

Politechnika Lubelska

Aneta Krzyżak

Janusz Sikora

**PLASTOMETRYCZNE WSKAŹNIKI
PRZETWARZALNOŚCI TWORZYW
FENOLOWO-FORMALDEHYDOWYCH**

Lublin 2010

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Wiesław Weroński, Politechnika Lubelska
dr hab. inż. Elżbieta Bociąga, prof. Politechniki Częstochowskiej

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

Zabrania się reprodukowania w każdej formie i za pomocą
jakichkolwiek środków technicznych oraz rozpowszechniania
całości lub fragmentów niniejszej pracy bez zgody posiadacza
praw autorskich

©Copyright by Politechnika Lubelska 2010

ISBN 978-83-7497-090-7

Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
ul Bernardyńska 13, 20-109 Lublin
e-mail: wydawnictwo@pollub.pl

SPIS TREŚCI

SPIS WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I SYMBOLI STOSOWANYCH W ROZPRAWIE	7
AKTUALNY STAN LITERATURY	11
1.1. Wprowadzenie	11
1.2. Tworzywa fenolowo-formaldehydowe	14
1.2.1. Otrzymywanie	15
1.2.2. Właściwości	18
1.2.3. Przetwórstwo	26
1.2.3.1. Prasowanie tłoczne	26
1.2.3.2. Prasowanie przetłoczne	28
1.2.3.3. Wtryskiwanie	28
1.2.4. Zastosowanie i recykling	31
1.3. Wyznaczanie przetwarzalności tworzyw utwardzalnych	33
1.3.1. Metoda Krahla	33
1.3.2. Metoda Rossi-Peakesa	35
1.3.3. Metoda Schwittmanna	36
1.3.4. Metoda Kanawca	39
1.3.5. Metoda Meysenbuga-Zwicka	41
1.3.6. Metoda Liedmanna	44
1.3.7. Metoda Lundborga	44
1.3.8. Metoda Brabendera	46
1.3.9. Metoda gniazda spiralnego	48
1.3.10. Metoda Mority	50
1.3.11. Metoda Raschiga	51
1.3.12. Metoda BIP	53
1.3.13. Metoda Kima	56
1.3.14. Metody inne	57
1.4. Ocena stanu literatury	58

PROGRAM I METODYKA BADAŃ	61
2.1. Cel i tezy badawcze	61
2.2. Plan i metodyka badań doświadczalnych	62
2.2.1. Charakterystyka badań doświadczalnych	62
2.2.2. Czynniki badawcze	63
2.3. Opis badań porównawczych	65
2.3.1. Charakterystyka badań porównawczych	65
2.3.2. Czynniki badawcze	65
2.4. Tworzywo	67
2.5. Stanowiska badawcze	68
2.5.1. Plastometr BIP	68
2.5.2. Forma doświadczalna	73
2.6. Sposoby obliczeń	73
2.6.1. Badania za pomocą standardowego plastometru BIP	73
2.6.2. Badania za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP	76
2.6.3. Badania za pomocą formy doświadczalnej	78
BADANIA DOŚWIADCZALNE	80
3.1. Badania za pomocą standardowego plastometru BIP	80
3.1.1. Technika prowadzenia pomiarów	80
3.1.2. Wyniki badań	83
3.1.3. Interpretacja i omówienie wyników badań	84
3.2. Badania za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP	99
3.2.1. Technika prowadzenia pomiarów	99
3.2.2. Wyniki badań	99
3.2.3. Interpretacja i omówienie wyników badań	100
3.3. Nowe możliwości badawcze plastometru BIP	107
3.3.1. Badania tworzywa w stanie częściowo uplastycznionym	112
3.3.2. Badania tworzywa w stanie uplastycznionym	118
3.3.3. Badania tworzywa w stanie częściowo usieciowanym	122
3.4. Przeprowadzanie badań	128
3.5. Zalecenia technologiczne	130
3.6. Wnioski i ustalenia	135

BADANIA PORÓWNAWCZE	138
4.1. Ustalenie drogi przepływu tworzywa	138
4.2. Badania uzupełniające za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP	142
4.2.1. Technika prowadzenia pomiarów	142
4.2.2. Wyniki badań	145
4.2.3. Interpretacja i omówienie wyników badań	147
4.3. Badania za pomocą formy doświadczalnej	150
4.3.1. Technika prowadzenia pomiarów	150
4.3.2. Wyniki pomiarów, interpretacja i omówienie wyników badań	152
4.3.3. Porównanie modeli matematycznych	154
4.4. Wnioski i ustalenia	155
WNIOSKI KOŃCOWE I ZAKOŃCZENIE	158
5.1. Wnioski końcowe	158
5.1.1. Wnioski poznawcze	158
5.1.2. Wnioski utylitarne	160
5.2. Zakończenie	160
LITERATURA	164

SPIS WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I SYMBOLI STOSOWANYCH W ROZPRAWIE

α	- poziom istotności, -
$1-\alpha$	- współczynnik ufności, -
α_L	- współczynnik rozszerzalności liniowej, deg ⁻¹
ε	- stała dielektryczna, -
η	- lepkość dynamiczna, Pa·s
λ	- współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)
P	- gęstość normalna, kg/m ³
ρ_c	- gęstość cieczy immersyjnej, kg/m ³
ρ_n	- gęstość nasypowa, kg/m ³
ρ_s	- rezystywność powierzchniowa, $\Omega\cdot m$
$\sigma(z_p)$	- średnie odchylenie standardowe, -
σ_g	- wytrzymałość na zginanie, MPa
σ_c	- wytrzymałość na ściskanie, MPa
σ_r	- wytrzymałość na rozciąganie, MPa
τ	- naprężenie styczne, MPa
τ_{max}	- maksymalne naprężenie styczne, MPa
τ_s	- stałe naprężenie styczne, MPa
ω	- szybkość obrotowa, 1/s
a_n	- udarność bez karbu, kJ/m ²
a_k	- udarność z karbem, kJ/m ²
b	- współczynnik regresji, -
f_1	- stopnie swobody między układami, -
f_2	- stopnie swobody wewnątrz układów, -
c_p	- ciepło właściwe, J/(kg·K)
C	- chłonność wody, mg
d	- średnica kanału przepływowego dyszy plastometru BIP, mm
E	- współczynnik sprężystości wzdłużnej, MPa
f_w	- zawartości wody w tworzywie, %
F	- iloraz wariancji dwóch rozkładów, -
$\dot{G}$	- masowe natężenie przepływu tworzywa, g/s

- $\dot{G}_{max}$ – największe masowe natężenie przepływu tworzywa, g/s
- $\dot{G}_S$ – umownie przyjęte masowe natężenie przepływu tworzywa, g/s
- H – twardość metodą wciskania kulki, MPa
- i – liczba czynników zmiennych, -
- k – liczba wartości czynników zmiennych, -
- L – droga przepływu tworzywa, mm
- L_{BIP} – droga przepływu tworzywa w określonych warunkach w czasie pomiaru metodą BIP, mm
- L_{BIPsr} – średnia droga przepływu tworzywa w określonych warunkach w czasie pomiaru metodą BIP, mm
- L_K – część pomiarowa wypraski otrzymanej metodą Krahla (plastyczność prasownicza), mm
- L_{GS} – droga przepływu tworzywa w określonych warunkach w czasie pomiaru metodą gniazda spiralnego (długość części pomiarowej wypraski tłocznej), mm
- L_z – odporność na żarzenie, mm
- M – moment obrotowy, Nm
- m – masa próbki tworzywa wyciśniętego przez dyszę plastometru BIP, g
- m_2 – masa wypraski powstałej po prasowaniu w komorze zasypowej plastometru BIP zanurzonej w cieczy immersyjnej, g
- m_{BIP} – masa próbki tworzywa użytego do badań metodą BIP, g
- m_0 – masa tworzywa nagrzewanego, g
- m_m – masa tworzywa przed suszeniem, g
- m_{ps} – masa tworzywa po suszeniu, g
- m_{GS} – masa próbki tworzywa użytego do badań metodą gniazda spiralnego, g
- m_W – masa wypraski powstałej po prasowaniu w komorze zasypowej plastometru BIP, g
- n – liczba pomiarów w grupie, -
- n_k – liczba układów w grupie, -
- N – moc grzejników, kW
- N_p – liczba pomiarów, -
- p – ciśnienie prasowania, MPa
- p_{BIP} – ciśnienie prasowania właściwego metodą BIP, MPa
- p_{GS} – ciśnienie prasowania metodą gniazda spiralnego, MPa
- p_W – ciśnienie wtryskiwania, MPa
- r – liczba powtórzeń
- R – współczynnik determinacji
- S – stopień płynności, s/MPa

- S_p – skurcz pierwotny, %
 SL – suma kwadratów odchyleń od średniej wewnątrz układów
 SR – suma kwadratów odchyleń od średniej między układami
 $S(b)$ – odchylenie standardowe współczynnika regresji
 $S^2(z)$ – wariancja błędu pomiaru
 $\tan \delta$ – współczynnik strat dielektrycznych, -
 t – temperatura, °C
 t_0 – temperatura nagrzewania, °C
 t_F – temperatura formy, °C
 t_{III} – temperatura strefy przemiany, °C
 t_{BIP} – temperatura formy plastometru BIP, °C
 t_M – temperatura ugięcia metodą Martensa, °C
 t_{GS} – temperatura formy z gniazdem spiralnym, °C
 T – czas, s
 T_0 – czas nagrzewania wstępnego, min
 $T_{0,5}$ – czas przebywania tworzywa w stanie plastycznym, s
 T_{BIP} – czas prasowania właściwego otrzymany za pomocą plastometru BIP, s
 T_{BIPsr} – średni czas prasowania właściwego otrzymany za pomocą plastometru BIP, s
 T_{BIP}^* – czas prasowania właściwego otrzymany za pomocą plastometru BIP odpowiadający największemu masowemu natężeniu przepływu tworzywa $\dot{G}_{max}$, s
 T_{GS} – czas prasowania właściwego przy pomiarach za pomocą formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym, s
 T_p – czas prasowania wstępnego przy pomiarach za pomocą plastometru BIP, s
 T_{WS} – standardowy czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, s
 T_U – czas utwardzania, s
 T_{UBIP} – czas utwardzania tworzywa w plastometrze BIP, s
 T_{UP} – czas uplastyczniania tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, s
 T_V – czas, w którym tworzywo zachowuje największą płynność, s
 T_W – czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru, s
 T_{Wmax} – najdłuższy czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, s

- T_w^* – czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP odpowiadający największemu masowemu natężeniu przepływu tworzywa $\dot{G}_{max}$, s
- u – liczba układów serii pomiarów
- U – udarność metodą Charpy, kJ/m²
- v_t – prędkość przepływu tworzywa przez kanał przepływowy dyszy plastometru BIP, mm/s
- v_{tsr} – średnia prędkość przepływu tworzywa przez kanał przepływowy dyszy plastometru BIP, mm/s
- v – prędkość przemieszczania stempla plastometru BIP, mm/s
- V_{BIP} – objętość tworzywa wyciśniętego przez dyszę plastometru BIP, mm³
- V_{BIPsr} – średnia objętość tworzywa wyciśniętego przez dyszę plastometru BIP, mm³
- V_{GS} – objętość tworzywa stanowiącego część pomiarową wypraski tłocznej otrzymanej metodą gniazda spiralnego, mm³
- WL – wariancja losowa (wewnątrz układów)
- WR – wariancja resztowa (między układami)
- x_i – czynnik zmienny
- $\check{x}$ – zakodowany czynnik zmienny
- X – przemieszczenie stempla plastometru BIP, mm
- z_j – czynnik wynikowy
- $\bar{z}$ – średnia ogólna (między układami)
- $\bar{\bar{z}}$ – średnia grupowa (wewnątrz układów)

Rozdział I

AKTUALNY STAN LITERATURY

1.1. Wprowadzenie

W pierwszych latach dwudziestego wieku opracowano technologię otrzymywania pierwszego tworzywa utwardzalnego - tworzywa fenolowo-formaldehydowego. W dalszych latach obserwowano wzrost zapotrzebowania na takie tworzywo. Po pewnym czasie zaczęto odnotowywać systematyczny spadek produkcji żywic oraz tworzyw utwardzalnych, do czego niewątpliwie przyczynił się między innymi brak perspektyw ich utylizacji oraz postęp w dziedzinie tworzyw termoplastycznych. Nowo opracowywane tworzywa termoplastyczne, które można łatwiej i szybciej przetwarzać, zastępowały tworzywa utwardzalne w tych obszarach, gdzie nie były potrzebne specjalne właściwości tworzyw utwardzalnych.

Jednak na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych tego samego wieku nastąpiło znaczne ożywienie w produkcji tworzyw fenolowych. Wzrost ten został spowodowany wprowadzeniem do przetwórstwa tych tworzyw wtryskarek, które niewątpliwie mają większe możliwości produkcyjne niż stosowane dotychczas prasy [47]. Po tym kilkunastoletnim ożywieniu w światowej produkcji tworzyw utwardzalnych, ponownie nastąpiła recesja trwająca prawie do końca ubiegłego wieku. Przy czym w Polsce znaczne zmniejszenie produkcji żywic fenolowych nastąpiło dopiero po roku 1990. Wówczas ilość wyprodukowanej żywicy fenolowej kształtowała się na poziomie 142329 ton rocznie [148]. Przez osiem lat produkcja krajowa zmalała ponad sześciokrotnie i w 1998 roku wynosiła zaledwie 20483 ton [148]. Tak znaczący spadek prawdopodobnie miał związek z zaistniałymi w Polsce zmianami politycznymi w wyniku, których zmniejszył się eksport żywic fenolowych na wschód. Kilka lat temu, w Europie, produkcja tworzyw fenolowych i aminowych kształtowała się na poziomie około 500 tys. ton rocznie, z czego 40 % stanowiły tworzywa fenolowe [21, 204]. Obecnie zauważono spadek produkcji tworzyw.

Pierwsze próby wtryskiwania tworzyw fenolowych przeprowadzono stosunkowo późno, bowiem dopiero w latach sześćdziesiątych [14, 15, 16, 129, 130] i w zasadzie natychmiast rozpoczęto przetwórstwo tworzyw fenolowych na szeroką skalę. W zasadzie najwięcej kłopotów technologom sprawiało ustalenie para-

metrów technologicznych procesu wtryskiwania, szczególnie temperatury w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego [48, 55, 115, 197].

Do przetwórstwa tworzyw utwardzalnych, oprócz wymienionych wcześniej konwencjonalnych metod prasowania i wtryskiwania, stosuje się także sporadycznie wytłaczanie [57]. Wtryskiwanie jest jednak stosowane najchętniej z uwagi na większą wydajność. Powstało kilka odmian wtryskiwania takich, jak wtryskiwanie połączone z prasowaniem przetłocznym [8, 55], czy wtryskiwanie porujące proponowane przez T. Schrödera oraz W. Michaeli i pozostałych współautorów [160, 162] również z użyciem form z zimnymi kanałami [125, 126]. Poza tym nowe technologie umożliwiają wtryskiwanie bezwlewowo opisane przez U. Brauna [25] oraz wtryskiwanie wieloskładnikowe omówione w pracach D. Hunolt, B. Hoster, B. Schumacher oraz G. Klein [63, 73].

W ostatnich latach, poza niewielkim spadkiem, na świecie, biorąc pod uwagę ogólne zapotrzebowanie, jest zauważalny wzrost produkcji żywic oraz tworzyw fenolowych i aminowych [19, 26, 64, 148]. Coraz większe zainteresowanie tworzywami fenolowymi jest związane między innymi z prowadzonymi pracami w kierunku utylizacji z naciskiem położonym na recykling materiałowy zwiększający możliwości zagospodarowania odpadów [21, 180, 201, 212], poprawą niektórych właściwości tworzyw fenolowych (np. udarność, niepalność) oraz z powstawaniem nowych tworzyw z udziałem żywic i tworzyw fenolowych [18, 79] na przykład tworzyw z napełniaczem pochodzącym z recyklingu tworzyw fenolowych, czym zajmowali się między innymi: H. August, D. Salewski [6], U. Braun [25] oraz J. Lutterbeck i jego współpracownicy [99]. Niektóre właściwości nowopowstałych tworzyw są opisane w pracach A. Y. C. Hunga, S. Lin-Gibson czy R. Rego [62, 90, 151]. Inne nowe tworzywa zostały omówione w dalszej części pracy.

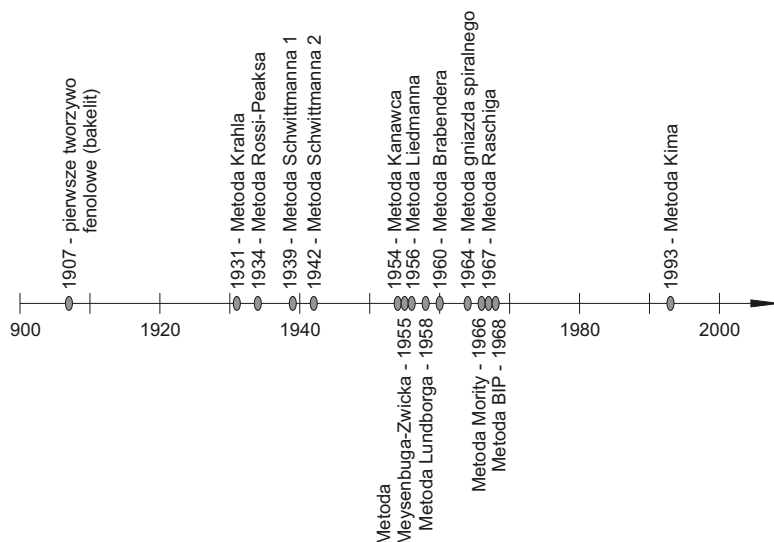
Każde tworzywo utwardzalne wymaga poznania właściwości przetwórczych, w tym przetwarzalności, czyli podatności tworzywa przetwarzanego na zmiany właściwości, struktury, kształtu i wymiarów, zachodzące w procesie przetwórstwa. Przetwarzalność jest określana za pomocą wskaźników przetwarzalności [170]. Do ich wyznaczenia używa się urządzeń nazywanych plastometrami.

W celu poznania właściwości przetwórczych tworzyw utwardzalnych powstało wiele metod (rys. 1.1), według których możliwe było określenie wybranych warunków przetwórstwa z początku poprzez prasowanie, później wtryskiwanie. Pierwsza metoda była opracowana przez M. Krahla w 1931 roku, która polegała na pomiarze długości części pomiarowej otrzymanej wypraski, i która następnie stanowiła punkt wyjścia do wielu badań dotyczących właściwości przetwórczych tworzyw utwardzalnych między innymi W. Woebeckena, T. Basbousa, K. Raschiga, H. Mandlera [203] przy metodzie Raschiga, P. Ehrentrauta [42, 44], C. M. Meysenbu-

ga [119, 121, 122], R. Thatera [188], D. Northmanna, G. Meyera [131], W. Dębskiego, E. Kozimora [34] oraz innych [41, 80, 83, 184].

Według podobnego założenia pomiary wskaźników przetwarzalności przeprowadza się również metodą Rossi-Peakesa, która została po raz pierwszy przedstawiona w roku 1934 w Stanach Zjednoczonych [134, 135, 192] i znalazła uznanie także poza granicami USA [136, 188]. Na jej podstawie opracowano europejski odpowiednik tej metody, znany obecnie pod nazwą metody Meysenbuga – Zwicka [119, 121, 122].

Inną dość popularną metodą była metoda Schwittmana, a w zasadzie nie jedna, lecz dwie różne metody. Obie zostały opracowane na początku lat trzydziestych [164, 165]. Z doświadczeń wykonanych tymi metodami, nad opracowaniami, innych nowych metod wyznaczania przetwarzalności tworzyw utwardzalnych korzystali między innymi: P. Ehrentraut [117], A. Lundborg [98] oraz wspomniani już wcześniej W. Woebecken, T. Basbous, K. Raschig, H. Mandler [203].



Rys. 1.1. Chronologiczna oś czasu opracowania wybranych metod do określania właściwości przetwórczych tworzyw utwardzalnych

Metoda Kanawca [66, 67, 149] jest metodą, która umożliwiała poznanie nie tylko właściwości przetwórczych tworzywa, ale także fizykochemicznych np. naprężenia styczne, lepkość. Stąd też prace K. Ulbrichta nad znalezieniem relacji między metodą Kanawca a innymi metodami [190, 191]. Równie popularną metodą, co metoda Kanawca, a umożliwiającą rejestrowanie zmian większej liczby właściwości jest metoda Brabendera [51, 117, 159, 195].

Znanych jest wiele innych metod służących poznaniu właściwości przetwórczych tworzyw utwardzalnych na przykład metoda gniazda spiralnego [68, 153, 177], czy też opracowane przez R. Liedmanna [89] metoda Liedmanna, przez A. Lundborga [97] metoda Lundborga, a także Y. Moritę [129] oraz J. E. Ferridaya [48] metoda BIP czy chociażby najnowsza metoda Kima opisana przez V. S. Kima oraz L.D. Savčenkowa [71].

