

TOMASZ JACHOWICZ, ROBERT SIKORA

Politechnika Lubelska
Katedra Procesów Polimerowych
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin
e-mail: t.jachowicz@pollub.pl, r.sikora@pollub.pl

Metody prognozowania zmian właściwości wytworów z tworzyw polimerowych

Streszczenie — Podano podstawowe informacje dotyczące procesu starzenia tworzyw polimerowych oraz scharakteryzowano metodykę badania zachodzących w wyniku starzenia zmian ich właściwości. Przedstawiono rodzaje starzenia, a także zjawiska powodujące ten proces w tworzywach. Omówiono podstawowe zagadnienia dotyczące odporności polimerów na starzenie i określono wskaźniki porównawcze, opisujące intensywność starzenia. Przedstawiono problemy związane z prognozowaniem zmian właściwości tworzyw, w tym podstawowe metody prognozowania, ze szczególnym uwzględnieniem sposobu postępowania w odniesieniu do tworzyw polimerowych i uzyskiwanych z nich wytworów. Scharakteryzowano w związku z tym metody wykorzystujące równanie Arrheniusa, analizę rozkładu zmiennej losowej oraz równania regresji, jak również metody analizy szeregów czasowych, m.in. wyrównywanie wykładnicze.

Słowa kluczowe: proces starzenia, tworzywa polimerowe, metodyka badań, prognozowanie zmian właściwości.

METHODS OF FORECASTING OF THE CHANGES OF POLYMERIC PRODUCTS PROPERTIES

Summary — Basic information concerning the process of polymers' ageing is given and the methods of investigation of the changes of properties being the results of ageing is characterized. The types of ageing and the phenomena causing this process are presented. The basic problems concerning the resistance of polymers to ageing and comparative indices describing the intensity of ageing were defined. The problems related to forecasting of changes of polymers properties were presented in details, including the basic forecasting methods especially the procedure concerning the polymers and the products made of them. So the following methods used were characterized: Arrhenius equation (Fig. 1), analysis of random variable distribution (Fig. 2), regression equations (Fig. 3 and 4) as well as time series analysis (Fig. 5 and 6), among others exponential equalization.

Key words: process of ageing, polymers, methods of investigation, forecasting of properties changes.

Starzenie materiałów jest zjawiskiem powszechnym, występującym we wszystkich dziedzinach życia współczesnego człowieka, w szczególności odnoszącym się do zagadnień technicznych, związanych między innymi z budową maszyn. Powszechność tego zjawiska sprawia, że poświęca się mu w literaturze coraz więcej uwagi z punktu widzenia zarówno poznania mechanizmów procesu starzenia, jak i oceny jego wpływu na właściwości materiałów konstrukcyjnych. Stopniowy i cywilizacyjnie nieunikniony wzrost zapotrzebowania na tworzywa polimerowe — materiały często niezastąpione w konstrukcji maszyn, urządzeń i wytworów codziennego użytku — powoduje, że od lat już prowadzone prace naukowo-badawcze są ukierunkowane na wyjaśnienie złożonych mechanizmów procesu starzenia [1, 2], określenie jego wpływu na właściwości — głównie fizyczne i chemiczne — tego rodzaju tworzyw [3, 4], jak również ocenę wpływu warunków przetwórstwa na przebieg tego zjawiska [5, 6].

Pojęcie starzenia tworzyw polimerowych obejmuje całokształt przemian fizycznych oraz chemicznych zachodzących w ich strukturze i wpływających na zmianę właściwości takich materiałów podczas przetwórstwa, a także w toku przechowywania bądź użytkowania.

Ze względu na pochodzenie przyczyn tego procesu, starzenie można podzielić na naturalne oraz sztuczne. Starzenie klasyfikuje się ponadto w zależności od źródła zjawisk powodujących ten proces oraz rodzaju środowiska, w którym on przebiega [7, 8].

Można wyodrębnić kilka głównych kierunków badań zjawisk związanych z procesem starzenia tworzyw. Pierwszy z nich obejmuje badania ich odporności na działanie mikroklimatu w miejscach o różnych szerokościach geograficznych i w różnych strefach klimatycznych. Druga grupa jest ukierunkowana na badania wpływu różnego rodzaju stabilizatorów i środków opóźniających starzenie na szybkość postępowania tego procesu. Inny zakres zagadnień to badanie przebiegu

procesów starzeniowych zachodzących w niekonwencjonalnych warunkach pomiarów, na przykład w podwyższonej temperaturze lub w środowisku sztucznym. Do kolejnej grupy zalicza się analizę mechanizmów starzenia pod wpływem wybranych czynników zewnętrznych oraz prognozowanie zmian właściwości tworzywa na podstawie pomiarów krótkotrwałych.

ZJAWISKA ZWIĄZANE Z PROCESEM STARZENIA TWORZYW

Proces starzenia tworzyw polimerowych prowadzi w konsekwencji do nieodwracalnych lub, rzadziej, odwracalnych zmian właściwości i struktury oraz pogorszenia się parametrów przetwórczych materiału ulegającego starzeniu, co w następstwie niekorzystnie wpływa na walory użytkowe wytworów z tworzyw, np. na ich funkcjonalność, trwałość i niezawodność [9–11]. W procesie starzenia na tworzywo oddziałuje wiele czynników fizycznych, chemicznych bądź biologicznych, spośród których można wymienić ciepło, promieniowanie świetlne w całym zakresie widma, promieniowanie radiacyjne, tlen, wilgoć oraz aktywne związki chemiczne — nieorganiczne i organiczne. Oddziaływania mechaniczne inicjują rozwój niekorzystnych procesów, do których zalicza się m.in. destrukcję, degradację, depolimeryzację, sieciowanie, krystalizację i rekrytalizację oraz migrację zawartych w materiale środków pomocniczych [12–14].

Zmiany nieodwracalne powodowane są przede wszystkim przemianami chemicznymi zachodzącymi w toku degradacji, polimeryzacji, depolimeryzacji, sieciowania i utleniania. Odwracalne są głównie zmiany pod wpływem czynników fizycznych, działających w procesach takich jak krystalizacja, absorpcja i desorpcja cieczy (głównie wody) z tworzywa oraz relaksacja naprężeń. Proces starzenia jest skutkiem jednoczesnego na ogół przebiegu procesów chemicznych i fizycznych, często połączonych z procesami biologicznymi [15–17].

