

POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH

Wydział Mechaniczny Technologiczny



mgr inż. Tomasz Gliński

PRACA DOKTORSKA

Analiza struktury i własności nowoopracowanych folii kompozytowych n-warstwowych, wytwarzanych za pomocą technologii rozdmuchu, wspomaganą precyzyjnym systemem dozowania grawimetrycznego

Promotor:

dr hab. inż. Tomasz Tański prof. PŚ

Promotor pomocniczy:

dr inż. Marcin Bilewicz

Opiekun:

inż. Mieczysław Czmajduch

Gliwice, 2024

Podziękowania

Serdecznie dziękuję Promotorowi, dr hab. inż. Tomaszowi Tańskiemu, prof. PŚ, za wsparcie, cenne rady i nieocenioną pomoc w trakcie realizacji mojej pracy doktorskiej. Jego zaangażowanie oraz wiedza stanowiły dla mnie inspirację i były kluczowe dla osiągnięcia zamierzonych celów badawczych.

Szczególne podziękowania kieruję również do Promotora pomocniczego dr inż. Marcina Bilewicza, za nieustanne wsparcie i cenne wskazówki, które znacząco przyczyniły się do rozwoju mojej pracy.

Wyrazy wdzięczności składam Opiekunowi, inż. Mieczysławowi Czmajduchowi, oraz pracownikom firmy Total-Chem Sp. z o.o., za wsparcie techniczne, dostęp do niezbędnych zasobów oraz pomoc w realizacji części badawczej.

Dziękuję także wszystkim pracownikom Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej za udzieloną pomoc oraz życzliwość okazywaną podczas moich badań.

Wyrażam wdzięczność także wszystkim osobom, które w jakikolwiek sposób przyczyniły się do realizacji tej pracy, a których nie jestem w stanie wymienić z imienia i nazwiska, lecz ich wkład był dla mnie niezwykle ważny.

Na koniec, pragnę podziękować mojej żonie i dzieciom za ich nieocenioną cierpliwość, wsparcie i zrozumienie. Bez Waszej miłości i motywacji, ukończenie tej pracy nie byłoby możliwe.

Spis treści

1.	Wstęp.....	6
2.	Przegląd literatury	9
2.1.	Polietylen charakterystyka	9
2.2.	Technologia produkcji folii polietylenowej	13
2.3.	Gospodarka Obiegu Zamkniętego.....	16
2.4.	Tworzywa sztuczne a GOZ	16
2.5.	Recykling polietylenu	18
2.6.	Metoda pakowania FFS.....	21
2.7.	Folie opakowaniowe z dodatkiem regranulatu.....	23
3.	Badania własne.....	25
3.1.	Teza i zakres pracy	25
3.2.	Materiały do badań.....	28
3.3.	Metodyka badań	40
3.3.1.	Wstępne badania FTIR i DSC regranulatu i tworzywa pierwotnego.....	40
3.3.2.	Badanie odporności na sztuczne starzenie w komorze do przyspieszonych badań starzeniowych	41
3.3.3.	Dyfrakcja rentgenowska (XRD).....	43
3.3.4.	Określenie własności mechanicznych przy rozciąganiu	43
3.3.5.	Badanie wytrzymałości zgrzewu na gorąco HOT-TACK	45
3.3.6.	Oznaczanie wytrzymałości na rozdzielanie - Część 1: Metoda "spodni" PN-EN ISO 6383-1	46
3.3.7.	Badanie odporności na uderzenia metodą spadającego grotu	46
3.3.8.	Oznaczenie współczynnika tarcia folia-stal	48
3.3.9.	Badanie przekroju folii 3-warstwowej	49
3.3.10.	Analiza SEM	49
3.3.11.	Analiza FTIR.....	50
3.3.12.	Badanie DSC	51

3.3.13.	Badanie OTI, OOT	52
3.3.14.	Badanie spektrofotometryczne	54
4.	Wyniki badań i ich omówienie	58
4.1.	Wstępne badania FTIR i DSC regranulatu i tworzywa pierwotnego	58
4.2.	Badanie odporności na sztuczne starzenie w komorze do przyspieszonych badań starzeniowych	61
4.3.	Wyniki dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD	63
4.3.1.	Analiza XRD badanych folii w stanie przed sztucznym starzeniem	63
4.3.2.	Analiza XRD badanych folii w stanie po sztucznym starzeniu	66
4.4.	Określenie własności mechanicznych przy rozciąganiu. Badanie folii przed i po procesie sztucznego starzenia	70
4.4.1.	Badanie wytrzymałości na rozciąganie folii wzdłuż kierunku wytłaczania.	70
4.4.2.	Badanie wytrzymałości na rozciąganie folii w poprzek kierunku wytłaczania	76
4.5.	Określenie własności mechanicznych przy rozciąganiu. Badanie folii ze zgrzewami przed i po procesie sztucznego starzenia	81
4.5.1.	Badanie wytrzymałości na rozciąganie próbek folii ze zgrzewami pobranych wzdłuż kierunku wytłaczania.	81
4.5.2.	Badanie wytrzymałości na rozciąganie próbek folii ze zgrzewami pobranych w poprzek kierunku wytłaczania.	85
4.6.	Badanie wytrzymałości zgrzewu na gorąco HOT-TACK (H-T)	88
4.7.	Oznaczenie wytrzymałości na rozdzieranie metodą „spodni” PN-EN ISO 6383-1	91
4.8.	Badanie odporności na uderzenie metodą spadającego grotu	93
4.9.	Oznaczenie współczynnika tarcia folia-stal	94
4.10.	Badanie przekroju folii 3-warstwowej, mikroskop optyczny	96
4.11.	Analiza SEM	99
4.12.	Badanie FTIR	119
4.13.	Badanie DSC	120

4.14.	Badanie OOT.....	124
4.15.	Badanie spektrofotometryczne.....	127
5.	Wdrożenie.....	135
6.	Podsumowanie.....	141
7.	Wnioski.....	157
	Literatura.....	159
	Streszczenie.....	170
	Abstract.....	173

1. Wstęp

W obliczu rosnących wyzwań związanych z ochroną środowiska naturalnego, społeczeństwo staje przed coraz większymi wymaganiami dotyczącymi zrównoważonego rozwoju. Jednym z kluczowych obszarów, który wymaga szczególnej uwagi jest problematyka gospodarki odpadami, zwłaszcza w kontekście odpadów z tworzyw sztucznych. W tej kwestii, recykling odgrywa niezwykle istotną rolę jako element strategii mających na celu ograniczenie negatywnego wpływu różnej formy tworzyw sztucznych na środowisko naturalne [1,2,4].

W dzisiejszych czasach trudno sobie wyobrazić nasze życie bez materiałów jakimi są tworzywa sztuczne. To one w dużej mierze umożliwiają rozwój nowoczesnej medycyny, konstruowanie nowoczesnych designów, energooszczędnych pojazdów, budowę farm wiatrowych, a także odgrywają kluczową rolę w codziennym życiu, szczególnie w przemyśle spożywczym i opakowaniowym, gdzie zapewniają trwałość, bezpieczeństwo i wygodę użytkowania produktów. Nie zapominajmy jednak o „ciemnej stronie” wytwarzania i użytkowania polimerów, od których w pewnym sensie ludzkość się uzależniła, gdzie światowa produkcja tworzyw sztucznych rośnie z roku na roku, wynosząc w 2022 r. 400,3 mln ton, z czego tylko około 9% produkcji tworzyw pochodziło z recyklingu (wg. *Plastics Europe 2023*). Jednym z kluczowych gałęzi przemysłu tworzyw sztucznych jest sektor opakowań, który odpowiada za około 40% globalnego popytu na te materiały. Jednakże, z uwagi na krótki cykl życia opakowań, są one przyczyną około 60% całkowitej ilości zebranych tworzyw odpadowych pochodzących od konsumentów, co stanowi istotne wyzwanie dla ludzi i środowiska w którym żyją. Aby skutecznie zaradzić temu problemowi, konieczne jest opracowanie i wdrożenie strategii projektowania i produkcji opakowań w sposób zapewniający ich wysoką zdolność do recyklingu oraz maksymalne wykorzystanie przy ich produkcji tworzyw poprodukcyjnych lub produktów naturalnych [1-4].

W dniu 30 listopada 2022 r. Komisja Europejska opublikowała projekt rozporządzenia w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych mający zastąpić dotychczasową Dyrektywę 94/62/WE. Głównym celem projektowanego rozporządzenia jest ograniczenie negatywnego wpływu opakowań i odpadów opakowaniowych na środowisko naturalne. Ma to nastąpić poprzez ograniczenie zbędnych i nadmiarowych opakowań oraz poprzez promowanie zrównoważonych materiałów opakowaniowych zawierających tworzywa pochodzące z recyklingu, w ramach tzw. obiegu zamkniętego. Zgodnie z założeniami projektu, do 2030 r. wszystkie opakowania stosowane w UE mają nadawać się do recyklingu, a wykorzystanie tworzyw sztucznych pochodzących z odzysku w opakowaniach ma być zwiększone na tyle,

aby wskaźnik recyklingu osiągnął poziom 55% [1]. Według danych EUROSTAT, wskaźnik wykorzystania materiałów z recyklingu w UE w 2022 r. wyniósł 11,5% przy czym w Polsce był na poziomie 8,4% i spadł w porównaniu z rokiem 2021 r. o 0,7% [1,2]. Aby sprostać ambitnym celom wyznaczonym przez UE należy wskazać drogę do zastępowania tworzyw pierwotnych tymi pochodzącymi z recyklingu. Z racji skali użycia opakowań z tworzyw sztucznych w przemyśle zasadne jest szukanie możliwości wykorzystania recyklatów, jako zamienników tworzyw pierwotnych. Wyzwaniem w tym kontekście jest przede wszystkim brak szczegółowych informacji na temat rzeczywistego wpływu regranulatów na strukturę i własności opakowań z nich wykonanych. Zamiana oryginalnego materiału na surowiec wtórny to złożona kombinacja różnych mechanizmów. Jak opisuje w swojej pracy Trevor Zink [2] głównym atutem środowiskowym płynącym z recyklingu lub ponownego wykorzystania różnorodnych produktów i materiałów jest zazwyczaj możliwość zastąpienia nimi produkcji materiałów pierwotnych. Brak takiego zastąpienia znacznie ogranicza korzyści środowiskowe wynikające z tych praktyk. Ponieważ nie istnieje jednolita metoda oszacowania współczynnika zastępowania materiału pierwotnego materiałem wtórnym, oceny środowiskowe zazwyczaj przyjmują założenie, że zastąpienie zachodzi w sposób jednoznaczny. Niemniej jednak zastąpienie surowców pierwotnych na recyklaty polimerowe w produkcji to proces bardzo skomplikowany [2-5]. Analiza funkcjonalności technicznej materiałów pochodzących z recyklingu jest utrudniona ze względu na ich złożoną strukturę. Odpady z tworzyw sztucznych zawierają mieszankę różnych polimerów oraz zanieczyszczenia, takie jak ziemia, piasek, metale, papier i inne. Dlatego szukanie optymalnej mieszanki zawierającej regranulat należy rozpatrywać w bardzo indywidualnym ujęciu. Analizy należy dokonać, biorąc pod uwagę konkretny rodzaj produktu, w tym także opakowania. Jest wtedy możliwe ustalenie minimalnych wymagań, które muszą zostać spełnione aby produkt zachowywał swoją funkcjonalność i użyteczność [2,4].

Mając na uwadze powyższe, celem niniejszej pracy jest opracowanie innowacyjnych trójwarstwowych folii opakowaniowych LDPE, które w jak największym stopniu będą wytworzone z tworzywa pochodzącego z recyklingu. Dlatego też zamiarem, który postawiono sobie w pracy jest zbadanie wpływu regranulatów na strukturę i własności mechaniczne i użytkowe folii, a także opracowanie optymalnych receptur, które zapewnią wysoką jakość produktu i powtarzalność parametrów technicznych, wymaganych na zautomatyzowanych liniach pakujących FFS (Formowanie-Napełnianie-Zgrzewanie ang. Form-Fill-Seal). Ponadto przeprowadzone analizy mają na celu dostarczenie szczegółowych danych na temat możliwości zastąpienia pierwotnych polimerów materiałami wtórnymi, przy jednoczesnym zachowaniu

funkcjonalności i trwałości opakowań, co z całą pewnością przyczyni się do realizacji strategii zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym.

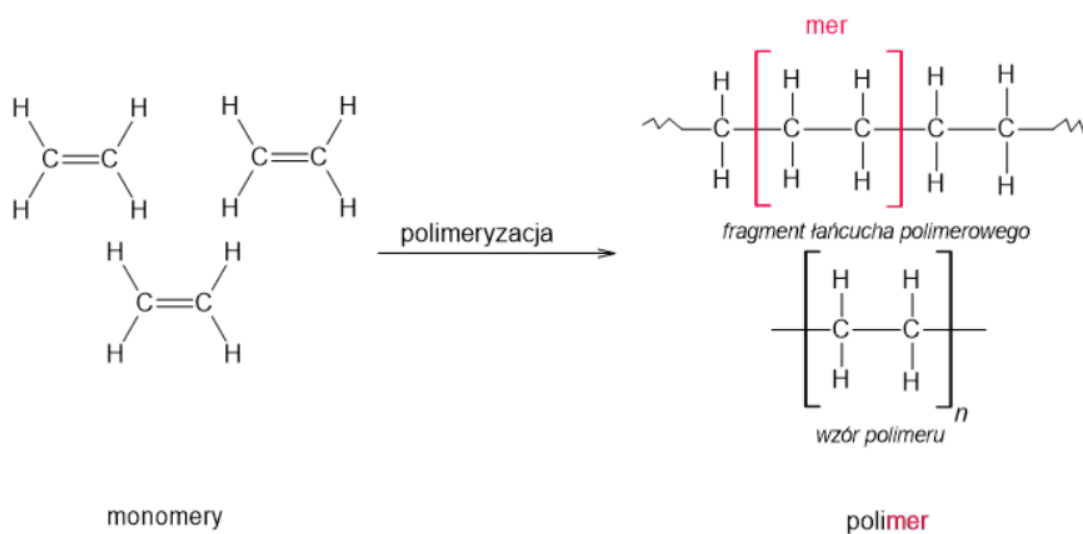
2. Przegląd literatury

2.1. Polietylen charakterystyka

Polimer to substancja chemiczna złożona z wielkocząsteczkowych łańcuchów, które składają się z powtarzających się jednostek strukturalnych, zwanych monomerami, połączonych kowalencyjnymi wiązaniami chemicznymi. Struktura ta nadaje polimerom unikalne własności fizyczne, takie jak wytrzymałość, elastyczność, lepkość sprężystość (wiskoelastyczność) oraz skłonność do formowania struktur amorficznych i półkryształicznych. Polimery występują zarówno w formie naturalnej (np. biopolimery takie jak DNA, białka i celuloza), jak i syntetycznej (np. tworzywa sztuczne jak polietylen czy polistyren). Szeroki zakres własności przynależny dla polimerów sprawia, że stają się one niezbędne w licznych obszarach naszego życia, w tym w szeroko rozumianej biologii, medycynie, przemyśle lotniczym, morskim, w branży automotive, w przemyśle produktów chemicznych, opakowaniowych i wielu innych. Proces polimeryzacji, podczas którego małe cząsteczki monomerów łączą się tworząc długie łańcuchy polimerowe, jest kluczowy dla produkcji zarówno naturalnych, jak i syntetycznych polimerów [1-9,31-35,64-65].

Rodzaje procesów polimeryzacji:

- addycyjna (łańcuchowa) [Rysunek 1],
- kondensacyjna (stopniowa),
- z otwarciem pierścienia,
- anionowa,
- koordynacyjna.



Rysunek 1. Reakcja polimeryzacji addycyjnej polietylenu [65]

Polimery mogą mieć różne struktury molekularne, takie jak łańcuchy liniowe, rozgałęzione lub sieciowe. Ich własności zależą od stopnia krystaliczności oraz długości łańcuchów polimerowych [1-9,31-35,64-65].

Podział polimerów ze względu na budowę fizyczną [1-9,31-35,64-65]:

1. Polimery termoplastyczne:

- liniowe lub rozgałęzione (amorficzne lub krystaliczne),
- zwykle rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych,
- topią się i płyną, można je łatwo formować różnymi metodami przetwórczymi,
- mogą być wielokrotnie ogrzewane i chłodzone, co zapewnia ich zmienną płynność i plastyczność.

2. Polimery termoutwardzalne (duropasty) [64-65]:

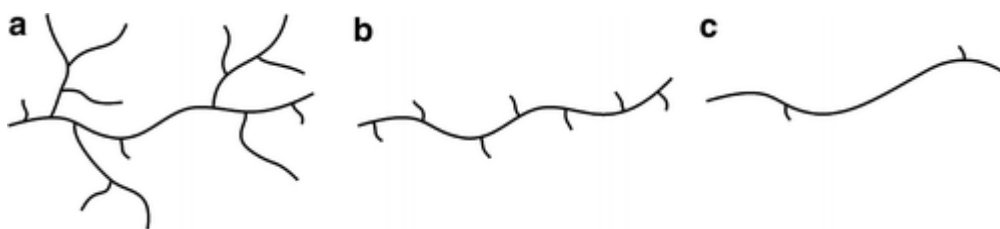
- wysoki stopień usieciowania,
- nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych,
- nie topią się i nie płyną, trudne do formowania,
- podczas ogrzewania powyżej temperatury utwardzania ulegają termicznej degradacji.

Polietylen jest polimerem termoplastycznym składającym się z długich łańcuchów monomerów etylenu (C_2H_4). Polietylen (PE) jest najczęściej używanym polimerem na świecie [5], został odkryty dość przypadkowo w 1933 roku przez naukowców pracujących dla Imperial Chemical Industries (ICI) w Anglii. Chemicy Eric Fawcett i Reginald Gibson prowadząc eksperyment z gazem etylenowym pod bardzo wysokim ciśnieniem, zauważyli w swoim reaktorze obecność białego, woskowatego osadu, który okazał się być polietylenem, znanym aktualnie jako polietylen niskiej gęstości (LDPE). W ciągu kolejnych kilku lat, przemysł chemiczny zaczął rozpoznawać potencjalne zastosowania polietylenu, szczególnie po tym, jak odkryto jego doskonałe własności izolacyjne, co uczyniło go atrakcyjnym materiałem do izolacji kabli. Pierwsza komercyjna produkcja polietylenu ruszyła w 1939 roku i w kolejnych latach podczas II wojny światowej, polietylen był głównie używany do izolacji kabli radarowych o wysokiej częstotliwości. Rozwój tematyki polietylenu znacznie przyspieszył po II wojnie światowej, gdy naukowcy odkryli nowe metody polimeryzacji, które pozwoliły na produkcję polimerów o zróżnicowanych własnościach. W 1953 roku Karl Ziegler opracował proces, który umożliwił polimeryzację etylenu przy niskich ciśnieniach, prowadząc do powstania polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE), o liniowej strukturze i większej krystaliczności niż dotychczas. Niezależnie w tym samym okresie, Giulio Natta opracował

podobną metodę jak Karl Ziegler, co doprowadziło do stworzenia pierwszych katalizatorów typu Zieglera-Natty. W latach 70 XX wieku pojawiła się kolejna innowacja w postaci polietylenu liniowego niskiej gęstości (LLDPE), który był produkowany przy użyciu nowych typów katalizatorów i technologii polimeryzacji, umożliwiając wprowadzenie do struktury polimeru krótkich rozgałęzień bocznych bez konieczności stosowania wysokiego ciśnienia. Polimeryzacja z użyciem katalizatorów metallocenowych w latach 90 przyniosła następnie metallocenowy polietylen liniowy niskiej gęstości (mLLDPE), który charakteryzował się lepszymi właściwościami niż dotychczasowe materiały polietylenowe, jak na przykład wyższą wytrzymałością i sztywnością [12-14, 82-90].

Obecnie polietylen produkowany jest głównie w procesie polimeryzacji addycyjnej (łańcuchowej). Jego struktura molekularna może być liniowa lub rozgałęziona, co wpływa na właściwości fizyczne i chemiczne materiału. Istnieją cztery główne rodzaje polietylenu:

- polietylen o niskiej gęstości (LDPE): posiada rozgałęzioną strukturę i niską gęstość 0,910-0,925 g/cm³ [Rysunek 2a],
- polietylen o średniej gęstości (MDPE): znajduje się pomiędzy HDPE a LDPE pod względem gęstości i właściwości, o gęstości 0,926-0,940 g/cm³,
- polietylen o wysokiej gęstości (HDPE): posiada liniową strukturę i wysoką gęstość 0,941–0,965 g/cm³[Rysunek 2c],
- polietylen liniowy (LLDPE): posiada liniową strukturę z krótkimi rozgałęzieniami, co daje gęstość od 0,915 do 0,940 g/cm³ [Rysunek 2b].



Rysunek 2. Schemat struktur molekularnych (a) LDPE, (b) LLDPE, (c) HDPE [86]

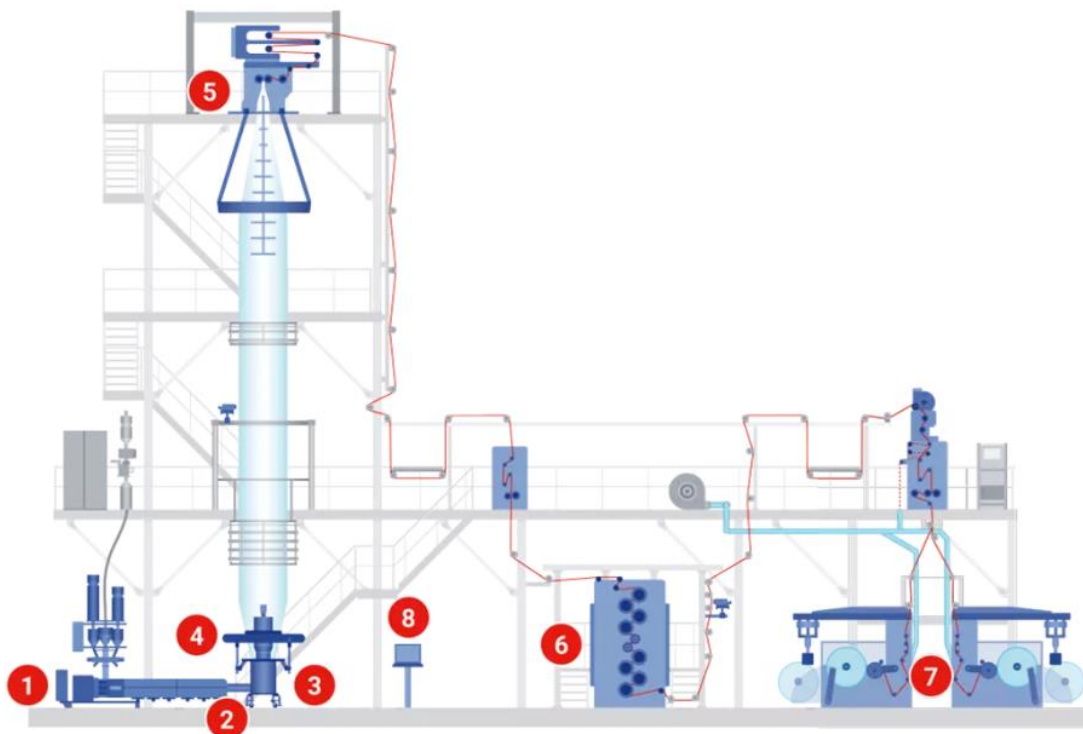
Polietylen jest przetwarzany za pomocą różnych metod, w tym wylączania, wylączania z rozdmuchem, formowania wtryskowego i termoformowania. W kontekście folii opakowaniowych najczęściej stosuje się technologie wylączania z rozdmuchem. Polietylen jest odporny na większość kwasów, zasad, olejów i alkoholi, co sprawia, że znajduje szerokie zastosowanie w produkcji kontenerów chemicznych, rur oraz innych elementów narażonych na działanie agresywnych substancji. Jest również stosowany w elektronice jako izolator oraz z uwagi na swoje dobre właściwości dielektryczne wykorzystywany jest również w przemyśle

opakowaniowym i budowlanym. Pomimo swojej dobrej odporności chemicznej, PE jest podatny na degradację pod wpływem promieniowania UV, co częściowo można ograniczać i eliminować poprzez dodatek stabilizatorów UV [12-14, 82-90].

Trwałość polietylenu, choć jest jego zaletą w trakcie użytkowania, staje się równocześnie powodem negatywnego, długotrwałego obciążenia dla środowiska naturalnego. Odpady z polietylenu, podobnie jak z innych tworzyw sztucznych, gromadzą się w ekosystemach i wpływają negatywnie na środowisko naturalne. Recykling, mimo że postrzegany jest jako kluczowy element w minimalizacji wpływu tworzyw sztucznych na środowisko naturalne, napotyka na istotne bariery ekonomiczne, ekologiczne i użytkowe.

Dlatego tak istotna jest praca nad możliwością adaptacji materiałów pochodzących z recyklingu w połączeniu z materiałami pierwotnymi poprzez konwencjonalne procesy produkcji oraz opracowanie skutecznych technologii pozwalających na zwiększenie udziału recyklatów w produktach wytwarzanych z tworzyw sztucznych. Tego typu działania mogą znacząco przyczynić się do zrównoważonego rozwoju na rynku tworzyw sztucznych, w tym także w przemyśle opakowaniowym. Taki kierunek badań pozwoli na redukcję odpadów i zmniejszenie zużycia surowców pierwotnych, co jest kluczowe w kontekście osiągnięcia wskazywanych celów ekologicznych, w tym także ograniczenia wszechobecnego występowania mikroplastików [6-14].

2.2. Technologia produkcji folii polietylenowej



Rysunek 3. Trójwarstwowa linia do produkcji folii PE: 1- wyłaczarki x3, 2-zmieniacz sit, 3-głowica rozdmuchowa, 4-układ chłodzenia, 5-odciąg, 6-moduł orientacji folii MDO, 7-nawijarka, 8-sterownik urządzenia [72]

W technologii wytłaczania z rozdmuchem swobodnym folii LDPE można wyróżnić dwa kluczowe procesy: wytłaczanie tworzywa oraz rozdmuchiwanie folii. Proces wytłaczania może odbywać się w zależności od typu folii — na wyłaczarkach jednowarstwowych bądź wielowarstwowych, produkujących odpowiednio folie jedno lub wielowarstwowe [Rysunek 3]. Niezależnie od rodzaju technologii, pierwszym etapem jest przygotowanie materiału, którym jest granulatu polietylenu niskiej gęstości (LDPE), często mieszany z takimi dodatkami jak barwniki, stabilizatory czy dodatki procesowe. Mieszanka ta jest następnie podgrzewana, uplastyczniana i homogenizowana w układzie plastyfikującym wyłaczarki [Rysunek 3 - 1], a następnie wyciskana przez głowicę formującą [Rysunek 3 - 3] w wąski rękaw. Tak przygotowany rękaw jest kolejno rozdmuchiwany za pomocą sprężonego powietrza, i chłodzony [Rysunek 3 - 4] do uzyskania żądanej średnicy, tworząc strukturę przypominającą "balon". Uformowany "balon" jest wciągany, a następnie spłaszczony przez rolki górnego odciągu [Rysunek 3 - 5]. Podczas procesu wciągania "balona" następuje chłodzenie oraz ewentualne formowanie rękawa przez zakładki. Ostatecznie schłodzona i spłaszczona folia jest

kierowana przez szereg rolek do nawijarki [Rysunek 3 - 7], gdzie ostatecznie jest nawijana na wałek [16, 25,26].

Geometria utworzonego balona folii, jest uzależniona od wielu zmiennych procesowych, takich jak prędkość podawania uplastycznionego tworzywa, prędkość odciągu, objętość powietrza w balonie oraz szybkość chłodzenia. Te czynniki decydują o końcowych własnościach folii, w tym wytrzymałości na rozciąganie, odporności na uderzenia oraz przejrzystości [22-27,57].

Produkcja folii jednowarstwowej z LDPE stanowi podstawowy proces przemysłowy w produkcji opakowań elastycznych, znajdując szerokie zastosowanie w prostych aplikacjach opakowaniowych oraz budowlanych. Mimo swojej prostoty i ekonomiczności, zastosowanie tej folii w zautomatyzowanych procesach pakowania jest ograniczone. Ograniczenia te wynikają głównie z kilku istotnych wad. Po pierwsze, folia jednowarstwowa często nie oferuje wystarczającej wytrzymałości na rozciąganie, przebicie czy odporność na uszkodzenia mechaniczne, co jest krytyczne w przypadku wybranych zastosowań przemysłowych, tj. folii termokurczliwej oraz folii stosowanej w automatach pakujących. Po drugie, folie jednowarstwowe mają również ograniczoną zdolność do blokowania gazów, wilgoci czy zapachów, co może nie być odpowiednie dla opakowań produktów żywnościowych czy innych produktów wrażliwych na czynniki zewnętrzne. Z uwagi na powyższe częściej w praktycznych zastosowaniach stosujemy folie wielowarstwowe, które można specjalnie zaprojektować do konkretnych zastosowań, poprzez użycie różnych materiałów, w poszczególnych warstwach. Folie jednowarstwowe tak dużej skali dowolności nie mają i są ograniczone do własności surowca, z którego są wykonane.

Folie wielowarstwowe mogą być wytwarzane i łączone z różnych materiałów, w większości polimerowych, które następnie są ekstrudowane w jednym procesie, tworząc jeden produkt złożony z odrębnych, nierozpuszczających się w sobie warstw, o unikalnych własnościach. Każda z tych warstw może być zaprojektowana osobno, w taki sposób aby spełniała określone, przypisane jej funkcje, jak na przykład zwiększoną sztywność, wysoką zgrzewalność, poślizg czy barierę przeciwigazową dla produktów spożywczych, wymagających ochrony przed utlenianiem. Taka modularność konstrukcji pozwala na precyzyjne dostosowanie folii do konkretnej aplikacji, co mimo wszystko jest niemożliwe w przypadku folii jednowarstwowych [20-26].

Jedną z kluczowych zalet stosowania technologii wytwarzania folii wielowarstwowych jest możliwość inkorporacji regranulatu, czyli przetworzonego materiału polimerowego pochodzącego z recyklingu, do jednej lub więcej warstw folii. Wykorzystanie regranulatu nie

tylko przyczynia się do redukcji kosztów produkcji, ale również wspiera zrównoważony rozwój, poprzez minimalizację odpadów polimerowych. W foliach wielowarstwowych, regranulat może być wykorzystywany w warstwach, gdzie nie jest wymagana wysoka czystość surowca, jak na przykład w warstwie środkowej, co pozwala na utrzymanie wysokiej jakości finalnego produktu przy jednoczesnym stosowaniu materiałów pochodzących z recyklingu [56]. Nie należy jednak zapominać, że użycie technologii produkcji folii wielowarstwowych, z wykorzystaniem regranulatu, wymaga zastosowania zaawansowanych technologii przetwórczych, umożliwiających precyzyjną kontrolę procesu ekstruzji wielowarstwowej. Jak zauważa Ma Xiuqing w swojej pracy [63], w trakcie wytłaczania folii trójwarstwowej mogą wystąpić deformacje międzyfazowe, wywołane różnicą ciśnień w poszczególnych kanałach głowicy. Tego rodzaju zjawisko stanowi szczególne wyzwanie, zwłaszcza podczas produkcji folii z wykorzystaniem regranulatu w jednej z warstw. Precyzyjny nadzór nad procesem jest kluczowy, aby zapewnić odpowiednią proporcję między warstwami oraz zachować pożądane własności mechaniczne i funkcjonalne gotowego produktu folii. Obecnie taki nadzór można sprawować dzięki nowoczesnym systemom samouczącym się, gdzie dozowanie grawimetrycznego regranulatu LDPE do poszczególnych warstw polimeru, odbywa się automatycznie, w oparciu o dane pochodzące z systemu, tj.: zmiana gęstości czy objętość wytwarzanego materiału. Dzięki wykorzystaniu algorytmów uczenia maszynowego inteligentne systemy nie tylko precyzyjnie mogą regulować ilości komponentów w poszczególnych warstwach folii, ale także nadążnie adaptują się do zmiennych warunków procesowych, minimalizując ryzyko błędów produkcyjnych i zapewniając ciągłość i niezmienną jakość produkcji. Implementacja takiego systemu umożliwia efektywne zarządzanie składem materiałowym, co jest kluczowe dla osiągnięcia oczekiwanych własności mechanicznych i barierowych folii z udziałem regranulatu, a tym samym dla spełnienia wymagań aplikacyjnych, ekologicznych i optymalizacji kosztów produkcji [75].

Podsumowując, powyższe technologie produkcji folii wielowarstwowych oferują znaczące korzyści zarówno dla producentów wskazanych produktów z folii, jak również konsumentów i finalnie dla środowiska naturalnego, poprzez zwiększoną funkcjonalność produkcji, możliwość wykorzystania materiałów z recyklingu oraz szybką i wielopłaszczyznową adaptację do potrzeb rynku. Dalszy rozwój tych technologii i ich implementacja w przemyśle opakowaniowym ma potencjał do przededefiniowania standardów produkcji folii, prowadząc do bardziej zrównoważonych i ekonomicznie efektywnych rozwiązań.

2.3. Gospodarka Obiegu Zamkniętego

Gospodarka Obiegu Zamkniętego (GOZ, z ang. circular economy) to model ekonomiczny mający na celu maksymalne wykorzystanie zasobów poprzez ich ciągłe przetwarzanie i ponowne użycie, minimalizację odpadów oraz redukcję negatywnego wpływu na środowisko. System ten opiera się na zamknięciu cyklu życia produktów i materiałów, co oznacza, że surowce po zakończeniu życia jednego produktu są efektywnie odzyskiwane i wykorzystywane do produkcji kolejnych, przy zerowej lub minimalnej produkcji odpadów. Gospodarka obiegu zamkniętego promuje także innowacje w zakresie projektowania produktów, które powinny być łatwiejsze do zdemontowania, naprawy, ponownego użycia, odnowienia i recyklingu, w odniesieniu do doczasowych rozwiązań, co pozwala na zredukowanie konieczności korzystania z nowych surowców i energii [5,6,7].

W Unii Europejskiej (UE) GOZ stała się centralnym elementem polityki środowiskowej i ekonomicznej. Działania UE skupiają się na całym cyklu życia produktów, od fazy projektowania, przez poszczególne etapy produkcji i użycia, aż po finalne stadia recyklingu i zagospodarowania odpadów. Plan działania na rzecz GOZ w UE obejmuje liczne inicjatywy i regulacje mające na celu osiągnięcie ambitnych celów recyklingowych oraz zmniejszenie ilości odpadów trafiających na wysypiska [8,9,10, 62].

Na poziomie globalnym GOZ jest rozumiana nie tylko jako seria działań technicznych czy regulacji prawnych, ale jako kompleksowa zmiana w sposobie myślenia o produkcji, konsumpcji i zarządzaniu zasobami. To zmiana paradygmatu od linearnego modelu „weź-żyj-wyrzuć” do cyrkularnego modelu „weź-użyj-użyj ponownie”, który jest bardziej zrównoważony niż dotychczasowy system i który może efektywnie realizować współczesne wyzwania ekologiczne [8-10].

2.4. Tworzywa sztuczne a GOZ

W obliczu rosnącej produkcji i konsumpcji tworzyw sztucznych, które stały się fundamentem współczesnej gospodarki, konieczność przeciwdziałania ich negatywnym skutkom dla środowiska naturalnego nabrała szczególnego znaczenia. Zgodnie z raportem "Plastics – the Fast Facts 2023", globalna produkcja tworzyw sztucznych w 2022 roku osiągnęła poziom 400,3 milionów ton, z czego prawie 40% była przeznaczona na produkcję opakowań. Wyraźne zwiększenie produkcji tworzyw sztucznych na przestrzeni ostatnich dekad skłania do refleksji nad ich wpływem na środowisko oraz koniecznością wprowadzenia efektywnych systemów recyklingu [5]. Raport "The Circular Economy for Plastics - A European Analysis" z 2024 roku wskazuje na stopniowe, lecz zdecydowane przechodzenie europejskiego sektora

tworzyw sztucznych w kierunku gospodarki obiegu zamkniętego. Odnotowano, że od 2018 roku wzrosło wykorzystanie tworzyw sztucznych pochodzących z recyklingu o 70%. Oznacza to, że ilość recyklatu używanego do produkcji nowych tworzyw sztucznych wzrosła z około 4 milionów ton w 2018 roku do 6,8 milionów ton w 2022 roku. Ponadto, tworzywa cyrkularne stanowią obecnie 13,5% wszystkich tworzyw przetwarzanych przy produkcji nowych produktów, co jest znaczącym postępem. Jednakże, mimo tych osiągnięć, skala wykorzystania recyklatu i tworzyw cyrkularnych jest wciąż niewystarczająca do realizacji globalnych celów i założeń przepisów UE. To oznacza, że europejski sektor tworzyw sztucznych musi jeszcze bardziej zintensyfikować swoje wysiłki w zakresie recyklingu i gospodarki obiegu zamkniętego, aby w pełni sprostać wymaganiom unijnym i przyczynić się do zrównoważonego rozwoju na skalę światową [5-16].

W kontekście tworzyw sztucznych najbardziej korzystnym z punktu widzenia ekonomicznego i ekologicznego jest recykling mechaniczny, który umożliwia szybkie i bezpośrednie przetworzenie i odzyskanie materiałów w celu ponownego wprowadzenia ich do obiegu i użycia ich w produkcji nowych produktów, co zmniejsza zapotrzebowanie na surowce pierwotne i ogranicza ilość odpadów trafiających na składowiska. Przegląd literatury i najnowszych doniesień naukowych w dziedzinie recyklingu tworzyw sztucznych ujawnia, że istotnym punktem zwiększania skuteczności recyklingu mechanicznego jest stworzenie rynku zbytu dla produktów wykonanych z recyklatów. Znalezienie praktycznych zastosowań dla materiałów z recyklingu jest kluczowe dla zwiększenia ilości przetwarzanych odpadów. Możliwość implementacji recyklatów do nowych produktów z tworzyw sztucznych napędza zapotrzebowanie na materiały z recyklingu mechanicznego, co z kolei może prowadzić do zwiększenia skali procesów recyklingowych i ich dynamicznego rozwoju [7-13].

Istnieje wiele zagrożeń dla produktów z recyklingu i gospodarki obiegu zamkniętego. Jednym z nich jest aktualny system rynkowy, który promuje ciągły wzrost gospodarczy. Taki system generuje motywacje sprzeczne z założeniami i potrzebami gospodarki obiegu zamkniętego (GOZ). W środowisku gospodarczym skoncentrowanym na wzroście promuje się produkcję produktów o krótkim cyklu życia, co ogranicza zakres materiałów poddawanych recyklingowi do tych, które są ekonomicznie opłacalne i łatwiejsze do przetworzenia [8]. W koncepcyjnych założeniach gospodarki obiegu zamkniętego istnieje błędne przekonanie, że materiały z recyklingu mogą zastąpić materiały pierwotne w stosunku jeden do jednego. W rzeczywistości nie zawsze jest to możliwe i tak dla przykładu przetworzone materiały polimerowe mają często inną strukturę i nierzadko niższe własności niż ich pierwotne odpowiedniki. Wpływ recyklatów na produkt jest zdecydowanie bardziej skomplikowany niż

można przypuszczać i zależy od wielu czynników, w tym od jakości regranulatów i zastosowanych technologii produkcyjnych. Wobec tego kluczowe jest zaproponowanie rozwiązań materiałowych i technologicznych, które będą mogły skutecznie konkurować z produktami wykonanymi z tworzyw pierwotnych w warunkach gospodarki wolnorynkowej. Oczywiście, aby skutecznie wykorzystać potencjał recyklingu w dążeniu do zrównoważonego rozwoju, niezbędne jest zastosowanie holistycznego podejścia. Obejmuje ono nie tylko optymalizację procesów recyklingowych, ale także wprowadzanie innowacji technologicznych i materiałowych do produkcji, w tym także produkcji opakowań oraz zastosowanie zasad ekoprojektowania, które zapewnią łatwość recyklingu produktów końcowych. Istotne jest również rozwijanie infrastruktury wspierającej ekonomię obiegu zamkniętego oraz promowanie świadomych postaw konsumenckich, co stanowi fundament dla efektywnego systemu zarządzania odpadami. Znaczącą rolę odgrywa tutaj polityka publiczna, która poprzez odpowiednie regulacje i zachęty ekonomiczne powinna wspierać rozwój rynku materiałów zrecyklingowanych, a co za tym idzie, przyczynić się do bardziej efektywnego zastępowania produkcji pierwotnej i realizacji celów zrównoważonego rozwoju [2,9,10,56,57]

Rozwój efektywnego systemu recyklingu tworzyw sztucznych, w tym także mechanicznego, jest procesem wymagającym kompleksowego podejścia i współpracy między różnymi podmiotami: ustawodawcą, branżą produkcyjną, instytucjami badawczymi oraz społeczeństwem. Tylko poprzez zintegrowane działania możliwe jest osiągnięcie znaczącej poprawy w zakresie zrównoważonego zarządzania odpadami, co z całą pewnością przyczyni się do zmniejszenia ich negatywnego wpływu na środowisko naturalne oraz zintensyfikuje działania w zakresie wspierania idei gospodarki obiegu zamkniętego.

2.5. Recykling polietylenu

Recykling to proces przetwarzania odpadów na nowe produkty lub surowce, mający na celu ograniczenie zużycia zasobów naturalnych, zmniejszenie ilości odpadów trafiających na wysypiska śmieci, redukcję zanieczyszczeń oraz oszczędność energii. Proces ten obejmuje zbieranie i sortowanie odpadów ich czyszczenie oraz przetwarzanie w materiały, które mogą być ponownie wykorzystane w produkcji. Recykling jest kluczowym elementem gospodarki obiegu zamkniętego, promując efektywne wykorzystanie zasobów i minimalizację wpływu produktów na środowisko naturalne [6-16].

Produkcja tworzyw sztucznych, rozpoczęła się masowo około sześćdziesiąt lat temu, z założenia powinna charakteryzować się wytwarzaniem materiałów trwałych, o wysokiej odporności na biodegradację. Pierwotnie zakładano, że polimery powinny przetrwać dekady, a

nawet stulecia, bez degradacji, co czyniło je idealnymi materiałami do szerokiego zakresu zastosowań. Jednakże nikt nie zakładał, że takie myślenie może doprowadzić na przestrzeni wielu lat do wielkiej katastrofy ekologicznej. Trwałość polimerów, która była ich największą zaletą, stała się również naszym największym problemem. Dlatego też należy jasno powiedzieć, że odpady polimerowe, które gromadzą się w środowisku naturalnym i które zanieczyszczają wody, glebę jak i powietrze, w tym między innymi tworząc ogromne plastikowe wyspy na rzekach, morzach i oceanach, będąc bezpośrednią przyczyną powstawania nieprzetwarzalnych, planowanych i dzikich wysypisk śmieci, wprowadzając niepostrzeżenie do ekosystemu ogromne ilości mikroplastiku są bardzo poważnym zagrożeniem dla zdrowia, ludzi i zwierząt. Polimery mogą przetrwać dziesiątki lat, stulecia, a nawet tysiąclecia, zależnie od warunków środowiskowych, takich jak ekspozycja na światło UV, obecność tlenu i temperatura, które wpływają na ich szybkość degradacji. Proces degradacji, nawet dla polimerów biodegradowalnych, jest silnie uzależniony od obecności odpowiednich mikroorganizmów (saprobionty), co sprawia, że tempo ich rozkładu jest zróżnicowane. Skutkiem takiego procesu jest między innymi akumulacja znacznych ilości zużytych tworzyw sztucznych w środowisku naturalnym, w tym także na wysypiskach śmieci, co w prostej linii generuje problemy z zarządzaniem odpadami i w drugim kroku ich szkodliwym oddziaływaniem na nasze otoczenie [48-53].

Proces recyklingu polietylenu stanowi kluczowy element w strategii zarządzania odpadami tworzyw sztucznych, zwłaszcza w kontekście narastających problemów ekologicznych związanych z ich produkcją i wykorzystaniem. W ostatnich dekadach obserwuje się znaczący wzrost produkcji polimerów, co prowadzi do zwiększonego zużycia surowców nieodnawialnych i generowania znacznych ilości odpadów. Jak zauważył Hopewell w analizie "Plastics recycling: challenges and opportunities"[48], większość produkowanych tworzyw sztucznych wykorzystywana jest do produkcji jednorazowych opakowań, które stanowią istotny udział w strumieniu odpadów. Wyzwanie to narasta, biorąc pod uwagę trwałość polietylenu, co sprawia, że odpady te mogą zalegać na wysypiskach przez dziesięciolecia, a nawet wieki [48-53].

Recykling polietylenu oferuje możliwość znacznej redukcji powyższych problemów w skutek zmniejszenia zużycia ropy naftowej, ograniczenia emisji dwutlenku węgla oraz obniżenia ilości odpadów wymagających utylizacji. Współczesne technologie recyklingu, oparte na metodach mechanicznych, chemicznych lub hybrydowych, umożliwiają skuteczne odzyskiwanie polietylenu z odpadów i przekształcanie go w kolejnych procesach produkcyjnych w nowe użytkowe produkty. Proces mechanicznego recyklingu polietylenu,

pomimo faktu, że składa się z wieloetapowego cyklu obróbki odpadów, jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych i efektywnych metod odzysku polimeru po zużyciu i obejmuje serię operacji technologicznych takich jak: mielenie, mycie, suszenie oraz regranulację zużytego materiału. Pomimo swojej efektywności i stosunkowo niskiego wpływu na środowisko naturalne, recykling mechaniczny napotyka znaczące wyzwania związane przede wszystkim z osiągnięciem wysokiej jakości wytwarzanych regranulatów. Problematyka ta wynika głównie z kontaminacji surowca zanieczyszczeniami organicznymi i nieorganicznymi, jak również z obecności różnych polimerów w strumieniu odpadów [16,48]. Tym samym kontaminacja ta przyczynia się do obniżenia parametrów mechanicznych i termicznych przetworzonego materiału, co może znacząco ograniczać jego zastosowanie, szczególnie w produkcjach wymagających specyficznych własności wytrzymałościowych czy też termicznych.

W pracy P. Stepaniak i inni [37] przedstawiono wyniki badań regranulatów polietylenowych (LDPE), które zostały odzyskane z materiałów pochodzących z recyklingu. Wyniki te rzucają światło na znaczny potencjał ponownego wykorzystania polietylenu w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym, co może zdecydowanie przyczynić się do redukcji zapotrzebowania na surowce pierwotne i w konsekwencji zmniejszyć ich negatywny wpływ na środowisko naturalne. Opisane w publikacji badania wykazały, że regranulaty w dużej mierze zachowują istotne własności fizykochemiczne swoich poprzedników-surowców pierwotnych, takie jak wilgotność, gęstość oraz wskaźnik szybkości płynięcia, pozostając na poziomie 85-95% wartości początkowych. Są to kluczowe własności dla przyszłych zastosowań przemysłowych, zwłaszcza w produkcji opakowań, gdzie wymagana jest wysoka jakość i powtarzalność cech materiałowych. Jednakże P. Stepaniak i inni [37] zwracają również uwagę na wyzwania związane z różnorodnością chemiczną i fizyczną regranulatów, co finalnie może wpłynąć na jakość i funkcjonalność końcowych produktów. Dlatego istnieje konieczność dalszych badań i proponowania nowych rozwiązań, które pozwolą na jeszcze skuteczniejszą niż dotychczas selekcję surowców oraz efektywną optymalizację procesów przetwórczych, tak aby maksymalnie wykorzystać drzemiący w nich potencjał. Istotne jest, aby te badania koncentrowały się na rozumieniu wpływu składu chemicznego regranulatów na ich własności, a także na rozwijaniu metod ich modyfikacji i dopasowywania do konkretnych zastosowań przemysłowych [37-39].

Aby zminimalizować wpływ zanieczyszczeń, niezbędne jest wdrożenie skutecznych technologii separacji i produkcji oraz precyzyjnych metod sortowania, które pozwolą oddzielić polietylen od innych tworzyw oraz zanieczyszczeń przed jego dalszym przetwarzaniem.

Udoskonalenie procesów mycia i filtracji jest kolejnym krokiem umożliwiającym podniesienie jakości końcowego produktu. Wykorzystanie zaawansowanych systemów filtracyjnych pozwala na usunięcie mikrozanieczyszczeń, które mogą zakłócać proces przetwarzania i wpływać na jakość regranulatu. W kontekście dążenia do zwiększenia efektywności recyklingu mechanicznego, kluczowe staje się zatem nie tylko stosowanie nowoczesnych technologii, ale również implementacja rygorystycznych standardów kontroli jakości, które zapewnią uzyskanie materiału o własnościach zbliżonych do polietylenu pierwotnego.

2.6. Metoda pakowania FFS

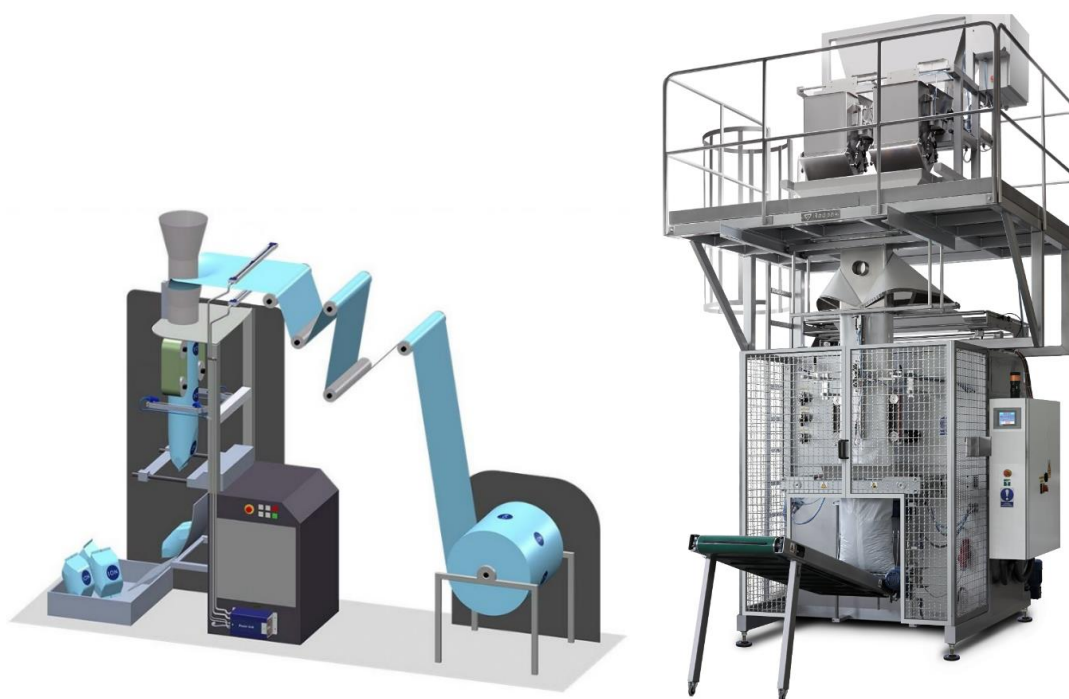
Na przestrzeni ostatnich dekad obserwujemy progres technologiczny znany jako czwarta rewolucja przemysłowa, określaną również mianem Przemysłu 4.0. Naturalnym skutkiem tego zjawiska jest także intensyfikacja wykorzystania zautomatyzowanych linii pakujących oraz wzrost zapotrzebowania na odpowiednie opakowania, stosowane w tych systemach [17].

Technologia FFS (Formowanie-Napełnianie-Zgrzewanie ang. Form-Fill-Seal), charakteryzująca się integracją trzech kluczowych etapów: formowania, wypełniania i zamykania opakowań foliowych w jeden zautomatyzowany ciąg produkcyjny. Zyskała ona na znaczeniu w drugiej połowie XX wieku, głównie w latach 70 i 80. Dzięki możliwościom jakie oferuje w zakresie wyraźnego zwiększania prędkości i efektywności procesów pakowania. Postęp w dziedzinach inżynierii, automatyki oraz nowych materiałów, w tym także użytkowych, umożliwił rozszerzenie zakresu aplikacji tej technologii na różnorodne materiały i formaty opakowań takie jak worki, saszetki, butelki i tuby. Ponadto opracowanie nowych folii FFS z wykorzystaniem recyklatów stanowiących zamiennik dla polimerów pierwotnych, wpisuje się w globalne dążenia do promowania zrównoważonego rozwoju oraz minimalizację negatywnego wpływu opakowań na środowisko naturalne, w tym także na zredukowanie śladu ekologicznego przemysłu opakowaniowego [4].

Dzięki możliwości projektowania funkcji poszczególnych warstw folii wielowarstwowych, o której pisze Joachim Stasiak [25], możliwe jest uzyskanie lepszych własności barierowych i większej wytrzymałości mechanicznej tych folii w porównaniu do folii jednowarstwowych. Folie wielowarstwowe zapewniają lepszą ochronę przed wilgocią, tlenem i światłem, niż ich odpowiedniki jednowarstwowe, co jest kluczowe w przemyśle opakowaniowym. Ich struktura umożliwia także redukcję kosztów poprzez zmniejszenie grubości folii bez utraty wytrzymałości. To zmusza technologów i projektantów procesów do zwiększenia efektywności linii pakujących, oferując jednocześnie precyzyjne pakowanie i zwiększoną funkcjonalność

produktu. [13- 16,18,25,26]. Dzięki temu wielowarstwowe folie typu FFS, zdobyły uznanie w wielu branżach, takich jak przemysł spożywczy, farmaceutyczny, a także przy pakowaniu materiałów sypkich, przykładowo węgiel, pellet, kamień, sól, torf czy kora. Zastosowanie folii FFS przyczynia się do efektywnego ograniczenia ilości odpadów foliowych, generowanych podczas pakowania, gdyż opakowania są formowane na wymiar do specyficznych potrzeb produktów, co skutkuje użyciem jedynie niezbędnej ilości materiału opakowaniowego. Takie rozwiązanie jest zgodne z myślą i wytycznymi dyrektywy 94/62/EC UE dotyczącej opakowań nadmiarowych [49]. Technologia FFS, oprócz opisanych powyżej zalet, umożliwia także łatwe nanoszenie nadruków informacyjnych bezpośrednio na opakowaniu, co jest korzystne zarówno z ekonomicznego jak i ekologicznego punktu widzenia, ograniczając tym samym stosowanie etykiet informacyjnych z dodatkowych materiałów, które mogłyby utrudniać proces recyklingu opakowania [13-18].

Proces pakowania produktów sypkich przy użyciu maszyn FFS [Rysunek 4] składa się z trzech głównych etapów. Początkowo, folia polietylenowa podawana jest w formie płaskiej taśmy do tzw. tuby formującej, która formuje ją w kształt worka. Następnie worki są wypełniane produktem, poprzez system specjalnych dozowników, precyzyjnie odmierzających ilość materiału, a następnie końcowy etap procesu polega na zamykaniu worków, najczęściej przez zgrzewanie, co zapewnia hermetyczność opakowania oraz ochronę zawartości przed czynnikami zewnętrznymi, takimi jak wilgoć [13,18].



Rysunek 4. Pionowa maszyna pakująca RM-55AI [18]

2.7. Folie opakowaniowe z dodatkiem regranulatu

Jak pokazują badania własne dotyczące wpływu dodatku regranulatu na własności mechaniczne polimerów termoplastycznych, recykling materiałów może prowadzić do degradacji ich struktury molekularnej i tym samym do obniżenia takich własności jak wytrzymałość na rozciąganie i przebicie. To zjawisko jest wynikiem procesów degradacji termicznej oraz mechanicznej, które zachodzą podczas wielokrotnego przetwarzania materiału, prowadząc do redukcji masy cząsteczkowej oraz akumulacji zanieczyszczeń w regranulacie, co wprost negatywnie wpływa na interakcje międzycząsteczkowe przetwarzanego tworzywa. Studia przeprowadzone przez Yu Lih Jiun [54] potwierdzają, że każdy cykl recyklingu zwiększa degradację materiału, co skutkuje pogorszeniem jego gęstości, wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu Younga, przez co trudne będzie osiągnięcie odpowiednich parametrów jakościowych i niezbędnej powtarzalności dla tego typu produktów [[54]. Dlatego też według powszechnej wiedzy oraz danych literaturowych zastosowanie odpowiednich receptur mieszanek oraz technologii produkcji folii wielowarstwowych umożliwi wytworzenie folii o własnościach porównywalnych do tych przypisanych materiałom pierwotnym. Przeprowadzone badania przez Dorotę Czarnecką-Komorowską [55] udowadniają, że dobór odpowiednich mieszanek zrecyklingowanego LDPE i LLDPE pozwala na osiągnięcie wyższej wytrzymałości na przebicie oraz lepszych własności wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie, w porównaniu do zmierzonych własności polimerów pierwotnych. Wykonana dodatkowo analiza badanych materiałów, z wykorzystaniem spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR), wykazała obecność zanieczyszczeń pochodzących od regranulatu, które nie pojawiły się w widmach otrzymanych dla polimerów pierwotnych, co potwierdza obecność w strukturze materiałów poprodukcyjnych mających wpływ na charakterystykę chemiczną i w konsekwencji na własności badanych mieszanek [54,55].

Al-Robaidi Amin [56] w swoich badaniach wykazał, że optymalizacja koncentracji modyfikatora EPDM oraz stabilizatora UV w recepturach trójwarstwowej folii z dodatkiem zrecyklingowanego LDPE przyczyniła się do poprawy własności przetwórczych oraz mechanicznych samej folii. Badania te wskazują, że dodanie EPDM do zrecyklingowanego LDPE znacząco poprawia jego wytrzymałość mechaniczną oraz odporność na warunki atmosferyczne, co jest szczególnie ważne w zastosowaniach takich jak tunelowe folie ogrodnicze. Wyniki te potwierdzają potencjał użycia zrecyklingowanych materiałów w produkcji wielowarstwowych folii LDPE, gdzie odpowiednie proporcje dodatku regranulatu oraz właściwych stabilizatorów mogą znacząco poprawić własności mechaniczne finalnych produktów [56].

Jak można przeczytać w publikacji Andrzeja Pacana [57] dodatek regranulatu do 40% masy folii stretch nie wpływa negatywnie na jej kluczowe parametry użytkowe, takie jak wytrzymałość na rozciąganie oraz odporność na przebicie. Dzięki temu, dodatek regranulatu pozwala na obniżenie kosztów produkcji i zmniejszenie obciążenia środowiskowego. Natomiast nie należy zapominać, że progresywny wzrost ilości regranulatu w warstwach środkowych folii, powyżej wartości 40% prowadzi do stopniowego pogorszenia tych własności, co objawia się m.in. spadkiem wytrzymałości na rozciąganie i odporności na przebicie [57].

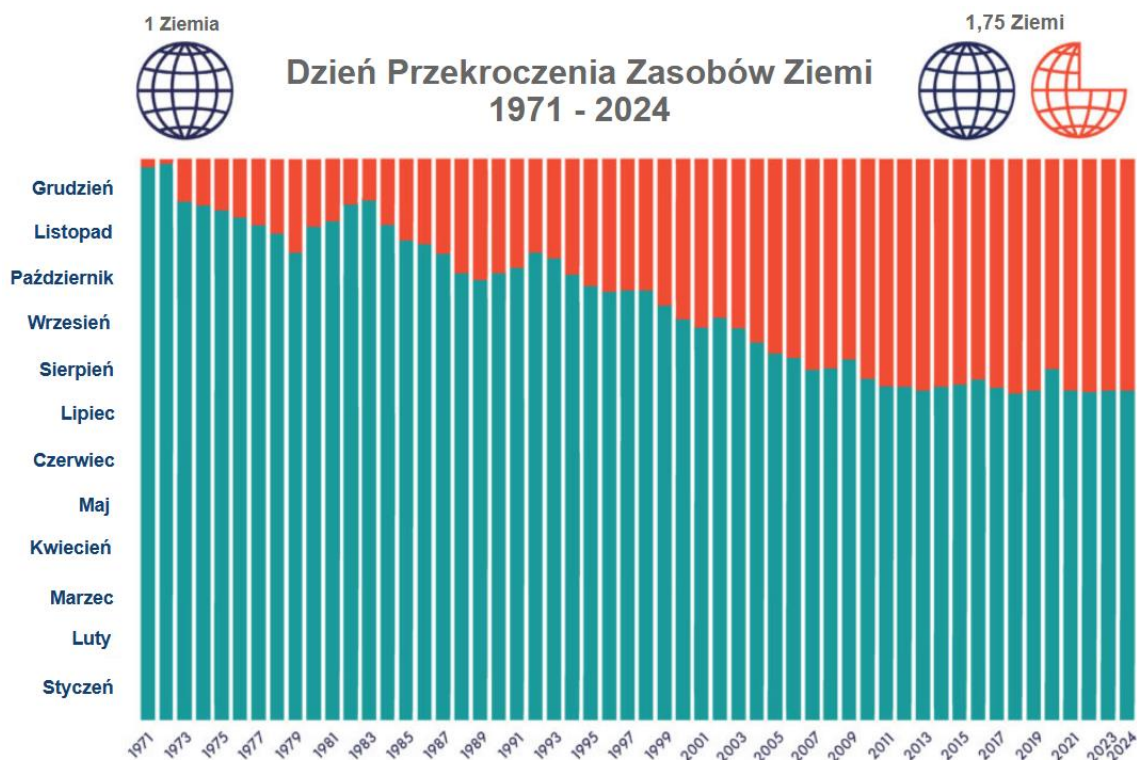
Przedstawione powyżej doniesienia literaturowe oraz własne doświadczenie laboratoryjno-produkcyjne wskazują na znaczący potencjał folii wielowarstwowych otrzymywanych ze założonych proporcji: materiał pierwotny/recyklat oraz wskazują na konieczność prowadzenia dalszych badań, zwłaszcza w kontekście struktury i przewidywanych własności materiałów poużytkowych. Należy zbadać w szczególności wpływ różnych typów stabilizatorów, które mogłyby dodatkowo zwiększyć odporność folii na procesy degradacji zarówno termicznej, jak i UV. Stabilizatory te mogą odgrywać kluczową rolę w poprawie interakcji między różnymi warstwami folii oraz w zwiększeniu integralności strukturalnej całego materiału. Dodatkowo, istotne jest zbadanie, jak różne proporcje regranulatu w poszczególnych warstwach folii wpłyną na jej własności końcowe. Tego typu badania pozwolą na optymalizację receptur, które będą dostosowane do konkretnych wymagań aplikacyjnych oraz spełnią rygorystyczne normy branży przemysłowej.

W kontekście Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ), rozwoju zrównoważonych technologii i ekonomicznego wykorzystania zasobów, intensyfikacja badań nad wielowarstwowymi foliami z dodatkiem regranulatu i stabilizatorów stanowi strategiczny kierunek rozwoju przemysłu opakowaniowego. Wyniki tych badań mogą przyczynić się nie tylko do poprawy jakości i trwałości folii z recyklatów, ale także do promowania praktyk proekologicznych w produkcji przemysłowej.

3. Badania własne

3.1. Teza i zakres pracy

Znajdujemy się w kluczowym momencie dla przemysłu tworzyw sztucznych, gdzie rosnąca świadomość społeczna podkreśla pilną potrzebę zmiany sposobu wykorzystywania zasobów naturalnych. Wszystkie użyte już surowce nieodnawialne, które nie pojawią się ponownie w obiegu technologicznym, pomniejszają sukcesywnie zasoby naturalne Ziemi, co z czasem będzie prowadzić także do całkowitego ich wyczerpania. Warto zaznaczyć, że nawet surowce odnawialne, takie jak woda czy drewno mogą się wyczerpać regionalnie lub globalnie, dlatego też niewiarygodnie ważne jest świadome zarządzanie zasobami naturalnymi naszej planety lub zasobami nam „ofiarowanymi”, tj. energia słoneczna. Dotychczasowy model gospodarczy opierał się na liniowym wykorzystaniu surowców, co oznacza cykl: wydobycie, produkcja, użytkowanie, a na końcu składowanie na wysypisku. Taki model nie jest zrównoważony w perspektywie długoterminowej i przynosi ujemny bilans zasobów, stawiając na czele naszej kultury konsumpcję i produkcję masową. Obecnie, zgodnie z danymi Global Footprint Network, Ziemia potrzebuje 1,75 roku [Rysunek 5], aby zregenerować zasoby zużywane przez ludzkość w ciągu jednego roku. Wskaźnik ten stale rośnie, co wskazuje, że przy obecnym poziomie konsumpcji potrzebujemy więcej niż jednej planety, aby przetrwać [50]. Jeszcze bardziej niepokojące są kwestie związane z zasobami nieodnawialnymi. Już w latach 70 autorzy słynnego raportu Klubu Rzymskiego „Granice wzrostu” zwrócili uwagę, że w ograniczonym systemie, jakim jest nasza planeta, nie jest możliwy nieskończony wzrost. Stwierdzili, że granice wzrostu będą wyznaczać dostępność surowców przewidując, że ich wyczerpanie może prowadzić do załamania gospodarki [49]. Dlatego tak ważne jest, aby uniknąć postępującej katastrofy ekologicznej, działać zgodnie z filozofią zrównoważonej konsumpcji czyli świadomego wykorzystania dostępnych zasobów przy jednoczesnym zminimalizowaniu szkodliwego wpływu na środowisko naturalne. Mając to na uwadze, warto zwrócić szczególną uwagę na tworzywa polimerowe i możliwości ich zrównoważonego wykorzystania.