1.2. Tworzywa fenolowo-formaldehydowe

Tworzywa utwardzalne zasadniczo charakteryzują się odmiennymi właściwościami cieplno – przetwórczymi niż tworzywa termoplastyczne. Do tworzyw utwardzalnych należą takie tworzywa, które pod wpływem ciepła, łącznego działania czynników chemicznych bądź fizycznych i ciepła lub tylko pod wpływem czynników chemicznych, przekształcają się nieodwracalnie – utwardzają w nie topliwy materiał usieciowany [169]. Sieciowanie następuje w wyniku reakcji chemicznej i jest to proces tworzenia wielu międzycząsteczkowych wiązań kowalencyjnych między makrocząsteczkami polimeru.

Do tworzyw utwardzalnych zalicza się następujące tworzywa [56, 138, 169, 186]:

- tworzywa fenolowe: tworzywa fenolowo-formaldehydowe, krezolowo-formaldehydowe, fenolowo-krezolowo-formaldehydowe, rezycynowo-formaldehydowe i inne,
- tworzywa epoksydowe w tym tworzywa dianowe, cykloalifatyczne,
- tworzywa aminowe: tworzywa mocznikowe, melaminowe,
- tworzywa uretanowe,
- tworzywa imidowe w tym poliimidy, poliamidoimidy, polieteroimidy,
- silikony,

a także niektóre tworzywa estrowe np. poliarylany, żywice poliestrowe, żywice alkidowe, a także gumy – gumy izoprenowe, butadienowo-styrenowe, butadienowe, chloroprenowe i inne.

Spośród wymienionych tworzyw: tworzywa fenolowe, tworzywa aminowe, poliimidy addycyjne oraz silikony są tworzywami termoutwardzalnymi tzn. takimi, które ulegają sieciowaniu głównie pod wpływem temperatury [7, 8, 186, 213]. Natomiast na sieciowanie pozostałych wymienionych tworzyw mają wpływ zarówno czynniki chemiczne, jak i temperatura.

Obszar zastosowania tworzyw utwardzalnych jest bardzo szeroki. Począwszy od niektórych elementów artykułów gospodarstwa domowego poprzez przemysł elektromechaniczny, elektroniczny, samochodowy do lotniczego i morskiego.

Żywice fenolowe i mocznikowe stosuje się w przemyśle drzewnym przy produkcji płyt wiórowych, pilśniowych i sklejek. W USA w przemyśle meblarskim zużywa się tyle samo żywicy fenolowej, co polipropylenu i poli(chloru winylu) [209]. Żywice aminowe i fenolowe znajdują zastosowanie również w przemyśle odlewniczym jako spoiwa do rdzeni i form odlewniczych [65, 101, 178], przy produkcji farb i lakierów, klei, jako półprodukty [158, 185], także jako komponenty spoiw materiałów ogniotrwałych dla hutnictwa [114] czy jako materiały wiążące tworzyw warstwowych tzw. laminatów [94, 95, 198]. Żywice stosowane są również w produkcji tarcz ściernych [206, 208] oraz izolacji termicznych [137]. Zastosowanie tworzyw utwardzalnych przeważnie jest związane z ich podstawową właściwością. Wytwory z tych tworzyw nie ulegają ponownemu uplastycznieniu.

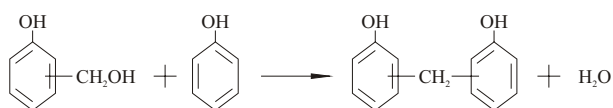
Tworzywa fenolowe są grupą tworzyw utwardzalnych nazwanych też fenoplastami. Należą one do najstarszych syntetycznych polimerów organicznych, które po dziś mają duże znaczenie techniczne i które po raz pierwszy zostały otrzymane w 1907. Patent na żywicę fenolową opracował belgijski chemik Leo Hendrika Baekeland [186], a od którego nazwiska pochodzi nazwa bakelit.

1.2.1. Otrzymywanie

Polimer fenolowy jest to polimer oparty na żywicy fenolowej otrzymanej poprzez polikondensację fenoli jedno- i wielowodorotlenowych oraz ich homologów z aldehydem [169]. Wyróżnia się polimery: fenolowo-formaldehadowe, krezolowo-formaldehadowe, fenolowo-krezolowo-formaldehadowe, fenolowo-furfurylowe i inne modyfikowane żywicą epoksydową oraz modyfikowane poliwinylbutyramem [186].

Żywicę fenolowo-formaldehdową można otrzymać na dwa sposoby[144]: poprzez polikondensację fenolu z formaldehydem w środowisku kwaśnym oraz w środowisku zasadowym. W rezultacie otrzymuje się żywice nowolakowe oraz rezolowe.

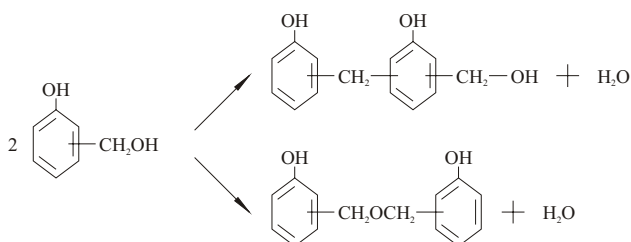
Żywice nowolakowe powstają w wyniku polikondensacji hydroksymetylowej pochodnej fenolu, którą otrzymuje się w wyniku przyłączenia się aldehydu do fenolu, w środowisku kwasu np. HCl, H₃PO₄ (solny i fosforanowy) z nadmiarem fenolu i tworzy się pochodna difenylometanu. Pochodna ta kondensuje dalej z fenolem i formaldehydem, co prowadzi do powstania makrocząsteczki z wydzieleniem wody.



Nowolaki mają zazwyczaj konsystencję stałą i są rozpuszczalne w alkoholach, ketonach, estrach i innych rozpuszczalnikach. Nie rozpuszczają się w węglowodorach.

Sieciowanie nowolaków przeprowadza się najczęściej poprzez dodanie uropiny (heksametylenotetraaminy) w podwyższonej temperaturze [12].

Natomiast żywice rezolowe powstają w wyniku reakcji fenolu lub jego pochodnych z nadmiarem formaldehydu w środowisku zasadowym, wobec czego powstałe cząsteczki żywicy mogą zawierać mostki dimetyloeterowe [70].



Rezolowe żywice fenolowo-formaldehidowe są kruchymi ciałami stałymi. Podobnie jak nowolaki nie rozpuszczają się w węglowodorach, natomiast rozpuszczają w alkoholach, ketonach, estrach i wodzie.

Proces otrzymywania żywicy rezolowej wymaga większej staranności niż proces otrzymywania nowolaków, z uwagi na możliwość sieciowania żywicy, co prowadzi do otrzymania rezolitu, a następnie rezitu. Sieciowanie to zachodzi stosunkowo łatwo w podwyższonej temperaturze lub na skutek działania kwasów.

Żywice rezolowe można otrzymać również poprzez reakcję żywicy nowolakowej z formaldehydem w środowisku zasadowym.

Żywice rezycynowo-formaldehidowe powstają w wyniku reakcji rezycyny z formaldehydem, przy czym polikondensacja może się odbywać bez katalizatora podobnie jak przy polikondensacji fenolu z furfurem, która prowadzi do wytworzenia żywicy fenolowo-furfuralowej.

Żywice fenolowo-formaldehidowe można modyfikować olejami roślinnymi, gliceryną, butanolem, poliwinylbutyralem czy żywicą epoksydową w celu poprawy właściwości przetwórczych i użytkowych np. poprawy przyczepności do innych materiałów czy podwyższenia odporności na kwasy lub inne związki chemiczne [56,186].

W otrzymywanych żywicach fenolowych występuje fenol, który jest szkodliwy dla zdrowia i życia człowieka [147], a który jest substratem w reakcji polikondensacji. W 1960 roku zawartość wolnego fenolu w żywicach wynosiła aż 3÷5%. Prace prowadzone w kierunku zachowania czystości produkcji żywic spowodowały, że w 1972 r. zawartość wolnego fenolu wynosiła 1÷2%, a w 1991 r. już tylko 0,01% [25, 147].

Tłoczywo fenolowo-formaldehydowe powstaje w wyniku dodania do żywicy fenolowo-formaldehydowej nowolakowej lub rezolowej składników dodatkowych czyli napełniaczy i środków pomocniczych, np. środka utwardzającego, środków barwiących czy środków antyadhezyjnych [169]. Tłoczywa otrzymuje się poprzez walcowanie składników na gorących walcach [42, 106] lub metodą wytłaczania jedno- lub dwuślimakowego [88]. Tłoczywa wytwarza się w postaci proszku lub granulatu, którego ziarna mają rozmiar od $0,05 \div 4$ mm [42, 43].

Najbardziej popularne napełniacze to:

- mączka drzewna – dodawana w ilości $40 \div 60\%$ udziału masowego – mączka drzewna dodawana do tworzywa fenolowo-formaldehydowego ma od 6 do 8% zawartości wody i jej ziarna są wielkości $0,16 \div 0,20$ mm; mączkę drzewną wytwarza się z drzew „twardych” takich jak: klon, buk, dąb i „miękkich”: świerk, sosna, jodła,
- bawełna – zazwyczaj jest w postaci włókien długich lub ciętych do 10 mm długości oraz w postaci skrawków tkanin,
- papier – w postaci skrawków dodaje się do tworzyw w celu poprawienia udarności wytworów podobnie jak dodatek celulozy,
- włókna szklane – dodawane są najczęściej w przypadku wykonywania wytworów w postaci laminatu, podobnie jak włókna węglowe.

Jako napełniaczy używa się również kulek szklanych oraz innych tworzyw np. poliamidu, poliestru czy żywic epoksydowych, co podnosi wytrzymałość mechaniczną wytworu. Poza tym do produkcji tłoczyw stosuje się także napełniacze takie jak kreda, grafit, sadza, dolomit, mączka mineralna czy mika.

Ważnym składnikiem tłoczyw, niezbędnym do usieciowania w podwyższonej temperaturze, jest środek pomocniczy – utwardzacz, którym jest heksametylenotetraamina nazywana urotropiną lub inaczej paraformaldehydem. Urotropina w podwyższonej temperaturze, temperaturze przetwórstwa, ulega rozkładowi z wydzielaniem amoniaku i formaldehydu, który reaguje z żywicą prowadząc poprzez sieciowanie do utwardzenia tworzywa. Pozostałe środki pomocnicze wchodzące w skład tworzywa mogą być takie same jak w przypadku tworzyw termoplastycznych np. barwniki i pigmenty jako środki barwiące czy węglowodory, estry, amidy jako środki smarne.

Prowadzone są intensywne prace nad poprawą jakości i poprawności przebiegu reakcji chemicznych prowadzących do powstania żywic fenolowych [59, 152] oraz kompozytów na bazie żywicy fenolowej [60, 85], w tym poprzez: kontrolowanie przyrostu ciężaru cząsteczkowego [91], temperatury reakcji [1] oraz stabilizowanie reakcji różnymi związkami [50, 92]. Badania naukowe dotyczą również procesu utwardzania żywic i tym samym tworzyw fenolowych

[78, 87, 150] oraz poznania właściwości, także przetwórczych, nowych tworzyw [62, 90, 151].

1.2.2. Właściwości

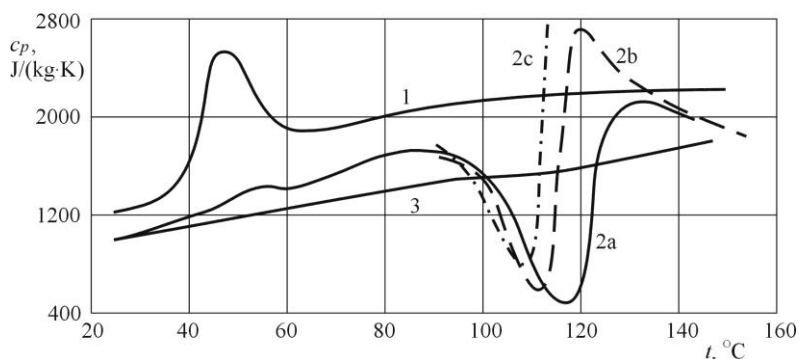
Tworzywa fenolowo-formaldehadowe odznaczają się równie dobrymi właściwościami cieplnymi np. niedużym współczynnikiem przewodzenia ciepła oraz współczynnikiem rozszerzalności linowej, co tworzywa termoplastyczne oraz mniejszym niż polietylen ciepłem właściwym (tab. 1.1).

Na rysunku 1.2 przedstawiony został rozkład ciepła właściwego w funkcji temperatury żywicy fenolowej nowolakowej, najczęściej stosowanego napełniacza – mączki drzewnej oraz tworzywa powstałego na podstawie żywicy nowolakowej z mączką drzewną o różnej zawartości wody.

Tabela 1.1

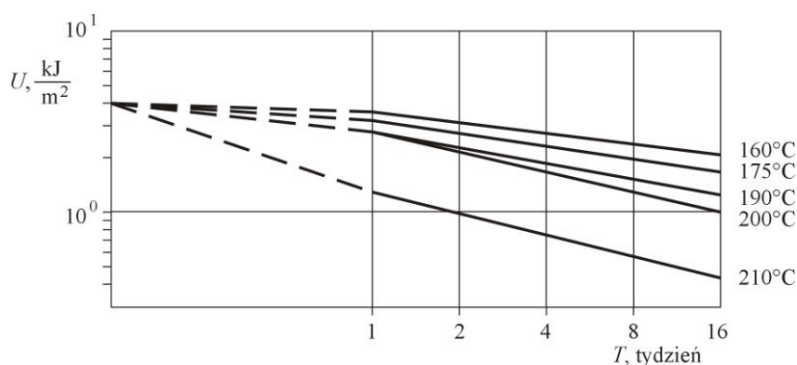
Wybrane właściwości cieplne niektórych tworzyw w temperaturze 20°C [46, 169]

Tworzywo	Ciepło właściwe c_p , J/(kg·K)	Współczynnik przewodzenia ciepła λ , W/(m·K)	Współczynnik rozszerzalności linowej α_l , $\times 10^{-4}$ 1/deg
Tworzywo fenolowe	840 ÷ 1700	0,29 ÷ 0,80	0,8 ÷ 1,2
Polietylen małej gęstości	2400	0,35	2,3
Polietylen dużej gęstości	2050	0,48	1,8
Poliwęglan	1300	0,23	0,8
Polistyren	1170	0,16	0,7

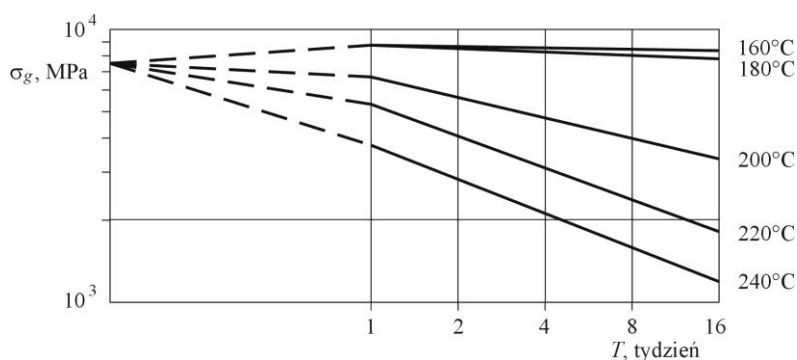


Rys. 1.2. Zależność ciepła właściwego c_p od temperatury t dla: 1 – żywicy fenolowej nowolakowej, 2a – tworzywa fenolowego o zawartości wody $\approx 0\%$, 2b – tworzywa fenolowego o zawartości wody $0,73\%$, 2c – tworzywa fenolowego o zawartości wody $4,8\%$, 3 – mączki drzewnej [120]

Tworzywa fenolowo-formaldehadowe wykazują bardzo dobrą, w stosunku do tworzyw termoplastycznych, odporność na długotrwałe działanie wysokiej temperatury [133]. Właściwości mechaniczne, takie jak uderówność czy wytrzymałość na zginanie, próbek tworzywa przetrzymywanych w temperaturze 160°C w zasadzie nie ulegają zmianie nawet przez okres jednego tygodnia (rys. 1.3 oraz rys. 1.4).



Rys. 1.3. Zależność uderówności Charpy U od czasu przetrzymywania T tworzywa fenolowo-formaldehadowego w różnej temperaturze [133]



Rys. 1.4. Zależność wytrzymałości na zginanie σ_g od czasu przetrzymywania T tworzywa fenolowo-formaldehadowego w różnej temperaturze [133]

Jedną z ważniejszych zalet tworzyw utwardzalnych jest to, że są samogasnące tzn. po odsunięciu płonącej próbki od źródła ognia, gasną, proces palenia nie jest podtrzymywany. W tabeli 1.2 przedstawiono wartości wskaźnika tlenowego oraz klasy niepalności dla wybranych tworzyw. W placówkach naukowych kładzie się nacisk między innymi na prace prowadzące do poprawienia niepalności tworzyw fenolowych. Prowadzi się również badania nad znalezieniem nowych, nietoksycznych środków zmniejszających palność opartych na fosforanach i żywicy nowolakowej stosowanych także do tworzyw termoplastycznych [86, 93, 181].

Tworzywa fenolowe wykazują duży skurcz przetwórczy. Wartość skurczu przetwórczego zarówno pierwotnego, jak i wtórnego jest różna w zależności od kierunku przepływu tworzywa w formie [157]. Dla tworzywa o zawartości wody 6,9%, skurcz wyznaczany w kierunku poprzecznym do kierunku przepływu tworzywa jest niemal dwukrotnie większy od skurczu wyznaczanego zgodnie z kierunkiem przepływu tworzywa. Różnice w wartościach skurczu pierwotnego i wtórnego mierzonego zgodnie z kierunkiem przepływu, jak i prostopadle do niego są zależne od zawartości wody. Dodaje się ją do tworzywa w celu poprawienia zdolności tworzywa do przepływu, co jest ważne szczególnie przy przetwórstwie wtryskowym. Następstwem odparowania wody podczas procesu przetwórstwa jest zwiększenie wartości skurczu przetwórczego. Im więcej wody, tym większy skurcz. Wypraski z tworzyw fenolowo-formaldehydowych z mączką drzewną otrzymane poprzez wtryskiwanie odznaczają się znacznie większym pierwotnym skurczem przetwórczym, niż wypraski o takim samym kształcie i wymiarach otrzymane z tego samego tworzywa poprzez prasowanie tłoczne. Skurcz pierwotny wyprasek tłocznych wynosi 0,4%, natomiast wyprasek wtryskowych może osiągnąć wartość 1,7% [175]. Wynika to z dłuższej drogi przepływu tworzywa w formie wtryskowej powodującej ukierunkowanie makrocząsteczek. Na wartość skurczu przetwórczego zauważalny wpływ ma również temperatura formy. Im wyższa tym większy skurcz.

Tabela 1.2

Ocena uniepalnienia wybranych tworzyw [17, 40, 156]

Tworzywo	Wskaźnik tlenowy	Klasa uniepalnienia
Żywica fenolowa	42	V0
Żywica fenolowo-formaldehydowa	31,5	V1
Żywica fenolowa modyfikowana olejem drzewnym	24,2	V2
Żywica fenolowo-formaldehydowa modyfikowana olejem drzewnym	27,8	V2
Polistyren	18	HB
Polietylen	19	HB
Poliwęglan	25	V2
Poli(chlorek winylu)	41	V0

Właściwości trybologiczne tworzyw fenolowych można modyfikować poprzez:

- zmniejszanie ilości takich napełniaczy jak mączka drzewna, bawełny w postaci skrawków czy sproszkowanych tworzyw termoplastycznych [22, 23, 206],

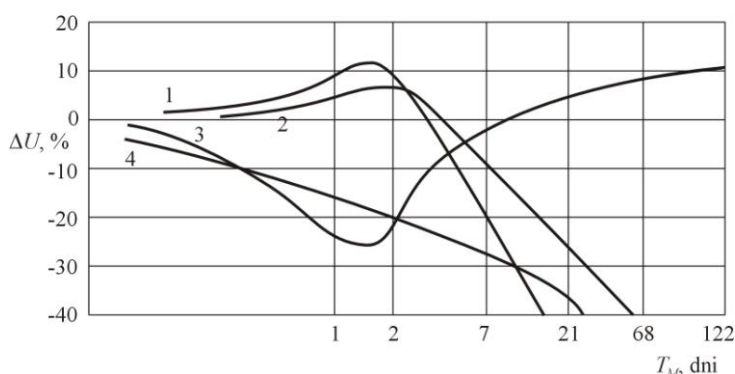
- stosowanie napełniaczy włóknistych zamiast proszkowych [208],
- projektowanie wytworów tak, aby kierunek ułożenia włókien był zgodny z kierunkiem działania sił tarcia [155],
- stosowanie odpowiedniego środka smarującego np. wody lub oleju silikonowego,
- odprowadzanie z układu trącego powstałych ładunków elektrycznych.