ODPORNOŚĆ TWORZYW NA STARZENIE

Odporność tworzyw na działanie niekorzystnych zjawisk powodujących starzenie jest zróżnicowana i zależy od wielu czynników, przede wszystkim zaś od temperatury i czasu. W celu określenia kryteriów charakteryzujących zmianę właściwości tworzywa stosuje się najczęściej dwa algorytmy poznawcze. Pierwszy z nich [18] doświadczalnie określa stopień intensywności oraz kinetykę zmian badanej właściwości, a następnie wyznacza równanie opisujące np. szybkość starzenia. Równanie takie pozwala na obliczenie w dowolnej chwili — w przybliżeniu określoną dokładnością aproksymacji — bieżącej wartości badanej wielkości, interesującej w danym przypadku. Drugi z algorytmów [18] wyznacza krytyczny czas starzenia, tj. czas, po upływie którego następuje zmiana badanej właściwości o pewną ustaloną

wartość. Za miarę odporności na starzenie przyjmuje się utratę np. 50-proc. określonych właściwości fizykochemicznych na skutek działania w ustalonych warunkach konkretnego czynnika stanowiącego źródło starzenia. Osiągnięcie krytycznego czasu starzenia oznacza najczęściej wyłączenie wytworu z użytkowania.

Wskaźnikami porównawczymi opisującymi intensywność starzenia są szybkość procesu, okres jego indukcji oraz dopuszczalny czas przechowywania tworzywa lub wytworu [7, 19]. Szybkość starzenia określona jest zmianą badanej właściwości tworzywa w jednostce czasu, okres indukcji zaś to czas upływający od chwili zadziałania na tworzywo czynników otaczającego środowiska, będących źródłem procesu starzenia do chwili wystąpienia skokowej zmiany badanej właściwości. Dopuszczalny czas przechowywania stanowi okres, w ciągu którego przechowywane tworzywo zachowuje wymagane właściwości w stopniu (umownym) zapewniającym jego przydatność do przetwórstwa lub użytkowania.

METODYKA BADAŃ STARZENIA TWORZYW

Specyfika zjawisk związanych z procesem starzenia tworzyw polimerowych, dotycząca zmian ich właściwości zachodzących w długim okresie czasu, wymaga zastosowania specjalnych metod badawczych [20, 21]. Najwłaściwsze z logicznego punktu widzenia czasochłonne metody badań zmian właściwości fizycznych i chemicznych wytworów z tworzyw przynoszą rezultaty interesujące ze względów czysto poznawczych, nie spełniają jednak stawianych z reguły warunków możliwie szybkiego określenia wpływu starzenia na wybrane właściwości i strukturę.

Metodyka badań odporności tworzyw na starzenie sprowadza się do dwóch podstawowych zagadnień: określenia grupy badanych właściwości, mających stanowić kryteria oceny odporności oraz ustalenia warunków pomiarów, czyli zespołu czynników i intensywności ich oddziaływania na badane próbki. W analizie omawianego procesu najczęściej stosuje się dwie metody, w których wyznacza się bądź krzywą trwałości tworzywa, bądź krzywą degradacji [18]. Za wygodniejszą uważa się pierwszą z wymienionych metod polegającą na przyjęciu, zgodnie z celem eksperymentu, dopuszczalnej zmiany badanej właściwości i określeniu przedziału czasowego, po którym ta zmiana nastąpi.

Zmiany właściwości tworzyw w procesie starzenia analizuje się prowadząc badania w warunkach naturalnych, w warunkach sztucznych, bądź też początkowo w warunkach naturalnych, potem zaś (w celu skrócenia czasu badań) poddając wytwory starzeniu sztucznemu. Analiza zmian zachodzących w procesie starzenia sztucznego, zwanego niekiedy przyspieszonym, nie daje rzeczywistego obrazu przebiegu zjawiska i może być obciążona błędami. Dlatego też, w celu uzyskania całościowego obrazu zjawisk zachodzących w tworzywie,

jest wskazane równoległe prowadzenie badań porównawczych w warunkach starzenia naturalnego.

Niezależnie od warunków użytej metody porównuje się, po upływie określonego czasu, wybrane właściwości próbek badanego tworzywa niepoddanych starzeniu i starzonych [20, 22]. Badania w warunkach naturalnych wykonuje się na ogół w ciągu kilku lub (rzadziej) kilkunastu lat, natomiast w warunkach sztucznych — zazwyczaj w okresie kilkutygodniowym bądź, niekiedy, kilkumiesięcznym [23—27]. Przyjmuje się, że minimalny okres badania starzenia tworzywa w warunkach naturalnych wynosi 5 lat.

PROGNOZOWANIE ZMIAN WŁAŚCIWOŚCI TWORZYW

Prognozowanie jest uznaną naukową metodą analizy zagadnień związanych z określaniem przyszłych zmian właściwości użytkowanych materiałów. Proces przewidywania i oceny zmian, jakie mogą nastąpić w obiekcie badań, jest oparty na studiach teoretycznych, rozważaniach analitycznych, przesłankach logicznych oraz doświadczeniach praktycznych; wykorzystuje przy tym odpowiednie metody ilościowe, zwłaszcza o charakterze matematycznym, w tym statystycznym.

Przygotowanie prognozy zmian obiektu badanego oraz jej dokładność jest uwarunkowana przede wszystkim dwoma czynnikami: rozległością horyzontu czasowego prognozy oraz okresem zastosowanym do oszacowania modelu prognostycznego. Prognoza zmian wartości ocenianej wielkości jest tym dokładniejsza (a tym samym uznawana za pewniejszą), im krótszy jest pierwszy z tych czynników, a wydłużeniu ulega drugi. Powyższa zależność uzasadnia w warunkach starzenia naturalnego przyjęcie metody badań zmian wybranych właściwości wytworów oraz tworzywa, z których zostały one wykonane.

Niezależnie od przyjętej metody badań procesu starzenia, czas prowadzenia pomiarów jest na ogół znacznie krótszy od założonego czasu użytkowania wytworu z tworzywa. Otrzymane wyniki badań starzeniowych stanowią podstawę dalszej analizy opartej na wybranych metodach matematycznych (głównie statystycznych), pozwalających na adekwatny opis zachodzących zjawisk. Poprawność wyboru odpowiedniego modelu matematycznego, na podstawie którego przyjmuje się algorytm obliczeniowy i przeprowadza symulację procesu, jest weryfikowana doświadczalnie w odniesieniu do rzeczywistych wyników. Wykorzystanie wybranych metod prognozowania pozwala na symulacyjne określenie stopnia zmian badanych właściwości wytworu zachodzących w okresie dłuższym niż założony czas badań.