Rysunek 5. Dzień Przekroczenia Zasobów Ziemi od 1971 do 2024 roku, ilustrujący nasilenie przekroczenia biopojemności Ziemi z roku na rok [51]

Tworzywa sztuczne to materiały syntetyczne, produkowane głównie na bazie surowców nieodnawialnych, takich jak ropa naftowa lub gaz ziemny. Skutkiem ubocznym procesu produkcji materiałów polimerowych jest emisja szkodliwych gazów cieplarnianych do atmosfery, tj.: dwutlenku węgla i metanu. Szacuje się na dzień dzisiejszy, że do 2050 produkcja polimerów będzie odpowiedzialna za wytworzenie 56 gigaton gazów cieplarnianych, co jest odpowiednikiem emisji gazów generowanych przez kilka tysięcy elektrowni opalanych węglem [80]. Jednakże na dzień dzisiejszy nie ma lepszej alternatywy na wiele produktów wykonywanych z tworzyw sztucznych, w tym dla obszaru medycyny, przemysłu elektronicznego, motoryzacyjnego, budownictwa, czy branży opakowaniowej. Ponadto nie należy zapominać, że w wyróżnionych przypadkach, tak jak ma to miejsce w sektorze medycznym konieczne jest stosowanie tworzyw pierwotnych, wcześniej nie przetworzonych, o znanym pochodzeniu. Jest to oczywiście związane z bezpieczeństwem i zdrowiem pacjentów i personelu medycznego. Tego typu obostrzeń nie ma jednak w branży opakowaniowej, budowlanej czy motoryzacyjnej, gdzie opakowanie i inne produkty mogą być wykonane w całości lub przy udziale tworzyw pochodzących z recyklingu [48].

W Europie nie posiadamy dużych zasobów naturalnych, jako kontynent jesteśmy uzależnieni od zewnętrznych dostawców surowców. Równocześnie jednak produkujemy setki

milionów ton produktów z tworzyw sztucznych, w tym dużą część (około 40%) [5] stanowią opakowania, które są z reguły po krótkim czasie użytkowania, po prostu są wyrzucane do śmieci, co w połączeniu z dużą ilością innych odpadów polimerowych, stanowi globalny problem środowiskowy. W 2020 r. wg. Conversio Market & Strategy GmbH w UE27+3 zebrano przez cały rok ponad 29 mln ton polimerowych odpadów użytkowych z tworzyw sztucznych. Ponad jedna trzecia zebranych śmieci z tworzyw sztucznych została przekazana do zakładów recyklingu w UE-27+3 i poza nią, 23% pozostało na składowiskach, a blisko połowa została wykorzystana w charakterze paliwa, do produkcji energii [5]. Nie należy zapominać, że polimery stanowią poważny problem jako odpad, stwarzający bardzo realne zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi i zwierząt, przede wszystkim z uwagi na swoje własności (wytrzymałość, elastyczność, odporność na UV) oraz długi czas rozkładu, który szacuje się w przedziale od 100 do 1000 lat [5,6]. Dlatego tak istotne jest zrównoważone podejście do tematu śmieci polimerowych, które w dużym stopniu minimalizuje ich negatywny wpływ na środowisko naturalne, od samego początku ich produkcji, a skończywszy na zawróceniu ich do obiegu gospodarki. Tworzywa sztuczne mają tę dobrą cechę, że można je przetwarzać ponownie w surowiec do produkcji (proces recyklingu). Na dzień dzisiejszy posiadamy wiedzę i mamy rozwiązania, które pozwalają nam stosunkowo niskimi kosztami finansowymi i środowiskowymi zawrócić odpadowe tworzywa sztuczne ze składowisk do produkcji (zgodnie z zasadami circular economy).

Podstawowym problemem z zastosowaniem recyklatów, jako zamiennika materiałów pierwotnych jest ich niejednorodność chemiczna i strukturalna. Stąd też własności mechaniczne i przetwórcze tworzyw pochodzących z recyklingu cechują się dużo większym zakresem parametrów, takich jak wytrzymałość na rozciąganie, elastyczność, odporność na uderzenia i stabilność termiczna, w porównaniu do tworzyw pierwotnych. Stwarza to duży problem między innymi w procesie automatycznego pakowania, gdzie konieczna jest wysoka jakość folii opakowaniowych i duża powtarzalność parametrów.

Mając powyższe na uwadze, głównym celem niniejszej pracy jest wytworzenie i charakterystyka trójwarstwowego kompozytu w formie folii opakowaniowej, który będzie wykazywał się własnościami pierwotnych tworzyw, tj. wysoka wytrzymałość mechaniczna, odporność na warunki atmosferyczne, dobra zgrzewalność i jednorodność produktu, przy jednoczesnym wykorzystaniu jak największej ilości materiałów pochodzących z recyklingu. Dzięki temu dążymy do osiągnięcia zrównoważonego i ekologicznego rozwiązania, które nie tylko spełni wymagania techniczne, ale także przyczyni się do zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko naturalne, poprzez zmniejszenie zużycia surowców pierwotnych.

Celem dodatkowym, będącym pochodną celu głównego, jest opracowanie procedury weryfikacji przydatności regranulatu do aplikacji w foliach opakowaniowych typu FFS.

Obowiązkowo założonym celem na przyszłość dla nas wszystkich jest dążenie do opracowania rozwiązania, w ramach którego będzie możliwe całkowite wyeliminowanie lub zastąpienie polimerów pierwotnych ich zamiennikami w postaci regranulatów.

Na podstawie szerokiego przeglądu literaturowego oraz przeprowadzonych obszernych badań własnych sformułowano następującą tezę pracy doktorskiej:

Możliwe jest wytworzenie zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju, trójwarstwowych folii opakowaniowych LDPE typu FFS, metodą rozdmuchu, wspomaganą precyzyjnym systemem dozowania grawimetrycznego, z zastosowaniem regranulatu LDPE i wypełniacza mineralnego, przy zadanych parametrach procesu, zapewniających powtarzalność struktury i oczekiwanych własności mechanicznych oraz termicznych folii polimerowych.

3.2. Materiały do badań

Produkcja innowacyjnych folii opakowaniowych może być obecnie postrzegana, jako kluczowa w branży opakowaniowej, przyjmując szczególne znaczenie w kontekście zrównoważonego rozwoju oraz idei gospodarki obiegu zamkniętego. Proces produkcji folii opakowaniowych może być realizowany zarówno z wykorzystaniem technologii jednowarstwowych, jak i wielowarstwowych. Biorąc pod uwagę potrzebę zaspokojenia dzisiejszych wysokich standardów funkcjonalnych i ekologicznych produktów, istotne jest skupienie się na technologii produkcji folii wielowarstwowych, która z powodzeniem istnieje już na rynku o wielu lat, pozwalając na dużą swobodę w zakresie projektowania struktury i własności folii. Opracowanie i implementacja funkcjonalnych rozwiązań wykorzystujących recyklaty oraz wypełniacze mineralne przy produkcji folii opakowaniowych stanowi krok ku szybkiej i efektywnej adaptacji tych innowacji w branży opakowaniowej. Takie podejście nie tylko wspiera zasady ekologiczne, ale również umożliwia przemysłowi opakowaniowemu zwiększenie swojej konkurencyjności poprzez wprowadzenie na rynek produktów zrównoważonych i przyjaznych dla środowiska.

Analiza dostępnych technologii produkcji folii pokazała, że metoda trójwarstwowa stanowi najlepsze rozwiązanie pod kątem adaptacji do zróżnicowanych potrzeb rynku oraz optymalizacji własności końcowego produktu. Ponieważ ta technologia charakteryzuje się wysoką elastycznością w konfiguracji warstw, pozwala na precyzyjne projektowanie ich składu, łącznie materiałów z użyciem produktów pochodzących z recyklingu, specjalnych

dotychczas i wypełniaczy, umożliwiając tym samym dokładne zaplanowanie końcowych własności mechanicznych, barierowych oraz estetycznych przewidywanych aplikacji opakowaniowych. Materiały pochodzące z recyklingu mogą być skutecznie stosowane w warstwie środkowej trójwarstwowych folii, minimalizując tym samym ich negatywny wpływ na własności mechaniczne i estetyczne gotowego produktu.

W ramach badań nad nowymi rozwiązaniami materiałowymi w technologii produkcji folii opakowaniowych, kluczowym etapem była analiza oraz ocena własności folii referencyjnej, która stanowi punkt wyjścia dla dalszych badań. Jako folię referencyjną wybrano folię produkowaną zgodnie z obowiązującą recepturą stosowaną w firmie Total-Chem Sp. z o.o. do wytwarzania folii typu FFS (Form-Fill-Seal), gdzie wykorzystuje się wyłącznie polietylen pochodzenia pierwotnego. Folia typu FFS, ze względu na swoje zastosowanie w procesach automatycznego formowania, wypełniania i zamykania opakowań, musi spełniać szereg rygorystycznych wymagań dotyczących wytrzymałości mechanicznej, elastyczności, odporności na rozdieranie oraz estetyki. Materiały pierwotne, z których jest wykonana, zapewniają wysoką jakość i jednorodność produktu, co jest niezbędne do zapewnienia ciągłości i efektywności procesów pakowania na liniach automatycznych.

Analiza własności folii wykonanych z materiałów pierwotnych stanowiła istotny krok w procesie badawczym, pozwalając na określenie bazowych parametrów, z którymi mogą być porównywane parametry i własności folii modyfikowanych, zawierających w swojej strukturze tworzywa z recyklingu i inne dodatki.

W celu dokładnego odzwierciedlenia warunków przemysłowych w środowisku laboratoryjnym, podczas przygotowania folii do badań eksperymentalnych zastosowano trójwarstwową konfigurację folii, reprezentowaną przez układ warstw A-B-C [Rysunek 6].

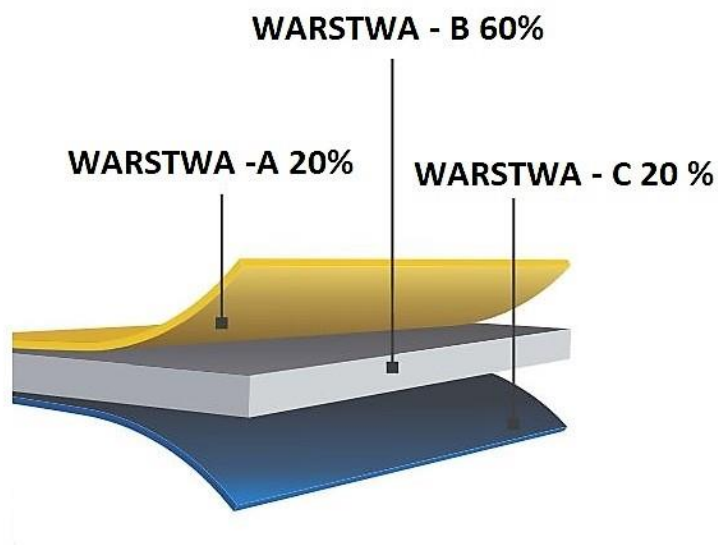
Wytłaczarka A – 20% - warstwa zewnętrzna okładzina.

Wytłaczarka B – 60% - warstwa środkowa rdzeń.

Wytłaczarka C – 20% - warstwa zewnętrzna okładzina.

Wykorzystanie trzech różnych wytłaczarek, pozwoliło na precyzyjne przygotowanie poszczególnych warstw folii. Wytłaczarka A i C, odpowiadające za formowanie zewnętrznych warstw produktu, zapewniły po 20% materiału, co gwarantuje optymalną ochronę warstwy środkowej oraz nadaje folii odpowiednie własności estetyczne i funkcjonalne, takie jak kolor, zgrzewalność, wytrzymałość na rozerwanie i odporność na przebicie. Z kolei wytłaczarka B, tworząca 60% całkowitej struktury produktu, odpowiada za wytworzenie warstwy środkowej, czyli rdzenia folii, który jest kluczowy dla zachowania jej integralności oraz wytrzymałości opakowania. Sumaryczna grubość wszystkich warstw w przygotowanych foliach, wyniosła

0,11 mm i została dostosowana tak, aby odzwierciedlać standardowe wymagania dotyczące folii opakowaniowych wykorzystywanych w przemyśle.



Rysunek 6 Rozkład warstw folii 3-warstwowej

W ramach przygotowania folii do badań, utrzymano jednolitą kompozycję materiałową dla warstw zewnętrznych, oznaczonych jako A i C. Celem takiego podejścia było wiernie odwzorowanie oryginalnej receptury folii, co osiągnięto poprzez dodanie stabilizatora UV oraz barwnika białego (TiO_2) do mieszanki surowców. Skład chemiczny warstw zewnętrznych charakteryzował się zawartością 33% pierwotnego polietylenu o niskiej gęstości (LDPE) oraz 60% liniowego polietylenu metalocenowego (mLDPE), wzbogacony dodatkowo przez 2% stabilizatora UV dla ochrony przed promieniowaniem ultrafioletowym oraz 5% barwnika białego na bazie TiO_2 , zwiększającego atrakcyjność wizualną folii.

Natomiast warstwa środkowa, oznaczona jako B, w próbie referencyjnej, składała się w 95% z pierwotnego polietylenu LDPE, z dodatkiem 2% stabilizatora UV i 3% barwnika białego, aby zapewnić jednolite własności ochronne i estetyczne dla całej struktury folii. Taka kompozycja materiałowa miała na celu zapewnienie optymalnej równowagi między własnościami funkcjonalnymi i ekonomicznymi produktu. Jednakże nie uwzględniała w pełni aspektów związanych z ochroną środowiska.

W dalszej części badań, głównym obszarem eksperymentalnych modyfikacji była właśnie warstwa B. W ramach tych działań, 95% zawartości pierwotnego polietylenu LDPE we wskazanej warstwie zastąpiono materiałem z recyklingu w połączeniu z wypełniaczem mineralnym. Takie zmiany wprowadzono w celu zbadania możliwości zwiększenia zrównoważonego charakteru produkcji folii przez wykorzystanie odzyskanych polimerów, a

także oceny wpływu takiej modyfikacji na kluczowe własności produktu, takie jak wytrzymałość na rozciąganie i rozrywanie, elastyczność oraz zgrzewalność.

Wybór odpowiednich materiałów w zastępstwie pierwotnego polietylenu był bardzo istotną kwestią całego projektu. Modyfikacja węglanem wapnia oraz regranulatami o nieokreślonych parametrach mogłaby spowodować trudności w zachowaniu powtarzalności wyników badań w skali przemysłowej. Dlatego w pierwszej kolejności dokonano analizy i doboru dostępnych materiałów wsadowych, stosowanych w technologiach rozdmuchu. Przygotowano próbki regranulatów własnych, produkowane przez firmę Total-Chem Sp. z o.o. oraz pozyskano próbne partie regranulatów LDPE, z siedmiu różnych firm produkcyjnych z Polski, Węgier oraz z Czech. Następnie określono morfologie, kolor i zapach pozyskanych próbek (regranulatów) i zaklasyfikowano je do odpowiednich grup, zgodnie z rozmowami przeprowadzonymi z przedstawicielami dostawców, przeglądem kart technicznych produktów oraz badaniami przeprowadzonymi we własnym zakresie. W dalszej części dokonano precyzyjnego przeglądu rynku, odnośnie dostępnych wypełniaczy mineralnych i zakupiono próbki wypełniaczy od pięciu producentów: Piotrowice II, Global Color Polska z Polski oraz z firm GCR z Hiszpanii, Wandaa GMBH z Niemiec i Omya z Szwajcarii. Przeprowadzono analizę kart technicznych poszczególnych wypełniaczy, w tym określono rodzaj stosowanego minerału, procentowy stopień wypełnienia minerałem, wielkość ziarna i gęstość, co miało kluczowe znaczenie dla własności produkowanego filmu polietylenowego, w szczególności na wytrzymałość na rozrywanie. Wybrane porcje wypełniaczy scharakteryzowano z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej, co pozwoliło przede wszystkim zweryfikować informacje na temat wielkości ziaren i pozwoliło dokonać optymalnego wyboru wypełniacza o zadanych parametrach.

Po opracowaniu kryteriów dla regranulatu:

- gęstość [g/cm³],
- wskaźnik szybkości płynięcia tworzywa [g/10min],
- filtracja produkcyjna [μm],

i wypełniaczy mineralnych:

- zawartość węglanu wapnia [%],
- zawartość polimeru [%],
- gęstość [g/cm³],
- wskaźnik szybkości płynięcia [g/10min],
- średnia wielkość ziarna (D98) [μm],

wybrano produkty mieszczące się w zadanych wskaźnikach.

Jako materiały bazowe zastosowano granulaty LDPE SABIC 2100 N0W [Tabela 1].

Tabela 1. Podstawowe własności użytego polietylenu LDPE SABIC 2100 N0W [83]

WŁAŚCIWOŚĆ	WARTOŚĆ	JEDNOSTKA
Gęstość	921	kg/m ³
Wskaźnik szybkości płynięcia, MFR _(190OC, 2,16kg)	0,33	dg/min
Wytrzymałość na rozciąganie w kierunku wzdłużnym	28	MPa
Wydłużenie przy zerwaniu w kierunku wzdłużnym	200	%
Temperatura mięknięcia Vicata	93	C°

oraz mLDPE ELITE 5400GS [Tabela 2], który stanowi 24% składu folii E11 oraz modyfikowanych. Polietylen mLDPE ELITE 5400GS jest kluczowym elementem oryginalnej receptury folii FFS. Początkowo, folie FFS były produkowane w wersji jednowarstwowej z użyciem standardowego LDPE, jak LDPE SABIC 2100 N0W. Ze względu na własności swoje organiczne własności termiczne, standardowy LDPE znacząco ograniczał wydajność pakowania, ponieważ wymagał około 4-5 sekund na stabilizację zgrzewu pod kątem wytrzymałości mechanicznej. W odpowiedzi na potrzebę zwiększenia efektywności linii pakujących, wprowadzono modyfikacje polegające na dodaniu mLLDPE, który zastosowano w liniach wielowarstwowych, ograniczając jego użycie jedynie do warstw zewnętrznych. Rozwiązanie to pozwoliło skrócić czas zgrzewu do 1-2 sekund, jednocześnie zachowując sztywność folii i minimalizując wzrost kosztów produkcji. W efekcie mLDPE ELITE 5400GS stał się kluczowym komponentem w recepturze folii FFS

Tabela 2. Podstawowe własności metalocenowego polietylenu liniowego mLDPE ELITE5400GS [85]

WŁAŚCIWOŚĆ	WARTOŚĆ	JEDNOSTKA
Gęstość	916	kg/m ³
Wskaźnik szybkości płynięcia, MFR _(190OC, 2,16kg)	1,0	dg/min
Wytrzymałość na rozciąganie w kierunku wzdłużnym	54	MPa
Wydłużenie przy zerwaniu w kierunku wzdłużnym	640	%
Temperatura mięknięcia Vicata	90	C°

W składzie oryginalnej receptury folii FFS wchodziły również [Tabela 5]:

- Koncentrat biały POLI-CH WHITE 172 XQN stosowany jako barwnik biały, wykonany na nośniku polietylenowym, z dwutlenkiem tytanu TiO₂, jako pigmentem w stężeniu 70%. Stosowanym we wszystkich warstwach folii zgodnie z recepturą przedstawioną w

Tabela 5. Bazowa receptura do produkcji folii typu FFS Dodawany w ilości 5% do warstw A i C oraz 3% do warstwy B.

- Stabilizator UV POLI-CH UV22H stosowany we wszystkich warstwach folii, w ilości 2% w celu ochrony przed degradacją wywołaną promieniowaniem ultrafioletowym.
- Środek pomocniczy POLI-CH AB 5S - dodatek antyblokujący zmniejszający adhezję na powierzchni folii. Stosowany w ilości 3% do warstw zewnętrznych A i C.

Do modyfikacji wybrano następujące materiały:

- regranulat LDPE producent: Sinoma ul. Brzeska 2, 31-998 Kraków – materiał oznaczono: regranulat RPE1 [Tabela 3],

Tabela 3. Podstawowe własności regranulatu RPE1

WŁAŚCIWOŚĆ	WARTOŚĆ	JEDNOSTKA
Gęstość	910-940	kg/m ³
Wskaźnik szybkości płynięcia, MFR _(190OC, 2,16kg)	0,8-1,5	dg/min
Wytrzymałość na rozciąganie w kierunku wzdłużnym	12-16	MPa
Wydłużenie przy zerwaniu w kierunku wzdłużnym	625-750	%
Temperatura mięknięcia Vicata	92	C°

- wypełniacz CaCO₃ producent: GCRgroup Carrer Boters, s/n, 43717 La Bisbal del Penedès, Tarragona, Hiszpania – materiał oznaczono: wypełniacz G422 [Tabela 4],

Tabela 4. Podstawowe własności wypełniacza G422 [84]

WŁAŚCIWOŚĆ	WARTOŚĆ	JEDNOSTKA
Gęstość	1,2	g/cm ³
Wskaźnik szybkości płynięcia, MFR _(190OC, 2,16kg)	1,8	dg/min
Średnia wielkość cząstek (D ₅₀)	6	μ
Zawartość węgla wapnia	80	%
Zawartość polimeru	20	%
Wilgotność	<0,08	%

Opracowano plan przygotowania próbek, który w pierwszej części podzielono na trzy etapy:

ETAP I – wykonanie folii referencyjnej, będącej wierną kopią folii FFS produkowaną na linii przemysłowej w firmie Total-Chem sp. z o.o. [Tabela 5].

Tabela 5. Bazowa receptura do produkcji folii typu FFS

FOLIA 3-WARSTWOWA (COEX)					
NAZWA	PRODUCENT	OZNACZENIE	GĘSTOŚĆ [g/cm ³]	MFI [g/10min]	DOZOWANIE [%]
WYTŁACZARKA A					
GRANULAT LDPE	SABIC	2100N0W	0,921	0,3	30%
GRANULAT mLLDPE	DOW	ELITE5400GS	0,916	1	60%
BARWNIK	GCP	POLI-CH WHITTE 172 XQN	2,04	>2,0	5%
ANTYBLOK	GCP	POLI-CH AB 5S	0,94	>2,0	3%
STABILIZATOR UV	GCP	POLI-CH UV22H	0,96	>2,0	2%
					100%
WYTŁACZARKA B					
GRANULAT LDPE	SABIC	2100N0W	0,921	0,3	95%
BARWNIK	GCP	POLI-CH WHITTE 172 XQN	2,04	>2,0	3%
STABILIZATOR UV	GCP	POLI-CH UV22H	0,96	>2,0	2%
					100%
WYTŁACZARKA C					
GRANULAT LDPE	SABIC	2100N0W	0,921	0,3	30%
GRANULAT mLLDPE	DOW	ELITE5400GS	0,916	1	60%
BARWNIK	GCP	POLI-CH WHITTE 172 XQN	2,04	>2,0	5%
ANTYBLOK	GCP	POLI-CH AB 5S	0,94	>2,0	3%
STABILIZATOR UV	GCP	POLI-CH UV22H	0,96	>2,0	2%
					100%

ETAP II – przygotowanie folii z regranulat RPE1. Założono przygotowanie 5 folii z zmodyfikowaną warstwą „B”, ze skokiem zawartości regranulatu RPE1 co 20%. Skok wartości regranulatu, określono na podstawie wieloletniego doświadczenia technologicznego w tym zakresie oraz prób technologicznych i wykonanych badań wytrzymałościowych otrzymanych próbek.

Według założenia, modyfikacji poddano tylko warstwę „B”, w tym pierwotny polimer, granulatu LDPE SABIC 2100 N0W, który stanowił 95% warstwy „B”, pozostałe 5%, które nie uległo zmianie to barwnik biały POLI-CH WHITTE 172 XQN – 3% oraz stabilizator UV POLI-CH UV22H 2%. Zachowanie tych proporcji było konieczne, z uwagi na dokładnego odwzorowania składu folii wytwarzanej i stosowanej w przemyśle.

W ETAPIE II przygotowano folię z zmiennej ilości regranulatu LDPE w warstwie B

- E.II.2.1 – 20% regranulatu RPE1 + 80% granulatu LDPE SABIC 2100 N0W,
- E.II.2.2 – 40% regranulatu RPE1 + 60% granulatu LDPE SABIC 2100 N0W,
- E.II.2.3 – 60% regranulatu RPE1 + 40% granulatu LDPE SABIC 2100 N0W,
- E.II.2.4 – 80% regranulatu RPE1 + 20% granulatu LDPE SABIC 2100 N0W,
- E.II.2.5 – 100% regranulatu RPE1+ 0% granulatu LDPE SABIC 2100 N0W.

Tabela 6. Własności mechaniczne przy rozciąganiu folii badanych w ETAPIE II, wydłużenie przy zerwaniu [%]

Próbka	Wzdłuż kierunku wytłaczania	odch.stan.	W poprzek kierunku wytłaczania	odch.stan.
	[%]	[%]	[%]	[%]
E11	200	15,00	190	17,00
EII.2.1	240	35,00	250	40,00
EII.2.2	270	41,00	260	48,00
EII.2.3	280	48,00	290	35,00
EII.2.4	280	047,00	290	41,00
EII.2.5	290	42,00	245	49,00
	średnie odchylenie stand.	38,00	średnie odchylenie stand.	38,33

Analiza wyników badań wydłużenia przy zerwaniu przedstawionych w tabeli Tabela 6 prezentuje wpływ zawartości regranulatu RPE1 na własności mechaniczne folii badanych w ETAPIE II. Zarówno wzdłuż, jak i w poprzek kierunku wytłaczania, średnie wydłużenie przy zerwaniu folii zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości regranulatu. Pomimo wyraźnej tendencji wzrostowej wydłużenia przy zwiększaniu zawartości regranulatu, wyniki badania wykazują znaczące rozbieżności w seriach badawczych, co skutkuje dużymi odchyleniami standardowymi. Te rozbieżności podkreślają konieczność dalszej optymalizacji procesu produkcji folii wielowarstwowych w celu uzyskania bardziej jednorodnych własności mechanicznych.

W ETAPIE III – założono przygotowanie folii z modyfikacją oryginalnej receptury wypełniaczem Granic 422. Zastosowanie wypełniacza wydają się kluczowe z uwagi na fakt, że wypełniacz kredowy wpływa pozytywnie na stabilizację procesu wytłaczania, w szczególności podczas produkcji folii z udziałem regranulatów. Wypełniacz pomaga w ujednorodnieniu tworzywa co finalnie wpływa na poprawę własności wytrzymałościowych gotowych folii. Należy jednak pamiętać, że zbyt duży (większy niż 40%) dodatek wypełniacza może wyraźnie obniżyć własności wytrzymałościowe folii. Dozowanie wypełniacza, określono na podstawie zaleceń wynikających z kart technicznych, prób technologicznych i wykonanych badań wytrzymałościowych oraz na podstawie własnego doświadczenia w tym zakresie. Założono przygotowanie 3 folii z zmodyfikowaną warstwą „B” o 20, 40 i 60%. Wytwarzanie folii z większym od 60% udziałem wypełniacza nie jest wskazane, ponieważ głównie zależy nam na wprowadzeniu do folii jak największej ilości regranulatu LDPE. Badania wytrzymałościowe folii wykonanych z powyższych mieszanek pozwolą na określenie wpływu wypełniacza CaCO₃ na wytrzymałość folii oraz pomogą określić maksymalną ilość jego dozowania.

W ETAPIE III, tak jak w ETAPIE II dokonano modyfikacji 95% warstwy B pozostałe 5% stanowiły barwnik i stabilizator UV. Przygotowano próbki ze zmienną zawartością wypełniacza kredowego.

- E.III.2.1 – 20% wypełniacza CaCO₃ + 80% granulatu LDPE SABIC 2100 N0W,
- E.III.2.2 – 40% wypełniacza CaCO₃ + 60% granulatu LDPE SABIC 2100 N0W,
- E.III.2.3 – 60% wypełniacza CaCO₃ + 40% granulatu LDPE SABIC 2100 N0W.

Tabela 7. Własności mechaniczne przy rozciąganiu folii badanych w ETAPIE III, wydłużenie przy zerwaniu [%]

Próbka	Wzdłuż kierunku wytłaczania	odch.stand.	W poprzek kierunku wytłaczania	odch.stand.
	[%]	[%]	[%]	[%]
E11	200	15,00	190	17,00
EIII.2.1	160	11,00	150	15,00
EIII.2.2	140	13,00	140	14,00
EIII.2.3	120	10,00	110	15,00
	średnie odchylenie stand.	12,25	średnie odchylenie stand.	15,25

Analiza wyników wydłużenia przy zerwaniu, przedstawionych w tabeli Tabela 7, dotyczy wpływu zawartości wypełniacza CaCO₃ na własności mechaniczne folii badanych w ETAPIE III. Wyniki wskazują, że wzrost zawartości węgla wapnia CaCO₃ w badanych foliach prowadzi do spadku wydłużenia przy zerwaniu zarówno wzdłuż, jak i w poprzek kierunku wytłaczania folii. Jednocześnie wyniki poszczególnych próbek w badanych seriach są powtarzalne, co potwierdzają relatywnie niskie wartości odchyłeń standardowych. Sugeruje to, że dodatek węgla wapnia, w połączeniu z regranulatem, może synergicznie wpływać na poprawę i stabilizację własności mechanicznych modyfikowanych folii.

ETAPIE IV polegał na przygotowaniu folii, na podstawie mieszanek opracowanych zgodnie z wynikami badań folii wykonanych w ETAPACH II i III. W etapie II badano wpływ regranulatu RPE1 na własności wytworzonych folii. Z kolei w etapie III badano wpływ węgla wapnia CaCO₃ (ozn. G422) na własności wytworzonych folii. Głównym założeniem opisywanej pracy doktorskiej było użycie przy produkcji jak największej ilości regranulatu z folii PE w składzie wytwarzanej folii FFS, aby maksymalnie zastąpić oryginalne tworzywo w warstwie środkowej (B) trójwarstwowej folii opakowaniowej. Dlatego do IV ETAPU badań zostały zakwalifikowane tylko próbki o największej zawartości regranulatu RPE1 w środkowej warstwie, zgodnie z poniższym schematem:

- E.II.2.3 – 60% regranulatu RPE1 + 40% granulatu LDPE
- E.II.2.4 – 80% regranulatu RPE1 + 20% granulatu LDPE

- E.II.2.5 – 100% regranulatu RPE1+ 0% granulatu LDPE

Wyniki badań wytrzymałościowych folii wyprodukowanych w etapie II wskazywały duże odchyłki. Powodem takich wyników był najpewniej wpływ dodanego recyklatu. Dlatego też w celu ustabilizowania otrzymanych wyników przygotowano receptury, w których wzięto pod uwagę wyniki badań wytrzymałościowych folii z etapu III, w których dodano wypełniacz kredowy zastępujący pierwotny granulak. Wypełniacz kredowy pogarszał wyniki wytrzymałości na rozciąganie otrzymanych próbek, ale folia wyprodukowana przy udziale CaCO_3 charakteryzowała się dużo mniejszymi odchyłkami badanych wartości. W tabeli Tabela 8 przedstawiono siedem zaproponowanych i przygotowanych receptur. Jako próbę odniesienia/referencyjną zastosowano folię oznaczoną E.I.1 zawierającą tylko polimery pierwotne odwzorowującą folię FFS produkowaną na linii przemysłowej w firmie Total-Chem sp. z o.o.

Tabela 8. Receptury przygotowane do badań w ETAPIE IV

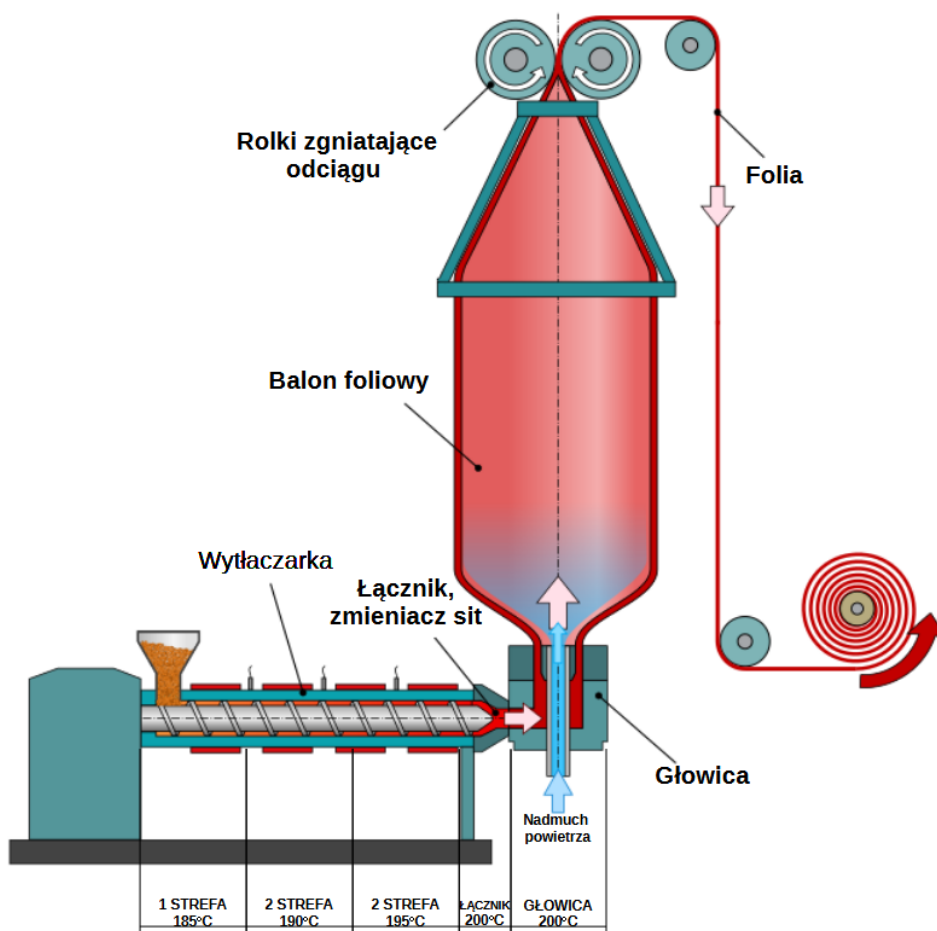
NAZWA	95% WARSTYW "B"			SUMA
	REGRANULA T RPE1	WYPEŁNIACZ CaCO_3	GRANULAT LDPE	
EI1.REF.	0%	0%	100%	100,00%
EIV601	60%	10%	30%	100,00%
EIV602	60%	20%	20%	100,00%
EIV603	60%	30%	10%	100,00%
EIV604	60%	40%	0%	100,00%
EIV801	80%	10%	10%	100,00%
EIV802	80%	20%	0%	100,00%
EIV100	100%	0%	0%	100,00%

Folie z opracowanych receptur z poszczególnych etapów przygotowano metodą rozdmuchu swobodnego na 3-warstwowej linii laboratoryjnej Labtech Engineering Co., Ltd. Model LF-250 o średnicy ślimaków 20 [mm] i stosunku $L/d = 30$. [Rysunek 8]. Przed rozpoczęciem procesu produkcyjnego, cały materiał poddano suszeniu w temperaturze 80°C , używając suszarki szufladowej SHINI CD-5 przez okres 120 minut, aby zminimalizować zawartość szkodliwej w produkcji wilgoci. W trakcie produkcji folii nie dokonywano zmian parametrów operacyjnych linii produkcyjnej. Na poszczególnych strefach wytłaczarek A, B i C ustawiono jednolite temperatury procesowe.

Parametry temperaturowe poszczególnych stref przedstawiały się następująco:

- Pierwsza strefa: 185°C,
- Druga strefa: 190°C,
- Trzecia strefa: 195°C,
- Łącznik z głowicą: 200°C.

Na głowicy ustawiono temperaturę wynoszącą 200°C [Rysunek 7].



Rysunek 7. Schemat technologiczny procesu wytłaczania folii rozdmuchowej z wykorzystaniem wyłaczarki i głowicy nadmuchowej z podziałem na strefy grzewcze [74]

Ciśnienie stopu polimeru podczas procesu utrzymywało się na poziomie 250-260 barów. Aby wiernie odwzorować warunki produkcyjne, zastosowano stopień rozdmuchu $BUR = 3$ (stopień rozdmuchu, znany również jako BUR, Blow-Up Ratio, to stosunek średnicy balonu foliowego do średnicy wylotu głowicy nadmuchowej. Inaczej, BUR określa, jak bardzo balon foliowy jest rozdmuchany, rozszerza się w porównaniu do swojej pierwotnej średnicy po

wylocie z głowicy), co jest kluczowe dla uzyskania oczekiwanej jakości i własności mechanicznych folii.



Rysunek 8. Linia laboratoryjna Labtech Engineering Co., Ltd. Model LF-250 - Instytut Nowych Syntez Chemicznych Puławy.

Celem pracy doktorskiej jest wykonanie produktu spełniającego założone funkcje użytkowe, w tym określoną wytrzymałość na rozerwanie w trakcie transportu, tzw. walory marketingowe, które są odpowiedzialne za pożądany wizerunek produktu, który będzie wzbudzał zaufanie oraz przekonywał do jego zakupu oraz cechy ochronne, zabezpieczające towar przed warunkami atmosferycznymi, w tym także w czasie długiego składowania na otwartym powietrzu, równocześnie produktu zgodnego z zasadami ekoprojektowania i circular economy.

3.3. Metodyka badań

Badania zostały podzielone na dwie części. Pierwsza część badań, była skoncentrowana głównie na analizie dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz testach wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie folii i zgrzewu wykonanego na folii wykonanych zarówno wzdłuż, jak i w poprzek kierunku wytłaczania. Wyniki tych analiz umożliwiły określenie dalszego przebiegu badań. Takie podejście było motywowane kilkoma kluczowymi względami funkcjonalnymi i użytkowymi, na których koncentrowała się powyższa praca. Przede wszystkim, fundamentalne znaczenie miało zbadanie, czy dodatek regranulatu LDPE oraz węgla wapnia CaCO_3 mają wpływ na strukturę krystaliczną folii, co zapewniło nam badanie XRD zarówno przed, jak i po procesie sztucznego starzenia. Dyfrakcja rentgenowska umożliwia wykrycie ewentualnych zmian w strukturze krystalicznej, które mogłyby istotnie oddziaływać na właściwości mechaniczne i trwałość folii w dłuższym okresie eksploatacji, zwłaszcza w warunkach narażenia na różnorodne czynniki atmosferyczne.

Drugim istotnym aspektem naszych badań było określenie wytrzymałości mechanicznej folii oraz połączeń zgrzewanych, co jest niezwykle ważne z punktu widzenia użytkowego. Produkty pakowane za pomocą folii typu FFS są często przechowywane na zewnątrz, na przykład w składach budowlanych i marketach, gdzie są narażone na działanie warunków atmosferycznych, takich jak deszcz, promieniowanie UV oraz zmiany temperatury. Badania wytrzymałości na rozciąganie folii i zgrzewów po starzeniu umożliwiły ocenę, czy materiały zachowują swoje właściwości mechaniczne, w wymagających warunkach atmosferycznych, co było istotne dla zapewnienia odpowiedniej ochrony zapakowanych towarów.

Pozostałe testy mechaniczne, tj.: badania wytrzymałości zgrzewu folii na gorąco (HOT-TACK), oznaczenie wytrzymałości na rozdzieranie metodą "spodni", badania odporności na uderzenie metodą spadającego grotu oraz oznaczenie współczynnika tarcia folia-stal, przeprowadziliśmy dla analizowanych folii nie poddanych sztucznemu starzeniu, ponieważ badane właściwości miały kluczowe znaczenie jedynie w kontekście procesów pakowania. Testowanie tych parametrów po starzeniu nie dostarczyłoby istotnych danych do analizy. Takie podejście pozwoliło nam skupić się na najważniejszych aspektach funkcjonalnych i użytkowych folii, dostarczając jednocześnie pełny obraz ich właściwości w kontekście długotrwałego użytkowania oraz procesów produkcyjnych.

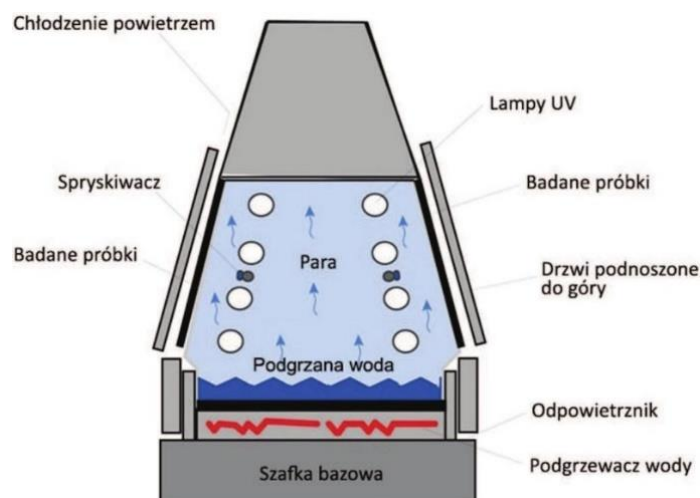
3.3.1. Wstępne badania FTIR i DSC regranulatu i tworzywa pierwotnego

W celu dokładnej identyfikacji wiązań chemicznych oraz grup funkcyjnych obecnych w foliach i regranulatach, zastosowano spektroskopię w podczerwieni z transformatą Fouriera

(FTIR) w trybie ATR (Attenuated Total Reflectance). Badania przeprowadzono przy użyciu spektrometru Nicole iS50 FTIR firmy Thermo Scientific. FTIR jest techniką powierzchniową, w której możliwość analizy w głąb mieści się w zakresie od 0,5 do 2 μm . Widma absorbancji zarejestrowano w funkcji liczby falowej w zakresie od 4000 do 400 cm^{-1} , co pozwala na identyfikację szerokiego spektrum grup funkcyjnych w badanych materiałach. Próbki folii zostały przygotowane w formie odpowiednio przyciętych płaskich kawałków, natomiast próbki regranulatów, które były w kształcie granulek, w celu dostosowania do wymagań badawczych spektrometru zostały odpowiednio sprasowane na zimno w formę cienkich pastylek.

3.3.2. Badanie odporności na sztuczne starzenie w komorze do przyspieszonych badań starzeniowych

Komorę do przyspieszonych badań starzeniowych QUV firmy Q-LAB umożliwia symulację uszkodzeń powodowanych przez światło słoneczne, deszcz i rosę, które stanowią kluczowe czynniki wpływające na procesy fotodegradacji tworzyw sztucznych wystawionych na działanie warunków atmosferycznych [Rysunek 9]. Fluorescencyjne lampy wykorzystywane w komorze naśladują krytyczne spektrum fal krótkich UV oraz odtwarzają fizyczne własności uszkodzeń indukowanych przez promieniowanie słoneczne, co pozwala na efektywną symulację procesów degradacyjnych. Działanie światła UV prowadzi do rozmaitych efektów degradacyjnych materiałów polimerowych, takich jak zmiana koloru, utrata połysku, kredowanie, pęknięcia, w tym siatkowe, zamglenie, powstawanie pęcherzy, wzrost kruchości, utrata wytrzymałości mechanicznej oraz utlenianie. Drugim z czynników obniżających własności materiałów narażonych na ekspozycję na wolnym powietrzu jest wilgoć. Warto zwrócić uwagę, że głównym źródłem wilgoci wpływającym na degradację materiałów podczas ekspozycji atmosferycznej nie jest deszcz, lecz rosa. System kondensacji wykorzystywany w komorze QUV realistycznie symuluje procesy rosenia, przyspieszając ich działanie poprzez utrzymanie podwyższonej temperatury. Testy przeprowadzane w komorze QUV w ciągu zaledwie kilku dni lub tygodni mogą indukować uszkodzenia, które w warunkach naturalnych pojawiałyby się dopiero po kilku miesiącach czy nawet latach ekspozycji. W celu symulacji warunków atmosferycznych materiał jest wystawiany na naprzemienne cykle światła UV i wilgoci w temperaturze $60\pm 3^\circ\text{C}$. Ponadto komora umożliwia symulację charakterystyki naturalnego światła słonecznego i sztucznego promieniowania, przy użyciu fluorescencyjnych lamp UV w częściach widma UVA, UVB i UVC zgodnie z normą EN ISO 4892-3, obejmującą zakres długości fal $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ oraz symuluje warunki rosy i deszczu z możliwością kondensacji wilgoci i rozpylania wody. [30]. Badanie wykonano bez przerw, w powtarzających się cyklach.



Rysunek 9. Schemat działania komory do przyspieszonych badań starzeniowych QUV firmy Q-LAB [30]

Czas trwania cyklu ekspozycji, zalecany przez normę PN-EN 1297, wynosił 360 min i składał się z okresu suchego 300 min, w którym próbki poddano naświetlaniu lampami fluorescencyjnymi UV o średnim natężeniu napromieniowania $45 \pm 5 \text{ W/m}^2$, po którym następował okres zraszania (mokry) trwający 60 min. W czasie okresu mokrego nie stosowano naświetlania. Zgodnie z EN ISO 4892-3. Temperatura czarnego wzorca (BST) w czasie okresu suchego wynosiła $60 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$. Wilgotność względna w czasie okresu suchego wynosiła $10 \pm 5 \%$. Do zraszania użyto wody zdemineralizowanej o natężeniu przepływu $10 \pm 3 \text{ litry/min/m}^2$. Łączny czas badania 336 h, tj. 2 tygodnie.

W ramach badań nad sztucznym starzeniem, poddano analizie osiem próbek przygotowanych w ETAPIE IV, a także te same próbki z wykonanym zgrzewem wzdłużnie i poprzecznie względem kierunku wytłaczania. Badanie odporności zgrzewów na sztuczne starzenie oraz na wytrzymałość po sztucznym starzeniu jest konieczne, aby ocenić trwałość i integralność zgrzewów, które są krytyczne dla wytrzymałości mechanicznej i szczelności folii podczas długotrwałego użytkowania. Proces sztucznego starzenia zastosowano od strony warstwy A trójwarstwowej folii, czyli warstwy mającej bezpośredni kontakt z otoczeniem. Badania te miały na celu symulowanie wpływu czynników zewnętrznych na proces starzenia materiału, co jest kluczowe dla oceny jego trwałości i zachowania własności mechanicznych oraz estetycznych w czasie eksploatacji produktu. Proces ten jest niezwykle istotny w kontekście przemysłowego zastosowania folii, gdzie wymagana jest wysoka odporność na degradację pod wpływem warunków zewnętrznych, aby zapobiec rozerwaniu podczas przenoszenia lub składowania produktów. Wpływ procesu sztucznego starzenia na własności i

kondycję badanych materiałów został zweryfikowany za pomocą obserwacji wizualnych. Celem tej procedury było stwierdzenie obecności ewentualnych mikropęknięć na powierzchni oraz innych zmian widocznych nieuzbrojonym okiem na badanych próbkach.

Kontrola wizualna dotyczyła określenia:

- zmiany barwy,
- kredowania (pojawiania się na powierzchni sproszkowanej warstwy dodatków lub produktów degradacji polimeru),
- zmiany kształtu i wymiaru.

Dodatkowo określono stopień spękania powierzchni z użyciem lupy o 10 krotnym powiększeniu. Oceny dokonano wg. poniższej tabeli [Tabela 9].

Tabela 9 Tabela oceny wizualnej próbek po sztucznym starzeniu [36]

STOPIEŃ	OCENA
0	Brak mikropęknięć lub rys
1	Drobne i płaskie rysy
2	Średnio rozległe i średnio głębokie mikropęknięcia
3	Rozległe i głębokie mikropęknięcia

3.3.3. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Głównym celem przeprowadzonego badania jest zrozumienie wpływu procesu starzenia na strukturę krystaliczną materiału oraz ocena, czy obecność regranulatu i wypełniacza mineralnego wykazuje istotny wpływ na te zmiany. Wszystkie próbki, tj.: EI1, EIV601, EIV602, EIV603, EIV604, EIV801, EIV802, EIV100 badano przed i po sztucznym starzeniu, przeprowadzając szczegółową analizę dyfrakcyjną w celu oceny zmian w strukturze krystalicznej oraz identyfikacji ewentualnych nowych faz krystalicznych powstałych w wyniku starzenia.

Dyfraktogramy rentgenowskie badanych folii zostały zarejestrowane na urządzeniu Rigaku MiniFlex 600, wyposażonym w miedzianą katodę Cu K α ($k = 0,15406$ nm) oraz krzemowy detektor D/teX Ultra. Zastosowano następujące parametry katody; napięcie wynoszące 40 kV, oraz natężenie prądu równe 15 mA. Pomiary zostały wykonane w zakresie szerokości kąta 2θ od 15 do 60°, z krokiem o szerokości 0,02°. Analiza oraz dopasowanie uzyskanych refleksów zostały wykonane z wykorzystaniem oprogramowania Rigaku PDXL.

3.3.4. Określenie własności mechanicznych przy rozciąganiu

Statyczna próba rozciągania jest niezastąpionym aparatem badawczym umożliwiającym określenie zmiennych własności folii FFS, które pojawiają się podczas pakowania, transportu i

składowania opakowań i ich zawartości. W kontekście zastosowania regranulatu, badanie to nabiera szczególnego znaczenia, gdyż pozwala na ocenę wpływu wtórnie przetworzonych materiałów na własności mechaniczne folii. O wytrzymałości na rozciąganie decydują przede wszystkim siły wiązań chemicznych w łańcuchach polimerowych oraz siły międzycząsteczkowe, które przeciwdziałają przemieszczaniu się makrocząsteczek. Te ostatnie zależą od średniego ciężaru cząsteczkowego oraz od chemicznego charakteru poszczególnych polimerów, co jest istotne w kontekście regranulatów, które mogą wykazywać zróżnicowanie w tych parametrach, w porównaniu do materiałów pierwotnych [41-43].

Regranulat, będący produktem recyklingu, często charakteryzuje się niższym stopniem krystaliczności oraz różnicami w ciężarze cząsteczkowym, w porównaniu do materiału pierwotnego, co jest wynikiem przetwarzania termicznego i mechanicznego, któremu podlegał ten materiał. Takie zmiany w strukturze polimeru są nieodwracalne i mogą wpływać na spadek wytrzymałości na rozciąganie folii wykonanej z regranulatu w porównaniu z wytrzymałością na rozciąganie folii z polimeru nieprzetworzonego. Dodatkowo, obecność zanieczyszczeń i/lub różnorodność składu chemicznego regranulatu może wpływać na jednorodność i własności mechaniczne folii.

Do badania wytrzymałości na rozciąganie folii przygotowano próbki w kształcie wiosełka $6 \pm 0,4 \times 115$ mm, natomiast do badania wytrzymałości na rozciąganie zgrzewu próbki w formie prostokąta $50 \pm 0,5 \times 200$ mm ze zgrzewem umieszczonym w środku wyciętej próbki. Badania wykonano wzdłuż i w poprzek kierunku wytłaczania zarówno przed jak i po sztucznym starzeniu folii. Badanie próby rozciągania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 12311-2:2013-07, metoda B, z prędkością 500mm/min na maszynie wytrzymałościowej Shimadzu AG-Xplus 50 kN. W każdej serii zbadano minimum 5 próbek. Badanie przeprowadzono w znormalizowanych warunkach tj. w temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$ oraz przy wilgotności $50 \pm 5\%$, określonych przez normę PN-EN ISO 291:2010 [26,27,29,30].

W trakcie badania określono następujące parametry:

- maksymalne naprężenie rozciągające [N/mm^2],
- wydłużenie przy maksymalnej sile rozciągającej [%],
- wydłużenie przy zerwaniu [%].

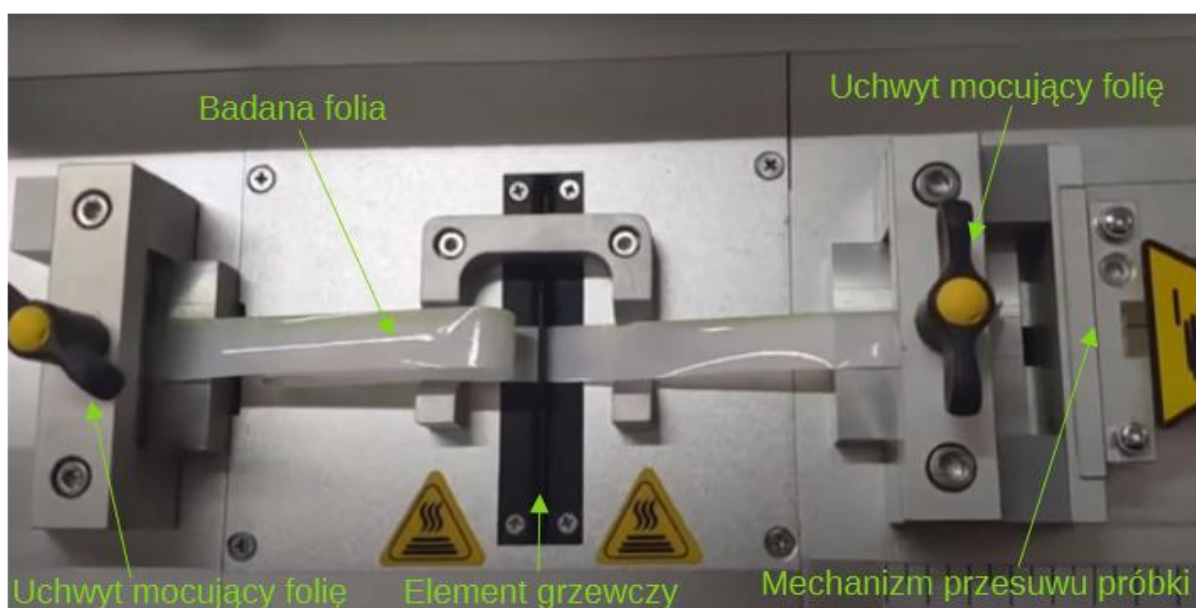
W celu określania własności użytkowych opakowań, tj. analizy wytrzymałości wykonanych zgrzein zapewniających szczelność wytwarzanych produktów wszystkie próbki folii zostały poddane procesowi zgrzewania. Zgrzewanie wykonano przy użyciu laboratoryjnej zgrzewarki do folii typu Ruhhy Z6667. Ustawienia zgrzewarki zostały zunifikowane dla wszystkich prób – moc urządzenia ustalono na 400 W oraz czas trwania procesu zgrzewania na 4,5 sekundy.

Zapewniło to spójność i powtarzalność warunków zgrzewania, co jest kluczowe dla wiarygodności wyników badawczych. Ze

3.3.5. Badanie wytrzymałości zgrzewu na gorąco HOT-TACK

Badania zostały przeprowadzone z wykorzystaniem urządzenia PARAM HTT-L1 Hot Tack tester firmy Labthink, przeznaczonego do oceny wytrzymałości zgrzewów na gorąco. Badanie wykonano zgodnie z normą ASTM F1921, która jest powszechnie stosowana do pomiaru wytrzymałości zgrzewów termicznych między elastycznymi taśmami, o powierzchniach termoplastycznych.

W badaniu wg ASTM F1921 prostokątna próbka jest zamocowywana w stałym uchwycie urządzenia testującego, podczas gdy drugi koniec próbki jest połączony z uchwytem z siłownikiem. Następnie folia jest precyzyjnie umieszczana między prętami zgrzewającymi za pomocą mechanizmu pozycjonowania próbki [Rysunek 10]. W określonych warunkach temperatury, ciśnienia oraz czasu docisku zgrzewadeł, przygotowywany jest zgrzew. Po upływie ustalonego czasu zgrzewania, a także po ustawionym czasie opóźnienia, siłownik odrywający przesuwa się z określoną prędkością, do czasu całkowitego rozerwania gorącego zgrzewu. Siła zgrzewu na gorąco, nazywana również siłą kleistości gorącej, jest mierzona w celu określenia maksymalnej siły wymaganej do zerwania lub oderwania zgrzewu. Ta procedura pozwala na ocenę własności kleistości gorącej materiałów opakowaniowych, co ma istotne znaczenie dla oceny ich przydatności w procesach zautomatyzowanego pakowania oraz zachowania integralności opakowania podczas przechowywania i transportu.



Rysunek 10. Mocowanie próbki w urządzeniu PARAM HTT-L1 Hot Tack

Próbki do badań zostały pobrane zgodnie z wzdłużnym kierunkiem wytłaczania. Wymiar próbek został dobrany zgodnie z normą ASTM F1921, szerokość 25mm i długość 350mm. Grubość badanej folii wynosiła 0,11mm. Próbki były kondycjonowane w temperaturze $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ oraz przy wilgotności powietrza wynoszącej $50 \pm 5\%$, zgodnie z wymogami normy. Test Hot-tack przeprowadzono przy czasie zgrzewu 1,5 s, czasie docisku 1s, ciśnieniu docisku 350kPa, czasie opóźnienia rozciągania 0,1 s oraz prędkości rozciągania 1500m/min. Jako zgrzewadła użyto płaskich listew pokrytych taśmą teflonową. Siła zgrzewu na gorąco jest określana jako maksymalna siła wymagana do zerwania lub oderwania świeżo przygotowanego zgrzewu.

3.3.6. Oznaczenie wytrzymałości na rozdzieranie - Część 1: Metoda "spodni" PN-EN ISO 6383-1

Aby zweryfikować wpływ modyfikacji regranulatem RPE1 i węglanem wapnia na wytrzymałość na rozdzieranie przygotowanych folii przeprowadzono badania zgodnie z normą PN-EN ISO 6383-1:2015 (Tworzywa sztuczne. Folie i płyty. Oznaczenie wytrzymałości na rozdzieranie. Część 1: Metoda „spodni”). Badania wykonano na maszynie wytrzymałościowej Shimadzu AGX-V 10 kN. Do badania użyto głowicę pomiarową o sile 100 N. Badanie przeprowadzono z prędkością 200mm/min. Transfer danych pomiarowych był realizowany z częstotliwością 10 kHz synchronicznie we wszystkich kanałach systemu.

Do badań przygotowano próbki folii o grubości 0,11 mm, w kształcie prostokąta 150x50 mm z nacięciem w środku próbki, o długości 75 ± 1 mm. W związku z tym, że folie mogą mieć różne własności w kierunku równoległym oraz prostopadłym do kierunku wytłaczania, przygotowano po dwa komplety próbek z każdej receptury. Receptura pozostała taka sama, zmieniono jedynie kierunek pobierania próbek. Badano minimum 5 próbek z każdego rodzaju folii (wzdłuż i w poprzek). Przed badaniem próbki były kondycjonowane w temperaturze $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ i wilgotności względnej $50 \pm 5\%$, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 291:2010.

3.3.7. Badanie odporności na uderzenia metodą spadającego grotu

Próbki do badań miały wymiary 150 x 150 mm, aby zapewnić odpowiednie zamocowanie w maszynie testującej. Przygotowane folie nie miały żadnych widocznych wad, takich jak pęknięcia czy marszczenia. Pomiar odporności na uderzenie przeprowadzono przy użyciu urządzenia Labthink PARAM BMC-B1 [Rysunek 11].



Rysunek 11. Urządzenie pomiarowe Labthink PARAM BMC-B1[75]

Test prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 7765-1:2005. W badaniach zastosowano metodę A, polegającą na zrzuceniu grotu z półkulistą głowicą o średnicy 38 ± 1 mm z wysokości $0,65 \pm 0,01$ m na powierzchnię próbki. Każdą próbkę umieszczano w dolnej części uchwytu, a następnie dociskano górną część pierścienia przy użyciu układu pneumatycznego. Grot z obciążnikami wkładano do uchwytu z elektromagnesem, a następnie zwalniano, aby mógł spaść swobodnie na próbkę. Po każdym zrzuceniu grotu sprawdzano, czy próbka została uszkodzona. Na podstawie tego wyniku zmieniano masę grotu z obciążnikami o stałą wartość $\Delta m \pm 15$ g (zwiększając jeśli próbka nie uległa uszkodzeniu lub zmniejszając jeśli została uszkodzona). Pomiary prowadzono zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 7765-1, aż do uzyskania wyników dla minimum 20 próbek, z których 10 uległo uszkodzeniu. Tester automatycznie przeliczał wyniki pomiarów zgodnie z wyznaczonymi wzorami, określając masę uszkodzenia udarowego tj. masę grotu z obciążnikami wyliczoną statystycznie, powodującą uszkodzenie 50% próbek dla każdej serii próbek. Masa uszkodzenia udarowego (m_f) wyrażana jest w gramach i określa się ją wg poniższego wzoru:

$$m_f = m_0 + \Delta m \left(\frac{A}{N} - 0,5 \right)$$

gdzie:

- m_0 – najniższa masa grotu wraz z obciążnikami, która powoduje uszkodzenie próbek [g],
- Δm – stosowana jednostkowa zmiana masy [g],
- N – suma uszkodzonych próbek,

- A – wielkość stanowiąca sumę iloczynów n_i i z_i : $A = \sum_{i=1}^k n_i z_i$, gdzie n_i to liczba próbek, które uległy uszkodzeniu przy masie m_i , a z_i to liczba przyrostów masy od m_0 do m_i (dla m_0 wartość z wynosi 0).

Wartość ta była następnie przeliczana na energię uderzenia według wzoru:

$$E=m \cdot g \cdot h$$

gdzie:

- E - energia uderzenia [J],
- m - masa grotu z obciążnikami [kg],
- g - przyspieszenie ziemskie (9,81 m/s²),
- h - wysokość zrzutu (0,65 m).

Uzyskane dane dotyczące masy grotu z obciążnikami oraz energii uderzenia, pozwolą na porównanie odporności na uderzenie folii referencyjnej z foliami modyfikowanymi.

3.3.8. Oznaczenie współczynnika tarcia folia-stal

Współczynnik tarcia (μ) to siła działająca na powierzchniach dwóch obiektów, utrudniająca lub uniemożliwiająca ich ruch. W ramach analizy skutków użycia modyfikacji regranulatu polietylenu RPE1 i dodatku węglanu wapnia CaCO_3 w wytłaczanym polimerze na chropowatość przygotowanych folii polietylenowych, przeprowadzono szczegółową analizę zgodnie z normą PN-EN ISO 8295:2005. Głównym celem badań było ustalenie współczynnika tarcia statycznego i dynamicznego podczas kontaktu folii z powierzchnią stalową. W eksperymencie użyto maszyny wytrzymałościową Shimadzu AGX-V 10 kN, z głowicą pomiarową o sile 100 N i blokiem o wymiarach 63,5 x 63,5 mm oraz masie 200 g, przeciw próbkę stanowiła płyta stalowa o wymiarach 270 x 90 mm. Badania przeprowadzono z szybkością 100 mm/min, a transfer danych odbywał się z częstotliwością 10 kHz, zapewniając synchronizację danych we wszystkich kanałach systemu pomiarowego. Do badań przygotowano próbki w kształcie prostokąta o wymiarach 64x75 mm, z każdej z ośmiu formacji, tj.: EI1, EIV601, EIV602, EIV603, EIV604, EIV801, EIV802, EIV100 przygotowano co najmniej 5 próbek. Przed przystąpieniem do testów, próbki kondycjonowano temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$ przy wilgotności względnej $50 \pm 5\%$. Badanie wykonano zgodnie z kierunkiem wytłaczania, co miało na celu wiernie odwzorować realia przemysłowe, gdzie kluczowe dla całości procesu produkcyjnego jest zrozumienie jak użyte modyfikacje folii mogą wpłynąć na efektywność działania automatycznych linii pakujących.

