3390/ma3104710>.
- [92] Hull TR, Witkowski A, Hollingbery L. Fire retardant action of mineral fillers. *Polym Degrad Stab* 2011;96:1462–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.006>.
- [93] Villamil Watson DA, Schiraldi DA. Biomolecules as Flame Retardant Additives for Polymers: A Review. *Polymers* 2020;12:849. <https://doi.org/10.3390/polym12040849>.

- [94] Levchik SV, Weil ED. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes—a review of the recent literature. *Polym Int* 2004;53:1585–610. <https://doi.org/10.1002/pi.1314>.
- [95] Bourbigot S, Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *J Mater Chem* 2007;17:2283–300. <https://doi.org/10.1039/B702511D>.
- [96] Luda MP, Zanetti M. Cyclodextrins and Cyclodextrin Derivatives as Green Char Promoters in Flame Retardants Formulations for Polymeric Materials. A Review. *Polymers* 2019;11:664. <https://doi.org/10.3390/polym11040664>.
- [97] Rezvani Ghomi E, Khosravi F, Mossayebi Z, Saedi Ardahaei A, Morshedi Dehaghi F, Khorasani M, et al. The Flame Retardancy of Polyethylene Composites: From Fundamental Concepts to Nanocomposites. *Molecules* 2020;25:5157. <https://doi.org/10.3390/molecules25215157>.
- [98] Horrocks AR. Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles—the role of char formation and intumescence. *Polym Degrad Stab* 1996;54:143–54. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00038-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00038-9).
- [99] Song W, Wu M, He Y, Wu Y, Qu W. The Evolution of Intumescent Char in Flame-Retardant Coatings Based on Amino Resin. *Coatings* 2021;11:709. <https://doi.org/10.3390/coatings11060709>.
- [100] Mohd Sabee MMS, Itam Z, Beddu S, Zahari NM, Mohd Kamal NL, Mohamad D, et al. Flame Retardant Coatings: Additives, Binders, and Fillers. *Polymers* 2022;14:2911. <https://doi.org/10.3390/polym14142911>.
- [101] Hornsby PR. Fire retardant fillers for polymers. *Int Mater Rev* 2001;46:199–210. <https://doi.org/10.1179/095066001771048763>.
- [102] Hornsby PR, Watson CL. A study of the mechanism of flame retardance and smoke suppression in polymers filled with magnesium hydroxide. *Polym Degrad Stab* 1990;30:73–87. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90118-Q](https://doi.org/10.1016/0141-3910(90)90118-Q).
- [103] Mochane MJ, Mokhothu TH, Mokhena TC. Synthesis, mechanical, and flammability properties of metal hydroxide reinforced polymer composites: A review. *Polym Eng Sci* 2022;62:44–65. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pen.25847>.
- [104] Rodriguez A, Herrero M, Asensio M, Santiago-Calvo M, Guerrero J, Cañibano E, et al. Cooperative Effect of Chemical and Physical Processes for Flame Retardant Additives in Recycled ABS. *Polymers* 2023;15:2431. <https://doi.org/10.3390/polym15112431>.
- [105] Cayla A, Rault F, Giraud S, Salaün F, Fierro V, Celzard A. PLA with Intumescent System Containing Lignin and Ammonium Polyphosphate for Flame Retardant Textile. *Polymers* 2016;8:331. <https://doi.org/10.3390/polym8090331>.
- [106] Hu X, Sun J, Li X, Qian L, Li J. Effect of phosphorus–nitrogen compound on flame retardancy and mechanical properties of polylactic acid. *J Appl Polym Sci* 2021;138:49829. <https://doi.org/10.1002/app.49829>.
- [107] Wang X, He W, Long L, Huang S, Qin S, Xu G. A phosphorus- and nitrogen-containing DOPO derivative as flame retardant for polylactic acid (PLA). *J Therm Anal Calorim* 2021;145:331–43. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09688-7>.
- [108] Nazir R, Gaan S. Recent developments in P(O/S)–N containing flame retardants. *J Appl Polym Sci* 2020;137:47910. <https://doi.org/10.1002/app.47910>.
- [109] Alongi J, Han Z, Bourbigot S. Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review. *Prog Polym Sci* 2015;51:28–73. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.04.010>.
- [110] Green J. Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke suppression -A Review. *J Fire Sci* 1996;14:426–42. <https://doi.org/10.1177/073490419601400602>.

- [111] Zaikov GE, Lomakin SM. Ecological issue of polymer flame retardancy. *J Appl Polym Sci* 2002;86:2449–62. <https://doi.org/10.1002/app.10946>.
- [112] Reynolds KJ, Zagho MM, Robertson M, Qiang Z, Nazarenko S. Environmental, Health, and Legislation Considerations for Rational Design of Nonreactive Flame-Retardant Additives for Polymeric Materials: Future Perspectives. *Macromol Rapid Commun* 2022;43:2200472. <https://doi.org/10.1002/marc.202200472>.
- [113] Xiong P, Yan X, Zhu Q, Qu G, Shi J, Liao C, et al. A Review of Environmental Occurrence, Fate, and Toxicity of Novel Brominated Flame Retardants. *Environ Sci Technol* 2019;53:13551–69. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03159>.
- [114] Ray SS, Kuruma M. Halogen-Free Flame-Retardant Polymers. 1st ed. Cham: Springer Nature Switzerland AG; 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-35491-6>.
- [115] Mincheva R, Guemiza H, Hidan C, Moins S, Coulembier O, Dubois P, et al. Development of Inherently Flame—Retardant Phosphorylated PLA by Combination of Ring-Opening Polymerization and Reactive Extrusion. *Materials* 2020;13:13. <https://doi.org/10.3390/ma13010013>.
- [116] Niu M, Zhang Z, Wei Z, Wang W. Effect of a Novel Flame Retardant on the Mechanical, Thermal and Combustion Properties of Poly(Lactic Acid). *Polymers* 2020;12:2407. <https://doi.org/10.3390/polym12102407>.
- [117] Martins RC, Ribeiro SP da S, Rezende MJC, Nascimento RSV, Nascimento MAC, Batistella M, et al. Flame-Retarding Properties of Injected and 3D-Printed Intumescent Bio-Based PLA Composites: The Influence of Brønsted and Lewis Acidity of Montmorillonite. *Polymers* 2022;14:1702. <https://doi.org/10.3390/polym14091702>.