Tworzywa fenolowo-formaldehydowe mają ogólnie gorsze właściwości mechaniczne, w tym udarność bez karbu oraz z karbem w stosunku do żywicy fenolowej oraz tworzyw termoplastycznych (tab. 1.3). Niska udarność wynika z nieciągłości struktury tworzywa pod wpływem wody [56]. Wartości takich właściwości jak: twardość metodą wciskania kulki, wytrzymałość na ściskanie czy moduł Younga [196] oraz moduł Kirchoffa w zasadzie nie zmieniają się w zakresie temperatury - 20 do +40°C [8, 76, 77].

Właściwości elektryczne (tab. 1.4) jak i inne właściwości zmieniają się w zależności od zawartości wody w tworzywie oraz w wyniku zmian wilgotności względnej powietrza [8]. W stosunku do tworzywa fenolowo-formaldehydowego z napełniaczem w postaci mączki drzewnej o zawartości wody wynoszącej około 0% wartości rezystywności powierzchniowej, współczynnika strat dielektrycznych oraz stałej dielektrycznej, są niemal dwukrotnie większe niż dla tworzywa o zawartości wody 2,5% [196].

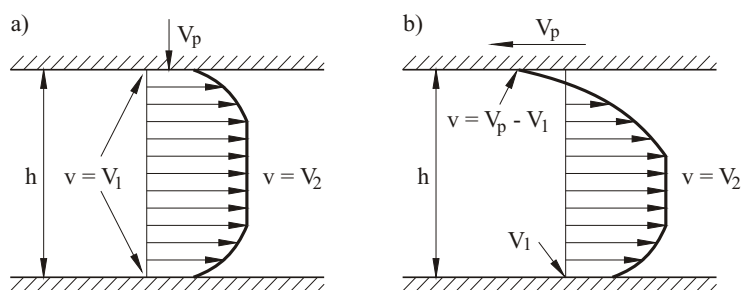
Tworzywa otrzymane z żywicy fenolowej nowolakowej, bądź rezolowej, są odporne na działanie różnych związków chemicznych, olei mineralnych czy tłuszczów (tab. 1.5). W porównaniu do różnych tworzyw termoplastycznych tworzywa fenolowe mają jedne z najlepszych właściwości chemicznych. W zasadzie odznaczają się bardzo dobrą odpornością na większość związków chemicznych poza silnymi kwasami i zasadami [196].

Na rysunku 1.4 przedstawiono zmiany wartości udarności bez karbu po dłuższym czasie zanurzenia w różnych związkach chemicznych w stosunku do jej wartości mierzonej przed zanurzeniem w zależności od czasu zanurzenia dla tworzywa fenolowego o zawartości mączki drzewnej 40% i zawartości wody 1,6%. Udarność próbek tworzywa fenolowego nie ulega większym zmianom nawet do kilkunastu godzin zanurzenia w 25% roztworze kwasu siarkowego czy w 3% roztworze wodorotlenku sodu.



Rys. 1.5. Zależność procentowej zmiany wartości udarności ΔU od czasu zanurzenia T_M próbek wykonanych z tworzywa fenolowego: 1 – w 25% roztworze kwasu siarkowego, 2 – w 3% roztworze wodorotlenku sodu, 3 – w wodzie, 4 – w 20% roztworze kwasu azotowego [8]

Możliwości przepływu tworzyw fenolowych w kanałach są ściśle związane z procesami sieciowania zachodzącymi w podwyższonej temperaturze, co zostało omówione w części dotyczącej przetwarzalności tworzyw fenolowo-formaldehydowych oraz metod jej określania. Rozkład prędkości uplastycznionych tworzyw utwardzalnych pomiędzy dwiema płytami, przy założeniu występowania poślizgu tworzywa po powierzchniach płyt, odzwierciedlający przepływ tworzywa w narzędziu, np. pomiędzy stemplem a matrycą, przedstawiono na rysunku 1.6 [72, 127].



Rys. 1.6. Rozkład prędkości przepływu v_t tworzywa: a – przy ściskaniu, b – podczas przepływu pomiędzy dwiema płytami: nieruchomą i ruchomą o prędkości przesuwu v_p z wymuszonym przepływem tworzywa w kierunku przeciwnym z prędkością v_p ; h – odległość między płytami [72, 127]

Wybrane właściwości mechaniczne tworzyw fenolowych w zestawieniu z niektórymi tworzywami (objaśnienia symboli w tekście) [39, 196]

Tabela 1.3

Tworzywo	Udarność bez karbu	Udarność z karbem	Wytrzymałość na zginanie	Wytrzymałość na rozciąganie	Wytrzymałość na ściskanie	Wsp. sprężystości wzdłużnej	Twardość
	a_n , kJ/m ²	a_k , kJ/m ²	σ_g , MPa	σ_r , MPa	σ_c , MPa	$E, \times 10^3$ MPa	H , MPa
Żywica fenolowa	5,0 ÷ 10,0	1,2 ÷ 1,5	75 ÷ 95	55	300	3,2	190
Żywica fenolowa z mączką mineralną	3,5	1,0	50	15	120	6,0 ÷ 15,0	180
Żywica fenolowa z włóknem azbestowym	3,5	2,0	50	20	120	9,0 ÷ 15,0	150
Żywica fenolowa z mączką drzewną	6,0	1,5	70	25	200	5,5 ÷ 8,0	130
Żywica fenolowa z celulozą	5,0	3,5	60	25	140	4,0 ÷ 8,0	130
Żywica fenolowa z bawełną w postaci włókien	6,0	6,0	60	25	140	5,0 ÷ 9,0	130
Żywica fenolowa z bawełną w postaci skrawków	12,0	12,0	60	25	140	7,0 ÷ 10,0	130
Tłoczywo mącznikowe z celulozą	6,5	1,5	80	30	200	5,0 ÷ 10,0	140
Tłoczywo melaminowe z celulozą	7,0	1,5	80	30	200	8,0 ÷ 10,0	180
Polietylen	-	10 ÷ 20	30	17 ÷ 28	-	0,6	25
Polipropylen	-	10 ÷ 15	43	30	110	1,5	63
Polistyren	17 ÷ 22	2 ÷ 2,5	90 ÷ 100	45 ÷ 55	100	3,0 ÷ 3,4	150
Poli(chlorek winylu)	> 100	3,0	100	> 50	75	3,0	130

Tabela 1.4
Wpływ zawartości wody na wybrane właściwości elektryczne tworzyw fenolowych (objaśnienia symboli w tekście) [196]

Tworzywo	Zawartość wody	Rezystywność powierzchniowa	Stała dielektryczna	Współczynnik strat dielektrycznych	Zawartość wody	Rezystywność powierzchniowa	Stała dielektryczna	Współczynnik strat dielektrycznych	Zawartość wody	Rezystywność powierzchniowa	Stała dielektryczna	Współczynnik strat dielektrycznych
	f_{wp} %	$\rho_{s'}$ $\Omega \cdot m$	ϵ	$\tan \delta$	f_{wp} %	$\rho_{s'}$ $\Omega \cdot m$	ϵ	$\tan \delta$	f_{wp} %	$\rho_{s'}$ $\Omega \cdot m$	ϵ	$\tan \delta$
Żywica fenolowa	≈ 0	$1 \cdot 10^{13}$	4,6	0,021	0,6	$5 \cdot 10^{11}$	5,2	0,032	0,8	$2 \cdot 10^{11}$	5,7	0,042
Żywica nowolakowa z mączką drzewną	≈ 0	$4 \cdot 10^{13}$	5,2	0,028	1,6	$5 \cdot 10^{11}$	6,9	0,059	2,4	$2 \cdot 10^{10}$	9,9	0,106
Tłoczywo fenolowe z bawełną w postaci włókien	≈ 0	$1 \cdot 10^{14}$	4,9	0,022	0,8	$1 \cdot 10^{12}$	5,7	0,032	1,2	$1 \cdot 10^{11}$	6,8	0,040
Żywica melaminowa z celulozą	≈ 0	$4 \cdot 10^{13}$	6,8	0,023	4,7	$5 \cdot 10^{10}$	12,0	0,084	6,5	$5 \cdot 10^9$	21,5	0,174
Żywica melaminowa z bawełną w postaci skrawków	≈ 0	$6 \cdot 10^{14}$	5,0	0,022	4,1	$9 \cdot 10^{11}$	7,7	0,028	5,2	$2 \cdot 10^{11}$	9,4	0,046
Żywica poliestrowa z włóknem szklanym	≈ 0	$3 \cdot 10^{15}$	4,3	0,018	0,2	$4 \cdot 10^{12}$	4,6	0,021	0,4	$4 \cdot 10^{11}$	6,8	0,039
Żywica poliestrowa z mączką mineralną	≈ 0	$2 \cdot 10^{15}$	6,1	0,019	0,2	$5 \cdot 10^{12}$	6,5	0,023	0,5	$3 \cdot 10^{11}$	7,1	0,027

Tabela 1.5

Właściwości chemiczne wybranych tworzyw [39, 196]

Oleje zwierzęce i roślinne	+	○	+	+	+	○	○	+
Oleje mineralne	+	○	+	+	+	○	+	+
Benzyna	+	○	+	+	+	I	I	+
Benzen	+	I	+	I	+	I	I	I
Węglowodór chlorowany	+	I	+	I	○	I	I	I
Etery	+	I	+	I	+	○	I	I
Ketony	+	○	I	I	○	○	I	I
Estry	+	○	+	I	+	○	I	I
Alkohole	+	○	+	+	○	○	+	+
Mocne zasady	I	+	I	I	+	I	+	+
Słabe zasady	+	+	+	○	+	+	+	+
Mocne kwasy	I	⁺²⁾	I	○	I	I	⁺²⁾	⁺³⁾
Słabe kwasy	+	+	I	+	+	+	+	+
Tworzywo	Tworzywa fenolowe	Polietylen	Poliamid	Poliwęglan	Poliuretan	Polipropylen	Polistyren	Poli(chlorek winylu)

Oznaczenia: + odporny,
 - częściowo odporny,
 ○ nieodporny,
 2) + kwasy płynne, - kwas azotowy,
 3) ○ kwasy płynne, - kwas azotowy.

1.2.3. Przetwórstwo

Najbardziej powszechne metody przetwórstwa tworzyw fenolowo-formaldehydowych to prasowanie, które może być tłoczne lub przetłoczne, a także wtryskiwanie. Można je przetwarzać także poprzez wytłaczanie, jednak z tej metody obecnie się nie korzysta [57].

Z uwagi na to, że tworzywa fenolowo-formaldehydowe, w podwyższonej temperaturze uplastyczniają się, a następnie utwardzają w wyniku sieciowania, przetwórstwo tych tworzyw zależy między innymi od szybkości zachodzenia tych zjawisk. W związku z tym przetwórstwo tworzyw fenolowo-formaldehydowych polega na uplastycznieniu i uformowaniu tworzywa jeszcze przed rozpoczęciem reakcji polikondensacji prowadzącej do utwardzenia.

Do przetwórstwa używa się tworzywa fenolowo-formaldehydowego przechowywanego w szczelnie zamkniętych trój- lub czterowarstwowych workach papierowych z naniesioną wewnątrz powłoką polietylenową lub z innego tworzywa termoplastycznego stosowanego na tego typu opakowania. Składowanie tak zabezpieczonego tworzywa odbywa się w pomieszczeniach gdzie utrzymuje się temperaturę pokojową i wilgotność względną powietrza wynoszącą od 55 do 65%. Czynności przygotowawcze, które służą określeniu ekonomicznych i technologicznych warunków przetwórstwa oraz wyznaczeniu wszelkich potrzebnych właściwości tworzywa, wykonuje się przy poszczególnych partiach produkcyjnych tworzywa. Dodatkowo, przeprowadza się badania kontrolne jakości tworzywa, pobierając co pewien określony czas próbki tworzywa pochodzące z tej samej partii.

Zarówno formy prasownicze, jak i wtryskowe, układy uplastyczniające wtryskarek oraz wszystkie elementy maszyn i urządzeń, które mają bezpośredni kontakt z tworzywem, powinny być wykonane z hartowanej stali, w celu zapobieżenia przede wszystkim szybkiemu zużyciu, głównie erozyjnemu, warstwy wierzchniej tych elementów [58, 71]. Zużycie erozyjne następuje w wyniku działania produktów ubocznych takich jak formaldehyd oraz amoniak, które wydzielają się w trakcie uplastyczniania i sieciowania tworzywa, na skutek zachodzących w nim reakcji polimeryzacji.

1.2.3.1. Prasowanie tłoczne

Prasowanie tłoczne, które jest procesem cyklicznym, polega na bezpośrednim napełnianiu gniazda formy tłocznej umieszczonej na prasie odpowiednią ilością tworzywa, na ogół w stanie stałym w postaci proszku, tabletek lub w stanie plastycznym, następnie zamknięciu formy i uplastycznieniu tworzywa w formie,

nieznacznym otwarciu formy, podczas którego następuje usunięcie ubocznych produktów polimeryzacji. W dalszej kolejności następuje zamknięcie formy siłą całkowitą, dalsze uplastycznianie i sieciowanie tworzywa prowadzące do utwardzenia wypraski oraz otwarcie formy i wyjęcie wypraski [8, 64, 171]. Poszczególne etapy prasowania nazywane są fazami.

Napełnianie gniazda formy tłocznej odpowiednią ilością tworzywa w postaci proszku poprzez odmierzenie odpowiedniej masy lub objętości tworzywa i umieszczenie go w gnieździe formy tłocznej ma wiele wad. Jedną z nich jest długi czas przygotowania tworzywa do prasowania, a także zanieczyszczenie stanowiska spowodowane pyleniem tworzywa oraz duże straty tworzywa. W celu przyspieszenia procesu i jest pomocne wcześniejsze prasowanie wstępne tworzywa zwane tabletkowaniem. Tabletkowanie tworzyw fenolowo-formaldehydowych przeprowadza się zazwyczaj w temperaturze pokojowej i pod niskim ciśnieniem ok. 30 MPa. Niektóre tworzywa, szczególnie te z włóknami z celulozy prasuje się w temperaturze ok. 70°C. Kształt i wymiary tabletek mogą być dowolne w zależności od potrzeb.

Aby skrócić czas wytwarzania, który w dużej mierze zależy od czasu uplastyczniania tworzywa w formie, stosuje się nagrzewanie wstępne tworzywa [42, 193]. Nagrzewaniu wstępnemu poddaje się najczęściej tworzywo w postaci tabletki w specjalnych urządzeniach elektrycznych [31, 42, 174]. W wyniku nagrzewania wstępnego sieciowanie tworzywa przebiega bardziej równomiernie, a podczas procesu przetwórstwa można stosować mniejsze ciśnienie prasowania [46]. Czas nagrzewania wstępnego T_0 [min] oblicza się z następującego wzoru [8]:

$$T_0 = 23,4 \cdot 10^{-3} \frac{t_0 m_0}{N} \quad 1.1$$

gdzie: t_0 – temperatura nagrzewania, °C, m_0 – masa nagrzewanego tworzywa, kg, N – moc grzejników, kW.

Przy prasowaniu tłocznym czas prasowania zależy nie tylko od czasu uplastyczniania, który można zastąpić nagrzewaniem wstępnym tworzywa odbywającym się poza formą, ale również z czasem utwardzania tworzywa, który z kolei zależy od temperatury przetwórstwa. Ogólna zasada jest taka, że im wyższa jest temperatura formy, tym krótszy powinien być czas utwardzania [174]. Przy czym czas utwardzania zazwyczaj oblicza się tak, że na 1 mm grubości ścianki w najszerszym miejscu wypraski przyjmuje się 1 min w temperaturze 130°C i 45 sekund w temperaturze 180°C [46, 171]. Regułą jest stosowanie temperatury w zakresie 150 ÷ 180°C oraz czasu utwardzania wynoszącego średnio 50 sekund. Wyższą temperaturę formy stosuje się rzadko i przeważnie tylko do wytworów o cienkich ściankach, a wartość temperatury nie przekracza 200°C. W tym przypadku, wa-

runkiem koniecznym jest takie rozwiązanie konstrukcyjne gniazda formującego, aby tworzywo miało możliwie najkrótszą drogę przepływu.

Ciśnienie prasowania, które dla tworzyw o małej lepkości w stanie uplastycznionym może wynosić 10 MPa, a dla tworzyw o dużej lepkości 45 MPa, zależy od długości drogi przepływu tworzywa. Im dłuższa jest droga przepływu tworzywa, tym większe powinno być ciśnienie prasowania.

1.2.3.2. Prasowanie przetłoczone

Prasowanie przetłoczone różni się tym od prasowania tłocznego, że tworzywo nie jest wprowadzane bezpośrednio do gniazda formującego formy prasowniczej, lecz do komory przetłocznej, w której następuje nagrzewanie wstępne tworzywa. W związku z tym prasowanie wstępne tworzywa nie jest potrzebne. Nagrzane tworzywo z komory przetłocznej umiejscowionej zazwyczaj w specjalnej formie jest doprowadzane do gniazda formującego przez kanały przetłoczne za pomocą tłoka przetłocznego. Zastosowanie dyszy na końcu kanału przetłocznego powoduje dodatkową homogenizację tworzywa, ale i ukierunkowanie napełniacza wzdłuż drogi przepływu, co przyczynia się do powstania anizotropii właściwości [74].

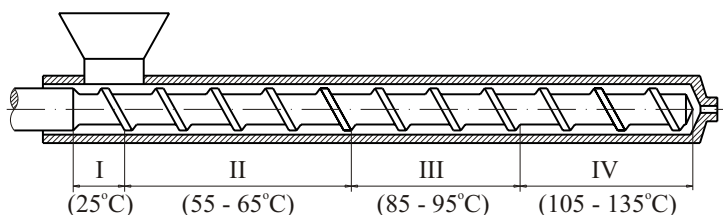
Ciśnienie prasowania może wynosić od 100 MPa do 200 MPa. Natomiast wartość temperatury formy, jak i pozostałych warunków przetwórstwa dobiera się na takich samych zasadach jak przy prasowaniu tłocznym [42, 116].

1.2.3.3. Wtryskiwanie

W przypadku wtryskiwania ilość tworzywa potrzebna do wypełnienia gniazda formującego w formie wtryskowej jest regulowana przesuwem ślimaka w cylindrze układu uplastyczniającego, w którym oprócz transportowania, mieszania i sprężania odbywa się również nagrzewanie wstępne tworzywa. Zaś do leja zasypowego wtryskarki jest wprowadzane tworzywo w postaci proszku lub granulatu.

Prawie wszystkie warunki wtryskiwania stosowane przy przetwórstwie tworzyw termoplastycznych nie mają odniesienia do wtryskiwania tworzyw utwardzalnych. Ważne jest takie dobranie tych warunków, szczególnie wartości temperatury poszczególnych stref układu uplastyczniającego oraz czasu uplastyczniania, aby nie doprowadzić do utwardzenia tworzywa w układzie uplastyczniającym. Utwardzenie tworzywa wiąże się ze znacznymi problemami, koniecznością demontażu układu uplastyczniającego i usunięcia utwardzonego tworzywa. Przykładowe wartości temperatury w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego przedstawiono na rysunku 1.7. Natomiast temperatura dyszy to $105 \div 130^{\circ}\text{C}$, zaś

formy może wynosić $140 \div 210^{\circ}\text{C}$ i wyznacza się ją podobnie jak przy prasowaniu tłocznym i przetłocznym [35, 116, 130, 174]. Również tak samo jak przy prasowaniu tłocznym postępuje się z doбором czasu utwardzania. W tabeli 1.6 przedstawione są wybrane warunki wtryskiwania tworzyw utwardzalnych, w tym temperatura strefy przemiany oraz ciśnienie wtryskiwania [174].



Rys. 1.7. Zalecane wartości temperatury układu uplastyczniającego dla tworzywa fenolowo-formaldehydowego w strefie: I – zasypu, II – zasilania, III – przemiany, IV – dozowania [35, 116, 130]

Tabela 1.6

Wybrane warunki wtryskiwania niektórych tworzyw utwardzalnych [174]

Tworzywo	Temperatura strefy przemiany	Temperatura formy	Ciśnienie wtryskiwania	Czas utwardzania
	$t_{III}, ^{\circ}\text{C}$	$t_F, ^{\circ}\text{C}$	p_w, MPa	T_U, s
Fenolowo-formaldehydowe z mączką drzewną	$74 \div 88$	$167 \div 168$	$42 \div 114$	$30 \div 60$
Fenolowe-formaldehydowe z bawełną	$79 \div 90$	$162 \div 163$	$88 \div 108$	$43 \div 60$
Fenolowe-formaldehydowe z włóknem poliamidowym	$78 \div 96$	$154 \div 163$	$113 \div 118$	60
Fenolowo-melaminowe	$71 \div 88$	$149 \div 163$	$64 \div 108$	$18 \div 45$
Melaminowe	$88 \div 89$	162	$100 \div 108$	$25 \div 45$
Melaminowe z azbestem	$74 \div 88$	162	113	25
Mocznikowe z mączką drzewną	$74 \div 90$	$162 \div 166$	$108 \div 113$	$60 \div 125$

Należyte spełnienie funkcji układu uplastyczniającego wtryskarki zależy od stabilnego utrzymywania parametrów technologicznych [10, 11, 69]. Ewentualne wahania wartości parametrów technologicznych podczas przetwórstwa mają

wpływ również na jakość otrzymywanych wyprasek [124, 199]. Natomiast kształt i wymiary kanałów doprowadzających w formie wpływają na różnicę w wartościach niektórych właściwości wypraski w różnych jej miejscach [161, 202]. Przy wytwarzaniu dużych elementów, w celu dostarczenia jednakowo uplastycznionego tworzywa w każde miejsce gniazda formującego, wtrysk tworzywa powinien odbywać się dwuetapowo tzn. tak, aby w każdym etapie wtrysk adekwatnych ilości tworzywa odbywał się z kilkusekundowym odstępem czasu [179].