3.3.9. Badanie przekroju folii 3-warstwowej

Wykonane badania materiałograficzne z wykorzystaniem mikroskopu optycznego umożliwiły szczegółową charakterystykę mikrostruktury wytworzonych polimerów. W kontekście folii polimerowych, mikroskopia optyczna jest stosowana przede wszystkim do identyfikacji i analizy defektów strukturalnych, takich jak pęknięcia, pory, czy niejednorodności w dystrybucji dodatków i modyfikatorów, które mogą wpływać na własności mechaniczne i funkcjonalne badanych produktów. Precyzyjne przygotowanie próbek, w tym odpowiednie cięcie, umożliwia detekcję subtelnych cech strukturalnych, co jest kluczowe dla oceny jakości i optymalizacji procesów produkcyjnych folii. Przygotowanie próbek folii rozpoczęto od wycięcia nieuszkodzonych, reprezentatywnych fragmentów folii o wymiarach 10x10 mm z każdej z ośmiu folii przygotowanych w IV etapie. Następnie wyselekcjonowane fragmenty folii umieszczono między dwiema polietylenowymi przekładkami o identycznych wymiarach, aby uniknąć deformacji i zachować jednolitą strukturę próbek. W kolejnym kroku tak przygotowaną próbkę zamocowano w uchwycie mikrotomu Thermo Scientific™ HM 355S, gdzie wycięto z niej skrawki o grubości 15 µm. Skrawki te umieszczono na szkiełkach mikroskopowych i zabezpieczono balsamem kanadyjskim, ułatwiając stabilne przygotowanie próbek do obserwacji mikroskopowej. Badania mikroskopowe przeprowadzono przy użyciu mikroskopu optycznego Karl Zeiss AXIO Scope A1, wyposażonego w kamerę AxioCam ICc 5. Do obserwacji przekroju poprzecznego folii zastosowano technikę światła odbitego. Wykonanie zdjęć mikroskopowych było możliwe dzięki użyciu obiektywu EC Epiplan 20x/0,4 HD 422050-996, co w konsekwencji pozwoliło na szczegółową analizę struktury próbek.

3.3.10. Analiza SEM

Przeprowadzone badania SEM obejmowały analizę morfologii wytworzonych folii, zarówno referencyjnej, jak i modyfikowanych regranulatem RPE1 i wypełniaczem kredowym. Badania morfologii zostały przeprowadzone przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Zeiss Supra 35 oraz przystawki EDS UltraDry EDS Detector firmy Thermo Fisher Scientific EDS do badania składu chemicznego techniką EDS (z wykorzystaniem rozproszonego promieniowania rentgenowskiego). Z uwagi na fakt, że trójwarstwowa folia polimerowa, jest wymagającą kompozycją badawczą, to wykonanie preparatu do badań przełomu wielowarstwowej folii polietylenowej stanowiło trudne wyzwanie laboratoryjne. Wysoka elastyczność folii polietylenowej wprowadzała istotne trudności, a uniknięcie zniekształceń na powierzchni przełomu folii było zadaniem wymagającym szczególnej uwagi.

Dlatego też, aby ograniczyć elastyczność preparatu, zdecydowano się na zanurzenie folii w ciekłym azocie i w nim dokonano przełomu próbek. Aby zapewnić obserwację próbek z nieprzewodzących folii polimerowych, na każdy z analizowanych detali napyłono cienką, przewodzącą warstwę złota (Au), która korzystnie wpłynęła na przewodności powierzchni przełomu oraz umożliwiła redukcję efektu naładowania elektrostatycznego. Grubość napyłonej warstwy zawierała się w przedziale od 2 do 8 nm. Tak cienka warstwa nie wpływa negatywnie na obserwacje mikroskopowe. Zdjęcia mikroskopowe zostały wykonane przy powiększeniach 1000, 2000, 5000 i 25 000 x, przy napięciu przyspieszającym od 3-15 kV. Obserwacje morfologii powierzchni oraz pomiary grubości warstwy wykonano w trybie InLens (soczewka obiektywowa) oraz SE, co zagwarantowało dokładną analizę przełomów i porównanie morfologii próbek.

Wyniki analizy składu chemicznego w badanych mikroobszarach mają charakter wyłącznie informacyjny i nie mogą być traktowane jako ostateczne wartości stężeń pierwiastków w analizowanym miejscu. Jest to spowodowane kontaminacją oraz wzbudzeniem warstw poniżej powierzchni badanego obszaru do głębokości 3 μm . Aby zmniejszyć głębokość analizy EDS, badania przeprowadzono przy napięciu nieprzekraczającym 5 kV. Dodatkowo, w celu pełnej weryfikacji składu chemicznego materiałów, pomiary EDS wykonano również przy wyższych wartościach napięcia przyspieszającego. Wyniki składu chemicznego skorygowano za pomocą metody Phi-Rho-Z.

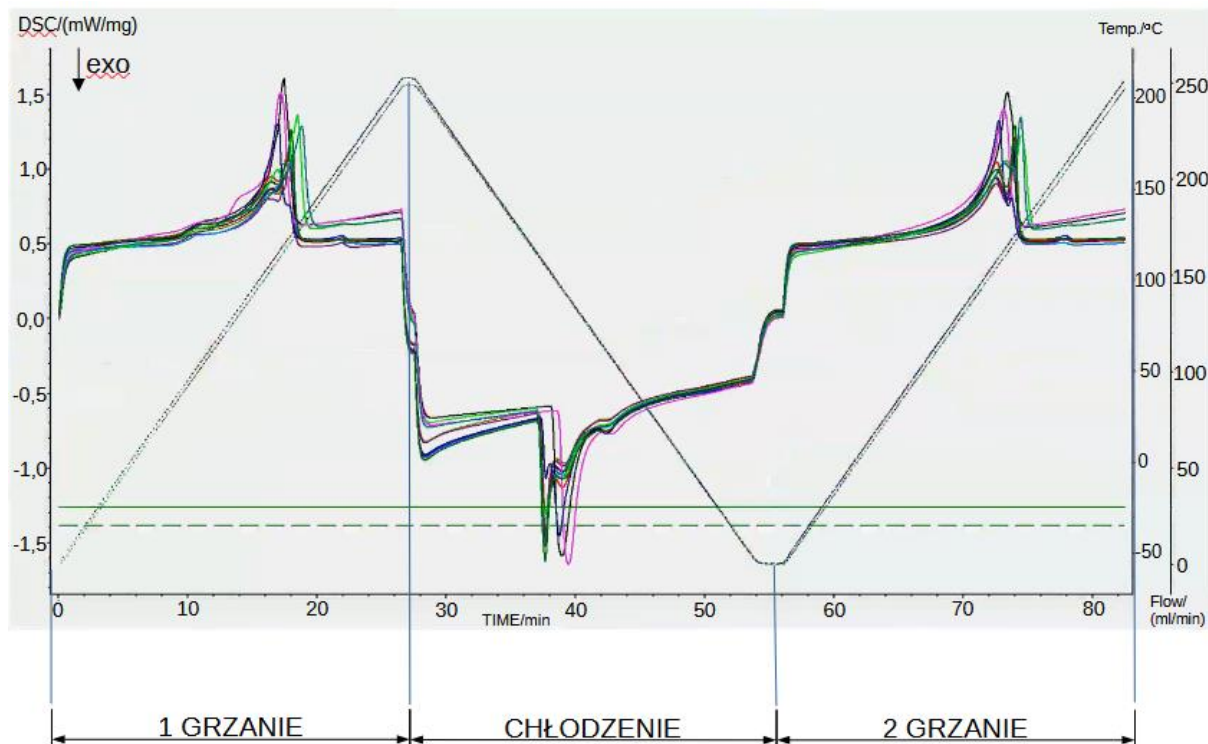
3.3.11. Analiza FTIR

W celu dokładnej identyfikacji wiązań chemicznych oraz grup funkcyjnych obecnych w foliach i regranulatach, zastosowano spektroskopię w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR) w trybie ATR (Attenuated Total Reflectance). Badania przeprowadzono przy użyciu spektrometru Nicole iS50 FTIR firmy Thermo Scientific. FTIR jest techniką powierzchniową, której głębokość badania wynosi od 0,5 do 2 μm . Widma absorbancji zarejestrowano w funkcji liczby falowej w zakresie od 4000 do 400 cm^{-1} , co pozwala na identyfikację szerokiego spektrum grup funkcyjnych w badanych materiałach. Próbki folii zostały przygotowane w formie odpowiednio przyciętych płaskich kawałków, natomiast próbki regranulatów, które były w kształcie granulek, w celu dostosowania do wymagań badawczych spektrometru, zostały odpowiednio sprasowane na zimno w formę cienkich pastylek.

3.3.12. Badanie DSC

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) została zastosowana w celu zbadania wpływu modyfikacji regranulatem RPE1 i węglanem wapnia CaCO_3 na własności termiczne przygotowanych folii. Analiza dotyczyła materiału referencyjnego oraz materiałów modyfikowanych. Badanie przeprowadzono z wykorzystaniem urządzenia firmy NETZSCH DSC 214 Polyma. Analiza wykonano w zakresie temperatur od -55 do 210°C , z szybkością ogrzewania 10.0 K/min. Do analizy danych wykorzystano oprogramowanie NETZSCH Proteus.

W celu scharakteryzowania procesów termicznych rozkładu przygotowanych próbek folii LDPE przeprowadzono badanie z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), zgodnie ze standardową procedurą stosowaną do badania polimerów, obejmującą trzy etapy: ogrzewanie, chłodzenie oraz drugie ogrzewanie [Rysunek 12]. Podczas pierwszego ogrzewania próbka topi się, czemu towarzyszy absorpcja ciepła, widoczna jako endotermiczny pik na krzywej DSC. Na tym etapie próbka może być niejednorodna i słabo przylegać do tygielka, co może wpływać na dokładność wyników. W kolejnym etapie próbka jest chłodzona, co skutkuje jej ponowną krystalizacją. Proces ten jest reprezentowany przez egzotermiczny pik na krzywej DSC [Rysunek 12]. Chłodzenie umożliwia stabilizację struktury polimeru w jednorodnej formie, co jest istotne dla uzyskania spójnych wyników w kolejnych etapach analizy. Druga faza ogrzewania pozwala na dokładniejsze zbadanie własności termicznych próbki, ponieważ lepsze przyleganie próbki do tygielka powoduje, że rejestrowane krzywe DSC są wyższej jakości, tym samym bardziej wyraźne i dokładne. Dzięki temu możliwe jest precyzyjne określenie temperatur topnienia i entalpii topnienia polimeru. Ten trój etapowy proces (ogrzewanie-chłodzenie-ogrzewanie) jest kluczowy dla oceny warunków termicznych charakterystycznych dla danego polimeru. Zakładając, że podczas pierwszego ogrzewania często rejestruje się niestabilizowany stan materiału, to w trakcie drugiego ogrzewania uzyskuje się bardziej spójne i wiarygodne dane na temat warunków termodynamicznych badanej próbki [Rysunek 12].

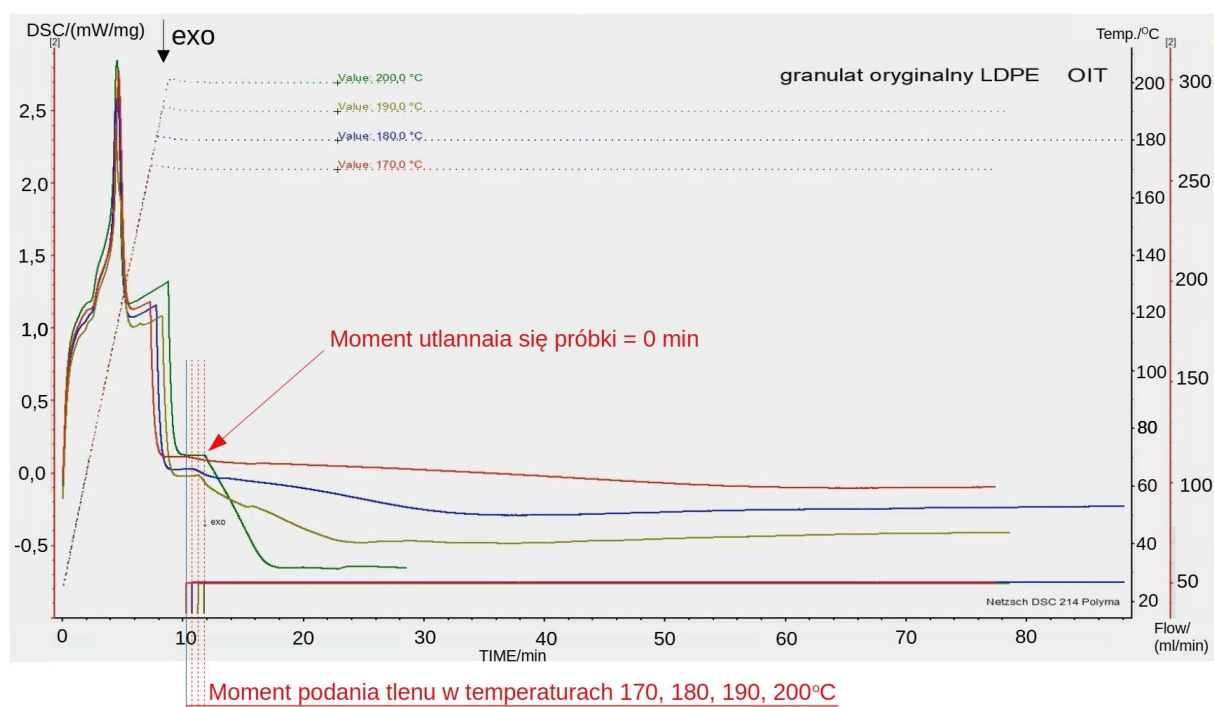


Rysunek 12. Krzywe DSC dla próbek folii LDPE w trzech etapach: pierwsze ogrzewanie, chłodzenie i drugie ogrzewanie

3.3.13. Badanie OTI, OOT

Badania nad starzeniem się materiałów polimerowych, mają na celu określenie ich odporności na procesy oksydacyjne i termiczne. Przeprowadza się je według norm PN-EN ISO 11357-6. Badania te można podzielić na dwa główne typy: badania statyczne (OIT - Oxidative Induction Time) oraz badania dynamiczne (OOT - Oxidative Onset Temperature). Celem przeprowadzonego badania była ocena stabilności termicznej w atmosferze tlenowej przygotowanych trójwarstwowych folii LDPE, za pomocą analizy różnicowej DSC (Differential Scanning Calorimetry). Pierwotnym założeniem było badanie czasu indukcji utleniania tworzywa za pomocą metody OIT (Oxidation Induction Time). Badanie OIT polega na ocenie czasu indukcji oksydacyjnej w warunkach wysokiej temperatury, najczęściej w temperaturze 200°C. Próbkę polimeru jest poddawana atmosferze azotu, a następnie przełączana na czysty tlen, co powoduje utlenianie próbki. Czas od momentu włączenia tlenu do początku gwałtownej dekompozycji próbki jest mierzony i interpretowany jako czas indukcji oksydacyjnej OIT. Jednakże wyniki badań przeprowadzone dla czystych granulatów LDPE wykazały, że zakres badania metodą OIT jest zbyt ograniczony, aby uzyskać wiarygodne wyniki. Badanie OIT przeprowadzono w temperaturze 200°C, ponieważ jest to standardowa temperatura przetwórstwa polietylenu, zalecana w kartach technicznych tworzyw

polietylenowych oraz zgodna z normami branżowymi, takimi jak ISO 11357-6. Czas indukcji utleniania przy tej temperaturze wynosił praktycznie 0 minut [Rysunek 13]. W związku z tym przeprowadzono dodatkowe próby weryfikacyjne w niższych temperaturach (170, 180, 190°C) [Rysunek 13], ale one również nie przyniosły jednoznacznych wyników, co uniemożliwiało precyzyjne określenie czasu indukcji utleniania. W związku z powyższym wykonano analizę dynamiczną metodą OOT (Oxidation Onset Temperature), czyli określenie temperatury początku utleniania. Podobne wnioski sformułowano w pracy „Use of Oxidation Onset Temperature Measurements for Evaluating the Oxidative Degradation of Isotactic Polypropylene” [78], gdzie jednoznacznie stwierdzono, że technika OOT jest bardziej efektywna niż OIT w ocenie termooksydacyjnej degradacji polimerów. Badanie metodą OOT pozwala na precyzyjne określenie temperatury, przy której polimer zaczyna się utleniać, dostarczając tym samym bardziej wiarygodnych danych na temat jego odporności na procesy oksydacyjne w porównaniu do tradycyjnej metody OIT.



Rysunek 13. Wykres DSC dla granulatu LDPE, w temperaturach: 170°C, 180°C, 190°C i 200°C

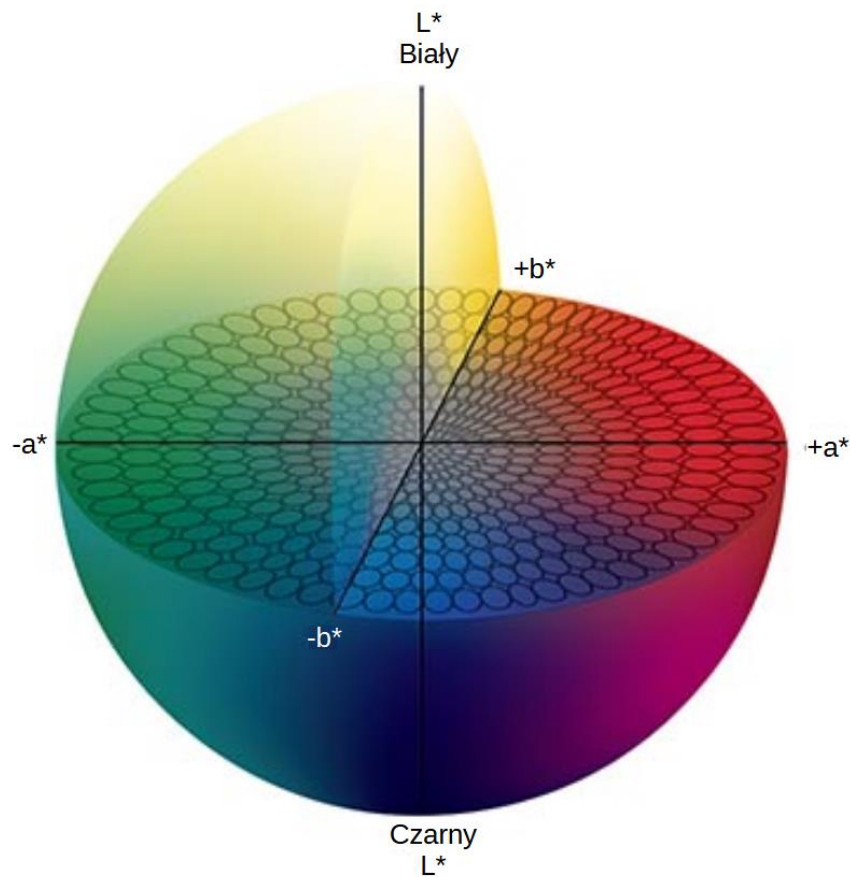
Do badania wykorzystano urządzenie firmy Netzsch DSC 214 Polyma. Próbkę folii przygotowano poprzez wycięcie ich za pomocą korkoboru (metalowe narzędzie służące do wycinania otworów w miękkich materiałach), co pozwoliło uzyskać odpowiednią masę poprzez składanie folii na kilka warstw. Uzyskane kążki układano jeden na drugim w otwartym tyglu aluminiowym, co zapewniało bezpośredni dostęp tlenu do całej próbki podczas pomiaru. Badanie rozpoczynano w temperaturze 25°C w atmosferze azotu o przepływie 50 ml/min.

Próbki nagrzewano z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w atmosferze azotowej do temperatury 160°C . Po osiągnięciu tej temperatury kontynuowano nagrzewanie z tą samą szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ale już w atmosferze tlenowej z przepływem $50\text{ ml}/\text{min}$ czystego tlenu analitycznego. Temperaturę indukcji utleniania (OOT) wyznaczano na podstawie punktu Onset, czyli temperatury, w której zaczyna się egzotermiczna reakcja utleniania próbek.

3.3.14. Badanie spektrofotometryczne

Badania koloru przygotowanych folii przeprowadzono za pomocą spektrofotometru DATACOLOR 400 typu dual-beam $d/8^{\circ}$, gdzie źródłem oświetlenia był pulsujący ksenon. Badania zostały wykonane zgodnie z normą PN-EN ISO/CIE 11664-1:2019-08. W pierwszej kolejności dokonano kalibracji urządzenia, wykorzystując standard bieli i czerni, aby zapewnić prawidłowe działanie spektrofotometru. Po kalibracji przygotowano próbki folii, które umieszczono na płaskiej powierzchni, z dala od potencjalnych źródeł zanieczyszczeń i zarysowań.

Pomiar przeprowadzono w kontrolowanych warunkach środowiskowych tj. w temperaturze $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ oraz przy wilgotności $50 \pm 5\%$ bez bezpośrednich wpływów światła zewnętrznego. Umożliwiło to uniknięcie wpływu zmiennych zewnętrznych na rejestrowane wyniki. Spektrofotometr DATACOLOR 400, analizując odbicie światła w zakresie długości fal od 350 do 700 nm i w zakresie fotometrycznym od 0 do 200% , dostarczył danych pozwalających na obliczenie koloru próbek w przestrzeni kolorów CIE Lab. Pomiar koloru CIE Lab wyrażany jest przez trzy osie: L^* reprezentującą jasność koloru, od czerni (0) do bieli (100), a^* od zielonego do czerwonego, oraz b^* od niebieskiego do żółtego [Rysunek 14].



Rysunek 14. Przestrzeń barwna CIELab [87]

Przestrzeń barwna CIELab jest matematyczną transformacją przestrzeni CIEXYZ, wzory na przekształcenie z przestrzeni CIEXYZ do CIE Lab podano poniżej:

$$L = 116 \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_0}} - 16$$

$$a = 500 \left(\sqrt[3]{\frac{X}{X_0}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_0}} \right)$$

$$b = 200 \left(\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_0}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_0}} \right)$$

gdzie

$$X_0 = 94,81$$

$$Y_0 = 100,00$$

$$Z_0 = 107,30$$

są współrzędnymi barwy ciała nominalnie białego.

Różnica pomiędzy dwiema barwami w przestrzeni CIE Lab przyjmuje postać:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

Jest odległością euklidesową pomiędzy dwoma punktami w przestrzeni trójwymiarowej [60]

Otrzymane wyniki poddano analizie, której celem było stwierdzenie zgodności próbek folii z folią referencyjną EI1. Wartości ΔE^* , wskazujące na ogólną percepcyjną różnicę kolorystyczną między standardem i próbką, zostały porównane z założonym progiem akceptowalności poprzez zestawienie uzyskanych wartości ΔE^* z maksymalnym dopuszczalnym poziomem różnicy kolorystycznej, przyjętym na poziomie $\Delta E^* \leq 2$. Przekroczenie tego progu skutkowało klasyfikacją próbki jako niezgodnej (Fail), natomiast wyniki poniżej progu były interpretowane jako zgodne (Pass) [58].

Można przyjąć, że standardowy obserwator zauważa różnicę barw, jak niżej:

- $0 < \Delta E < 1$ – nie zauważa różnicy,
- $1 < \Delta E < 2$ – zauważa różnicę jedynie doświadczony obserwator,
- $2 < \Delta E < 3,5$ – zauważa różnicę również niedoświadczony obserwator,
- $3,5 < \Delta E < 5$ – zauważa wyraźną różnicę barw,
- $5 < \Delta E$ – obserwator odnosi wrażenie dwóch różnych barw.

Badanie przeprowadzono dla różnych ustawień źródeł światła (D65, A, F02) z obserwacją pod kątem 10 stopni. D65 imituje światło dzienne, A odnosi się do światła żarowego, a F02 do światła fluorescencyjnego. Różne źródła światła mają różne spektrum, co może znacząco wpływać na percepcję koloru. Obserwacja pod kątem 10 stopni jest standardem branżowym, który uwzględnia powszechne warunki obserwacji kolorów, zapewniając jednocześnie spójność i możliwość porównywania wyników.

W trakcie badania sprawdzano wartości różnic w kolorze (ΔE^* , ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* , ΔH^*), które opisują, jak bardzo próbka różni się od próbki referencyjnej [58,60,61].

- ΔE^* – Ogólna różnica w kolorze.
- ΔL^* – Różnica w jasności.
- Δa^* – Różnica w osi czerwono-zielonej.
- Δb^* – Różnica w osi żółto-niebieskiej.
- ΔC^* – Różnica w nasyceniu koloru.
- ΔH^* – Różnica w odcieniu koloru.

Badanie stopnia nieprzezroczystości folii (ang. opacity) przeprowadzono, analizując wartość Y (jasność) przy standardowym świetle D65 (symulacja światła dziennego) i kącie obserwacji

wynoszącym 10 stopni. Pomiar nieprzezroczystości wykonano poprzez dwukrotne mierzenie próbek folii: raz na czarnym tle i raz na białym tle. Wynik przedstawiany jest jako Y% i obliczany według wzoru:

$$Opacity = \frac{Y \text{ czarne tło}}{Y \text{ białe tło}} \times 100\%$$

4. Wyniki badań i ich omówienie

4.1. Wstępne badania FTIR i DSC regranulatu i tworzywa pierwotnego

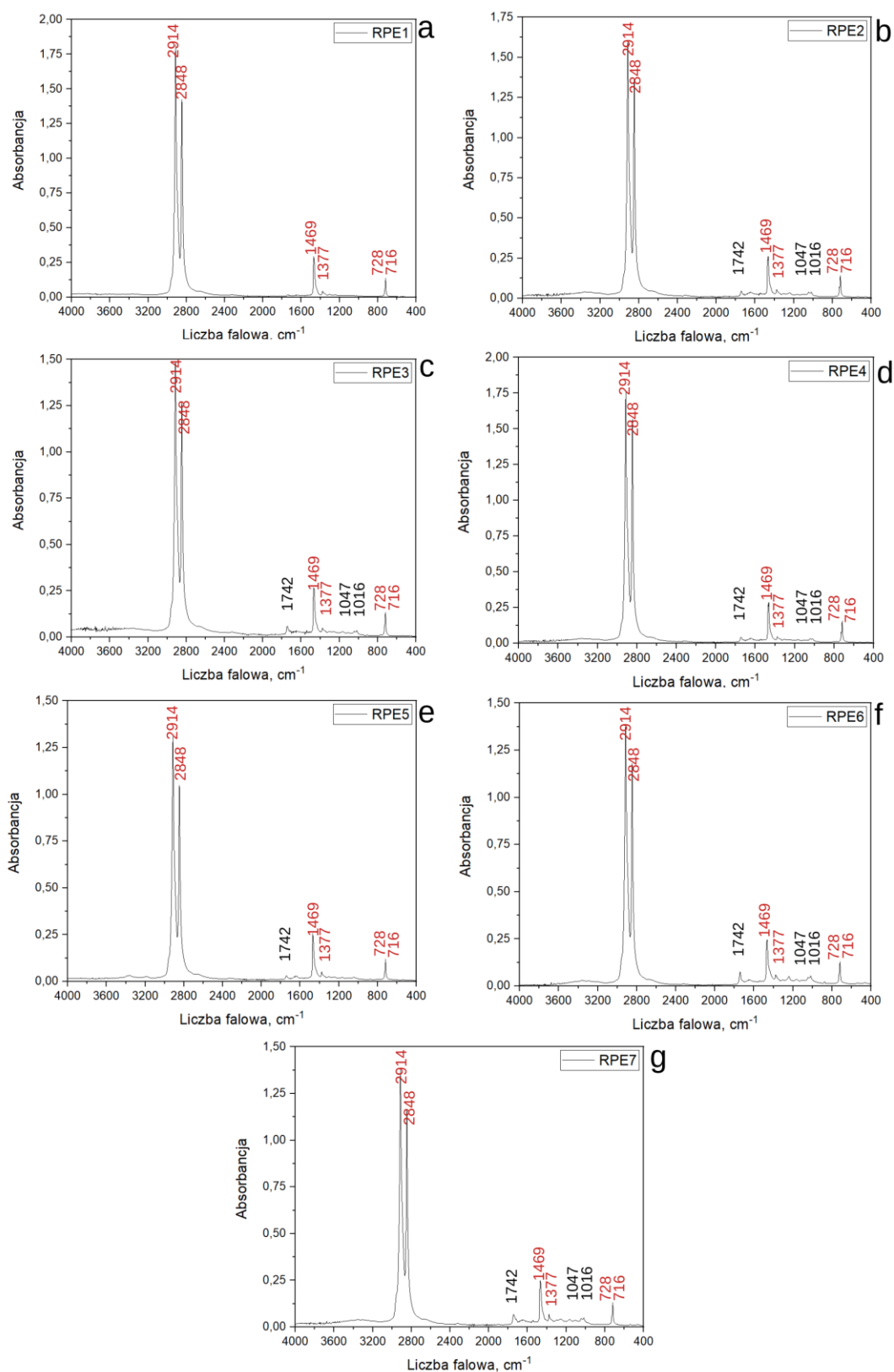
Celem analizy było określenie wybranych grup funkcyjnych dla materiału folii i tym samym wykluczenie występowania zanieczyszczeń w regranulacie RPE1, który wykorzystywano do modyfikacji folii FFS. Do analizy przygotowano siedem regranulatów pochodzących od różnych producentów. Oznaczono je odpowiednio RPE1 – RPE7. Badania przeprowadzono przy użyciu spektroskopii FTIR w trybie ATR, co umożliwiło identyfikację specyficznych grup funkcyjnych i wiązań chemicznych w badanym materiale.

Na widmach FTIR wszystkich analizowanych regranulatów (RPE1 - RPE7) zaobserwowano charakterystyczne pasma absorpcji, typowe dla polietylenu LDPE (oznaczone na czerwono na rysunku (Rysunek 15):

- szerokie pasmo 728 cm^{-1} i 716 cm^{-1} : drgania wahadłowe grupy CH_2 ,
- 1377 cm^{-1} : drgania zginające grupy CH_3 ,
- 1469 cm^{-1} : drgania deformacyjne grupy CH_2 ,
- 2848 cm^{-1} : symetryczne drgania rozciągające grupy CH_2 ,
- 2914 cm^{-1} : asymetryczne drgania rozciągające grupy CH_2 ,

W widmie FTIR zarejestrowanego dla regranulatu RPE1 nie zaobserwowano dodatkowych pasm, poza pasmami absorpcyjnymi pochodzącymi od polietylenu, co może wskazywać na brak występowania zanieczyszczeń w badanej warstwie [Rysunek 15a]. W przypadku próbki RPE5 wykryto obecność pasma 1742 cm^{-1} [Rysunek 15e] charakterystycznego dla drgań rozciągających grupy karbonylowej. W pozostałych badanych próbkach, tj. RPE2 - RPE7 [Rysunek 15b,c,d,f,g], zidentyfikowano dodatkowe pasma, poza tymi pochodzącymi od polietylenu, odpowiednio przy wartościach 1742 , 1047 i 1016 cm^{-1} , które również wskazują na obecność grup karbonylowych ($\text{C}=\text{O}$) i rozciągających grup $\text{C}-\text{O}$, potencjalnie pochodzących z polimerów takich jak PET lub PA. Obecność dodatkowych pasm w próbkach RPE2 - RPE7 sugeruje możliwą obecność zanieczyszczeń w badanym regranulacie innymi tworzywami niż polietylen, jednak ich intensywność jest na tyle niska, że nie powinna ostatecznie wpływać znacząco na własności materiału folii.

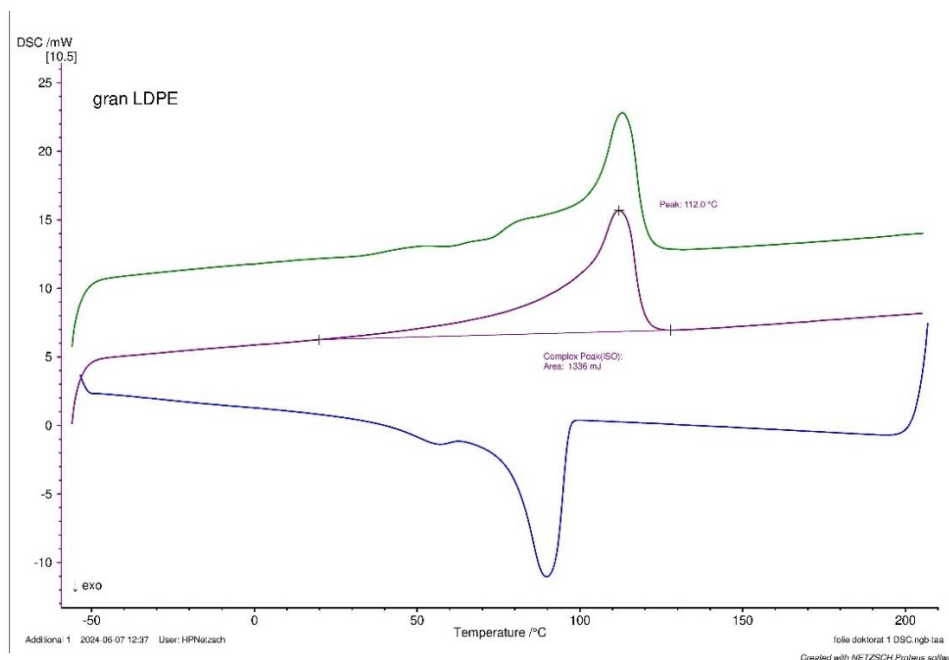
Regranulat RPE1 charakteryzuje się składem typowym dla LDPE, bez dodatkowych zanieczyszczeń i może być skutecznie wykorzystany jako modyfikator do folii FFS, gwarantując brak negatywnego wpływu na własności końcowego produktu.



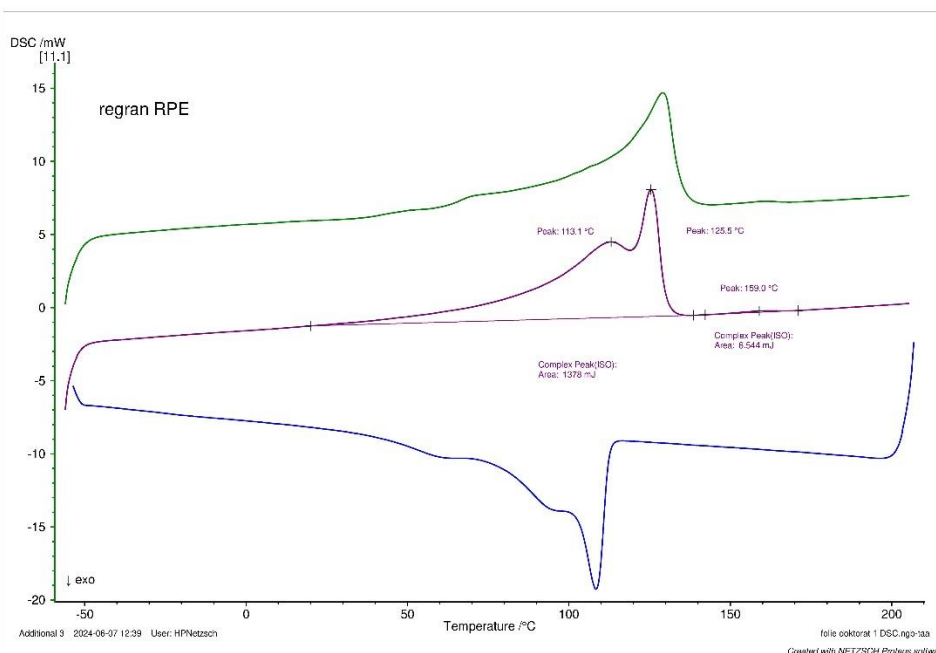
Rysunek 15. Widma FTIR regranulatów RPE1 - RPE7 zarejestrowane w zakresie liczby falowej od 4000 do 400 cm⁻¹

Dodatkowo dokonano analizy widm DSC dla granulatu pierwotnego i wybranego regranulatu RPE1, w celu porównania ich własności termicznych oraz oceny wpływu procesu recyklingu na strukturę i krystaliczność materiału. Na wykresie DSC granulatu pierwotnego LDPE zaobserwowano charakterystyczny pik topnienia przy 112,0°C, co jest typowe dla czystego polietylenu o niskiej gęstości. Entalpia topnienia dla tego piku wynosi 1336 mJ, co odzwierciedla wysoką zawartość fazy krystalicznej [Rysunek 16].

W przypadku regranulatu RPE1 zaobserwowano niewielkie przesunięcie piku topnienia do temperatury 113,1°C oraz obecność dodatkowego piku przy 125,5°C, co potwierdza domieszkę LLDPE w regranulacie RPE1. Entalpia topnienia dla głównego piku wynosi 1378 mJ, co jest nieznacznie wyższe niż w przypadku granulatu pierwotnego, wskazując na ich podobny poziom krystaliczności [Rysunek 17]. Na wykresie DSC regranulatu RPE1 zaobserwowano również dodatkowy pik przy temperaturze 159,0°C, co sugeruje obecność niewielkiej ilości polipropylenu (PP). Brak wyraźnej identyfikacji PP w widmach FTIR regranulatu, może być wynikiem nakładania się spektralnych sygnałów PE i PP w wielu zakresach. Dodatkowo, bardzo mała ilość PP, prezentowana na wykresie DSC, odzwierciedlona niewielkim polem powierzchni pod pikiem, może być trudna do zliczenia w analizie FTIR.



Rysunek 16. Krzywa DSC dla granulatu pierwotnego LDPE uzyskana podczas analizy termicznej

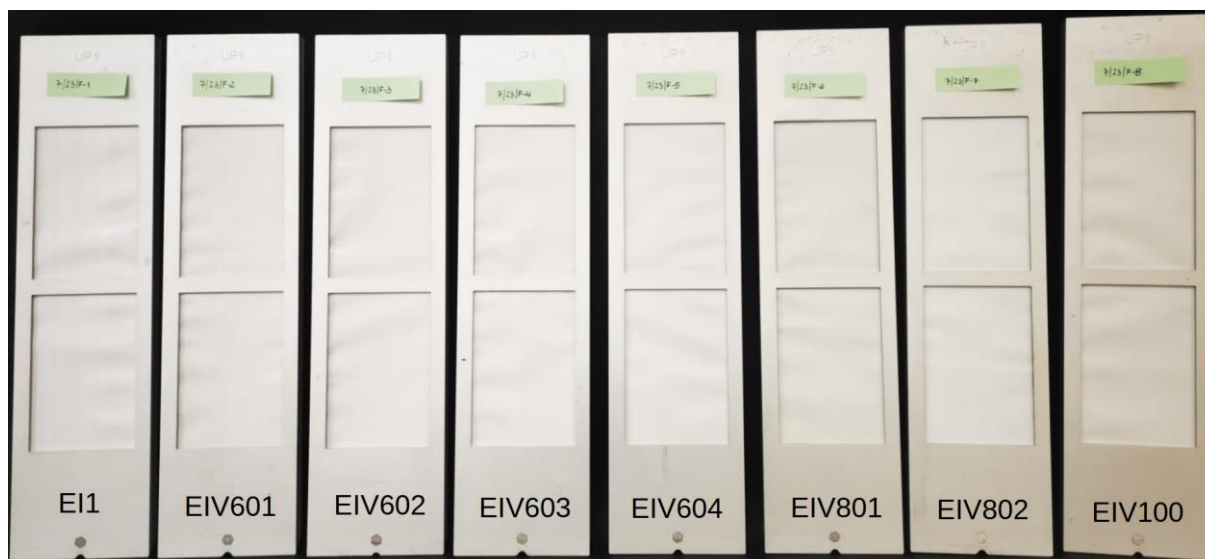


Rysunek 17. Krzywa DSC dla regranulatu RPE1 uzyskana podczas analizy termicznej

Różnice w zarejestrowanych widmach granulatu pierwotnego i regranulatu mogą wynikać z procesów termiczno-mechanicznych zachodzących podczas recyklingu, które wpływają na mikrostrukturę polimeru. Procesy te mogą prowadzić do zmian w rozkładzie krystalitów i fazy amorficznej. Ponadto, różnice te mogą być również wynikiem zastosowania mieszanki tworzyw LDPE i LLDPE do produkcji regranulatów. Mimo tych rozbieżności, wyniki wskazują, że regranulat RPE1 zachowuje własności termiczne zbliżone do pierwotnego granulatu LDPE, co czyni go odpowiednim materiałem do użycia w charakterze modyfikatora do folii FFS, zapewniając stabilność termiczną i odpowiednie własności mechaniczne.

4.2. Badanie odporności na sztuczne starzenie w komorze do przyśpieszonych badań starzeniowych

Ocenę skutków ekspozycji badanych folii bez i z wykonanym połączeniem zgrzewanym (próbki ze zgrzewem oznaczono literą „Z”), umieszczonych w komorze starzeniowej, wykonano przy użyciu szkła powiększającego z 10-krotnym powiększeniem. Procedura oceny wizualnej została przeprowadzona zgodnie z metodologią określoną w normie PN-EN 1297:2006. Głównym celem oceny było przede wszystkim określenie ewentualnych możliwych zmian kondycji badanych próbek, tj. ich koloru, wymiarów, względnie istotnych deformacji powierzchni oraz obecności pęknięć lub rys. Badania przeprowadzono na próbkach przygotowanych w IV etapie eksperymentu [Rysunek 18].



Rysunek 18. Próbkę folii bez zgrzewu referencyjnej i modyfikowanych po procesie sztucznego starzenia w komorze do przyspieszonych badań starzeniowych

Przeprowadzone prace doświadczalne oraz ich interpretacja wskazały, że wszystkie analizowane próbki charakteryzują się podobnym wynikiem, tzn. w każdym przypadku potwierdzono, że sztuczne starzenie, w zadanych warunkach, nie wpłynęło negatywnie na kondycję badanych folii [Tabela 10]. To sugeruje, że zadane wartości czynników środowiskowych nie wpłynęły w zauważalny sposób na strukturę i własności fizykochemiczne badanych próbek.

Tabela 10. Wyniki oceny wizualnej starzonych próbek zgodnie z normą PN-EN 1297:2006

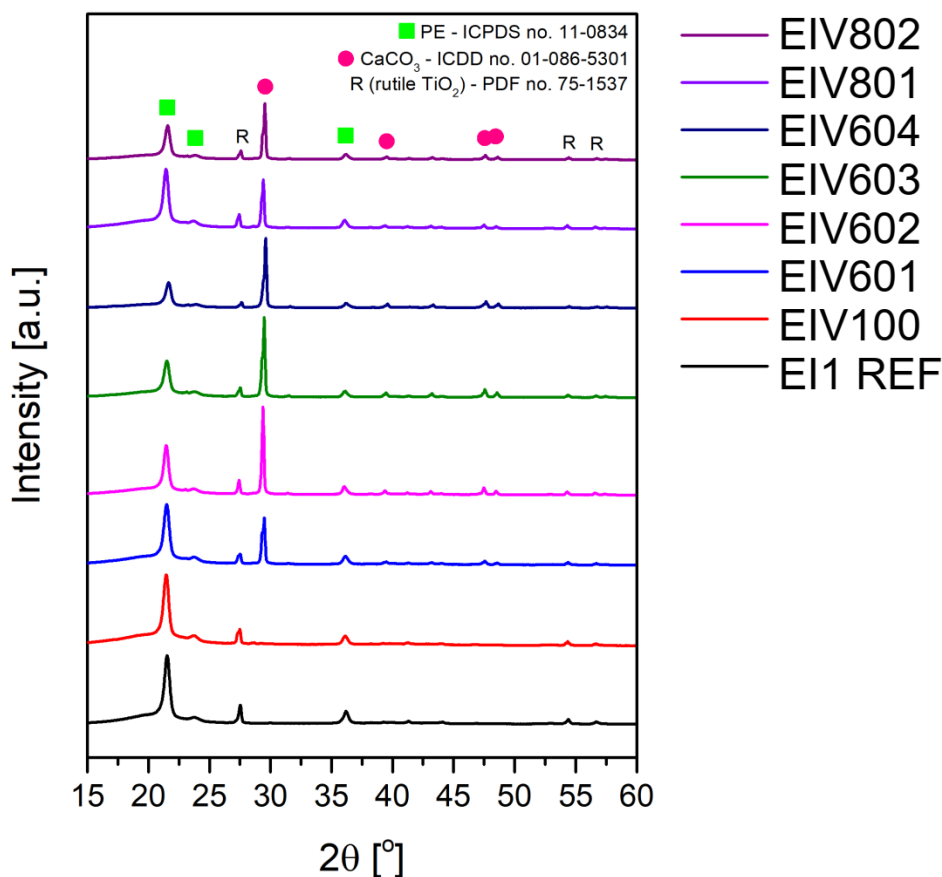
Próbka	Próbka nie zmieniła barwy	Próbka nie zmieniła kształtu i wymiarów	Mikropęknięcia i rysy
E11, E11.Z	✓	✓	Stopień 0 - brak mikropęknięć i rys
EIV601, EIV601.Z	✓	✓	Stopień 0 - brak mikropęknięć i rys
EIV602, EIV602.Z	✓	✓	Stopień 0 - brak mikropęknięć i rys
EIV603, EIV603.Z	✓	✓	Stopień 0 - brak mikropęknięć i rys
EIV604, EIV604.Z	✓	✓	Stopień 0 - brak mikropęknięć i rys
EIV801, EIV801.Z	✓	✓	Stopień 0 - brak mikropęknięć i rys
EIV802, EIV802.Z	✓	✓	Stopień 0 - brak mikropęknięć i rys
EIV100, EIV100.Z	✓	✓	Stopień 0 - brak mikropęknięć i rys

Taki wynik dostarcza istotnych informacji na temat stabilności i trwałości folii w warunkach zbliżonych do rzeczywistej eksploatacji. Wszystkie przebadane próbki folii zostały przekazane do dalszych badań w celu szczegółowej analizy ich własności. Badania sztucznego starzenia były pierwszym etapem oceny folii modyfikowanych, dalsze analizy będą obejmować szczegółowe testy wytrzymałościowe i strukturalne przed i po sztucznym starzeniu, aby kompleksowo ocenić długoterminową trwałość materiałów.

4.3. Wyniki dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD

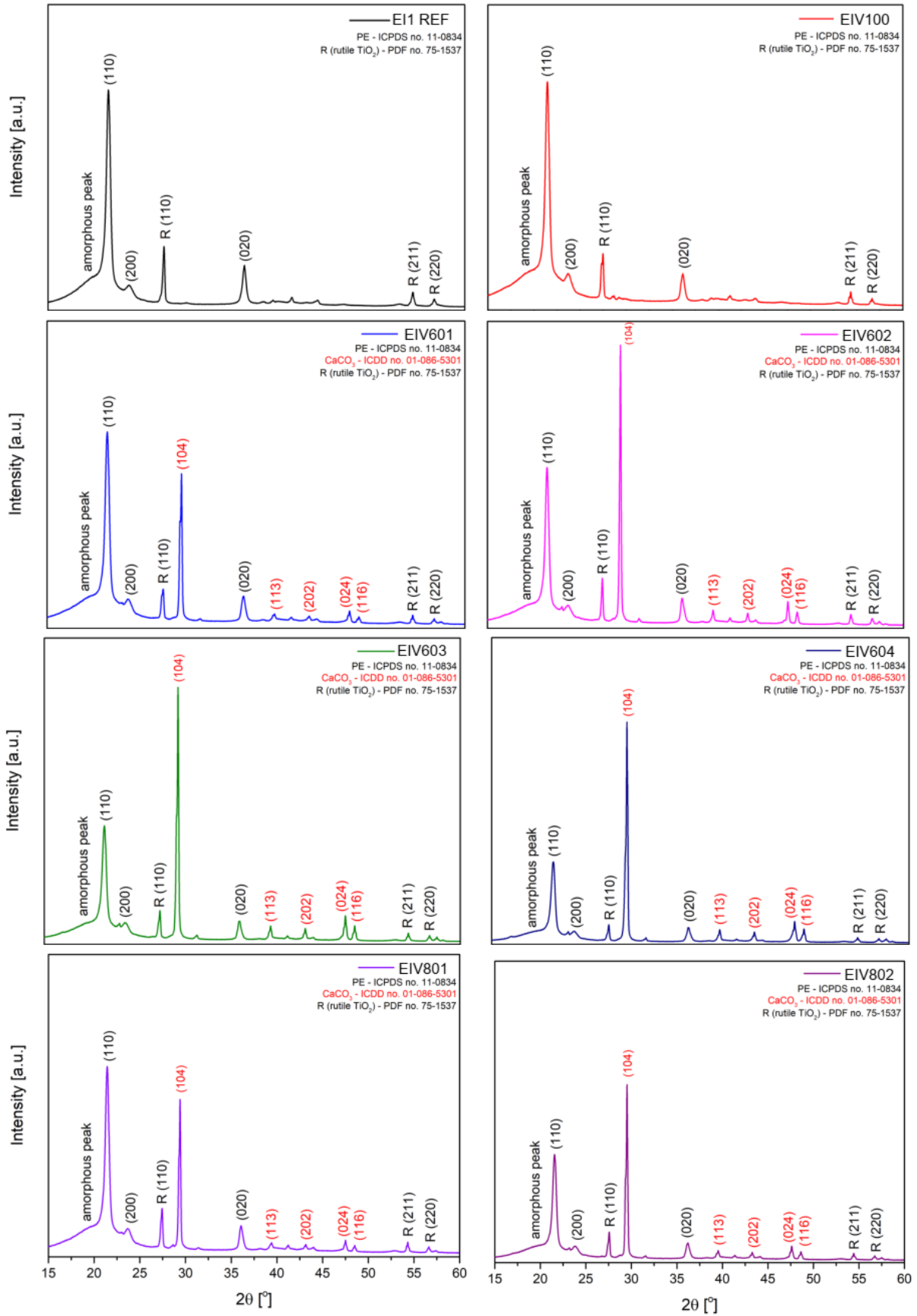
4.3.1. Analiza XRD badanych folii w stanie przed sztucznym starzeniem

Analiza XRD folii PE oraz folii PE modyfikowanych regranulatem i węglanem wapnia przed procesem sztucznego starzenia została przedstawiona na rysunku [Rysunek 19]. Wszystkie dyfraktogramy rentgenowskie w zakresie kątowym od 15 do 60° dla badanych folii posiadają widmo charakterystyczne dla amorficzno-krystalicznej struktury polimeru – polietylenu, wraz z dodatkowymi refleksami pochodzącymi od fazy domieszkowanej – węglanu wapnia i rutylu użytego w folii jako barwnik biały [Rysunek 19].



Rysunek 19. Dyfraktogramy rentgenowskie folii referencyjnej EI1 i folii modyfikowanych EIV601-EIV100

Analiza próbki referencyjnej oraz próbki EV100 wykazała charakterystyczne refleksy odpowiadające indeksom Millera: (110), (200) oraz (020) dla wartości kątowych równych: 21,5, 23,8 oraz 36,2°, które kwalifikują badany materiał, jako strukturę krystaliczną rombowa polietylenu zgodnie z kartą ICPDS (International Center for Diffraction Data) nr 11-0834 [1,2]. W zakresie kąta 2θ od 17° do 20° obserwowany jest rozmyty refleks odpowiedzialny za strukturę amorficzną polimeru. Ponadto dla wartości kątowych równych 27,4; 54,4 i 56,6° zidentyfikowano fazę krystaliczną rutyłu TiO_2 , użytego jako pigment biały, ze wskaźnikami Millera: (110), (211) i (220). Analiza próbek folii EIV601, EIV602, EIV603, EIV604, EIV801 oraz EIV802 wykazała istnienie dodatkowych refleksów fazy domieszkowanej CaCO_3 charakteryzującej się wskaźnikami Millera: (104), (113), (202), (024) oraz (116) zgodnie z kartą ICDD nr 01-086-5301 dla następujących wartości kątowych: 29,5, 39,5, 43,3, 47,6 oraz 48,6° [25-27].

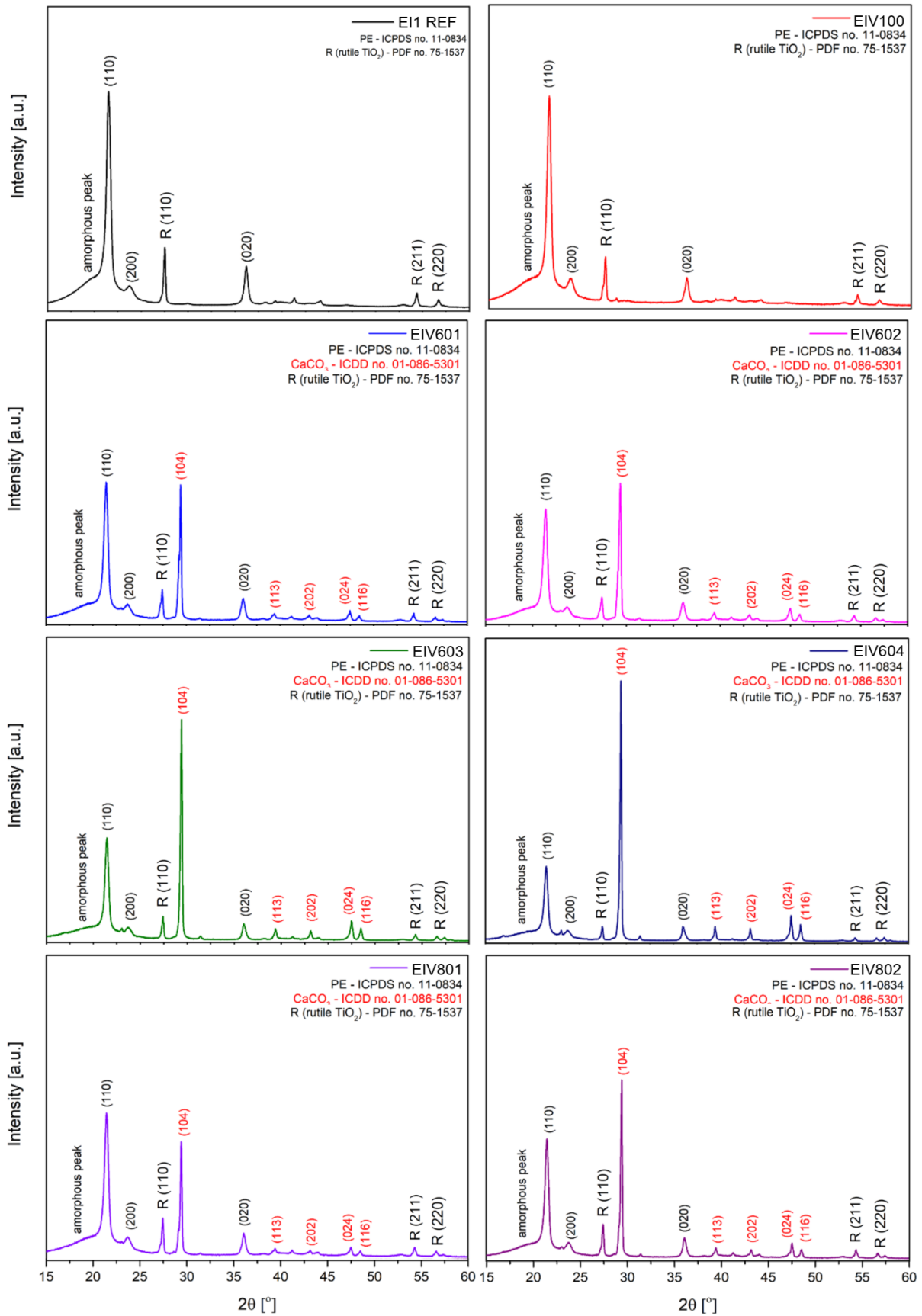


Rysunek 20. Szczegółowe widma XRD z przypisanymi wskaźnikami Millera dla próbek przed procesem sztucznego starzenia

4.3.2. Analiza XRD badanych folii w stanie po sztucznym starzeniu

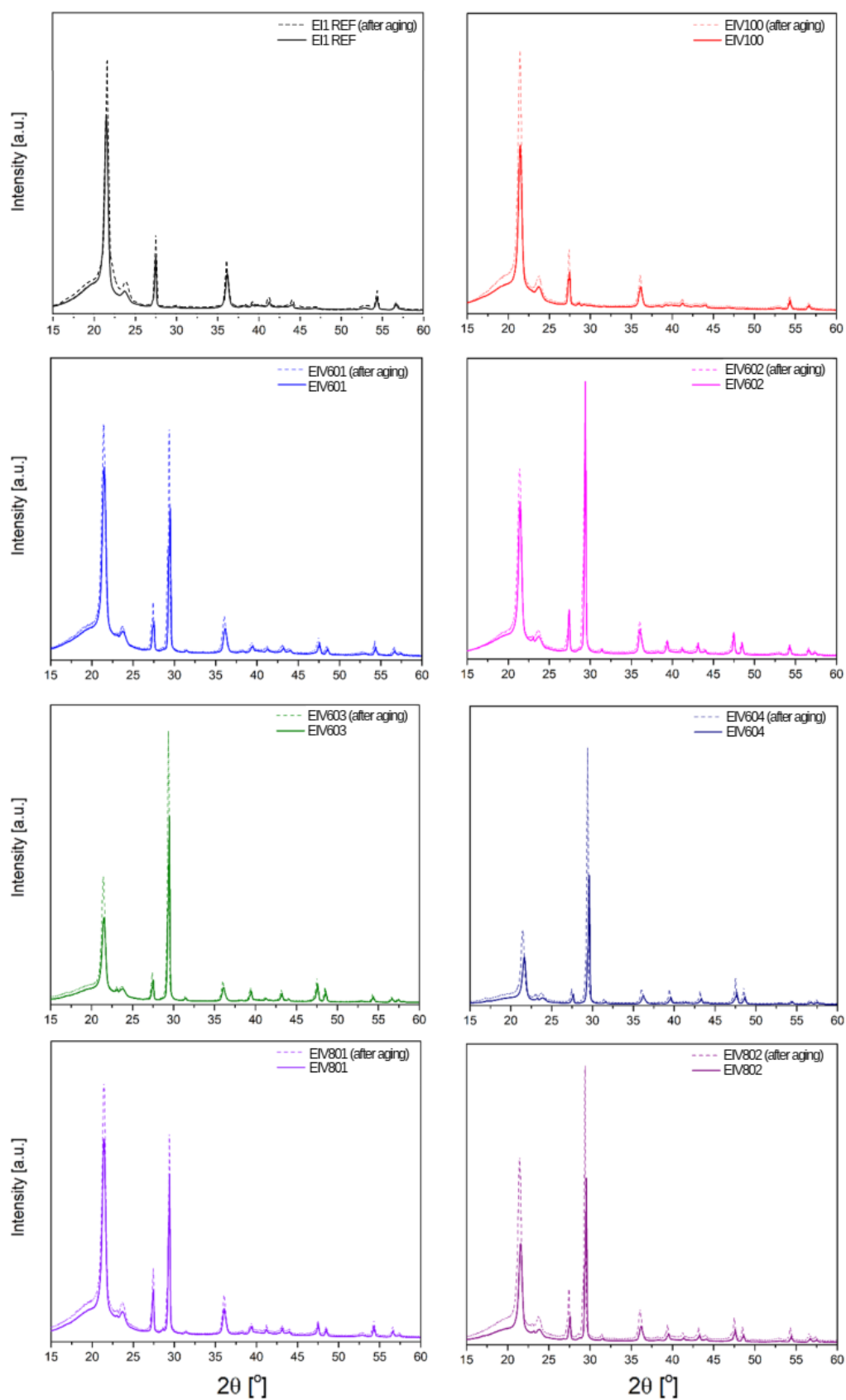
Analiza próbek po sztucznym starzeniu została przedstawiona na poniższym rysunku (Rysunek 21). Wszystkie widma dyfrakcyjne promieniowania rentgenowskiego, podobnie jak dla próbek folii przed procesem sztucznego starzenia, w przedziale kątowym od 15° do 60° charakteryzują się typową amorficzno-krystaliczną strukturą polietylenu oraz dodatkowymi refleksami pochodzącymi od użytego modyfikatora - węgla wapnia oraz fazy rutyłu TiO_2 .

Analiza widm XRD folii PE oraz folii PE domieszkowanych regranulatem i węglanem wapnia poddanych procesowi starzenia nie wykazała zmian w ich strukturze fazowej.



Rysunek 21. Szczegółowe widma XRD próbek folii z przypisanymi wskaźnikami Millera dla próbek po procesie starzenia

Na poniższym rysunku przedstawiono porównanie szczegółowych widm XRD próbek folii przed i po procesie sztucznego starzenia. Porównanie miało na celu zidentyfikowanie potencjalnych zmian w strukturze krystalicznej badanych próbek, ewentualnych przesunięć czy poszerzeń charakterystycznych pików dyfrakcyjnych, które mogły zaistnieć w skutek zastosowanego procesu starzenia.



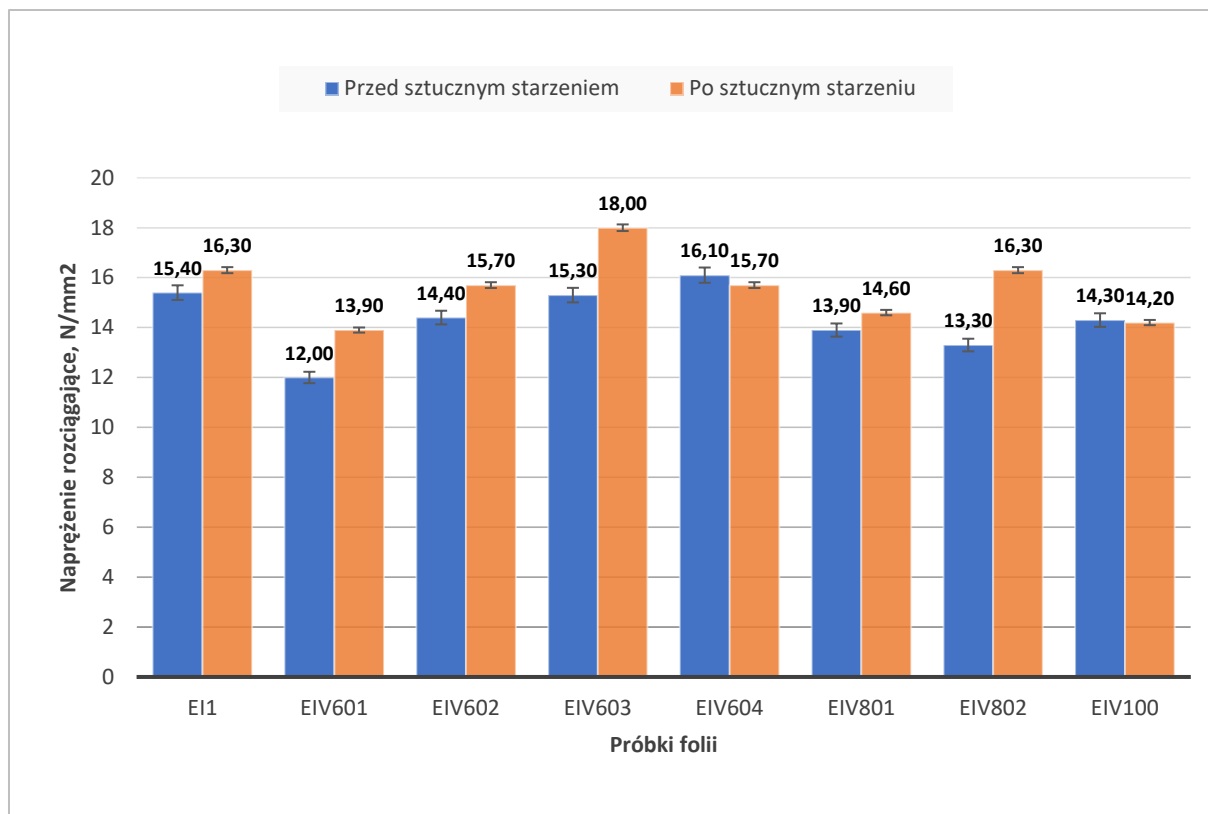
Rysunek 22. Porównanie szczegółowych widm XRD próbek folii referencyjnej E1 oraz folii modyfikowanych EIV601 – EIV100 przed i po procesie sztucznego starzenia

Na podstawie analizy szczegółowych widm XRD próbek folii poddanych procesowi sztucznego starzenia oraz próbek folii nie poddanych starzeniu można zaobserwować wyraźny wzrost intensywności refleksów pochodzących, zarówno od fazy polietylenu (PE), jak i węgla wapnia [Rysunek 22]. Nie należy zapominać, że procesy starzeniowe mogą rzutować na strukturę wewnętrzną krystalitów, co może mieć wpływ na ich zdolność do rozpraszania promieni rentgenowskich. Wzrost intensywności refleksów może wskazywać na intensyfikację krystalizacji polietylenu, przede wszystkim w skutek oddziaływania podwyższonej temperatury. Proces starzenia może sprzyjać porządkowaniu struktury krystalicznej polimeru, co prowadzi do wzrostu intensywności sygnałów krystalicznych w widmie XRD. Wzrost intensywności refleksów może również wynikać z ewentualnego wzrostu rozmiaru krystalitów w strukturze polietylenu.