- [118] Zhong J, Wang E, Sun Y, Yin N, Tian S, Ying W, et al. Fabrication of Phytic Acid/Urea Co-Modified Bamboo Biochar and Its Application as Green Flame Retardant for Polylactic Acid Resins. *Polymers* 2023;15:360. <https://doi.org/10.3390/polym15020360>.
- [119] Zhang Q, Liu H, Guan J, Yang X, Luo B. Synergistic Flame Retardancy of Phosphatized Sesbania Gum/Ammonium Polyphosphate on Polylactic Acid. *Molecules* 2022;27:4748. <https://doi.org/10.3390/molecules27154748>.
- [120] Üreyen ME, Kaynak E, Yüksel G. Flame-retardant effects of cyclic phosphonate with HALS and fumed silica in polypropylene. *J Appl Polym Sci* 2020;137:48308. <https://doi.org/10.1002/app.48308>.
- [121] Hörold S. Chapter 6 - Phosphorus-based and Intumescent Flame Retardants. In: Papaspyrides CD, Kiliaris P, editors. *Polym. Green Flame Retard.*, Amsterdam: Elsevier; 2014, p. 221–54. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00006-8>.
- [122] Bartoli M, Malucelli G, Tagliaferro A. Overview on Classification of Flame-Retardant Additives for Polymeric Matrix. *Mater. Chem. Flame-Retard. Polyurethanes Vol. 1 Fundam. Approach*, vol. 1399, American Chemical Society; 2021, p. 59–82. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1399.ch003>.
- [123] Rothon R, Hornsby P. Chapter 9 - Fire Retardant Fillers for Polymers. In: Papaspyrides CD, Kiliaris P, editors. *Polym. Green Flame Retard.*, Amsterdam: Elsevier; 2014, p. 289–321. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00009-3>.
- [124] Han Z, Fina A, Camino G. Chapter 12 - Organosilicon Compounds as Polymer Fire Retardants. In: Papaspyrides CD, Kiliaris P, editors. *Polym. Green Flame Retard.*, Amsterdam: Elsevier; 2014, p. 389–418. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00012-3>.
- [125] Shen KK. Chapter 11 - Review of Recent Advances on the Use of Boron-based Flame Retardants. In: Papaspyrides CD, Kiliaris P, editors. *Polym. Green Flame*

- Retard., Amsterdam: Elsevier; 2014, p. 367–88. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00011-1>.
- [126] Ozcelik G, Elcin O, Guney S, Erdem A, Hacıoglu F, Dogan M. Flame-retardant features of various boron compounds in thermoplastic polyurethane and performance comparison with aluminum trihydroxide and magnesium hydroxide. *Fire Mater* 2022;46:1020–33. <https://doi.org/10.1002/fam.3050>.
- [127] Giri R, Nayak L, Rahaman M. Flame and fire retardancy of polymer-based composites. *Mater Res Innov* 2021;25:104–32. <https://doi.org/10.1080/14328917.2020.1728073>.
- [128] Liu B-W, Zhao H-B, Wang Y-Z. Advanced Flame-Retardant Methods for Polymeric Materials. *Adv Mater* 2022;34:2107905. <https://doi.org/10.1002/adma.202107905>.
- [129] Bourbigot S, Le Bras M, Duquesne S, Rochery M. Recent Advances for Intumescent Polymers. *Macromol Mater Eng* 2004;289:499–511. <https://doi.org/10.1002/mame.200400007>.
- [130] Kim Y, Lee S, Yoon H. Fire-Safe Polymer Composites: Flame-Retardant Effect of Nanofillers. *Polymers* 2021;13:540. <https://doi.org/10.3390/polym13040540>.
- [131] Yang Y, Díaz Palencia JL, Wang N, Jiang Y, Wang D-Y. Nanocarbon-Based Flame Retardant Polymer Nanocomposites. *Molecules* 2021;26:4670. <https://doi.org/10.3390/molecules26154670>.
- [132] Sang B, Li Z, Li X, Yu L, Zhang Z. Graphene-based flame retardants: a review. *J Mater Sci* 2016;51:8271–95. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0124-0>.
- [133] Tomiak F, Schneider K, Schoeffel A, Rathberger K, Drummer D. Expandable Graphite as a Multifunctional Flame-Retarding Additive for Highly Filled Thermal Conductive Polymer Formulations. *Polymers* 2022;14:1613. <https://doi.org/10.3390/polym14081613>.
- [134] Bensabath T, Sarazin J, Bourbigot S. Anisotropy of expandable graphite to explain its behavior as a flame-retardant. *J Fire Sci* 2021;39:109–18. <https://doi.org/10.1177/0734904120969639>.
- [135] Kaczor D, Fiedurek K, Bajer K, Raszkowska-Kaczor A, Domek G, Macko M, et al. Impact of the Graphite Fillers on the Thermal Processing of Graphite/Poly(lactic acid) Composites. *Materials* 2021;14:5346. <https://doi.org/10.3390/ma14185346>.
- [136] Aguirresarobe R, Calafel I, Villanueva S, Sanchez A, Agirre A, Sukia I, et al. Development of Flame-Retardant Polylactic Acid Formulations for Additive Manufacturing. *Polymers* 2024;16:1030. <https://doi.org/10.3390/polym16081030>.
- [137] Bourbigot S, Fontaine G. Flame retardancy of polylactide: an overview. *Polym Chem* 2010;1:1413–22. <https://doi.org/10.1039/C0PY00106F>.
- [138] Temane LT, Orasugh JT, Ray SS. Recent Advances and Outlook in 2D Nanomaterial-Based Flame-Retardant PLA Materials. *Materials* 2023;16:6046. <https://doi.org/10.3390/ma16176046>.
- [139] Tang G, Wang X, Xing W, Zhang P, Wang B, Hong N, et al. Thermal Degradation and Flame Retardance of Biobased Polylactide Composites Based on Aluminum Hypophosphite. *Ind Eng Chem Res* 2012;51:12009–16. <https://doi.org/10.1021/ie3008133>.
- [140] Sun C-B, Mao H-D, Chen F, Fu Q. Preparation of Polylactide Composite with Excellent Flame Retardance and Improved Mechanical Properties. *Chin J Polym Sci* 2018;36:1385–93. <https://doi.org/10.1007/s10118-018-2150-7>.