Z analizy literatury wynika, że prognozowane są najczęściej zmiany podstawowych właściwości mechanicznych, na przykład wytrzymałości na rozciąganie [28, 29]. Prowadzi się również obserwacje zmian struktury tworzyw spowodowanych procesem starzenia. Są one

przy tym zazwyczaj analizowane z punktu widzenia występujących zjawisk chemicznych i fizycznych (np. przemian strukturalnych), nie uwzględniając wpływu metod i parametrów przetwórstwa [30, 31]. W niektórych przypadkach specyficzne potrzeby wytwórców lub użytkowników wytworów uzasadniają ocenę zmiany w czasie także pewnych konkretnych właściwości interesujących w danej dziedzinie przetwórstwa lub obszarze zastosowania określonych wytworów z tworzyw [32, 33]. Na przykład wytwórcy rur z tworzyw służących do przesyłania wody o różnej temperaturze podają (wyznaczone na podstawie badań doświadczalnych) wykresy zależności wpływu czasu starzenia na wartość naprężenia zredukowanego występującego w ścianie rury [34, 35]. Poniżej przedstawiono najważniejsze z metod matematycznych, stanowiących podstawę prognozowania.

Równanie Arrheniusa

Równanie Arrheniusa w swej pierwotnej postaci wywodzi się z termodynamiki i opisuje wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznych. W odniesieniu do stanu energetycznego polimeru w temp. T_1 i T_2 oraz odpowiadających im częstościom przeskoków molekularnych v_1 oraz v_2 równanie to po zlogarytmowaniu ma postać (1)

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1)$$

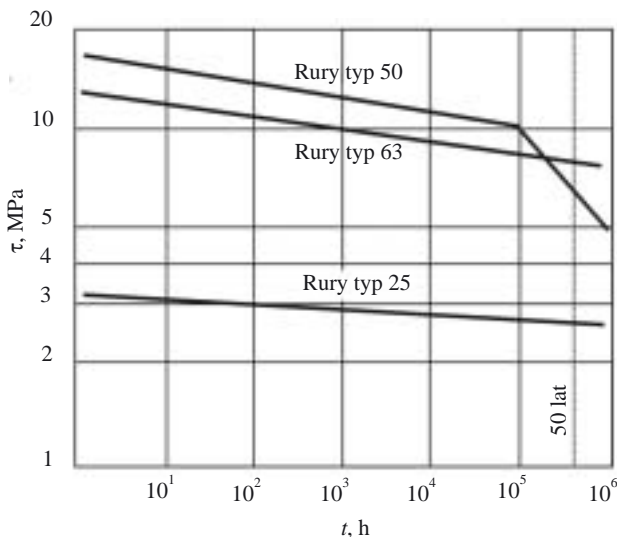
gdzie: ΔE — energia aktywacji, R — uniwersalna stała gazowa.

Do odpowiednich wyrazów równania Arrheniusa oraz do wynikającego z niego równania energii aktywacji możliwe jest wprowadzenie wielkości charakteryzujących mechaniczne i dynamiczne właściwości tworzyw, m.in. lepkości, naprężenia bądź wytrzymałości [14, 37]. W niektórych rozważaniach może to być uwzględnione tylko jako przybliżenie.

Przekształcone równanie Arrheniusa znalazło zastosowanie np. do wyznaczania wytrzymałości długotrwałej rur przeznaczonych do transportowania cieczy i gazów w podwyższonej temperaturze. Przedstawia ono wówczas zależność logarytmu przewidywanej trwałości rury od odwrotności temperatury, w jakiej rura ta jest użytkowana (z założeniem ciągłości użytkowania [38]). Miarą trwałości wytworu jest przyjęta umownie wartość naprężeń zredukowanych τ w ścianie rury [39]. Graficzną ilustrację zależności naprężenia zredukowanego od czasu starzenia trzech typów rur przedstawia rys. 1.

Analiza rozkładu zmiennej losowej

Zmienna losowa X jest funkcją rzeczywistą, mającą właściwość mierzalności i przyjmującą swoje wartości z określonym prawdopodobieństwem. Zależnie od charakteru zdarzeń wyróżnia się zmienne losowe ciągłe i



Rys. 1. Zależność czasu starzenia (t) od wartości naprężenia zredukowanego (τ) w ścianie rury do transportu cieczy („żywotność rurociągu” wyznaczona w wyniku starzenia przyspieszonego w ciągu 1500 h i aproksymowana na okres 50 lat na podstawie równania Arrheniusa) [38]

Fig. 1. Dependence of time of ageing (t) on reduced stress (τ) in the wall of liquid carrying pipe (“pipeline life” determined on the basis of artificial ageing for 1500 h and approximated to 50 years, using Arrhenius equation) [38]

dyskretne, określone przez zbiór ich możliwych wartości i prawdopodobieństwa tych wartości oraz odpowiadające im rozkłady skokowe i ciągłe. W analizie procesu starzenia zastosowanie znajdują rozkłady ciągłe; najważniejsze z nich to rozkłady: normalny (Gaussa), gamma, Weibulla, równomierny, wykładniczy, χ^2 oraz t Studenta. Wyniki pomiarów przebiegu starzenia stanowią zbiór zmiennych losowych, z odpowiadającym im rozkładem ciągłym, stanowiącym podstawę do wykreślenia krzywej trwałości tworzywa lub wytworu [18]. Znajomość rozkładu zmiennej losowej opisującej wyniki pomiaru odgrywa bardzo ważną rolę w analizie badanego procesu, konieczne jest zatem dopasowanie rozkładu najbardziej adekwatnego do otrzymanych danych doświadczalnych. Z tzw. centralnego granicznego twierdzenia rachunku prawdopodobieństwa [40] wynika, że najbardziej użyteczny w obliczeniach statystycznych jest rozkład normalny. W pracy [18] analiza rozkładu zmiennej losowej znalazła zastosowanie do wyznaczenia krytycznego czasu oraz szybkości starzenia tworzyw. Przedstawiona tam zależność (2)

$$Z_t = A + B\varphi(u) \quad (2)$$

wiąże ze sobą granicę zmęczenia Z_t z czasem t , bowiem $\varphi(u)$ jest funkcją prawdopodobieństwa rozkładu normalnego czasu starzenia opisanego wzorem (3)

$$\varphi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t-\bar{t}}{\sigma}\right)^2} \quad (3)$$