4.4. Określenie własności mechanicznych przy rozciąganiu. Badanie folii przed i po procesie sztucznego starzenia

4.4.1. Badanie wytrzymałości na rozciąganie folii wzdłuż kierunku wytłaczania

W celu weryfikacji wpływu dodatków, tj.: regranulatu RPE1 oraz węgla wapnia na własności mechaniczne, funkcjonalność i użyteczność badanych folii bez i z wykonanym połączeniem zgrzewanym, wykonano badania wytrzymałości na rozciąganie dla próbek zarówno przed jak i po procesie sztucznego starzenia. Z uwagi na charakter procesu wytwarzania folii polimerowych, w tym także stosowane domieszki regranulatu RPE1 i węgla wapnia, niezmiernie ważne jest określenie izotropii i/lub anizotropii materiału opakowaniowego, w szczególności zważywszy na występujące różnice w mikrostrukturze, orientacji cząsteczek oraz w własnościach mechanicznych wieloskładnikowych materiałów. Dlatego ważnym jest, aby wykonane badania i analizy były opracowane dla próbek pobranych wzdłużnie jak i w poprzek kierunku wytłaczania, umożliwiając tym samym wykrycie ewentualnych różnic w wynikach, zależnie od kierunku wytwarzania. Na poniższych wykresach [Rysunek 23-Rysunek 25] przedstawiono porównanie średnich wyników wytrzymałości na rozciąganie dla próbek wyciętych wzdłuż kierunku wytłaczania dla folii przed i po procesie sztucznego starzenia.



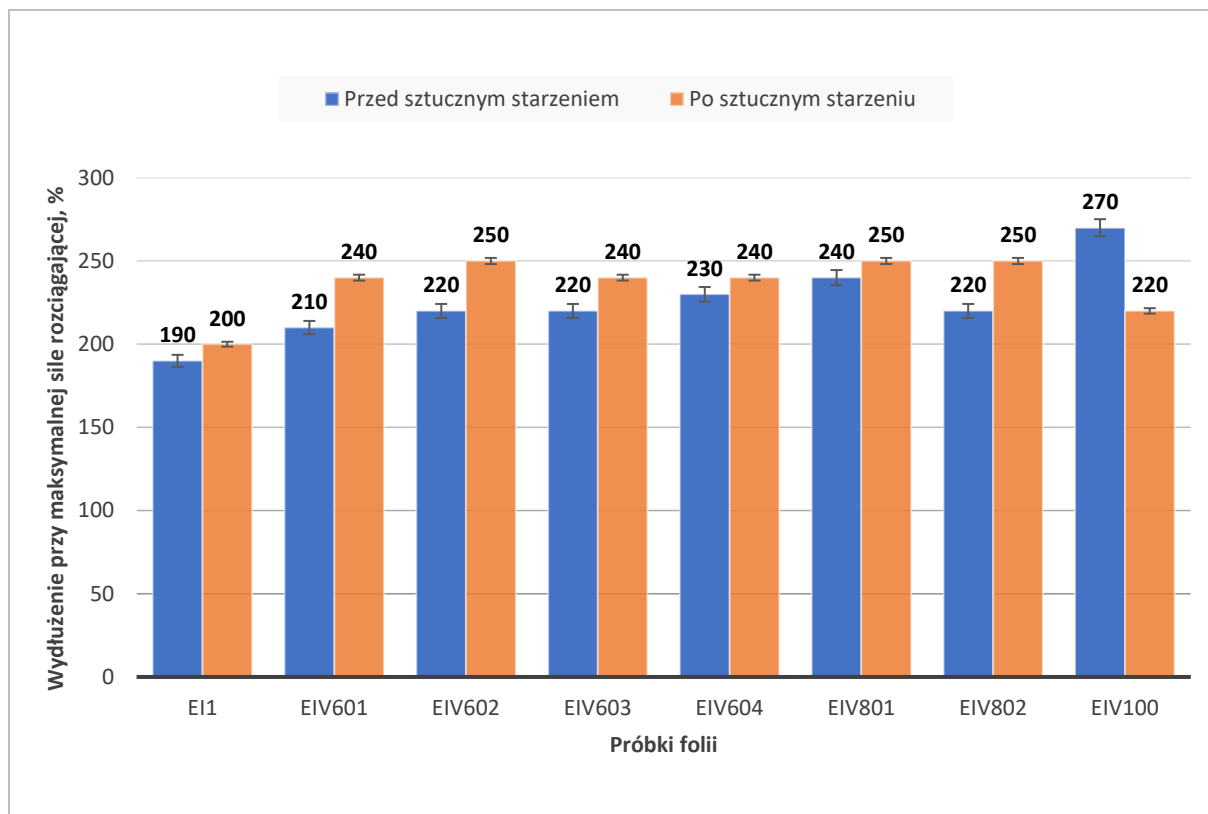
Rysunek 23. Naprężenie rozciągające [N/mm²] dla próbek pobranych wzdłuż kierunku wyłaczania, badanie przed i po procesie sztucznego starzenia

Analiza wyników naprężenia rozciągającego folii referencyjnej i modyfikowanych, zmierzonego przed i po procesie sztucznego starzenia, wskazuje na istotne różnice w otrzymanych rezultatach [Rysunek 23]. Dla folii referencyjnej, oznaczonej jako EI1, zarówno przed jak i po starzeniu, naprężenie rozciągające przyjęło odpowiednio wartość 15,40 i 16,30 N/mm². Wartości naprężenia otrzymane dla próbek modyfikowanych, w stanie przed starzeniem, za wyjątkiem próbki oznaczonej symbolem EIV604 (16,10 N/mm²), są niższe od wartości uzyskanych dla próbek referencyjnych. Próbka EIV604 charakteryzuje się wyższą wartością naprężenia rozciągającego, co może być związane z odpowiednim stosunkiem regranulatu do węgla wapnia w składzie folii, skutkującym optymalnym połączeniem elastyczności i wytrzymałości mechanicznej materiału. Modyfikacja ta mogła doprowadzić do lepszego rozłożenia naprężeń wewnątrz folii, co w konsekwencji przekłada się na wyższą wytrzymałość na rozciąganie.

Pozostałe folie charakteryzują się niższą wartością naprężenia, dla przykładu folia EIV601 charakteryzuje się naprężeniem na poziomie 12,00 N/mm² (niżej o 3,40 N/mm² w stosunku do wartości dla folii referencyjnej). Podobną charakterystykę wykazywały pozostałe próbki, tj. EIV602 i EIV603, EIV801, EIV802 i EIV100. Średnie obniżenie naprężenia rozciągającego

dla folii EIV601, EIV602, EIV603, EIV801, EIV802 i EIV100 wynosi około $1,70 \text{ N/mm}^2$, co stanowi redukcję o 11,3% w stosunku do wartości uzyskanych dla folii referencyjnej. Przyczyn spadku wydłużenia dla folii badanych w kierunku wytłaczania może być kilka, z których główną jest dodatek regranulatu RPE1 do składu mieszanki. Regranulat RPE1 cechuje się wyższym wskaźnikiem płynięcia (MFR: 0,8-1,5 dg/min) w porównaniu do wskaźnika płynięcia granulatu LDPE (MFR: 0,33 dg/min). Wyższy wskaźnik płynięcia oznacza niższą lepkość materiału, co wskazuje, że regranulat RPE1 jest bardziej miękki i elastyczny. W konsekwencji folia wytwarzana z dodatkiem regranulatu wymaga mniejszej siły do jej rozciągnięcia, co prowadzi do zwiększenia wydłużenia przy mniejszym obciążeniu mechanicznym. Możliwe jest również, że różnice w składzie i strukturze materiałów, takie jak rozmiar i dystrybucja cząstek regranulatu i wypełniacza mineralnego, mogą przyczyniać się do obserwowanych zmian w wytrzymałości folii na rozciąganie.

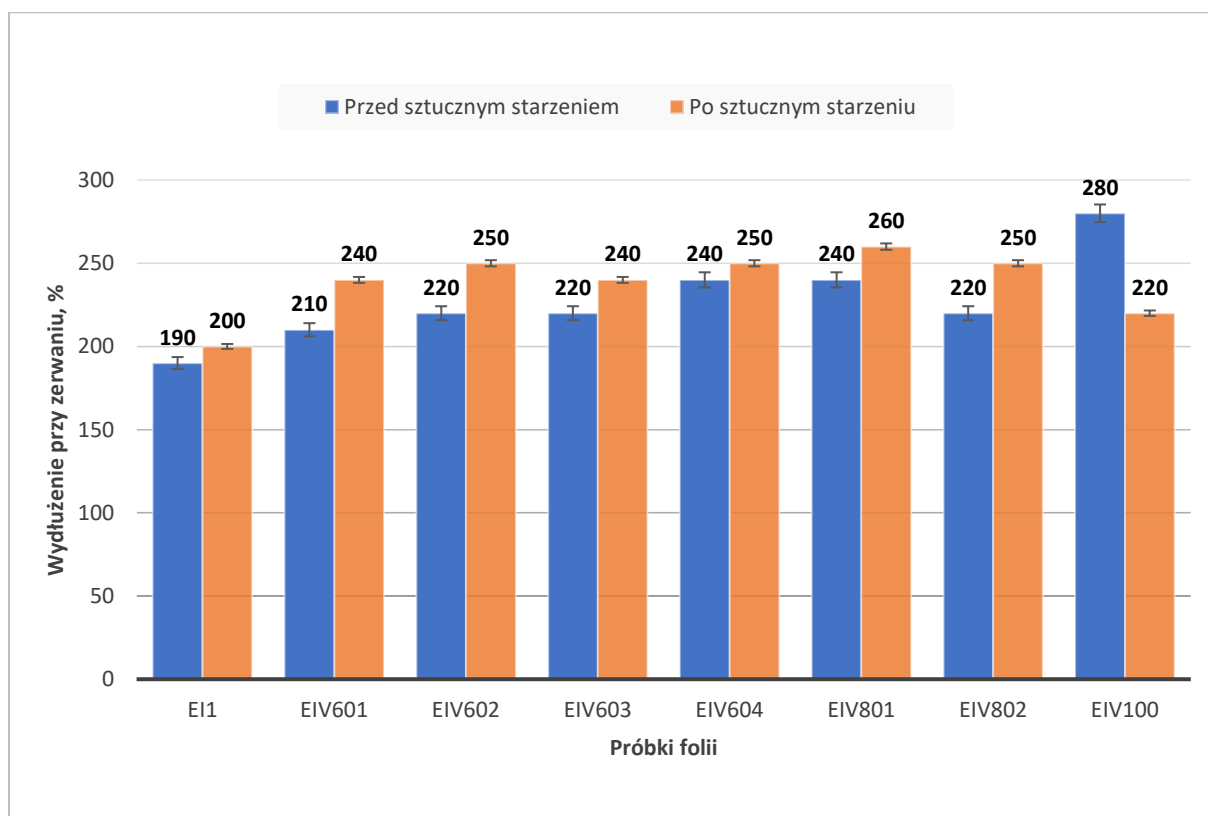
Analogiczna sytuacja występuje w przypadku wyników naprężenia rozciągającego dla folii po sztucznym starzeniu. Większość folii modyfikowanych odznacza się niższymi wartościami naprężenia rozciągającego, w porównaniu do wyników naprężenia rozciągającego folii referencyjnej E11 i przyjmuje wartość w zakresie od 3,3 do 14,72%. Wyjątek stanowi folia oznaczona jako EIV802, dla której osiągnięto tożsamy wynik jak dla folii referencyjnej, tj. $16,30 \text{ N/mm}^2$ oraz folia EIV603, która charakteryzowała się nieco lepszym wynikiem w porównaniu do wyniku uzyskanego dla folii referencyjnej, wyższym o $1,70 \text{ N/mm}^2$, co stanowi poprawę o 10,43%. Chociaż wartości naprężenia rozciągającego po sztucznym starzeniu są zróżnicowane, odchylenia standardowe w stosunku do wyników nie przekraczają 15%, co wskazuje na dobrą powtarzalność i spójność wyników oraz stabilność własności mechanicznych folii po starzeniu. Można nawet pokusić się o stwierdzenie, że otrzymane wyniki badania naprężenia rozciągającego nie eliminują modyfikowanych folii z grona potencjalnych do zastosowań opakowaniowych.



Rysunek 24. Wydłużenie przy maksymalnej sile rozciągającej [%] dla próbek pobranych wzdłuż kierunku wytłaczania, badanie przed i po procesie sztucznego starzenia

Analiza wydłużenia przy maksymalnej sile rozciągającej [Rysunek 24] dla próbek wyciętych zgodnie z kierunkiem wytłaczania, zarówno przed i po procesie sztucznego starzenia wykazała, że wszystkie folie poddane modyfikacji charakteryzują się zwiększoną wytrzymałością na rozciąganie w odniesieniu do wytrzymałości próbek bez modyfikacji. Poprawa wartości wydłużenia przy maksymalnej sile rozciągającej mieściła się w przedziale od 10% do 25% [Rysunek 24]. Najwyższy wzrost wartości wydłużenia przy maksymalnej sile rozciągającej przed procesem sztucznego starzenia, wynoszący 42,11% w porównaniu z wartością uzyskaną dla folii referencyjnej, zmierzono dla próbki EIV100, która składała się w 100% z regranulatu RPE1 w warstwie "B". Najpewniej przyczyną tego wzrostu jest obecność regranulatu RPE1, charakteryzującego się niejednorodnością strukturalną. Taka niejednorodność może z jednej strony znacząco zwiększyć wytrzymałość na rozciąganie, za którą odpowiada większa elastyczność regranulatu, ale w innym przypadku może prowadzić do istotnego spadku wydłużenia przez tworzenie się lokalnych koncentracji naprężeń, które mogą inicjować mikropęknięcia i uszkodzenia materiału. Wyniki badań wydłużenia zarejestrowane dla folii EIV100 charakteryzują się znaczną rozbieżnością, na co wskazuje wysoki poziom błędów pomiarowych, wynoszącym aż 38%. Po procesie sztucznego starzenia, folia referencyjna E11

wykazywała wzrost wydłużenia po sztucznym starzeniu na poziomie 5,26%. W przypadku próbek zawierających regranulat RPE1 i węglan wapnia, wzrosty te są większe, co wskazuje na pozytywny wpływ tych dodatków na własności mechaniczne folii. Wszystkie modyfikowane folie badane po procesie sztucznego starzenia, zawierające regranulat RPE1 i węglan wapnia, wykazały wzrost wydłużenia przy maksymalnej sile rozciągającej, zmierzony w zakresie od 4,17 do 14,28%. Taka poprawa może być wynikiem homogenizującego wpływu węgla wapnia na strukturę polimerową, co prowadzi do lepszej stabilności mechanicznej materiału po starzeniu. Dodatkowo, węglan wapnia może działać jako środek nukleujący, co zwiększa krystaliczność materiału i poprawia jego własności mechaniczne. Największą zmianę wydłużenia odnotowano w przypadku próbki EIV100, która zawiera 100% regranulatu RPE1. Przed sztucznym starzeniem próbka ta osiągnęła wartość wydłużenia 270%, natomiast po starzeniu wartość ta spadła do 220%, co oznacza znaczne obniżenie wydłużenia przy maksymalnej sile rozciągającej. Taki wynik sugeruje, że przy tak wysokim udziale regranulatu i braku węgla wapnia w strukturze, własności mechaniczne folii mogą ulegać degradacji w procesie sztucznego starzenia.



Rysunek 25. Wydłużenie przy zerwaniu [%] dla próbek pobranych wzdłuż kierunku wytłaczania, badanie przed i po procesie sztucznego starzenia

Badanie wydłużenia folii przy zerwaniu [Rysunek 25], przeprowadzone wzdłuż kierunku wytłaczania, zarówno przed, jak i po procesie sztucznego starzenia, potwierdza większą zdolność do wydłużenia folii modyfikowanych regranulatem RPE1 oraz z wypełniaczem mineralnym w porównaniu z folią referencyjną. Analogicznie do wyników wydłużenia przy maksymalnej sile rozciągającej, największy wzrost wartości wydłużenia przy zerwaniu odnotowano dla próbki EIV100, która zawierała 100% regranulatu RPE1 w warstwie "B". Ten wysoki wzrost jest prawdopodobnie związany z dużą zawartością (około 50%) polietylenu liniowego w regranulacie, który charakteryzuje się wysoką elastycznością. Jednakże, tak duży wzrost jest obarczony znacznym błędem pomiarowym rzędu 39%. Wszystkie pozostałe modyfikowane folie charakteryzowały się wzrostem wytrzymałości na zerwanie w zakresie od 10,53% do 26,32%. Po procesie sztucznego starzenia zaobserwowano wzrost wydłużenia przy zerwaniu dla wszystkich folii, w zakresie od 5,26% do 14,29%. Wyjątkiem była folia o oznaczeniu EIV100, modyfikowana jedynie regranulatem RPE1, która po sztucznym starzeniu charakteryzuje się mniejszym wydłużeniem o 21,43%, w porównaniu z wydłużeniem folii nie starzonej. Mając powyższe na uwadze można stwierdzić, że symultaniczne zastosowanie regranulatu RPE1 i węgla wapnia jest odpowiedzialne za synergiczny wzrost w zakresie wytrzymałości na rozciąganie poprzez wzmacnianie mechaniczne oraz poprawę stabilności termicznej materiału.

Tabela 11. Zestawienie procentowych zmiany wytrzymałości na rozciąganie badanych próbek folii wzdłuż kierunku wytłaczania w odniesieniu do wartości uzyskanych dla folii referencyjnej EI1

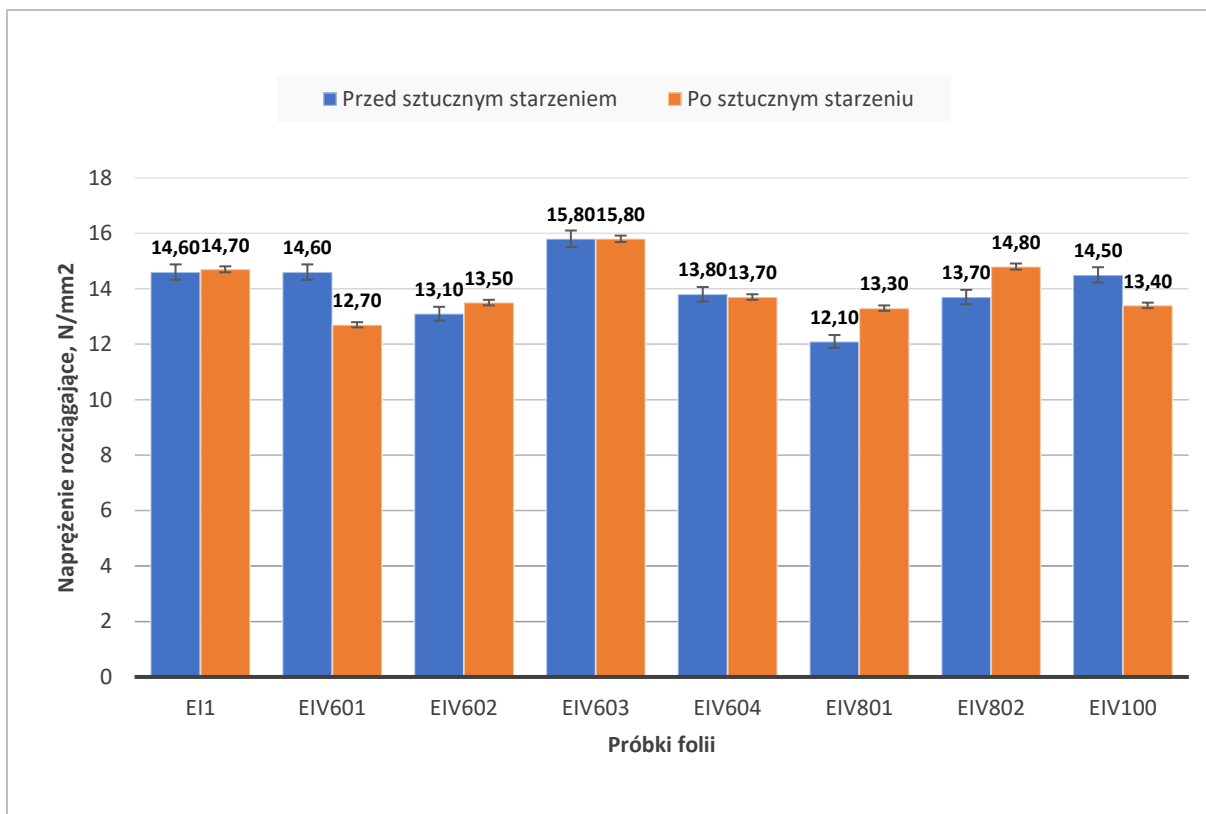
Próbka	Napężenie rozciągające, N/mm ²		Wydłużenie przy maksymalnej sile rozciągającej, %		Wydłużenie przy zerwaniu, %	
	przed starz.	po starz.	przed starz.	po starz.	przed starz.	po starz.
EI1	15,40	16,30	190%	200%	190%	200%
EIV601	-22,08 ↓	-14,72 ↓	10,53 ↑	20,00 ↑	10,53 ↑	20,00 ↑
EIV602	-6,49 ↓	-3,68 ↓	15,79 ↑	25,00 ↑	15,79 ↑	25,00 ↑
EIV603	-0,65 ↓	10,43 ↑	15,79 ↑	20,00 ↑	15,79 ↑	20,00 ↑
EIV604	4,55 ↑	-3,68 ↓	21,05 ↑	20,00 ↑	26,32 ↑	25,00 ↑
EIV801	-9,74 ↓	-10,43 ↓	26,32 ↑	25,00 ↑	26,32 ↑	30,00 ↑
EIV802	-13,64 ↓	0,00 →	15,79 ↑	25,00 ↑	15,79 ↑	25,00 ↑
EIV100	-7,14 ↓	-12,88 ↓	42,11 ↑	10,00 ↑	47,37 ↑	10,00 ↑

4.4.2. Badanie wytrzymałości na rozciąganie folii w poprzek kierunku wytłaczania

W celu pełniejszej analizy wytrzymałości przygotowanych folii, wykonano badania wytrzymałości na rozciąganie próbek w kierunku prostopadłym do kierunku wytłaczania folii, zarówno przed, jak i po procesie sztucznego starzenia. W poprzek kierunku wytłaczania orientacja molekularna jest mniej uporządkowana niż wzdłuż kierunku wytłaczania, co może prowadzić do bardziej losowego układu łańcuchów polimerowych. W efekcie, podczas procesu sztucznego starzenia, zmiany w strukturze molekularnej i krystalicznej mogą wpływać nieregularnie na własności mechaniczne materiału. W niektórych przypadkach może to prowadzić do zwiększenia elastyczności, w innych do jej zmniejszenia. Przeprowadzenie badań wytrzymałości na rozciąganie w kierunku prostopadłym do kierunku wytłaczania pozwala zidentyfikować wpływ dodatków regranulatu i węgla wapnia na wytrzymałość folii oraz określić, czy materiał wykazuje charakter izotropowy i/lub anizotropowy.

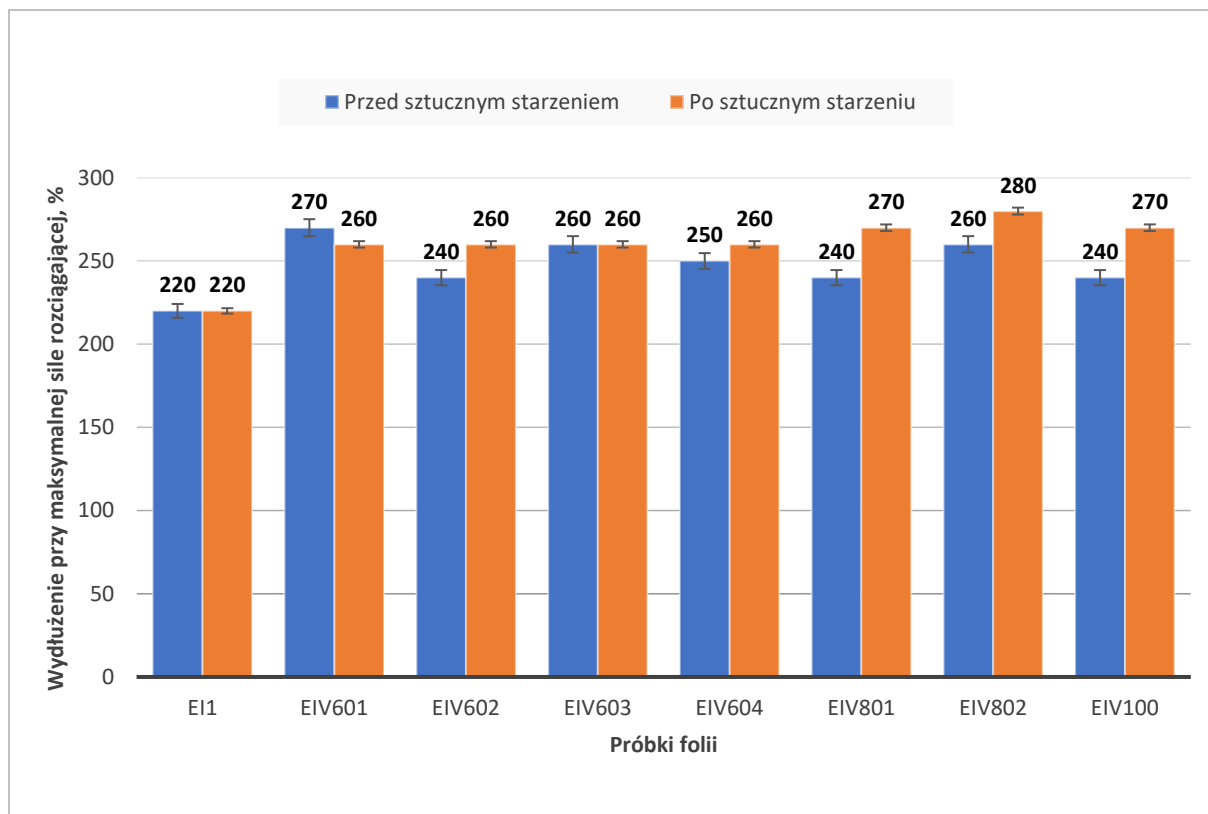
Dla próbek sztucznie starzonych w warunkach, w których celowo naraża się folię na uszkodzenia spowodowane działaniem promieniowania słonecznego, opadów deszczu i rosy, wykonane badania wytrzymałości na rozciąganie w kierunku prostopadłym do kierunku wytłaczania pozwalają uchwycić ewentualne zmiany związane z obecnością defektów wynikających z niewłaściwego wymieszania materiału czy wad produkcyjnych, które mogą nie ujawniać się w badaniach przeprowadzanych wzdłuż kierunku wytłaczania, gdzie folia wykazuje większą wytrzymałość.

Uzyskane wyniki stanowią istotne informacje dotyczące stabilności struktury folii w różnych kierunkach, co ma kluczowe znaczenie w kontekście praktycznego zastosowania folii w różnorodnych warunkach eksploatacji.



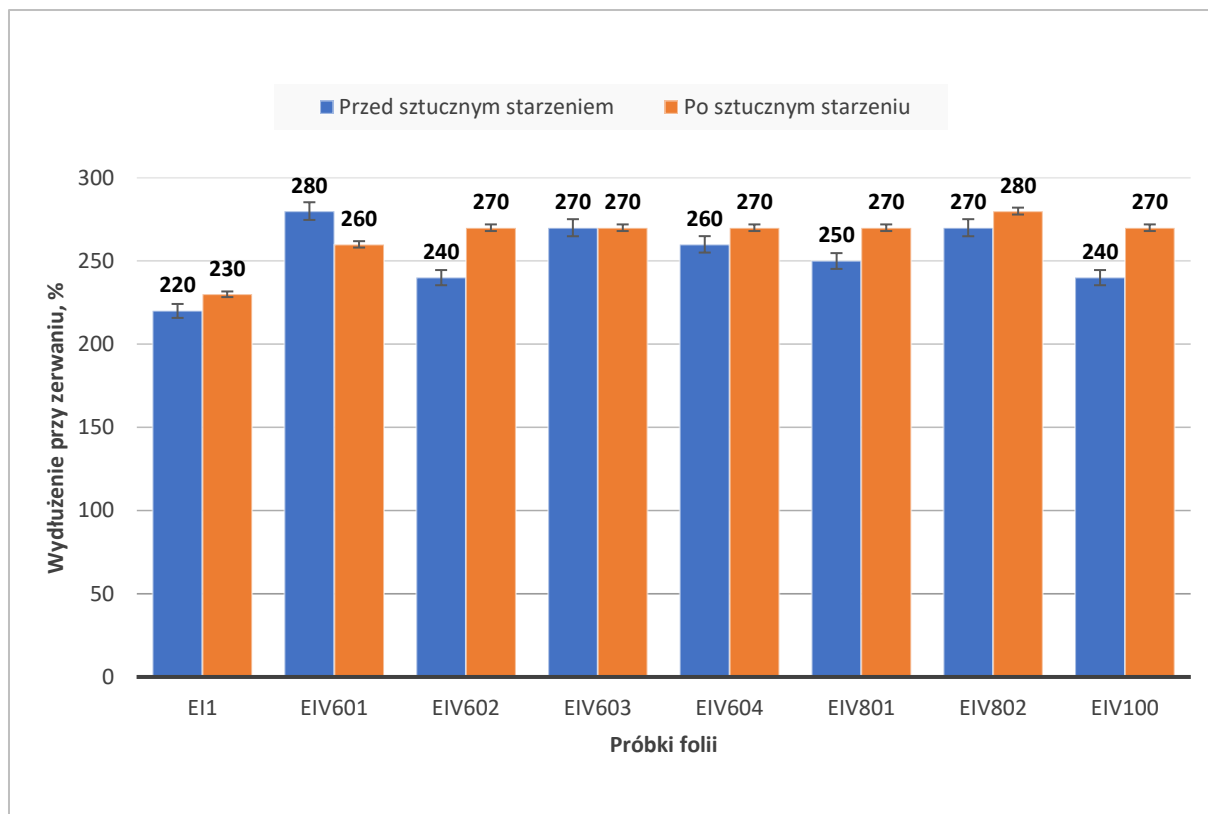
Rysunek 26. Napężenie rozciągające [N/mm²] dla próbek pobranych w poprzek kierunku wytłaczania, przed i po procesie sztucznego starzenia

Analiza wyników badań napężenia rozciągającego dla folii referencyjnej oraz folii modyfikowanych ujawniła niższe wartości maksymalnego napężenia rozciągającego dla większości analizowanych próbek. Jednakże folia oznaczona jako EIV603 wykazała wzrost maksymalnego napężenia rozciągającego o 8,22% przed procesem sztucznego starzenia oraz o 7,48% po procesie starzenia, co stanowi największą różnicę w porównaniu do wyników uzyskanych dla folii referencyjnej. Minimalnie wyższą wartość maksymalnego napężenia rozciągającego (wyższą o 0,01 N/mm²) po sztucznym starzeniu, w porównaniu z wartościami dla folii EI1 odnotowano także dla folii EIV802, jednak różnica ta nie jest statystycznie istotna. [Rysunek 26].



Rysunek 27. Wydłużenie przy maksymalnej sile rozciągającej [%] dla próbek pobranych w poprzek kierunku wytłaczania, przed i po procesie sztucznego starzenia

Analiza wydłużenia przy maksymalnej sile rozciągającej dla próbek pobranych w poprzek kierunku wytłaczania, zarówno przed, jak i po procesie sztucznego starzenia, wykazała, że wszystkie modyfikowane folie charakteryzują się zwiększoną wytrzymałością na rozciąganie w porównaniu do własności otrzymanych dla próbki referencyjnej E11, w zakresie od 9% do 27% [Rysunek 27].



Rysunek 28. Wydłużenie przy zerwaniu [%] dla próbek pobranych w poprzek kierunku wytłaczania, przed i po procesie sztucznego starzenia

Wyniki badań wydłużenia przy zerwaniu wykazały podobną tendencję do wyników uzyskanych podczas analizy wydłużenia przy maksymalnej sile rozciągającej [Tabela 12].

Tabela 12. Zestawienie procentowych zmiany wytrzymałości na rozciąganie badanych próbek folii w poprzek kierunku wytłaczania w odniesieniu do wartości uzyskanych dla folii referencyjnej EI1

Próbka	Napężenie rozciągające, N/mm ²		Wydłużenie przy maksymalnej sile rozciągającej, %		Wydłużenie przy zerwaniu, %	
	przed starz.	po starz.	przed starz.	po starz.	przed starz.	po starz.
EI1	14,60	14,70	220%	220%	220%	230%
EIV601	0,00 →	-13,61 ↓	22,73 ↑	18,18 ↑	27,27 ↑	13,04 ↑
EIV602	-10,27 ↓	-8,16 ↓	9,09 ↑	18,18 ↑	9,09 ↑	17,39 ↑
EIV603	8,22 ↑	7,48 ↑	18,18 ↑	18,18 ↑	22,73 ↑	17,39 ↑
EIV604	-5,48 ↓	-6,80 ↓	13,64 ↑	18,18 ↑	18,18 ↑	17,39 ↑
EIV801	-17,12 ↓	-9,52 ↓	9,09 ↑	22,73 ↑	13,64 ↑	17,39 ↑
EIV802	-6,16 ↓	0,68 ↑	18,18 ↑	27,27 ↑	22,73 ↑	21,74 ↑
EIV100	-0,68 ↓	-8,84 ↓	9,09 ↑	22,73 ↑	9,09 ↑	17,39 ↑

Wszystkie modyfikowane folie charakteryzowały się wyższym wydłużeniem, zarejestrowanym w przedziale od 9% do 27%, w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla folii referencyjnej, zarówno przed, jak i po procesie sztucznego starzenia [Rysunek 28].

Najważniejszym wnioskiem płynącym z przeprowadzonych badań jest fakt, że dodatek regranulatu RPE1 i węgla wapnia nie dyskwalifikują badanych folii jako materiału opakowaniowego. Największy wzrost własności mechanicznych po sztucznym starzeniu można odnotować dla czterech folii oznaczonych odpowiednio EIV602, EIV603, EIV801 i EIV802. Wyniki badań własności mechanicznych podczas testów rozciągania zestawiono w poniższej tabeli [Tabela 13].

Tabela 13. Zestawienie wartości badanych folii wykazujących największy procentowy wzrost własności mechanicznych po procesie sztucznego starzenia w porównaniu do folii referencyjnej

Próbka	Badanie wzdłuż kierunku wytłaczania			Badanie w poprzek kierunku wytłaczania		
	Maksymalne naprężenie rozciągające	Wydłużenie przy maksymalnej sile rozciągającej	Wydłużenie przy zerwaniu	Maksymalne naprężenie rozciągające	Wydłużenie przy maksymalnej sile rozciągającej	Wydłużenie przy zerwaniu
	%					
E.IV.602	9,02	13,63	13,63	3,05	8,33	12,5
E.IV.603	9,02	13,63	13,63	0	0	0
E.IV.801	5,04	4,17	8,33	9,91	7,69	8
E.IV.802	22,55	13,63	13,63	8,03	7,69	3,7

Badania potwierdziły, że największym wzrostem wartości wytrzymałości na rozciąganie, charakteryzują się materiały oznaczone E.IV.602, E.IV.603 [Tabela 13] zawierające odpowiednio 60% regranulatu RPE1 oraz 20% i 30% wypełniacza oraz próbki E.IV.801 i E.IV.802 [Tabela 13] zawierające odpowiednio 80% regranulatu RPE1 oraz 10% i 20% wypełniacza mineralnego. Zatem mając na uwadze powyższe należy stwierdzić, że dodatek regranulatu i wypełniacza wpłynął na zmianę struktury folii po procesie sztucznego starzenia, co również potwierdzają badania strukturalne, opisane w rozdziale 4.11, i tym samym także na poprawę własności badanych materiałów.

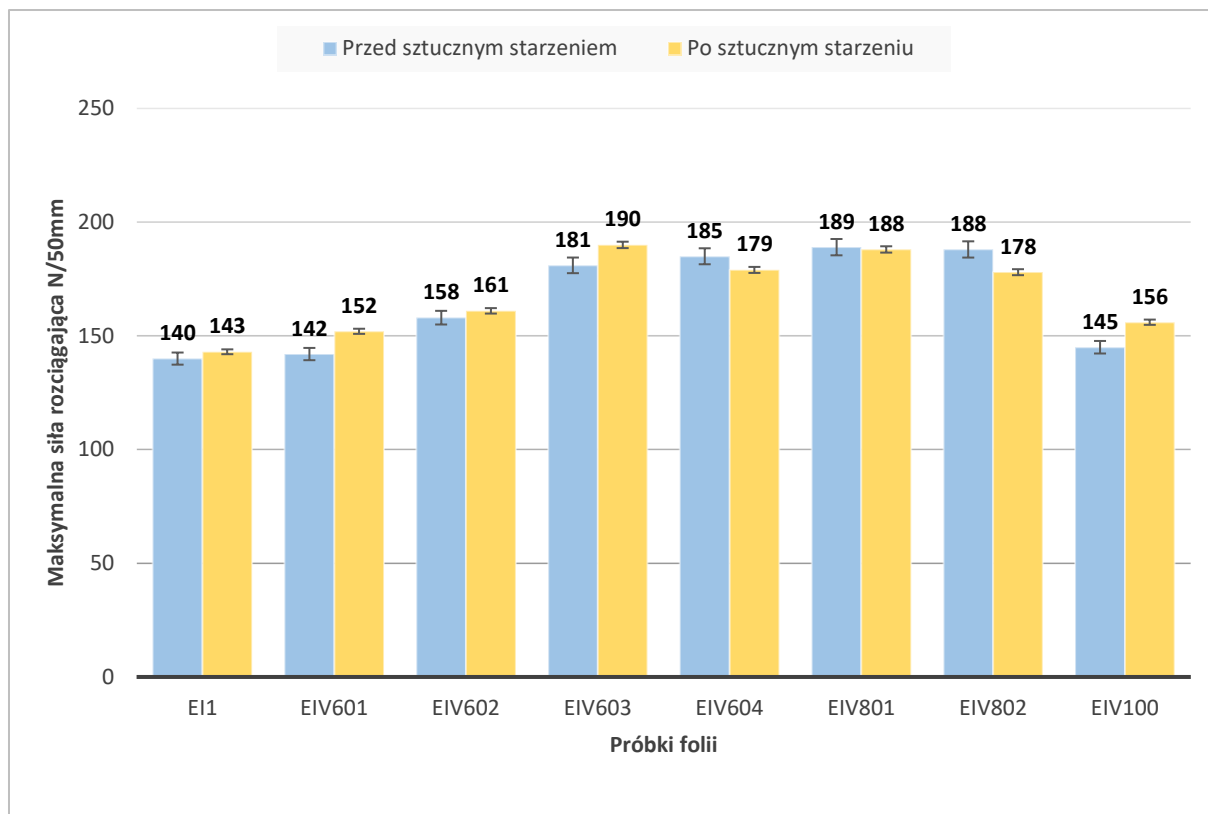
4.5. Określenie własności mechanicznych przy rozciąganiu. Badanie folii ze zgrzewami przed i po procesie sztucznego starzenia

W kontekście badań nad materiałami wykorzystywanymi do produkcji opakowań typu Form-Fill-Seal (FFS), kluczowe znaczenie mają nie tylko własności samej folii, ale również jakość i wytrzymałość zgrzewów, które są nieodłącznym elementem procesu formowania opakowań. Zgrzewy te muszą wykazywać odpowiednią odporność na różne warunki eksploatacyjne, co jest decydujące dla zachowania integralności opakowań podczas pakowania, transportu i magazynowania produktów. W związku z tym, badanie wytrzymałości zgrzewów wykonanych wzdłuż i w poprzek kierunku wytłaczania staje się istotnym elementem oceny przydatności folii do zastosowań przemysłowych.

4.5.1. Badanie wytrzymałości na rozciąganie próbek folii ze zgrzewami pobranych wzdłuż kierunku wytłaczania.

W niniejszym badaniu szczególną uwagę należy zwrócić na określenie wpływu domieszek takich jak regranulat RPE1 oraz węglan wapnia na własności mechaniczne otrzymanych zgrzewów. Regranulat jako materiał pochodzący z recyklingu oraz węglan wapnia, zastosowany jako wypełniacz i stabilizator, mogą wpływać zarówno na proces wytłaczania, jak i na charakterystykę zgrzewalności folii. Zrozumienie w jaki sposób te komponenty oddziałują na wytrzymałość zgrzewów jest kluczowe dla optymalizacji procesów produkcyjnych i zapewnienia wysokiej jakości finalnego produktu. Z tego też względu, w ramach badań wykonanych w doktoracie zdecydowano się na przeprowadzenie testów zgrzewów wykonanych zarówno wzdłuż jak i w poprzek kierunku wytłaczania folii. Takie podejście, w którym będziemy symulować realne warunki, w których folia FFS będzie wykorzystywana w praktyce przemysłowej, pozwala na kompleksową ocenę własności połączenia zgrzewanego, oraz identyfikację potencjalnych obszarów do dalszych udoskonaleń w procesach produkcyjnych folii FFS.

Wyniki badania maksymalnej siły rozciągającej zostały zilustrowane na poniższym rysunku (Rysunek 28). Analogicznie, wskaźniki odkształcenia, takie jak wydłużenie przy maksymalnej sile rozciągającej oraz wydłużenie przy zerwaniu, które dostarczają informacji o elastyczności i odporności folii na deformacje, zostały zaprezentowane w postaci graficznej [Rysunek 30, Rysunek 31].



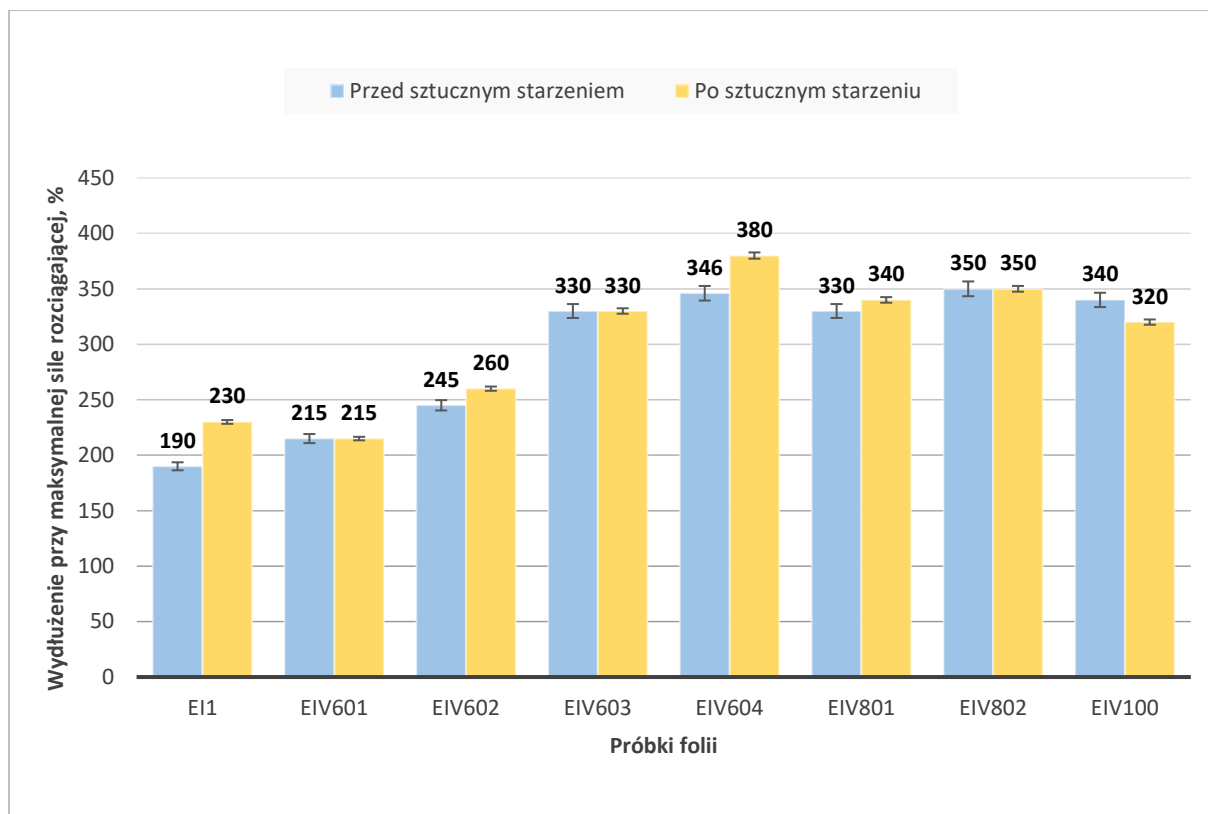
Rysunek 29. Maksymalna siła rozciągająca [N/50mm] dla próbek pobranych wzdłuż kierunku wytłaczania, badanie folii ze zgrzewem przed i po procesie sztucznego starzenia

Analizując wyniki badań maksymalnej siły rozciągającej, dla folii z wykonanym zgrzewem, wykazano, że wszystkie badane folie, które poddano modyfikacji, odznaczają się zwiększoną wytrzymałością zgrzewu. Największy wzrost odnotowano dla próbek EIV603, EIV604, EIV801 i EIV802, który wahał się w zakresie od 30 do 35% w odniesieniu do wytrzymałości folii referencyjnej EI1, której wartość maksymalnej siły rozciągającej zmierzono na poziomie 140 N/50mm.

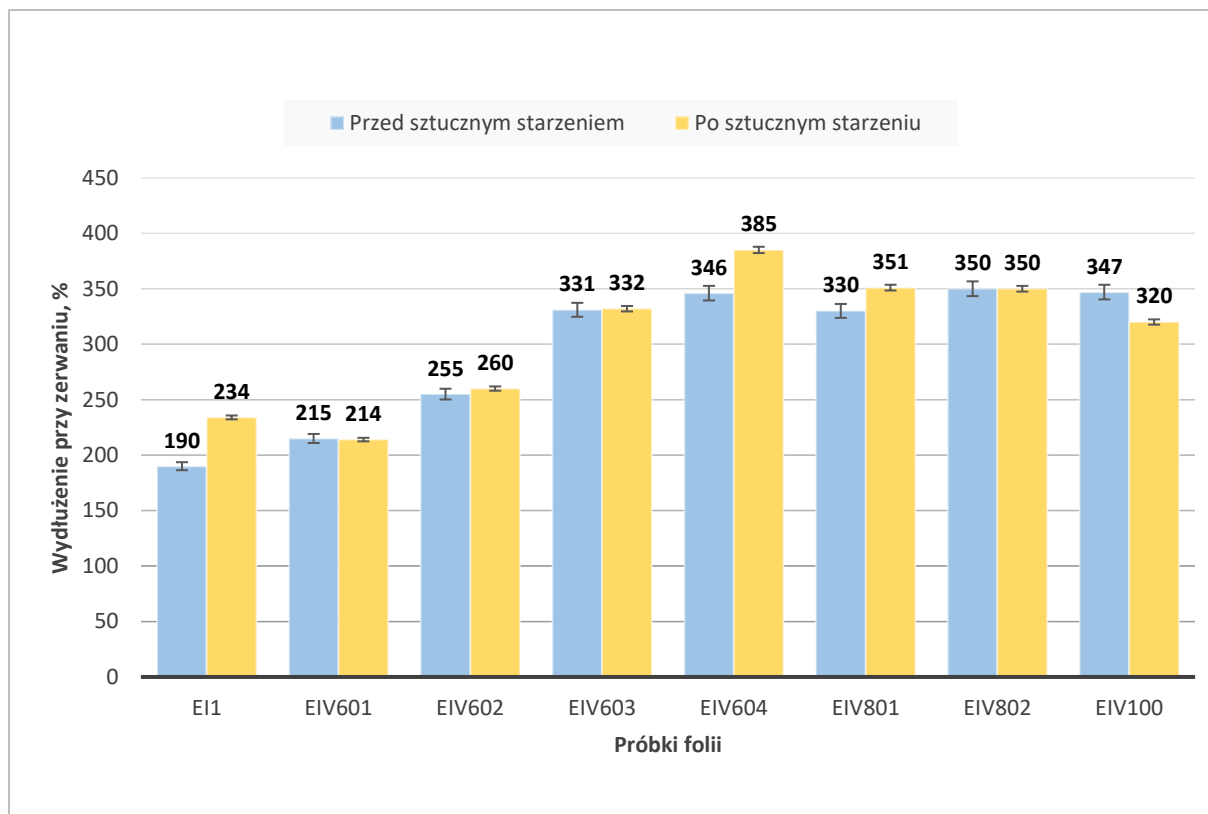
Wyniki te potwierdzają skuteczność wykonanej modyfikacji folii, co można przypisać obecności regranulatu RPE1, będącego mieszanką LDPE i LLDPE, z których to LLDPE odpowiada za poprawę zgrzewalności folii.

Proces starzenia miał na celu zasymulowanie długotrwałego wpływu czynników środowiskowych na własności badanych folii z wykonanymi zgrzewami, co jak już wielokrotnie wspomniano, ma fundamentalne znaczenie dla oceny ich użyteczności w aplikacjach przemysłowych. Analiza wyników maksymalnej siły rozciągającej dla folii po procesie sztucznego starzenia wskazała, że większość badanych folii utrzymuje zbliżone wartości wytrzymałości na rozciąganie, w porównaniu do wartości wytrzymałości zmierzonych

dla tych samych materiałów lecz nie starzonych [Rysunek 29]. Zmiany jakie odnotowano dla maksymalnej siły rozciągającej mieszczą się w stosunkowo wąskim zakresie od -5 do +8%, co wskazuje na fakt, że dodatki nie wpływają negatywnie na własności wytrzymałościowe materiału. Jest to dobry prognostyk, ponieważ sugeruje, że zgrzewy zachowują niezmienną wytrzymałość na rozciąganie nawet po procesie sztucznego starzenia [Rysunek 29].



Rysunek 30. Wydłużenie przy maksymalnej sile rozciągającej [%] dla próbek pobranych wzdłuż kierunku wytłaczania, badanie folii z zgrzewem przed i po procesie sztucznego starzenia



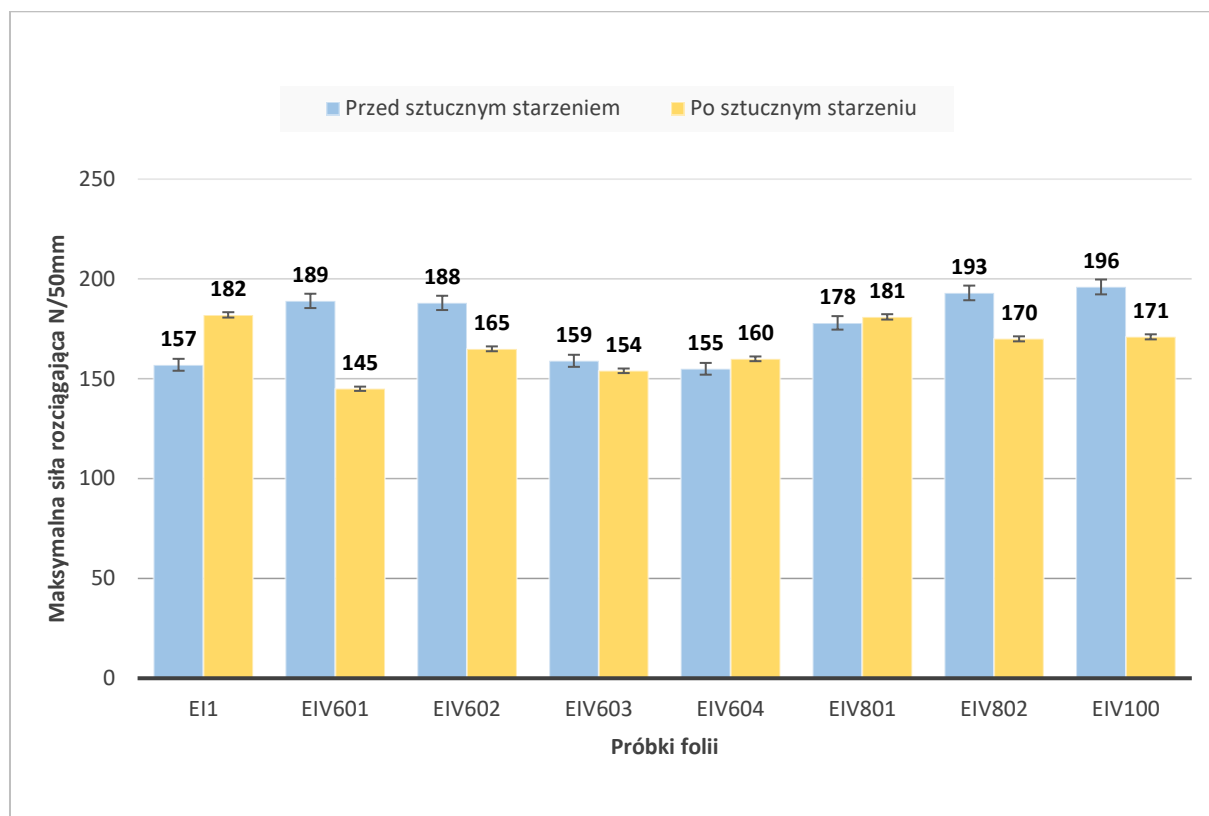
Rysunek 31. Wydłużenie przy zerwaniu [%] dla próbek pobranych wzdłuż kierunku wytłaczania, badanie folii z zgrzewem przed i po procesie sztucznego starzenia

Analiza wyników wydłużenia przy maksymalnej sile rozciągającej [Rysunek 30] oraz wydłużenia przy zerwaniu [Rysunek 31] wykonanych dla zgrzanej folii nie poddanej procesowi sztucznego starzenia wykazuje, że wszystkie modyfikowane folie charakteryzowały się wyższymi wartościami w porównaniu do wartości zmierzonych dla folii referencyjnej. Znaczącą poprawę odnotowano dla próbek EIV603, EIV604, EIV801, EIV802 i EIV100, gdzie wzrost wartości mieścił się w przedziale od 74% do 84% w porównaniu do wartości zmierzonych dla folii referencyjnej.

Potwierdzono, że po procesie sztucznego starzenia, wyniki dla większości folii modyfikowanych pozostały zbieżne lub nieznacznie wyższe od wartości dla próbek niestarzonych, co zaświadcza o ich stabilności i odporności na procesy degradacyjne. Wyjątek stanowiła folia EIV100, której wyniki wydłużenia po procesie sztucznego starzenia były niższe o około 7%, w porównaniu do stanu przed starzeniem. Odnotowany spadek co prawda nie jest znaczący, ale potwierdza skuteczność obranej strategii modyfikacji folii przy użyciu regranulatu i węgla wapnia, gdzie regranulat RPE1 poprawia elastyczność i wytrzymałość zgrzewu, a węgiel wapnia działa jako stabilizator, zwiększając odporność folii na procesy starzenia.

4.5.2. Badanie wytrzymałości na rozciąganie próbek folii ze zgrzewami pobranych w poprzek kierunku wytłaczania.

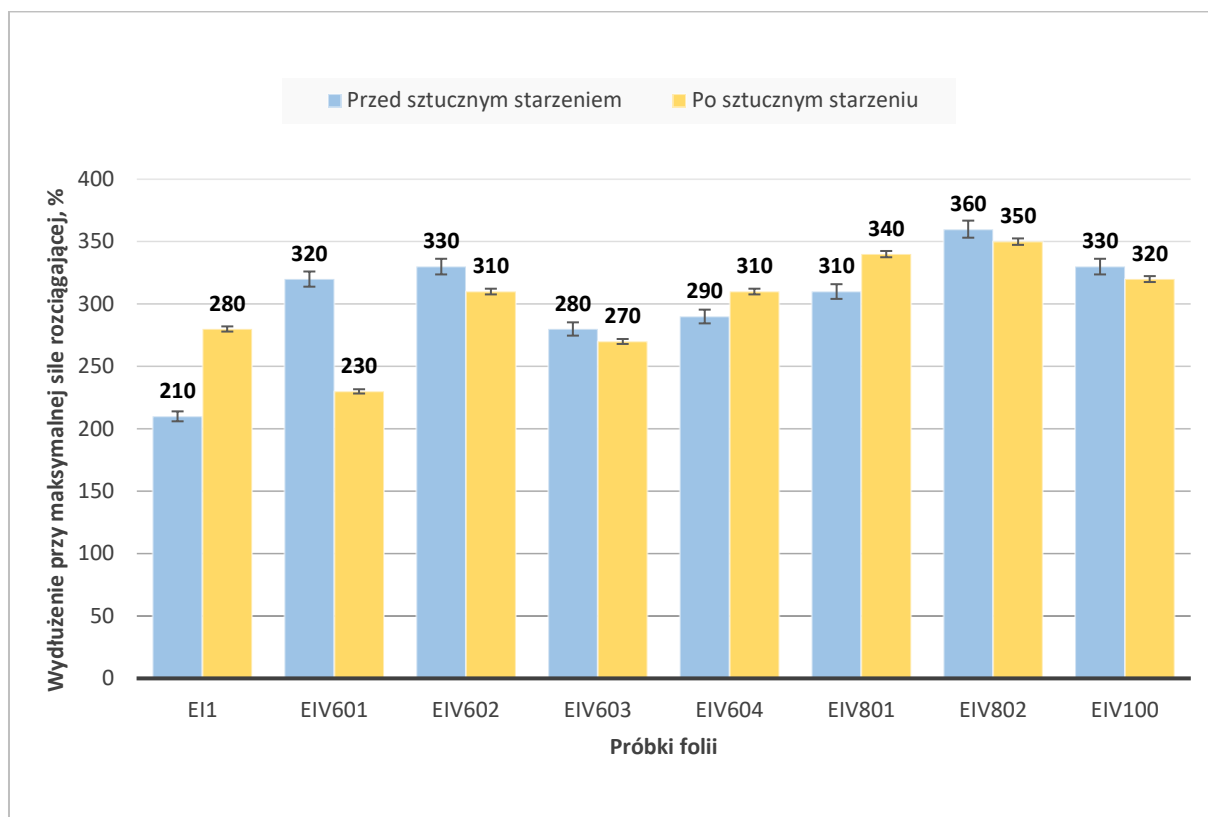
Analiza własności mechanicznych folii ze zgrzewem w poprzek kierunku wytłaczania jest istotna ze względu na wymagania procesu pakowania FFS (Form-Fill-Seal), który obejmuje wykonanie zarówno poziomych, jak i pionowych połączeń zgrzewanych.



Rysunek 32. Maksymalna siła rozciągająca [N/50mm] dla próbek pobranych w poprzek kierunku wytłaczania, badanie folii z zgrzewem przed i po procesie sztucznego starzenia

Analiza wyników badań przeprowadzonych na próbkach z wykonanym zgrzewem, pobranych w poprzek kierunku wytłaczania [Rysunek 32], umożliwia identyfikację charakterystycznych zmian w wytrzymałości mechanicznej folii. Przed przeprowadzeniem procesu sztucznego starzenia, próbki modyfikowane wykazały wyższe wartości maksymalnej siły rozciągającej w porównaniu z wynikami otrzymanymi dla folii referencyjnej. Odwrotną tendencję zaobserwowano, po procesie sztucznego starzenia, gdzie zarejestrowano niższe wartości maksymalnej siły rozciągającej dla folii modyfikowanych w stosunku do folii referencyjnej. Dane te wskazują na różnice w odporności mechanicznej folii modyfikowanych w kontekście ich zachowania przed i po procesie sztucznego starzenia, sugerując zmienność w

ich strukturze molekularnej i kompozycji materiałowej wpływającej na ich własności mechaniczne.

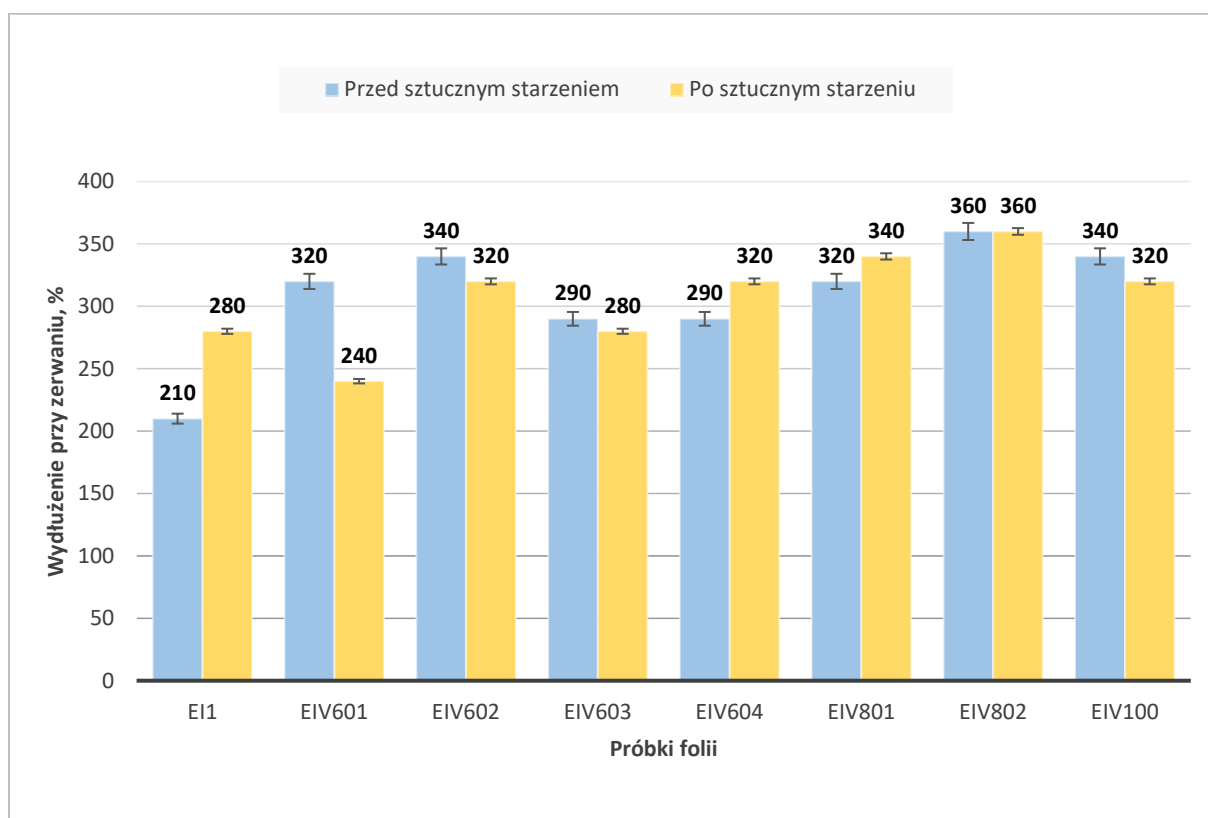


Rysunek 33. Wydłużenie przy maksymalnej sile rozciągającej [%] dla próbek pobranych w poprzek kierunku wyłaczania, badanie folii z zgrzewem przed i po procesie sztucznego starzenia

Wyniki badań dotyczące wydłużenia przy maksymalnej sile rozciągającej [Rysunek 33] oraz wydłużania przy zerwaniu [Rysunek 34] wskazują, że wszystkie modyfikowane folie przed procesem sztucznego starzenia wykazują wyższe wartości wydłużenia w porównaniu do wydłużenia folii referencyjnej, w przedziale od 30% do 71%. To zwiększone wydłużenie w foliach modyfikowanych świadczy o ich potencjalnie lepszej elastyczności i zdolności do absorbowania energii podczas rozciągania, co jest kluczowe w aplikacjach wymagających wysokiej wytrzymałości mechanicznej i odporności na działania dynamiczne.

Po procesie sztucznego starzenia, zaobserwowano wzrost wartości wydłużenia dla folii referencyjnej E11 o 33,33%, co świadczy o zwiększeniu jej elastyczności pod wpływem starzenia. Podobne zjawisko zaobserwowano dla folii EIV604, gdzie wydłużenie zwiększyło się o około 10% oraz dla folii EIV801, dla której wynik wydłużenia wzrósł o około 6%. Folia EIV802 utrzymała niezmienny wynik wydłużenia przy zerwaniu zarówno przed, jak i po procesie starzenia. W przypadku pozostałych folii modyfikowanych stwierdzono spadek wartości wydłużenia przy zerwaniu, który oscylował w zakresie od -3,44 do -25%. Wahania

wyników własności mechanicznych próbek folii modyfikowanych, pobranych w poprzek kierunku wytłaczania, wynikają z mniej uporządkowanej orientacji molekularnej struktury polimerów, w kierunku poprzecznym, niż w kierunku wzdłużnym, co wpływa na elastyczność i wytrzymałość folii. Dodatkowo, różnice w wynikach są spowodowane użyciem regranulatu, który charakteryzuje się niejednorodnością i wprowadza znaczną losowość do wyników badań własności mechanicznych. Należy jednak mieć na uwadze fakt, że zarejestrowane wyniki wydłużenia dla folii modyfikowanych przy zerwaniu, były wyższe od wartości otrzymanych dla folii referencyjnej EI1 przed sztucznym starzeniem.



Rysunek 34. Wydłużenie przy zerwaniu [%] dla próbek pobranych w poprzek kierunku wytłaczania, badanie folii z zgrzewem przed i po procesie sztucznego starzenia

Analizując wyniki badań własności mechanicznych zgrzanej folii przy rozciąganiu wzdłuż i w poprzek kierunku wytłaczania, przed i po procesie sztucznego starzenia, stwierdzono, że większość wyników dla modyfikowanych folii była porównywalna lub lepsza od wartości uzyskiwanych dla folii referencyjnej EI1.