- [141] Yargici Kovanci C, Nofar M, Ghanbari A. Synergistic Enhancement of Flame Retardancy Behavior of Glass-Fiber Reinforced Polylactide Composites through

- Using Phosphorus-Based Flame Retardants and Chain Modifiers. *Polymers* 2022;14:5324. <https://doi.org/10.3390/polym14235324>.
- [142] Chen C, Gu X, Jin X, Sun J, Zhang S. The effect of chitosan on the flammability and thermal stability of polylactic acid/ammonium polyphosphate biocomposites. *Carbohydr Polym* 2017;157:1586–93. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.035>.
- [143] Xue Y, Zuo X, Wang L, Zhou Y, Pan Y, Li J, et al. Enhanced flame retardancy of poly(lactic acid) with ultra-low loading of ammonium polyphosphate. *Compos Part B Eng* 2020;196:108124. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108124>.
- [144] Wei P, Bocchini S, Camino G. Flame retardant and thermal behavior of polylactide/expandable graphite composites. *Polimery* 2013;58:361–4.
- [145] Feng L, Wu J, Sun W, Cai W. Effects of Pore Structure and Pore Size of Expanded Graphite on the Properties of Paraffin Wax/Expanded Graphite Composite Phase Change Materials. *Energies* 2022;15:4201. <https://doi.org/10.3390/en15124201>.
- [146] Mngomezulu ME, Luyt AS, Chapple SA, John MJ. Poly(lactic acid)-starch/Expandable Graphite (PLA-starch/EG) Flame Retardant Composites 2018. <https://doi.org/10.7569/JRM.2017.634140>.
- [147] Mngomezulu ME, Luyt AS, John MJ. Morphology, thermal and dynamic mechanical properties of poly(lactic acid)/expandable graphite (PLA/EG) flame retardant composites. *J Thermoplast Compos Mater* 2019;32:89–107. <https://doi.org/10.1177/0892705717744830>.
- [148] Chow WS, Teoh EL. Flexible and flame resistant poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2015;132. <https://doi.org/10.1002/app.41253>.
- [149] Fontaine G, Gallos A, Bourbigot S. Role of montmorillonite for enhancing fire retardancy of intumescent PLA. *Fire Saf Sci* 2014;11:808–20. <https://doi.org/10.3801/IAFSS.FSS.11-808>.
- [150] Zhu H, Zhu Q, Li J, Tao K, Xue L, Yan Q. Synergistic effect between expandable graphite and ammonium polyphosphate on flame retarded polylactide. *Polym Degrad Stab* 2011;96:183–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.017>.
- [151] Xue Y, Zuo X, Wang L, Zhou Y, Pan Y, Li J, et al. Enhanced flame retardancy of poly(lactic acid) with ultra-low loading of ammonium polyphosphate. *Compos Part B Eng* 2020;196:108124. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108124>.
- [152] Song Y-P, Wang D-Y, Wang X-L, Lin L, Wang Y-Z. A method for simultaneously improving the flame retardancy and toughness of PLA. *Polym Adv Technol* 2011;22:2295–301. <https://doi.org/10.1002/pat.1760>.
- [153] Long L, Yin J, He W, Xiang Y, Qin S, Yu J. Synergistic effect of different nanoparticles on flame retardant poly(lactic acid) with bridged DOPO derivative. *Polym Compos* 2019;40:1043–52. <https://doi.org/10.1002/pc.24791>.
- [154] Liu L, Xu Y, Di Y, Xu M, Pan Y, Li B. Simultaneously enhancing the fire retardancy and crystallization rate of biodegradable polylactic acid with piperazine-1,4-diylbis(diphenylphosphine oxide). *Compos Part B Eng* 2020;202:108407. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108407>.
- [155] Xu Y, Zhang W, Qiu Y, Xu M, Li B, Liu L. Preparation and mechanism study of a high efficiency bio-based flame retardant for simultaneously enhancing flame retardancy, toughness and crystallization rate of poly (lactic acid). *Compos Part B Eng* 2022;238:109913. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109913>.

- [156] Liao F, Ju Y, Dai X, Cao Y, Li J, Wang X. A novel efficient polymeric flame retardant for poly (lactic acid) (PLA): Synthesis and its effects on flame retardancy and crystallization of PLA. *Polym Degrad Stab* 2015;120:251–61. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.012>.
- [157] Hu X, Wang B, Guo Z, Fang Z, Chen P, Li J. Roles of phosphoramidate derivatives in flame retardancy, thermal degradation and crystallization behaviors of polylactic acid. *Int J Biol Macromol* 2022;219:558–70. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.07.172>.
- [158] Jin Q, Tian G-Q, He R, Gu H-L, Wu F, Zhu J. Simultaneously enhancing the crystallization rate and fire retardancy of poly(lactic acid) by using a novel bifunctional additive trimethylamine phenylphosphonate. *RSC Adv* 2021;11:27346–55. <https://doi.org/10.1039/D1RA02862F>.
- [159] Cuadri AA, Martín-Alfonso JE. Thermal, thermo-oxidative and thermomechanical degradation of PLA: A comparative study based on rheological, chemical and thermal properties. *Polym Degrad Stab* 2018;150:37–45. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.011>.
- [160] Gerds N, Katiyar V, Koch CB, Hansen HCB, Plackett D, Larsen EH, et al. Degradation of l-polylactide during melt processing with layered double hydroxides. *Polym Degrad Stab* 2012;97:2002–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.014>.
- [161] Omoniyi ZA, Liu F, Yang H, Feng X. Balancing Flame Retardancy and Toughness in Polylactic Acid: Strategies, Insights, and Future Possibilities. *J Vinyl Addit Technol* 2025;31:1263–85. <https://doi.org/10.1002/vnl.70001>.
- [162] Liu J, Zhang J, Zhang Y, Cao W, Liu X, Bao J, et al. Fabrication of novel macromolecular P–S synergistic flame retardants and its applications in biodegradable poly (lactic acid): Combustibility, anti-melt dripping behavior, crystallization, and mechanical properties. *Polymer* 2023;289:126475. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126475>.
- [163] Zhang N, Lu X. Mechanical, thermal and combustion properties of intumescent flame retardant biodegradable poly (lactic acid) composites. *Plast Rubber Compos* 2018;47:458–67. <https://doi.org/10.1080/14658011.2018.1534391>.