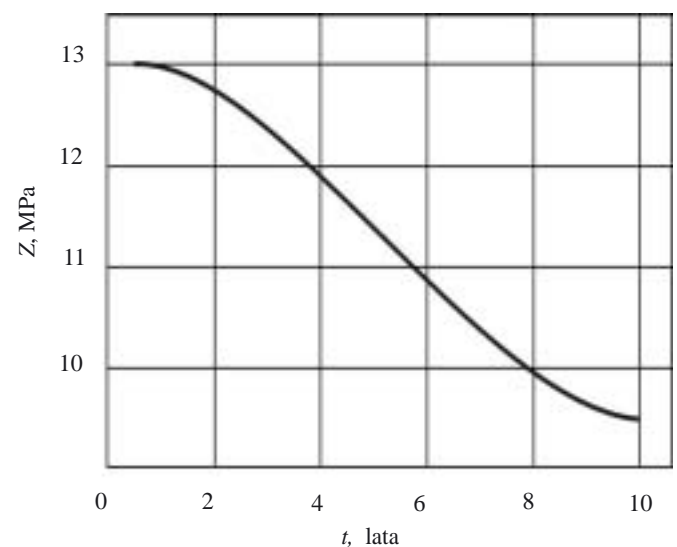
gdzie: \bar{t} — wartość średnia wynikająca z rozkładu normalnego, σ — odchylenie średnie zmiennej losowej, A — stała definiowana jako najmniejsza wartość granicy zmęczenia w dążącym do nieskończoności czasie t_∞ (a zgodnie z przyjętymi założeniami charakteryzującymi rozkład normalny — w czasie równym pełnemu cyklowi eksperymentu, czyli 3σ).

Występująca w równaniu (2) wartość stałej B jest definiowana jako miara intensywności przebiegu procesu starzenia i może być wyznaczana metodą najmniejszych kwadratów lub najmniejszych błędów.

Prędkość starzenia ϑ w dowolnej chwili okresu starzenia jest obrazowana styczną do wyznaczonej równaniem opisującym przebieg procesu starzenia tzw. krzywej życia, która może być przedstawiona wzorem (4) [48]:

$$\vartheta_\sigma = \frac{0,242B}{\sigma} \quad (4)$$

Zaletami wykorzystania rozkładu normalnego w analizie procesu starzenia są: występowanie na opisującej taki rozkład krzywej Gaussa punktu przegięcia i asymptoty, możliwość uwzględnienia niektórych właściwości materiałowych tworzyw, stosunkowo mała liczba parametrów pozwalających na czytelną interpretację fizyczną oraz zdolność do opisu występującego — często w początkowej fazie procesu starzenia — polepszenia właściwości wytrzymałościowych na skutek sieciowania, zmian strukturalnych lub zmiany naprężeń własnych. Ponadto wykazano [18], że rozkład normalny pozwala metodą kolejnych przybliżeń na określenie parametrów oraz stałych równania opisującego przebieg procesu starzenia w sposób dokładniejszy, z błędami aproksymacji mniejszymi niż w przypadku innych rozkładów zmiennej losowej.



Rys. 2. Zmiana wytrzymałości zmęczeniowej (Z) na skutek starzenia w czasie (t) na przykładzie poliamidu PA 6 [18]

Fig. 2. Change of fatigue strength (Z) as a result of ageing in time (t) for polyamide PA 6 being an example [18]

Przykładem zastosowania analizy rozkładu zmiennej losowej jest wyznaczanie przebiegu krzywej trwałości tworzywa oraz szybkości starzenia tworzyw poliamidowych [18], a także określenie krytycznego czasu starzenia, po którym następuje zmiana badanej właściwości materiałowej o ustaloną wartość. Przyjmuje się, że osiągnięcie krytycznego czasu starzenia oznacza wyłączenie wytworu z użytkowania. Otrzymaną tą metodą zależność granicy zmęczenia Z od czasu starzenia t przedstawia rys. 2.

Analiza regresji

Analiza regresji umożliwia wyznaczenie zależności pomiędzy badanymi właściwościami, pozwalając na otrzymanie matematycznego opisu obiektów o nieznanych charakterystykach na podstawie obserwacji jedynie wielkości wejściowych (zmiennych niezależnych) i wyjściowych (zmiennych zależnych). Badane zależności mogą mieć charakter funkcyjny lub stochastyczny. W praktyce rzadko można zaobserwować procesy opisywane zależnością funkcyjną, przede wszystkim z powodu występowania losowych czynników zakłócających, w związku z czym badane zjawiska z reguły są opisywane zależnościami stochastycznymi. Wówczas za pomocą funkcji regresji określa się zależność rozkładu prawdopodobieństwa zmiennej losowej Y od wartości x przybranej przez zmienną losową X . Funkcja regresji opisywana równaniem liniowym występuje najczęściej w badaniach rzeczywistych i w wystarczająco dokładny sposób pozwala na opis zjawisk, charakteryzujących się rozkładem zmiennych normalnym lub zbliżonym do normalnego. Wyznaczenie wartości współczynników funkcji regresji pozwala na korzystanie z niej jako podstawowego narzędzia w prognozowaniu wartości jednej zmiennej, gdy dane są wartości drugiej zmiennej.

Równania regresji liniowej wykorzystywane do opisu wyników badań związanych z prognozowaniem zmian badanych wielkości występują w postaci prostej oraz wielokrotnej. Odmiany te różnią się liczbą współczynników opisujących równanie regresji. Uogólniony model regresji liniowej wielokrotnej przyjmuje postać [41–43]

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_px_p \quad (5)$$

gdzie: y — wartość zmiennej losowej zależnej Y ; x_1, x_2, \dots, x_p — wartości zmiennych losowych niezależnych X_1, X_2, \dots, X_p ; b_0, b_1, \dots, b_p — parametry równania regresji.

W przypadku jednej zmiennej niezależnej X równanie regresji liniowej przyjmuje postać prostą $y = b_0 + b_1x$. Parametr b_0 jest określany jako wyraz wolny, natomiast parametry b_1, \dots, b_p to współczynniki regresji zmiennej losowej zależnej Y względem niezależnej X . Wartość współczynników regresji odpowiada więc współczynnikom kierunkowym funkcji liniowych, graficznie przedstawiających wyznaczone równanie regresji.