W budowie i konstrukcji wtryskarka do tworzyw utwardzalnych różni się od wtryskarki do tworzyw termoplastycznych odmienną budową końcówki ślimaka, która jest ostro zakończona i uzwojona oraz odpowiadającymi zmianami konstrukcyjnymi cylindra [54], jak również brakiem strefy rowkowanej cylindra [166, 167]. Wysokość zwoju ślimaka na całej jego długości jest zazwyczaj taka sama, w wyniku czego w układzie uplastyczniającym wytwarza się równomierne rozkład ciśnienia wynoszącego około 5 MPa. Bardzo mała redukcja objętości kanału ślimaka, jej brak a nawet nieznaczna deredukcja powoduje, że w procesie uplastyczniania udział ciepła generowanego wskutek tarcia tworzywa jest bardzo mały, co umożliwia dokładne sterowanie i kontrolowanie udziału ciepła pochodzącego od grzejników [171].

Do przetwórstwa tworzyw utwardzalnych wprowadzane są coraz to nowsze technologie wtryskiwania takie jak: wtryskiwanie porujące [160, 162], wtryskiwanie bezwlewowe [25], wtryskiwanie z użyciem formy z zimnymi kanałami [125, 126, 189] czy wtryskiwanie wieloskładnikowe. W tym ostatnim znacznie częściej niż dotychczas wykorzystywane są tworzywa utwardzalne, przede wszystkim tworzywa fenolowo-formaldehadowe w połączeniu z tworzywami termoplastycznymi takimi jak: poliwęglan, poliamid czy polipropylen [63, 73].

Do tworzyw utwardzalnych, głównie fenolowo-formaldehadowych oraz epoksydowych, w ostatnich latach ubiegłego wieku zastosowano wtryskiwanie porujące [160, 162]. Zalety tej metody to oszczędność tworzywa, krótszy czas cyklu wtryskiwania, mniejsze siły zamykania formy i mniejsze koszty produkcji. Dobre wyniki uzyskuje się także przy wtryskiwaniu z zastosowaniem formy z zimnymi kanałami [126]. Właściwości otrzymanych wyprasek są takie same jak wyprasek otrzymywanych przy użyciu form z grzanymi kanałami [125], natomiast zalety to: krótszy czas cyklu wtryskiwania, mniejsze ciśnienie wtryskiwania oraz oszczędność tworzyw oraz mniej odpadów technologicznych [189]. Wyznaczenie temperatury formy oraz wymiarów kanałów doprowadzających w formie z zimnymi kanałami wymaga większej dokładności obliczeń niż przy formach z grzanymi kanałami [127, 163, 200].

1.2.4. Zastosowanie i recykling

Tworzywa fenolowo-formaldehydowe są stosowane między innymi jako wyroby elektroizolacyjne, elementy artykułów gospodarstwa domowego czy w przemyśle motoryzacyjnym. Z tworzyw fenolowych wytwarza się między innymi:

- zawory w przepływowych licznikach do gazu ziemnego [108],
- różnego rodzaju uchwyty i obudowy artykułów gospodarstwa domowego, mające kontakt z płomieniem i wysoką temperaturą [109],
- uchwyty i zawory w maszynach i urządzeniach, gdzie występuje wysoka temperatura do 200°C oraz kontakt ze smarami, olejami i innymi tego typu substancjami [104],
- regulatory prędkości obrotowej maszyn do szycia [103],
- elementy cewek i aparatów zapłonowych oraz różnego typu obudowy w przemyśle samochodowym [113],
- części samochodowe: układ dolotowy powietrza, chłodzenia silnika, tłoczki hamulcowe [19],
- części silników elektrycznych np. komutator [18],
- podłogi bądź wykładziny podłogowe do samolotów [18],
- powłoki ochronne elementów metalowych [211, 183]
- obudowy i elementy urządzeń elektrycznych mające kontakt z wysokimi napięciami jako izolatory [111].

Zastosowanie tworzyw fenolowych może być rozszerzone w oparciu o nowo powstałe tworzywa fenolowe, którymi między innymi są:

- kompozyty żywic fenolowych z związkami nieorganicznymi np.: tlenkami metali, krzemianami czy tytanem [29],
- żywice fenolowe modyfikowane zasadą dwuwodorotlenową (diacid) – duża udarność [30];
- żywice fenolowo-melaminowe modyfikowane acetonem i z dodatkiem akryloamidu - mała chłonność wody i niewielka emisja formaldehydu podczas przetwarzania [33],
- tworzywa fenolowe z napełniaczem pochodzącym z recyrkulacji odpadów z tworzyw utwardzalnych [25, 99].

Jeszcze około trzydziestu, czterdziestu lat temu uważano, że wytworów z tworzyw utwardzalnych nie ma sensu poddawać innym rodzajom utylizacji niż składowanie na wysypisku. Recykling, w szeroko rozumianym znaczeniu, nie był często stosowany. Uważano, że tworzywa utwardzalne, w przeciwieństwie do tworzyw termoplastycznych, nie nadają się do ponownego przetwórstwa [20, 168, 213]. W wyniku utwardzania, nieodwracalnej reakcji chemicznej, wytwarza się

struktura przestrzennie usieciowana, która nie poddaje się stopieniu [20]. Ta wada była jednym z czynników stanowiącym o powolnym wykluczaniu tych tworzyw z produkcji.

Zagospodarowanie odpadów powstających przy wytwarzaniu i przetworstwie tworzyw utwardzalnych na wysypiskach jest dość bezpieczne, ponieważ w czasie ich składowania nie wydzielają się żadne szkodliwe substancje [20, 21, 132]. Niestety, tym sposobem, rosną obszary wysypisk, co nie jest korzystne wobec dzisiejszych dążeń w zakresie ochrony środowiska. W związku z tym, prace nad zachowaniem czystości środowiska dotyczą również szukania nowych sposobów na zagospodarowanie i ponowne przetworzenie tych odpadów. Jednym z takich sposobów na zmniejszenie ilości odpadów jest ich ograniczanie już na etapie produkcji i przetwarzania np. poprzez zastosowanie wtryskiwania bezwzlewowego [25].

Inną metodą utylizacji tworzyw fenolowych jest spalanie. Tworzywa utwardzalne można z powodzeniem spalać w wysokich temperaturach. Przeprowadzono próby spalania w komunalnych spalarniach śmieci w temperaturze powyżej 1000°C. Wartość opałowa, którą otrzymano wynosiła od 10 do 20 MJ/kg, w zależności od zawartości napełniacza [21]. Wartość opałowa zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału napełniaczy nieorganicznych. Pozostały po spalaniu popiół, zawierający najczęściej niepalne napełniacze nieorganiczne, wiąże w sposób trwały metale ciężkie, co może być wykorzystywane podczas spalania innych odpadów [20, 138].

Recykling materiałowy tworzyw fenolowych jest stosowany od niedawna. Możliwość recyklingu materiałowego wskazuje nowe obszary zastosowania tworzyw utwardzalnych. Intensywne prace prowadzone w tym kierunku doprowadziły do powstania wielu metod ich powtórnego wykorzystania. Rozdrobnione odpady z tworzyw utwardzalnych mogą być używane ponownie w przetwórstwie jako napełniacz w nowych wytworach. Pewnym problemem przy rozdrabnianiu odpadów może stanowić zachowanie odpowiednich rozmiarów oraz właściwości rozdrobnionego tworzywa, np. wielkości otrzymanych ziaren granulatu, rodzaju stosowanego napełniacza, wilgotności czy gęstości otrzymanego recyklatu [201]. Przy produkcji tworzyw stosuje się zazwyczaj tylko około 15% napełniacza pochodzącego z recyklingu z uwagi na pogorszenie jakości wyrobów [6]. Opracowano jednak nowe tworzywa fenolowe, z napełniaczem w postaci recyklatu z tworzyw fenolowych w ilości nawet 50%, które wykazują bardzo dobre właściwości mechaniczne [20, 25]. Opracowano tak zwane katalogi stosowania tego recyklatu [99].

1.3. Wyznaczanie przetwarzalności tworzyw utwardzalnych

Opisane metody służące wyznaczeniu właściwości przetwórczych tworzyw utwardzalnych są przedstawione w kolejności chronologicznej, a więc według dat ich opracowania poczynawszy od najstarszej. Omawiając poszczególne metody wykorzystano z oryginalnych opracowań autorów tych metod. Umieszczono zatem oryginalne rysunki ze schematami budowy plastometrów oraz przykładowymi wynikami pierwszych pomiarów w postaci wykresów, nieznacznie tylko je zmieniając, poprawiając ich jakość odbioru.

Zaprezentowano następujące metody: Krahla, Rossi-Peakesa, dwie metody Schwittmanna, metoda Kanawca, Meysenbuga-Zwicka, Liedmanna, Lunborga, Brabendera, gniazda spiralnego, Mority, Raschiga, BIP czy też metoda Kima. Omówiono także inne metody, których daty pierwszego zastosowania nie są bliżej znane, lub są mało znane, a są to metody: prasowania kubka, Hessena, Burnsa nazywaną „Plasticity set index”, przetłoczonego płynięcia oraz Tube base”.

W każdej z tych metod pomiary wykonuje się w podwyższonej temperaturze, która jest zwykle temperaturą przetwórstwa i przeważnie bywa traktowana jako czynnik zmienny w zakresie od 120°C do 175°C.

1.3.1. Metoda Krahla

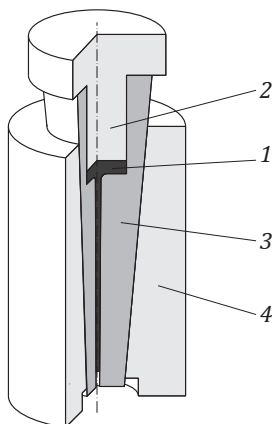
Metoda ta polega na uplastycznieniu i utwardzeniu odpowiedniej ilości tworzywa w specjalnej formie tłocznej o ustalonych kształtach i wymiarach pod określonym ciśnieniem i w danej temperaturze [141, 170].

W matrycy formy tłocznej (schemat plastometru umieszczony jest na rysunku 1.8) wykonany jest kanał przepływowy otwarty o przekroju poprzecznym w kształcie elipsy, którego wymiary zmniejszają się wraz z odległością od komory zasypowej plastometru.

Pomiar przeprowadza się w ten sposób [141], że w komorze zasypowej plastometru, ogrzanej do temperatury 150°C, umieszcza się 7,5 gram sprasowanego tworzywa w kształcie tabletki. Następnie po zamknięciu formy, przez trzy minuty, utrzymuje się w komorze zasypowej plastometru ciśnienie wynoszące 30 MPa. Po upływie określonego czasu wyjmuje się wypraskę tłoczną z formy. Określenie: bardzo dobra, dobra, średnia lub zła przetwarzalność badanego tworzywa zależy od długości części pomiarowej otrzymanej wypraski (tab. 1.7), która stanowi miarę przetwarzalności, nazywaną plastycznością prasowniczą. Jednak większość produkowanych obecnie tworzyw fenolowych ma bardzo dobrą przetwarzalność. Niekiedy podczas pomiarów tworzywo wypływa poza kanał po-

miarowy formy tłocznej, co uniemożliwia podanie dokładnego wymiaru części pomiarowej wypraski.

Omówiona metoda została opracowana w 1931r. przez M. Krahla i jest najstarszą metodą do wyznaczania przetwarzalności tworzyw. Metoda ta była i jest jedną z najbardziej popularnych metod stosowanych do określania właściwości przetwórczych tworzyw utwardzalnych oraz kontroli jakości tych tworzyw.



Rys. 1.8. Schemat budowy plastometru do pomiaru przetwarzalności tworzyw utwardzalnych metodą Krahla; 1 – tworzywo, 2 – stempel, 3 – matryca, 4 – obudowa [141]

Tabela 1.7

Ocena przetwarzalności tworzyw fenolowych i melaminowych metodą Krahla [57, 141, 169]

Przetwarzalność	Tworzywa fenolowe	Tworzywa melaminowe	Zalecana metoda przetwórstwa
bardzo dobra	> 160 mm	> 120 mm	wtryskiwanie
dobra	101 ÷ 160 mm	81 ÷ 120 mm	prasowanie przetłoczne i warunkowo wtryskiwanie
średnia	50 ÷ 100 mm	50 ÷ 80 mm	prasowanie tłoczne i przetłoczne
zła	< 50 mm	< 50 mm	prasowanie tłoczne

Pierwotna koncepcja Krahla, opierała się nie tylko na wyznaczeniu długości drogi przepływu w formie, której budowa do dziś jest stosowana w prawie niezmienionym kształcie i wymiarach [131], lecz także na określeniu wytrzymałości

na zginanie wypraski bezpośrednio po wyjęciu z formy. Wyniki tych badań przeprowadzonych dla wyprasek otrzymanych przy różnych, stałych podczas pomiaru, wartościach temperatury, ciśnienia i czasu przetrzymywania tworzywa w formie ukazywały wpływ warunków przetwórstwa na właściwości mechaniczne wytworu. W ten sposób określano najlepsze wartości parametrów technologicznych do przetwórstwa metodą prasowania tłocznego, bo tylko taką, na początku ubiegłego wieku, stosowano do przetwórstwa tworzyw utwardzalnych.

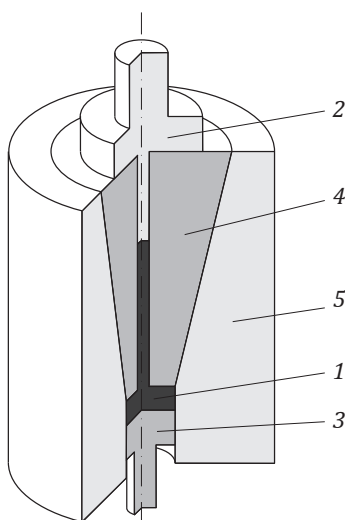
Trudności w zdobyciu oryginalnych artykułów z lat trzydziestych, nie pozwalają na weryfikację powyższych wiadomości zaczerpniętych z publikacji z lat późniejszych [188, 203]. Zakładając, że przytoczone dane są dokładnym odwzwiedleniem oryginałów, to można sądzić, że pomiary przetwarzalności tworzyw utwardzalnych opierały się na dużo szerszych założeniach niż obecnie. Wątpliwości co do wiarygodności przytoczonych wiadomości biorą się stąd, że stosowana obecnie metoda Krahla jest nazywana błędnie metodą Raschiga-Krahla, lub zupełnie niewłaściwie – metodą Raschiga. Choć są podobieństwa co do istoty pomiaru między metodą Krahla a metodą Raschiga, to w konstrukcji i budowie plastometru występują wyraźne różnice (metoda Raschiga została omówiona w punkcie 1.4.11 i nie należy używać nazw tych metod zamiennie. Błędne jest stosowanie nazwy „metoda Raschiga” mówiąc o plastyczności prasowniczej wyznaczanej metodą Krahla.

1.3.2. Metoda Rossi-Peakesa

Metoda polega na wyciskaniu przez otwór w formie, pionowo w górę, uplastycznionego tworzywa utwardzalnego [192].

Plastometr stanowi specjalna forma prasownicza (rys. 1.9), która składa się z dwóch stempli, mających możliwość ruchu w osi pionowej plastometru, oraz matrycy umieszczonej w specjalnej obudowie. Obciążony stempel dolny może wywierać ciśnienie od 1 do 21 MPa, zaś górny 0,2 MPa. W matrycy znajduje się kanał przepływowy o średnicy wynoszącej 3,2 mm i o długości równej 38 mm.

Pomiar przeprowadza się w ten sposób, że na górnej powierzchni dolnego stempla umieszcza się 1 gram tworzywa w postaci tabletki. Następnie, po zamknięciu formy, i wprowadzeniu dolnego stempla w obudowę plastometru, tworzywo prasuje się ze stałym ciśnieniem prasowania do chwili utwardzenia się tworzywa czyli do chwili kiedy ustanie ruch górnego stempla plastometru przesuwającego się w wyniku przepływu tworzywa w kanale przepływowym. Wartość ciśnienia i temperatury może być zmienna. W trakcie pomiaru następuje rejestracja drogi przemieszczania górnego stempla plastometru. Długość otrzymanej wypraski jest miarą przetwarzalności.



Rys. 1.9. Schemat budowy plastometru Rossi-Peakesa; 1 - tworzywo, 2 - stempel górny, 3 - stempel dolny, 4 - matryca, 5 - obudowa [192]

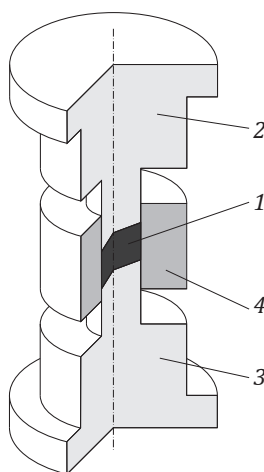
Za pomocą metody Rossi-Peakesa opracowanej w 1934 roku można również wyznaczyć właściwości przetwórcze tworzyw termoplastycznych [2, 192]. Na podstawie tej metody [134, 135, 192], uznanej wówczas także poza granicami USA [136, 188], została opracowana jej europejska wersja znana pod nazwą Meysenbuga-Zwicka [119, 121, 122].

1.3.3. Metoda Schwittmanna

A. Schwittmann skonstruował dwa urządzenia pomiarowe do określania przetwarzalności tworzyw utwardzalnych, każde o innej budowie i zasadzie działania. Pierwsze zostało opracowane w 1939 roku a drugie w roku 1942 [164].

Pomiar za pomocą pierwszego urządzenia polega na rejestrowaniu zmiany wartości prędkości obrotowej ruchomej części ogrzanego narzędzia plastometru, w którym umieszczone jest tworzywo.

Zasadniczą część urządzenia, którego schemat przedstawiono na rysunku 1.10, stanowi narzędzie składające się z dwóch stempli oraz tulei. Końce stempli w kształcie ściętego walca po zamknięciu formy znajdują się w tulei. Zarówno stemple, jak i tuleja są ogrzewane. Dolny stempel jest wprawiany w ruch obrotowy za pomocą silnika elektrycznego, z którego mierzona jest szybkość obrotowa.



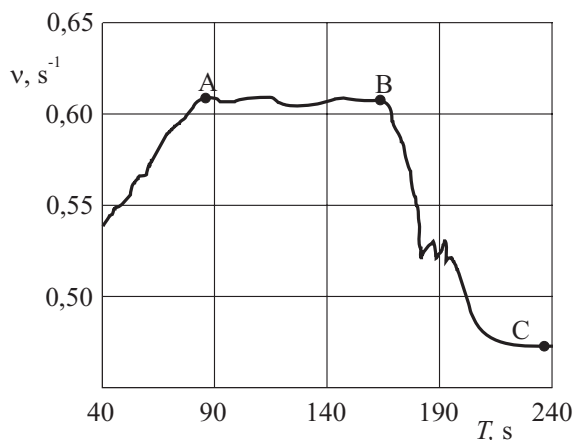
Rys. 1.10. Schemat działania plastografometru według pierwszej metody Schwittmanna; 1 - tworzywo, 2 - stempel górny, 3 - stempel dolny, 4 - matryca [164]

Pomiar przeprowadza się w ten sposób, że badane tworzywo w ilości 1,4 gram umieszcza się między stemplami w tulei ogrzanej do zadanej temperatury. Dolny stempel umieszczony w tulei wprawiany jest w ruch obrotowy z prędkością około 1 obr/min. Równocześnie rozpoczyna się rejestrację zmiany wartości szybkości obrotowej silnika. Typowy przebieg zależności szybkości obrotowej od czasu przedstawiono na rysunku 1.10. Pomiar kończy się wtedy, gdy tworzywo ulegnie utwardzeniu.

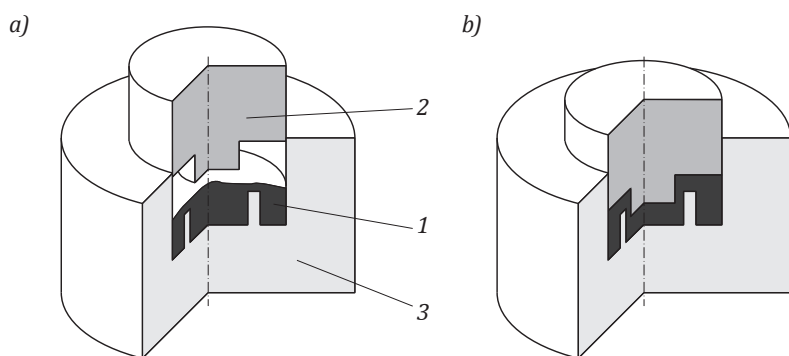
Do czasu, kiedy zostanie osiągnięta wartość szybkości obrotowej silnika w punkcie B (rys. 1.11) tworzywo uplastycznia się. Wzrost szybkości obrotowej związany jest ze zmniejszeniem lepkości tworzywa. Najmniejsza lepkość, a zatem najlepsza przetwarzalność jest między punktem B a punktem C. Natomiast spadek wartości szybkości obrotowej za punktem C odzwierciedla stopniowe sieciowanie tworzywa, aż do całkowitego utwardzenia (punkt D).