Na podstawie przeprowadzonych badań, można stwierdzić, że folie EIV603, EIV604, EIV801, i EIV802 nie tylko zachowały swoje własności po procesie sztucznego starzenia, ale w niektórych przypadkach nawet poprawiły swoje parametry, co sugeruje ich wyższą odporność na degradację temperaturową i UV oraz lepszą stabilność materiału w trudnych

warunkach eksploatacyjnych w odniesieniu do folii referencyjnej. Wyniki te są obiecujące, biorąc pod uwagę, że stabilność i trwałość zgrzewów jest kluczowa dla zachowania integralności opakowań, zwłaszcza w systemach FFS, które wymagają wysokiej niezawodności zgrzewów.

4.6. Badanie wytrzymałości zgrzewu na gorąco HOT-TACK (H-T)

W celu określenia wytrzymałości zgrzewu folii konieczne było na początku opisywanego eksperymentu właściwe dobranie temperatury inicjacji zgrzewu SIT (Seal Initiation Temperature). Znajomość wartości temperatury SIT jest istotna, ponieważ wskazuje ona nam minimalną temperaturę, przy której folia staje się wystarczająco plastyczna, aby możliwe było utworzenie trwałego i szczelnego połączenia, co z kolei przekłada się na jakość, wydajność i energochłonność całego procesu. Przy zbyt niskiej temperaturze występuje za mała lepkość tworzywa, co może prowadzić do słabego lub nietrwałego zgrzewu. Z kolei przy zbyt wysokiej temperaturze może wystąpić nadmierne topnienie i degradacja termiczna tworzywa, co niewątpliwie będzie prowadzić do deformacji, przegrzania lub upalenia zgrzewu.

W celu dobrania optymalnej temperatury zgrzewu SIT przetestowano wszystkie folie w szerokim zakresie temperatury, zaczynając od 110°C, co jest średnią temperaturą topnienia dla polietylenu i kończąc na 140°C, gdzie następowało przepalanie połączenia zgrzewanego, co czyniło dalsze testy w wyższych temperaturach bezcelowe. W trakcie badania temperaturę zwiększano co 5°C. Jakość połączenia zgrzewanego określono przeprowadzając standardową procedurę badania Hot Tack. Po przeprowadzonym badaniu dokonano oględzin, nieuzbrojonym okiem próbek i zakwalifikowano je do jednej z trzech kategorii [Tabela 14]:

1. Zgrzew słaby – folia rozklejała się na zgrzewie (kolor niebieski).
2. Zgrzew dobry – zgrzew wytrzymał próbę rozciągania (kolor zielony).
3. Zgrzew przepalony – folia skręcona, zgrzew zdeformowany lub upalony (kolor czerwony).

Tabela 14. Tabela doboru temperatury SIT dla badania Hot Tack

NAZWA	TEMPERATURA						
	110°C	115°C	120°C	125°C	130°C	135°C	140°C
EII.REF.	1	1	1	2	2	2	2
EIV601	1	1	1	1	1	2	2
EIV602	1	1	1	1	1	2	2
EIV603	1	1	1	1	2	2	2
EIV604	1	1	1	1	2	2	2
EIV801	1	1	1	1	2	2	3
EIV802	1	1	1	1	2	2	2
EIV100	1	1	1	1	2	2	3

Zgodnie z danymi zamieszczonymi w Tabeli 14 szczelne połączenie dla wszystkich próbek uzyskano w temperaturze 135°C. Folia referencyjna wykazała najniższą temperaturę SIT równą 125°C, o 5°C wyższą temperaturą charakteryzowały się próbki oznaczone EIV603, EIV604, EIV801, EIV802 i EIV100, natomiast dla folii EIV601 i EIV602 właściwą temperaturę SIT była wartość 135°C. Zgrzewy wykonane na foliach EIV801 i EIV100 w temperaturze 140°C uległy przepaleniu i deformacji, najpewniej miała na to duży wpływ wysoka zawartość regranulatu odpowiednio 80% i 100% oraz minimalna zawartością węgla wapnia, tj. 10% dla folii EIV801 i 0% dla EIV100. Można zatem wnioskować, że stosowanie samego regranulatu jako dodatku do folii obniża odporność termiczną folii, co w konsekwencji prowadzi do problemów z uzyskaniem szczelnego i trwałego połączenia zgrzewanego.

Drugim etapem badań było zmierzenie maksymalnej siły wymaganej do rozerwania zgrzewu. Badanie przeprowadzono we właściwej temperaturze 135°C, zgodnie z wykonanym wcześniej eksperymentem. W każdej serii zbadano minimum pięć próbek.

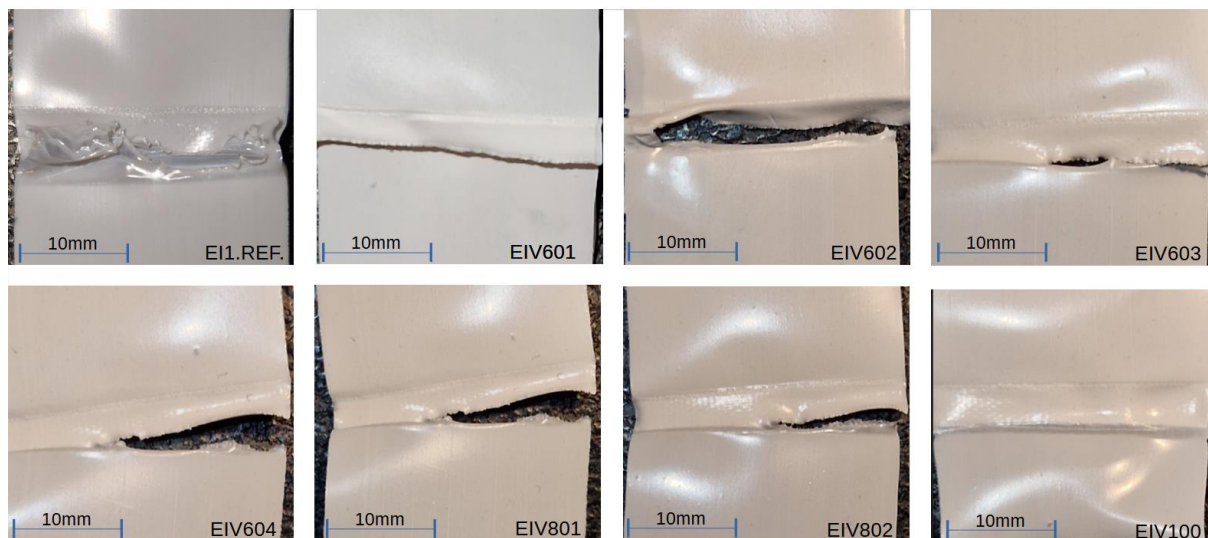
Porównanie wyników średniej siły zrywającej zgrzewu dla wszystkich ośmiu przygotowanych folii przedstawiono w poniższej tabeli [Tabela 15].

Tabela 15. Wyniki średniej siły zrywającej zgrzewy przy temperaturze zgrzewu 135°C

NAZWA	Średnia wartość siły zrywającej		Odchylenie standardowe
	N		N
EI1.Ref.	4,95		0,94
EIV601	5,70	↑	0,51
EIV602	5,17	↑	0,3
EIV603	5,75	↑	0,65
EIV604	5,11	↑	0,8
EIV801	4,08	↓	0,73
EIV802	4,48	↓	0,76
EIV100	3,20	↓	0,68

Badane folie można podzielić na dwie grupy, tj.: te które osiągnęły wyższe wartości siły Hot Tack w porównaniu do wartości zmierzonych dla folii referencyjnej oraz te, które osiągnęły niższe wartości. Do pierwszej grupy zaliczają się folie z 60% zawartością regranulatu RPE1, które wykazały wzrost siły Hot Tack o wartości od 0,16N do 0,8N. Druga grupa obejmuje folie z 80% i 100% zawartością regranulatu, które wykazały spadek siły Hot Tack w zakresie od 0,47N do 1,75N. Należy jednak zaznaczyć, że zarejestrowane spadki wartości (H-T) nie dyskwalifikuje wskazanych folii w zakresie ich aplikacji na opakowania. Zastosowanie odpowiednich folii zależy od specyficznych wymagań opakowania – folie o niższej sile Hot Tack mogą być odpowiednie do lekkich pakunków do 10 kg, gdzie wymagana jest mniejsza wytrzymałość połączenia zgrzewanego. Natomiast dla bardziej wymagających zastosowań, w których konieczna jest wysoka wytrzymałość połączenia, jak w przypadku cięższych opakowań lub opakowań przemysłowych, konieczne może być zastosowanie folii z wyższym poziomem siły Hot Tack. Ostateczny dobór materiału powinien uwzględniać specyfikę procesu pakowania oraz wymagania dotyczące wytrzymałości i trwałości opakowania.

Podczas badania połączeń zgrzewanych w temperaturze 135°C potwierdzono, że spoiny wszystkich próbek zachowały integralność w trakcie rozciągania [Rysunek 35]. We wszystkich przypadkach doszło do zerwania lub rozciągnięcia folii bezpośrednio pod zgrzewem, co potwierdza trafność dobranych parametrów oraz wskazuje na odpowiedni dobór techniki łączenia folii.



Rysunek 35. Spoiny próbek folii po badaniu Hot Tack

4.7. Oznaczenie wytrzymałości na rozdzielanie metodą „spodni” PN-EN ISO 6383-1

Analiza odporności folii opakowaniowej na działanie sił rozdzielających stanowi kluczowy element oceny jej funkcjonalności. Niezbędne jest dokonanie szczegółowej oceny wpływu modyfikacji regranulatem RPE1 oraz wypełniaczem mineralnym na parametry wytrzymałościowe folii w kontekście jej podatności na rozdzielanie. Procedura badawcza przeprowadzona została w orientacji wzdłużnej oraz poprzecznej względem kierunku wytłaczania folii, zgodnie z normą PN-EN ISO 6383-1:2005. Na wykresach zobrazowano graficznie wyniki wytrzymałości na rozdzielanie wzdłuż i w poprzek kierunku wytłaczania folii [Rysunek 36].



Rysunek 36 Wytrzymałość na rozdzieranie - wzdłuż i w poprzek kierunku wytłaczania folii [N/mm]

W ramach przeprowadzonych badań zaobserwowano, iż próbka referencyjna oznaczona jako E11 charakteryzowała się najniższą wartością wytrzymałości na rozdzieranie w obu badanych kierunkach: wzdłużnym, gdzie uzyskano wynik 99,40 N/mm oraz poprzecznym, gdzie wartość ta wyniosła 150 N/mm. Najwyższą wartość wytrzymałości na rozciąganie zanotowano dla próbki EIV604, w której zastosowano 60% udział regranulatu RPE1, 40% węgla wapnia i 0% pierwotnego granulatu PE w warstwie środkowej, osiągając wartości odpowiednio 136 N/mm wzdłużnie i 189 N/mm poprzecznie.

Warto zaznaczyć, że przeprowadzone pomiary wytrzymałość na rozdzieranie wykazały tendencję wzrostową dla wszystkich modyfikowanych próbek, w porównaniu do własności próbki referencyjnej, co świadczy o pozytywnym wpływie użytego recyklatu i wypełniacza na parametry mechaniczne folii. Największą poprawę wytrzymałości na rozdzieranie wzdłuż kierunku wytłaczania odnotowano dla próbek folii EIV604, EIV801, EIV802 oraz EIV100, tj. w przedziale od 30 do 37%. Dla próbek pobranych w poprzek kierunku wytłaczania, wytrzymałość na rozdzieranie folii modyfikowanych w porównaniu do wytrzymałości folii referencyjnej zwiększyła się w przedziale od 14 do 26%.

4.8. Badanie odporności na uderzenie metodą spadającego grotu

Celem badania było porównanie odporności na uderzenie metodą spadającego grotu próbek folii referencyjnej EI1 oraz folii modyfikowanych. Badanie przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 7765-1:2005, która określa metody pomiaru energii potrzebnej do uszkodzenia próbek folii przy użyciu swobodnie spadającego grotu.

Tabela 16. Odporność na uderzenie próbek folii modyfikowanych i referencyjnej zgodnie z normą PN-EN ISO 7765-1

Próbka	Odporność na uderzenie		
	Masa uszkodzenia udarowego m_f	Energia uderzenia	Zmiana % do EI1
	g	J	%
EI1	384,70	2,46	0
EIV601	417,90	2,67	8% ↑
EIV602	534,16	3,41	38% ↑
EIV603	505,38	3,22	31% ↑
EIV604	424,66	2,71	10% ↑
EIV801	454,23	2,90	18% ↑
EIV802	434,89	2,77	13% ↑
EIV100	442,51	2,82	15% ↑

Z wykonanych badań wynika, że próbka referencyjna EI1 wykazała najniższą odporność na uderzenie z masą uszkodzenia udarowego równą m_f 384,70 g i energią uderzenia 2,46 J [Tabela 16]. Próbki modyfikowane (EIV601-EIV100) charakteryzują się wyższą odpornością na przebicie w porównaniu do próbki referencyjnej EI1, w zakresie od 8 do 38%, co jednoznacznie przekłada się na konieczność użycia większej siły celem zniszczenia próbki. Najwyższą odpornością na przebicie wykazała się próbka oznaczona symbolem EIV602, która pochłonęła energię uderzenia wynoszącą 3,406 J, co wskazuje na jej wyjątkową wytrzymałość na uszkodzenia udarowe [Tabela 16]. Poprawa wytrzymałości na przebicie odnotowana dla folii modyfikowanych wynika z synergicznego efektu dwóch czynników: zastosowania dodatku regranulatu RPE1 oraz wzmocnienia dyspersyjnego cząstkami węgla wapnia-CaCO₃. Regranulat RPE1, będący mieszaniną polietylenów LDPE i LLDPE o różnych właściwościach mechanicznych, zauważalnie wpływa na poprawę elastyczności i wytrzymałość folii na rozciąganie, co potwierdzają przeprowadzone wcześniej badania wytrzymałości na rozciąganie. Jednakże główną przyczynę poprawy odporności na przebicie upatruje się w mechanizmie umocnienia dyspersyjnego, gdzie zastosowany dodatek węgla wapnia zapewnia wytworzenie trwałego, sztywnego spoiwa (lokalnego kompozytu-warstwa B)

zapewniającego przenoszenie wyższych naprężeń przez badany trójwarstwowy materiał niż tworzywo bez dodatku wypełniacza. Obecność węgla wapnia w strukturze warstwy B poprawia dystrybucję naprężeń wewnątrz folii, zmniejszając ryzyko pęknięcia pod wpływem uderzenia, co potwierdzają również inni naukowcy, tj. artykuł „Calcium carbonate particles filled homopolymer polypropylene at different loading levels: mechanical properties characterization and materials failure analysis” Yucheng Peng [79].

Jak udowodniono powyżej, w badaniach odporności na uderzenie metodą swobodnie spadającego grotu, zastosowane modyfikacje folii opakowaniowych polegające na aplikacji regranulatu RPE1 (mieszaniny polietylenów LDPE i LLDPE) oraz węgla wapnia mają istotne znaczenie dla poprawy wytrzymałości mechanicznej folii. Celem tych modyfikacji jest podwyższenie własności wytrzymałościowych oraz wytworzenie lokalnego kompozytu w warstwie B. Prowadzi to do znacznego zwiększenia odporności na przebicie folii co jest szczególnie korzystne w automatycznych systemach formowania, napełniania i zamykania (FFS), gdzie wysoka odporność na przebicie jest własnością kluczową. Uzyskanie wyższych wartości wytrzymałości na przebicie folii modyfikowanych, w porównaniu do wytrzymałości na przebicie próbki referencyjnej, otwiera możliwości redukcji grubości, tym samym masy folii opakowaniowych, co również przekłada się na oszczędność użycia polimerów pierwotnych i obniżenie emisji strumienia odpadów do środowiska naturalnego.

4.9. Oznaczenie współczynnika tarcia folia-stal

W badaniu skoncentrowano się na analizie współczynników tarcia statycznego (μ_s) i dynamicznego (μ_D), a także na porównaniu wyników tarcia folii modyfikowanych z wynikami uzyskanymi dla folii referencyjnej EI1. W tabeli [Tabela 17] przedstawiono wyniki pomiarów współczynników tarcia statycznego i dynamicznego, jak również procentowe zmiany tych współczynników w stosunku do współczynników folii referencyjnej EI1. Celem badania jest zidentyfikowanie wpływu modyfikacji składu folii na jej własności tribologiczne, co ma niewątpliwie znaczenie dla optymalizacji procesów pakowania oraz zapewnienia stabilności i bezpieczeństwa transportowanych produktów.

Tabela 17 Wyniki badań współczynnika tarcia statycznego i dynamicznego

Próbki	Współczynnik tarcia statycznego, μs	Odchyl. Standard.	Zmiana % współ. tarcia statycznego	Współczynnik tarcia dynamicznego, μD	Odchyl. Standard.	Zmiana % współ. tarcia dynamicznego
EI1	0,40117	0,03267	0,00	0,35328	0,06407	0,00
EIV601	0,34553	0,02875	-13,87 ↓	0,29010	0,01183	-17,88 ↓
EIV602	0,36310	0,01466	-9,49 ↓	0,31057	0,01304	-12,09 ↓
EIV603	0,38001	0,01737	-5,27 ↓	0,32151	0,00797	-8,99 ↓
EIV604	0,37322	0,01277	-6,97 ↓	0,32333	0,00778	-8,48 ↓
EIV801	0,37728	0,01889	-5,96 ↓	0,32476	0,01396	-8,07 ↓
EIV802	0,35883	0,01697	-10,55 ↓	0,32438	0,01052	-8,18 ↓
EIV100	0,35509	0,02480	-11,49 ↓	0,30065	0,01800	-14,90 ↓

Folia referencyjna EI1, charakteryzuje się najwyższym współczynnikiem tarcia zarówno statycznego μs 0,40117, jak i dynamicznego μD 0,35328. Wraz ze wzrostem zawartości regranulatu RPE1 i wypełniacza kredowego w folii, współczynnik tarcia maleje. Folie zawierające 60% regranulatu RPE1 wykazują współczynniki tarcia statycznego w przedziale od 0,34553 do 0,38001 oraz współczynniki tarcia dynamicznego w zakresie od 0,29010 do 0,32333. Analogiczne własności zaobserwowano dla folii z 80% zawartością regranulatu LDPE, gdzie współczynniki tarcia statycznego wynoszą odpowiednio 0,37728 i 0,35883, a współczynniki tarcia dynamicznego 0,32476 i 0,32438. Folia EIV100, zawierająca 100% regranulatu RPE1, charakteryzuje się współczynnikiem tarcia statycznego na poziomie 0,35509 oraz współczynnikiem tarcia dynamicznego wynoszącym 0,30065.

Analizując procentową zmianę współczynnika tarcia statycznego i dynamicznego w stosunku do wyników otrzymanych dla próbki referencyjnej EI1 [

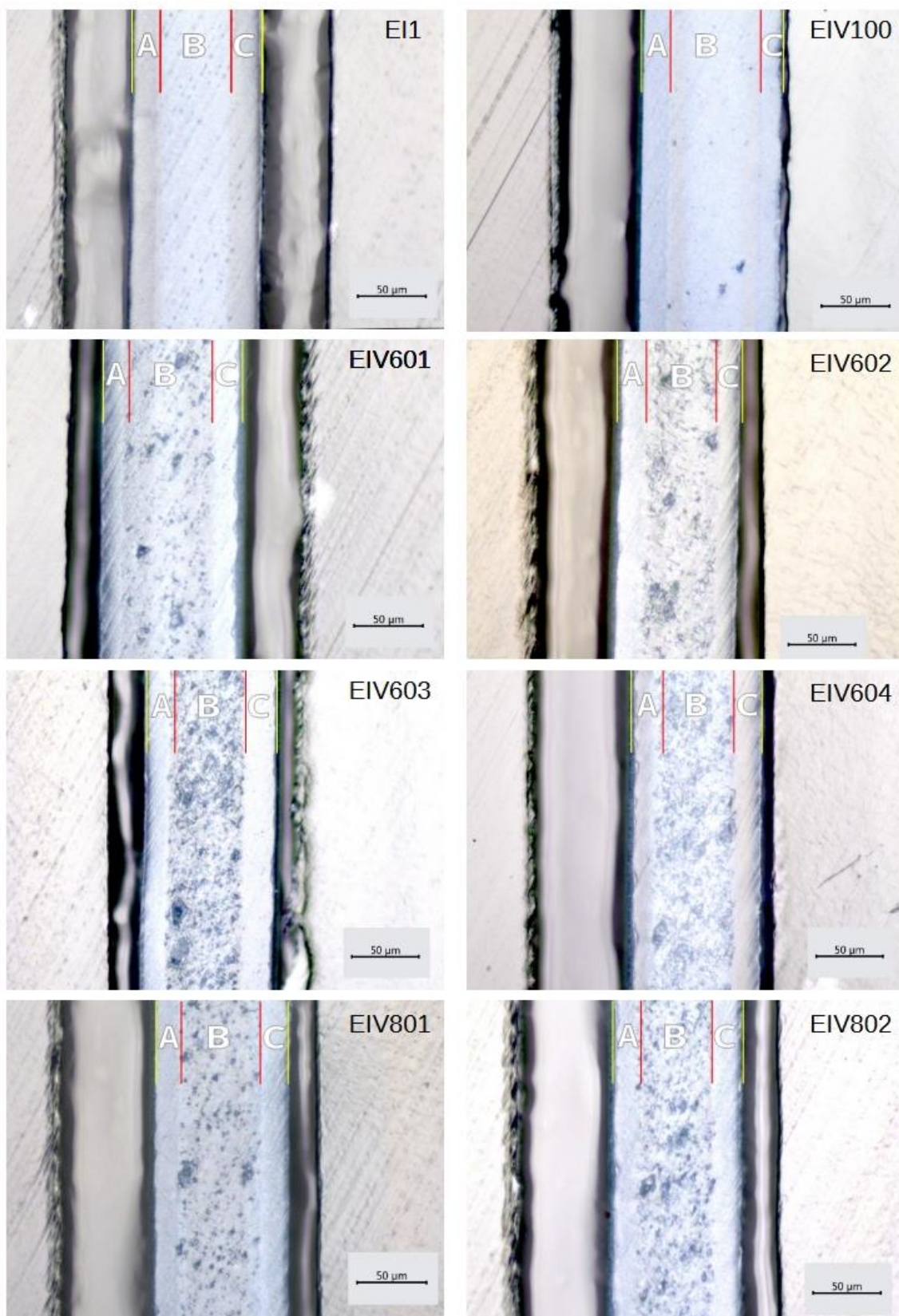
Tabela 17], można zauważyć, że obniżenie współczynnika tarcia folii modyfikowanych mieści się w zakresie 5%-14% dla tarcia statycznego oraz 8%-18% dla tarcia dynamicznego. Może to wskazywać na istotne zmiany w interakcji powierzchni folii modyfikowanych z powierzchnią trącą w porównaniu do odpowiedzi uzyskanej przy zastosowaniu folii referencyjnej. Za obniżenie współczynnika tarcia odpowiada najpewniej regranulat RPE1, którego cząstki niesystematycznie wystają poza powierzchnię folii, tworząc nierówności. W rezultacie folia wspiera się na tych twardych cząstkach, co prowadzi do obniżenia współczynnika tarcia. Taki mechanizm sprawia, że folia staje się bardziej chropowata, co powoduje, że nie styka się na całej powierzchni z metalową powierzchnią rolek. Zjawisko to, zaobserwowane we wszystkich modyfikowanych foliach, jest niekorzystne, ponieważ może negatywnie wpływać na proces pakowania, zwiększając ryzyko przesuwania się i nieprecyzyjnego pozycjonowania opakowań na linii pakującej, co z kolei może prowadzić do wykonania zgrzewów w niewłaściwym miejscu i tym samym obniżenia jakości finalnego produktu. Ponadto, niższy współczynnik tarcia folii może mieć wpływ na stabilność układanych stosów worków na paletach. Opakowania z mniejszym oporem tarcia mogą być mniej stabilne, co zwiększa ryzyko przewrócenia się stosów i potencjalne uszkodzenia zawartości, ale także może negatywnie wpływać na bezpieczeństwo i stabilność transportu zapakowanych produktów.

4.10. Badanie przekroju folii 3-warstwowej, mikroskop optyczny

Badania materiałograficzne przekroju poprzecznego folii, przedstawione na zdjęciach [Rysunek 37] pozwoliły na dokładne zilustrowanie struktury badanych materiałów, ocenę symetrii poszczególnych warstw oraz obserwację ewentualnych defektów powstałych w wyniku modyfikacji próbek regranulatem RPE1 i węglanem wapnia. Wykonana analiza mikroskopowa potwierdziła trójwarstwowy charakter wytworzonych folii FFS oraz fakt, że wszystkie warstwy badanych preparatów są ciągłe, bez widocznych nierówności i nieszczelności, są pozbawione widocznych wad zarówno w warstwach zewnętrznych, jak i w warstwie środkowej, która była poddana modyfikacji [Rysunek 37]. Dodatkowo obserwacje materiałograficzne potwierdziły, że warstwy zewnętrzne A i C mają zachowane tożsame proporcje wymiarowe. Grubość warstw A wynosi $\sim 22 \mu\text{m}$, co stanowi 20% grubości całej folii, analogicznie grubość warstwy C waha się w zakresie 22-23 μm . Warstwa środkowa B charakteryzuje się grubością $\sim 65 \mu\text{m}$, co stanowi 60% grubości całego produktu. Analizując zdjęcia struktur folii referencyjnej E11 [Rysunek 37] zawierającej 100% pierwotnego polietylenu można zauważyć brak jakichkolwiek wtrąceń i obcych cząstek w warstwie B.

Obrazy przekroju folii oznaczonej jako EIV100 [Rysunek 37], zawierającej 100% recyklowanego polietylenu w warstwie B, potwierdzają obecność pojedynczych wtrąceń o wielkości od 7,73 – 9,62 μm , które charakteryzują się nieregularnym rozmieszczeniem w strukturze warstwy. Obserwowane wtrącenia najprawdopodobniej stanowią zanieczyszczenia pozostające w regranulacie po procesie recyklingu i mimo zastosowania zaawansowanych metod selekcji i oczyszczania, charakteryzujących się wysokim stopniem efektywności w redukcji zanieczyszczeń, całkowite usunięcie wszystkich wtrąceń z regranulatu jest zadaniem praktycznie nieosiągalnym. Ograniczenia te wynikają zarówno z technicznych aspektów procesów recyklingowych, jak i z zasadniczych charakterystyk materiałowych odpadów polimerowych poddawanych recyklingowi, takich jak skład chemiczny odpadów, obecność dodatków i wypełniaczy, stopień degradacji materiału, a także zmieszanie różnych typów polimerów w pojedynczej partii odpadów. Poza tym analiza warstwy środkowej B folii modyfikowanych węglanem wapnia wykazała obecność cząstek wypełniacza kredowego o zróżnicowanej wielkości, od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów, co jest wynikiem procesu produkcyjnego węglanu wapnia, w szczególności procesu mielenia. W trakcie mielenia naturalnego kamienia do postaci proszku, bardzo trudne jest uzyskanie cząstek o dokładnie takim samym rozmiarze, ze względu na naturalną zmienność minerału oraz ograniczenia technologiczne związane z procesem mielenia. Dodatkowo powszechnie występująca wilgoć przyczynia się do adsorpcji wody przez cząstki CaCO_3 , co zwiększa siły kapilarne i może powodować zbrylanie się węglanu wapnia. W konsekwencji zawsze powstaje dystrybucja cząstek o różnych wielkościach. Trzeba pamiętać, że duża różnorodność rozmiarów cząstek węglanu wapnia użytych w produkcji folii może prowadzić do nieregularności w jej strukturze i tym samym do obniżenia wytrzymałości produktu, który w konsekwencji jest bardziej podatny na uszkodzenia mechaniczne. Potwierdzono, że w badanych przypadkach dyspersja wypełniacza kredowego w warstwie środkowej B jest zadowalająca. Większość cząstek wypełniacza jest rozłożona równomiernie w całej warstwie, aczkolwiek są widoczne pojedyncze aglomeracje o wielkości około 21-33 μm , szczególnie w foliach zawierających 20, 30 i 40% wypełniacza tj. EIV602, EIV603, EIV604 oraz EIV802 [Rysunek 37]. W miarę wzrostu procentowej zawartości wypełniacza kredowego i regranulatu RPE1 w warstwie środkowej B folii, obserwuje się stopniowe zwiększanie nieregularności krawędzi tej warstwy. Jednakże warty podkreślenia jest fakt, że pomimo tego zjawiska, nieregularności pozostają w granicach tolerancji i nie naruszają ciągłości warstw zewnętrznych A i C. W praktyce, utrzymanie modyfikacji w obrębie warstwy B, bez ich ekstensywnego rozprzestrzeniania się na warstwy otaczające, może być kluczowe z perspektywy opracowania folii FFS zawierającej

maksymalną ilość materiału z recyklingu w swoim składzie. Jednocześnie konieczne jest monitorowanie ewentualnych zmian w kluczowych parametrach funkcjonalnych foli FFS takich jak wytrzymałość mechaniczna, zgrzewalność oraz odporność na warunki atmosferyczne.

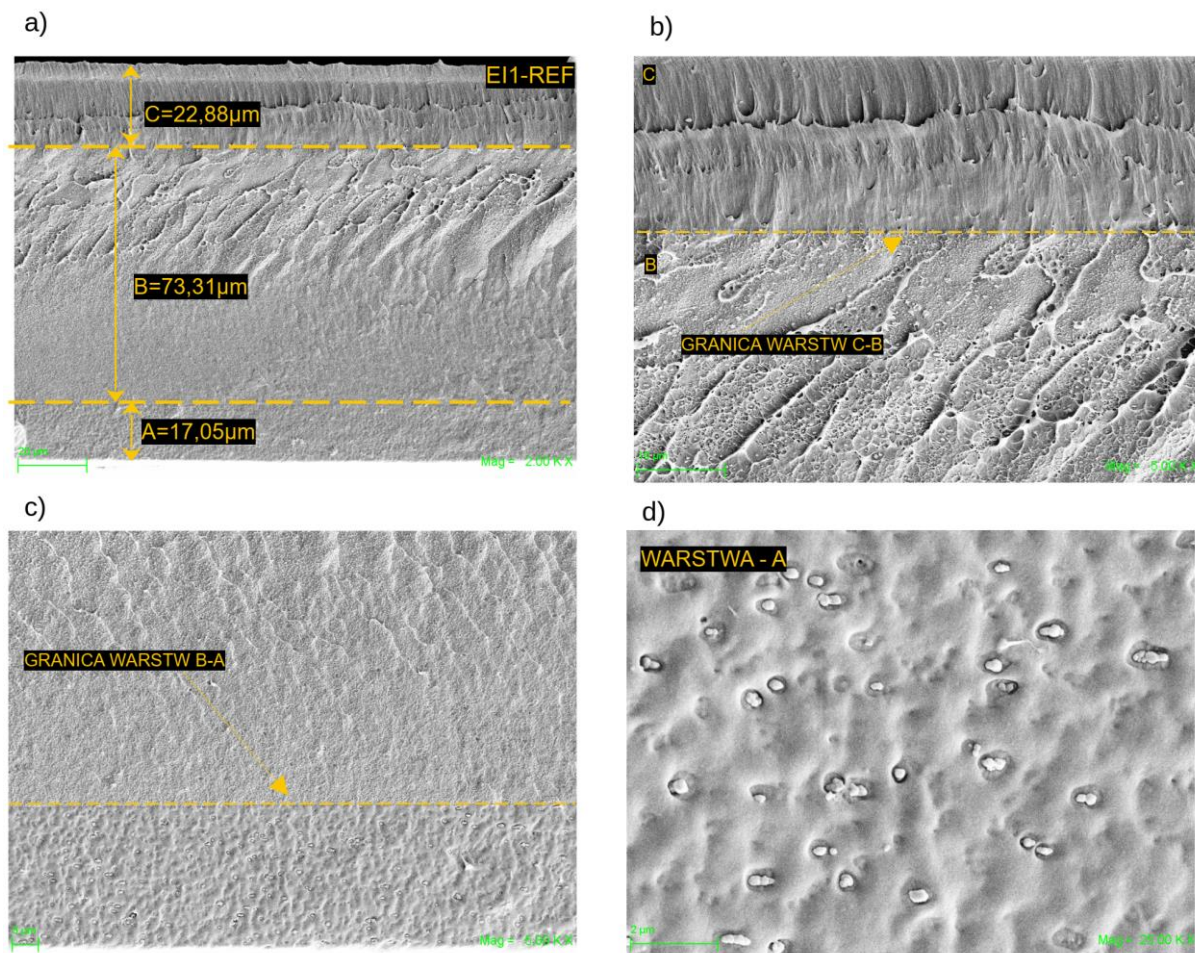


Rysunek 37. Obraz przekroju poprzecznego próbki referencyjnej EI1 oraz próbek modyfikowanych EIV601 – EIV100 wykonane na mikroskopie optycznym Karl Zeiss AXIO Scope A

4.11. Analiza SEM

W trakcie analizy obrazów uzyskanych za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej folii EI1 oraz folii poddanych modyfikacji, kluczowe było uwzględnienie faktu, że nie wszystkie zaobserwowane defekty strukturalne mogą bezpośrednio wynikać z modyfikacji materiału regranulatem RPE1 i/lub wypełniaczem kredowym. W procesie analizy istotne było precyzyjne odróżnienie zmian spowodowanych modyfikacją materiału od tych, które mogły być efektem problemów związanych z preparatyką próbki do badania SEM. Dodatkowo, w trakcie procesu technologicznego na trójwarstwowej linii laboratoryjnej, mogły wystąpić defekty wynikające z ograniczeń charakterystycznych dla urządzeń laboratoryjnych, takich jak nierównomierności w dystrybucji materiału oraz braki w homogeniczności struktury. Te problemy mogły wynikać między innymi z zastosowania krótkiego układu plastykującego oraz ograniczonego czasu grzania i mieszania tworzywa w wylączarce. Aby zminimalizować ryzyko błędnej interpretacji, przeprowadzono szczegółową analizę wielu obszarów każdej z badanych próbek folii. Staranna analiza różnych części przełomu pozwoliła ustalić, czy zaobserwowane defekty są charakterystyczne dla całej próbki, czy też mają charakter lokalny i mogą być wynikiem artefaktów związanych z preparatyką próbek lub ograniczeniami technologii produkcji.

Wykonana analiza mikrostruktury wytworzonych folii potwierdziła, że próbka referencyjna oznaczona symbolem EI1, została wykonana wyłącznie z materiałów pierwotnych, a jej przełom charakteryzuje się wyraźnymi granicami rozdziału pomiędzy poszczególnymi warstwami [Rysunek 38a]. Wykonane obserwacje wskazują na brak inkluzji, pęcherzyków lub innych widocznych wad wewnątrz struktury. Na przekroju analizowanych próbek można zaobserwować wyraźną granicę pomiędzy poszczególnymi warstwami, oznaczoną na zdjęciach przerywaną żółtą linią. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że mikrostruktura próbki referencyjnej w środkowej warstwie odznacza się wyraźnie włóknistą strukturą w odróżnieniu od drobnoziarnistej struktury warstw A i C [Rysunek 38c].



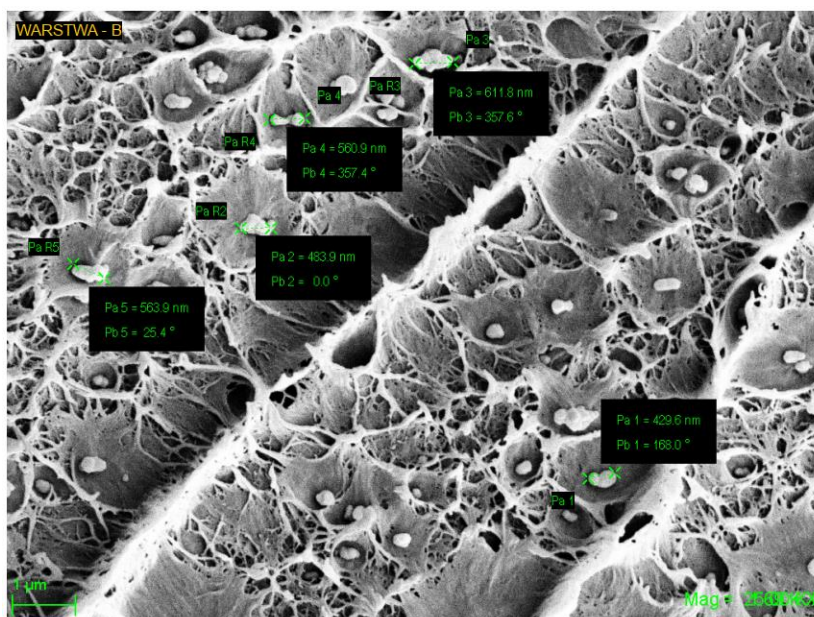
Rysunek 38. Przelom folii EI1; a) podział na warstwy A-B-C; b) granica warstw A-B; c) granica warstw B-C; d) warstwa C ziarna bieli tytanowej TiO₂

Struktura przelomu folii EI1 potwierdza jej amorficzno-krystaliczny charakter co również zostało potwierdzone w badaniach XRD [4.3], jednakże widoczne są różnice w strukturze przelomu na całej szerokości folii, co najprawdopodobniej wynika z aspektów technologicznych. Stopień krystaliczności folii zależy między innymi od metody i intensywności procesu chłodzenia podczas wytłaczania. Wszystkie opracowane folie zostały wyprodukowane na linii laboratoryjnej firmy Labtech Engineering Co., Ltd., model LF-250. Proces chłodzenia uformowanego "balona" folii przebiegał od strony warstwy A do warstwy C, co miało istotny wpływ na charakterystykę uzyskanej struktury amorficzno-krystalicznej. Szybsze chłodzenie w warstwie A i przylegającej do niej części warstwy B spowodowało utworzenie bardziej rozdrobionej struktury krystalicznej, co przełożyło się na większą liczbę drobnych kryształów. Struktura ta charakteryzowała się równym, niezdeformowanym przelosem. Z kolei wolniejsze chłodzenie w warstwie C i przylegającej do niej części warstwy B doprowadziło do powstania większych kryształów, co skutkowało wytworzeniem gruboziarnistej struktury krystalicznej, przy jednoczesnym zachowaniu obszarów

amorficznych pomiędzy kryształami. Takie zjawisko jest zgodne z wynikami badań opisanych przez Yujia Cheng i współpracowników [82], którzy wskazali, że szybsze chłodzenie prowadzi do formowania drobnych i bardziej równomiernie rozproszonych kryształów, podczas gdy wolniejsze chłodzenie sprzyja tworzeniu gruboziarnistych kryształów.

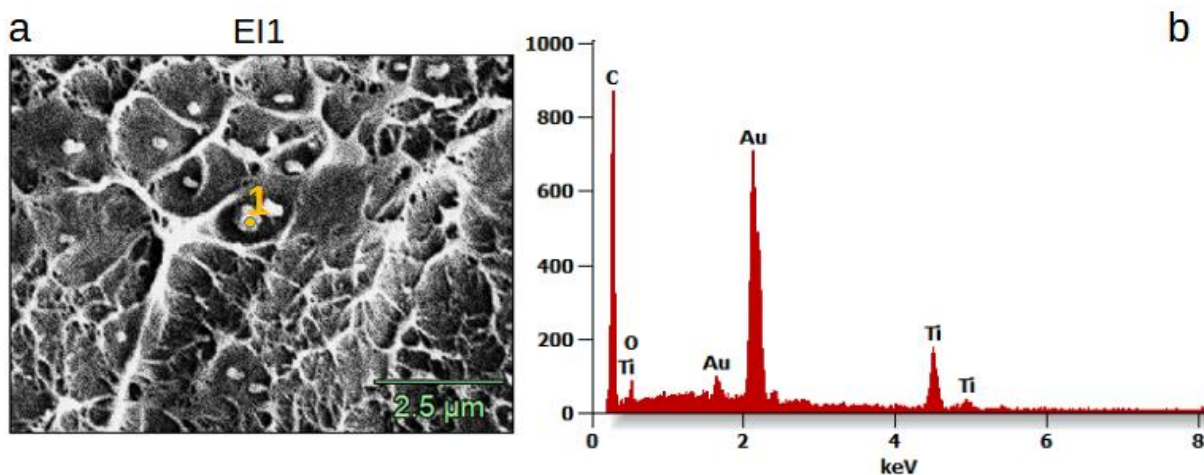
Obserwacje przełomów folii, szczególnie w próbkach EIV601, EIV602, EIV802 i EIV100, potwierdzają, że różnice w szybkości chłodzenia wpływają na heterogeniczność struktury. Warto podkreślić, że precyzyjne sterowanie temperaturą i intensywnością chłodzenia w poszczególnych strefach procesu produkcji może znacząco wpłynąć na uzyskanie pożądanej struktury izotropowej lub anizotropowej, w zależności od wymagań technologicznych. Należy również wziąć pod uwagę, że polietylen jest materiałem o wysokiej elastyczności, co utrudnia wykonanie precyzyjnego przełomu. Trudność ta może dodatkowo wpływać na charakter i jakość obserwowanych przełomów.

Na zdjęciu struktury folii EI1 z warstwy B [Rysunek 39] dostrzegalne są ziarna proszku TiO_2 wprowadzone do materiału w charakterze barwnika białego. Barwienie folii FFS jest powszechną praktyką w przemyśle, a biały kolor jest najczęściej stosowany ze względu na swoje własności estetyczne i funkcjonalne. Dwutlenek tytanu, powszechnie znany jako biel tytanowa, jest szeroko stosowanym i uznawanym za bezpieczny pigment w przetwórstwie tworzyw sztucznych, a także w produkcji wyrobów farmaceutycznych, kosmetycznych, chemii gospodarczej i żywności. Ziarna proszku dwutlenku tytanu są równomiernie rozmieszczone w matrycy polimerowej, z wielkością w zakresie od 429,6 do 611,8 nm, [Rysunek 42]. Barwnik TiO_2 jest obecny w każdej z warstw folii (A, B, C), jednak jego wpływ na własności mechaniczne i funkcjonalne folii jest znikomy. Dlatego jego obecność jest traktowana jako stały element kompozycji materiałowej, nie mający istotnego wpływu na wyniki przeprowadzanych analiz. Biel tytanową można odróżnić od węgla wapnia na podstawie morfologii i struktury cząstek widocznych na zdjęciach SEM. Ziarna TiO_2 są zwykle kuliste, a ich wielkość w foliach nie przekracza 700 nm i jest zazwyczaj jednorodna. W przeciwieństwie do tego, cząstki CaCO_3 charakteryzują się często nieregularnymi kształtami, które mogą być ostrokrawędziowe oraz wykazują większą różnorodność wielkości, są także znacznie większe od ziaren TiO_2 [Rysunek 41b].



Rysunek 39. Warstwa B, rozkład oraz pomiar wielkości ziaren bieli tytanowej- TiO_2

W wyniku przeprowadzonych badań mikroanalizy rentgenowskiej wykonanych przy pomocy spektrometru energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS potwierdzono obecność głównych pierwiastków C, O, Ti, Au wchodzących w skład folii lub napyłonej na niej powłoki [Rysunek 40], a także uzyskano informacje o masowym i atomowym stężeniu poszczególnych pierwiastków w badanych punktowo mikroobszarach [Tabela 18].



Rysunek 40. a) Zdjęcie struktury folii z oznaczonym pkt. analizy 1; b) Widmo EDS próbki EI1 w punkcie 1 pokazujące skład chemiczny badanego punktu

Choć trudno szacować zawartość procentową węgla i tlenku tytanu w przypadku metody spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (z uwagi na efekt kontaminacji, który jest trudny do wyeliminowania w analizach EDS), to zarówno w osnowie

warstwy referencyjnej (EI1), jak również w obszarze rdzenia, stwierdzono przeważający udział węgla (C), a także niewielkie stężenie tlenu (O). Mikroanaliza rentgenowska wykonana na przełomie próbek wskazuje również na obecność tytanu (Ti – barwnik biały). [Tabela 18]. Zarejestrowane wartości złota Au pochodzą z precoat, który zastosowano celem zapewnienia przewodnictwa obserwowanych próbek.

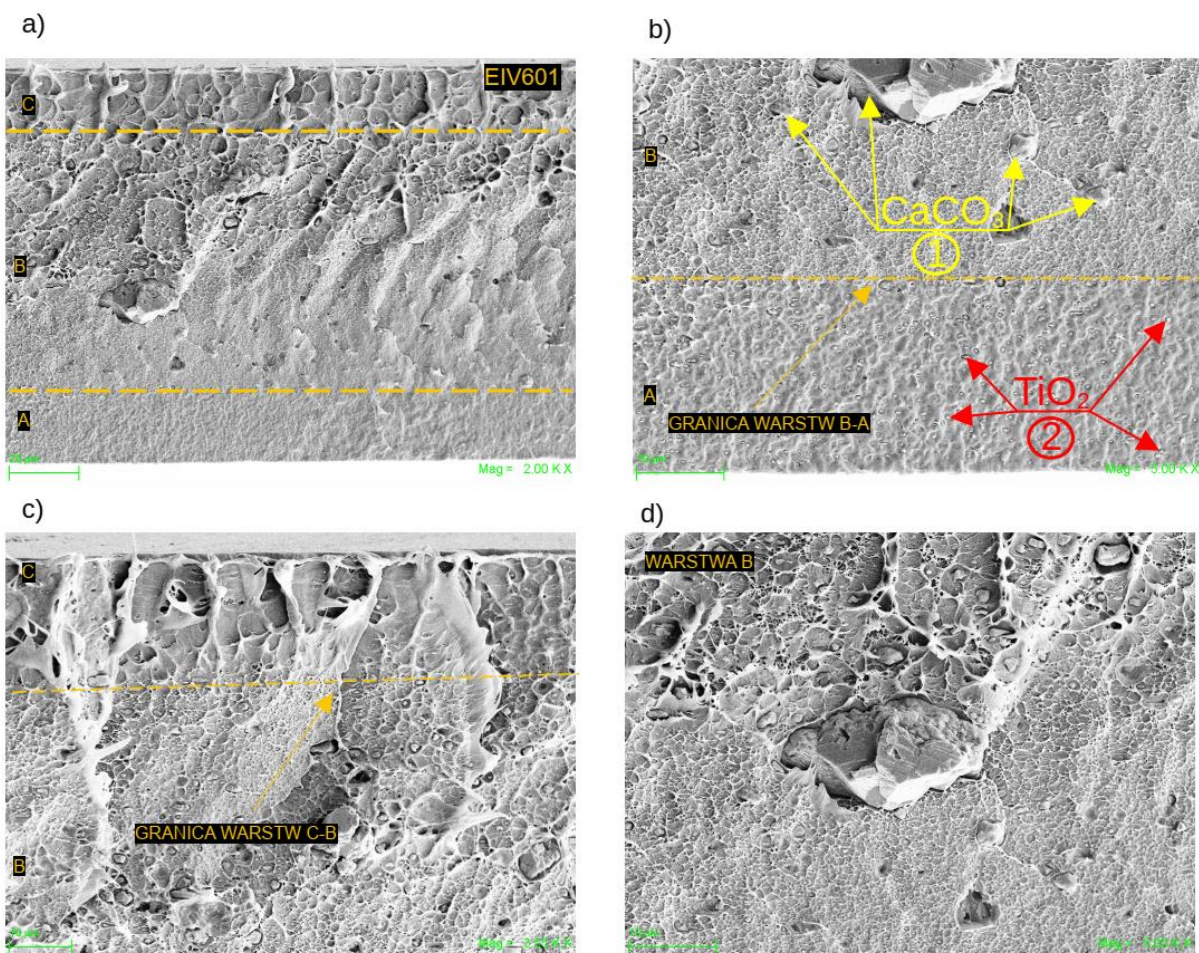
Tabela 18. Skład chemiczny próbki EI1 w punkcie 1

EI1_1	C	O	Ti	Au
Wagowo %	26,8	5,4	13,3	54,5
Atomowo %	71,3	10,9	8,9	8,9

Zdjęcie pokazane na [Rysunek 41a] dokładnie obrazują przełom folii EIV601, wyraźnie uwidaczniając jej podział trójwarstwowy A, B i C, gdzie warstwa B składała się z 60% regranulatu polietylenowego RPE1, 10% węgla wapnia CaCO_3 jako wypełniacza i stabilizatora oraz 30% granulatu LDPE. Na prezentowanych zdjęciach mikrostruktury badanych folii można wyraźnie zidentyfikować obecność ziaren dwutlenku tytanu i węgla wapnia [Rysunek 41b-punkt 1, 2], które są równomiernie rozproszone w matrycy polimerowej, ich rozmiar i rozmieszczenie jest kluczowe dla własności mechanicznych folii, takich jak wytrzymałość i elastyczność. W strukturze warstwy B przy granicy z warstwą C (bardziej amorficzna część), wokół cząstek wypełniacza CaCO_3 obserwowane są obszary plastycznego odkształcenia tworzywa, rozmieszczone quasi-koncentrycznie wokół ziaren [Rysunek 41d]. Świadczy to o braku adhezji wypełniacza do osnowy polimerowej, co znajduje potwierdzenie w literaturze, która wskazuje na niesatysfakcjonującą adhezję minerałów do poliolefin, szczególnie polietylenu [66-70]. Taki charakter struktury ma istotny wpływ na własności materiału, zwłaszcza fizykomechaniczne. Każde wtrącenie wypełniacza stanowi wewnętrzny karb, wokół którego koncentrują się naprężenia, prowadząc do wzrostu sztywności tworzywa przy jednoczesnym obniżeniu wydłużenia względnego przy zerwaniu. Obecność wypełniacza może również wpływać na inne cechy tworzywa, takie jak barierowość, zwłaszcza przy jednorodnym rozłożeniu ziaren CaCO_3 w tworzywie. Taki stan struktury wydłuża drogę migrującym przez polimer związkom, ograniczając tempo ich przemieszczenia się. Dodatkowo odpowiednio dobrane wypełniacze mogą częściowo pochłaniać pewną ilość migrujących składników, co mogłoby znacząco zwiększyć barierowość folii. Aby to osiągnąć, konieczne jest dobranie odpowiednich wypełniaczy i uzyskanie minimalnej koncentracji dodatku w

polimerze. Zagadnienie to stanowi ciekawe wyzwanie naukowe, które będzie podjęte w najbliższej przyszłości.

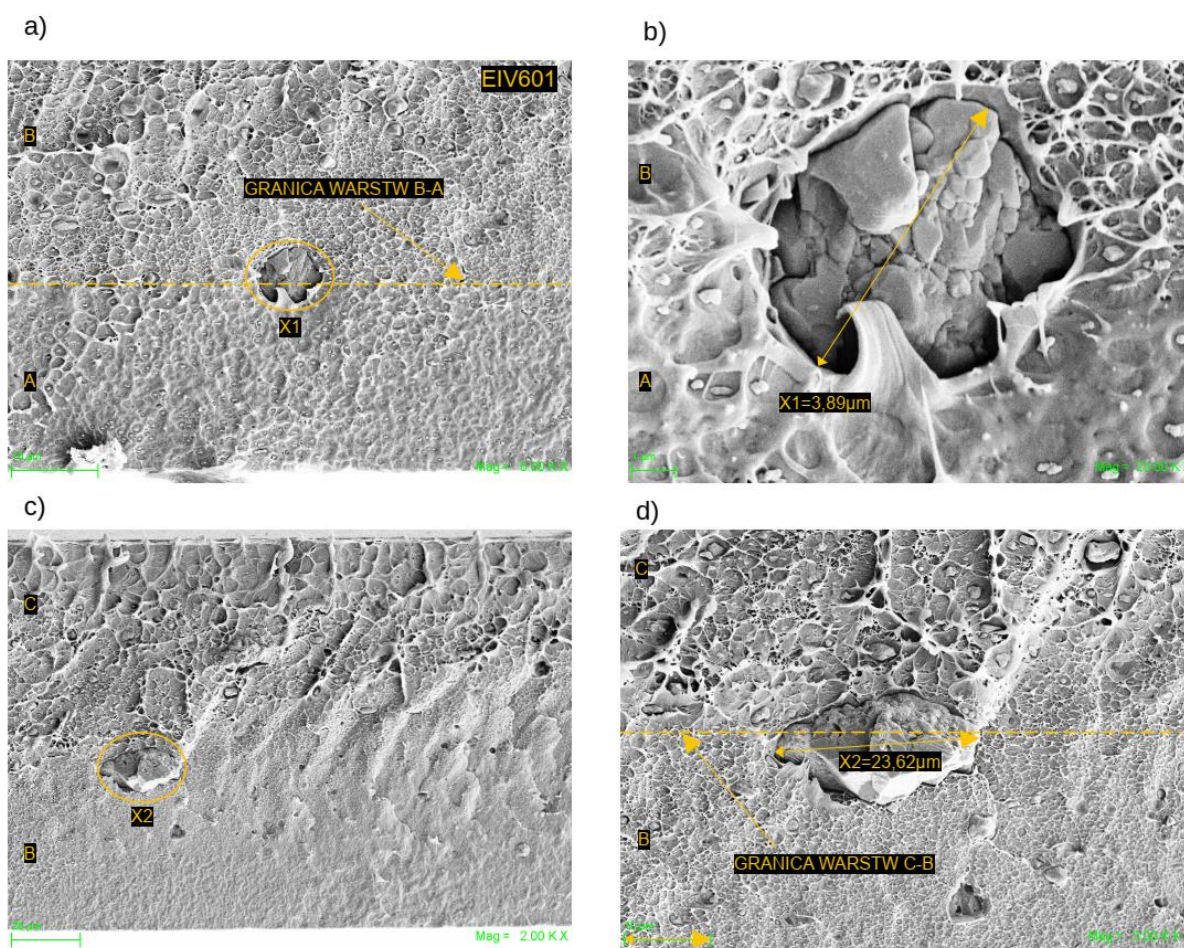
W strukturze warstwy A i C nie zidentyfikowano występowania cząsteczek fazy węglanu wapnia, co sugeruje, że proces wytwarzania folii był wykonany poprawnie, zgodnie z założeniami projektu.



Rysunek 41. Przelom folii EIV601 - 95% warstwy B składało się z: 60% regranulatu RPE1, 10% wypełniacza CaCO_3 , 30% granulatu LDPE.; a) podział na warstwy A-B-C; b) granica warstw B-A; c) granica warstw C-B; d) warstwa B

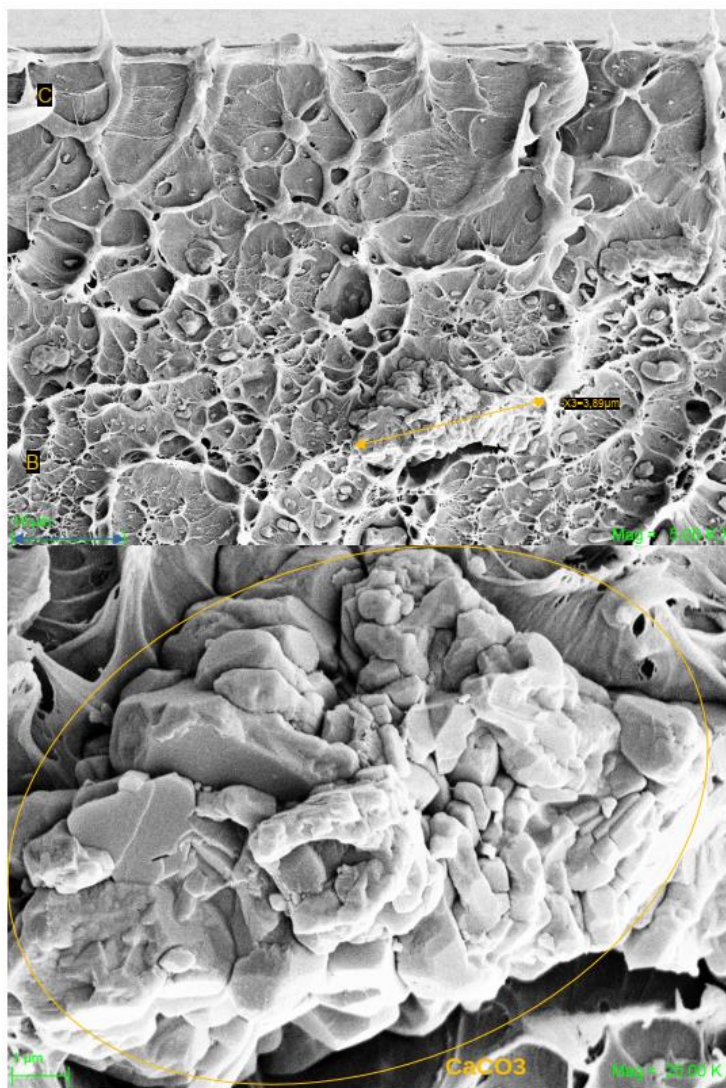
Wykonane analizy zdjęciowe [Rysunek 42a,b,c,d] potwierdzają obecność aglomeratów oraz dużych ziaren CaCO_3 o zmierzonych wielkościach w przedziale 3-24 μm , które można wyróżnić również na zdjęciach z mikroskopu świetlnego [4.10]. Użyty wypełniacz pełni różne funkcje w materiale, jest przede wszystkim stabilizatorem struktury i czynnikiem poprawiającym własności mechaniczne. Dlatego bardzo istotne jest jego równomierne dystrybuowanie w strukturze folii, szczególnie gdy ma on jednorodny wymiar koherentny z osnową, ponieważ duże zróżnicowanie cząstek pod względem wielkości może wpływać negatywnie na własności mechaniczne folii. Ponadto, dodatek recyklatu może dodatkowo

wpływać na termomechaniczną degradację materiału w wyniku przetwórstwa. Stąd też unika się w technologii przetwórstwa materiałów polimerowych stosowania niehomogenicznych materiałów, co w połączeniu z degradacją termomechaniczną może wywołać obniżenie wartości parametrów wytrzymałościowych folii. Degradacja w wyniku jednoczesnego działania obciążeń mechanicznych, dostarczenia energii cieplnej i nierzadko wystawiania tworzywa na działanie tlenu prowadzić może w wyniku wielu reakcji do depolimeryzacji i destrukcji polimeru na poziomie molekularnym, co w konsekwencji przejawia się zmniejszeniem masy cząsteczkowej polimeru, a więc długości łańcuchów polimerowych. Zdegradowany materiał o pomniejszonej w stosunku do pierwotnej długości łańcuchów polimerowych traci zdolność do odkształcania się i skutecznego przenoszenia obciążeń, co jest przyczyną stopniowego pogarszania się własności folii opakowaniowej zawierającej w swoim składzie regranulat i wypełniacz.



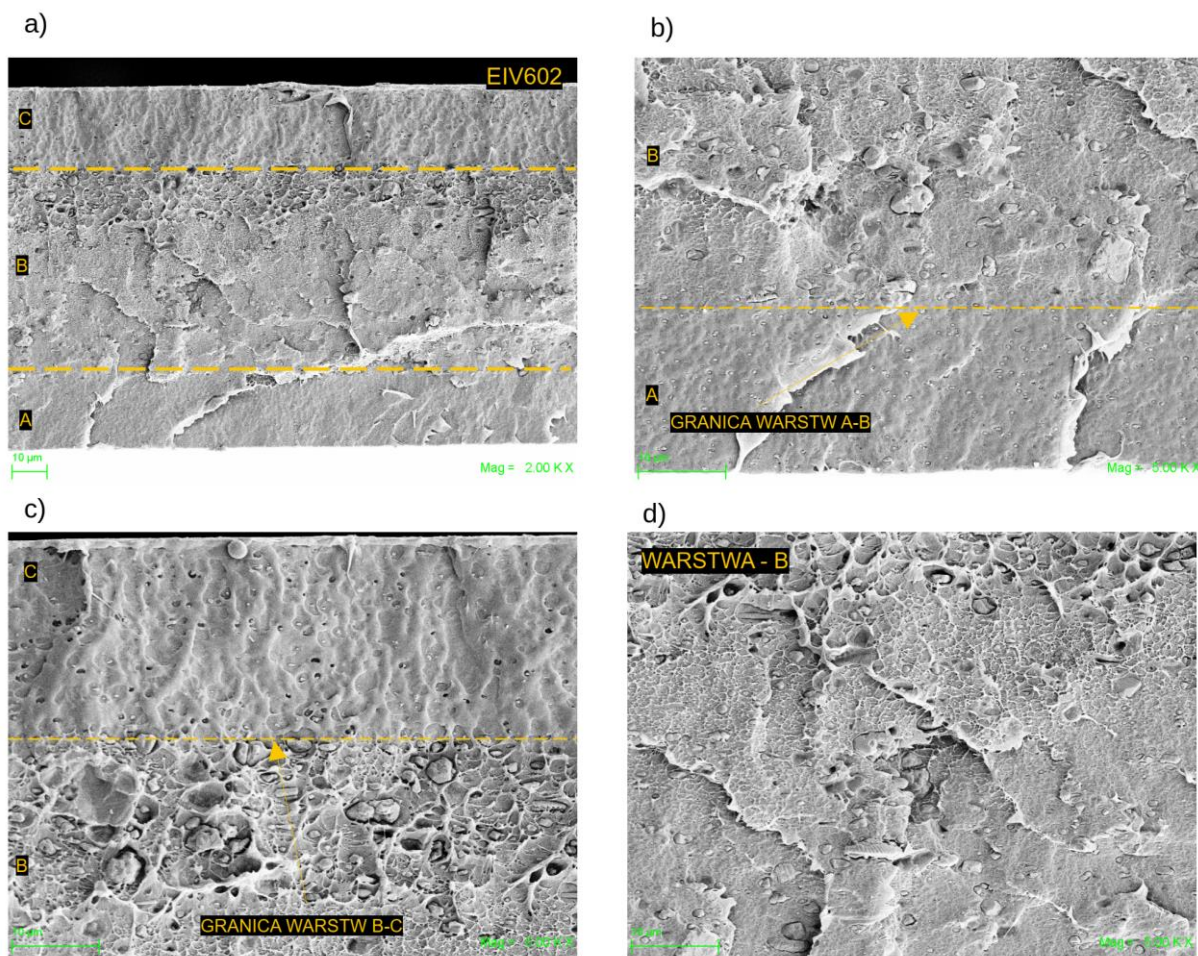
Rysunek 42. a,b) pomiar ziarna węgla wapnia na granicy warstw A-B; c,d) pomiar ziarna węgla wapnia na granicy warstw B-C

Wykonane powiększenia struktur folii EIV601 [Rysunek 43] pozwalają szczegółowo zilustrować morfologię użytych cząstek CaCO_3 , które w wybranych ekspozycjach występują w większych skupiskach, tworząc aglomeraty. Zjawisko to występuje dość często w procesach związanych z obróbką i użyciem proszków, w skutek mechanicznego szepienia cząstek, oddziaływania międzycząsteczkowego van der Waalsa, wpływu wilgoci, co w opisywanym projekcie skutkuje negatywnym wpływem na lokalne własności mechaniczne folii, prowadząc do obniżenia jej jednorodności i wytrzymałości mechanicznej. Tego typu artefakty struktury folii przede wszystkim odpowiadają za inicjowanie uszkodzeń w miejscu pocienienia osnowy polimerowej, co jest spowodowane znacznym ograniczeniem w przekroju próbki udziału polimeru, odpowiedzialnego za przenoszenie naprężeń, będących główną przyczyną odkształcenia materiału. Zjawisko to jest szczególnie widoczne w przypadku braku koherencji pomiędzy cząstką wypełniacza i osnową. W takich warunkach wewnętrzne naprężenia występujące w materiale, wyrażające się przez siły wewnętrzne, są słabiej ograniczane przez cząstki fazy dyspersyjnej, prowadząc do lokalnej kompensacji naprężeń i w efekcie do uszkodzenia materiału.