Metodą określania zmian wybranych użytkowych właściwości wytworów z tworzyw i wykorzystującą równania regresji jest SEM (*Standard Extrapolation Method*) [44], pozwalająca np. na wyznaczenie wytrzymałości długotrwałej rur do transportowania cieczy. Dzięki metodzie SEM jest możliwe określenie dwóch podstawowych z punktu widzenia właściwości użytkowych rury wielkości, mianowicie maksymalnego granicznego naprężenia w tworzywie, z którego wykonano rurę (warunkującego największe ciśnienie przenoszanej cieczy) w założonej temperaturze użytkowania i w określonym czasie oraz maksymalnego czasu użytkowania rury poddawanej znanemu obciążeniu wewnętrznemu (ciśnieniu przesyłanej cieczy) w określonej temperaturze. Wytrzymałość na ciśnienie hydrostatyczne σ_{TTHS} jest w tej metodzie opisana zależnością ogólną (6)

$$\sigma_{TTHS} = \sigma(T, \log t, \alpha) \quad (6)$$

gdzie: α — współczynnik określający wartość prawdopodobieństwa odpowiadającą temu, że rura wykonana z tworzywa o określonych właściwościach nie ulega zniszczeniu pod działaniem naprężenia σ w stałej temperaturze T , w założonym czasie t .

Na podstawie wartości współczynnika α określa się wytrzymałość długotrwałą σ_{LTTHS} (LTTHS: *Long-Term Hydrostatic Stress* — hydrostatyczne naprężenie długotrwałe) opisaną zależnością ogólną (7) [50]

$$\sigma_{LTTHS} = \sigma(T, \log t, 0,5) \quad (7)$$

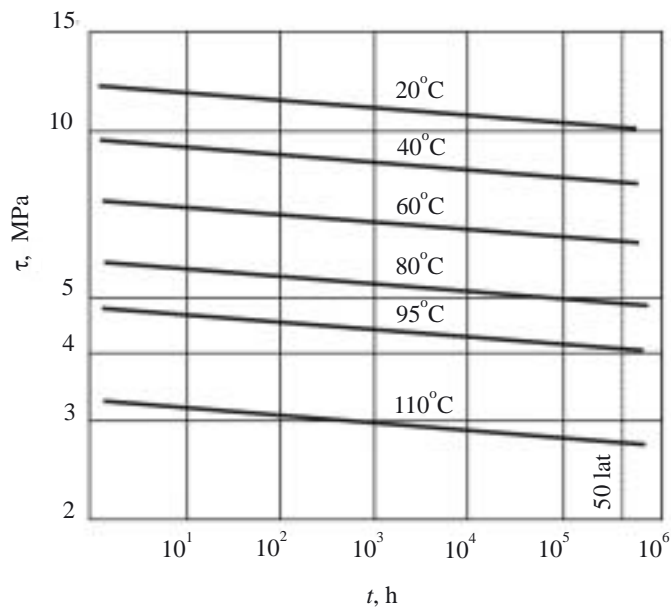
oraz długotrwałe naprężenie dopuszczalne σ_{LCL} (LCL: *Lower Confidence Limit* — dolny poziom ufności) przedstawione w postaci (8)

$$\sigma_{LCL} = \sigma(T, \log t, 0,975) \quad (8)$$

Rysunek 3 przedstawia wykres zależności pomiędzy naprężeniem zredukowanym τ występującym w ściankach rury a czasem starzenia t w różnej temperaturze użytkowania, wyznaczonym za pomocą modelu regresji liniowej prostej wykorzystującego równanie z dwoma współczynnikami. Na rysunku 4 zamieszczono wykres podobnej zależności, wyznaczonej metodą SEM z uwzględnieniem uogólnionego modelu regresji (5) z czterema współczynnikami. Czas starzenia t w tych przypadkach również jest rozumiany jako miara trwałości wytworu, z założeniem zmniejszenia się (w określonym czasie) o połowę dopuszczalnych naprężeń σ przenoszonych przez tworzywo, z którego wykonano rurę. Dokładniejsze omówienie przedstawionych tu zagadnień można znaleźć w literaturze [44, 45].

Szeregi czasowe

W metodach prognozowania zmian właściwości badanego obiektu na podstawie szeregu czasowego [46] prognozę buduje się z wykorzystaniem dotychczas zaobserwowanych prawidłowości w kształtowaniu się zmian czynnika badanego, bez wnikania w przyczyny

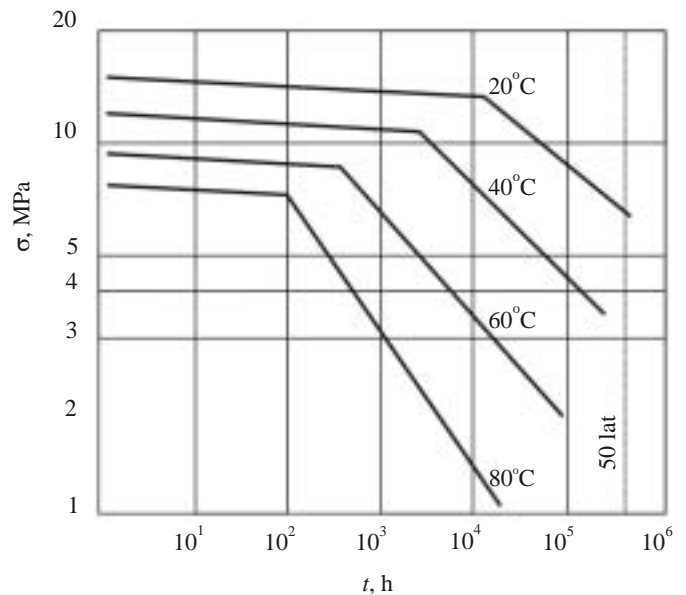


Rys. 3. Wykres zależności między czasem starzenia (t) a wartością naprężenia zredukowanego (τ) w ściance rury, wyznaczonych za pomocą modelu regresji liniowej prostej w odniesieniu do różnych wartości temperatury przesyłanej cieczy [39]