Wartość szybkości obrotowej na odcinku BC oraz czas, w którym utrzymuje się stała prędkość obrotowa są wskaźnikami przetwarzalności.

Pomiar przetwarzalności tworzyw utwardzalnych drugim sposobem polega na prasowaniu tworzywa w ogrzanej, specjalnej formie prasowniczej, której schemat oraz sposób przemieszczania się tworzywa podczas prasowania przedstawiono na rysunku 1.12 [165]. Czas pomiaru zależy od szybkości procesu utwardzania tworzywa w zadanej temperaturze.



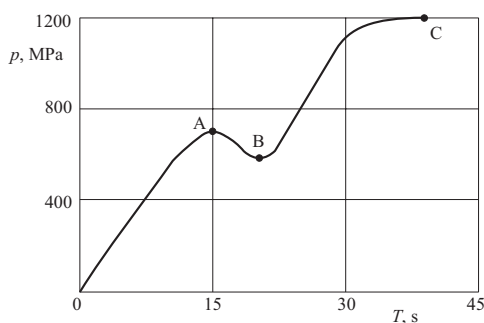
Rys. 1.11. Wykres zależności szybkości obrotowej ω dolnego stempla od czasu T otrzymany w wyniku pomiaru przetwarzalności tworzyw utwardzalnych pierwszą metodą Schwittmanna [164]



Rys. 1.12. Schemat budowy plastometru oraz sposobu przemieszczania się tworzywa podczas prasowania wg drugiej metody Schwittmanna 2; a) zamykanie formy, b) wywieranie nacisku, 1 – tworzywo, 2 – stempel, 3 – matryca [165]

Podczas pomiaru przetwarzalności tą metodą otrzymuje się charakterystyczny wykres zależności ciśnienia tworzywa od czasu prasowania (rys. 1.13). Od chwili umieszczenia tworzywa w ogrzanej specjalnej formie prasowniczej, pod wpływem temperatury tworzywo uplastycznia się.

W chwili osiągnięcia najmniejszej lepkości (punkt A) następuje spadek ciśnienia prasowania do chwili rozpoczęcia procesu sieciowania (punkt B), kiedy to następuje ponowny wzrost wartości ciśnienia, aż do całkowitego utwardzenia tworzywa (punkt C). Punkty A, B oraz C, a także czas osiągnięcia najmniejszej lepkości są wskaźnikami przetwarzalności.

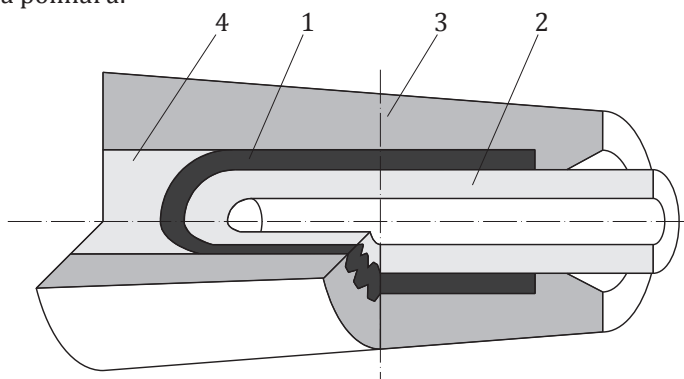


Rys. 1.13. Wykres zależności ciśnienia prasowania p od czasu prasowania T otrzymany w wyniku pomiaru metodą Schwittmanna 2 [165]

1.3.4. Metoda Kanawca

Plastometr Kanawca działa na zasadzie reometru obrotowego z obracającym się cylindrem wewnętrznym, przy czym tworzywo dodatkowo jest poddawane ciśnieniu [66].

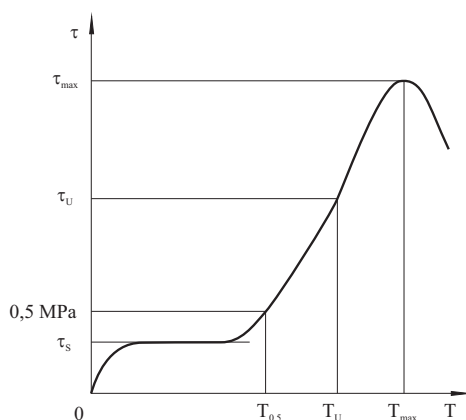
Zasadniczy układ pomiarowy, którego schemat przedstawiony został na rysunku 1.14, składa się z dwóch cylindrów: wewnętrznego – obrotowego i zewnętrznego – nieruchomego. Oba, na powierzchniach roboczych, wzdłuż osi, mają rowki eliminujące poślizg tworzywa przy ściance, a także ułatwiające określenie czasu zakończenia pomiaru.



Rys. 1.14. Schemat budowy układu pomiarowego plastometru Kanawca; 1 – próbka tworzywa, 2 – cylinder zewnętrzny, 3 – cylinder wewnętrzny, 4 – tłok prasowniczy [67, 149]

Cały układ roboczy plastometru przed przystąpieniem do pomiaru jest ogrzewany do żądanej temperatury. Do komory zasypowej wprowadzane jest

100 gram tworzywa w postaci proszku lub granulatu. Następuje zamknięcie formy z wywarcie ciśnienia 35 MPa oraz wprowadzenie cylindra wewnętrznego w ruch obrotowy z bardzo małą prędkością. Cylinder ten wykonuje jeden obrót w ciągu $1100 \div 1350$ sekund [149]. Równocześnie rozpoczyna się rejestrację naprężenia stycznego w czasie (rys. 1.15).



Rys. 1.15. Typowy przebieg zależności naprężenia stycznego τ od czasu przebywania T tworzywa w komorze zasypowej plastometru Kanawca (znaczenie symboli podano w tekście) [142, 170]

Z otrzymanego wykresu odczytuje się wskaźniki przetwarzalności, którymi są:

- stałe naprężenie styczne τ_s ,
- czas przebywania tworzywa $T_{0,5}$ w stanie plastycznym,
- minimalny czas utwardzania T_U ,
- maksymalne naprężenie styczne τ_{max} ,
- stopień płynności $S = T_{0,5} / \tau_s$.

Czas przebywania tworzywa w stanie plastycznym jest sumą czasu potrzebnego na uplastycznienie tworzywa oraz czasu, w którym tworzywo pozostaje w stanie największej płynności aż do momentu rozpoczęcia procesu sieciowania. Całkowite usieciowanie tworzywa opisuje czas osiągnięcia maksymalnego naprężenia stycznego. Dalsze przedłużanie pomiaru powoduje zniszczenie występow odpowiadających rowkom tulei, powstałych na próbce oraz związany z tym gwałtowny spadek wartości naprężenia stycznego.

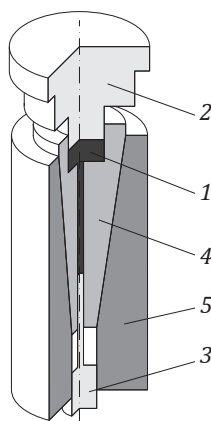
Metoda Kanawca (1954 r.) zyskała uznanie ze względu na szeroką możliwość interpretacji otrzymanych danych – opis właściwości fizykochemicznych oraz przetwórczych (czas zmiany stanu skupienia, zmiana wartości naprężenia stycznego, temperatura pomiaru, czas pomiaru) [42, 115]. Przeprowadzono szereg ba-

dań przetwarzalności tworzyw fenolowych [52, 176, 187] i melaminowych [49, 75] oraz badano wpływ temperatury narzędzia na wartość wskaźników przetwarzalności [42, 44, 46].

1.3.5. Metoda Meysenbuga-Zwicka

Istota pomiaru metodą Meysenbuga-Zwicka polega na wyciskaniu uplastycznionego tworzywa przez dyszę plastometru pionowo do góry [119].

Budowa plastometru Meysenbuga-Zwicka przypomina budowę plastometru Rossi-Peakesa (rys. 1.16). Różnice występują w niektórych parametrach konstrukcyjnych i technologicznych (tabela 1.8). Plastometr Meysenbuga-Zwicka jest przystosowany do innych parametrów technologicznych niż plastometr Rossi-Peakesa.



Rys. 1.16. Schemat budowy plastometru Meysenbuga-Zwicka; 1 – tworzywo, 2 – stempel górny, 3 – stempel dolny, 4 – matryca, 5 – obudowa [121]

Pomiar metodą Meysenbuga-Zwicka można przeprowadzić kilkoma sposobami [37]. Według pierwszego sposobu pomiar przeprowadza się bez wcześniejszego ogrzewania tworzywa. Do komory zasypowej ogrzanej do żądanej temperatury jest wprowadzane przygotowane wcześniej tworzywo w postaci tabletki. Następnie nastawia się żądane ciśnienie pomiarowe, odmienne dla różnych tworzyw. W trakcie pomiaru jest rejestrowana zmiana długości drogi przepływu uplastycznionego tworzywa w czasie prasowania. Po ustaniu przepływu tworzywa należy odczekać 2 minuty i wyjąć próbkę z formy.

Drugi sposób polega na nagrzewaniu wstępnym próbki tworzywa bez wywierania ciśnienia. Czas nagrzewania może być zmieniany dowolnie.

Tabela 1.8

Niektóre parametry konstrukcyjne i technologiczne plastometru Rossi-Peakesa oraz Meysenbuga-Zwicka [37, 121]

Elementy konstrukcyjne i technologiczne	Plastometr	
	Rossi-Peakesa	Meysenbuga-Zwicka
Średnica kanału przepływowego	3,2 mm	10 x 4 mm
Długość kanału przepływowego	38 mm	150 mm
Średnica komory zasypowej	10 mm	30 mm
Długość komory zasypowej	20 mm	40 mm
Ciśnienie prasowania dolne	1 ÷ 21 MPa	25 ÷ 45 MPa
Ciśnienie prasowania górne	0,25 MPa	0,7 MPa
Średnica tabletki	9,5 mm	29 mm
Wysokość tabletki	9,5 mm	10 ÷ 15 mm
Masa tabletki	1 g	10 g

Pomiar może przebiegać również ze wstępnym nagrzewaniem próbki pod ciśnieniem wstępnym. Po upływie zadanego czasu nagrzewania podnosi się wartość tego ciśnienia do odpowiedniej wartości ciśnienia pomiarowego. Ciśnienie wstępne może być zmieniane od 0 do wartości ciśnienia pomiarowego. W przypadku, gdy ciśnienie wstępne wynosi tyle, co ciśnienie pomiarowe to pomiar przeprowadzany będzie według sposobu pierwszego.

Metodę Meysenbuga-Zwicka można stosować zarówno do tworzyw utwardzalnych z każdego rodzaju napełniaczem, jak i do różnych tworzyw termoplastycznych [118, 122].

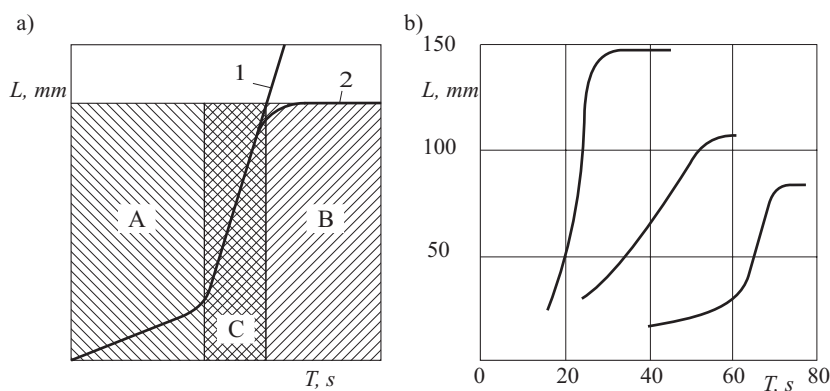
W wyniku badań metodą Meysenbuga otrzymuje się wykres zależności drogi przepływu tworzywa od czasu przepływu, którego schemat dla tworzyw termoplastycznych i utwardzalnych został przedstawiony na rysunku 1.17 [119].

Na wykresie (rys. 1.17a) wyróżnia się trzy strefy:

A – strefa uplastyczniania, w której tworzywo przechodzi ze stanu stałego do plastycznego,

B – strefa przepływu, tworzywo utwardzalne przechodzi w stan ciekły a następnie ulega częściowemu sieciowaniu natomiast tworzywo termoplastyczne przechodzi ze stanu plastycznego do ciekłego,

C – strefa utwardzenia, tworzywo utwardzalne ulega całkowitemu utwardzeniu. W przypadku tworzywa termoplastycznego strefę tą można połączyć ze strefą przepływu.



Rys. 1.17. Wykres zależności drogi przepływu L od czasu przepływu T tworzywa otrzymany w wyniku pomiarów metodą Meysenbuga-Zwicka; a – schemat ogólny, b – przykładowe wyniki pomiarów przetwarzalności tworzyw fenolowo-formaldehydowych (pozostałe oznaczenia w tekście) [119]

Zarówno wartości czasu wyznaczające granice tych stref jak i długość otrzymanej wypraski są wskaźnikami przetwarzalności.

Opracowanie tej metody służącej do określania przetwarzalności tworzyw utwardzalnych poprzedziły długie poszukiwania i badania właściwości tych tworzyw różnymi dostępnymi wówczas metodami. Najważniejsze z prac badawczych prowadzonych przez C. M. Meysenbuga dotyczyły sposobów wyznaczania właściwości przetwórczych tworzyw, w szczególności metody Krahla [121] oraz metody Rossi-Peakesa, na podstawie której został opracowany w 1955 roku jej niemiecki odpowiednik – metoda Meysenbuga. Ta metoda, w stosunku do metody Rossi-Peakesa i metody Krahla, wzbogacona została o możliwości zastosowania jej do szerszej grupy tworzyw, niż tylko do tworzyw z napełniaczem proszkowym. W kanałach przepływowych o małym polu przekroju poprzecznego napełniacze w postaci ścinków, skrawków bądź długich włókien mogą się kumulować, aglomerować, w jednym miejscu ograniczając przepływ tworzywa przez kanał przepływowy.

Długość drogi przepływu określonej metodą Meysenbuga przy użyciu różnych tworzyw jest o około 35 ÷ 40 % mniejsza niż długość drogi przepływu przy zastosowaniu odpowiedniego tworzywa w metodzie Rossi-Peakesa co związane jest odmiennymi wymiarami kanałów przepływowych obu plastometrów.

Przyrostek Zwick przy nazwie tej metody wziął się zapewne stąd, że plastometr został skonstruowany i wytworzony przy współpracy C. M. Meysenbuga z zakładem Zwick & Co. mieszczącym się w Ulm-Einsingen [121].

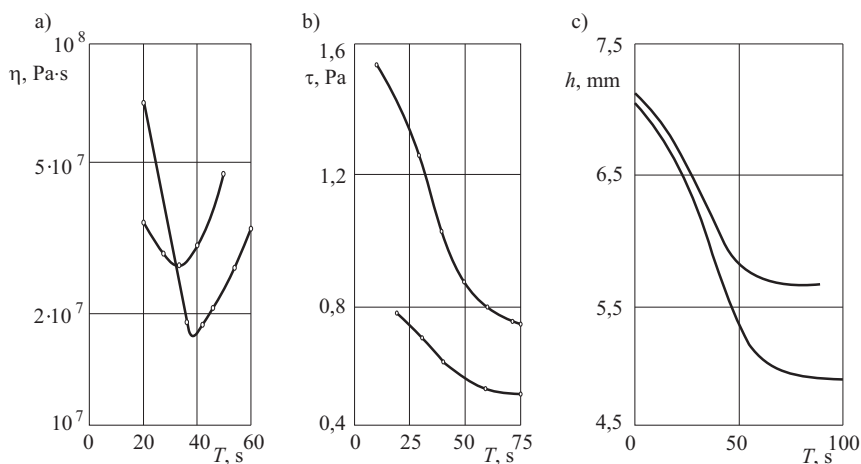
1.3.6. Metoda Liedmanna

Zasada pomiaru metodą Liedmanna opracowanej w 1956 roku jest oparta na przepływie laminarnym uplastycznionego tworzywa w szczelinie pomiędzy dwiema współosiowymi płaskimi płytkami plastometru [89].

Płytki plastometru, będącego w istocie, specjalnym reometrem płytka – płytka, pełnią funkcję kondensatora umożliwiając pomiar odległości między okładkami na podstawie zmiany wartości wytworzonego napięcia pola elektrycznego.

Tabletkę tworzywa, o średnicy 30mm i wysokości od 6 do 10mm, umieszcza się pomiędzy płytkami a całość jest zamykana w specjalnej komorze pozwalającej na utrzymanie stałej bądź rosnącej temperatury pomiaru. Po założeniu odpowiedniego obciążenia na górną płytkę plastometru i wprawieniu jej w ruch obrotowy z pewną początkową szybkością obrotową rozpoczyna się pomiar wskaźników przetwarzalności takich jak: lepkość dynamiczna, naprężenie styczne, odległość między okładkami kondensatora, temperatura pomiaru i szybkość obrotowa górnej płytki plastometru.

Niektóre zależności wybranych wskaźników przetwarzalności od czasu pomiaru przedstawione są na rysunku 1.18 [89].



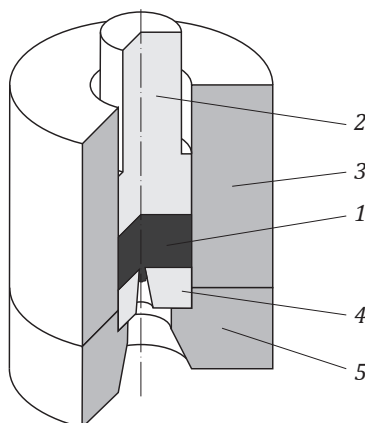
Rys. 1.18. Przykładowe wykresy zależności lepkości dynamicznej η (a), naprężenia stycznego τ (b), odległości h między płytkami (c) od czasu T pomiaru [89]

1.3.7. Metoda Lundborga

Istota pomiaru metodą Lundborga (1958 r.) polega na wyciskaniu tworzywa przez dyszę plastometru i rejestrowaniu zmian wartości przemieszczenia stempla

plastometru, ciśnienia prasowania oraz grubości otrzymanej wypraski tłocznej [98].

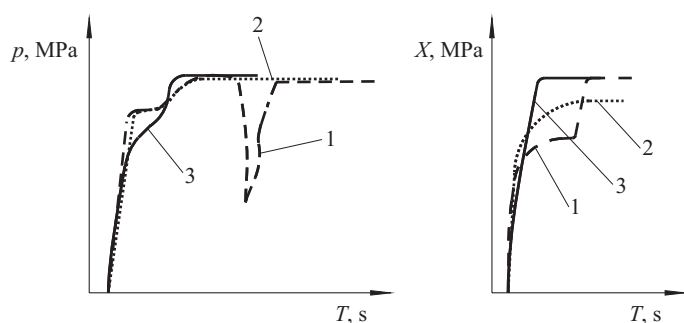
Plastometr jest specjalną formą prasowniczą, którą można umieścić na stole dowolnej prasy umożliwiającej otrzymanie ciśnienia prasowania w granicach od 5 do 15 MPa (rys. 1.19). W matrycy formy umieszczona jest dysza. Średnica kanału przepływowego dyszy wynosi 3 mm od strony komory zasypowej o średnicy 20 mm. Matryca oraz stempel plastometru są ogrzewane.



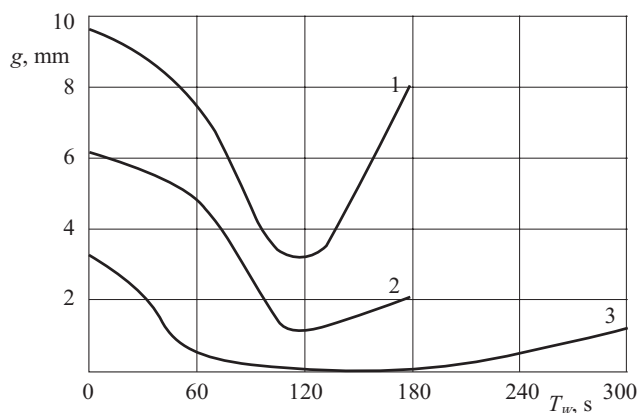
Rys. 1.19. Schemat budowy plastometru do wyznaczania przetwarzalności tworzyw utwardzalnych metodą Lundborga; 1 – tworzywo, 2 – stempel, 3 – matryca, 4 – dysza, 5 – podstawa [98]

Do ogrzanej komory zasypowej wprowadza się 8g wstępnie przygotowanego w procesie tabletkowania tworzywa. Po upływie zadanego, zmiennego, wstępnego czasu nagrzewania tworzywa (czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru) następuje prasowanie właściwe. Uplastycznione tworzywo wyciskane jest przez dyszę plastometru. W trakcie prasowania rejestrowane jest przesunięcie stempla plastometru oraz ciśnienie prasowania (rys. 1.20).