- [164] Chen W, Sun D, Zhang D, Qi X, Yang J, Wang L, et al. Synchronously enhanced flame retardancy and mechanical properties of polylactic acid *via* in-situ assembly of polyphosphazene nanoparticles on ammonium polyphosphate. *Chem Eng J* 2024;499:156361. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156361>.
- [165] Kasaliwal GR, Pegel S, Gödel A, Pötschke P, Heinrich G. Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate. *Polymer* 2010;51:2708–20. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.02.048>.
- [166] Pluta M. Melt compounding of polylactide/organoclay: Structure and properties of nanocomposites. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2006;44:3392–405. <https://doi.org/10.1002/polb.20957>.
- [167] Teixeira PF, Covas JA, Hilliou L. In-process assessment of clay dispersion in PLA during melt compounding: Effects of screw speed and filler content. *Polym Degrad Stab* 2020;177:109190. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109190>.
- [168] Albdiry M. Effect of melt blending processing on mechanical properties of polymer nanocomposites: a review. *Polym Bull* 2024;81:5793–821. <https://doi.org/10.1007/s00289-023-05012-z>.

- [169] Šupová M, Martynková GS, Barabaszová K. Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review. *Sci Adv Mater* 2011;3:1–25. <https://doi.org/10.1166/sam.2011.1136>.
- [170] Prasad AS, Wang Y, Li X, Iyer A, Chen W, Brinson LC, et al. Investigating the effect of surface modification on the dispersion process of polymer nanocomposites. *Nanocomposites* 2020;6:111–24. <https://doi.org/10.1080/20550324.2020.1809250>.
- [171] Graninger G, Kumar S, Garrett G, Falzon BG. Effect of shear forces on dispersion-related properties of microcrystalline cellulose-reinforced EVOH composites for advanced applications. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2020;139:106103. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106103>.
- [172] Ferrás LL, Fernandes C, Semyonov D, Nóbrega JM, Covas JA. Dispersion of Graphite Nanoplates in Polypropylene by Melt Mixing: The Effects of Hydrodynamic Stresses and Residence Time. *Polymers* 2021;13:102. <https://doi.org/10.3390/polym13010102>.
- [173] Meng Q, Heuzey M-C, Carreau PJ. Control of thermal degradation of polylactide/clay nanocomposites during melt processing by chain extension reaction. *Polym Degrad Stab* 2012;97:2010–20. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.030>.
- [174] Cailloux J, Hakim RN, Santana OO, Bou J, Abt T, Sánchez-Soto M, et al. Reactive extrusion: A useful process to manufacture structurally modified PLA/o-MMT composites. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2016;88:106–15. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.05.024>.
- [175] Mukherjee T, Sani M, Kao N, Gupta RK, Quazi N, Bhattacharya S. Improved dispersion of cellulose microcrystals in polylactic acid (PLA) based composites applying surface acetylation. *Chem Eng Sci* 2013;101:655–62. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.07.032>.
- [176] Khoshkava V, Kamal MR. Effect of Surface Energy on Dispersion and Mechanical Properties of Polymer/Nanocrystalline Cellulose Nanocomposites. *Biomacromolecules* 2013;14:3155–63. <https://doi.org/10.1021/bm400784j>.
- [177] Olonisakin K, fan M, Xin-Xiang Z, Ran L, Lin W, Zhang W, et al. Key Improvements in Interfacial Adhesion and Dispersion of Fibers/Fillers in Polymer Matrix Composites; Focus on PLA Matrix Composites. *Compos Interfaces* 2022;29:1071–120. <https://doi.org/10.1080/09276440.2021.1878441>.
- [178] Pomázi Á, Toldy A. Particle Distribution of Solid Flame Retardants in Infusion Moulded Composites. *Polymers* 2017;9:250. <https://doi.org/10.3390/polym9070250>.
- [179] Lee YH, Park CB, Sain M, Kontopoulou M, Zheng W. Effects of clay dispersion and content on the rheological, mechanical properties, and flame retardance of HDPE/clay nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2007;105:1993–9. <https://doi.org/10.1002/app.26403>.
- [180] Vahabi H, Laoutid F, Formela K, Saeb MR, Dubois P. Flame-Retardant Polymer Materials Developed by Reactive Extrusion: Present Status and Future Perspectives. *Polym Rev* 2022;62:919–49. <https://doi.org/10.1080/15583724.2022.2052897>.
- [181] Fiedurek K, Szroeder P, Macko M, Raszewska-Kaczor A, Borowicz M, Puszczkowska N. Introduction to Modelling the Correlation Between Grain Sizes of Feed Material and the Structure and Efficiency of the Process of Co-Rotating Twin-Screw Extrusion of Non-Flammable Composites with a Pla Matrix. *Acta Mech Autom* 2022;16:301–8. <https://doi.org/10.2478/ama-2022-0036>.
- [182] Kaczor D, Bajer K, Domek G, Madajski P, Raszewska-Kaczor A, Szroeder P. Influence of Extruder Plasticizing Systems on the Selected Properties of

- PLA/Graphite Composite. *Acta Mech Autom* 2022;16:316–24.
<https://doi.org/10.2478/ama-2022-0038>.
- [183] Lewandowski A, Wilczyński K. Modeling of Twin Screw Extrusion of Polymeric Materials. *Polymers* 2022;14:274.
<https://doi.org/10.3390/polym14020274>.
- [184] Wilczyński KJ, Nastaj A, Buziak K. Modeling of starve-fed single screw extrusion of wood-polymer composites. *Polimery* 2021;63:542–8.
<https://doi.org/10.14314/polimery.2018.7.9>.
- [185] Martin C. Twin Screw Extruders as Continuous Mixers for Thermal Processing: a Technical and Historical Perspective. *AAPS PharmSciTech* 2016;17:3–19.
<https://doi.org/10.1208/s12249-016-0485-3>.
- [186] Kohlgrüber K. Co-Rotating Twin-Screw Extruders: Fundamentals. Drugie wydanie. Monachium: Carl Hanser Verlag; 2019.
- [187] Wagner Jr. JR, Mount III EM, Giles Jr. HF. Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook. William Andrew/Elsevier; 204 AD.
- [188] Bernardo F, Covas JA, Canevarolo SV. On-Line Optical Monitoring of the Mixing Performance in Co-Rotating Twin-Screw Extruders. *Polymers* 2022;14:1152. <https://doi.org/10.3390/polym14061152>.