Fig. 3. Dependence of time of ageing (t) on reduced stress (τ) in the wall of pipe, determined by regression equations with two factors, for various values of carried liquid temperature [39]

ich występowania. Przygotowując taką prognozę korzysta się z zasady *status quo*, czyli przyjmuje, że w okresie, którego dotyczy budowana prognoza zmienność badanego czynnika będą powodowały wyłącznie te same elementy środowiska i w sposób taki sam jak dotychczas [47]. Zmienna losowa tworząca szereg czasowy umożliwia opis wpływu czasu starzenia na zmianę badanych właściwości wytworów z tworzyw bez konieczności wprowadzania do modelu matematycznego czynników niemierzalnych, m.in. takich jak zmiany temperatury lub wilgotności środowiska, w którym przebiega proces starzenia. Ogólne ujęcie przygotowywanej prognozy jest procesem wieloetapowym, realizowanym według pewnego schematu prognostycznego. Etapy te to najczęściej: sformułowanie zadania prognostycznego, określenie przesłanek i podstawy prognostycznej, wybór metody prognozowania, przeprowadzenie prognozy oraz jej weryfikacja. Oceniając, czy ze statystycznego punktu widzenia otrzymane wartości prognozy są poprawne i zadowalające, wyznacza się między innymi wartości błędu bezwzględnego prognozy q_T , względnego błędu prognozy Ψ_T , oraz średniego względnego błędu prognozy Ψ obliczane z zależności podanych w literaturze [43, 48]. Dopuszczalna wartość Ψ jest umowna i przyjmowana w zależności od jej oczekiwanej dokładności [48].

W szeregach czasowych wyróżnia się zazwyczaj dwie składowe [43]: składową systematyczną, będącą



Rys. 4. Wykres zależności między czasem starzenia (t) a wartością naprężenia dopuszczalnego (σ) w ściance rury, wyznaczonych za pomocą uogólnionego modelu regresji z czterema współczynnikami metodą SEM w odniesieniu do różnych wartości temperatury przesyłanej cieczy

Fig. 4. Dependence of time of ageing (t) on allowable stress (σ) in the wall of pipe, determined by regression equations with four factors, SEM method, for various values of carried liquid temperature

efektem oddziaływań stałego zestawu czynników na zmienną prognozowaną oraz składową przypadkową (zwaną często składnikiem losowym lub wahaniami przypadkowymi). Składowa systematyczna może występować w postaci stałego poziomu zmiennej prognozowanej, trendu oraz składowej okresowej (składowej periodycznej).

Każda ze składowych szeregu czasowego wywiera specyficzny wpływ na kształtowanie się przebiegu zmian czynnika badanego, dlatego też dąży się do wyodrębnienia i pomiaru tych składowych. Ponieważ często są one indywidualnie bezpośrednio nieobserwowalne, ich pomiar następuje w wyniku rozłożenia szeregu czasowego na szeregi czasowe poszczególnych składowych.

Identyfikację składowych szeregu czasowego konkretnej zmiennej umożliwia w wielu przypadkach sporządzona w postaci wykresu interpretacja graficzna. W tym celu można także stosować odpowiednie szczegółowe obliczenia statystyczne. Spośród metod analizy szeregów czasowych wyróżnia się metody: ARIMA i funkcji autokorelacji, przekształcenia szeregów czasowych z interwencją, wyrównywania i prognozowania wykładniczego, dekompozycji sezonowej, analizy z uwzględnieniem opóźnień oraz analizy Fouriera [46, 47].

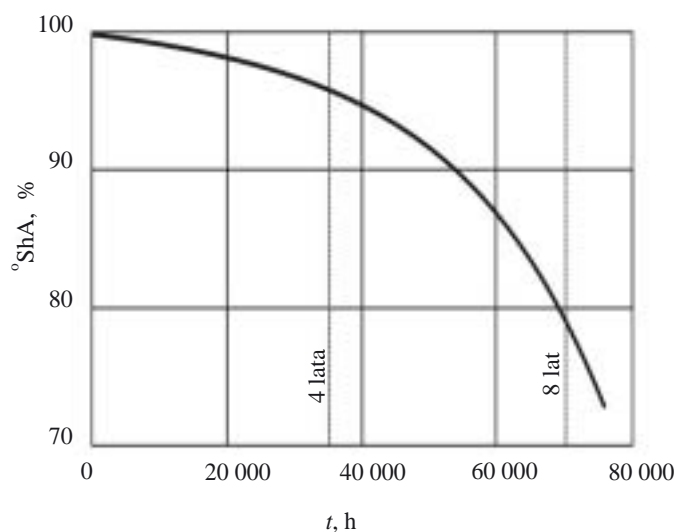
W zakresie prognozowania zmian właściwości wytworów, również z tworzyw polimerowych, rozważaniom podlegają modele szeregów czasowych, w których

występuje trend oraz wahania przypadkowe, a rolę zmiennej objaśniającej odgrywa zmienna czasowa, przybierająca wówczas charakter zmiennej losowej. Nie jest ona wprawdzie bezpośrednią przyczyną zmian zachodzących w wartościach zmiennej prognozowanej, ale łączy wpływ bliżej nieznanych, nieujmowanych w modelu czynników, stwarzając możliwość opisu tych zmian w sposób ilościowy [29, 47]. Zmienna czasowa występuje w postaci ciągu liczb całkowitych (na ogół naturalnych), reprezentujących kolejne okresy, którym odpowiadają wyrazy szeregu czasowego zmiennej prognozowanej. Zapis ogólny równania opisującego taki szereg jest następujący [47]:

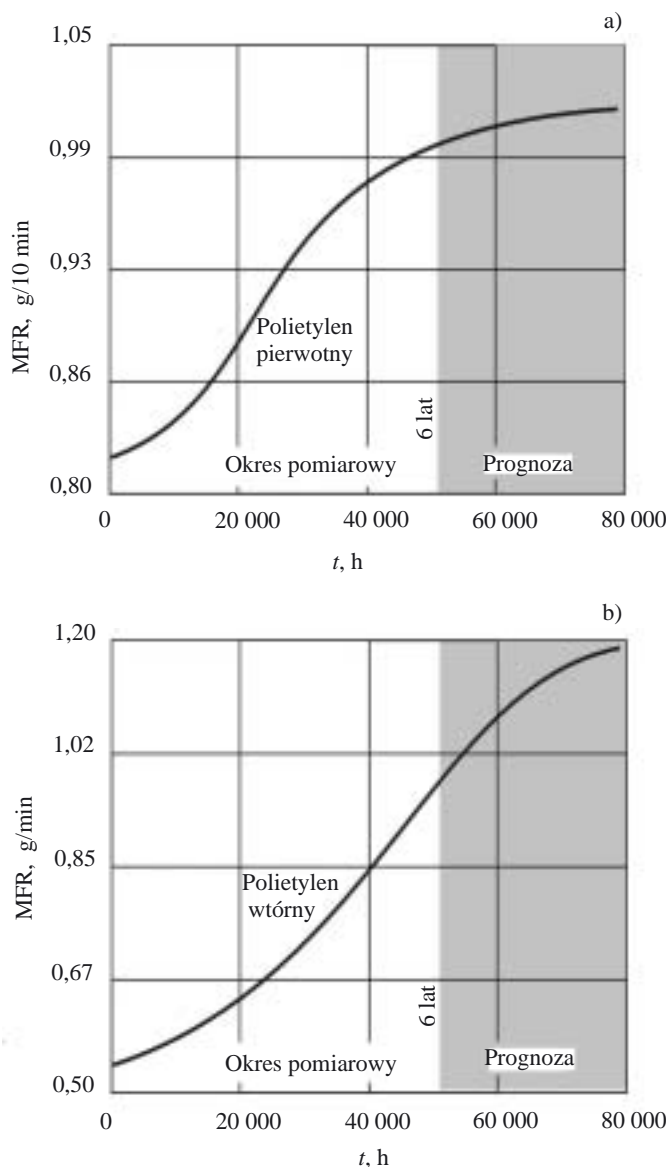
$$y_i = f(t) + \xi_i \text{ lub } y_i = f(t)\xi_t \quad (9)$$