Rysunek 43. Pomiar ziarna węglanu wapnia na granicy warstw C-B

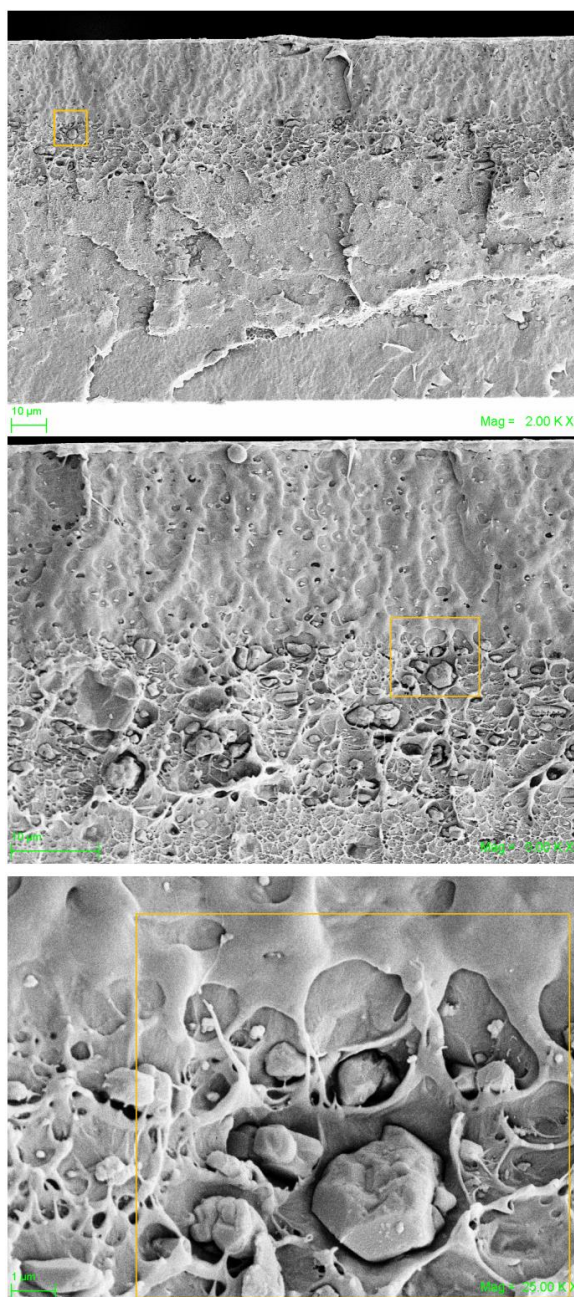
Analiza zdjęć folii EIV602 ujawnia, że warstwy A i C, które nie zawierają modyfikacji regranulatem RPE1 i węglanem wapnia, charakteryzują się jednorodną strukturą polimerową. Na otrzymanych powiększeniach SEM, warstwy te wykazują gładką powierzchnię bez widocznych defektów strukturalnych, takich jak pory czy aglomeraty cząstek. Jednorodność tych warstw sugeruje, że są one dobrze przetworzone i nie zawierają znaczących heterogenności, które mogłyby prowadzić do inicjacji wad wewnętrznych [Rysunek 44a,b,c]. Natomiast warstwa B, modyfikowana regranulatem RPE1 i węglanem wapnia, odznacza się bardziej złożoną strukturą. Zastosowany węgiel wapnia nie jest jednakowych rozmiarów, co, jak wspomniano powyżej, nie pozostaje bez znaczenia dla własności materiałów. W modyfikowanej warstwie widać charakterystyczne dla minerałów struktury łupkowe, są one zapewne wynikiem preparatyki próbek przełamów oziębianych w ciekłym azocie [Rysunek 44b,d].



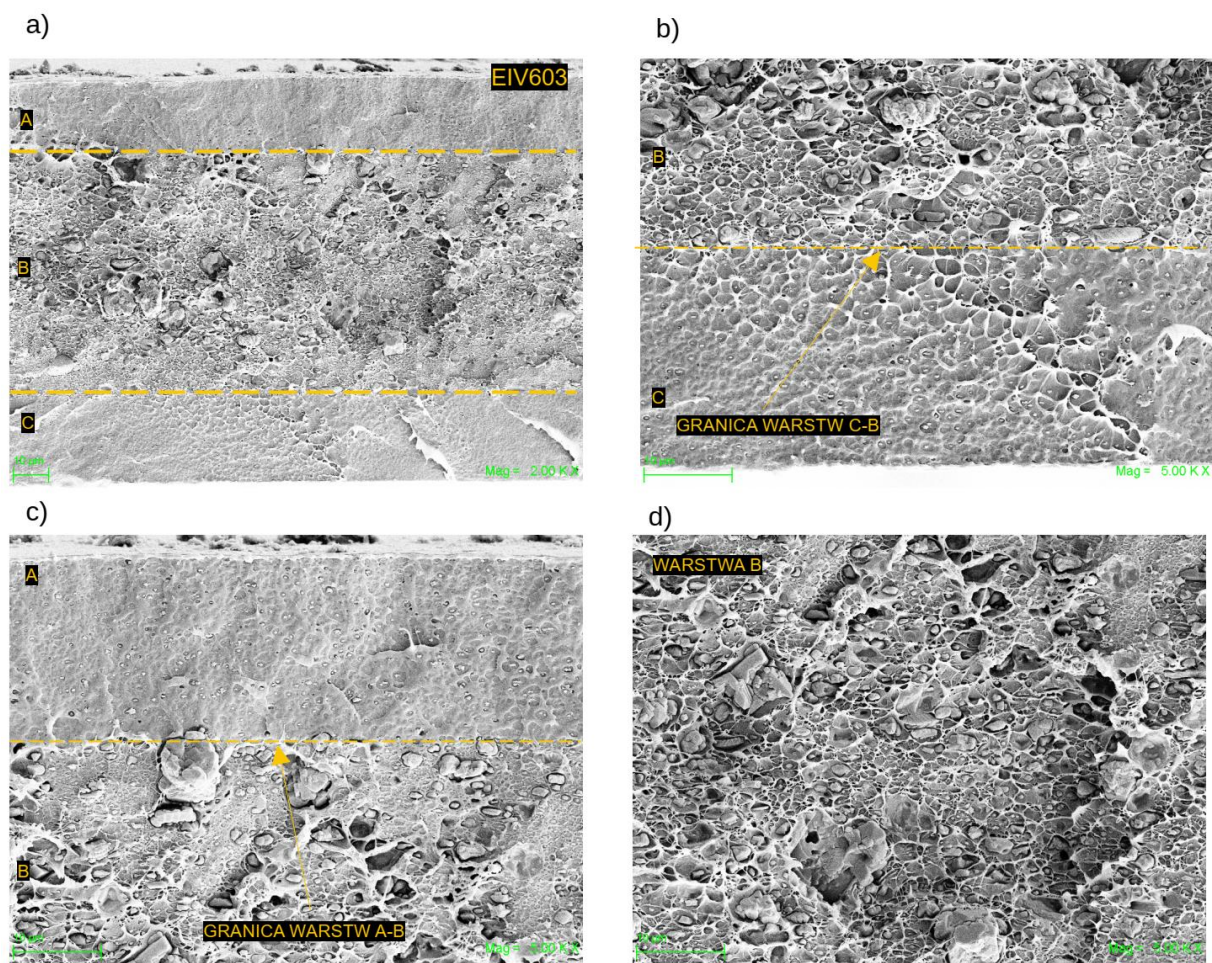
Rysunek 44. Przełom folii EIV602 – 95% warstwy B składało się z: 60% regranulatu RPE1, 20% wypełniacza CaCO_3 , 20% granulatu LDPE.; a) podział na warstwy A-B-C; b) granica warstw A-B; c) granica warstw B-C; d) warstwa B

Badania fraktograficzne próbek EIV602, EIV603 i EIV604 wykonane przy użyciu mikroskopii skaningowej (SEM) potwierdzają trójwarstwowy charakter przełomów folii. Na wykonanych zdjęciach [Rysunek 44a, Rysunek 46a, Rysunek 48a] widać wyraźnie trzy odrębne, nieprzenikające się wzajemnie warstwy, oddzielone w od siebie granicami międzyfazowymi. Struktura warstw nie ujawnia widocznych wad czy inkluzji, co sugeruje dobrą adhezję pomiędzy warstwami. Struktura warstwy B wykazuje większą porowatość w porównaniu do porowatości warstwy C [Rysunek 44c,], co jest wynikiem użytego regranulatu RPE1 i węgla wapnia. Analiza struktury warstwy B, szczególnie w pobliżu granicy z warstwą A, wskazuje na homogeniczną dystrybucję cząsteczek węgla wapnia w obrębie matrycy polimerowej. Nie zaobserwowano defektów w postaci pustek czy przerw strukturalnych. Natomiast analiza obszaru warstwy B w pobliżu granicy z warstwą C ujawnia zwiększoną liczbę pustek i nieciągłości. Powstanie tych defektów w strukturze folii jest w dużej mierze wynikiem zastosowania wysokiej zawartości (60%) regranulatu w warstwie B. Regranulat,

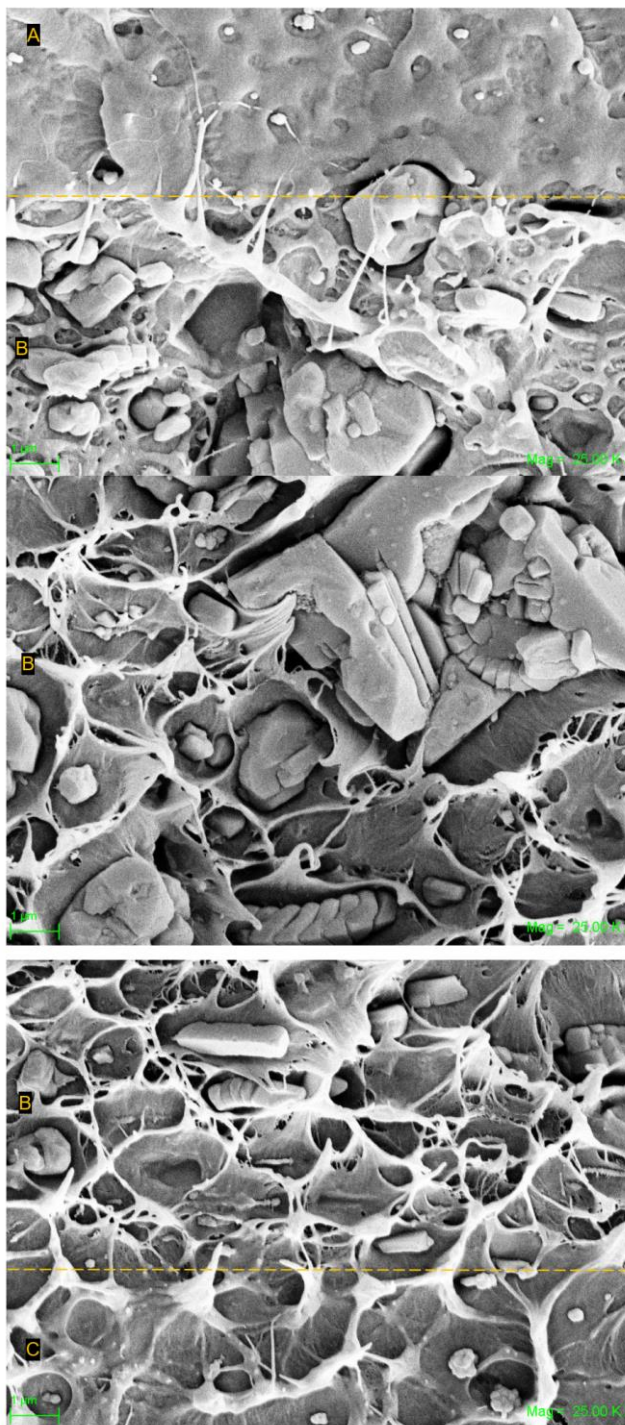
będący produktem procesu recyklingu, często zawiera gazy resztkowe pochodzące z dodatków procesowych, farb, pigmentów oraz wilgoci obecnych w przerabianych foliach odpadowych. Zjawisko to jest powszechne w recyklingu materiałów polimerowych i wynika z obecności takich gazów jak dwutlenek węgla, para wodna oraz lotne związki organiczne pochodzące z rozkładu dodatków procesowych i pigmentów. Podczas chłodzenia folii od strony warstwy A, gazy uwolnione z regranulatu są wypychane w kierunku granicy z warstwą C, gdzie nie mają możliwości wydostania się na zewnątrz. To technologiczne ograniczenie skutkuje powstawaniem dziur i pustek w strukturze matrycy polimerowej.



Rysunek 45, Węglan wapnia na granicy warstw B-C



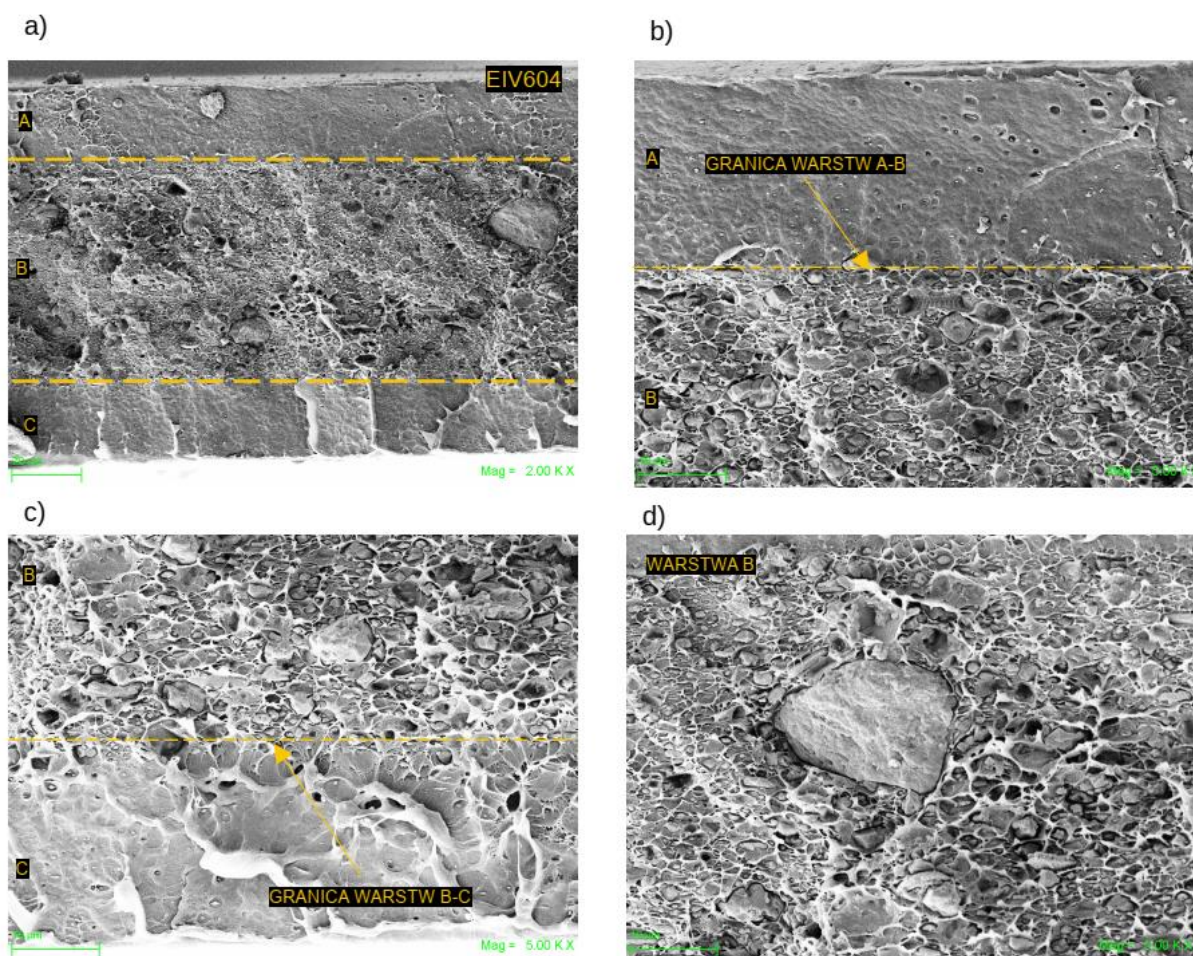
Rysunek 46. Przelom folii EIV603 – 95% warstwy B składało się z: 60% regranulatu RPE1, 30% wypełniacza CaCO₃, 10% granulatu LDPE.; a) podział na warstwy A-B-C; b) granica warstw A-B; c) granica warstw B-C; d) warstwa B



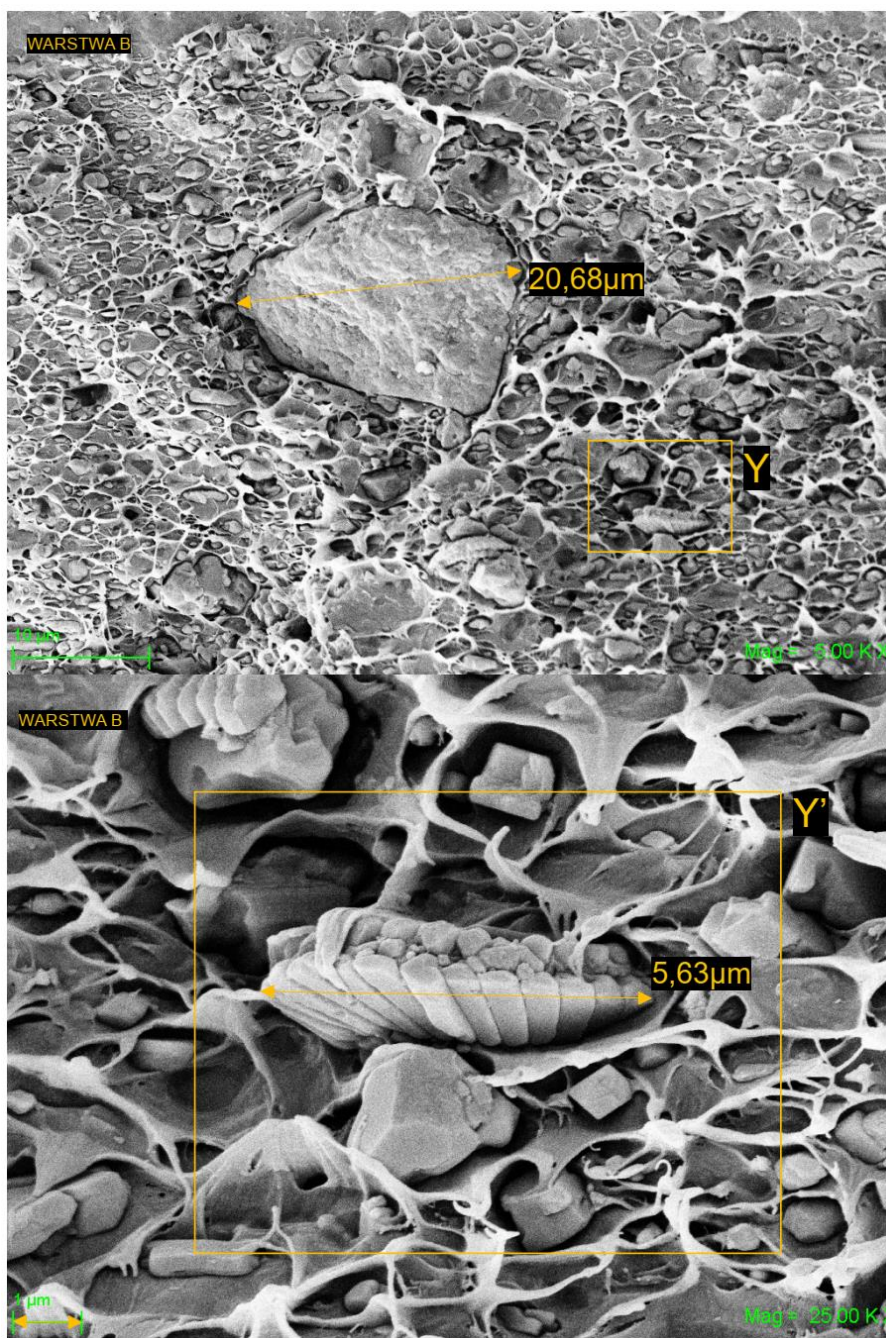
Rysunek 47. Warstw folii EIV603 w powiększeniu 25 000x

Wykonane analizy SEM mikrostruktury badanych próbek potwierdzają, że w przypadku folii oznaczonych symbolem EIV603, zawierających 30% węgla wapnia oraz EIV604, zawierających 40% węgla wapnia w warstwie B, można zidentyfikować większą ilość aglomeratów CaCO_3 [Rysunek 47, Rysunek 48], niż w pozostałych badanych foliach. Potwierdzono także we wskazanych próbkach większą ilość pojedynczych, dużych ziaren CaCO_3 [Rysunek 49]. Na zjawisko tworzenia się aglomeratów węgla wapnia może wpływać

dodatek regranulatu RPE1, który, ze względu na swoją niższą jednorodność, w porównaniu do homogenicznej struktury granulatów pierwotnych, może prowadzić do lokalnego zwiększenia lepkości polimeru. Skutkuje to miejscowym blokowaniem się cząstek CaCO_3 i tworzeniem aglomeratów wewnątrz matrycy polimerowej. Istotnym czynnikiem wpływającym na to zjawisko jest również aspekt technologiczny, polegający na nierównomiernym rozkładzie temperatury, w układzie plastyfikującym podczas produkcji folii. Nierównomierny rozkład temperatury bezpośrednio wpływa na lepkość polimeru, ułatwiając wewnętrzne przemieszczanie się cząstek, w wyniku sedymentacji oraz w następstwie tego ich naturalne łączenie się.



Rysunek 48. Przelom folii EIV604 – 95% warstwy B składało się z: 60% regranulatu RPE1, 40% wypełniacza CaCO_3 , 0% granulatu LDPE; a) podział na warstwy A-B-C; b) granica warstw A-B; c) granica warstw B-C; d) warstwa B

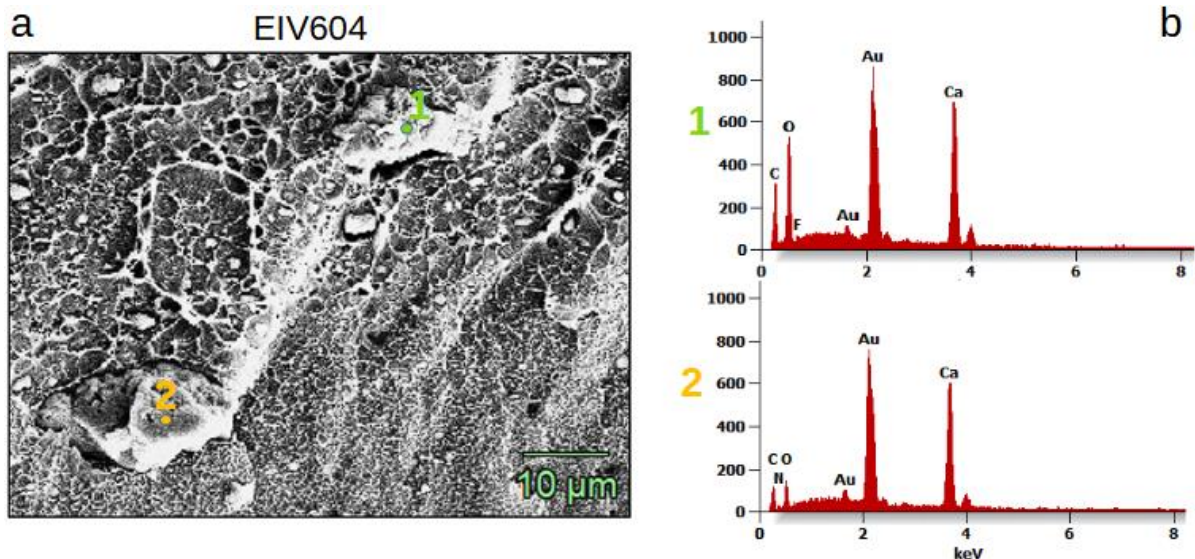


Rysunek 49. Pomiar węgla wapnia w warstwie B folii EIV604, powiększenie 25 000x

Punktowa mikroanaliza jakościowa składu chemicznego próbki EIV604 w mikroobszarze (EIV604_1 oraz EIV604_2 [Rysunek 50]) potwierdza intensywność sygnału, odpowiadającą liczbie zaliczeń danego pierwiastka. Tym samym wskazuje w przybliżeniu na ilość danego składnika w mikroobszarze, gdzie dominujące piki wskazano dla C, O, Ca i Au. Zarejestrowane w mikroanalizie ilościowej wartości procentowe dla złota (Au) potwierdzają obecność cienkiej powłoki napyłonej na próbki folii, zapewniające jej wymaganą przy obserwacji przewodność. Wysokie stężenia w mikroobszarach węgla, tlenu oraz wapnia (Ca) EIV604_1 [Tabela 19] i EIV604_2 [Tabela 20] może wskazywać na obecność cząstek węgla wapnia (CaCO_3), które

był stosowany jako wypełniacz i stabilizator materiału wyjściowego. Dodatkowo w próbce EIV604_2 [

Tabela 20] wykryto obecność azotu, co prawdopodobnie jest wynikiem pozostałości środków stabilizujących lub antyutleniaczy, stosowanych w pierwotnym materiale, do produkcji regranulatu RPE1.



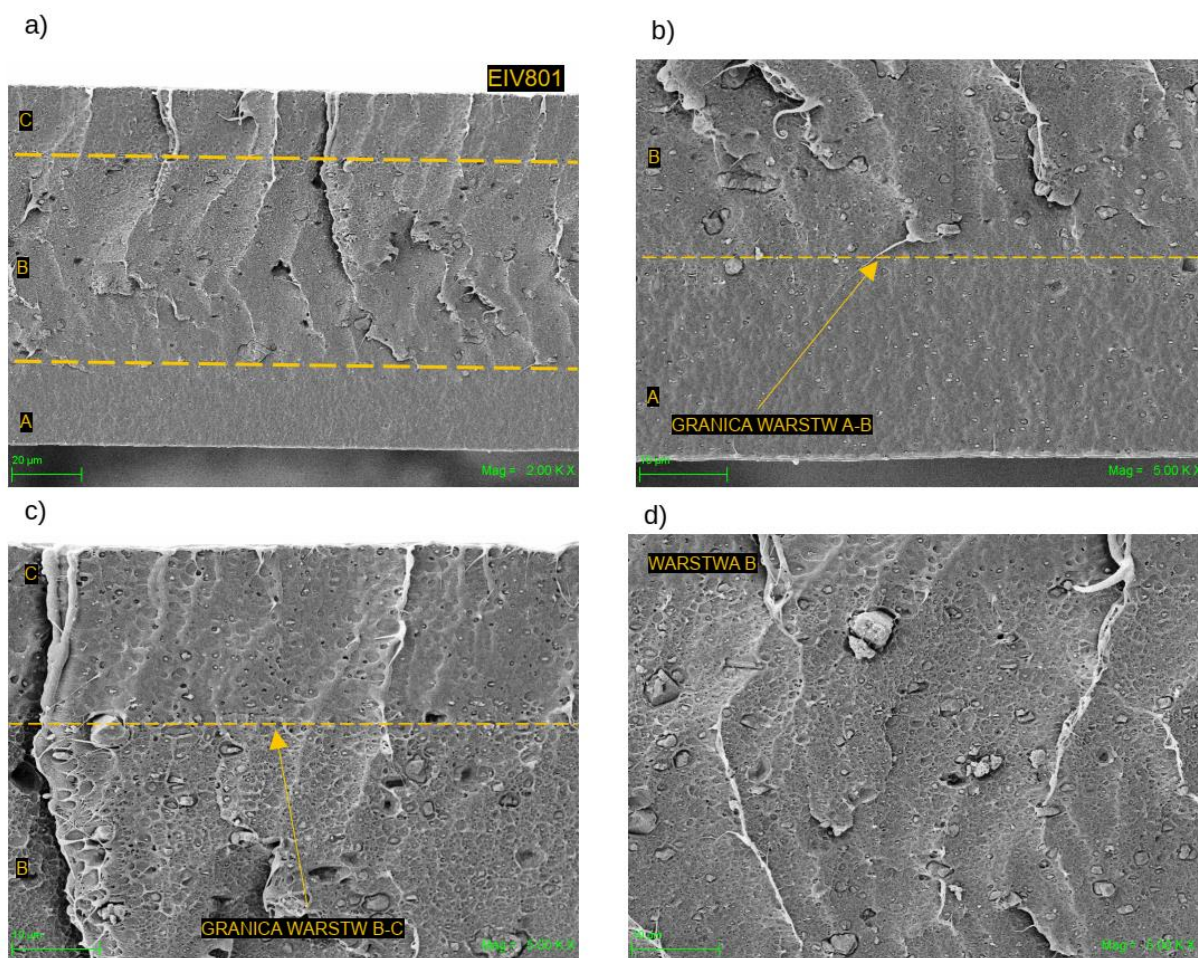
Rysunek 50. a) Zdjęcie struktury folii EIV604 z oznaczonymi punktami analizy 1 i 2; b) Widma EDS próbki EIV604 z punktu 1 i 2

Tabela 19. Skład chemiczny próbki EIV604 w punkcie 1

EIV604_1	C	O	Ca	Au
Wagowo %	6,1	25,2	25,7	43
Atomowo %	17,2	53,5	21,9	7,4

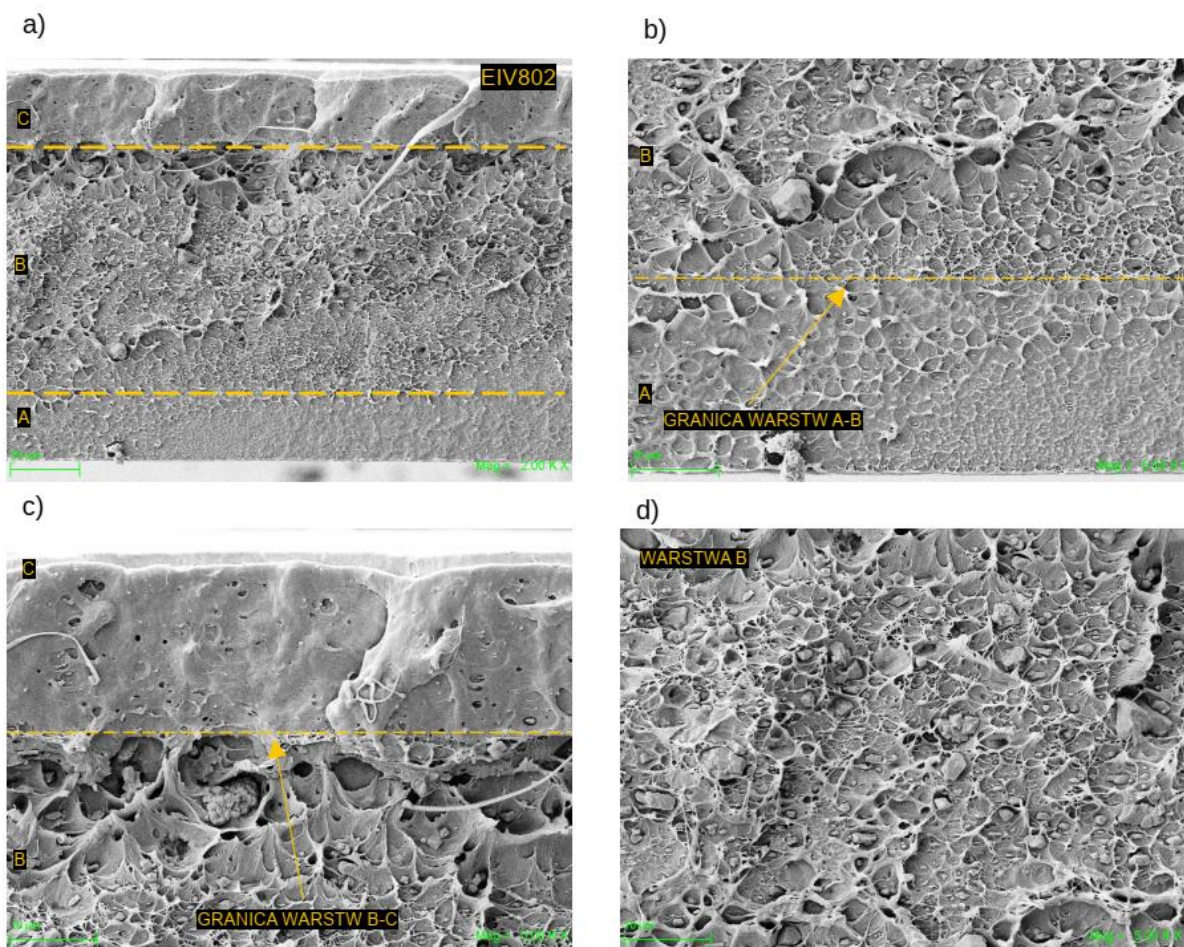
Tabela 20. Skład chemiczny próbki EIV604 w punkcie 2

EIV604_2	C	N	O	Ca	Au
Wagowo %	3,6	2,6	9,3	30,3	54,2
Atomowo %	14,4	8,8	27,6	36,1	13,1



Rysunek 51. Przełom folii EIV801 – 95% warstwy B składało się z: 80% regranulatu RPE1, 10% wypełniacza CaCO_3 , 10% granulatu LDPE; a) podział na warstwy A-B-C; b) granica warstw A-B; c) granica warstw B-C; d) warstwa B

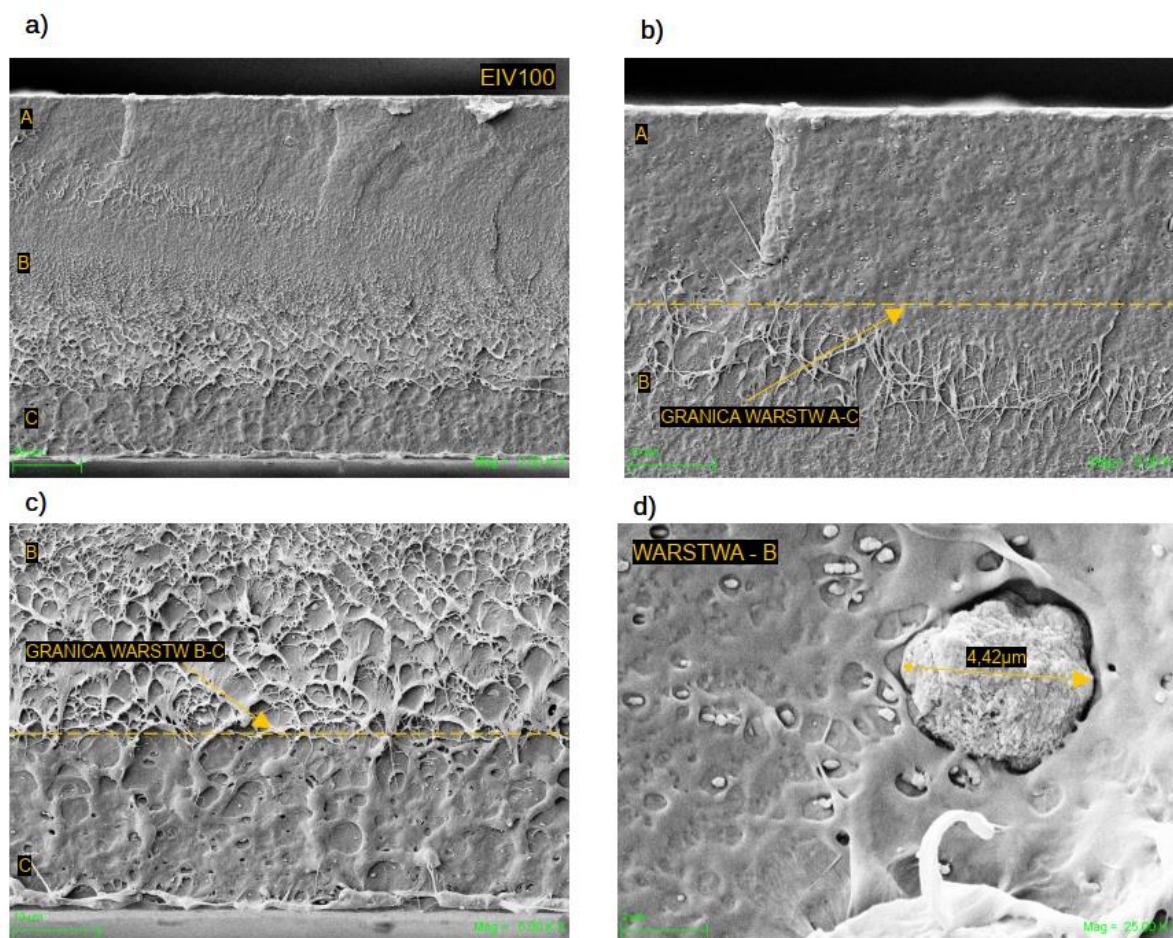
Pomimo dużej, bo 80% zawartości regranulatu RPE1 w warstwie B, zarówno próbka EIV801 i EIV802 zachowały strukturę trójwarstwową, o wyraźnie zdefiniowanych warstwach. Ziarna węgla wapnia są równomiernie rozłożone w matrycy polimerowej. Folia EIV802b [Rysunek 52], zawierająca 20% CaCO_3 w warstwie B, wykazuje bardziej porowatą strukturę w porównaniu do folii EIV801, co może wpływać na jej własności mechaniczne, takie jak wytrzymałość i elastyczność. Wzajemne mieszanie się poszczególnych warstw i ich składników nie jest zauważalne, dostrzec można jedynie pojedyncze cząstki węgla wapnia przy granicy międzyfazowej. Potwierdzeniem tych badań są badania FTIR, które również wskazały na brak cząstek CaCO_3 w warstwach osnowy [4.12].



Rysunek 52. Przełom folii EIV802 – 95% warstwy B składało się z: 80% regranulatu RPE1, 20% wypełniacza CaCO₃, 0% granulatu LDPE; a) podział na warstwy A-B-C; b) granica warstw A-B; c) granica warstw B-C; d) warstwa B

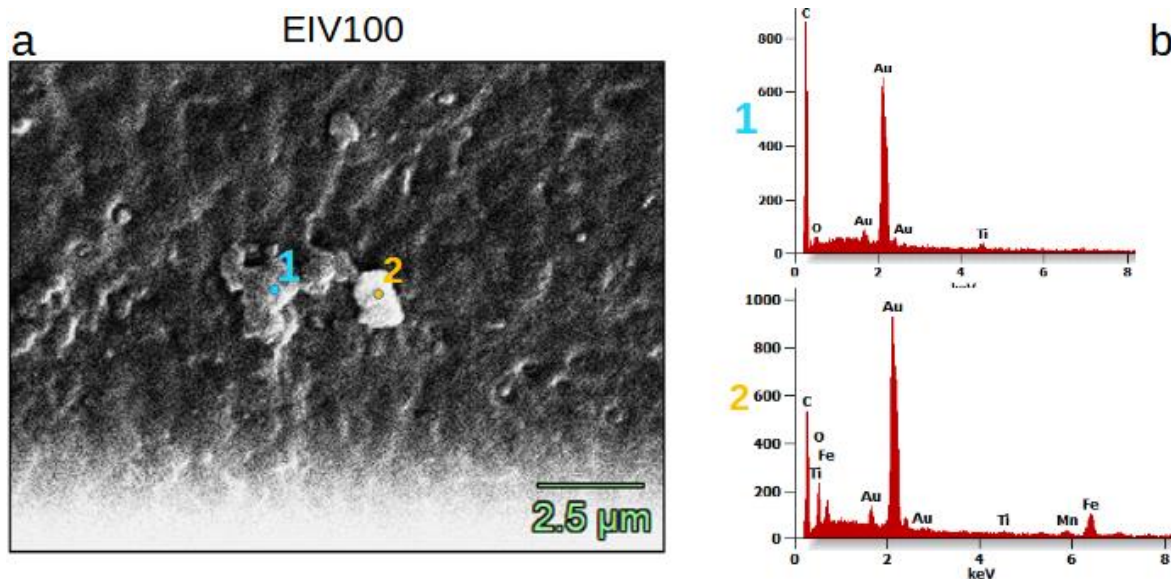
Wykonane obrazy próbki EIV100 przedstawiają wyraźny podział wewnętrznej mikrostruktury na warstwy A, B i C, z jednorodną strukturą warstwy B, co może wskazywać na homogeniczność materiału z recyklingu. Obraz warstwy B [Rysunek 53d] przypuszczalnie prezentuje obecność cząstki bliżej nieokreślonego zanieczyszczenia, o średnicy 4,42 μm . Obecność tego typu artefaktów (zanieczyszczeń) jest bardzo często konsekwencją procesu recyklingu, w którym całkowite usunięcie wszelkich zanieczyszczeń jest trudne lub wręcz niemożliwe do osiągnięcia. Z obserwacji struktury warstwy B folii EIV100 wynika, że wykazuje ona większą ciągliwość w porównaniu do warstw A i C. Jest to najpewniej spowodowane wyższym, niż posiada pierwotne tworzywo, współczynnikiem płynięcia (MFR) regranulatu, który w około 50% składa się z LLDPE (polietylenu liniowego używanego do produkcji folii stretch). Regranulat zawierający mieszankę LDPE i LLDPE zwiększa plastyczność warstwy B, co jest dodatkowo potwierdzone obecnością [Rysunek 52d] długich, rozciągniętych włókien polimeru, wskazujących na zdolność do odkształcania i efektywnego

przenoszenia obciążeń mechanicznych. Analiza mikrostruktury folii EIV100 wskazuje, że zastosowanie 100% regranulatu polietylenowego może prowadzić do powstania jednorodnej warstwy B, jednak obecność zanieczyszczeń związanych z procesem recyklingu może wpływać negatywnie na lokalne własności mechaniczne materiału. Konieczne jest prowadzenie dalszych badań określających wpływ zanieczyszczeń znajdujących się w regranulacie na wytrzymałość i trwałość folii, aby optymalizować proces recyklingu i poprawić jakość końcowego produktu.



Rysunek 53. Przelom folii EIV100 – 95% warstwy B składało się z: 100% regranulatu RPE1, 0% wypełniacza CaCO₃, 0% granulatu LDPE; a) podział na warstwy A-B-C; b) granica warstw A-B; c) granica warstw B-C; d) warstwa B z pomiarem cząstki – zanieczyszczenia znajdującego się w regranulacie

W wyniku przeprowadzonych badań mikroanalizy rentgenowskiej za pomocą spektrometru EDS, potwierdzono obecność głównych pierwiastków wchodzących w skład próbki EIV100 w dwóch punktach pomiarowych, w punkcie badania EIV100_1 i EIV100_2 [Rysunek 54].



Rysunek 54. a) Zdjęcie struktury folii EIV100 z oznaczonymi punktami analizy 1 i 2; b) Widma EDS próbki EIV100 z punktu 1 i 2

Tabela 21. Skład chemiczny próbki EIV100 w punkcie 1

EIV100_1	C	O	Ti	Au
Wagowo %	30,8	4,6	2,6	62
Atomowo %	79,5	9	1,7	9,8

Tabela 22. Skład chemiczny próbki EIV100 w punkcie 2

EIV100_2	C	O	Ti	Mn	Fe	Au
Wagowo %	14,5	9,9	0,8	2,4	12,7	59,7
Atomowo %	50	25,6	0,7	1,8	9,4	12,5

W punkcie 1 [Rysunek 54] zidentyfikowano obecność węgla, tlenu, tytanu i złota (Au) [Tabela 21]. Podobnie jak w przypadku wcześniejszych analizowanych próbek, skład badanego punktoowo materiału wskazuje na obecność w przeważającej zawartości pierwiastka C, co jest charakterystyczne dla materiałów polimerowych. Dodatkowo, obecność O i Ti sugeruje użycie bieli tytanowej. Natomiast obecność złota wskazuje na obecność powłoki zapewniającej przewodność badanych próbek. Widmo EDS w punkcie 2 [Rysunek 54] ujawnia dodatkowe pierwiastki chemiczne w badanej folii. Oprócz węgla, tlenu, tytanu i złota, potwierdzono także obecność manganu i żelaza [Tabela 22]. Skład chemiczny, w tym punkcie jest zróżnicowany, co może wskazywać po pierwsze na różnice w procesie produkcji lub co jest bardziej

prawdopodobne sugerować możliwość kontaminacji regranulatu użytego do modyfikacji warstwy B, np. zanieczyszczeniami, metalowymi elementami sytemu filtracji lub mikrofragmentami układu plastykującego, który w naturalny sposób ściera się w trakcie pracy wylączarki.

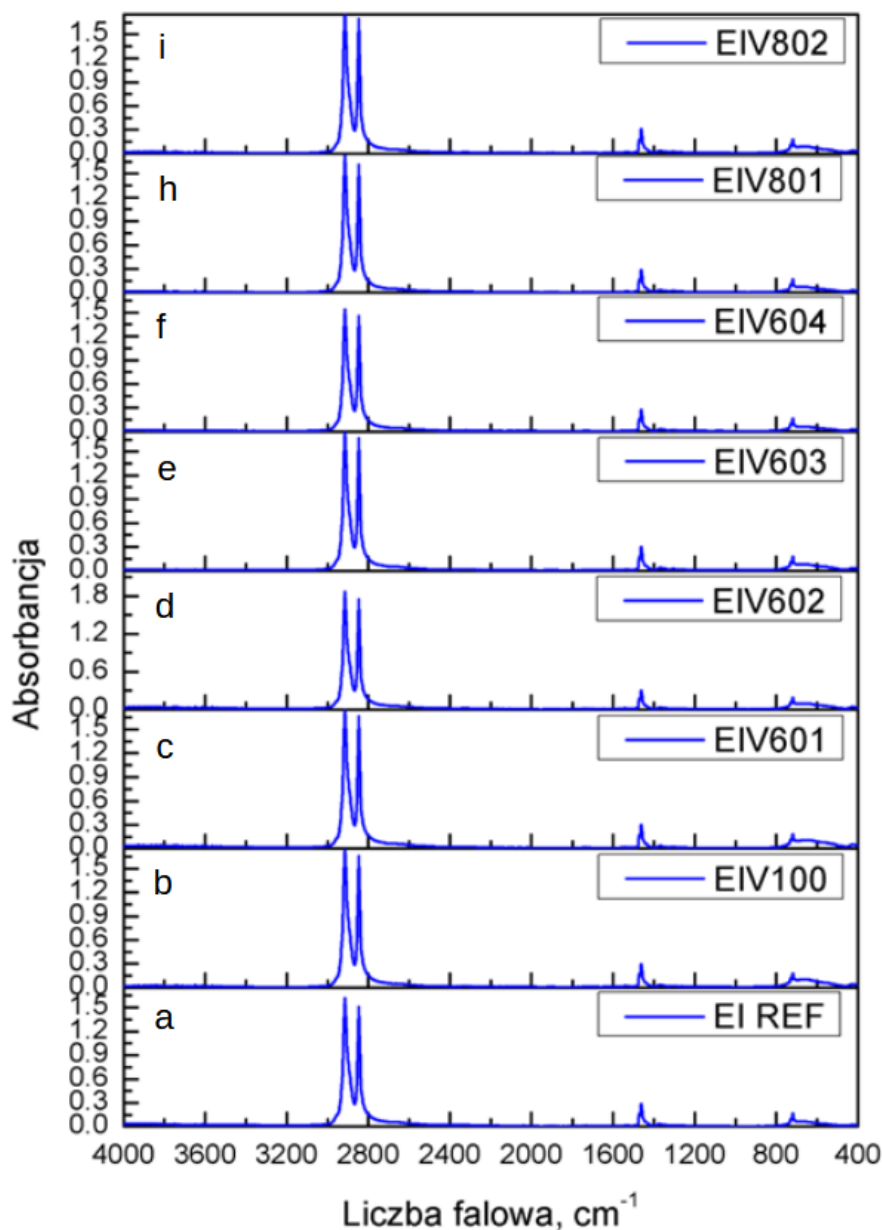
4.12. Badanie FTIR

Widma FTIR dla wszystkich badanych próbek folii, zarówno referencyjnej E11, jak i modyfikowanych, wykazują bardzo podobne charakterystyki absorpcyjne [Rysunek 55]. Główne piki widoczne na wykresach odpowiadają typowym grupom funkcyjnym obecnym w LDPE.

Kluczowe zaobserwowane pasma charakterystyczne dla LDPE:

- **719-729 cm^{-1}** : wahadłowe drgania CH_2 ,
- **1377 cm^{-1}** : drgania zginające grupy metylowej CH_3 ,
- **1461, 1469 cm^{-1}** : deformacyjne drgania grupy metylenowej CH_2 ,
- **2848 cm^{-1}** : symetryczne rozciąganie CH_2 ,
- **2918 cm^{-1}** : asymetryczne rozciąganie CH_2 .

Nie zaobserwowano dodatkowych pików, które mogłyby wskazywać (poza obecnością polietylenu) na inne związki chemiczne w warstwie powierzchniowej folii. Brak różnic w widmach FTIR zarejestrowanych dla folii referencyjnej i modyfikowanych sugeruje, że dodatki takie jak regranulat RPE1 i węglan wapnia nie migrują do zewnętrznych warstw folii. Potwierdzają to obserwacje struktury folii wykonane z wykorzystaniem SEM [4.11] oraz badań mikroskopowych, gdzie poszczególne warstwy folii charakteryzują się zwartą, ciągłą strukturą, bez widocznych nieciągłości i przerw [4.10].

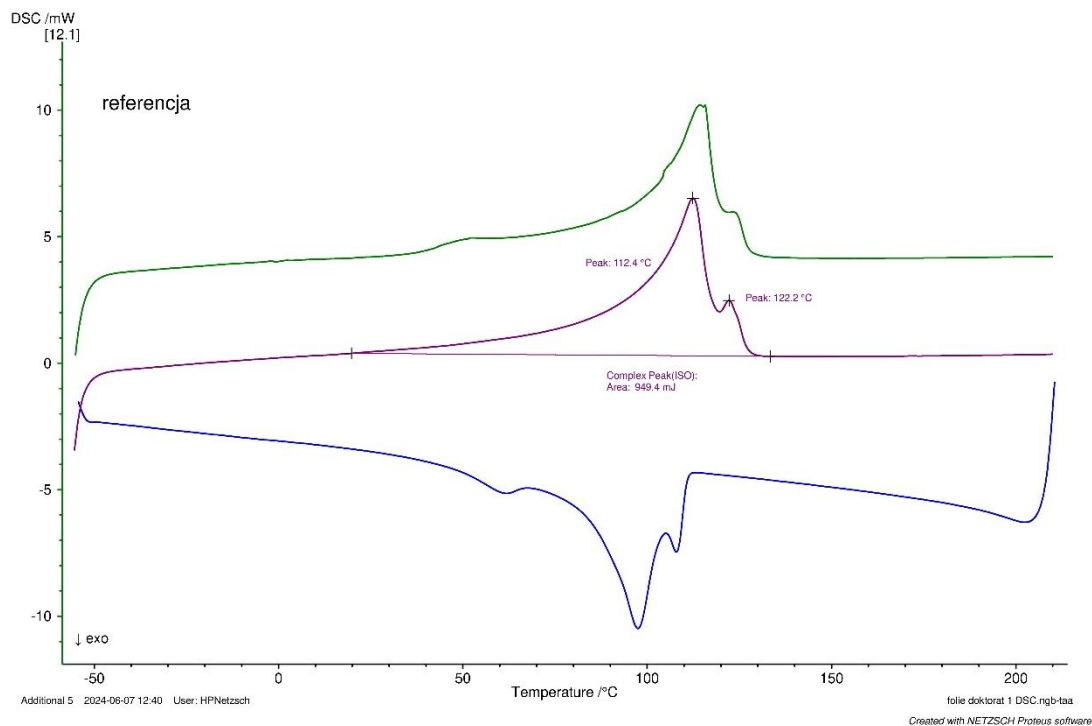


Rysunek 55. Widma FTIR folii referencyjnej (a) oraz folii modyfikowanych (b-i)

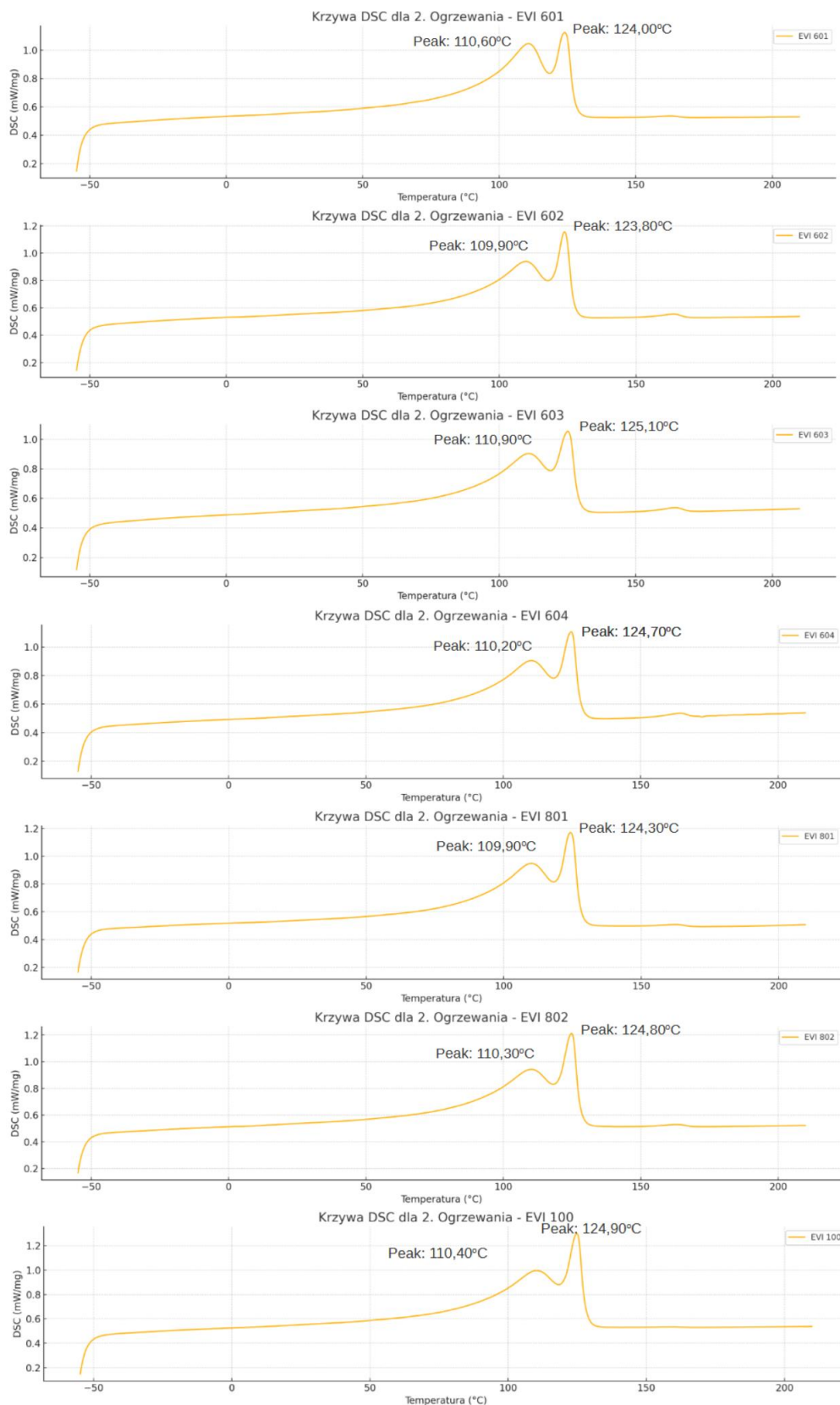
4.13. Badanie DSC

Analiza DSC próbki referencyjnej EI1 ujawniła obecność dwóch pików topnienia [Rysunek 56], pochodzących od dwóch różnych polimerów (LDPE i mLLDPE). Pierwszy pik topnienia zarejestrowany w temperaturze 112,4°C odpowiada temperaturze topnienia LDPE (SABIC 2100N0W) i jest zgodny z danymi zapisanymi w bazie urządzenia. Drugi pik zarejestrowany w temperaturze 122,2°C jest głównym pikiem topnienia dla mLLDPE (DOW ELITE 5400GS) [Rysunek 56]. Zmierzone wartości temperatury są zgodne z danymi materiałowymi zawartymi w kartach technicznych badanych polimerów. Dodatki takie jak stabilizatory UV, antybloki i barwniki, obecne w strukturze polimerów w małych ilościach, nie miały znaczącego wpływu

na główne temperatury topnienia. Obliczona entalpia topnienia wynosiła 121,14 J/g, co przekłada się na duży stopień krystaliczności próbki, wynoszący 41,35%. Wysoki stopień krystaliczności próbki referencyjnej sugeruje dobrze rozwiniętą strukturę krystaliczną i stanowi punkt odniesienia dla oceny wpływu modyfikacji na analizowane próbki.



Rysunek 56. Krzywa DSC dla pierwszego grania, chłodzenia i drugiego ogrzewania próbki referencyjnej EI1



Rysunek 57. Krzywe DSC dla drugiego ogrzewania próbek modyfikowanych folii LDPE: EVI 601, EVI 602, EVI 603, EVI 604, EVI 801, EVI 802, EVI 100

Dla próbek modyfikowanych, zawierających w środkowej warstwie regranulat RPE1 i węglan wapnia, zaobserwowano dwa główne piki, które wskazują na proces topnienia [Rysunek 57]. Dodatkowo można zidentyfikować trzeci pik przy temperaturze w zakresie 160-165°C. Jest to informacja, że w regranulacie RPE1 może znajdować się niewielka domieszka polipropylenu (PP). Polipropylen charakteryzuje się wyższą temperaturą topnienia w porównaniu do polietylenu (PE), zwykle mieszczącą się w zakresie 160-170°C. Obecność polipropylenu w regranulacie jest powszechnie spotykana i wynika z mieszania się różnych odpadów tworzyw sztucznych podczas sortowania. Ponadto, na odpadowych foliach LDPE często występują przyklejone taśmy pakowe, które są wykonane głównie z polipropylenu i które w późniejszych etapach przetwórstwa mogą być identyfikowane w strukturze regranulatu.

Próbki modyfikowane wykazały się mniejszą temperaturą topnienia oraz mniejszą entalpię topnienia w porównaniu do próbki referencyjnej, co najpewniej wskazuje na zmianę struktury krystalicznej, spowodowanej obecnością regranulatu RPE1 i węglanu wapnia. Próbką EIV601 charakteryzowała się entalpią topnienia wynoszącą 114,49 J/g i stopniem krystaliczności na poziomie 39,07%. W porównaniu do próbki referencyjnej, entalpia i stopień krystaliczności są niższe, co sugeruje zmniejszenie zawartości fazy krystalicznej. Możliwe, że obecność regranulatu i węglanu wapnia wpłynęła na zakłócenie regularnej struktury krystalicznej folii polimerowej, prowadząc do obniżenia krystaliczności materiału. Próbką EIV602 wykazywała znaczną redukcję entalpii topnienia do 98,51 J/g i stopnia krystaliczności względem próbki referencyjnej na poziomie do 33,63%, co świadczy o mniejszym udziale fazy krystalicznej w próbce. Podobne rezultaty uzyskano dla próbek EIV603 (99,06 J/g, 33,81%) oraz EIV604 (100,41 J/g, 34,28%). Materiały oznaczone symbolem EIV801 (110,14 J/g, 37,59%) i EIV802 (109,52 J/g, 37,38%), w których nie użyto pierwotnego granulatu wykazywały wyższą entalpię topnienia i stopień krystaliczności w porównaniu do wartości termodynamicznych uzyskanych dla folii z 60% zawartością regranulatu RPE1 (próbki z serii 6XX). Najbardziej zbliżone wyniki do próbki referencyjnej wykazywała próbka EIV100, z entalpią topnienia na poziomie 119,59 J/g i stopniem krystaliczności 40,82%. Wysoka entalpia topnienia sugeruje dobrze rozwiniętą strukturę krystaliczną, która korzystnie wpływa na stabilność termiczną i własności mechaniczne próbki, co potwierdziły również badania wytrzymałości na rozciąganie [4.4]. Stopień krystaliczności folii EIV100, zbliżony do stopnia krystaliczności folii referencyjnej EI1, zapewne wynika z rodzaju regranulatu użytego do modyfikacji warstwy B. Regranulat użyty w badaniach składał się z około 50% z LDPE i 50% z LLDPE. Oba te polimery mają różne własności krystaliczne, które mogą wpływać na ostateczną strukturę i własności termiczne próbek. LDPE charakteryzuje się niższym stopniem krystaliczności i wyższą

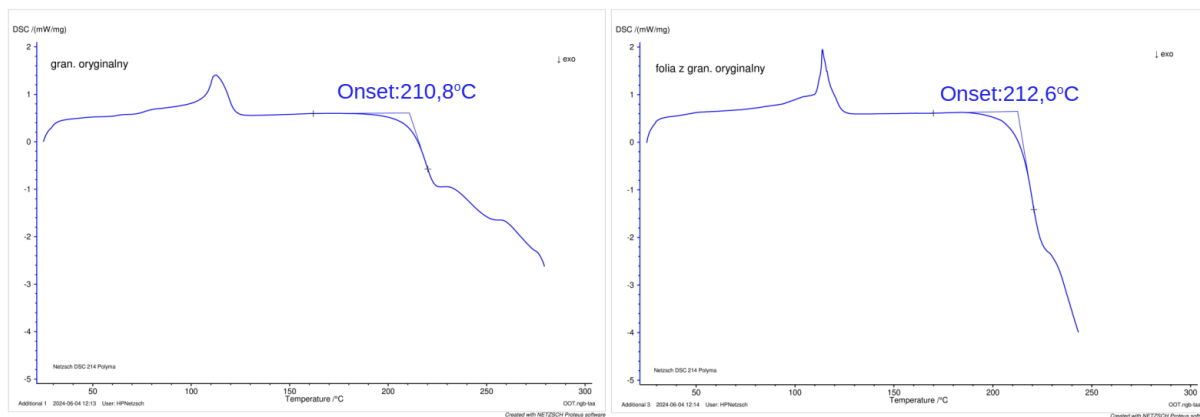
elastycznością, podczas gdy LLDPE, dzięki obecności krótkich wiązań i rozgałęzień, ma wyższy stopień krystaliczności i większą wytrzymałość mechaniczną. Pomimo degradacji termiczno-mechanicznej regranulatu RPE1 (występującej podczas recyklingu), będącego proporcjonalnie zbilansowaną mieszaniną LDPE i LLDPE, możliwe jest zapewnienie wyrobom końcowym odpowiedniej równowagi między elastycznością i wytrzymałością. Dzięki temu, nawet po modyfikacji, próbka EIV100 może osiągnąć wysoki stopień krystaliczności, zbliżony do próbki referencyjnej EI1.

Tabela 23. Własności termiczne próbek folii referencyjnej modyfikowanych regranulatem RPE1 i węglanem wapnia.

Próbka	Temperatura topnienia (T_m)		Entalpia topnienia (ΔH_m)	Stopień krystaliczności (X_c)
	Pik 1	Pik 2		
	°C		J/g	%
EI1	112,40	122,20	121,14	41,35
EIV601	110,60	124,00	114,49	39,07
EIV602	109,90	123,80	98,51	33,63
EIV603	110,90	125,10	99,06	33,81
EIV604	110,20	124,70	100,41	34,28
EIV801	109,90	124,30	110,14	37,59
EIV802	110,30	124,80	109,52	37,38
EIV100	110,40	124,90	119,59	40,82

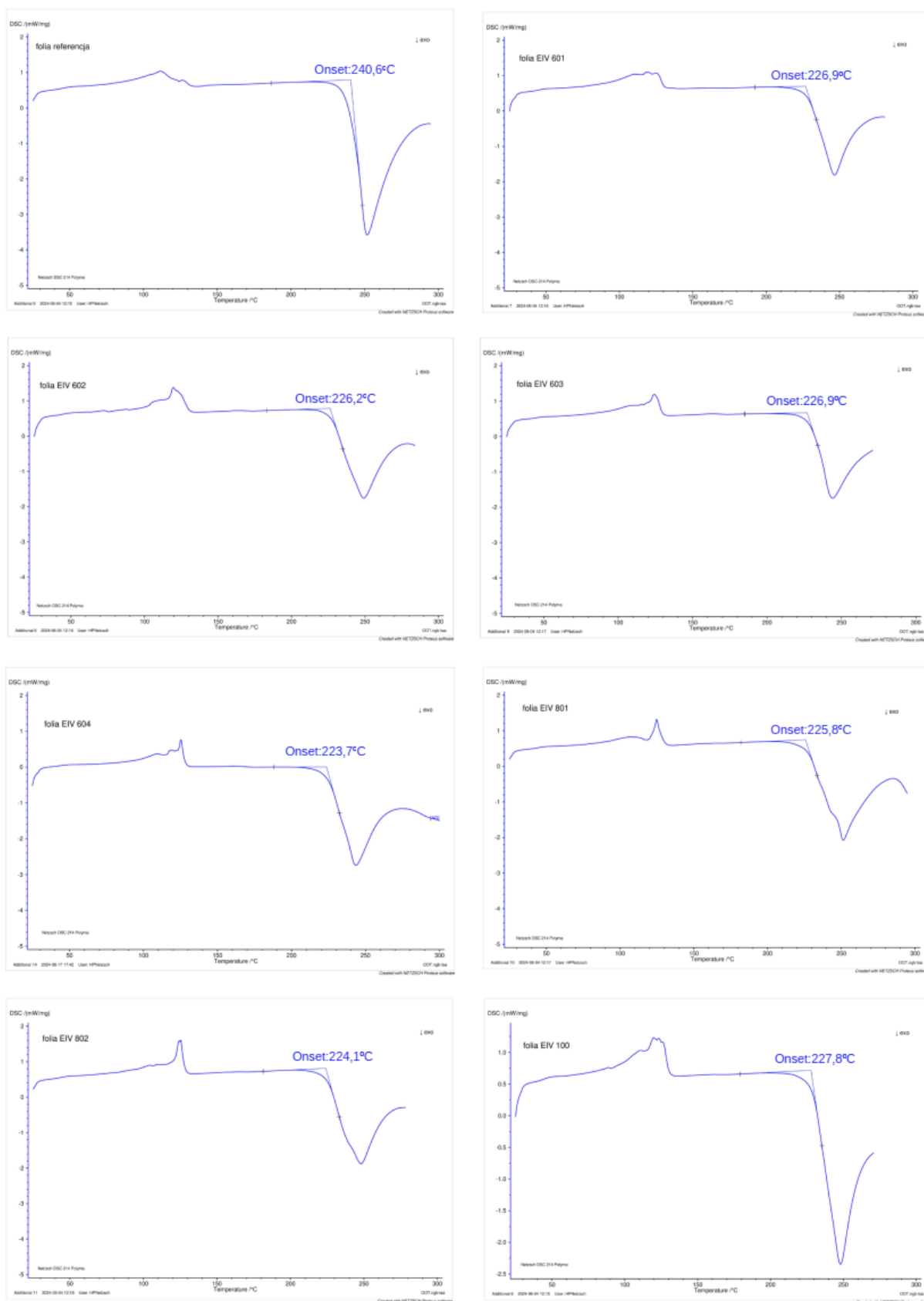
4.14. Badanie OOT

W celu zweryfikowania przydatności metody OOT do analizy termicznej polietylenu, w pierwszej kolejności przeprowadzono analizę czystego granulatu LDPE SABIC 2100 N0W, który stanowił jeden z głównych składników oryginalnej folii FFS. Wyznaczona dla niego temperatura oksydacji wyniosła 210,8°C [Rysunek 58]. Następnie wykonano test na folii wytworzonej w 100% z czystego granulatu LDPE SABIC 2100 N0W, bez dodatków, i określono jej temperaturę oksydacji, która wyniosła 212,6°C [Rysunek 58]. Otrzymane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi [77], co potwierdza przydatność metody OOT do oceny termooksydacyjnej degradacji polimerów. Wyniki te będą stanowić punkt odniesienia do dalszej analizy folii EI1 oraz folii modyfikowanych.