- [189] Wilczyński K, Nastaj A, Lewandowski A, Wilczyński KJ, Buziak K. Fundamentals of Global Modeling for Polymer Extrusion. *Polymers* 2019;11:2106.
<https://doi.org/10.3390/polym11122106>.
- [190] Manas-Zloczower I. Mixing and Compounding of Polymers: Theory and Practice. Hanser; 2009.
- [191] Ferrás LL, Fernandes C, Semyonov D, Nóbrega JM, Covas JA. Dispersion of Graphite Nanoplates in Polypropylene by Melt Mixing: The Effects of Hydrodynamic Stresses and Residence Time. *Polymers* 2021;13:102.
<https://doi.org/10.3390/polym13010102>.
- [192] Bumm SH, White JL, Isayev AI. Breakup of silica agglomerates in corotating twin-screw extruder: Modeling and experiment. *J Elastomers Plast* 2014;46:527–52.
<https://doi.org/10.1177/0095244313476508>.
- [193] Banerjee R, Ray SS. Role of Rheology in Morphology Development and Advanced Processing of Thermoplastic Polymer Materials: A Review. *ACS Omega* 2023;8:27969–8001. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c03310>.
- [194] Aldhafeeri T, Alotaibi M, Barry CF. Impact of Melt Processing Conditions on the Degradation of Polylactic Acid. *Polymers* 2022;14:2790.
<https://doi.org/10.3390/polym14142790>.
- [195] Le Marec PE, Ferry L, Quantin J-C, Bénézet J-C, Bonfils F, Guilbert S, et al. Influence of melt processing conditions on poly(lactic acid) degradation: Molar mass distribution and crystallization. *Polym Degrad Stab* 2014;110:353–63.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.003>.
- [196] Mysiukiewicz O, Barczewski M, Skórczewska K, Matykiewicz D. Correlation between Processing Parameters and Degradation of Different Polylactide Grades during Twin-Screw Extrusion. *Polymers* 2020;12:1333.
<https://doi.org/10.3390/polym12061333>.
- [197] Villmow T, Kretschmar B, Pötschke P. Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites. *Compos Sci Technol* 2010;70:2045–55. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.07.021>.

- [198] Bravo VL, Hrymak AN, Wright JD. Study of particle trajectories, residence times and flow behavior in kneading discs of intermeshing co-rotating twin-screw extruders. *Polym Eng Sci* 2004;44:779–93. <https://doi.org/10.1002/pen.20070>.
- [199] Teixeira C, Gaspar-Cunha A, Covas JA. Flow and Heat Transfer Along the Length of a Co-rotating Twin Screw Extruder. *Polym-Plast Technol Eng* 2012;51:1567–77. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.716477>.
- [200] Bauer H, Matić J, Khinast J. Characteristic parameters and process maps for fully-filled twin-screw extruder elements. *Chem Eng Sci* 2021;230:116202. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116202>.
- [201] Villmow T, Pötschke P, Pegel S, Häussler L, Kretzschmar B. Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix. *Polymer* 2008;49:3500–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.06.010>.
- [202] Gonçalves F a. MM, Cruz SMA, Coelho JFJ, Serra AC. The Impact of the Addition of Compatibilizers on Poly (lactic acid) (PLA) Properties after Extrusion Process. *Polymers* 2020;12:2688. <https://doi.org/10.3390/polym12112688>.
- [203] Gálvez J, Correa Aguirre JP, Hidalgo Salazar MA, Vera Mondragón B, Wagner E, Caicedo C. Effect of Extrusion Screw Speed and Plasticizer Proportions on the Rheological, Thermal, Mechanical, Morphological and Superficial Properties of PLA. *Polymers* 2020;12:2111. <https://doi.org/10.3390/polym12092111>.
- [204] Signori F, Coltelli M-B, Bronco S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polym Degrad Stab* 2009;94:74–82. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.004>.
- [205] Carrasco F, Pagès P, Gámez-Pérez J, Santana OO, MasPOCH ML. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polym Degrad Stab* 2010;95:116–25. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045>.
- [206] Speranza V, De Meo A, Pantani R. Thermal and hydrolytic degradation kinetics of PLA in the molten state. *Polym Degrad Stab* 2014;100:37–41. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.031>.
- [207] Taubner V, Shishoo R. Influence of processing parameters on the degradation of poly(L-lactide) during extrusion. *J Appl Polym Sci* 2001;79:2128–35. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010321\)79:12%3C2128::AID-APP1020%3E3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010321)79:12%3C2128::AID-APP1020%3E3.0.CO;2-%23).
- [208] Farahanchi A, Sobkowicz MJ. Kinetic and process modeling of thermal and mechanical degradation in ultrahigh speed twin screw extrusion. *Polym Degrad Stab* 2017;138:40–6. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.02.009>.
- [209] Vergnes B. A comprehensive review on residence time distributions in co-rotating twin-screw extrusion. *Int Polym Process* 2024;39:513–30. <https://doi.org/10.1515/ipp-2024-0081>.
- [210] Thyashan N, Perera YS, Xiao R, Abeykoon C. Investigation of the effect of materials and processing conditions in twin-screw extrusion. *Int J Lightweight Mater Manuf* 2024;7:353–61. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2023.09.003>.
- [211] Lim L-T, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog Polym Sci* 2008;33:820–52. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>.
- [212] Raquez J-M, Habibi Y, Murariu M, Dubois P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Prog Polym Sci* 2013;38:1504–42. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>.

- [213] Kuo C-C, Chen J-Y, Chang Y-H. Optimization of Process Parameters for Fabricating Polylactic Acid Filaments Using Design of Experiments Approach. *Polymers* 2021;13:1222. <https://doi.org/10.3390/polym13081222>.
- [214] Ketabchi MR, Khalid M, Ratnam CT, Michael FM, Walvekar R. Investigating the effects of processing parameters on poly(lactic acid) properties – a central composite design approach. *Plast Rubber Compos* 2019;48:95–102. <https://doi.org/10.1080/14658011.2019.1570444>.
- [215] Montgomery DC. *Design and Analysis of Experiments*. Wiley; 2017.
- [216] Box GEP, Wilson KB. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *J R Stat Soc Ser B Methodol* 1951;13:1–38. <https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1951.tb00067.x>.
- [217] Hartley HO. Smallest Composite Designs for Quadratic Response Surfaces. *Biometrics* 1959;15:611–24. <https://doi.org/10.2307/2527658>.