gdzie: $f(t)$ — funkcja trendu, ξ_t — zmienna losowa, charakteryzująca efekty oddziaływania wahań przypadkowych na trend szeregu czasowego.

Wyznaczanie równania funkcji $f(t)$ jest nazywane wygładzaniem lub wyrównywaniem szeregu czasowego. Pierwszym ze sposobów wyznaczenia równania funkcji (wyrównywania) trendu jest wybór postaci funkcji charakteryzującej trend szeregu czasowego i określenia jej parametrów, czyli zastosowanie modelu analitycznego. Druga z metod wyrównywania polega na wykorzystaniu modelu adaptacyjnego, w którym nie zakłada się *a priori* jego postaci analitycznej, lecz wynika ona z zastosowania pewnych algorytmów wygładzających szereg czasowy zmiennej prognozowanej. Wygładzanie szeregu czasowego w ogólnym ujęciu wiąże się z pewnymi formami statystycznego lokalnego uśredniania danych obliczeniowych, w wyniku którego niesystematyczne składniki szeregu czasowego odpowiadające wynikom właściwych pomiarów wzajemnie się znoszą.



Rys. 5. Zmiana twardości (H) recykulacyjnej folii polimerowej w funkcji czasu (t) starzenia naturalnego [24]
Fig. 5. Change of hardness (H) of recycled polymer film versus time (t) of natural ageing [24]



Rys. 6. Zmiana i prognoza zmian wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) polietylenu w funkcji czasu starzenia (t) wyznaczona metodą analizy szeregów czasowych z zastosowaniem wyrównywania wykładniczego: a) polietylen pierwotny, b) polietylen wtórny [22]

Fig. 6. Change and forecasting of change of melt flow rate (MFR) value of polyethylene versus ageing time (t), determined by time series analysis method with exponential equalization: a) virgin polyethylene, b) recycled polyethylene [22]

Najpowszechniejsze sposoby wygładzania trendu wykorzystują metody średniej ruchomej oraz metody najmniejszych kwadratów [46, 48]. Do najczęściej używanych funkcji trendu należą funkcje: liniowa, wykładnicza, potęgowa, logarytmiczna, liniowo-odwrotnościowa i ilorazowa oraz wielomian stopnia drugiego i wielomian odwrotnościowy.

Analizę szeregów czasowych metodą wyrównywania wykładniczego wykorzystano m.in. do opisu procesu starzenia tworzyw na przykładzie recykulacyjnej

folii polimerowej [24, 28], a także wyznaczenia prognozy zmian wybranych właściwości rur optotelekomunikacyjnych z polietylenu [22, 49] starzonych w warunkach naturalnych. Przykłady uzyskanych w ten sposób zależności przedstawiają rys. 5 i rys. 6. Zastosowanie metody ARIMA do opisu wpływu starzenia na trwałość, między innymi elementów półprzewodnikowych, można znaleźć w literaturze [50].

PODSUMOWANIE

Ze względu na długotrwałość procesu starzenia przeprowadza się badania stosując, w przeważającej mierze, metody starzenia przyspieszonego w warunkach laboratoryjnych (z wykorzystaniem specjalistycznych urządzeń, w podwyższonej temperaturze i w agresywnym środowisku). Często w analizie tak uzyskanych wyników badań wykorzystuje się modele matematyczne wywodzące się z badań nad zjawiskiem zmęczenia materiałów takich jak metale i ich stopy. W związku z tym stosowane metody starzenia przyspieszonego nie są wystarczające do oceny zjawisk przebiegających w tworzywach polimerowych, nie dają bowiem pełnego obrazu rzeczywistego procesu ich starzenia.

Badanie procesu starzenia i mechanizmów rządzących tym zjawiskiem oraz możliwość przewidywania zmian właściwości tworzyw ma bardzo duże znaczenie z punktu widzenia przetwarzalności tych materiałów, jak również bezpiecznego użytkowania wykonanych z nich wytworów. Z jednej strony wymagany jest bowiem możliwie jak najdłuższy okres zachowania przez tworzywa konstrukcyjne określonego przedziału wartości właściwości użytkowych (przede wszystkim wytrzymałościowych), niezależnie od środowiska i warunków w jakich są użytkowane, z drugiej zaś — zgodnie z tendencjami ekologicznymi — przedmioty codziennego użytku z tworzyw polimerowych powinna cechować dobra podatność na utylizowanie, a nawet (w zależności od rodzaju zastosowania) na biodegradację.

Znajomość istoty mechanizmów procesów starzeniowych oraz poznanie czynników wpływających na przebieg tych procesów są konieczne do zapewnienia prawidłowego i bezpiecznego użytkowania uzyskiwanych wytworów w określonych warunkach w zadanym okresie. Procesy starzeniowe występujące w warunkach użytkowania powinny być uwzględnione w wyborze odpowiedniego tworzywa, jak również właściwego kształtu wytworu oraz w dostosowaniu metody przetwórstwa.