Rysunek 58. Krzywe DSC dla granulatu LDPE SABIC 2100 N0W oraz folii wykonanej z tego granulatu. Wartości temperatury Onset: 210,8°C dla granulatu (po lewej) oraz 212,6°C dla folii (po prawej)

Po weryfikacji przydatności badania DSC OOT, które pozwala nam określić wpływ regranulatu i wypełniacza na termooksydację badanych folii, przeprowadzono analizę temperatury OOT folii referencyjnej, uzyskując wynik na poziomie 240,6°C, co wskazuje na wysoką stabilność termiczną i odporność na utlenianie folii EI1. Różnica 28°C w odporności temperaturowej na degradację między folią EI1 i folią wykonaną tylko z granulatu LDPE SABIC 2100 N0W wynika najprawdopodobniej z udziału w folii EI1 metalocenowego polietylenu liniowego mLDPE ELITE 5400G, który charakteryzuje się wyższą odpornością termiczną w porównaniu do odporności LDPE.



Rysunek 59. Krzywe DSC OOT dla folii referencyjnej E11 oraz folii modyfikowanych regranulatem RPE1 i węglanem wapnia CaCO_3 z wyznaczoną temperaturą utleniania

Temperatura OOT próbki E11 wynosząca 240,6°C stanowi punkt odniesienia dla oceny wyników temperatury utleniania folii modyfikowanych dodatkiem regranulatu RPE1 i węgla wapnia CaCO₃. Wyniki temperatury OOT dla próbek modyfikowanych są niższe niż dla próbki referencyjnej i mieszczą się w zakresie od 12,8 do 16,9°C, co wskazuje na obniżoną odporność na utlenianie modyfikowanych folii. Jest to spowodowane zapewne obecnością regranulatu, który w procesie recyklingu został już zdegradowany termicznie, co może wpływać na obniżenie wyniku OOT modyfikowanych próbek folii. Niemniej jednak różnica w wartościach OOT pomiędzy próbką referencyjną i modyfikowanymi foliami nie jest znacząca i nie powinna negatywnie wpływać na trwałość modyfikowanych folii w rzeczywistych warunkach eksploatacji. Dodatkowo stwierdzono niewielkie różnice w wynikach pomiędzy poszczególnymi próbkami modyfikowanymi wynoszą zaledwie 4,1°C [Rysunek 59], co wskazuje na minimalny wpływ zmiennych proporcji regranulatu na temperaturę OOT. Analiza wyników wykazała również, że różnice w ilości węgla wapnia w foliach nie mają istotnego wpływu na temperaturę OOT. Przykładowo próbki EIV 601, EIV 602 i EIV 603, pomimo różnic w zawartości węgla wapnia wynoszących odpowiednio 10, 20 i 30%, wykazały bardzo zbliżone wartości temperatury OOT, odpowiednio 226,9, 226,2 i 226,9°C.

Istotnym spostrzeżeniem jest fakt, że wyniki OOT dla próbek modyfikowanych są lepsze niż dla czystego pierwotnego granulatu LDPE oraz dla folii wykonanej z tego granulatu. Nawet najniższa temperatura OOT w próbkach modyfikowanych (EIV 604 - 223,7°C) jest wyższa niż temperatura OOT dla czystego granulatu LDPE oraz folii z niego wykonanej, odpowiednio o 12,4 i 10,6°C [Rysunek 58]. To daje pewność, że przygotowane mieszanki, pomimo zawartości regranulatu i wypełniacza kredowego, nie ulegają drastycznej degradacji termicznej i utleniającej, zachowując odpowiednią stabilność w możliwych zastosowaniach przemysłowych.

4.15. Badanie spektrofotometryczne

Kolor folii opakowaniowych, odgrywa kluczową rolę w kontekście marketingowym i jest nieodłącznym elementem strategii brandingowej producentów opakowań. Kolor, jako pierwszy zauważalny atrybut produktu, wpływa na percepcję jakości i estetykę opakowania, co może zdecydować o sukcesie komercyjnym danego produktu oraz jak udowodniono wpływa na satysfakcję, a nawet na lojalność konsumentów. Odpowiedni dobór koloru bardzo często zapewnia spójność wizualną marki i produktów przez nią oferowanych, co jest bardzo istotne dla utrzymywania pozytywnego wizerunku firmy/producenta.

Wykonane badania koloru folii obejmowały analizę zmian koloru w zależności od zastosowanej modyfikacji produktu.

W trakcie badania sprawdzano wartości różnic w kolorze (ΔE^* , ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* , ΔH^*), które opisują skalę rozbieżności pomiędzy próbką referencyjną i próbkami testowanymi (EIV601- EIV100).

- ΔE^* – Ogólna różnica w kolorze
- ΔL^* – Różnica w jasności.
- Δa^* – Różnica w osi czerwono-zielonej.
- Δb^* – Różnica w osi żółto-niebieskiej.
- ΔC^* – Różnica w nasyceniu koloru.
- ΔH^* – Różnica w odcieniu koloru.

Aby zweryfikować stopień zmiany koloru folii zawierającej modyfikatory, w odniesieniu do koloru folii referencyjnej, ustalono kryterium akceptacji dla parametru ΔE^* na poziomie 2. Wszystkie badane próbki, dla różnych ustawień źródeł światła (D65, A, F02) przekroczyły próg akceptowalności. Wyniki przedstawiono w tabelach Tabela 24-Tabela 26.

Tabela 24. Wyniki oceny różnic kolorystycznych dla folii modyfikowanych i folii referencyjnej EI1, przeprowadzone przy użyciu standardu D65 po kątem obserwacji 10°

Próbka	D65 10°						Wynik
	DE*	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	
EI1	PRÓBKĄ REFERENCYJNA						
EIV601	5,30	-4,58	0,33	2,64	2,66	0,02	FAIL
EIV602	6,90	-6,03	0,66	3,29	3,35	0,15	FAIL
EIV603	8,15	-6,95	0,84	4,16	4,24	0,17	FAIL
EIV604	9,03	-7,48	0,87	4,98	5,05	-0,13	FAIL
EIV801	6,19	-5,55	0,40	2,72	2,75	-0,05	FAIL
EIV802	7,96	-6,84	0,60	4,03	4,07	-0,07	FAIL
EIV100	6,31	-5,71	0,27	2,69	2,70	0,01	FAIL

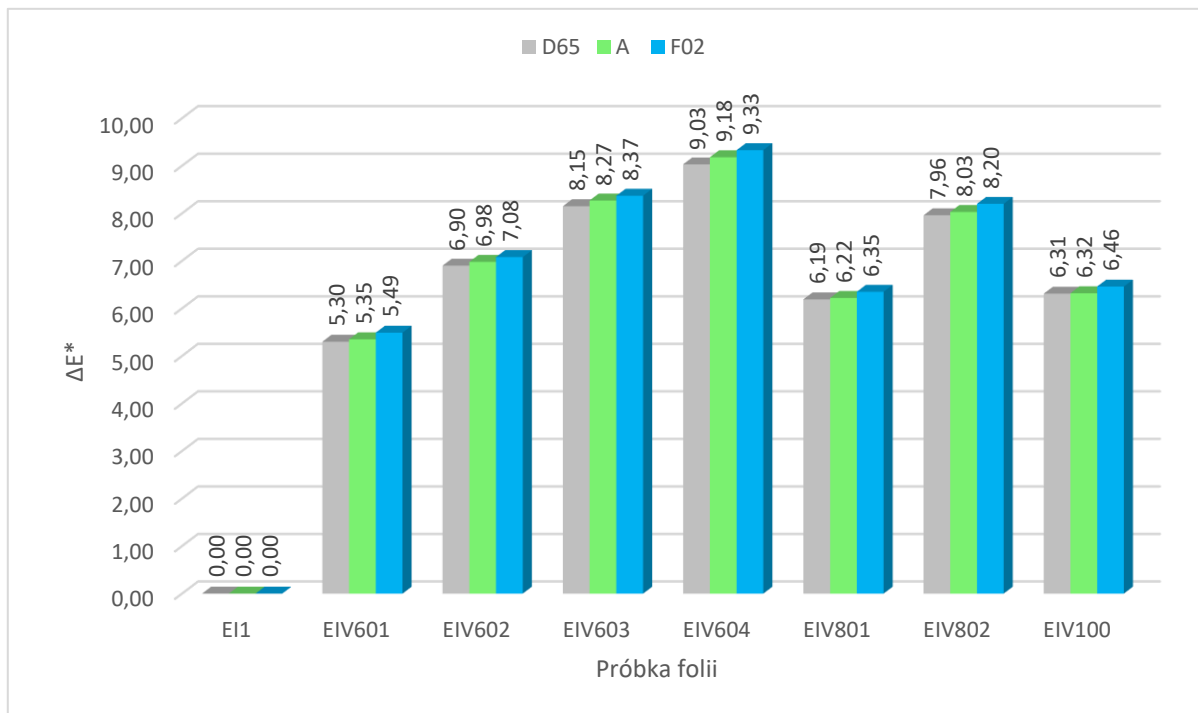
Tabela 25. Wyniki oceny różnic kolorystycznych dla folii modyfikowanych i dla folii referencyjnej EI1, przeprowadzone przy użyciu standardu A po kącie obserwacji 10°

Próbka	A 10°						Wynik
	DE*	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	
EI1	PRÓBKA REFERENCYJNA						
EIV601	5,35	-4,36	0,88	2,97	3,08	0,30	FAIL
EIV602	6,98	-5,73	1,34	3,75	3,97	0,24	FAIL
EIV603	8,27	-6,57	1,72	4,71	5,01	0,27	FAIL
EIV604	9,18	-7,04	1,93	5,56	5,88	0,33	FAIL
EIV801	6,22	-5,32	0,97	3,08	3,21	0,28	FAIL
EIV802	8,03	-6,50	1,45	4,50	4,71	0,34	FAIL
EIV100	6,32	-5,49	0,84	3,01	3,11	0,33	FAIL

Tabela 26. Wyniki oceny różnic kolorystycznych dla folii modyfikowanych i do folii referencyjnej EI1, przeprowadzone przy użyciu standardu F02 po kącie obserwacji 10°

Próbka	F02 10°						Wynik
	DE*	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	
EI1	PRÓBKA REFERENCYJNA						
EIV601	5,49	-4,43	0,11	3,24	3,23	0,29	FAIL
EIV602	7,08	-5,84	0,33	3,99	3,99	0,25	FAIL
EIV603	8,37	-6,70	0,44	5,00	5,02	0,28	FAIL
EIV604	9,33	-7,19	0,45	5,93	5,94	0,33	FAIL
EIV801	6,35	-5,40	0,16	3,34	3,33	0,28	FAIL
EIV802	8,20	-6,61	0,28	4,84	4,84	0,33	FAIL
EIV100	6,46	-5,56	0,07	3,29	3,28	0,32	FAIL

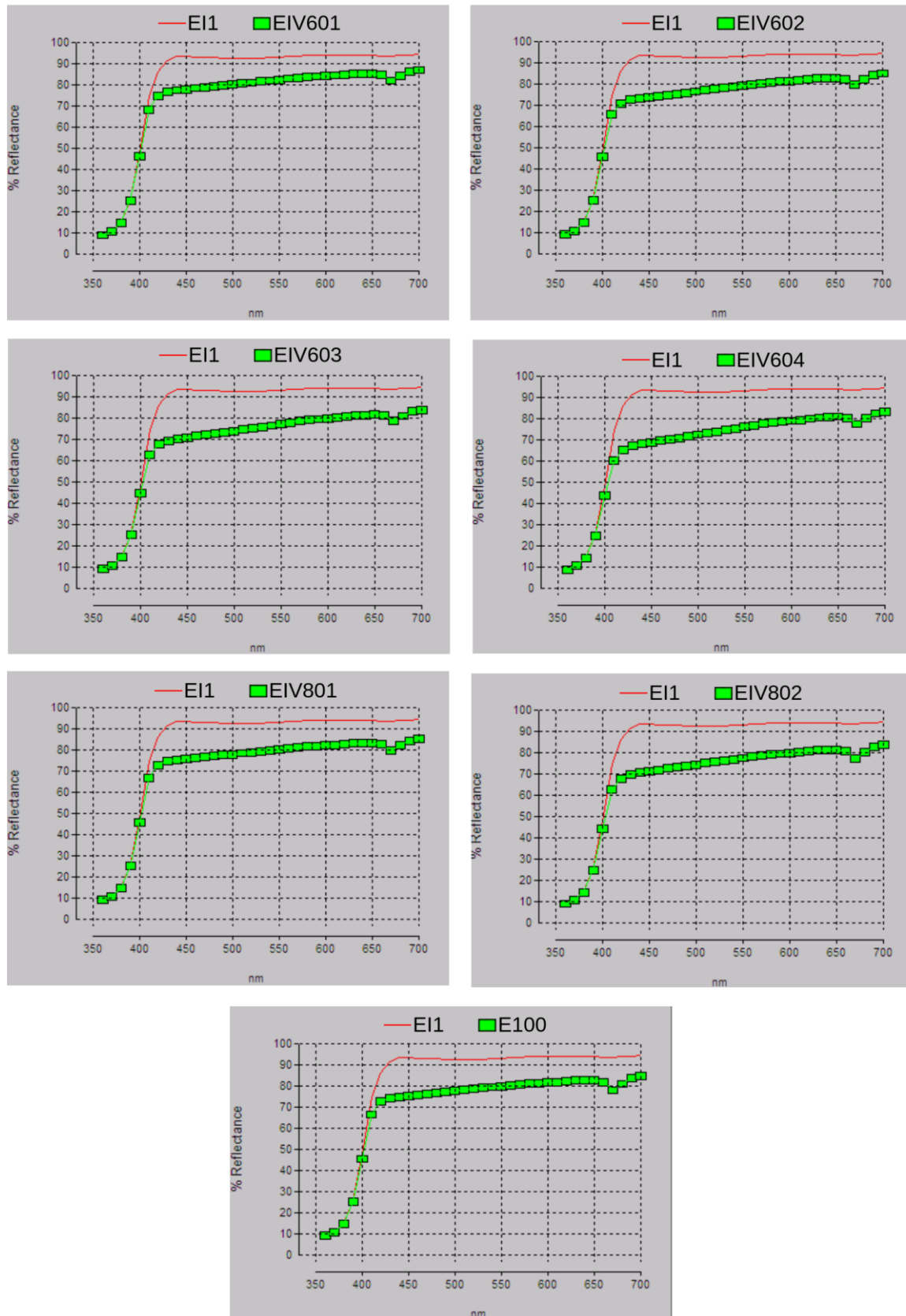
Wykonane badania potwierdziły, że wszystkie próbki wykazują dużą niezgodność w stosunku do standardu referencyjnego pod względem koloru i otrzymały oznaczenie "Fail". Wyniki potwierdzają różnice w jasności, nasyceniu i odcieniu, co może być istotne dla kontroli jakości w procesie produkcyjnym. Szczególnie wysokie wartości wskaźnika ΔE^* informują o znaczącej różnicy koloru między foliami modyfikowanymi i referencyjną. Różnice w wartościach Δa^* i Δb^* wskazują na zmiany chromatyczne próbek w porównaniu do wzorca. Obserwowane ujemne wartości ΔL^* sugerują, że próbki są ciemniejsze. Dodatkowo wartości Δa^* i Δb^* świadczą o zwiększeniu nasycenia barw oraz o przesunięciu kolorystycznym w kierunku czerwieni (Δa^*) i żółci (Δb^*).



Rysunek 60. Porównanie wartości ΔE^* (ogólnej różnicy kolorów) dla różnych folii modyfikowanych pod różnymi standardami oświetlenia: D65, A, i F02 przy kącie 10° do obserwacji. Wartości reprezentują zmiany kolorystyczne w porównaniu do folii referencyjnej E11

Najbardziej zbliżoną kolorystycznie do folii referencyjnej jest folia oznaczona symbolem EIV601 zawierająca w swoim składzie w warstwie B 60% regranulatu RPE1, 10% wypełniacza mineralnego i 30% pierwotnego PE, dla której zmierzono odpowiednio wartości D65-5,30; A-5,35; F02-5,49 [Rysunek 60]. Najwyższe wartości mierzonych standardów (próbka najmniej zbliżona kolorystycznie do wzorca) uzyskano dla próbki EIV604 zawierającej 60% regranulatu RPE1 i 40% wypełniacza mineralnego, odpowiednio D65-9,03; A-9,18; F02-9,33. Patrząc na wyniki łatwo zauważyć, że wraz ze wzrostem ilości wypełniacza mineralnego różnica w kolorze pomiędzy folią referencyjną i foliami modyfikowanymi również wzrasta. Zwiększenie zawartości regranulatu RPE1 w strukturze materiału również niekorzystnie wpływało na postrzeganie koloru (większa ΔE^*) w porównaniu do folii referencyjnych. Folie oznaczone jako EIV801, zawierające 10% wypełniacza mineralnego, charakteryzowały się wyższą wartością ΔE^* w porównaniu do wartości zmierzonych dla folii EIV601, które również zawierały 10% wypełniacza mineralnego. Analogicznie, folia EIV802 wykazywała wyższą wartość ΔE^* w porównaniu do folii EIV602. Wzrost ilości regranulatu powodował zmianę koloru folii na ciemniejszy, co znajdowało odzwierciedlenie w wyższych wartościach ΔE^* .

Pomocniczym badaniem określającym własności optyczne badanych próbek, była analiza procentowa reflektancji (procent odbicia światła od badanych powierzchni) wykonana w zakresie światła widzialnego (długości fali od 350 do 700 nm), obrazująca różnice stopnia odbicia światła pomiędzy próbkami modyfikowanymi i referencyjnymi. Zmierzone wyniki i wykresy otrzymane na ich podstawie potwierdzają, że wprowadzone modyfikacje w poszczególnych próbkach folii wpłynęły negatywnie na ich własności odbiciowe w porównaniu do własności odbiciowych folii referencyjnej. Wszystkie modyfikowane folie wykazują niższy stopień odbicia światła w zakresie fal widzialnych. Można stwierdzić, że modyfikowane folie charakteryzują się niższymi wartościami parametru ΔL^* , co wskazuje na ich mniejszą jasność w porównaniu do folii referencyjnej.



Rysunek 61. Krzywe odbicia spektralnego dla folii referencyjnej E1 oraz folii modyfikowanych w zakresie długości fal od 350 do 700 nm

Badanie stopnia nieprzezroczystości folii (ang. opacity) przeprowadzono w celu porównania własności optycznych próbek folii, zarówno referencyjnych, jak i modyfikowanych. Wyniki badań przedstawiono w tabeli [Tabela 27].

Tabela 27 Porównanie nieprzezroczystości (opacities) folii referencyjnej EI1 i folii modyfikowanych pod kątem standardu D65/10°

Próbka	OPACITY Y D65/10	ODCHYLENIE STANDARDOWE
	%	%
EI1	89,8	2,5
EIV601	94 ↑	4,8
EIV602	94,7 ↑	4,6
EIV603	93,3 ↑	6,7
EIV604	93,8 ↑	6,5
EIV801	93,2 ↑	5,5
EIV802	95,5 ↑	4,8
EIV100	95,2 ↑	4,2

Próbka referencyjna EI1, wykonana z pierwotnego polietylenu PE, służyła jako próbka odniesienia, ze zmierzoną wartością nieprzezroczystości równą $Y = 89,80\%$. Wszystkie pozostałe próbki charakteryzowały się zwiększoną wartością nieprzezroczystości w odniesieniu do wartości $89,80\%$, co wskazuje, że dodatek regranulatu i wypełniacza mineralnego w ilości 60% znacząco wpływa na własności nieprzezroczystości folii. Folia EIV802 zawierająca 80% regranulatu RPE1 i 20% wypełniacza w warstwie B oraz folia EIV100, w której w składzie jest 100% regranulatu RPE1 w warstwie B wykazują najwyższą wartość nieprzezroczystości odpowiednio $95,50\%$ i $95,20\%$. To pokazuje, że regranulat RPE1 w największym stopniu przyczynia się do zwiększenia nieprzezroczystości folii. Pozostałe folie mają wskaźnik nieprzezroczystości w zakresie od $93,20$ do $94,70\%$.

Analiza spektrofotometryczna wszystkich przygotowanych folii wykazała, że dodatek materiałów pochodzących z recyklingu znacząco modyfikuje ich własności kolorystyczne w porównaniu do kolorystyki folii wykonanej z surowca pierwotnego. Odnotowano istotne różnice w percepcji koloru, potwierdzone przekroczeniem progowego ΔE^* , co wskazuje na niedopasowanie wszystkich modyfikowanych próbek do standardu referencyjnego. Ponadto badania ujawniły zmiany własności optycznych modyfikowanych folii w zakresie przezroczystości oraz reflaktancji w porównaniu do folii referencyjnej EI1. Jednak odbiór

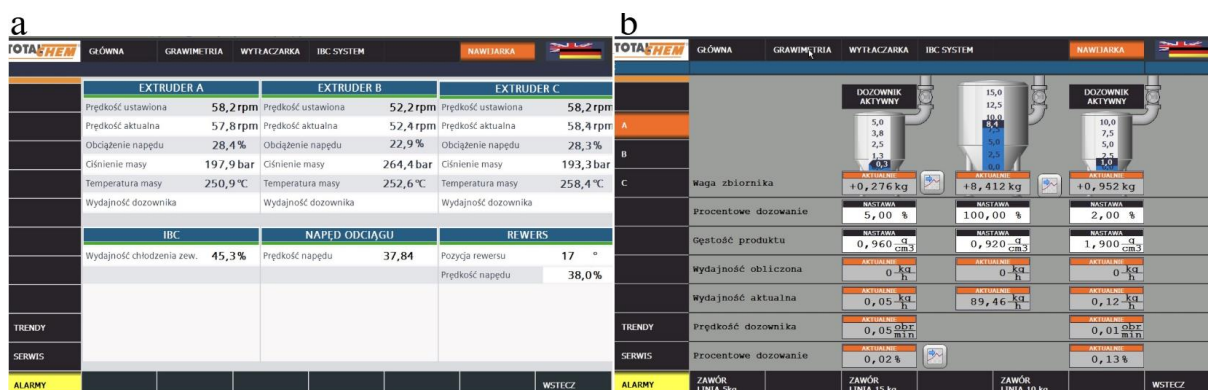
koloru może być różny a stwierdzone różnice mogą być atutem, dzięki którym opakowanie będzie postrzegane przez klientów np. jako bardziej ekologiczne.

5. Wdrożenie

Na podstawie szczegółowej analizy badań przeprowadzonych w trakcie realizacji doktoratu, wybrano cztery rodzaje folii z pośród folii modyfikowanych regranulatem RPE1 i węglanem wapnia, które spełniają w najwyższym stopniu wymagania odnośnie wytrzymałości mechanicznej, elastyczności, odporności na uszkodzenia oraz stabilności własności fizykochemicznych. Ich implementacja na skalę przemysłową wydaje się szczególnie perspektywiczna, wykazując duży potencjał w zakresie wdrożenia na zautomatyzowanych liniach pakujących.

Do testów przemysłowych wybrano następujące folie: EIV603, EIV604, EIV801 oraz EIV802. Wszystkie wybrane folie cechują się porównywalnymi, a w niektórych przypadkach nawet wyższymi własnościami mechanicznymi w porównaniu do własności folii referencyjnej EI1. Dzięki synergicznemu działaniu regranulatu i węglanu wapnia, osiągnięto nie tylko odpowiednią wytrzymałość i odporność na uszkodzenia mechaniczne, ale również zrealizowano założony cel, którym było zminimalizowano udziału pierwotnego polimeru w opakowaniu FFS. Własności wybranych folii sprawiają, że mogą one zostać wykorzystane w zautomatyzowanych procesach produkcyjnych.

W celu realizacji założeń przemysłowych, opracowane mieszanki oraz technologia produkcyjna zostały wdrożone na przemysłowej trójwarstwowej linii technologicznej Reifenhauer Reicofol ML. Linia ta wyposażona jest w wytłaczarki zewnętrzne A i C o średnicy 60 mm oraz L/D 30/1, a także w wytłaczarkę środkową B o średnicy 90 mm i L/D 30/1. Głowica do koekstruzji posiada ustnik o średnicy 500 mm i szczelinę 2,83 mm. Linia ta jest wyposażona w pierścień chłodzący oraz układ chłodzenia IBC (Internal Bubble Cooling), który efektywnie chłodzi folię zarówno od wewnątrz jak i z zewnątrz. Umożliwia to lepszą kontrolę nad procesem rozdmuchu oraz stabilizację balonu foliowego, co ma istotne znaczenie przy produkcji z udziałem regranulatu LDPE. Proces produkcyjny przeprowadzono na skalę przemysłową w kontrolowanych warunkach (temperatura, ciśnienie, wydajność produkcji, chłodzenie), zapewniając ciągłe i precyzyjne monitorowanie parametrów technologicznych [Rysunek 62a].



Rysunek 62. Zdjęcie pulpitu sterującego linią produkcyjną. a) parametry pracy trzech wyłaczarek, wydajność chłodzenia IBC, prędkość górnego odciągu, parametry pracy rewersu, b) parametry pracy systemu dozującego wyłaczarki A

Linia produkcyjna została wyposażona w precyzyjny system dozowania grawimetrycznego [Rysunek 62b], który umożliwił dokładne kontrolowanie proporcji regranulatu i węgla wapnia w poszczególnych warstwach folii. Dzięki temu uzyskano optymalną jednorodność materiału oraz powtarzalność parametrów technicznych. Technologia dozowania grawimetrycznego zapewniła precyzyjne i stabilne dawkowanie surowców, co jest szczególnie istotne w przypadku materiałów o zróżnicowanej gęstości, takich jak regranulat polietylenowy i węgiel wapnia. Umożliwiła tym samym utrzymanie jednorodności mieszanki oraz dokładne kontrolowanie proporcji poszczególnych składników. W tradycyjnych mieszalnikach mechanicznych kluczowym problemem jest tendencja węgla wapnia do osadzania się na dnie, co wynika z jego większej gęstości (około dwukrotnie wyższej od gęstości polietylenu). Prowadzi to do niejednorodności mieszanki, co może skutkować trudnościami w procesie produkcji folii, takimi jak nierówna grubość, obniżona wytrzymałość mechaniczna, problemy ze zgrzewalnością oraz pogorszenie własności użytkowych folii. W konsekwencji mogą wystąpić częstsze przestoje w produkcji, trudności w utrzymaniu stabilnych parametrów jakościowych oraz wzrost odpadów produkcyjnych, a ostatecznie problemy z aplikacją folii na liniach pakujących. Zastosowanie technologii grawimetrycznej eliminuje te trudności, zapewniając równomierne rozproszanie składników w strukturze folii, co przekłada się na stabilność parametrów technicznych i wyższą jakość produktu końcowego.

Aby przeprowadzić testy pakowania na linii pakującej typu FFS (Form-Fill-Seal), wyprodukowano folię w postaci taśmy o szerokości 1100 mm i grubości 0,11 mm, w kolorze białym, z aktywacją powierzchniową przygotowaną pod nadruk fleksograficzny, zgodnie z wymaganiami klienta. W celu zapewnienia odpowiedniego stopnia rozdmuchu folii, współczynnik BUR (Blow-Up Ratio), który dla folii opakowaniowych jest zalecany w przedziale od 2,5 do 4, został dostosowany w celu uzyskania optymalnych własności

mechanicznych, takich jak równomierna wytrzymałość w kierunku wzdłużnym i poprzecznym oraz wysoka stabilność wymiarowa folii. Próbne folie były produkowane z balonu o obwodzie 4400 mm, który następnie został pocięty na cztery taśmy o szerokości 1100 mm każda.

Z każdej z czterech receptur wybranych do produkcji przemysłowej: EIV603, EIV604, EIV801 oraz EIV802, wyprodukowano po 400 kg folii (4 rolki po 100kg). Produkcja odbyła się w kontrolowanych warunkach, zapewniających stałe monitorowanie parametrów technologicznych, takich jak temperatura, prędkość wytłaczania oraz siła chłodzenia, w celu zagwarantowania jednorodności oraz zgodności z wymaganiami jakościowymi przewidzianymi dla folii przeznaczonej do zastosowań opakowaniowych.



Rysunek 63. Zdjęcia z produkcji folii FFS EIV603, EIV604, EIV801, EIV802 na linii produkcyjnej Reifenhauser Reicofol ML – Total-Chem Sp. z o.o. Żory.

W celu oceny funkcjonalności wybranych folii: EIV603, EIV604, EIV801 oraz EIV802, przeprowadzono testy pakowania z ich wykorzystaniem na przemysłowej maszynie pakującej typu FFS (Form-Fill-Seal) marki LS Tech. Testy miały na celu zweryfikowanie czy opracowane folie spełniają wymagania związane z wysoką efektywnością procesu pakowania oraz jakością otrzymanych opakowań. Testy przeprowadzono na linii do pakowania węgla.

Podczas testów oceniano kilka kluczowych parametrów wpływających na efektywność i jakość procesu pakowania:

- Szybkość pakowania – mierzono wydajność maszyny FFS, sprawdzając, jak szybko folie były w stanie przejść przez proces formowania, napełniania i zgrzewania, przy jednoczesnym zachowaniu stabilnych warunków technicznych.
- Jakość i wytrzymałość zgrzewów – badano, czy folie zapewniają prawidłowe własności na zgrzewanie, nie wykazując defektów takich jak nieszczelności czy nieregularności zgrzewów. Wytrzymałość zgrzewów testowano poprzez symulację warunków eksploatacyjnych, takich jak transport i manipulacja opakowaniami, aby upewnić się, że zgrzewy wytrzymują obciążenia mechaniczne.
- Paletyzowanie worków – oceniano łatwość i stabilność ułożenia gotowych opakowań na palecie. Testy te obejmowały zarówno proces ręcznego, jak i zautomatyzowanego paletyzowania, sprawdzając, czy worki zachowują swoją formę i stabilność podczas układania na palecie oraz podczas transportu.
- Stabilność opakowań na palecie podczas transportu – w ramach symulacji warunków transportu, sprawdzano, czy gotowe opakowania ułożone na palecie zachowują swoją stabilność, minimalizując ryzyko przesunięcia lub uszkodzenia folii oraz ładunku podczas przewozu.
- Odporność mechaniczna opakowań – testowano wytrzymałość folii na obciążenia dynamiczne i statyczne zrzucając worki z różnej wysokości, aby ocenić, jak opakowania radzą sobie z naciskiem i uderzeniami, na jakie mogą być narażone podczas załadunku, transportu i składowania.



Rysunek 64. Zdjęcia z procesu pakowania i paletyzowania folii EIV603, EIV604, EIV801 i EIV802

Wyniki przeprowadzonych testów wykazały, że wszystkie cztery typy folii, tj. EIV603, EIV604, EIV801 i EIV802, spełniają wymagania dotyczące funkcjonalności i jakości użytkowej w warunkach przemysłowych. Folie charakteryzowały się odpowiednią szybkością pakowania tj. od 8-12 worków na minutę (200-300 kg spakowanego węgla na minutę), a jakość i wytrzymałość zgrzewów były na poziomie zgodnym z wymaganiami stawianymi przez linie

produkcyjne FFS LS Tech . Ponadto, wszystkie folie wykazywały dobrą stabilność podczas paletyzowania oraz w trakcie transportu, co potwierdza ich przydatność do szerokiego zastosowania w przemyśle opakowaniowym.

Te wyniki potwierdzają, że opracowane materiały mogą zostać z powodzeniem wdrożone w zautomatyzowanych procesach pakowania, oferując jednocześnie wysoką jakość techniczną oraz korzyści związane z zastosowaniem regranulatu i węgla wapnia.

Niemniej jednak, ze względu na priorytet, jakim było zastosowanie jak największej ilości regranulatu, szczególną uwagę będziemy poświęcać dalszym pracom nad wdrożeniem folii z serii EIV801 oraz EIV802. Jednocześnie planujemy kontynuować prace nad wszystkimi czterema typami folii, koncentrując się na optymalizacji ich gramatury. Naszym celem jest zmniejszenie całkowitego zużycia tworzyw sztucznych w opakowaniach, co nie tylko wpisuje się w założenia zrównoważonego rozwoju, ale także odpowiada na rosnące wymagania rynkowe dotyczące redukcji śladu węglowego produktów opakowaniowych.

6. Podsumowanie

W obliczu rosnącej świadomości ekologicznej oraz zaostrzających się regulacji prawnych dotyczących ochrony środowiska, kwestia opakowań z tworzyw sztucznych i gospodarki odpadami z tych materiałów nabiera szczególnego znaczenia. Tworzywa sztuczne, powszechnie stosowane w różnych gałęziach przemysłu, w tym w sektorze opakowań, stają się centralnym elementem dyskusji na temat zrównoważonego rozwoju. W odpowiedzi na te wyzwania Unia Europejska wdraża liczne regulacje mające na celu ograniczenie negatywnego wpływu opakowań na środowisko. Przykładem jest projekt rozporządzenia [72] dotyczącego opakowań i odpadów opakowaniowych, który ma na celu zwiększenie udziału materiałów z recyklingu oraz poprawę recyklingowości opakowań do 2030 roku. W kontekście tych regulacji, istotne jest wdrożenie wytycznych odnośnie produktów najbardziej uciążliwych dla środowiska tj. opakowań [1-5].

Najczęściej stosowanym tworzywem w produkcji opakowań jest polietylen PE. Kluczowe jest zrozumienie własności materiałów stosowanych do produkcji opakowań oraz ich potencjalnego wpływu na środowisko. Polietylen, charakteryzuje się długimi łańcuchami monomerów etylenu (C_2H_4), które nadają mu unikalne własności fizyczne i chemiczne, dzięki temu jest szeroko wykorzystywany w różnych rodzajach opakowań (worki, kaptury, tacki, butelki, itd.). Istnieją różne typy polietylenu, w tym polietylen o niskiej gęstości (LDPE), polietylen o średniej gęstości (MDPE), polietylen o wysokiej gęstości (HDPE) oraz polietylen liniowy niskiej gęstości (LLDPE). Każdy z tych typów ma specyficzne własności, które decydują o ich zastosowaniach. LDPE charakteryzuje się niską gęstością i dużą elastycznością, HDPE cechuje się wyższym stopniem krystaliczności w porównaniu do LDPE, co przekłada się na jego większą wytrzymałość mechaniczną w porównaniu do LDPE, a LLDPE ma liniową strukturę z krótkimi rozgałęzieniami, co nadaje mu unikalne własności mechaniczne. Dzięki swoim własnościom, polietylen o niskiej gęstości (LDPE) jest idealnym materiałem do produkcji opakowań elastycznych [12-14, 64-65].

Opakowania foliowe z LDPE są wytwarzane metodą wytłaczania z rozdmuchem, która obejmuje dwa kluczowe etapy: wytłaczanie tworzywa oraz rozdmuchiwanie folii. Proces rozpoczyna się od przygotowania granulatu LDPE, który jest mieszany z dodatkami i dozowany do zasypu linii produkcyjnej, a następnie uplastyczniany i homogenizowany w wytłaczarce. W kolejnym kroku tworzywo formowane jest w rękaw, który rozdmuchiwany jest powietrzem do pożądanej średnicy, tworząc tzw. "balon". Po schłodzeniu i spłaszczeniu, folia jest nawijana na wałek. Folie mogą być produkowane metodą jednowarstwową oraz wielowarstwową, gdzie

produkty jednowarstwowe z LDPE są szeroko stosowane w prostych aplikacjach opakowaniowych, jednak ich wytrzymałość mechaniczna i własności barierowe są ograniczone. W bardziej wymagających zastosowaniach stosuje się folie wielowarstwowe, które można zaprojektować z różnych materiałów, nadając im pożądane własności, takie jak sztywność, zgrzewalność i barierowość. Wielowarstwowość umożliwia również wykorzystanie regranulatu do produkcji folii opakowaniowych. Regranulat może być używany w warstwie środkowej, gdzie nie jest wymagana wysoka czystość i jakość surowca. Takie podejście jest zgodne z wytycznymi gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ), która jest modelem ekonomicznym maksymalizującym wykorzystanie zasobów poprzez ich ciągłe przetwarzanie i ponowne użycie materiału, minimalizując odpady i redukując negatywny wpływ na środowisko [13-16, 25- 26, 56-63,75-76].

W Unii Europejskiej GOZ jest centralnym elementem polityki środowiskowej, promującym recykling i zrównoważone projektowanie produktów i ich opakowań. W kontekście tworzyw sztucznych GOZ kładzie się nacisk na recykling, który umożliwia ponowne wykorzystanie materiałów, zmniejszając tym samym zapotrzebowanie na surowce pierwotne. Choć sektor tworzyw sztucznych w UE zwiększył wykorzystanie recyklatów w ostatnich latach, nadal konieczne są intensywne działania, aby w pełni realizować cele zrównoważonego rozwoju. Efektywne zarządzanie odpadami tworzyw sztucznych wymaga współpracy między ustawodawcami, branżą produkcyjną, instytucjami badawczymi i społeczeństwem, aby wspierać rozwój rynku materiałów z recyklingu i promować świadome postawy konsumenckie [5-10, 62-67]. Szczególnie istotne jest to w dobie czwartej rewolucji przemysłowej, znanej jako Przemysł 4.0, której jesteśmy obecnie świadkiem. Aktualnie obserwujemy intensyfikację wykorzystania zautomatyzowanych linii pakujących, takich jak linie FFS (Form-Fill-Seal). Linie te integrują formowanie, wypełnianie i zamykanie opakowań w jeden zautomatyzowany proces, co znacznie zwiększa efektywność pakowania, ale równocześnie nakłada wysokie wymagania na folie przeznaczone do tego typu systemów. Zastosowanie recyklatów w foliach FFS z jednej strony jest konieczne, bo wspiera zrównoważony rozwój i minimalizuje negatywny wpływ opakowań na środowisko, jednak z drugiej strony może wpływać negatywnie na jakość i funkcjonalność opakowania. Badania pokazują, że recykling polimerów termoplastycznych, takich jak LDPE, prowadzi do degradacji ich struktury molekularnej i w efekcie do obniżenia własności mechanicznych elementów wykonanych z tych materiałów[8]. Procesy degradacji termicznej i mechanicznej podczas wielokrotnego przetwarzania powodują redukcję masy cząsteczkowej i akumulację zanieczyszczeń w regranulacie, co negatywnie wpływa na własności materiału. Jednak zastosowanie

odpowiednich receptur mieszanek i technologii produkcji folii wielowarstwowych może pozwolić na osiągnięcie pewnego stanu równowagi pomiędzy wymaganymi i możliwymi własnościami produktów. Przegląd literaturowy oraz własne doświadczenie na liniach produkcyjnych pozwala sądzić, że mieszanki recyklingowego LDPE i LLDPE mogą oferować wyższą wytrzymałość na przebicie oraz lepsze własności mechaniczne od folii wytworzonych z pierwotnego LDPE. Dodatek stabilizatorów UV i modyfikatorów, takich jak EPDM, dodatkowo poprawiają wytrzymałość mechaniczną i odporność na warunki atmosferyczne folii wykonanych z dodatkiem materiału z recyklingu. Optymalizacja proporcji regranulatu i stabilizatorów wydaje się więc kluczowa dla dalszego rozwoju technologii produkcji folii opakowaniowych wielowarstwowych [4,13-18,25,26,54-56].

Mając powyższe na uwadze, postanowiono w zakresie prezentowanej pracy doktorskiej dowieść słuszności tezy: **możliwe jest wytworzenie zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju, trójwarstwowych folii opakowaniowych LDPE typu FFS, metodą rozdmuchu, wspomaganą precyzyjnym systemem dozowania grawimetrycznego, z zastosowaniem regranulatu LDPE i wypełniacza mineralnego, przy zadanych parametrach procesu, zapewniających powtarzalność struktury i oczekiwanych własności mechanicznych oraz termicznych folii polimerowych.** Głównym założeniem badawczym dysertacji była weryfikacja wpływu regranulatów LDPE oraz węgla wapnia na strukturę, własności mechaniczne i użytkowe folii opakowaniowych. Praca ma na celu dostarczenie szczegółowych danych dotyczących możliwości zastąpienia pierwotnych polimerów materiałami wtórnymi, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej jakości i trwałości opakowań.

Analizując dostępną literaturę stwierdzono, że prezentowane badania własności mechanicznych tworzyw sztucznych z dodatkiem regranulatu nie wykazują jasnej tendencji na obniżenie lub poprawę własności produktów wykonanych z udziałem regranulatów. Aby ograniczyć losowy wpływ regranulatu, przeprowadzono wstępne badania, analizując karty techniczne siedmiu różnych regranulatów LDPE, określając kryteria takie jak: zakres gęstości, wskaźnik szybkości płynięcia, wytrzymałość na rozciąganie i zerwanie oraz temperaturę mięknięcia. Dodatkowo przeprowadzono badanie spektroskopowe fourierowskie w podczerwieni (FTIR) regranulatów, aby zweryfikować czy materiał nie zawiera domieszek innych tworzyw, niż te deklarowane w kartach charakterystyk. Wybrano regranulat RPE 1, który spełniał wszystkie nałożone kryteria i nie zawierał w swoim składzie dodatkowych materiałów. Ponadto wykonano badanie z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) porównujące własności termiczne wybranego regranulatu RPE1 z pierwotnym tworzywem LDPE. Analiza widm DSC wykazała, że granulat pierwotny LDPE

ma charakterystyczny pik topnienia przy 112,0°C z entalpią topnienia 1336 mJ, co wskazuje na jego wysoką krystaliczność. W regranulacie RPE1 zaobserwowano przesunięcie piku topnienia do 113,1°C oraz dodatkowy pik przy 125,5°C, co sugeruje domieszkę LLDPE. Entalpia topnienia wynosiła 1378 mJ, co jest zbliżone do wartości uzyskanych dla granulatu pierwotnego [83]. Badanie DSC potwierdziły, że regranulat RPE1 ma własności termiczne zbliżone do pierwotnego LDPE, co wskazuje na jego potencjalną przydatność do produkcji folii o wymaganych parametrach mechanicznych i termicznych. Z racji tego, że węglan wapnia nie jest definiowany jako produkt recyklingowy nie zachodziła konieczność wykonania analizy jego przydatności. Dokonano analizy kart technicznych pięciu wybranych wypełniaczy kredowych analizując kryteria takie jak: gęstość, wskaźnik szybkości płynięcia i średnia wielkość cząstki. Na tej podstawie wybrano do modyfikacji folii FFS wypełniacz o oznaczeniu 422 firmy GCR [84]. Mając wybrane materiały do modyfikacji w kolejnym kroku opracowano plan przygotowania próbek folii i podzielono go na etapy. W pierwszym etapie dobrano warunki technologiczne i procesowe oraz przygotowano folię referencyjną na trójwarstwowej linii laboratoryjnej. W drugim etapie przygotowano folie z dodatkiem wybranego regranulatu RPE1. Wykonano pięć mieszanek o zmiennej zawartości regranulatu od 20-100% w warstwie B (środkowej) trójwarstwowej folii. Na tak przygotowanych próbkach przeprowadzono testy wytrzymałości na rozciąganie. Pomimo wyraźnej tendencji wzrostowej wydłużenia przy zwiększaniu zawartości regranulatu, wyniki badań wykazały znaczące rozbieżności w seriach badawczych, co skutkowało dużymi odchyleniami standardowymi wyników. Na podstawie siedemnastoletniego, własnego doświadczenia technologicznego można stwierdzić, że regranulat, który z natury jest niejednorodny, może negatywnie wpływać na wyniki badań wytrzymałościowych folii. Jego niejednorodność powoduje zakłócenia w strukturze materiału, co z kolei prowadzi do różnic w rozkładzie naprężeń i odporności mechanicznej folii. W efekcie, podczas testów wytrzymałościowych, można zaobserwować zauważalne rozrzuty w wynikach. Takie zróżnicowanie wpływa na trudności w utrzymaniu stałych parametrów technicznych. Biorąc pod uwagę powyższe podjęto decyzję o dodaniu do kompozycji folii dodatku w postaci węglanu wapnia, który będzie stabilizatorem parametrów dla użytego regranulatu. Stąd też trzeci etap badań skupił się na przygotowaniu receptur z modyfikacją warstwy B tylko i wyłącznie węglanem wapnia aby zweryfikować jego wpływ na własności folii. Przygotowano trzy próbki o wypełnieniu 20, 40, 60%. Wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie wskazały, że wzrost zawartości węglanu wapnia CaCO_3 w foliach, co prawda zmniejsza wydłużenie przy zerwaniu w obu kierunkach wytłaczania tj. wzdłuż i w poprzek, natomiast zapewnia powtarzalność wyników i niskie odchylenia standardowe. Dlatego też

założono, że dodatek CaCO_3 z regranulatem przypuszczalnie poprawi i ustabilizuje własności mechaniczne folii, więc w czwartym i ostatnim etapie metodyki badań opracowano siedem receptur folii, mając na uwadze przy ich tworzeniu, że nadrzędnym celem jest użycie w folii jak największej ilości materiału z recyklingu, czyli regranulatu RPE1 [Tabela 8].

Tabela 28. Receptury przygotowane do badań w ETAPIE IV

NAZWA	95% WARSTYW "B"			SUMA
	REGRANULAT RPE1	WYPEŁNIACZ CaCO_3	GRANULAT LDPE	
EI1.REF.	0%	0%	100%	100,00%
EIV601	60%	10%	30%	100,00%
EIV602	60%	20%	20%	100,00%
EIV603	60%	30%	10%	100,00%
EIV604	60%	40%	0%	100,00%
EIV801	80%	10%	10%	100,00%
EIV802	80%	20%	0%	100,00%
EIV100	100%	0%	0%	100,00%

Mając przygotowane modyfikowane folie z etapu IV oraz folię referencyjną opracowano kompleksowy plan badań. W pierwszej kolejności postanowiono zweryfikować odporność przygotowanych folii na proces sztucznego starzenia. Stąd też wykonano badania starzeniowe w komorze środowiskowej QUV firmy Q-LAB dla 16 próbek folii: 8 próbek bez zgrzewu oraz 8 ze zgrzewami wykonanymi wzdłuż i w poprzek kierunku wytłaczania folii, zgodnie z normą PN-EN 1297:2006. Wizualną ocenę próbek wykonano za pomocą szkła powiększającego o 10-krotnym powiększeniu, skupiając się na zmianach koloru, wymiarów, deformacjach powierzchni oraz obecności pęknięć czy rys [30].

Wyniki badań wskazały, że wszystkie analizowane próbki, zarówno ze zgrzewem, jak i bez, wykazały brak negatywnego wpływu sztucznego starzenia na ich kondycję. Nie zaobserwowano zmian koloru, kształtu, wymiarów próbek, a także nie stwierdzono obecności mikropęknięć i rys. Te wyniki sugerują, że zadane warunki środowiskowe nie wpłynęły w zauważalny sposób na strukturę i własności fizykochemiczne badanych folii. Kolejne etapy badań obejmowały szczegółowe testy wytrzymałościowe i strukturalne przed i po procesie sztucznego starzenia, tak aby kompleksowo ocenić długoterminową trwałość badanych materiałów w warunkach środowiskowych.

Badania zostały podzielone na dwie części, ponieważ każda z nich miała inny cel. Testy starzeniowe były konieczne, aby sprawdzić, jak dodatek regranulatu i węgla wapnia wpływa

na trwałość folii i jej strukturę krystaliczną w długim przedziale czasowym, szczególnie w warunkach narażenia na czynniki atmosferyczne. Z kolei druga część badań wykonana dla próbek nie poddanych starzenia skupiała się na własnościach istotnych głównie w kontekście procesów pakowania, takich jak wytrzymałość na rozdzieranie, współczynnik tarcia, odporność na przebicie, które nie wymagały oceny ich wartości po procesie starzenia.

Aby zweryfikować wpływ modyfikacji regranulatem i węglanem wapnia na strukturę folii wykonano badanie XRD, zarówno przed jak i po procesie sztucznego starzenia. Wykonana analiza rentgenograficzna przed sztucznym starzeniem wykazała, że wszystkie folie charakteryzują się amorficzno-krystaliczną strukturą polietylenu. Na dyfraktogramach zidentyfikowano charakterystyczne refleksy dla polietylenu, odpowiadające indeksom Millera (110), (200) oraz (020), co kwalifikuje badany materiał jako strukturę krystaliczną rombowa. Dodatkowe refleksy, wynikające z obecności węglanu wapnia (CaCO_3), odpowiadały następującym wskaźnikom Millera (104), (113), (202), (024) oraz (116). Natomiast refleksy pochodzące od rutyłu (TiO_2) użytego w folii jako barwnik biały, przypisano wskaźnikom Millera: (110), (211) i (220). Dla folii poddanych sztuczemu starzeniu również potwierdzono strukturę amorficzno-krystaliczną polietylenu oraz refleksy pochodzące od węglanu wapnia i rutyłu. Porównanie widm XRD dla folii przed i po sztucznym starzeniu nie wykazało znaczących różnic, zaobserwowano jedynie wzrost intensywności refleksów pochodzących od fazy polietylenu i węglanu wapnia. Wzrost ten może wskazywać na intensyfikację krystalizacji polietylenu, co zapewne jest efektem oddziaływania podwyższonej temperatury podczas procesu starzenia. Może to sugerować porządkowanie struktury krystalicznej polimeru oraz ewentualny wzrost rozmiaru krystalitów polietylenu.

Z tego względu, iż główną funkcją opakowania jest ochrona produktu znajdującego się w jego wnętrzu, a opakowania FFS często są przeznaczone do produktów o wadze 15-30 kg, istotne było sprawdzenie wpływu modyfikacji na wytrzymałość na rozciąganie folii oraz zgrzewów wykonanych na folii. Co pozwoliło nam na ocenę funkcjonalności i użyteczności folii modyfikowanych. Analiza wyników wytrzymałości wzdłuż kierunku wytłaczania wykazała, że próbki modyfikowane dodatkiem regranulatu i CaCO_3 przed starzeniem miały niższe wartości naprężenia rozciągającego, w porównaniu do folii referencyjnej (E11). Średnie obniżenie naprężenia rozciągającego wyniosło około 11%. Regranulat RPE1 charakteryzujący się wyższym wskaźnikiem płynięcia od pierwotnego granulatu użytego do produkcji folii FFS, wpływał na zmniejszenie lepkości materiału, co prowadziło do większego wydłużenia folii w trakcie badań wytrzymałości na rozciąganie. Po procesie sztucznego starzenia, większość modyfikowanych folii również wykazywała niższe wartości naprężenia rozciągającego w

porównaniu do naprężenia folii referencyjnej, z wyjątkiem próbek EIV802 i EIV603, które osiągnęły wartości porównywalne lub wyższe. Badania wydłużenia przy maksymalnej sile rozciągającej wykazały, że wszystkie modyfikowane folie miały zwiększoną wytrzymałość na rozciąganie, w porównaniu do wytrzymałości folii referencyjnej. Najwyższy wzrost odnotowano dla próbki EIV100, zawierającej 100% regranulatu RPE1, czego przyczyną jest prawdopodobnie ~ 50% zawartości LLDPE w składzie regranulatu. Powyższe wyniki mogą sugerować, że zarówno obecność regranulatu i węgla wapnia może pozytywnie wpływać na stabilność mechaniczną folii. Badania wydłużenia przy zerwaniu potwierdziły większą zdolność do wydłużenia dla folii modyfikowanych regranulatem RPE1 i węglanem wapnia, w porównaniu do folii referencyjnej. Największy wzrost odnotowano dla próbki EIV100. Po procesie sztucznego starzenia wszystkie modyfikowane folie, z wyjątkiem próbki EIV100, wykazały wzrost wydłużenia przy zerwaniu, co potwierdza słuszność testowanych w pracy doktorskiej założeń, odnośnie stabilizacji folii dodatkiem węgla wapnia.

W celu pełniejszej analizy wyników badań mechanicznych przygotowanych folii, wykonano pomiary wytrzymałości na rozciąganie próbek w kierunku prostopadłym do kierunku wytłaczania, zarówno przed, jak i po procesie sztucznego starzenia. W kierunku prostopadłym do wytłaczania, orientacja molekularna jest mniej uporządkowana niż wzdłuż wytłaczania, co prowadzi do bardziej losowego układu łańcuchów polimerowych. W efekcie, zmiany w strukturze molekularnej i krystalicznej podczas sztucznego starzenia mogą nieregularnie wpływać na własności mechaniczne materiału, prowadząc w niektórych przypadkach do zwiększenia lub zmniejszenia elastyczności folii. Analiza badanych folii w poprzek kierunku wytłaczania pozwoliła zidentyfikować wpływ dodatków regranulatu RPE1 i węgla wapnia na wytrzymałość folii oraz określić, czy materiał wykazuje cechy izotropowe lub anizotropowe. Wyniki wykazały, że w większości przypadków folie modyfikowane miały niższe wartości maksymalnego naprężenia rozciągającego w porównaniu do folii referencyjnej, wyjątek stanowi próbka EIV603, która wykazała się wzrostem naprężenia rozciągającego o 8,22% przed sztucznym starzeniem oraz o 7,48% po starzeniu. Minimalnie wyższą wartość maksymalnego naprężenia rozciągającego po starzeniu zmierzono także dla Folia EIV802, jednak różnica ta była niewielka (poniżej 1%), co wskazuje na brak istotności statystycznej. Analiza wydłużenia przy maksymalnej sile rozciągającej wykazała, że wszystkie modyfikowane folie charakteryzowały się zwiększoną wytrzymałością na rozciąganie w porównaniu do folii referencyjnej, z poprawą wartości w zakresie od 9% do 27%. Podobną tendencję zaobserwowano w wynikach wydłużenia przy zerwaniu, gdzie modyfikowane folie wykazywały wyższe wydłużenie w przedziale od 9% do 27%, w porównaniu do folii

referencyjnej, zarówno przed, jak i po procesie sztucznego starzenia. Najważniejszym wnioskiem płynącym z przeprowadzonych badań jest fakt, że dodatek regranulatu RPE1 i węgla wapnia nie wpływają negatywnie na stosowane mieszanki i wytworzone z nich folie, a tym samym nie wykluczają badanych folii jako potencjalnego materiału opakowaniowego. Folie po sztucznym starzeniu wykazały porównywalne lub lepsze własności wytrzymałościowe od folii referencyjnej. Podwyższona temperatura $60 \pm 3^\circ\text{C}$, w której prowadzono sztuczne starzenie, mogła zainicjować proces wtórnej krystalizacji, przez co powstająca struktura materiału mogła ulec dalszym modyfikacjom pod wpływem zarówno warunków termicznych jak i czasu trwania starzenia. W praktyce oznacza to, że polimer, który był już częściowo skryształizowany, mógł ulec dalszej krystalizacji. Największy wzrost własności mechanicznych po sztucznym starzeniu odnotowano dla próbek EIV602, EIV603, EIV801 i EIV802. Wyniki te sugerują, że zastosowanie regranulatu RPE1 i węgla wapnia w odpowiednich proporcjach może korzystnie wpływać na wytrzymałość i stabilność mechaniczną folii, co jest istotne w kontekście ich praktycznego zastosowania.

W celu kompleksowej analizy wpływu procesu starzenia na prezentowane w pracy folie i finalnie na wytworzone z nich opakowania, wykonano badania wytrzymałości połączeń zgrzewanych folii. W kontekście badań nad materiałami wykorzystywanymi do produkcji opakowań typu Form-Fill-Seal (FFS), kluczowe znaczenie mają nie tylko własności samej folii, ale również jakość i wytrzymałość zgrzewów, które są nieodłącznym elementem procesu formowania opakowań. Zgrzewy te muszą wykazywać odpowiednią odporność na różne warunki eksploatacyjne, co jest decydujące dla zachowania integralności opakowań podczas pakowania, transportu i magazynowania produktów. W związku z tym badanie wytrzymałości zgrzewów wykonanych wzdłuż i w poprzek kierunku wytłaczania było istotnym elementem oceny przydatności folii do zastosowań przemysłowych. Regranulat jako materiał pochodzący z recyklingu oraz węgiel wapnia, zastosowany jako wypełniacz i stabilizator, mogą wpływać zarówno na proces wytłaczania, jak i na charakterystykę zgrzewalności folii. Zrozumienie, w jaki sposób te komponenty oddziałują na wytrzymałość zgrzewów jest kluczowe dla optymalizacji procesów produkcyjnych i zapewnienia wysokiej jakości finalnego produktu. Badania maksymalnej siły rozciągającej zgrzanej folii ze zgrzewami wykonanymi wzdłuż kierunku wytłaczania wykazały, że wszystkie modyfikowane próbki cechują się zwiększoną wytrzymałością zgrzewu. Najwyższy wzrost odnotowano w przypadku próbek EIV603, EIV604, EIV801 i EIV802, które wykazały przyrost o 30–35%. W przypadku zgrzewów wykonanych w poprzek kierunku wytłaczania, folie EIV601, EIV602, EIV801, EIV802 i EIV100 zanotowały wzrost wytrzymałości w przedziale 13–24%, podczas gdy dla próbek

EIV603 i EIV604 zaobserwowano niewielki spadek, nieprzekraczający 2%, w porównaniu do folii referencyjnej EI1. Po procesie sztucznego starzenia, zgrzane folie ze zgrzewami wzdłuż kierunku wytłaczania wykazały dalszy wzrost wytrzymałości na rozciąganie w zakresie 6–32%. Z kolei dla folii ze zgrzewami w poprzek kierunku wytłaczania zarejestrowano spadek maksymalnej siły rozciągającej, dochodzący do 20%.

Analiza wyników wydłużenia przy maksymalnej sile rozciągającej oraz wydłużenia przy zerwaniu wykazała, że wszystkie modyfikowane folie, zarówno ze zgrzewami wzdłuż, jak i w poprzek kierunku wytłaczania, cechowały się wyższymi wartościami wytrzymałości zgrzewu w odniesieniu do wartości zmierzonych dla folii referencyjnej, zarówno przed, jak i po procesie sztucznego starzenia. Największą poprawę, sięgającą 102%, odnotowano dla próbki EIV604. Tym samym potwierdzono także, że zarówno przed jak i po procesie sztucznego starzenia, wyniki dla większości folii modyfikowanych były zbieżne, co wskazuje na stabilność i odporność na procesy degradacyjne analizowanych w doktoracie materiałów.

Dodatkowo w celu systemowej oceny wpływu regranulatu RPE1 i węgla wapnia wykonano badania wytrzymałości zgrzewów na gorąco tzw. Hot-Tack. W pierwszej kolejności, konieczne było dobranie właściwej temperatury inicjacji zgrzewu SIT (Seal Initiation Temperature), przy której folia staje się wystarczająco plastyczna, aby możliwe było utworzenie trwałego i szczelnego połączenia, co z kolei przekłada się na jakość, wydajność i energochłonność całego procesu. Przy zbyt niskiej temperaturze tworzywo jest za mało lepkie, co może prowadzić do słabego lub nietrwałego zgrzewu, z kolei przy zbyt wysokiej temperaturze może wystąpić nadmierne topnienie i degradacja termiczna tworzywa, co prowadzi do deformacji, przegrzania lub upalenia zgrzewu. W celu dobrania optymalnej temperatury zgrzewu SIT przetestowano wszystkie folie w szerokim zakresie temperatury, z krokiem co 5°C, zaczynając od temperatury 110°C, co jest średnią temperaturą topnienia dla polietylenu i kończąc na 140°C. Temperatura powyżej 140°C powodowała problemy z przepalaniem połączenia zgrzewanego, co czyniło dalsze testy w wyższych temperaturach bezcelowe. Jakość połączenia zgrzewanego określono przeprowadzając standardową procedurę badania Hot Tack. Po wykonanym badaniu dokonano oględzin próbek i zakwalifikowano je do jednej z trzech kategorii: zgrzew słaby (folia rozklejała się na zgrzewie), zgrzew dobry (zgrzew wytrzymał próbę rozciągania) oraz zgrzew przepalony (folia skręcona, zgrzew zdeformowany lub upalony). Szczelne połączenie dla wszystkich próbek uzyskano dla temperatury 135°C. Folia referencyjna wykazała najniższą temperaturę SIT równą 125°C, niższą o 5°C, w odniesieniu do próbek EIV603, EIV604, EIV801, EIV802, EIV100 i o 10°C niższą niż zarejestrowaną dla folii EIV601 i EIV602. Zgrzewy wykonane na foliach EIV801 i

EIV100 w temperaturze 140°C uległy przepaleniu i deformacji, co najpewniej wynika z wysokiej zawartości regranulatu odpowiednio 80 i 100% oraz minimalnej zawartości węgla wapnia, tj. 10% dla folii EIV801 i 0% dla EIV100. Można wnioskować, że stosowanie samego regranulatu jako dodatku do folii obniża odporność termiczną folii, co prowadzi do problemów z uzyskaniem szczelnego i trwałego połączenia zgrzewanego. Drugim etapem badań było zmierzenie maksymalnej siły wymaganej do rozerwania zgrzewu. Badanie przeprowadzono w temperaturze SIT 135°C, zgodnie ze wskazaniami z wcześniejszego eksperymentu. Porównanie wyników średniej siły zrywającej zgrzew dla wszystkich ośmiu przygotowanych folii pozwoliło potwierdzić, że analizowane folie można podzielić na dwie grupy: te, które osiągnęły wyższe wartości siły Hot Tack w porównaniu do folii referencyjnej oraz te, które osiągnęły niższe wartości. Do pierwszej grupy zaliczają się folie z 60% zawartością regranulatu RPE, które wykazały wzrost siły Hot Tack od 0,16 do 0,8 N. Druga grupa obejmuje folie z 80% i 100% zawartością regranulatu, które wykazały spadek siły Hot Tack w zakresie od 0,47 do 1,75 N. Zarejestrowane spadki wartości Hot Tack nie dyskwalifikują folii z użycia w opakowaniach, gdyż ich własności mogą być użyteczne do lekkich opakowań (do 10 kg), natomiast do cięższych i przemysłowych zastosowań zaleca się folie o wyższej wytrzymałości. Badania zgrzewów w temperaturze 135°C wykazały, że spoiny zachowały integralność, a zerwania wystąpiły pod zgrzewem, co potwierdza właściwy dobór parametrów oraz techniki łączenia folii.