- [218] Myers RH, Montgomery DC, Anderson-Cook CM. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. John Wiley & Sons; 2016.
- [219] Hyvärinen M, Jabeen R, Kärki T. The Modelling of Extrusion Processes for Polymers—A Review. *Polymers* 2020;12:1306. <https://doi.org/10.3390/polym12061306>.
- [220] Abeykoon C, Pérez P, Kelly AL. The effect of materials' rheology on process energy consumption and melt thermal quality in polymer extrusion. *Polym Eng Sci* 2020;60:1244–65. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pen.25377>.
- [221] Goemaere I, Punj D, Harizaj A, Woolston J, Thys S, Sterck K, et al. Response Surface Methodology to Efficiently Optimize Intracellular Delivery by Photoporation. *Int J Mol Sci* 2023;24:3147. <https://doi.org/10.3390/ijms24043147>.
- [222] Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escalera LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 2008;76:965–77. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>.
- [223] Baş D, Boyacı İH. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. *J Food Eng* 2007;78:836–45. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.11.024>.
- [224] Nemš A, Nemš M, Swider K. Analysis of the Possibilities of Using a Heat Pump for Greenhouse Heating in Polish Climatic Conditions—A Case Study. *Sustainability* 2018;10:3483. <https://doi.org/10.3390/su10103483>.
- [225] Gaspar-Cunha A, Covas JA, Sikora J. Optimization of Polymer Processing: A Review (Part I—Extrusion). *Materials* 2022;15:384. <https://doi.org/10.3390/ma15010384>.
- [226] Abeykoon C, Kelly AL, Vera-Sorroche J, Brown EC, Coates PD, Deng J, et al. Process efficiency in polymer extrusion: Correlation between the energy demand and melt thermal stability. *Appl Energy* 2014;135:560–71. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.086>.
- [227] Abdelbary A. 1 - Polymer tribology. *Wear Polym. Compos.*, Oxford: Woodhead Publishing; 2014, p. 1–36. <https://doi.org/10.1533/9781782421788.1>.
- [228] Myshkin N, Kovalev A. Adhesion and surface forces in polymer tribology—A review. *Friction* 2018;6:143–55. <https://doi.org/10.1007/s40544-018-0203-0>.
- [229] Brostow W, Kovačević V, Vrsaljko D, Whitworth J. Tribology of Polymers and Polymer-Based Composites. *J Mater Educ* 2010;32.

- [230] Myshkin NK, Petrokovets MI, Kovalev AV. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer. *Tribol Int* 2005;38:910–21. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.07.016>.
- [231] Myshkin N, Kovalev A, Spaltman D, Woydt M. Contact mechanics and tribology of polymer composites. *J Appl Polym Sci* 2014;131. <https://doi.org/10.1002/app.39870>.
- [232] Myshkin NK, Kovalev A. Polymer mechanics and tribology. *Ind Lubr Tribol* 2018;70:764–72. <https://doi.org/10.1108/ILT-06-2017-0162>.
- [233] Guo Y, Ozaydin MF, Wang D, Liang H. Friction heating and effect on tribological properties of soft polyvinyl chloride sliding against steel. *Eur Polym J* 2018;106:85–91. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.07.013>.
- [234] Deleanu L, Botan M, Georgescu C. Tribological Behavior of Polymers and Polymer Composites. In: Patnaik A, Singh T, Kukshal V, editors. *Tribol. Mater. Manuf. - Wear Frict. Lubr.*, London: IntechOpen; 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.94264>.
- [235] Hsu C-P, Mandal J, Ramakrishna SN, Spencer ND, Isa L. Exploring the roles of roughness, friction and adhesion in discontinuous shear thickening by means of thermo-responsive particles. *Nat Commun* 2021;12:1477. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21580-y>.
- [236] Aziz R, Ul Haq MI, Raina A. Effect of surface texturing on friction behaviour of 3D printed polylactic acid (PLA). *Polym Test* 2020;85:106434. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106434>.
- [237] Batista M, Del Sol I, Gómez-Parra A, Vazquez-Martinez JM. Tribological Performance of Additive Manufactured PLA-Based Parts. *Polymers* 2024;16:2529. <https://doi.org/10.3390/polym16172529>.
- [238] Fouly A, Assaifan AK, Alnaser IA, Hussein OA, Abdo HS. Evaluating the Mechanical and Tribological Properties of 3D Printed Polylactic-Acid (PLA) Green-Composite for Artificial Implant: Hip Joint Case Study. *Polymers* 2022;14:5299. <https://doi.org/10.3390/polym14235299>.
- [239] Zhiani Hervan S, Altinkaynak A, Parlar Z. Hardness, friction and wear characteristics of 3D-printed PLA polymer. *Proc Inst Mech Eng Part J J Eng Tribol* 2021;235:1590–8. <https://doi.org/10.1177/1350650120966407>.
- [240] Kujawa M, Przekop R, Pawlak W, Widuch A, Hanszke J. The influence of graphite addition on tribological properties of polylactide (PLA). *Tribologia* 2023;304:45–54. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0053.6123>.
- [241] Baumberger T, Caroli C. Solid friction from stick–slip down to pinning and aging. *Adv Phys* 2006;55:279–348. <https://doi.org/10.1080/00018730600732186>.
- [242] Ahmad J. *Machining of Polymer Composites*. Boston, MA: Springer US; 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68619-6>.
- [243] Dilberoglu UM, Yaman U, Dolen M. A comprehensive guide to milling techniques for smoothing the surfaces of 3D-printed thermoplastic parts. *Rapid Prototyp J* 2024;30:1648–62. <https://doi.org/10.1108/RPJ-08-2023-0277>.
- [244] Sheikh-Ahmad JY. Mechanics of Chip Formation. In: Ahmad J, editor. *Mach. Polym. Compos.*, Boston, MA: Springer US; 2009, p. 63–110. https://doi.org/10.1007/978-0-387-68619-6_3.
- [245] Cui Z, Ni J, He L, Guan L, Han L, Sun J. Investigation of chip formation, cutting force and surface roughness during orthogonal cutting of polytetrafluoroethylene. *J Manuf Process* 2022;77:485–94. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.03.031>.

- [246] Alauddin M, Choudhury IA, El Baradie MA, Hashmi MSJ. Plastics and their machining: A review. *J Mater Process Technol* 1995;54:40–6. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(95\)01917-0](https://doi.org/10.1016/0924-0136(95)01917-0).