Obie te wielkości, a także grubość płytki otrzymanej po prasowaniu tworzywa są wskaźnikami przetwarzalności. Zależność grubości płytki od czasu nagrzewania jest przedstawiona na rysunku 1.21. Na podstawie wskaźników przetwarzalności można określić odpowiedni czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru tzn. czas, po upływie którego osiąga się najlepsze uplastycznienie tworzywa.



Rys. 1.20. Przykładowe wykresy zależności ciśnienia prasowania p oraz przemieszczenia stempla X plastometru od czasu prasowania T przy różnych czasach przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru; 1 – za krótki, 2 – za długi, 3 – odpowiedni czas przetrzymywania [98]

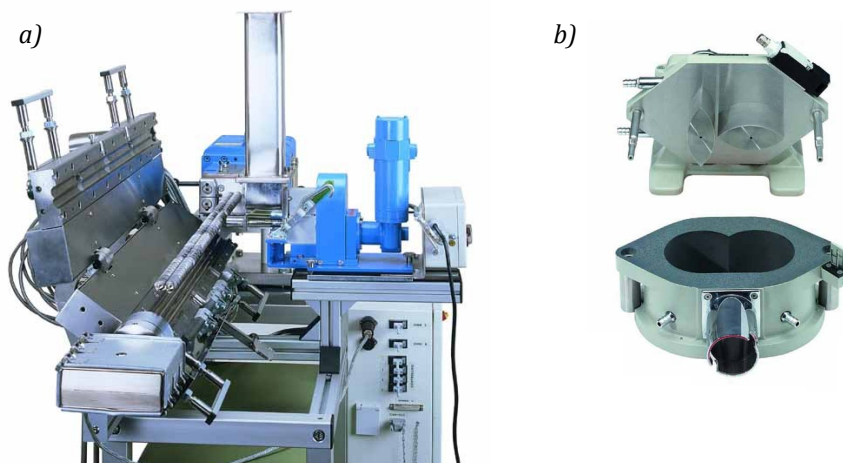


Rys. 1.21. Przykładowe wykresy zależności grubości płytki g od czasu przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru otrzymane w temperaturze formy wynoszącej: 1) 175°C, 2) 160°C, 3) 140°C [97]

1.3.8. Metoda Brabendera

Istotą pomiaru jest rejestracja zmiany momentu obrotowego odpowiednich elementów części roboczej specjalnego narzędzia w trakcie procesu mieszania, ewentualnie wytłaczania [3, 169].

Uniwersalne urządzenia badawcze Brabendera (rys. 1.22) są rozbudowanymi plastografometrami wyposażonymi w układ uplastyczniający ślimakowy z głowicą wytłaczarską (rys. 1.22 a) lub mieszarkę z różnego typu mieszadłami lub gniotownikami (rys. 1.22 b). Urządzenia są wyposażone w liczne czujniki do pomiaru temperatury, ciśnienia, momentu obrotowego oraz innych wielkości fizycznych.

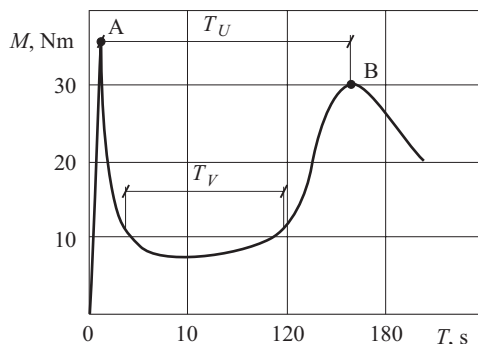


Rys. 1.22. Wygląd ogólny: a) dwuślimakowego układu uplastyczniającego oraz b) mieszarka z gniotownikami uniwersalnego urządzenia badawczego Brabendera [105]

Pomiar właściwości przetwórczych metodą Brabendera przebiega w ten sposób, że zasypuje się tworzywo do ogrzanej specjalnej komory zasypowej w przypadku procesu mieszania, czy ugniatania lub do leja zasypowego w procesie wytłaczania i wprowadza się w ruch odpowiednie elementy układu roboczego urządzenia. W czasie trwania danego procesu rejestruje się zmianę wartości momentu obrotowego lub szybkości obrotowej mieszadeł bądź ślimaka w czasie pomiaru, temperaturę i ciśnienie w różnych miejscach układu roboczego, lepkość tworzywa, prędkość ścinania czy powstałe naprężenie styczne. Równocześnie jest prowadzone zapisywanie oraz wizualizacja graficzna zmian wymienionych wielkości

Typowy wykres zależności momentu obrotowego elementów układu roboczego specjalnego narzędzia od czasu pomiaru w określonej temperaturze, jaki otrzymuje się w wyniku badań metodą Brabendera przedstawiono na rysunku 1.23. Oprócz różnych właściwości badanego tworzywa, których poznanie umożliwia uniwersalne urządzenie badawcze, z wykresu (rys. 1.23) odczytuje się wskaźniki przetwarzalności [96, 159, 195]:

- moment obrotowy M_A mierzony na początku uplastyczniania tworzywa,
- minimalny moment obrotowy M_B ,
- maksymalny moment obrotowy M_C ,
- czas utwardzania T_U mierzony od chwili A do C,
- czas T_p w którym tworzywo zachowuje największą płynność.



Rys. 1.23. Typowy przebieg zależności momentu obrotowego M mieszadeł w procesie mieszania od czasu T pomiaru (znaczenie symboli podano w tekście) [96, 170]

Pierwsze badania charakteryzujące żywice utwardzalne metodą Brabendera przeprowadzono w Stanach Zjednoczonych przez Wydział Marynarki Wojennej tuż przed 1960 roku [195]. Potem wiele firm oferowało tego typu urządzenia. Popularny stał się jednak plastografometr wytworzony w firmie C. W. Brabender Instruments Inc. z South Hackensack z New Jersey w USA [51, 195]. Również w Europie skonstruowano plastografometr Brabendera w firmie Brabender oHG w Duisburgu przy współpracy z Instytutem Przetwórstwa Tworzyw Politechniki w Aachen na zlecenie niemieckiego Narodowego Instytutu Badań Tworzyw [13, 117, 159]. Przy czym do końca nie jest wyjaśnione czy dwa wymienione projekty badawcze: w USA oraz w Niemczech, niewiele odległe od siebie w czasie, były prowadzone wspólnie, czy osobno.

1.3.9. Metoda gniazda spiralnego

Istotą pomiaru tą metodą jest wciskanie, w procesie wtryskiwania lub prasowania, w określonych warunkach, uplastycznionego tworzywa do zamkniętej formy doświadczalnej z gniazdem formującym w kształcie spirali Archimedesesa (rys. 1.24). Miarą przetwarzalności jest długość otrzymanej spirali [68, 153, 170, 177].

Pomiary przetwarzalności wykonuje się przy użyciu formy doświadczalnej prasowniczej lub wtryskowej, których przykładowe zdjęcia umieszczono na rysunku 1.24. Gniazdo formujące w kształcie spirali jest wykonane w jednej z części formy doświadczalnej. W przypadku formy prasowniczej, spirala odchodzi od znajdującej się na środku komory zasypowej, w której umieszcza się tworzywo. Formę mocuje się na prasie lub wtryskarce.



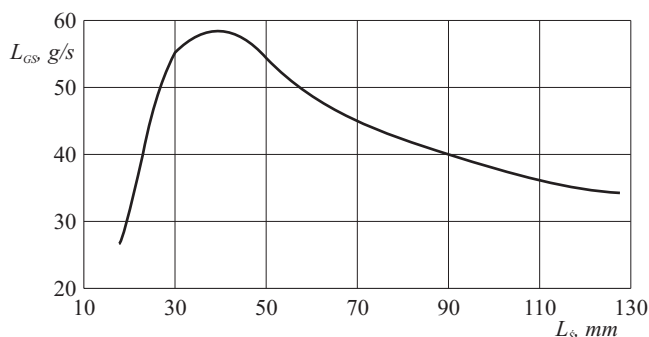
Rys. 1.24. Wygląd ogólny części formy doświadczalnej do określania przetwarzalności tworzyw metodą gniazda spiralnego; a) forma prasownicza, b) forma wtryskowa

Pomiar przy użyciu formy prasowniczej przebiega w ten sposób, że do komory zasypowej nagrzonej formy jest wprowadzana określona ilość tworzywa. Następnie forma jest zamykana z odpowiednią siłą, co powoduje wywarcieżądanego ciśnienia prasowania. Ciśnienie jest utrzymywane przez określony czas prasowania.

Z kolei pomiary z wykorzystaniem formy wtryskowej będącej narzędziem wtryskarki przeprowadza się podczas procesu wtryskiwania, który został szerzej omówiony przy przetwórstwie tworzyw fenolowo-formaldehydowych.

W wyniku pomiarów otrzymuje się wypraskę w kształcie spirali Archimedeusza, której długość jest wskaźnikiem przetwarzalności. Oprócz tego, zmieniając do każdego pomiaru wartość ciśnienia prasowania lub wtryskiwania, temperaturę formy lub poszczególnych stref układu uplastyczniającego wtryskarki oraz inne parametry technologiczne można uzyskać inne dane pozwalające na lepsze poznanie właściwości przetwórczych tworzywa [41, 68, 129, 177]. Na rysunku 1.25 przedstawiono wpływ drogi przesuwu ślimaka na długość spirali podczas procesu wtryskiwania tworzywa fenolowo-formaldehydowego. Wtryskiwanie tworzywa wykonano z zachowaniem ciśnienia wtrysku równego 100 MPa przy temperaturze strefy dozowania i formy wynoszącej odpowiednio 70°C oraz 170°C. Czas wtryskiwania wynosił 15 sekund, a czas utwardzania wypraski w formie 20 sekund.

Interesujące jest, że do 40 mm drogi przesuwu ślimaka, długość spirali się zwiększa, po czym następuje chwilowe ustabilizowanie jej długości, a następnie spadek. Długość spirali zmniejsza się, mimo zwiększania drogi przesuwu ślimaka. Jest to tak zwany efekt nadmiaru tworzywa [129].



Rys. 1.25. Długość spirali L_{gs} w funkcji drogi przesuwu L_s ślimaka [129]

Metoda gniazda spiralnego stosowana jest dość powszechnie [5, 41, 129, 182, 210]. W ostatnich latach ubiegłego wieku opracowano metodę, która przypomina metodę gniazda spiralnego, przy czym kanał przepływowy ma prostokątny przekrój poprzeczny o wymiarach 30 x 2 mm a długość 800 mm [123, 124]. W wyniku pomiarów można obliczyć lepkość tworzywa stosując między innymi model reologiczny Carrea'u.

Zauważa się znaczne podobieństwa w prowadzeniu pomiarów metodą gniazda spiralnego z wykorzystaniem prasowniczej formy doświadczalnej i metodą Krahla, a za wskaźnik przetwarzalności w obu metodach przyjmuje się długość części pomiarowej otrzymanej wypraski.

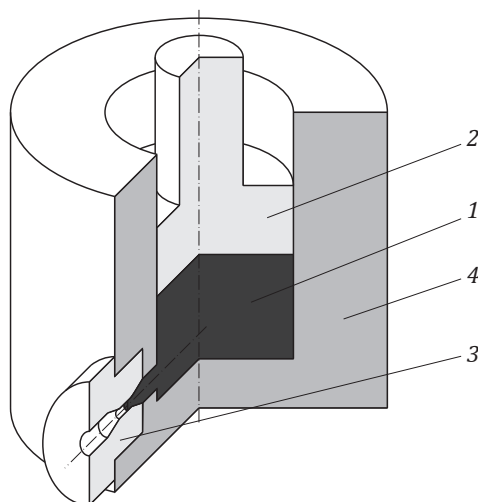
1.3.10. Metoda Mority

Istota pomiaru metodą Mority z 1966 roku polega na wyciskaniu tworzywa przez dyszę plastometru i wyznaczeniu największej wytłoczonej masy tworzywa [129].

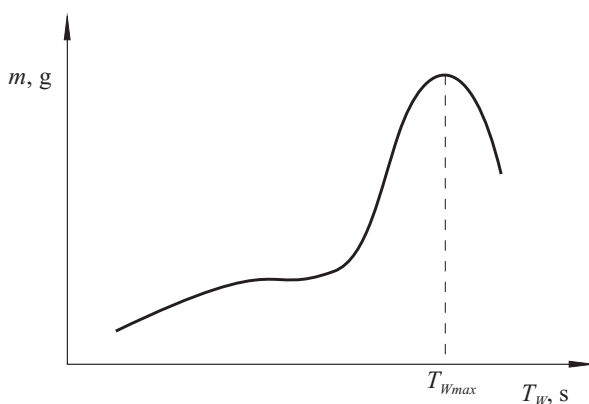
Plastometr, którego schemat przedstawiony został na rysunku 1.26, składa się z takich samych elementów co forma tłoczna, przy czym dysza plastometru, przez którą wytłacza się tworzywo, jest umieszczona z boku formy.

Pomiar przebiega w ten sposób, że do komory zasypowej nagrzananej do temperatury 120°C wprowadza się 50 g tworzywa a następnie zamyka formę umieszczając stempel w matrycy. Po upływie 3 minut stempel uruchamia się ponownie, i wywierając ciśnienie 60 MPa prasuje tworzywo przez 2 sekundy. Tworzywo, które wypłynęło przez dyszę plastometru, waży się. Czynności te powtarza się, co 60 sekund, aż do całkowitego utwardzenia tworzywa. Po zakończeniu pomiaru sporządza się wykres zależności masy wytłoczonych próbek tworzywa od czasu, w którym następowało prasowanie (rys. 1.27). Wskaźnikiem przetwarzalności

jest czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru, w którym otrzymano największą masę wyłoczonego tworzywa.



Rys. 1.26. Schemat budowy plastometru Mority; 1 – tworzywo, 2 – stempel, 3 – dysza, 4 – matryca [129]



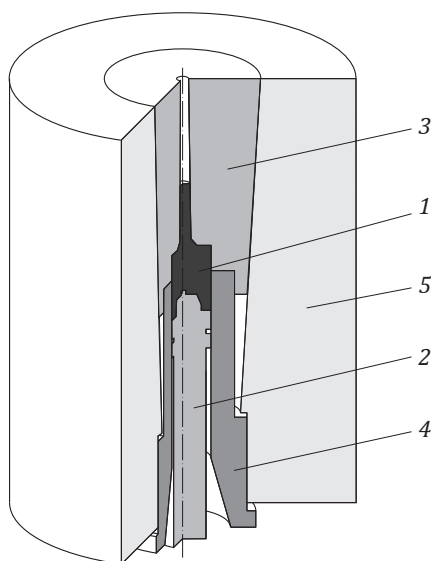
Rys. 1.27. Przykładowy przebieg zależności masy m tworzywa od czasu przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru [129]

1.3.11. Metoda Raschiga

Metoda ta polega na uplastycznieniu i utwardzeniu odpowiedniej ilości tworzywa w specjalnej formie tłocznej. Tworzywo uplastyczniając się pod wpływem

ciśnienia wpływa, pionowo do góry, do gniazda formującego. Po upływie określonego czasu potrzebnego na utwardzenie tworzywa wyjmuję się wypraskę z formy i wyznacza jej uduchność oraz strzałkę ugięcia [203].

Ogólna koncepcja budowy plastometru Raschiga opracowanego w 1967 roku jest tak sama jak plastometru Krahla, z tym, że tworzywo w gnieździe formującym przepływa z dołu do góry. Dodatkowo występują niewielkie różnice technologiczne, wymiarowe oraz konstrukcyjne na przykład w sposobie łączenia poszczególnych części matrycy, a także w kształcie zakończenia stempla plastometru (rys. 1.28).



Rys. 1.28. Schemat budowy plastometru Raschiga; 1 – tworzywo, 2 – stempel, 3 – górna część matrycy, 4 – dolna część matrycy, 5 – obudowa [203]

Wprowadzone zmiany, polegające na zastosowaniu gniazda formującego w kształcie stożka o przekroju kołowym lub kwadratowym, zwiększeniu ciśnienia prasowania do 95 MPa oraz uznaniu siły wtryskiwania jako nowego wskaźnika przetwarzalności, pozwalają na przeprowadzenie badań na dwa sposoby: ze stałymi oraz ze zmiennymi wartościami ciśnienia, temperatury i czasu utwardzania tworzywa z zastosowaniem różnych gniazd formujących [203]. Te innowacje oraz nieco inna konstrukcja przyrządu (plastometru, formy), gdzie stempel zamykający formę porusza się ze stałą prędkością, nie wpłynęły na pozostałe zasady pomiaru.

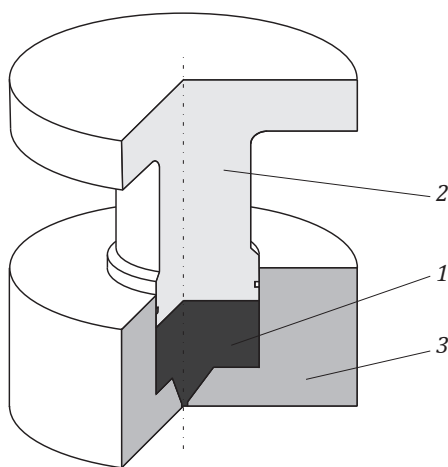
Nazwa Raschig pochodzi od nazwy niemieckiego przedsiębiorstwa „Raschig” GmbH mieszczącego się wówczas w Ludwigshafen, którego założycielem w 1891 roku był Fritz Raschig. Jego następcą jest współautorem artykułu zawie-

rającego opis dwóch sposobów badań opartych na metodzie Krahla za pomocą plastometru wykonanego właśnie w tej firmie.

1.3.12. Metoda BIP

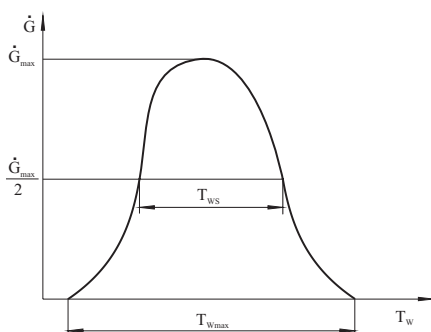
Metoda BIP polega na wyciskaniu w procesie prasowania przez dyszę plastometru tworzywa, wcześniej nagrzanego w komorze zasypowej oraz na wyznaczeniu masowego natężenia przepływu wyciskanego tworzywa [34, 84].

Plastometr jest specjalną formą prasowniczą składającą się ze stempla i matrycy, na dnie której jest umieszczona dysza (rys. 1.29). Przez nią jest wyciskane ogrzane tworzywo.



Rys. 1.29. Schemat budowy plastometru BIP, 1 – tworzywo, 2 – stempel, 3 – matryca [48]

Przystępując do pomiarów należy odważyć 40g tworzywa w postaci granulatu lub proszku i umieść je w komorze zasypowej plastometru ogrzanej do żądanej temperatury. Prasowanie tworzywa z siłą 150 kN trwa 15 sekund i następuje po upływie zmiennego zadanego czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej. Wyznacza się natężenie przepływu i sporządza wykres zależności natężenia przepływu od czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru (rys. 1.30).



Rys. 1.30. Ogólny wykres zależności masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa od czasu przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru (znaczenie symboli podano w tekście)

Z wykresu przedstawionego na rysunku 1.30 odczytuje się wskaźniki przetwarzalności, którymi są:

- największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa przez dyszę plastometru, które wskazuje na zdolność przepływu tworzywa i wypełniania gniazda formującego przez tworzywo,
- najdłuższy czas przetrzymywania T_{wmax} tworzywa w plastometrze, informujący o tym, jak długo tworzywo przebywa w stanie ciekłym,
- standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w plastometrze, który jest czasem przebywania tworzywa w stanie ciekłym w komorze zasypowej plastometru, przy umownie przyjętym masowym natężeniu przepływu $\dot{G}_s = \dot{G}_{max} / 2$.

Największe masowe natężenie przepływu jest interpretowane jako zdolność tworzywa do przepływu w kanałach przepływowych, natomiast standardowy czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru jest odczytywany jako czas, w którym nagrzane do określonej temperatury tworzywo zachowuje zdolność płynięcia [34, 205].

Nazwa BIP pochodzi od pierwszych liter angielskiego przedsiębiorstwa British Industrial Plastics Ltd., w którym w 1968 roku opracowano konstrukcję plastometru i przeprowadzono pierwsze pomiary przetwarzalności tworzyw fenolowych, melaminowych i poliuretanowych [48, 61]. Przy czym sposób pomiaru był inny niż ten opisany wyżej. Zasada pomiaru polegała na wyznaczeniu czasu jaki był potrzebny do wyciśnięcia 28g tworzywa. Ustalano wówczas wpływ czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru, temperatury formy plastometru oraz ciśnienia prasowania właściwego na czas prasowania właściwego. Zależności otrzymywano zmieniając wartość jednej z wymienionych

wielkości przy ustalonych wartościach pozostałych. Czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru, po którym uzyskano najkrótszy czas prasowania był wskaźnikiem przetwarzalności.