Właściwym dla całego procesu oceny własności przygotowanych folii było wykonanie analizy wpływu modyfikacji na własności folii opakowaniowej FFS, gdzie konieczne było zweryfikowanie ich wytrzymałości na rozdzieranie, odporności na przebicie oraz współczynnika tarcia w odniesieniu do folii referencyjnej. W trakcie napełniania opakowań FFS, szczególnie w aplikacjach materiałów o znacznej masie (20-30 kg) oraz posiadających ostre krawędzie (np. węgiel, kamień), może dojść do rozdarcia lub przebicia opakowania. Badania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 6383-1, w orientacji wzdłużnej i poprzecznej względem kierunku wytłaczania folii. Badania dowiodły, że najniższą wartością wytrzymałości na rozdzieranie: 99,40 N/mm wzdłużnie i 150 N/mm poprzecznie charakteryzowała się próbka referencyjna EI1. Natomiast najwyższą wytrzymałość odnotowano dla próbki EIV604, która osiągnęła odpowiednio 136 N/mm wzdłużnie i 189 N/mm poprzecznie. Pomiary wykazały wzrost wytrzymałości na rozdzieranie dla wszystkich modyfikowanych próbek, co świadczy o pozytywnym wpływie regranulatu i wypełniacza na parametry mechaniczne folii. Wzrost wytrzymałości na rozdzieranie wzdłużnie dla próbek

EIV604, EIV801, EIV802 i EIV100 wyniósł od 30 do 37%, natomiast poprzecznie od 14 do 26%.

W celu porównania odporności na przebicie próbek folii referencyjnej EI1 oraz folii modyfikowanych, przeprowadzono badanie zgodnie z normą PN-EN ISO 7765-1:2005, wg. której mierzy się energię potrzebną do uszkodzenia folii przy użyciu swobodnie spadającego grotu. Badania wykazały, że folia EI1 cechuje się najniższą odpornością na uderzenie z masą uszkodzenia 384,70g i energią 2,46J. Próbki modyfikowane (EIV601-EIV100) charakteryzowały się wyższą odpornością na przebicie, w porównaniu do folii referencyjnej, mieszczą się w przedziale od 8 do 38%. Zmierzona poprawa własności wynika najpewniej z synergicznego wpływu regranulatu RPE1 i węgla na strukturę folii. Regranulat RPE1 (mieszanka LDPE i LLDPE) poprawia elastyczność i wytrzymałość na rozciąganie, natomiast węgiel wapnia działa jako czynnik wzmacniający, który równomiernie rozprowadza naprężenia w materiale, zmniejszając tym samym ryzyko pęknięć. Co sumarycznie potwierdza, że zastosowane modyfikacje folii zwiększają ich odporność na przebicie, umożliwiając potencjalną redukcję grubości folii, oszczędność polimerów pierwotnych i tym samym zmniejszenie emisji ewentualnych nowych odpadów.

Z punktu widzenia procesu pakowania, gdzie wstęga folii w postaci taśmy jest prowadzona po stalowych krzywakach formujących opakowanie, istotnym parametrem procesu pakowania jest współczynnik tarcia folia-stal. Tym samym, w celu porównania, przeprowadzono badanie współczynnika tarcia statycznego (μ_s) i dynamicznego (μ_D) folii referencyjnej EI1 oraz folii modyfikowanych. Odnotowano, że folia referencyjna EI1 miała najwyższe wartości współczynnika tarcia statycznego (0,40117) i dynamicznego (0,35328). Zastosowane modyfikacje obniżyły współczynniki tarcia statycznego do przedziału od 0,34553 do 0,38001 i dynamicznego od 0,29010 do 0,32476. Najniższe wartości odnotowano dla folii EIV100, zawierającej 100% regranulatu RPE, gdzie współczynnik statyczny wnosił 0,35509 natomiast dynamiczny 0,30065. Spadek wartości współczynnika tarcia w porównaniu do współczynnika tarcia folii referencyjnej wynosiło od 5 do 14% (statyczne) i od 8 do 18% (dynamiczne) w porównaniu do folii referencyjnej. Informacja na temat wartości współczynnika tarcia jest o tyle istotna, że niski współczynnik tarcia może prowadzić do przesuwania się folii na linii pakującej tym samym worków układanych na paletach, zwiększając ryzyko uszkodzeń podczas transportu. Otrzymane wyniki nie dyskwalifikują folii modyfikowanych jako materiału opakowaniowego, jednak wskazują na konieczność przeprowadzenia dodatkowych testów na maszynie pakującej FFS. Dalsze badania pozwolą precyzyjnie określić, jak obniżony współczynnik tarcia wpływa na przebieg procesu pakowania.

Aby uzyskać pełniejszy obraz zastosowanych modyfikacji w analizowanych foliach, przeprowadzono badania mikroskopowe przekroju poprzecznego folii za pomocą mikroskopu optycznego. Analiza potwierdziła trójwarstwowy charakter folii oraz ciągłość wytwarzanych warstw (A, B, C) bez widocznych wad. W tym fakt, że folia referencyjna EI1, zawierająca 100% pierwotnego polietylenu, nie wykazywała dodatkowych wtrąceń oraz, że w folii EI100, z 100% zrecyklowanego polietylenu w warstwie B, ujawniono obecność jedynie pojedynczych zanieczyszczeń. W warstwie środkowej pozostałych folii modyfikowanych regranulatem RPE1 i węglanem wapnia stwierdzono obecność cząstek wypełniacza o różnej wielkości, równomiernie zdyspergowanych z nielicznymi, widocznymi aglomeracjami. Zdjęcia wskazały, że wzrost zawartości wypełniacza i regranulatu RPE1 zwiększył nieregularność krawędzi warstwy B, jednak nie naruszał ciągłości warstw zewnętrznych. Utrzymanie modyfikacji w warstwie B, bez ekspansji na warstwy zewnętrzne, było kluczowe dla funkcjonalności folii FFS, zawierającej maksymalną ilość materiału z recyklingu. Zdjęcia przekrojów struktur folii, wykonane za pomocą mikroskopu optycznego nie dały możliwości dokładnej analizy struktury wytworzonych produktów, dlatego też konieczna była analiza struktury przełomów folii uzyskana przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). W kontekście zastosowania folii opakowaniowych na automatach FFS, kluczowe jest zrozumienie zmian strukturalnych zachodzących podczas modyfikacji folii. Ze względu na trudności związane z preparatyką próbek, wynikające głównie z elastycznego charakteru folii, istotne było precyzyjne odróżnienie zmian strukturalnych spowodowanych modyfikacjami od tych wynikających z preparatyki. Analiza mikroskopowa potwierdziła, że folia referencyjna EI1, wykonana wyłącznie z materiałów pierwotnych, charakteryzuje się wyraźnymi granicami rozdziału pomiędzy poszczególnymi warstwami, brakiem inkluzji, pęcherzyków oraz innych widocznych wad strukturalnych. Struktura przełomu folii EI1 wskazuje na jej amorficzno-kryształiczny charakter, co ma istotne znaczenie dla własności mechanicznych i funkcjonalnych w zastosowaniach FFS. Wiadomym jest, że proces chłodzenia folii od strony warstwy A do warstwy C wpływa na różnice w kryształowości poszczególnych warstw. Szybsze chłodzenie od strony warstwy A prowadzi do powstania drobniejszych, bardziej równomiernie rozproszonych kryształów w warstwie A oraz części warstwy B, co przekłada się na wyższą wytrzymałość mechaniczną tych obszarów. Z kolei wolniejsze chłodzenie warstwy C i części warstwy B skutkuje powstaniem większych kryształów, przy jednoczesnym zachowaniu struktury amorficznej pomiędzy nimi, co zwiększa elastyczność tych warstw. Dodatkowo w warstwie B folii modyfikowanych zaobserwowano obszary plastycznego odkształcenia wokół cząstek wypełniacza, co może świadczyć o braku adhezji wypełniacza do osnowy polimerowej.

Taki charakter struktury wpływa na własności mechaniczne folii, zwłaszcza fizykomechaniczne, gdyż w zastosowaniach FFS, folie narażone są na dynamiczne obciążenia podczas formowania, napełniania i zamykania. W foliach EIV603 i EIV604 stwierdzono większą ilość aglomeratów CaCO_3 niż w pozostałych badanych foliach. Nierównomierny rozkład temperatur w wyłaczarkach podczas produkcji folii wpływał na lepkość polimeru i sprzyjał tworzeniu aglomeratów węglanu wapnia, które mogą negatywnie wpływać na własności mechaniczne folii, prowadząc do obniżenia jej wytrzymałości na przebicie i rozdzieranie. Pomimo wysokiej zawartości regranulatu RPE1, folie EIV801 i EIV802 zachowały strukturę trójwarstwową bez znaczących heterogenności. Badania SEM potwierdziły również obecność zanieczyszczeń w folii EIV100, co jest typowe dla materiałów po procesie recyklingu.

Mikroanaliza rentgenowska wykonana za pomocą spektrometru EDS potwierdziła obecność w próbkach głównych pierwiastków chemicznych, w tym węgla, tlenu, tytanu oraz złota pochodzącego z precoat. Warto jednak zaznaczyć, że wartości dla węgla i tlenu są jedynie przybliżone ze względu na charakter analizy, a uzyskane wyniki pełnią funkcję informacyjną, wskazując jedynie na obecność pierwiastków, a nie ich dokładne stężenia.

Aby potwierdzić brak migracji regranulatu i węglanu wapnia z warstwy środkowej (B) do warstw zewnętrznych (A, C), przeprowadzono analizę FTIR dla wszystkich badanych folii, zarówno referencyjnej EI1, jak i modyfikowanych. Widma FTIR wykazały podobne charakterystyki absorpcyjne typowe dla LDPE, obejmujące piki odpowiadające wahadłowemu drganiom CH_2 ($719\text{-}729\text{ cm}^{-1}$), drganiom zginającym grupy metylowej CH_3 (1377 cm^{-1}), deformacyjnym drganiom grupy metylenowej CH_2 ($1461, 1469\text{ cm}^{-1}$), symetrycznemu rozciąganiu CH_2 (2848 cm^{-1}) i asymetrycznemu rozciąganiu CH_2 (2918 cm^{-1}). Brak dodatkowych pików wskazuje, że regranulat RPE1 i węglan wapnia nie migrują do zewnętrznych warstw folii. Wyniki te są zgodne z analizami SEM i badaniami mikroskopowymi, które potwierdziły zwartą i ciągłą strukturę warstw folii bez widocznych nieciągłości i przerw.

Uzupełnieniem powyższych analiz były badania DSC (różnicowa kalorymetria skaningowa) oraz OOT (temperatura utleniania), które pozwoliły określić charakterystykę topnienia, stopień krystaliczności i entalpię topnienia. OOT dostarcza informacji o odporności na utlenianie, istotnej dla długotrwałego przechowywania. Stąd też badania te są niezbędne, aby ocenić, czy modyfikowane folie zachowują własności termiczne i stabilność chemiczną wymaganą w warunkach przemysłowych. Analiza DSC próbki referencyjnej EI1 wykazała dwa główne piki topnienia, charakteryzujące polietylen niskiej gęstości LDPE ($112,4^\circ\text{C}$) i metallocenowy

liniowy polietylen niskiej gęstości mLLDPE (122,2°C), z entalpią topnienia 121,14 J/g i stopniem krystaliczności 41,35%. Otrzymane wyniki wskazują na dobrze rozwiniętą strukturę krystaliczną próbki referencyjnej. Dla próbek modyfikowanych zaobserwowano obniżenie entalpii topnienia oraz stopnia krystaliczności. I tak dla przykładu, próbka EIV601 miała wartość entalpii równą 114,49 J/g i stopień krystaliczności 39,07%, natomiast próbka EIV602 odpowiednio 98,51 J/g i 33,63%. Podobne wyniki uzyskano dla próbek EIV603 (99,06 J/g, 33,81%) i EIV604 (100,41 J/g, 34,28%). Materiały oznaczone jako EIV801 (110,14 J/g, 37,59%) i EIV802 (109,52 J/g, 37,38%) wykazywały wyższą entalpię topnienia i stopień krystaliczności w porównaniu do próbek z 60% zawartością regranulatu RPE1 (EIV601-EIV604). Najbardziej zbliżone wyniki do wyników próbki referencyjnej uzyskała próbka EIV100, z entalpią topnienia na poziomie 119,59 J/g i stopniem krystaliczności 40,82%. Wysoka entalpia topnienia i dobrze rozwinięta struktura krystaliczna tej próbki wskazują, że modyfikacja regranulatem RPE1 nie zmniejsza istotnie własności termicznych wytworzonych folii. Regranulat RPE1, składający się w 50% z LDPE i 50% z LLDPE, zapewnia równowagę między elastycznością i wytrzymałością mechaniczną, mimo degradacji termiczno-mechanicznej. Obecność dodatkowego pików topnienia w próbkach modyfikowanych, w zakresie 160-165°C, wskazują na niewielką domieszkę polipropylenu (PP) w regranulacie, co jest powszechne w materiałach pochodzących z recyklingu. Analiza DSC potwierdza, że zastosowane modyfikacje wpływają na strukturę krystaliczną badanych materiałów, ale odpowiednie dobranie proporcji regranulatu i węgla wapnia pozwalają na utrzymanie korzystnych własności termicznych i mechanicznych folii.

Jak już wspomniano powyżej w celu określania odporności na utlenianie wykonano badanie OOT, które w pierwszej kolejności zrealizowano dla granulatu LDPE SABIC 2100 N0W oraz folii wyprodukowanej z tego granulatu, aby ocenić przydatność metody OOT w analizie oksydacyjnej polimerów i mieć punkt odniesienia dla wyników folii FFS. Dla granulatu LDPE zmierzono temperaturę oksydacji wynoszącą 210,8°C, natomiast dla folii wytworzonej z tego granulatu 212,6°C. Następnie sprawdzono folię referencyjną oraz folie modyfikowane. Folia referencyjna EI1 wykazała temperaturę oksydacji 240,6°C, co wskazuje na jej wysoką stabilność termiczną. Próbki modyfikowane miały niższe temperatury oksydacji od folii referencyjnej EI1 w zakresie od 223,7 do 227,8°C, co wskazuje na ich obniżoną odporność na utlenianie, najpewniej w wyniku obecności w składzie próbek regranulatu, zdegradowanego termicznie podczas recyklingu. Pomimo tego, wyniki OOT dla próbek modyfikowanych były wyższe niż dla czystego LDPE i folii z niego wykonanej, co sugeruje, że mieszanki zawierające regranulat i węgiel wapnia zachowują odpowiednią stabilność termiczną dla zastosowań

opakowaniowych. Różnice w zawartości węglanu wapnia (od 10 do 40%) w foliach modyfikowanych nie miały istotnego wpływu na temperaturę OOT, co pozwala sądzić, że zróżnicowana zawartość CaCO_3 w badanych foliach w niewielkim stopniu wpływa na ich termooksydacyjną degradację. Wyniki analizy OOT i DSC potwierdzają, że modyfikowane folie, mimo zawartości regranulatu i węglanu wapnia, wykazują odpowiednią stabilność termiczną, w tym charakterystykę topnienia, stopień krystaliczności i entalpię topnienia co czyni je odpowiednim materiałem do przemysłowych zastosowań opakowaniowych.

W kontekście opakowań, nie tylko własności mechaniczne i budowa strukturalna są istotne, ale również kwestie marketingowe odgrywają ważną rolę. Kolor opakowania jest jednym z pierwszych elementów zauważanych przez konsumentów i ma znaczący wpływ na percepcję produktu, jego estetykę oraz atrakcyjność na rynku. Właściwy dobór koloru może wzmocnić strategię brandingową, podkreślić wysoką jakość produktu i przyczynić się do lojalności konsumentów. Z tego też względu, w badaniach nad folią opakowaniową, szczególną uwagę poświęcono analizie jej kolorystyki, aby zapewnić spójność wizualną i atrakcyjność rynkową opakowań. W niniejszym badaniu analizowano wpływ modyfikacji folii na jej kolor. Mierzono różnice kolorystyczne (ΔE^* , ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* , ΔH^*) między próbką referencyjną EI1 i próbkami modyfikowanymi (EIV601-EIV100). Badania wykazały, że wszystkie modyfikowane próbki przekroczyły akceptowalny próg różnicy kolorów ΔE^* wynoszący 2, co oznaczało znaczące odstępstwa od referencyjnego wzorca kolorystycznego. Najbardziej zbliżona kolorystycznie do folii referencyjnej była folia EIV601, a najmniej zbliżoną folią była EIV604. Wraz ze wzrostem zawartości regranulatu RPE1 i wypełniacza mineralnego, kolor folii stawał się ciemniejszy, co zwiększało wartość ΔE^* . Dodatkowo, analiza reflektancji wykazała, że wszystkie modyfikowane folie charakteryzowały się niższym stopniem odbicia światła w porównaniu do folii referencyjnej. Badanie stopnia nieprzezroczystości (opacity) również wykazało, że modyfikowane folie mają wyższy poziom nieprzezroczystości w porównaniu do stopnia nieprzezroczystości folii referencyjnej. Najwyższą wartość nieprzezroczystości osiągnęły folie EIV802 i EIV100, co wskazuje, że regranulat RPE1 znacząco wpływa na zwiększenie nieprzezroczystości.

Podsumowując wykonane i opisane powyżej badania optyczne, należy stwierdzić, że modyfikacja folii materiałami pochodzącymi z recyklingu i węglanem wapnia istotnie zmienia jej własności kolorystyczne i optyczne w porównaniu do własności folii wykonanej z surowca pierwotnego. Chociaż różnice kolorystyczne pomiędzy foliami modyfikowanymi i referencyjną są zauważalne, nie muszą być automatycznie interpretowane jako negatywne. W obliczu wzrostu świadomości ekologicznej wśród konsumentów, takie zmiany mogą być

wręcz pożądane. Współcześnie obserwuje się tendencję, w ramach której projektanci opakowań intencjonalnie przyznają produktom estetykę "eko", insynuując użycie materiałów pochodzących z recyklingu. Ta ewolucja w percepcji otwiera przed producentami opakowań nowe ścieżki, umożliwiając im wykorzystanie tego trendu do akcentowania zrównoważonego i ekologicznego wizerunku ich produktów. Coraz częściej staje się to kluczowym aspektem wpływającym na decyzje zakupowe konsumentów świadomych ekologicznie. Odbiegający kolor próbek modyfikowanych od standardu referencyjnego może być traktowany jako zaleta w świetle rosnącej preferencji konsumentów dla produktów o koncepcji bardziej ekologicznej, co ma istotne znaczenie dla komunikacji marki oraz jej pozycjonowania na rynku.

7. Wnioski

1. Udowodniono tezę niniejszej pracy doktorskiej, że możliwe jest wytworzenie trójwarstwowych folii opakowaniowych LDPE typu FFS wykonanych w procesie wytłaczania z rozdmuchem, wspomaganym precyzyjnym systemem dozowania grawimetrycznego, z wykorzystaniem regranulatu LDPE i wypełniacza mineralnego.
2. Folie po procesie sztucznego starzenia nie wykazały istotnych zmian w zakresie koloru, wymiarów oraz zmian powierzchniowych. Nie zaobserwowano również obecności pęknięć i rys na powierzchni folii, co potwierdza stabilność i trwałość modyfikowanych folii w warunkach przyspieszonego starzenia.
3. Analiza XRD wszystkich próbek folii poddanych sztuczemu starzeniu oraz próbek niestarzonych, wykazała wyraźny wzrost intensywności refleksów pochodzących od fazy polietylenu (PE) i węgla wapnia dla folii starzonych. Wzrost intensywności refleksów sugeruje intensyfikację krystalizacji polietylenu, głównie w wyniku podwyższonej temperatury oraz porządkowania struktury krystalicznej polimeru. Brak dodatkowych pików poza pikami pochodzącymi od fazy LDPE, węgla wapnia i rutylu w próbkach modyfikowanych bez obróbki termicznej oraz tych starzonych wskazuje na dobrą integrację regranulatu i węgla wapnia z matrycą polimerową oraz na stabilność strukturalną materiału po starzeniu, wskazuje także na brak zanieczyszczeń w strukturze.
4. Badania wytrzymałości na rozciąganie wykazały, że modyfikowane folie, zarówno przed, jak i po procesie sztucznego starzenia, miały wytrzymałość porównywalną do wytrzymałości folii referencyjnej. W niektórych przypadkach odnotowano nawet poprawę parametrów wytrzymałościowych np. wytrzymałości na rozciąganie. Próbkami ze zgrzewami również wykazały wysoką wytrzymałość, z poprawą wytrzymałości zgrzewów dla wybranych modyfikowanych próbek. Najlepsze wyniki uzyskano dla folii EIV603, EIV604, EIV801 i EIV802. Badania wytrzymałości zgrzewów na gorąco Hot Tack wykazały, że folie modyfikowane EIV601, EIV602, EIV603, EIV604, charakteryzują się wyższą wytrzymałością zgrzewu w porównaniu do wytrzymałości zgrzewu folii referencyjnej.
5. Badania wykazały, że wszystkie modyfikowane folie charakteryzują się wyższą odpornością na rozdzielanie metodą "spodni" i przebicie w porównaniu do folii referencyjnej EI1. Najwyższą wytrzymałość na rozdzielanie uzyskano dla folii EIV604, odpowiednio 136 N/mm^2 wzdłuż i 189 N/mm^2 w poprzek kierunku wytłaczania. Najwyższa możliwa wartość energii przebiccia $3,41 \text{ J}$ otrzymano dla folii EIV602.

6. Badania mikroskopowe wykonane za pomocą mikroskopu optycznego i skaningowego SEM wykazały, że profil trójwarstwowych folii modyfikowanych jest ciągły i pozbawiony widocznych defektów. Analiza SEM potwierdziła, że regranulat RPE1 i węglan wapnia są równomiernie rozłożone w matrycy polimerowej, bez widocznych przerw i nieciągłości. Modyfikowane folie zachowały wyraźnie zdefiniowane granice między warstwami, a struktura warstw zewnętrznych pozostała jednorodna. Obserwacje te sugerują, że zastosowanie regranulatu i wypełniacza kredowego nie wpływa negatywnie na integralność strukturalną folii.
7. Badania DSC wykazały, że modyfikowane folie charakteryzują się zmniejszoną entalpią topnienia oraz niższym stopniem krystaliczności w porównaniu do folii referencyjnej, co jest wynikiem zakłóceń w regularnej strukturze krystalicznej spowodowanych obecnością użytych modyfikatorów. Jednocześnie badania OOT wskazują, że choć modyfikowane folie wykazują niższe temperatury oksydacji (od 223,7°C do 227,8°C) i obniżoną odporność na utlenianie w porównaniu do folii referencyjnej EI1 (240,6°C), to wszystkie modyfikowane próbki nadal wykazują lepszą stabilność termiczną niż czysty granulat LDPE. Potwierdza to, że modyfikacje nie prowadzą do drastycznej degradacji termicznej, zapewniając odpowiednią stabilność termiczną materiałów dla potencjalnych zastosowań przemysłowych.
8. Badania koloru próbek wykazały, że wszystkie modyfikowane folie charakteryzują się znaczną różnicą kolorystyczną w porównaniu do folii referencyjnej EI1, co potwierdzają wysokie wartości parametru ΔE^* , przekraczające próg akceptowalności. Badania reflektancji i nieprzezroczystości potwierdziły, że modyfikowane folie charakteryzują się niższym stopniem odbicia światła i wyższą nieprzezroczystością od folii referencyjnej, co również wpływa na ich percepcję kolorystyczną. Pomimo przekroczenia akceptowalnych różnic kolorystycznych, zmiany te mogą być korzystne, podkreślając ekologiczny charakter opakowań z recyklingu.
9. Zastosowanie regranulatu i węglanu wapnia w składzie folii nie tylko nie pogorszyło, ale w niektórych przypadkach nawet poprawiło kluczowe parametry użytkowe materiałów opakowaniowych, co potwierdza ich przydatność w przemyśle opakowaniowym zgodnie z założeniami zrównoważonego rozwoju.

Literatura

1. Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) oraz Conversio Market & Strategy GmbH - <https://plasticseurope.org/pl/resources/market-data/> [dostęp 15.08.2024]
2. Ecodesign Regulation European Parliament legislative resolution of 23 April 2024 on the proposal for a regulation of the European Parliament and of the Council establishing a framework for setting eco-design requirements for sustainable products and repealing Directive 2009/125/EC (COM(2022)0142 – C9-0132/2022 – 2022/0095(COD) – Rezulucja Rady UE 23.04.2024
3. Zink, T., Geyer, R., Startz, R., 2016. A market-based framework for quantifying displaced production from recycling or reuse. *J. Ind. Ecol.* 20, 719–729.
4. Ruben Demets, Karen Van Kets, Sophie Huysveld, Jo Dewulf, Steven De Meester, Kim Ragaert, Addressing the complex challenge of understanding and quantifying substitutability for recycled plastics, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 174, 2021, 105826, ISSN 0921-3449
5. "Plastics – the Fast Facts 2023" - Plastics – the fast Facts 2023 • Plastics Europe [dostęp: 15.08.2024]
6. Raport "The Circular Economy for Plastics - A European Analysis" z 2024 - The Circular Economy for Plastics – A European Analysis 2024 • Plastics Europe [dostęp: 15.08.2024]
7. Maria Mucha; *Polimery a ekologia*, ŁÓDŹ 2002 ISBN 83-7283-058-4
8. Błędzki A.K., Jeziórska R., Kijeński J. *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*, Warszawa, 2023 Wydawnictwo Naukowe PWN
9. Siderius, T., Zink, T. Markets and the Future of the Circular Economy. *Circ.Econ.Sust.* 3, 1569–1595 (2023). <https://doi.org/10.1007/s43615-022-00196-4>
10. Jastrzębska E. *Gospodarka o obiegu zamkniętym – nowa idea czy stare podejście? dobre praktyki społecznie odpowiedzialnych przedsiębiorstw*, 2017, Prace Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu DOI:10.15611/pn.2017.491.21
11. K. Pikoń, *Gospodarka Obiegu zamkniętego W ujęciu Holistycznym*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2018
12. <https://www.qenos.com> [dostęp: 18.08.2024]
13. Gilbert M. Brydson's *Plastics Materials 8th Edition* - September 27, 2016 ISBN: 9780323358248
14. John R. Wagner Jr. *J.R. Multilayer Flexible Packaging 2nd Edition* - March 29, 2016 ISBN: 978032337100

15. Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu Oddział Farb i Tworzyw w Gliwicach; ul. Chorzowska 50A, 44-100 GliwiceJ.
16. Hannay F. Rigid Plastics Packaging: Materials, Processes and Applications, iSmithers Rapra Publishing, 2002
17. Finlayson K.M. Plastic Film Technology: Extrusion of Plastic Film and Sheet, Volume II, Taylor & Francis, 1 sty 1993
18. Lasi, H., Fettke, P., Kemper, HG. et al. Industry 4.0. Bus Inf Syst Eng 6, 239–242 (2014). <https://doi.org/10.1007/s12599-014-0334-4>
19. <https://radpak.com/> [dostęp: 18.08.2024]
20. Lewandowski, M. Designing the Business Models for Circular Economy—Towards the Conceptual Framework. Sustainability 2016, 8, 43. <https://doi.org/10.3390/su8010043>
21. Czerniawski B. Analiza aktualnego rynku opakowań z tworzyw sztucznych w kraju i prognoza jego dalszego rozwoju, Opakowanie 2018, DOI 10.15199/42.2018.3.2
22. Rabek, Jan F.. Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie. Red. . Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013, 414 s. ISBN 978-83-01-17387-6
23. Hyla I. Tworzywa sztuczne : własności, przetwórstwo, zastosowanie. Wydaw. Politech. Śląskiej 2000.
24. Bilewicz M., Tański T., Gliński T., Viana J., Structure of N-Layer Film Obtained by Developed Blow Molding Process, Solid State Phenomena Vol 326 (2021) 1662-9779 pp 101-107
25. Stasiak J. Współczesne technologie i urządzenia do wytłaczania folii rozdmuchiwanych i płaskich oraz urządzenia do wytłaczania profili. Konferencja Naukowo-Techniczna, Kielce 2005, Przetwórstwo Tworzyw [R.] 11, nr 4: 111—120
26. Stasiak J. Wpływ warunków wytłaczania z rozdmuchiwaniem folii polietylenowej na zmianę niektórych jej własności. Polimery 54 2009: 457-465.
27. Bajer K., Stasiak J., Stasiak A., Bogucki M. Wytłaczarki dwuślimakowe współbieżne do kompozytów polimerowych. Metoda doświadczalnego badania procesu wytłaczania Przemysł Chemiczny Warszawa 2012, Wydawnictwo SIGMA-NOT ISSN 0033-2496
28. PN-EN ISO 291:2010 Tworzywa sztuczne – Znormalizowane warunki klimatyczne kondycjonowania i badania
29. PN-EN ISO 527-3:2019-01 Tworzywa sztuczne - Oznaczanie własności przy rozciąganiu - Część 3: Warunki badań folii i płyt
30. <https://www.q-lab.com/pl-pl/products/quv-weathering-tester/quv> [dostęp: 18.08.2024]

31. Żarczyński A., Dmowska A., Napełniacze mieszanek gumowych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1970
32. Sikora R., Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych, Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1993
33. Szlezyngier W., Brzozowski Z.K., Tworzywa sztuczne, tom I, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012.
34. Szlezyngier W., Brzozowski Z. K., Tworzywa sztuczne, tom II, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012.
35. Szlezyngier W., Brzozowski Z. K., Tworzywa sztuczne, tom III, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012.
36. PN-EN 1297:2006
37. M. Fabijański, P. Stepaniak, S. Softić, S. Woźniak, i K. Nowakowski, „Własności regranulatów polietylenowych wyprodukowanych z wyrobów wycofanych z użytkowania”, Przemysł Chemiczny, t. 102, Art. nr 5, 2023, doi: 10.15199/62.2023.5.5
38. Michalska-Požoga I., Wpływ procesu starzenia na własności mechaniczne PE-LD poddanego wielokrotnej recykulacji w układzie ślimakowym i ślimakowo-tarczowym, Przetwórstwo Tworzyw 2014 Tom [R.] 20, nr 2 (158)
39. Michalska-Požoga I., Proces starzenia a własności fizykochemiczne LDPE po wielokrotnym wytlączaniu, Przetwórstwo Tworzyw 2011, Tom [R.] 17, nr 3
40. Gliński, T., Tański, T., and Bilewicz, M. 2021. Przemysłowe technologie rozdmuchu materiałów polimerowych. LAB - Laboratoria, Aparatura, Badania 4, 28–31.
41. Kelar K., Ciesielska D., Fizykochemia polimerów – wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej Poznań, 1997.
42. Żuchowska D., Polimery konstrukcyjne, Wydawnictwa Naukowo-. Techniczne, Warszawa 2000
43. Broniewski T., Kapko J., P³aczek W., Thomalla J., Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 2000.
44. D Sobków D., Barton J., Czaja K., Sudoł M., Mazoń B., Badania odporności materiałów na działanie czynników środowiska naturalnego CHEMIK 2014, 68, 4, 347–354
45. Michalska-Požoga: Warunki starzenia tworzyw polimerowych. Materiały konferencyjne XIV Profesorskich Warsztatów Naukowych, Politechnika Rzeszowska, Krasieczyn 2009, str. 99-102.

46. Borges, J.F.M.; Mugnaine, M.; Camilo Junior, A.; Borges, F.C.N.; Cintho, O.M. Ultra High Molecular Weight Polyethylene Doped with Iron through High Energy Mechanical Alloying. *Matéria* (Rio Janeiro) 2020, 25, doi:10.1590/S1517-707620200003.1091.
47. Zhu, B.; Liu, J.; Wang, T.; Han, M.; Valloppilly, S.; Xu, S.; Wang, X. Novel Polyethylene Fibers of Very High Thermal Conductivity Enabled by Amorphous Restructuring. *ACS Omega* 2017, 2, 3931–3944
48. Hopewell, J., Dvorak, R. & Kosior, E. 2009 *Plastics recycling: challenges and opportunities*. *Phil. Trans. R. Soc. B* 364, 2115–2126.
49. Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej. (1994). Dyrektywa 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych. *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej*, L 365, 10–23. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX:31994L0062>
50. Meadows, D. H., Meadows, D. L., Randers, J., & Behrens III, W. W. (1972). *The limits to growth: A report for the Club of Rome's project on the predicament of mankind*. Universe Books.
51. Wackernagel M. *Ecological Footprint and Appropriated Carrying Capacity: A Tool for Planning Toward Sustainability*. UBC; 1994.
52. Kyrikou, I., & Briassoulis, D. (2007). Biodegradation of agricultural plastic films: A critical review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(2), 125-150. <https://doi.org/10.1007/s10924-007-0053-8>
53. <https://overshoot.footprintnetwork.org/> [dostęp: 18.08.2024]
54. Jiun, Y. L., Tze, C. T., Moosa, U., & Tawawneh, M. A. (n.d.). *Effects of recycling cycle on used thermoplastic polymer and thermoplastic elastomer polymer*. Faculty of Engineering, Technology and Built Environment, UCSI University.
55. Czarnecka-Komorowska, D., Wiszumirska, K., & Garbacz, T. (n.d.). FILMS LDPE/LLDPE made from post-consumer plastics: Processing, structure, mechanical properties. *Advances in Science and Technology. Research Journal* 2018 Vol. 12, no 3 DOI 10.12913/22998624/92205
56. Al-Robaidi, A. (2000). LDPE/EPDM multilayer films containing recycled LDPE for greenhouse applications. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 9(1), 25-30. <https://doi.org/10.1023/A:1016040403779>
57. Pacana, A. (2017). Effect of regranulate addition on operating parameters of stretch film. A short communication. *Przemysł Chemiczny*, 1(3), 166-168. <https://doi.org/10.15199/62.2017.3.29>

58. Cantor, K. (2019). Blown film extrusion (3rd ed.). HANSER. ISBN: 9781569906965.
59. Stockman H.M.G., Gevers T.: Color measurement by imaging spectrometry. *Computer Vision and Image Understanding*, 2000, 79, 236–249.
60. Viscarra Rossel R.A., Minasny B., Roudier P., McBratney A.B.: Colour space models for soil science. *Geoderma*, 2006, 133, 320–337.
61. Yamanoi Y., Takeuchi S., Okumura S., Nakashima S., Yokoyama T.: Color measurements of volcanic ash deposits from three different styles of summit activity at Sakurajima volcano, Japan: Conduit processes recorded in color of volcanic ash. *Jo*
62. ROZPORZĄDZENIE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY (UE) 2021/1119 z dnia 30 czerwca 2021 r. ustanawiające ramy na potrzeby osiągnięcia neutralności klimatycznej oraz zmieniające rozporządzenia (WE) nr 401/2009 i (UE) 2018/1999 ("Europejskie prawo o klimacie") - <http://data.europa.eu/eli/reg/2021/1119/oj>
63. Ma, X., Zhai, W., & Liu, M. (2019). Interface analysis of three-layer co-extrusion blown film. ***AIP Conference Proceedings, 2065***(1), 040014. <https://doi.org/10.1063/1.5088334>
64. <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymerbasics/printall.php> [dostęp: 18.08.2024]
65. Starowicz, M. (Ed.). (2021). ***Podstawy chemii polimerów***. Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie. ISBN: 978-83-952566-7-7.
66. <https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer> dostęp 16.06.2024 [dostęp: 18.08.2024]
67. Lazzeri, A., Zebarjad, S. M., Pracella, M., Cavalier, K., & Rosa, R. (2005). Filler toughening of plastics. Part 1—The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO₃/HDPE nanocomposites. *Polymer*, 46(3), 827-844. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.084>
68. Dweiri, R. (2021). Processing and characterization of surface treated chicken eggshell and calcium carbonate particles filled high-density polyethylene composites. *Materials Research*, 24(3). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0078>
69. Osman, M. A., & Atallah, A. (2005). Interparticle and particle–matrix interactions in polyethylene reinforcement and viscoelasticity. *Polymer*, 46(22), 9476-9488. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.07.030>
70. Hatipoglu, A., & Dike, A. S. (2020). Effects of concentration and surface silanization of barite on the mechanical and physical properties of poly(lactic acid)/barite composites. *Polymers and Polymer Composites*, 28(8), 096739111988308. <https://doi.org/10.1177/0967391119883083>

71. Mesquita, P. J. P., Alves, T. S., & Barbosa, R. (2022). Development and characterization of green polyethylene/clay/antimicrobial additive nanocomposites. *Polímeros*, 32(2). <https://doi.org/10.1590/0104-1428.20210097>
72. Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej. (rok). Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych, zmieniające rozporządzenie (UE) 2019/1020 i dyrektywę (UE) 2019/904 oraz uchylające dyrektywę 94/62/WE
73. <https://www.hosokawa-alpine.pl/ekstruzja-folii/komponenty/> [dostęp: 18.08.2024]
74. <https://www.rhein-plast.de/en/rhein-plast/extrusion/> [dostęp: 18.08.2024]
75. Gliński Tomasz, Bilewicz Marcin, Tański Tomasz [i in.], W: TalentDetector2023_Summer : International Students Scientific Conference, Brenna, Poland, 26th June 2023 / Bonek Mirosław (red.), *Prace Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych*, 2023, Gliwice, Politechnika Śląska, s.238-246, ISBN 978-83-65138-38-5
76. <https://en.labthink.com> [dostęp: 18.08.2024]
77. Babaghayou, M.I., Mourad, A.H.I., Ochoa, A. et al. Study on the thermal stability of stabilized and unstabilized low-density polyethylene films. *Polym. Bull.* 78, 5225–5241 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03363-5>
78. Volponi, J. E., Innocentini Mei, L. H., & Rosa, D. S. (2003). Use of oxidation onset temperature measurements for evaluating the oxidative degradation of isotactic polypropylene. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 12(1), 11-16. <https://doi.org/10.1023/B:JOOE.00000003123.68569.0e>
79. Peng Y., Musah M., Via B., Wang X., Calcium Carbonate Particles Filled Homopolymer Polypropylene at Different Loading Levels: Mechanical Properties Characterization and Materials Failure Analysis November 2021 *Journal of Composites Science* 5(11):302 DOI: 10.3390/jcs5110302
80. Raport "Plastic & Climate The hidden Costs of a Plastic Planet" - <https://www.ciel.org/plasticandclimate/> [dostęp: 18.08.2024]
81. Rydzkowski T. Michalska-Požoga I. Zmiana barwy tworzywa podczas wielokrotnego wyłaczania LDPE. 2012 *Przetwórstwo tworzyw*. 150. 637-641.
82. Cheng, Y.; Yu, G.; Duan, Z. Effect of Cooling Medium on LDPE Dielectric Properties. *Polymers* 2022, 14, 425. <https://doi.org/10.3390/polym14030425>
83. <https://www.sabic.com/en> [dostęp: 18.08.2024]
84. <https://gcrplasticsolutions.com> [dostęp: 18.08.2024]
85. <https://www.dow.com/en-us> [dostęp: 18.08.2024]

86. Okamura, T. (2014) Polyethylene (PE; Low Density and High Density) Springer, Berlin, Heidelberg.
87. Dóka, O., Prágai, E., Bicanic, D. et al. Colorimetry and photoacoustic spectroscopy as a suitable tool for determination of fat-free cocoa solids in dark chocolates. *Eur Food Res Technol* 236, 963–968 (2013). <https://doi.org/10.1007/s00217-013-1954-5>
88. Banasiak A., Sterzyński T. Właściwości kompozytów polimerowych PE + talk, *Composites* 2002, 2, 2.
89. Bula K., Knitter M., Properties of high-density polyethylene reinforced with pine-wood fillers, *Drewno* 2016, 59, 197
90. Czarnecka-Komorowska D., Ciesielska D. Wpływ liczby obiegów na właściwości recyklatów polimerowych. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2005,44, 3, 16-17
91. Czarnecka-Komorowska D., Szostak M., Kujawa N., Kompozyty na bazie odpadów poliolefin napełnianych popiołami lotnymi, *Inż. Ap. Chem.* 2010, 49, 5, 31-32
92. Garbacz T. Structure and properties of cellular thin-walled cable coatings. *Polimery* 2012, 57, 11-12, 91-94
93. Sethi, G.; Furman, E.; Koch, B.; Lanagan, M.T. Influence of impedance contrast on field distribution and tree growth in laminate dielectrics. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2014, 22, 25024
94. Jia Mingyin, Xue Ping, et al. The latest progress of the application of co-extrusion technology and equipment in polymer molding [J]. *Engineering Plastics Application*, 2006,01:66-69
95. Wu Tingqi. The study on mechanics and numerical simulation of multi-layer polymer co-extrusion [D]. Beijing University of Chemical Technology, 2006
96. Anderson P D, Dooley J, Han E H M. Viscoelastic Effects in Multilayer Polymer Extrusion[J].*Applied Rheology*,2006,16(4):198-205
97. Perdikoulis J, Tzoganakis C. Interfacial instability in blown-film co-extrusion of polyethylenes.[J].*Society of plastic engineers Inc*,1996,52(:n4):41
98. Yu T C, Han C D. Stratified two-phase flow of molten polymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1973, 17(4):1203-1225
99. Han C D, Chin H B. Theoretical prediction of the pressure gradients in co-extrusion of non-Newtonian fluids [J].*Polymer Engineering&Science*,2004,19(16):1156-1162
100. White J L, et al. Experimental and Theoretical Study of the Extrusion of Two-Phase Molten Polymer Systems [J].*J.Appl.Polym.Sci.*1972,16(6):1313-1330

101. Han C D, Chin H B. A Study of co-extrusion in a Circular Die[J]. *Journal of Applied Polymer Science*.1976,20(6): 1583-1595
102. Garbacz T., Palutkiewicz, P. Geometrical properties of polymer films produced in blown molding extrusion process. *Przetwórstwo Tworzyw* 2016,22, 3, 171, 116-125
103. Saechling, Poradnik, Tworzywa sztuczne, Wyd. 5.,2007
104. Savargaonkar N., Patel R., Karjala T., Salibi P., Liu L. Fundamentals of abuse performance of LLDPE/LDPE blends in blown film applications. TAPPI Conference 2014, 2, 1092-1116
105. R. L. Blaine and M. B. Harris, "A Proposed Reference Material for Oxidative Induction Time by Differential Scanning Calorimetry", *Oxidative Behavior of Materials by Thermal Analytical Techniques*, A. T. Riga and G. H. Patterson (Eds.), Special Technical Publication 1326, American Society for Testing and materials, West Conshohocken, PA, 1997, pp. 193-204
106. E1858, "Method for Determining Oxidation Induction Time of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry", American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA
107. L. Woo, Y. S. Yank, M. T. K. Ling, C. Qin, A Khare, "Flow, Pressure, Temperature Dependence of Oxidation Induction Time Measurements on a Heat Flow DSC", *Proc. 56th Ann. Tech. Conf, Soc. Plast. Eng.*, 1998, 2, pp. 1986-1990
108. L. Woo, A. R. Khare, C. L. Sandford, M. T. K Ling, S. Y. Ding, "Relevance of High Temperature Oxidative Stability Testing to Long Term Polymer Durability", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, 64, pp. 539-548
109. Sykutera D., Bieliński M. Wybrane właściwości recyklatu polipropylenowego pochodzącego z porowatych wyprasek formowanych metodą wtryskiwania, *Polimery* 2014, 7-8, 602
110. Al-Malaika S (1993) In: Scott G (ed) *Atmospheric oxidation and antioxidants-1*. Elsevier, New York, p 45
111. Decker C, Mayo FR (1973) *J Polym Sci, Polym Chem Ed* 11:2847
112. Williams, E. A., and Williams, P. T. 1999. Fluidized bed pyrolysis of low-density polyethylene to produce petrochemical feedstock. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 51:107–126
113. Walendziewski, J. 2002. Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment, *Fuel* 81:473–481
114. Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I., and Cabrita, I. 1999a. Pyrolysis of plastic wastes 1. Effect of plastic waste composition on product yield. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 51:39–55.

115. Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I., and Cabrita I. 1999b. Pyrolysis of plastic wastes 2. Effect of catalyst on product yield. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 51:57–71
116. Al-Malaika S, Scott G (1983) In: Allen NS (ed) *Degradation and stabilisation of polyolefins.* Elsevier Applied Science, London, p 247
117. Stivala SS, Kimura J, Gabbay SM (1983) In: Allen NS (ed) *Degradation and stabilization of polyolefins.* Elsevier Applied Science, London, p 63
118. Carlsson DJ, Graton A, Wiles DM (1979) In: Scott G (ed) *Developments in polymer stabilisation-1.* Elsevier Applied Science, London, p 219
119. Gugumus F (1990) In: Pospisil J, Klemchuk P (eds) *Oxidation inhibition of organic materials-2.* CRC, Boca Raton, p 29
120. Al-Malaika S, Scott G (1983) In: Allen NS (ed) *Degradation and stabilisation of polyolefins.* Elsevier Applied Science, London, p 283
121. Billingham NC (1990) In: Pospisil J, Klemchuk P (eds) *Oxidation inhibition of organic materials-2.* CRC, Boca Raton, p 249
122. Billingham NC, Calvert PD (1980) In: Grassie N (ed) *Developments in polymer degradation-3.* Elsevier Applied Science, London, p 139
123. T. Ojeda, A. Freitas, K. Birck, E. Dalmolin, R. Jacques, F. Bento, F. Camargo, *Degradacja i stabilność polimeru*, 96,4, 703–707 (2011).
124. Grigoriadou, KM Paraskevopoulos, K. Chrissafis, E. Pavlidou, TG Stamkopoulos, D. Bikiaris, *Degradacja i stabilność polimeru*, 96,1, 151–163 (2011)
125. JL Pablos, C. Abrusci, I. Marín, J. López-Marín, F. Catalina, E. Espí, T. Corrales, *Degradacja i stabilność polimerów*, 95,10, 2057–2064 (2010).
126. Schwetlick K, Habicher WD (1996) In: Clough RL, Billingham NC, Gillens KT (eds) *Polymer durability: degradation, stabilisation and lifetime prediction, Advances in Chem Series-249.* American Chemical Society, Washington, p 349
127. Pospisil J (1990) In: Pospisil J, Klemchuk P (eds) *Oxidation inhibition of organic materials-1.* CRC, Boca Raton, p 33
128. Duynstee EFJ (1994) *Proceeding of 6th international conference on advances in stabilisation and controlled degradation of polymers*, Lucern
129. M. Bieliński, *Techniki porowania tworzyw termoplastycznych*, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz 2004 r
130. T. Rydzkowski, *Badania struktury polimerów. Stopień krystaliczności*, Teka Kom. Bud. Ekspł. Masz. Elektrotech. Bud. – OL PAN 2008, s. 143-148

131. W. Przygocki, *Metody fizyczne badań polimerów*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1990 r.
132. G. Kamińska-Bach, *Spektroskopia w podczerwieni w analizie tworzyw polimerowych – Charakterystyka metody i różne obszary zastosowań*, *Przetwórstwo Tworzyw* 2008, 14, nr 3, s. 70-74.
133. B. Grabowska, K. Berent, *Nowoczesne techniki badawcze w inżynierii materiałowej. Ćw. 5: Metody mikroskopowe w inżynierii materiałowej. Mikroskopia elektronowa*
134. *Praca zbiorowa pod red. A. Barbackiego, Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2007 r.
135. B. Królikowski, *Wpływ rozdrabniania poli(tereftalanu etylenu) i polietylenu na właściwości mechaniczne oraz termiczne kompozycji polimerowych*, *Polimery* 2007, 52, nr 10, s. 752-759.
136. Zweifel H (1996) In: Clough RL, Billingham NC, Gillens KT (eds) *Polymer Durability: degradation, stabilisation and lifetime prediction*, *Advances in Chem Series-249*. American Chemical Society, Washington, p 375
137. Al-Malaika S (1993) In: Scott G (ed) *Atmospheric oxidation and antioxidants-1*. Elsevier, New York, p 161
138. Al-Malaika S, Coker M, Scott G, Smith P (1992) *J App Polym Sci* 44:1297
139. Diplock AT (1985) In: Diplock AT (ed) *Fat soluble vitamins*. Technomic, Lancaster, Pennsylvania, p 154
140. Burton GW, Joyce A, Ingold KU (1982) *Lancet* 2:327
141. Burton GW, Ingold KU (1983) *Arch Biochem Biophys* 221:281
142. Scott G (1993) In: Scott G (ed) *Atmospheric oxidation and antioxidants-1*. Elsevier, New York, p 121
143. N.U. Jamroz, *Determination of Vinyl Acetate (VA) Content of Ethylene-vinyl Acetate (EVA) Copolymers in Thick Films by Infrared Spectroscopy*, *Jour. Chem. Soc. Pak.* 2003, 25, nr 2, s. 84-87.
144. K. Czaja, *Poliolefiny*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2005 r.
145. A. Tor-Świątek, R. Sikora, *Efektywność procesu wyłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu)*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2011.
146. Frącz W., Krywult B., *Projektowanie i wytwarzanie elementów z tworzyw sztucznych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2005
147. Zawistowski H., Frenkler D., *Konstrukcja form wtryskowych do tworzyw termoplastycznych*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1984.

148. Smorawiński A. Technologia wtrysku. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1984.
149. Wilczyński K. (red.) Komputerowe wspomaganie projektowania w przetwórstwie tworzyw sztucznych. Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2014.
150. Imane T, Abdelkader D, Mourad A-HI et al (2016) Synthesis and characterization of a new organic semiconductor material. Mater Chem Phys 178:9
151. Fouad H, Mourad A-HI, Barton DC (2005) Effect of pre-heat treatment on the static and dynamic thermo-mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene. Polym Test 24:549–556
152. Mohamed F, Mourad A-HI, Barton DC (2008) UV irradiation and aging effects on nanoscale mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene for biomedical implants. Plast Rubber Compos 37:346
153. Mourad A-HI, Elsayed HF, Barton DC et al (2013) Ultra high molecular weight polyethylene deformation and fracture behaviour as a function of high strain rate and triaxial state of stress. Int J Fract 120:501
154. Hifsa P, Mohammad SM, Mourad A-HI (2016) Optimization of injection molding parameters for HDPE/TiO₂ nanocomposites fabrication with multiple performance characteristics using the Taguchi method and grey relational analysis. Materials 9:8
155. Mourad A-HI, Mozumder MS, Mairpady A et al (2017) On the injection molding processing parameters of HDPE-TiO₂ nanocomposites. Materials 10:85
156. Gliński Tomasz, Bilewicz Marcin, Tański Tomasz, W: 26th International Seminar of Ph.D. Students. SEMDOK 2023. Western Tatras – Zuberec, Slovak Republic, February 1 – February 3, 2023 / Kuchariková Lenka (red.), 2023, Zilinska Univerzita, s.43-50, ISBN 978-80-554-1947-3
157. Sakiewicz Piotr, Lis Mateusz, Piotrowski Krzysztof [i in.], W: Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym / Kalisz Sylwester (red.), Monografia / Politechnika Śląska, 2023, vol. 992, Politechnika Śląska, s.251-289, ISBN 978-83-7880-913-5
158. PN-EN ISO 6383-1:2015

Streszczenie

Prezentowane w pracy doktorskiej badania skupiają się na analizie struktury i własności nowo opracowanych folii kompozytowych 3-warstwowych, wytwarzanych w technologii rozdmuchu wspomaganego precyzyjnym systemem dozowania grawimetrycznego. W celu oceny wpływu dodatku regranulatu i wypełniacza mineralnego na własności folii przeznaczonej do zautomatyzowanych linii pakujących typu FFS (Form-Fill-Seal), przeprowadzono szereg testów i badań obejmujących sztuczne starzenie folii, analizę FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), DSC (Differential Scanning Calorimetry), OOT (Oxidative Onset Temperature), XRD (X-ray Diffraction) oraz testy mechaniczne, takie jak wytrzymałość na rozciąganie, rozdzieranie, przebicie, w tym także określono współczynnik tarcia. Przeprowadzono obserwacje mikroskopowe przekroju poprzecznego folii oraz analizę SEM (Scanning Electron Microscopy) przełamów przygotowanych próbek foliowych.

W ramach badań wytworzono trójwarstwowe folie LDPE (Low Density Polyethylene) o zaproponowanym podziale warstw: A- 20%, B-60%, C-20%, z różnym udziałem regranulatu RPE1 (regranulat wybrany do badań) i węglanu wapnia w środkowej części folii. Folie wytworzono na trójwarstwowej linii laboratoryjnej Labtech Engineering. Przygotowano osiem próbek folii, w tym folie referencyjną oznaczoną symbolem E11 wykonaną tylko i wyłącznie z tworzyw pierwotnych oraz siedem folii z modyfikowaną warstwą środkową B, zawierającą regranulat i węglan wapnia w ustalonych proporcjach.

W celu określenia struktury i własności modyfikowanych folii w trakcie oraz po okresie ekspozycji w zmiennych warunkach atmosferycznych, przeprowadzono proces sztucznego starzenia próbek folii w komorze klimatycznej, symulując długoterminowe działanie takich czynników atmosferycznych jak: wilgotność, temperatura oraz promieniowanie UV na strukturę i własności mechaniczne folii. Wyniki wykazały, że sztuczne starzenie w zadanych warunkach (*naprzemienne cykle światła UV i wilgoci w temperaturze $60\pm 3^{\circ}\text{C}$*) nie wpłynęło negatywnie na kondycję badanych folii. Mając to na uwadze dla folii przed i po procesie sztucznego starzenia przeprowadzono badania dyfrakcji rentgenowskiej oraz wytrzymałości mechanicznej folii i zgrzewów wykonanych na folii. Wyniki tych badań były istotne aby zweryfikować trwałości opakowania i zgrzewu przechowywanego w zmiennych warunkach atmosferycznych w czasie. Pierwszym etapem analizy badawczej było sprawdzenie wpływu procesów starzeniowych na strukturę folii. W tym celu przeprowadzono badania XRD. Analizy potwierdziły, że dodatek regranulatu oraz węglanu wapnia nie powoduje degradacji struktury krystalicznej folii. Co więcej, w foliach po sztucznym starzeniu odnotowano minimalnie

większy udział fazy krystalicznej niż w foliach przed procesem sztucznego starzenia, co prawdopodobnie wynikało z tzw. wtórnej krystalizacji. Wyniki te stanowiły podstawę do wykonania badań mechanicznych, które obejmowały testy wytrzymałości folii oraz folii ze zgrzewami na rozciąganie zarówno wzdłuż, jak i w poprzek kierunku wytłaczania. Badania te przeprowadzono zarówno przed jak i po procesie sztucznego starzenia co było istotne z punktu widzenia oceny długoterminowej stabilności mechanicznej i wytrzymałości folii w warunkach eksploatacyjnych.

Pozostałą część badań przeprowadzono dla próbek niestarzonych. Wykonano badania wytrzymałości zgrzewu folii na gorąco (HOT-TACK) oraz oznaczenie wytrzymałości na rozdieranie metodą "spodni". Dodatkowo przeprowadzono badania odporności na uderzenie metodą spadającego grotu oraz oznaczenie współczynnika tarcia folia-stal. Badania te przeprowadzono tylko dla folii niestarzonych, ponieważ analizowane aspekty były istotne jedynie z punktu widzenia procesu pakowania, a badania folii po procesie sztucznego starzenia nie dostarczyłyby istotnych danych do analizy. Wyniki tych testów potwierdziły, że folia zachowuje odpowiednie własności mechaniczne i jest zdolna do efektywnego eksploataowania w wymagających warunkach przemysłowych.

Istotnym elementem cyklu eksperymentalnego w doktoracie były badania mikroskopowe, które miały na celu szczegółową ocenę morfologii i struktury przekrojów folii. Badania folii wykonane za pomocą mikroskopu optycznego potwierdziły jej trójwarstwową strukturę, z wyraźnie widocznymi granicami między poszczególnymi warstwami. Analiza mikroskopowa SEM przełamów folii, wykazała obecność i równomiernie rozmieszczenie w matrycy polimerowej regranulatu, węgla wapnia o wielkości cząsteczek nie przekraczającej 24 μm i dwutlenku tytanu (barwnika białego o wielkości cząstek w zakresie 200 – 600 nm). Jak dowiedziono struktura warstwy B przy granicy z warstwą A charakteryzowała się w większości przypadków przełomem krystalicznym, natomiast przy granicy z warstwą C wykazywała bardzo często lokalną strukturę włóknistą z widocznymi obszarami plastycznego odkształcenia wokół cząstek wypełniacza, wskazującymi na ich słabą adhezję do osnowy polimerowej, w szczególności w przypadku folii o zawartości węgla wapnia 30 i 40%. Wynika to zapewne z zastosowanego rodzaju chłodzenia, które wpływa na strukturę przygotowanych folii. Proces chłodzenia uformowanego "balona" folii przebiegał od strony warstwy A do warstwy C, co znacząco wpływa na charakterystykę uzyskanej struktury.

Analiza SEM pozwoliła także udowodnić, że modyfikacja warstwy B regranulatem o wyższym współczynniku płynięcia niż tworzywo pierwotne, nie spowodowała migracji regranulatu i węgla wapnia do warstw zewnętrznych. Zakładano, że taka migracja mogłaby

negatywnie wpłynąć na funkcjonalność folii, jednak badania spektroskopowe FTIR powierzchni folii wykluczyły tę możliwość. W celu oceny własności termicznych i stabilności oksydacyjnej badanych próbek wykonano pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC. Pozwoliły one na określenie temperatury topnienia i krystalizacji badanych folii. Wyniki DSC wykazały, że dodatek regranulatu nieznacznie obniża temperaturę topnienia folii, co jednak nie wpływa istotnie na własności użytkowe materiału. Analiza DSC potwierdziła również, że struktura krystaliczna folii nie uległa znaczącym zmianom mimo wprowadzenia modyfikacji regranulatem i węglanem wapnia. Poziom krystaliczności folii modyfikowanych mieścił się w granicach od 33,63 do 40,82%, gdzie dla próbki referencyjnej wynosił 41,35%. Aby ocenić, czy folie zawierające regranulat i węglan wapnia są bardziej podatne na utlenianie w warunkach wysokiej temperatury niż folia referencyjna i tworzywo pierwotne, przeprowadzono badania odporności na utlenianie metodą OOT w atmosferze tlenowej. Testy OOT wykazały, że folie modyfikowane mają niższą odporność na utlenianie niż folia referencyjna, jednak różnica ta nie była na tyle znacząca, żeby silnie negatywnie wpływać na trwałość modyfikowanych folii w rzeczywistych warunkach eksploatacji, przez co można zakładać, że folie modyfikowane będą odpowiednim zamiennikiem folii pierwotnych w tym względzie. Dodatkowo warto zauważyć, że wyniki OOT otrzymane dla próbek modyfikowanych były korzystniejsze niż wyniki badań OOT otrzymane dla czystego pierwotnego granulatu LDPE oraz folii z niego wykonanej. Nawet najniższa temperatura OOT w próbkach modyfikowanych (EIV 604: 223,7°C) była wyższa od temperatury OOT czystego granulatu LDPE oraz folii z niego wykonanej, odpowiednio o 12,4°C i 10,6°C. Co dodatkowo potwierdza, że modyfikacje regranulatem i węglanem wapnia nie powodują drastycznej degradacji termicznej i utleniającej folii.

Reasumując, przeprowadzone badania dowodzą, że trójwarstwowe folie opakowaniowe LDPE, wytwarzane z dodatkiem regranulatu i węglanu wapnia w środkowej warstwie trójwarstwowej folii FFS, zachowują pożądane własności mechaniczne i termiczne oraz utrzymują jednolitą strukturę w zakresie testowanych warunków. Czyni je to odpowiednimi zamiennikami dla konwencjonalnych folii FFS wytwarzanych wyłącznie z tworzyw pierwotnych do zastosowań przemysłowych.

Abstract

The research presented in this dissertation focuses on the analysis of the structure and properties of newly developed 3-layer composite films produced using blow moulding technology supported by a precision gravimetric dispensing system. In order to assess the influence of the addition of regranulate and mineral filler on the properties of the films intended for automated form-fill-seal (FFS) packaging lines, a number of tests and studies were carried out including artificial ageing of the films, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), DSC (Differential Scanning Calorimetry), OOT (Oxidative Onset Temperature), XRD (X-ray Diffraction) and mechanical tests, such as tensile strength, tear resistance, puncture resistance and also the coefficient of friction. Microscopic observations of the cross-sectional area of the film and SEM (Scanning Electron Microscopy) analysis of the fractures of prepared film samples were conducted.

As part of the research, three-layer LDPE (Low-Density Polyethylene) films were produced with the proposed layer distribution: A- 20%, B-60%, C-20%, with varying amounts of RPE1 regranulate (selected for the study) and calcium carbonate in the middle layer of the film. The films were produced on a Labtech Engineering three-layer laboratory line. Eight film samples were prepared, including a reference film labelled EI1 made exclusively from virgin films, and seven films with a modified middle layer B, containing regranulate and calcium carbonate in specified proportions.

In order to determine the structure and properties of the modified films during and after exposure to varying atmospheric conditions, an artificial ageing process was carried out in a climatic chamber, simulating the long-term effects of atmospheric factors such as humidity, temperature, and UV radiation on the structure and mechanical properties of the films. The results showed that artificial ageing under the specified conditions (*alternating UV light and moisture cycles at $60\pm 3^{\circ}\text{C}$*) did not negatively affect the condition of the tested films. Taking this into account, X-ray diffraction and mechanical strength tests of the films and seals made on the films were conducted before and after the artificial ageing process. The results of these studies were crucial for verifying the durability of the packaging and seals stored under varying atmospheric conditions over time. The first step in the research was to explore how ageing processes affect the film's structure. XRD tests were carried out for this purpose. The analyses confirmed that the addition of regranulate and calcium carbonate does not cause degradation of the film's crystalline structure. Furthermore, the films that were subjected to artificial ageing showed a slightly higher proportion of the crystalline phase compared to films before the ageing

process, likely due to what is known as secondary crystallisation. Based on these results, mechanical tests were carried out, including tensile tests of both the regular films and the films with seals, measured along and across the extrusion direction. These tests were conducted both before and after the artificial aging process, which was crucial for evaluating the long-term mechanical stability and durability of the films under operational conditions.

The remainder of the tests were carried out on non-aged samples. The testing involved assessing the hot-tack strength of the seals and determining tear resistance through the 'trouser' method. In addition, impact resistance was verified with a falling weight impact testing method, and the film-to-steel friction coefficient was determined. These studies were carried out only on films that hadn't undergone ageing, since the examined factors were crucial solely for packaging, and analysing aged films would not offer significant additional data. These test results validated that the film retains its mechanical integrity and is well-suited for use under challenging industrial conditions.

A key component of the experimental cycle in the doctoral research was microscopic examination, aimed at a detailed assessment of the morphology and structure of the film cross-sections. Examinations using optical microscopy revealed the film's three-layer configuration, with clearly defined boundaries between the individual layers. The SEM analysis of film fractures showed a consistent distribution of regranulate, calcium carbonate (with particle sizes not exceeding 24 μm), and titanium dioxide (a white pigment with particle dimensions from 200 to 600 nm) within the polymer matrix. It was demonstrated that the structure of layer B at the boundary with layer A predominantly exhibited crystalline fractures, whereas at the boundary with layer C, it often showed a localised fibrous structure with visible areas of plastic deformation around the filler particles. This indicates poor adhesion of the fillers to the polymer matrix, particularly in films containing 30% and 40% calcium carbonate. This effect is probably a result of the cooling method applied, which influences the structure of the films produced. The cooling of the formed film bubble was conducted from layer A towards layer C, significantly affecting the characteristics of the final structure.

SEM analysis also proved that incorporating regranulate with a higher flow rate into layer B did not cause the regranulate or calcium carbonate to migrate into the external layers. It was assumed that such migration could adversely affect the film's functionality, but FTIR spectroscopy of the film's surface ruled out this possibility. Thermal properties and oxidative stability of the samples were evaluated using differential scanning calorimetry (DSC). These measurements allowed for the determination of the melting and crystallisation temperatures of the films under investigation. The DSC results indicated that the addition of regranulate slightly

lowers the melting temperature of the films, without significantly affecting the functional properties of the material. DSC analysis also confirmed that the crystalline structure of the films remained largely unchanged despite the introduction of regranulate and calcium carbonate modifications. The crystallinity level of the modified films ranged from 33.63 to 40.82% (41.35% for the reference sample). In order to determine whether films containing regranulate and calcium carbonate are more prone to oxidation at high temperatures compared to the reference film and virgin film, oxidative resistance tests were conducted using the OOT method in an oxygen atmosphere. While the OOT tests demonstrated that the modified films have slightly lower oxidative resistance compared to the reference film, the difference was not significant enough to drastically affect the durability of the modified films in real-life applications, making them a suitable alternative to virgin films. Additionally, it's worth noting that the OOT results for the modified samples were more favourable compared to those obtained from the pure virgin LDPE granulate and the films made from it. "Even the lowest OOT temperature in the modified samples (EIV 604: 223.7°C) was higher than the OOT temperatures of the pure LDPE granulate and the films made from it, by 12.4°C and 10.6°C respectively. This further confirms that modifications with regranulate and calcium carbonate do not lead to significant thermal or oxidative degradation of the film.

In conclusion, the conducted research demonstrates that three-layer LDPE packaging films, produced with regranulate and calcium carbonate in the middle layer of the FFS three-layer film, retain their desirable mechanical and thermal properties while maintaining a consistent structure across the tested conditions. This makes them suitable substitutes for conventional FFS films made entirely from virgin plastics for industrial applications.