- [247] Yan Y, Mao Y, Li B, Zhou P. Machinability of the Thermoplastic Polymers: PEEK, PI, and PMMA. *Polymers* 2021;13:69. <https://doi.org/10.3390/polym13010069>.
- [248] Piska M, Urbancova K. Advanced Machining of Joint Implant UHMWPE Inserts. *Machines* 2022;10:1008. <https://doi.org/10.3390/machines10111008>.
- [249] Xiao KQ, Zhang LC. The role of viscous deformation in the machining of polymers. *Int J Mech Sci* 2002;44:2317–36. [https://doi.org/10.1016/S0020-7403\(02\)00178-9](https://doi.org/10.1016/S0020-7403(02)00178-9).
- [250] Carr JW, Feger C. Ultraprecision machining of polymers. *Precis Eng* 1993;15:221–37. [https://doi.org/10.1016/0141-6359\(93\)90105-J](https://doi.org/10.1016/0141-6359(93)90105-J).
- [251] Bañón-García F, Martín-Bejar S, Bermudo C, Trujillo FJ, Sevilla L. Evaluation of machinability and surface quality enhancement of material extrusion fabricated polylactic acid cylinders through lathe machining parameters. *Prog Addit Manuf* 2026;11:4817–37. <https://doi.org/10.1007/s40964-026-01624-9>.
- [252] Yan Y, Mao Y, Li B, Zhou P. Machinability of the Thermoplastic Polymers: PEEK, PI, and PMMA. *Polymers* 2021;13:69. <https://doi.org/10.3390/polym13010069>.
- [253] Yan Y, Zhou P, Wang H, Mao Y. Thermal Effect on Poly(methyl methacrylate) (PMMA) Material Removal in the Micromilling Process. *Polymers* 2020;12:2122. <https://doi.org/10.3390/polym12092122>.
- [254] Kakinuma Y, Kidani S, Aoyama T. Ultra-precision cryogenic machining of viscoelastic polymers. *CIRP Ann* 2012;61:79–82. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2012.03.039>.
- [255] Shaw MC, Shaw MC. *Metal Cutting Principles*. Second Edition, Second Edition. Oxford, New York: Oxford University Press; 2004.
- [256] Adeniji D, Schoop J, Gunawardena S, Hanson C, Jahan M. Characterization and Modeling of Surface Roughness and Burr Formation in Slot Milling of Polycarbonate. *J Manuf Mater Process* 2020;4:59. <https://doi.org/10.3390/jmmp4020059>.
- [257] Ervine P, O'Donnell GE, Walsh B. Fundamental Investigations Into Burr Formation and Damage Mechanisms in the Micro-Milling of a Biomedical Grade Polymer. *Mach Sci Technol* 2015;19:112–33. <https://doi.org/10.1080/10910344.2014.991028>.
- [258] Altan M, Altan E. Investigation of burr formation and surface roughness in drilling engineering plastics. *J Braz Soc Mech Sci Eng* 2014;36:347–54. <https://doi.org/10.1007/s40430-013-0089-8>.
- [259] Slamani M, Chatelain J-F. A review on the machining of polymer composites reinforced with carbon (CFRP), glass (GFRP), and natural fibers (NFRP). *Discov Mech Eng* 2023;2:4. <https://doi.org/10.1007/s44245-023-00011-w>.
- [260] Binaz, Deepak, Singh. Comparative assessment of cutting processes in the mechanical behavior of basalt fiber/poly(lactic acid) matrix composites. *EXPRESS Polym Lett* 2023;17:152–68. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2023.11>.
- [261] Gnatowski A, Gołębski R, Sikora P. Analysis of the Impact of Changes in Thermomechanical Properties of Polymer Materials on the Machining Process of Gears. *Polymers* 2021;13:28. <https://doi.org/10.3390/polym13010028>.

- [262] Cloëz L, Fontaine M, Gilbin A, Barrière T. Machinability of PLA obtained by injection molding under a dry milling process. 27th Int. Conf. Mater. Form., Toulouse, France: 2024.
- [263] Jiang W, Zhao W, Deng L, Zhou T, Qiu T. Research on theoretical and experimental investigations of burr formation mechanism in micro-milling process of medical poly-L-lactide. *J Manuf Process* 2024;117:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2024.02.067>.
- [264] Kaddeche M, Chaoui K, Yallese MA. Cutting parameters effects on the machining of two high density polyethylene pipes resins. *Mech Ind* 2012;13:307–16. <https://doi.org/10.1051/meca/2012029>.
- [265] Uchiyama R, Inoue Y, Uchiyama F, Matsumura T. Optimization in Milling of Polymer Materials for High Quality Surfaces. *Int J Autom Technol* 2021;15:512–20. <https://doi.org/10.20965/ijat.2021.p0512>.
- [266] Thakur RK, Singh KK. Influence of fillers on polymeric composite during conventional machining processes: a review. *J Braz Soc Mech Sci Eng* 2021;43:94. <https://doi.org/10.1007/s40430-021-02813-z>.
- [267] Fu G. Investigation of Machinability of Polymer/Nanoparticle Nanocomposites. Thesis. Newcastle University, 2022.
- [268] Knápek T, Dvořáková Š, Váňa M. The Effect of Clearance Angle on Tool Life, Cutting Forces, Surface Roughness, and Delamination during Carbon-Fiber-Reinforced Plastic Milling. *Materials* 2023;16:5002. <https://doi.org/10.3390/ma16145002>.
- [269] Cococchetta NM, Pearl D, Jahan MP, Ma J. Investigating surface finish, burr formation, and tool wear during machining of 3D printed carbon fiber reinforced polymer composite. *J Manuf Process* 2020;56:1304–16. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.04.025>.
- [270] Murthy BRN, Harisha SR, Deepak GD, Hiremath P. Experimental Design and Optimization of Machining-Induced Cutting Force and Its Effect on Surface Roughness during Milling of Fiber-Reinforced Polymer Composites. *J Compos Sci* 2024;8:346. <https://doi.org/10.3390/jcs8090346>.
- [271] Chegdani F, Takabi B, Tai BL, Mansori ME, Bukkapatnam STS. Thermal Effects on Tribological Behavior in Machining Natural Fiber Composites. *Procedia Manuf* 2018;26:305–16. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.07.039>.