Sposób pomiaru, stosowany obecnie, został opracowany przez W. Dębskiego i E. Kozimora [34]. Na podstawie badań zaproponowali kryteria oceny przetwarzalności tworzyw fenolowych i melaminowych do przetwórstwa (tab. 1.9). Kryteria te okazały się przydatne [80, 170, 184, 207] i są stosowane [81, 82, 173].

Tabela 1.9

Kryteria oceny przetwarzalności tworzyw fenolowych i melaminowych do przetwórstwa [34, 170]

Zalecana metoda przetwórstwa	Kryteria oceny	
	tworzywa fenolowe	tworzywa melaminowe
wtryskiwanie bez ograniczeń	$\dot{G}_{max} > 5,8 \text{ g/s}$ $T_{ws} > 210 \text{ s}$	$\dot{G}_{max} > 2 \text{ g/s}$ $T_{ws} > 600 \text{ s}$
wtryskiwanie warunkowe prasowanie przetłoczone	$\dot{G}_{max} > 4,2 \text{ g/s}$ $T_{ws} > 150 \text{ s}$	$\dot{G}_{max} > 1,25 \text{ g/s}$ $T_{ws} > 360 \text{ s}$
prasowanie tłoczne	$\dot{G}_{max} < 4,2 \text{ g/s}$	$\dot{G}_{max} < 1,25 \text{ g/s}$

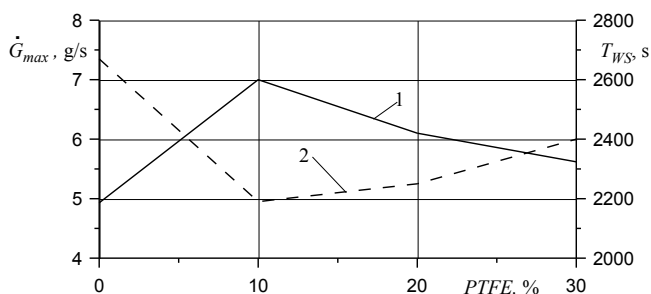
B. Krywult, S. Chomik oraz T. Kaczak [80] zaproponowali zmiany konstrukcyjne w plastometrze BIP zbudowanym przez W. Dębskiego i E. Kozimora [34]. Zmiany te dotyczyły innego rozmieszczenia kanałów grzejnych oraz czujnika temperatury oraz odmiennego mocowania dyszy w plastometrze.

L. Szepelowska-Dobrogoszcz i B. Deja [184] prowadziły badania, mające na celu sprawdzenie właściwości wybranych tworzyw, będących w różnej postaci, tzn. proszku i granulatu, pod kątem ich przydatności do procesu wtryskiwania.

W literaturze [207] można znaleźć również informacje odnośnie oceny wpływu politetrafluoroetyleny jako napełniacza w ilości do 30% udziału masowego na wskaźniki przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego, takie jak największe masowe natężenie przepływu oraz standardowy czas przetrzymywania tworzywa w plastometrze. Wpływ ten zilustrowano na rysunku 1.31.

Badania przeprowadzone przez W. Dębskiego i E. Kozimora [34] i innych [80, 184], dotyczyły także prób znalezienia liniowej zależności między największym masowym natężeniem przepływu a plastycznością prasowniczą wyznaczaną metodą Krahla. Były to próby bezskuteczne. Ze względu na zbliżony charakter prowadzenia pomiarów metodą Krahla i gniazda spiralnego można założyć, że rów-

niez nie ma podobnej zależności łączącej największe masowe natężenie przepływu tworzywa z długością spirali.



Rys. 1.31. Zależność największego masowego natężenia przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa (1) oraz standardowego czasu przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP (2) od zawartości PTFE w tworzywie fenolowo-formaldehydowym [207]

1.3.13. Metoda Kima

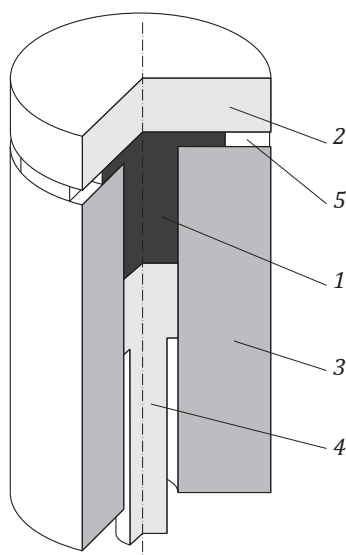
Jest to najnowsza z metod opracowana w 1993 roku do wyznaczania przetwarzalności tworzyw utwardzalnych [71] i polega na wypełnieniu tworzywem kanałów pomiarowych gniazda formującego plastometru przez tworzywo.

Plastometrem jest specjalna forma prasownicza (rys. 1.32) składająca się ze stempla, matrycy i tłoka, który jest umieszczony centralnie w matrycy po przeciwległej stronie niż stempel. W matrycy na powierzchni styku ze stemplem rozmieszczone są promieniście kanały pomiarowe o przekroju prostokątnym 1×10 mm i długości 25 mm.

Do pomiaru używa się przygotowanego wcześniej tworzywa w postaci tabletki nagrzanej do temperatury 100°C. Tabletkę umieszcza się w matrycy, której temperatura podobnie jak stempla i tłoka, powinna wynosić 190°C. Następuje prasowanie do momentu całkowitego wypełnienia kanałów pomiarowych. Tłok przesuwa się ze stałą prędkością wynoszącą od 0,6 do 7,2 mm/s.

Prędkość przepływu tworzywa w kanałach mierzona za pomocą specjalnych czujników oraz zmiana wartości ciśnienia podczas prasowania są wskaźnikami przetwarzalności.

Metoda ta została wykorzystana także do określenia właściwości i związanej z tym jakości warstwy wierzchniej stali zastosowanej do wykonania stempla, co jest adekwatne do powierzchni elementów konstrukcyjnych narzędzi i urządzeń do przetwórstwa tworzyw utwardzalnych mających bezpośredni kontakt z tworzywem.

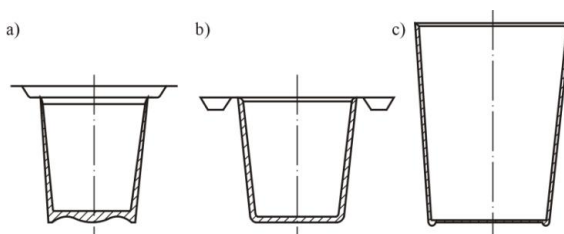


Rys. 1.32. Schemat budowy plastometru Kima; 1 – tworzywo, 2 – stempel, 3 – matryca, 4 – tłok, 5 – kanał pomiarowy [71]

1.3.14. Metody inne

Metoda prasowania kubka

Metoda prasowania kubka polega na prasowaniu odpowiedniej ilości tworzywa w określonych warunkach w specjalnej formie. W wyniku prasowania otrzymuje się wypraskę w kształcie kubka (rys. 1.33), którego wymiary są różne w zależności od konstrukcji formy [4, 27, 36, 154]. Wskaźnikiem przetwarzalności jest czas mierzony od chwili osiągnięcia odpowiedniego ciśnienia prasowania do chwili ustania ruchu tworzywa w zamkniętej formie prasowniczej [170].



Rys. 1.33. Kształt kubka według normy: a) brytyjskiej nr BS 2782 Part 7 Method 720B [27], b) amerykańskiej nr ASTM D731 [36], c) niemieckiej nr DIN 53465 [4]

Metoda Hessena

Metoda Hessena [188] polega na wyznaczaniu wysokości ścianki, względnie grubości dna wypraski otrzymanej po sprasowaniu tworzywa w formie z gniazdem formującym w kształcie walca przez stempel o mniejszej średnicy niż gniazdo formujące.

Metoda Burnsa

Istota pomiaru tą metodą jest prasowanie tworzywa w specjalnej formie prasowniczej z siedmioma cylindrycznymi kanałami o różnych średnicach kołowego przekroju poprzecznego [44, 188]. Wskaźnikiem przetwarzalności są długości otrzymanych pręcików oraz obliczony na podstawie tych wartości a także odpowiednich średnic tzw. środek plastyczności.

Metoda znana jest również pod nazwą Plasticity set index lub Plastizitäts Index.

Metoda płynięcia przetłocznego

W normie PN-EN ISO 7808:2002 [145] opisano metodę, która polega na określeniu tzw. przetłoczonego płynięcia jako stosunek masy przetłoczonej przez dwa otwory w stemplu specjalnej formy prasowniczej o ustalonych wymiarach, w określonych warunkach do masy tworzywa użytej do pomiaru wyrażonego w procentach.

R. Hauwink [57] wspomina także o metodzie, która polega na prasowaniu tworzywa w specjalnej wielokrotnej formie prasowniczej zwanej „**Tube base**”, która zawiera szereg gniazd formujących w kształcie kubka. Wskaźnikiem przetwarzalności jest liczba kubków otrzymanych podczas prasowania przy zadanym ciśnieniu.

W literaturze można znaleźć odwołania także do dwóch innych metod: **metody Schoba** – prasowanie specjalnych uźebrowanych kubków oraz **metody Forrera** – prasowanie tworzywa między dwiema równoległymi płytami. Obie metody są stosowane sporadycznie.

1.4. Ocena stanu literatury

Stan literatury oraz opracowane i przedstawione na jej podstawie wiadomości z zakresu tematycznie związanego z przetwarzalnością tworzyw utwardzalnych, zwłaszcza tworzyw fenolowo-formaldehydowych, pozwalają na sformułowanie wniosków oraz ustaleń.

Tworzywa fenolowo-formaldehydowe mają szerokie zastosowanie: począwszy od artykułów gospodarstwa domowego poprzez przemysł elektrotechniczny, samochodowy a skończywszy na transporcie lotniczym czy morskim. Liczne badania dotyczące otrzymywania nowych tworzyw utwardzalnych, w tym tworzyw fe-

nolowych, a także polepszenia ich niektórych właściwości, np. mechanicznych oraz cieplnych, umożliwiają rozszerzenie zakresu stosowania tych tworzyw. Znaczne problemy związane z utylizacją tworzyw fenolowych, uważane do niedawna za trudne do ominięcia, obecnie nie stanowią poważnej przeszkody w stosowaniu tych tworzyw.

Wtryskiwanie jest najpopularniejszą metodą przetwórstwa tworzyw fenolowo-formaldehydowych, szczególnie tworzyw z dodatkiem mączki drzewnej lub innych napełniaczy w postaci proszku. Obecnie oczekuje się dobrego, sprawnego i taniego sposobu określania właściwości przetwórczych tworzyw oraz parametrów technologicznych wtryskiwania zmniejszającego straty tworzywa i czasu.

Badania naukowe i prace rozwojowe prowadzone w kierunku otrzymywania nowych różnych tworzyw fenolowych i ich odmian wskazują na potrzebę określania właściwości tych tworzyw. Przy czym w literaturze brak jest szczegółowych danych dotyczących właściwości przetwórczych nowopowstałych tworzyw.

Metoda Brabendera pozwala na wystarczające poznanie właściwości tworzyw w czasie przepływu przez układ uplastyczniający oddając rzeczywiste warunki przetwórcze. Jednakże cena urządzenia i koszty pomiaru znacznie ograniczyły jej stosowanie.

Metoda Krahla, metoda gniazda spiralnego z użyciem prasy, metoda prasowania kubka oraz metoda Burnsa są metodami, które pozwalają na określenie tylko jednego wskaźnika przetwarzalności danego tworzywa.

W Polsce powszechnie jest stosowana metoda Krahla oraz metoda gniazda spiralnego głównie z uwagi na prostotę pomiaru i szybkość otrzymywania wyników oraz zapewne ze względu na tradycje. Metody te służą do doraźnej kontroli jakości tworzywa, jego zdolności płynięcia niż do interpretacji właściwości przetwórczych i dobierania parametrów przetwórstwa. Warunki prowadzenia pomiaru oraz sposób otrzymywania wskaźnika przetwarzalności tworzyw utwardzalnych tymi metodami są zbliżone. Różnice występują w kształcie otrzymywanej wypraski oraz masy próbki tworzywa użytej do badań przetwarzalności.

Metody Schwittmanna, Liedmana, Lundborga, Kima, Hessena czy Burnsa są stosowane tylko w niewielkich kręgach specjalistów i w zasadzie nie zyskały szerokiego zainteresowania. Metoda Kanawca oraz metoda BIP, umożliwiające dobrą ocenę właściwości przetwórczych tworzyw utwardzalnych, są rzadko stosowane.

Metoda BIP z powodzeniem może stanowić alternatywę do większości omówionych metod, które pozwalają określić właściwości tworzywa utwardzalnego związane z jego podstawową cechą – utwardzaniem. Sposób pomiaru metodą BIP nie jest ani skomplikowany ani kosztowny. W porównaniu do niektórych metod (Krahla, gniazda spiralnego, prasowania kubka), metodą BIP można wyznaczyć

więcej wskaźników przetwarzalności lepiej opisujących przetwarzalność tworzyw, które nie tylko wskażą metodę przetwórstwa, ale pozwolą na przybliżone określenie warunków przetwórstwa. Metoda BIP jest efektywnym uzupełnieniem metody Kanawca oraz Brabendera. Konstrukcja plastometru jest prosta. Jego wykonanie nie jest drogie ani pracochłonne. Metoda BIP umożliwia określanie przetwarzalności wszystkich rodzajów tworzyw utwardzalnych, także tych z napełniaczami w postaci mączki, włókien ciętych, skrawków czy granulatu.

Przy większości omawianych metod, nie zostały w literaturze przedstawione badania wpływu czynników konstrukcyjnych oraz niektórych czynników technologicznych, takich jak masa tworzywa użytego do badań czy czas prasowania, na wartości wyznaczanych wskaźników przetwarzalności. Nie zauważono także badań, w wyniku których otrzymano by funkcję charakteryzującą wpływ wielkości czynników mających wpływ na wartości wskaźników przetwarzalności danej metody.

Nie stwierdzono powiązań pomiędzy wynikami otrzymanymi różnymi metodami. Są natomiast wyniki badań mających na celu znalezienie liniowej współzależności pomiędzy rezultatami badań przetwarzalności wykonanych metodą Krahla oraz metodą BIP. Badania nie wskazały istnienia takiego związku, ponieważ były prowadzone metodami nienaukowymi i niezbyt starannie. Jednak próby znalezienia tej zależności są interesujące i równocześnie niezadowalające.

Przedstawione wyżej wnioski i ustalenia wskazały potrzebę opracowania wyznaczania przetwarzalności tworzyw utwardzalnych poprzez zwiększenie możliwości pomiarowych i poznawczych metody BIP. Zwiększenie możliwości poznawczych powinna wyczerpująco scharakteryzować pod względem przetwórczym badane tworzywo oraz pozwoli opracować zalecenia technologiczne na podstawie uzyskanych wyników badań

Rozdział II

PROGRAM I METODYKA BADAŃ

2.1. Cel i tezy badawcze

Celem badań było określenie przetwarzalności tworzyw fenolowo-formaldehydowych za pomocą standardowego i zmodernizowanego plastometru BIP oraz poznanie charakterystyki przetwarzalności tych tworzyw. Celem jest również ustalenie relacji pomiędzy wskaźnikami przetwarzalności otrzymanymi przy użyciu zmodernizowanego plastometru BIP i formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym.

Kolejnym celem jest opracowanie zaleceń do ustalenia podstaw technologicznych przetwórstwa tworzyw fenolowo-formaldehydowych.

Ocena aktualnego stanu literatury dotyczącej przetwarzalności tworzyw utwardzalnych oraz metod ich wyznaczania, przedstawiona w rozdziale pierwszym oraz konieczność osiągnięcia podanych celów, pozwalają na sformułowanie tez badawczych. Są one następujące:

- wskaźniki przetwarzalności, wyznaczane za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP, pozwalają scharakteryzować wyczerpująco tworzywa fenolowo-formaldehydowe pod względem ich przetwarzalności,
- zmodernizowanie plastometru BIP umożliwia opracowanie koncepcji nowego, sprawniejszego przeprowadzania badań przetwarzalności tworzyw fenolowo-formaldehydowych,
- wskaźniki przetwarzalności uzyskane przy wykorzystaniu zmodernizowanego plastometru BIP nie są związane ze wskaźnikami przetwarzalności otrzymanymi za pomocą formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym.

Weryfikacja przedstawionych tez i osiągnięcie celów wymagało przeprowadzania badań przetwarzalności tworzyw fenolowo-formaldehydowych w dwóch etapach. W pierwszej części, zatytułowanej badania doświadczalne, wyznaczono wskaźniki przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego za pomocą standardowego plastometru BIP. Następnie zmodernizowano plastometr BIP dostosowując jego działanie do współczesnych wymagań w zakresie użytkowania plastometru i przetwarzania wartości czynników badawczych i wyposażono

go w niezbędne oprzyrządowanie umożliwiające pomiar określonych czynników badawczych. Specjalnie napisany, autorski program komputerowy umożliwił ich rejestrowanie, wizualizowanie oraz archiwizowanie. Działania te pozwoliły określić wskaźniki przetwarzalności tworzywa z wykorzystaniem zmodernizowanego plastometru BIP. Z kolei, wyznaczono zależności otrzymanych wskaźników przetwarzalności od przyjętych czynników zmiennych.

Porównanie wyników badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehidowego otrzymanych przy wykorzystaniu standardowego oraz zmodernizowanego plastometru BIP dało podstawy do opracowania koncepcji nowego, sprawniejszego przeprowadzania badań przetwarzalności tych tworzyw. Wyniki badań przetwarzalności otrzymane za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP posłużyły również do opracowania zaleceń ustalenia wybranych parametrów technologicznych do przetwórstwa tworzyw fenolowo-formaldehidowych.

Druga część badań, nazwana badaniami porównawczymi, obejmowała dodatkowe badania przetwarzalności tworzywa z wykorzystaniem zmodernizowanego plastometru BIP i formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym, co pozwoliło na zweryfikowanie tezy dotyczącej relacji pomiędzy wskaźnikami przetwarzalności uzyskanymi tymi dwiema metodami.

2.2. Plan i metodyka badań doświadczalnych

Plan i metodyka badań doświadczalnych przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehidowego zawiera charakterystykę tych badań oraz czynników badawczych opracowanych zgodnie z тезami oraz celami badawczymi, a także ogólnymi zasadami metodyki badań doświadczalnych [146]. Czynniki badawcze obejmują czynniki wynikowe bezpośrednie, wynikowe pośrednie, czynniki zmienne oraz stałe i zakłócające.

2.2.1. Charakterystyka badań doświadczalnych

Badania doświadczalne przetwarzalności wykonano w następujących etapach:

- przeprowadzenie badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehidowego za pomocą standardowego plastometru BIP,
- ustalenie wpływu czynników zmiennych na wskaźniki przetwarzalności oraz inne wybrane czynniki wynikowe otrzymane za pomocą standardowego plastometru BIP, opracowanie wyników badań poprzez ich interpretację matematyczną oraz fizykalną,

- ustalenie koncepcji oryginalnej rozbudowy plastometru BIP oraz opracowanie założeń działania autorskiego programu komputerowego mającego za zadanie rejestrowanie, wizualizację i archiwizację danych pomiarowych, a także sterowanie i kontrolowanie działania plastometru BIP,
- wykonanie modernizacji plastometru BIP, według opracowanej koncepcji, polegającej na zrealizowaniu przedstawionych założeń poprzez wytworzenie odpowiedniego oprogramowania oraz usprawnienie działania plastometru,
- przeprowadzenie badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP,
- ustalenie wpływu czynników zmiennych na wskaźniki przetwarzalności i wybrane czynniki wynikowe otrzymane za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP, a także opracowanie wyników badań poprzez ich interpretację matematyczną oraz fizykalną,
- porównanie otrzymanych wyników badań przetwarzalności tworzywa,
- zaproponowanie nowego, sprawniejszego przeprowadzania badań za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP,
- wskazanie zaleceń ustalania wybranych parametrów technologicznych do przetwórstwa tworzyw fenolowo-formaldehydowych,
- opracowanie wniosków i ustaleń.

2.2.2. Czynniki badawcze

W programie badań doświadczalnych przyjęto następujące **czynniki wynikowe bezpośrednie**:

- masa próbki m tworzywa wyciśniętego przez dyszę plastometru BIP, g,
- masa m_m tworzywa przed suszeniem, g,
- masa m_{ps} tworzywa po suszeniu, g,
- przemieszczenie stempla X plastometru BIP, mm,
- czas prasowania właściwego T_{BIP} w plastometrze BIP, s,
- czas prasowania właściwego T_{BIP}^* w plastometrze BIP odpowiadający największemu masowemu natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa, s,
- czas przetrzymywania T_w^* tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP odpowiadający największemu masowemu natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa, s.