LITERATURA

- Ghosh S., Khastgir D., Bhowmick A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, **67**, 427.
- Philippart J.-L., Sinturel C., Gardette J.-L.: *Polym. Degrad. Stab.* 1997, **58**, 261.
- Davis W. J., Pethrick R. A.: *Int. J. Polym. Mat.* 2001, **49**, 237.
- Oświęcimski W., Nowak M.: „Analiza wpływu starzenia atmosferycznego na wytrzymałość wybranych tworzyw sztucznych”, w materiałach IX Seminarium „Tworzywa sztuczne w budowie maszyn”, Politechnika Krakowska, Kraków 2000, str. 253—256.
- Heneczkowski M.: „Wpływ wielokrotnego wtryskiwania poliamidu 6 na jego właściwości wytrzymałościowe i odporność przeciwstarzeniową”, w materiałach konferencji „Postęp w przetwórstwie tworzyw sztucznych”, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997, str. 125—132.
- Skonecki S.: „Wpływ parametrów wytłaczania z rozdmuchiowaniem folii PE-LD na zmiany właściwości eksploatacyjnych wywołanych starzeniem”; rozprawa doktorska. Politechnika Lubelska, Lublin 1989.
- PN-88/C-89103/14. „Terminologia tworzyw sztucznych. Starzenie”.
- Szlezynghier W.: „Tworzywa sztuczne”. Tom 1, 2 i 3. Wydawnictwo Oświatowe „Fosze”, Rzeszów 1998.
- Kotnarowska D.: „Procesy zużywania powłok polimerowych”, monografia nr 60, Politechnika Radomska, Radom 2003, 212.
- Klecan T.: „Wpływ warunków starzenia na wytrzymałość wysokonapełnionych poliolefin”, w „Polimery i kompozyty konstrukcyjne”, Politechnika Śląska, Gliwice 1996, str. 361—362.
- Lundberg L., Jansson J.-F.: *Polymer* 1996, **37**, 1311.
- Sikora R.: „Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura”. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 1991.
- Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 1995.
- Schwarzl F. R.: „Polymer-Mechanik. Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren”, Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — New York — London — Paris — Tokyo — Hong Kong 1990.
- Chiellini E., Cinelli P., D'Antone S., Ilieva V. I.: *Polimery* 2002, **47**, 538.
- Kasuya K., Takagi K., Ishiwatari S., Yoshida Y., Doi Y.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **59**, 327.
- Miertus S., Ren X.: *Polimery* 2002, **47**, 545.
- Nowak M.: „Wytrzymałość tworzyw sztucznych”, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1987.
- Jachowicz T.: *Przetwórstwo Tworzyw* 1998, nr 4, 93.
- Brown R.: „Handbook of Polymer Testing. Physical Methods”, Marcel Dekker Inc., New York — Basel 1999.
- Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J.: „Metody badań i ocena własności tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 2000.
- Jachowicz T.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2004, nr 2, 36.
- Ciesielska D.: „Wpływ morfologii tworzywa sztucznego na zmiany wybranych właściwości mechanicznych w wyniku przyspieszonego starzenia”, w [10], str. 351.

24. Sikora J. W., Jachowicz T.: „Ageing of Polymer Roofing”, w materiałach konferencji „Polymers in Concrete 2000”, Rand Afrikaans University, Johannesburg 2000, 157.
25. Kaczmarek H.: „Efekty przyspieszenia fotochemicznego rozkładu polimerów przez substancje małej wielkocząsteczkowe”, Wydawnictwo UMK, Toruń 1998.
26. PN-EN ISO 2440:2001 „Elastyczne i sztywne tworzywa sztuczne porowate. Przyspieszone badania starzeniowe”.
27. Jakubowicz I.: *Polimery* 2004, **49**, 321.
28. Sikora R., Jachowicz T.: „Ageing of Recycled Composite Polymer Film” w materiałach „International Conference on Composites/Nano Engineering”, University of New Orleans, Nowy Orlean 2003, str. 359.
29. Koreckaja L. S., Tkaczenko T. I., Grakowicz R. I.: „Komputerowa metoda prognozowania trwałości folii i pokryć polimerowych”, w [5], str. 195—198.
30. Thakore I. M., Desai S., Sarawade B. D., Devi S.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 151.
31. Krasowski W.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2000, nr 4—5, 89.
32. Boryń H., Wojtas S., Wasilenko E.: *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej — Elektryka*, Gdańsk 1991, **32**, 3.
33. Buchanan F. J., Sim B., Downes S.: *Biomaterials* 1999, **20**, 823.
34. Choi S., Broutman L. J.: „Predicting long term strength by uniaxial tensile testing”, w materiałach „IX International Conference Polymer Pipes”, University of Heriot Watt, Edynburg 1995, str. 335—344.
35. Dörner G., Lang R. W.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **62**, 421.
36. Ferguson J., Kembłowski Z.: „Reologia stosowania płynów”, Wydawnictwo Marcus, Łódź 1995.
37. Pötsch G., Michaeli W.: „Injection Molding. An Introduction”, Hanser Publishers, München, Vienna, New York 1995.
38. PN 638:1994 „Systemy rurociągów i rur ochronnych z tworzyw sztucznych. Rury z tworzyw termoplastycznych. Oznaczanie właściwości przy rozciąganiu”.
39. Materiały katalogowe firmy Rehau.
40. Gajek L.: „Wnioskowanie statystyczne”, WNT, Warszawa 1994.
41. Neter J., Wasserman W., Kutner M. H.: „Applied linear regression models”, Irwin Homewood 1989.
42. Darlington R. B.: „Regression and linear models”, McGraw-Hill, New York 1990.
43. Zeliaś A.: „Metody statystyczne”, PWE, Warszawa 2000.
44. Leijström H., Ifwarson M.: „Results and experiences obtained from SEM evaluations according to ISO/TR 9080 of polyolefin pipes”, w [34], str. 325—334.
45. EN ISO 705:1994 „Systemy rurociągów z tworzyw sztucznych. Rury i kształtki z tworzyw termoutwardzalnych wzmocnionych włóknem szklanym. Analiza regresji i jej zastosowanie”.
46. Box G., Jenkins C.: „Analiza szeregów czasowych”, PWN, Warszawa 1983.
47. Grabiński T., Zeliaś A., Malina A.: „Metody analizy danych empirycznych na podstawie szeregów przekrojowo-czasowych”, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej, Kraków 2000.
48. Zeliaś A.: „Teoria prognozy”, PWE, Warszawa 1997.
49. Jachowicz T.: „Prognozowanie zmian właściwości rur optotelekomunikacyjnych poddanych starzeniu naturalnemu”, w materiałach konferencji „Materiały polimerowe i ich przetwórstwo”, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, str. 265—270.
50. Płaska S.: „Wprowadzenie do statystycznego sterowania procesami technologicznymi”, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2000.

Otrzymano 22 III 2005 r.