- [272] Ismail SO, Sarfraz S, Niamat M, Mia M, Gupta MK, Pimenov DY, et al. Comprehensive Study on Tool Wear During Machining of Fiber-Reinforced Polymeric Composites. In: Hameed Sultan MT, Azmi AI, Majid MSA, Jamir MRM, Saba N, editors. *Mach. Mach. Fiber Reinf. Polym. Compos.*, Singapore: Springer Singapore; 2021, p. 129–47. https://doi.org/10.1007/978-981-33-4153-1_5.
- [273] Schubert D, Rohrmoser A, Herzog C, Wolf M, Hagenah H, Merklein M, et al. Influence of production process-induced surface topologies at varying roughness depths on the tribological properties of polyamide steel contact 2023;43:187–97. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2022-0231>.
- [274] Rubio-mateos A, Casuso M, Rivero A, Ukar E, Lamikiz A. Vibrations characterization in milling of low stiffness parts with a rubber-based vacuum fixture. *Chin J Aeronaut* 2021;34:54–66. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2020.04.002>.
- [275] Su J, Cai Y, Jiang X, Qiang Y, Wang Y, Liu X. Modeling of stiffness characteristic on evaluating clamping scheme of milling of thin-walled parts. *Int J Adv Manuf Technol* 2021;113:1861–72. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-06740-0>.

- [276] Weicheng G, Yong Z, Xiaohui J, Ning Y, Kun W, Xiao L. Improvement of stiffness during milling thin-walled workpiece based on mechanical/magnetorheological composite clamping. *J Manuf Process* 2021;68:1047–59. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.06.039>.
- [277] Mehtedi ME, Buonadonna P, Carta M, Mohtadi RE, Marongiu G, Loi G, et al. Effects of milling parameters on roughness and burr formation in 3D- printed PLA components. *Procedia Comput Sci* 2023;217:1560–9. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2022.12.356>.
- [278] Kuzu AT, Bakkal M. The effect of cutting parameters and tool geometry on machinability of cotton-fiber reinforced polymer composites: Cutting forces, burr formation, and chip morphology. *J Ind Text* 2016;45:1364–82. <https://doi.org/10.1177/1528083714560253>.
- [279] Murariu M, Dubois P. PLA composites: From production to properties. *Adv Drug Deliv Rev* 2016;107:17–46. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>.
- [280] Aliotta L, Cinelli P, Coltelli MB, Righetti MC, Gazzano M, Lazzeri A. Effect of nucleating agents on crystallinity and properties of poly (lactic acid) (PLA). *Eur Polym J* 2017;93:822–32. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.041>.
- [281] Zhao X, Hu H, Wang X, Yu X, Zhou W, Peng S. Super tough poly(lactic acid) blends: a comprehensive review. *RSC Adv* 2020;10:13316–68. <https://doi.org/10.1039/D0RA01801E>.
- [282] Petinakis E, Yu L, Edward G, Dean K, Liu H, Scully AD. Effect of Matrix–Particle Interfacial Adhesion on the Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Wood-Flour Micro-Composites. *J Polym Environ* 2009;17:83–94. <https://doi.org/10.1007/s10924-009-0124-0>.
- [283] Sadasivuni KK, Saha P, Adhikari J, Deshmukh K, Ahamed MB, Cabibihan J-J. Recent advances in mechanical properties of biopolymer composites: a review. *Polym Compos* 2020;41:32–59. <https://doi.org/10.1002/pc.25356>.
- [284] Şirin Ş, Yıldırım ÇV, Sevinç AM, Ceylan A, Kara Mİ. Evaluation of wear and friction properties of graphite modified Lubri polylactic acid with various infill fabricated by additive manufacturing techniques. *Polym Compos* 2024;45:16133–52. <https://doi.org/10.1002/pc.28895>.
- [285] Cardoso PHM, de Oliveira MFL, de Oliveira MG, da Silva Moreira Thiré RM. 3D Printed Parts of Polylactic Acid Reinforced with Carbon Black and Alumina Nanofillers for Tribological Applications. *Macromol Symp* 2020;394:2000155. <https://doi.org/10.1002/masy.202000155>.
- [286] Prabhakar K, Debnath S, Ganesan R, Palanikumar K. A review of mechanical and tribological behaviour of polymer composite materials. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2018;344:012015. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/344/1/012015>.
- [287] Jing J, Zhang Y, Fang Z-P, Wang D-Y. Core-shell flame retardant/graphene oxide hybrid : a self-assembly strategy towards reducing fire hazard and improving toughness of polylactic acid. *Compos Sci Technol* 2018;165:161–7. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.06.024>.
- [288] Fiedurek K, Szroeder P, Macko M, Raszewska-Kaczor A, Puszczkowska N. Influence of the parameters of the extrusion process on the properties of PLA composites with the addition of graphite. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2021;1199:012057. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1199/1/012057>.
- [289] Esiyok A, Ergene B. Drillability of 3D Printed PLA Parts: Influence of Carbon Fiber Reinforcement, Feed Rate, Cutting Speed, and Drill Diameter. *Polym Adv Technol* 2025;36:e70406. <https://doi.org/10.1002/pat.70406>.

- [290] Nomura M, Ito S, Fujii T, Suzuki T. High-Precision Small-Diameter Deep Hole Drilling Using Cooling and Step Feed in PEEK Resin. *Int J Autom Technol* 2022;16:543–51. <https://doi.org/10.20965/ijat.2022.p0543>.
- [291] Zhang X, Chen J, Wang H, Ma T, Lin L, Yang L, et al. Mechanisms of defect formation and evolution in drilling thermoplastic CF/PEEK composite using twist and step drills. *Compos Struct* 2025;355:118833. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2024.118833>.
- [292] Emir E. Investigation of drilling performance of PLA samples produced at different raster angles using the FDM method. *Prog Rubber Plast Recycl Technol* 2026;42:257–77. <https://doi.org/10.1177/14777606261422765>.
- [293] Lorenzoni M, Spitaels L, Riviere-Lorphevre E, Odent J, M'saoubi R, Cloëz L, et al. Finish milling of polylactide (PLA) 3D-printed parts: Influence of printing pattern and lubrication on final surface roughness. In: Carlone P, Filice L, Umbrello D, editors. vol. 54, Millersville, PA, USA: Materials Research Forum LLC; 2025, p. 1747–56. <https://doi.org/10.21741/9781644903599-188>.