Do **czynników wynikowych pośrednich**, traktowanych jako **wskaźniki przetwarzalności**, ujęte zgodnie z pierwszą tezą badawczą, przyjęto:

- ✓ standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, s,

- ✓ największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa, g/s,
- ✓ najdłuższy czas przetrzymywania $T_{Wmax}^{1)}$ tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, s,

Ponadto **czynniki wynikowymi pośrednimi** są:

- ✓ masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa, g/s,
- ✓ umownie przyjęte masowe natężenie przepływu $\dot{G}_s$ tworzywa, g/s,
- ✓ czas uplastyczniania T_{up} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, s,
- ✓ prędkość przemieszczania v stempla plastometru BIP, mm/s.

Jako **czynniki zmienne** przyjęto:

- czas przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, wynoszący 90, 120, 150, 170, 180, 190, 210, 240, 270, 300 oraz 330 s,
- temperatura formy t_{BIP} plastometru BIP o wartości 145; 150; 155; 160 oraz 165°C,
- zawartość wody f_w w tworzywie wynosząca 2,1; 2,4; 2,6; 3,2 oraz 3,4%,
- średnica kanału przepływowego d dyszy plastometru BIP równa 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 oraz 4,0 mm,
- masa m_{BIP} tworzywa użytego do badań z wykorzystaniem plastometru BIP wynosząca 30; 35; 40; 45 oraz 50 g.

Natomiast, **czynniki stałe** to:

- » tworzywo fenolowo-formaldehadowe,
- » ciśnienie prasowania wstępnego p_w w plastometrze BIP, równe 5 MPa,
- » ciśnienie prasowania właściwego p_{BIP} w plastometrze BIP, o wartości 60 MPa,
- » czas prasowania wstępnego T_p w plastometrze BIP, wynoszący 2 s,
- » górna granica czasu prasowania właściwego T_{BIPg} w plastometrze BIP, równa 20 s,
- » czas utwardzania T_{UBIP} tworzywa w plastometrze BIP, wynoszący 600 s,
- » elementy konstrukcyjne plastometru BIP (z wyłączeniem średnicy kanału przepływowego dyszy plastometru).

W badaniach, przyjęto również następujące **czynniki zakłócające**:

- napięcie prądu elektrycznego: od 219V do 241V,
- wilgotność względna powietrza: od 55% do 65%,
- temperatura otoczenia: od 20°C do 24°C.

Ocenia się, że wpływ czynników zakłócających na wyniki badań jest bardzo mały i może być pominięty.

¹⁾ Wskaźnik przetwarzalności o niewielkim znaczeniu, z punktu widzenia przetwórstwa, z uwagi na zastrzeżenia dotyczące sposobu określania jego wartości (punkt 3.5)

2.3. Opis badań porównawczych

Opis badań porównawczych zgodnych z тезami badawczymi, a także ogólnymi zasadami metodyki badań doświadczalnych [146] obejmuje charakterystykę tych badań oraz czynników badawczych.

2.3.1. Charakterystyka badań porównawczych

Badania porównawcze obejmowały:

- przeprowadzenie dodatkowych badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP,
- opracowanie modelu matematycznego opisującego zależność między wybranymi wskaźnikami przetwarzalności otrzymanymi przy wykorzystaniu zmodernizowanego plastometru BIP a czynnikami zmiennymi w tej części badań,
- wykonanie badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowych za pomocą formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym,
- opracowanie modelu matematycznego opisującego zależność między wskaźnikami przetwarzalności otrzymanymi przy wykorzystaniu formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym a czynnikami zmiennymi przyjętymi w tej części badań,
- opracowanie wyników badań poprzez ich interpretację graficzną, matematyczną oraz fizyczną,
- porównanie wyznaczonych modeli matematycznych pozwalających na ustalenie zależności największego masowego natężenia przepływu od długości spirali,
- sporządzenie wniosków i ustaleń.

2.3.2. Czynniki badawcze

W programie badań porównawczych, przyjęto następujące **czynniki wynikowe bezpośrednie**:

- masa próbki m tworzywa wyciśniętego przez dyszę plastometru BIP, g,
 - przemieszczenie stempla X plastometru BIP, mm,
 - czas prasowania właściwego T_{BIP} w plastometrze BIP, s,
- oraz czynnik wynikowy bezpośredni, traktowany jako wskaźnik przetwarzalności:
- droga przepływu L_{GS} tworzywa wyznaczona przy użyciu formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym (długość spirali), mm.

Do **czynników wynikowych pośrednich** w tej części badań, przyjęto wskaźniki przetwarzalności

- ✓ największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa, g/s,
- ✓ standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, s,

oraz następujące czynniki:

- ✓ masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa, g/s,
- ✓ umownie przyjęte masowe natężenie przepływu $\dot{G}_s$ tworzywa, g/s,
- ✓ prędkość przemieszczania v stempla plastometru BIP, mm/s,
- ✓ średni czas prasowania właściwego T_{BIPsr} w plastometrze BIP, s,
- ✓ prędkość przepływu v_t tworzywa przez kanał przepływowy dyszy plastometru BIP, mm/s,
- ✓ średnia prędkość przepływu v_{tsr} tworzywa przez kanał przepływowy dyszy plastometru BIP, mm/s,
- ✓ droga przepływu L_{BIP} tworzywa wyznaczona za pomocą plastometru BIP, mm,
- ✓ średnia droga przepływu L_{BIPsr} tworzywa wyznaczona za pomocą plastometru BIP, mm,
- ✓ objętość V_{BIP} tworzywa wyciśniętego przez dyszę plastometru BIP, mm³,
- ✓ średnia objętość V_{BIPsr} tworzywa wyciśniętego przez dyszę plastometru BIP, mm³,
- ✓ objętość V_{GS} tworzywa stanowiącego część pomiarową wypraski prasowniczej otrzymanej przy użyciu formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym, mm³.

Jako **czynniki zmienne** w tej części badań przyjęto:

- czas przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, równy 90, 120, 150, 170, 180, 190, 210, 240, 270, 300 oraz 330 s,
- temperatura formy t_{BIP} plastometru BIP wynosząca 145 oraz 165°C,
- zawartość wody f_w w tworzywie o wartości 2,1 oraz 3,4%,
- średnica kanału przepływowego d dyszy plastometru BIP wynosząca 2,0 oraz 4,0 mm,
- masa m_{BIP} tworzywa użytego do badań metodą BIP równa 30 oraz 50 g,
- ciśnienie prasowania właściwego p_{BIP} w plastometrze BIP o wartości 20 oraz 60 MPa,
- temperatura formy doświadczalnej t_{GS} z gniazdem spiralnym wynosząca 130, 140 oraz 150°C,
- masa próbki m_{GS} tworzywa użytego do badań z wykorzystaniem formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym wynosząca 20, 25 oraz 30 g.

Do **czynników stałych** zaliczono wszystkie czynniki niezmiennie wymienione w badaniach doświadczalnych z wyłączeniem ciśnienia p_{BIP} prasowania właściwego oraz:

- » ciśnienie prasowania p_{GS} w formie doświadczalnej z gniazdem spiralnym, równy 20 MPa,
- » czas prasowania właściwego T_{GS} w formie doświadczalnej z gniazdem spiralnym, wynoszący 60 s,
- » elementy konstrukcyjne formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym.

Przyjęto, jak w badaniach doświadczalnych, te same **czynniki zakłócające** oraz założono, że ich wpływ na wyniki badań może zostać pominięty.

2.4. Tworzywo

Do badań zastosowano tworzywo fenolowo-formaldehydowe, w postaci proszku, o nazwie handlowej Polofen FF1WHG. Tworzywo charakteryzowało się różną zawartością wody i zawierało napełniacz, którym jest mączka drzewna, w ilości 40% udziału masowego oraz barwnik w kolorze czarnym. Wyprodukowano je w Firmie Produkcyjno - Usługowej „Fenoplast” z siedzibą w Pustkowie.

Użycie tego tworzywa do badań wynika z jego szerokiego zastosowania [18, 25, 33, 103, 104, 106, 108, 109, 111, 113, 114] i nowych perspektyw rozwoju. Ogólne właściwości tworzywa fenolowo-formaldehydowego, jego otrzymywanie, zastosowanie oraz przetwórstwo omówiono w rozdziale pierwszym.

Celem dokładniejszego poznania wybranych właściwości tworzywa fenolowo-formaldehydowego Polofen FF1WHG wykonano badania, których wyniki pozwoliły na zweryfikowanie danych podanych przez producenta. Podstawowe właściwości tego tworzywa, zweryfikowane doświadczalnie, są przedstawione w tabeli 2.1.

Tworzywo do badań przetwarzalności było pobrane bezpośrednio z linii technologicznej u producenta i przechowywano je w szczelnie zamkniętych szklanych pojemnikach.

Tabela 2.1

Podstawowe właściwości tworzywa Polofen FF1WHG [106]

Właściwość	Symbol, jednostka	Zawartość wody f_w , %				
		2,1	2,4	2,6	3,2	3,4
Gęstość normalna	ρ , kg/m ³	1340	1345	1341	1342	1350
Gęstość nasypowa	ρ_n , kg/m ³	510	530	510	520	540
Skurcz pierwotny	S_p , %	0,81	0,82	0,84	0,91	0,94
Chłonność wody	C , mg	27,6	33,6	28,3	28,2	35,5
Udarność Charpy	U , kJ/m ²	5,4	5,6	5,8	5,9	6,0
Wytrzymałość na zginanie	σ_g , MPa	70	73	76	71	73
Wytrzymałość na ściskanie	σ_c , MPa	213	194	192	189	178
Odporność na żarzenie	L_z , mm	8	8	7	7	8
Współczynnik strat dielektrycznych	$\tan \delta$, -	0,2	1,8	0,6	0,9	0,4
Temperatura ugięcia metodą Martensa	t_M , °C	126	124	127	122	128

2.5. Stanowiska badawcze

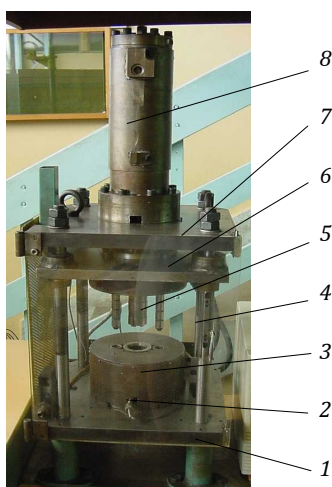
Badania przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehidowego przeprowadzono z wykorzystaniem istniejących stanowisk badawczych do badań przetwarzalności za pomocą standardowego plastometru BIP, zmodernizowanego plastometru BIP opracowanego w oparciu o oryginalną koncepcję oraz stanowiska do badań przetwarzalności przy użyciu formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym.

2.5.1. Plastometr BIP

Podstawowym elementem stanowiska badawczego był plastometr BIP, znajdujący się na wyposażeniu Katedry Procesów Polimerowych Politechniki Lubelskiej.

Plastometr został wytworzony w byłym Ośrodku Badawczo – Rozwojowym „Plaso – Proplast” w Poznaniu. Wygląd ogólny stanowiska badawczego ze standardowym plastometrem BIP przedstawiono na rysunku 2.1

Plastometr składa się z trzech płyt: górnej (7), środkowej (6) i dolnej (1) oraz formy prasowniczej, której stempel (5) jest zamocowany do płyty środkowej plastometru. Siłownik hydrauliczny (8) znajdujący się na płycie górnej jest uruchamiany za pomocą pompy hydraulicznej. Wprawia on w ruch płytę środkową wraz ze stemplem (rys. 2.2). Płyta środkowa ma możliwość ruchu w kierunku pionowym przesuwając się po słupach prowadzących (4). Pompa hydrauliczna wraz z siłownikiem umożliwia utrzymanie stałego ciśnienia prasowania właściwego.



Rys. 2.1. Wygląd ogólny standardowego plastometru BIP (oznaczenia w tekście)

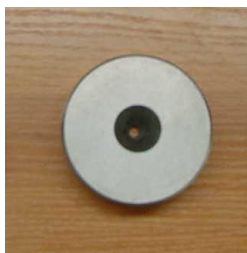
Do płyty dolnej plastometru jest zamocowana matryca (3), w której znajduje się otwór przelotowy o średnicy 44 mm i długości 200 mm (rys. 2.3). W dolnej części plastometru, na końcu otworu przelotowego, jest umieszczona dysza (rys. 2.4) o odpowiedniej średnicy kanału przepływowego. Położenie dyszy jest ustalane specjalną tuleją wkręcaną.



Rys. 2.2. Stempel plastometru BIP



Rys. 2.3. Matryca plastometru BIP



Rys. 2.4. Dysza plastometru BIP

Wewnątrz matrycy oraz stempla znajdują się grzejniki elektryczne, za pomocą których następuje ogrzanie formy do żądanej temperatury mierzonej przy użyciu czujników temperatury (2) umieszczonych w obu częściach formy plastometru, i które umożliwiają utrzymanie stałej temperatury z dokładnością $\pm 1^\circ\text{C}$. Czynniki, takie jak czas przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru, czas prasowania właściwego T_{BIP} , czas utwardzania T_{UBIP} (jest to czas potrzebny do całkowitego utwardzenia tworzywa pozostałego w komorze zasypowej plastometru po prasowaniu właściwym oraz temperatura formy t_{BIP} plastometru zadawane są na pulpicie sterowniczym, z którego steruje się działaniem plastometru BIP.

Modernizację plastometru BIP przeprowadzono przy współudziale Katedry Automatykacji Politechniki Lubelskiej w oparciu o analizę materiałów firmowych i publikacji naukowych oraz własne przemyślenia. Prace modernizacyjne podzielone zostały na trzy etapy: przebudowę układu sterowania fazami cyklu roboczego plastometru, przebudowę układu pomiaru przemieszczenia stempla plastometru oraz opracowanie nowatorskiego programu komputerowego. Założono, że program powinien spełniać funkcję sterującą i kontrolującą działanie plastometru. Oprócz tego program miałby rejestrować oraz wizualizować, w czasie trwania badania, wyniki pomiarów na ekranie monitora w postaci wykresów wybranych wielkości od czasu prasowania właściwego a otrzymane dane archiwizować. Wygląd stanowiska badawczego ze zmodernizowanym plastometrem BIP pokazano na rysunku 2.5.

Przebudowa układu sterowania fazami cyklu roboczego plastometru polegała na wymianie zawodnych układów czasowo-logicznych, zrealizowanych pierwotnie na przekaźnikach elektrycznych i zegarach mechanicznych na sterownik mikroprocesorowy. Po analizie oferowanych na rynku urządzeń, wybrano programowalny sterownik logiczny GE Fanuc 90 Micro produkcji General Electric Fanuc [102].

Algorytm sterujący cyklem roboczym plastometru zakodowano w diagramie drabinkowym (standardowym języku programowania sterowników), przy pomocy oprogramowania narzędziowego Logic Master 7.01.



Rys. 2.5. Wygląd ogólny zmodernizowanego plastometru BIP

Do głównych zadań algorytmu sterującego cyklem roboczym plastometru należy:

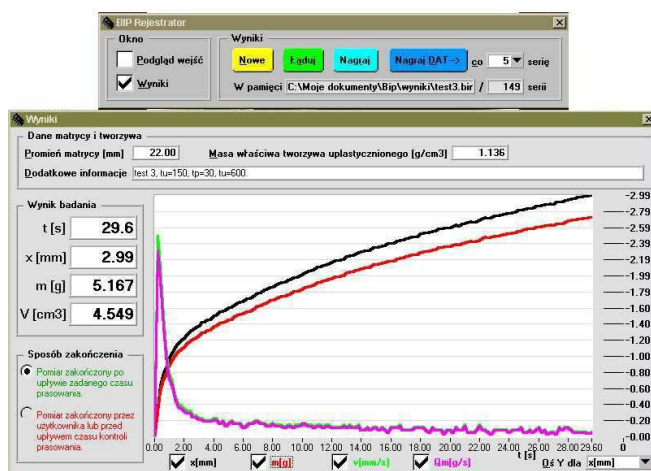
- odczytywanie z pulpitu sterowniczego trzech czasów technologicznych (T_{UBIP} , T_W , T_{BIPg}) (trójcyfrowe zadajniki kodu 000-999 s umieszczono w miejscach, gdzie uprzednio zamontowane były pokrętła nastawcze zegarów mechanicznych),
- sterowanie zasilaczem hydraulicznym, zgodnie z zadanym cyklem roboczym, z jednoczesną sygnalizacją optyczną bieżącej fazy cyklu roboczego,
- wykrywanie i sygnalizacja nieprawidłowości w działaniu urządzenia (między innymi przekroczenia dopuszczalnego czasu faz cyklu roboczego),
- współpraca z programem komputerowym rejestrującym dane pomiarowe.

W układzie pomiaru przemieszczenia stempla plastometru sam pomiar przemieszczenia wykonano przy pomocy liniału rezystancyjnego CR 18-25-K firmy Megatron o zakresie pomiarowym 25 mm [112] i dokładności pomiaru do 0,01 mm. Liniał jest zasilany z precyzyjnego źródła napięcia LM336-5.0 firmy National Semiconductor [110]. Natomiast do cyfrowej rejestracji przemieszczenia stempla zastosowano przetwornik MAX1246 firmy MAXIM [107]. Jest to układ scalony ze zintegrowanym czterokanałowym multiplekserem oraz źródłem napięcia referencyjnego. Do konwersji analogowo-cyfrowej wykorzystuje się metodę kolejnych przybliżeń [24, 32, 194], a maksymalna prędkość przetwarzania danych wynosi 133 tysiące pomiarów na sekundę. Dane w postaci cyfrowej są przesyłane, za

pośrednictwem czteroprzewodowego interfejsu szeregowego, w tym przypadku podłączonego bezpośrednio, do portu równoległego komputera.

Do potrzeb przetwarzania wyników badań opracowano specjalną aplikację komputerową „Rejestrator BIP”, której wygląd ogólny okna pokazano na rysunku 2.6, umożliwiającą między innymi:

- ciągły pomiar przemieszczenia stempla plastometru,
- rejestrację i wizualizację przemieszczenia stempla podczas prasowania właściwego z automatycznym rozpoznawaniem początku i końca tej fazy,
- obliczenie następujących wielkości: prędkości przemieszczania v stempla, masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa oraz masy próbki m tworzywa wyciśniętego przez dyszę plastometru,
- graficzną prezentację wyników w postaci przebiegów czasowych,
- archiwizowanie zarejestrowanych wyników pomiarów w formatach programów do obróbki statystycznej danych (np. Excel czy Statistica) na dysku komputera,
- rozpoczęcie cyklu prasowania podczas pomiaru.



Rys. 2.6. Wygląd ogólny okna autorskiego programu „Rejestrator BIP”

Program został napisany w języku C oraz skompilowany w środowisku Lab Windows/CVI (National Instruments Corp.). Aplikacja działa w dowolnym komputerze klasy Pentium z systemem operacyjnym Windows 98/NT.

Stanowisko badawcze do badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego zarówno z wykorzystaniem standardowego, jak i zmodernizo-

wanego plastometru BIP, wyposażone było także w wagosuszkę laboratoryjną firmy Radwag o symbolu WPS 50SX, za pomocą której określano masę tworzywa z dokładnością do 0,001 g w zakresie pomiarowym $0 \div 50$ g oraz wyznaczano zawartość wody w tworzywie z dokładnością do 0,01%.

2.5.2. Forma doświadczalna

Głównym elementem stanowiska badawczego była prasa hydrauliczna PHM 100e, zaopatrzona w formę doświadczalną z gniazdem spiralnym, umieszczoną na stole prasy. Dodatkowo stanowisko badawcze wyposażono w wagosuszkę WPS 50SX. Stanowisko znajdowało się w Firmie Produkcyjno-Usługowej „Fenoplast” w Pustkowie.

W specjalnej formie doświadczalnej z gniazdem formującym znajduje się komora zasypowa, od której odchodzi otwarty kanał w kształcie spirali Archimedesesa z zaznaczoną podziałką (rys. 2.7). Bezpośrednio przed kanałem, którego wymiary prostokątnego przekroju poprzecznego są stałe na całej długości i wynoszą 2 oraz 5mm, znajduje się kanalik o długości 2mm, szerokości 5mm i wysokości 0,5mm pełniący funkcję przewężki. Forma, czyli stempel i matryca, jest ogrzewana za pomocą grzejników elektrycznych.



Rys. 2.7. Matryca formy doświadczalnej z gniazdem formującym w kształcie spirali Archimedesesa

Na wyposażeniu stanowiska badawczego znajdowała się również specjalna podziałka umożliwiająca odczyt długości otrzymanej wypraski tłocznej z dokładnością do 5 mm.

2.6. Sposoby obliczeń

Prowadząc pomiary wskaźników przetwarzalności tworzywa Polofen FF1WHG różnymi metodami korzystano ze sposobów obliczeń adekwatnych do przyjętych zasad planowania eksperymentu oraz zgodnych z technikami opracowywania uzyskanych wyników badań.

2.6.1. Badania za pomocą standardowego plastometru BIP

Wykres zależności masowego natężenia przepływu od czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru w postaci funkcji dyskretnej $\dot{G} = F(T_w)$. Wykres ten otrzymywano dla odpowiedniej liczby pomiarów, nazywanej serią pomiarów, po obliczeniu, z każdego pomiaru, masowego natężenia przepływu tworzywa z następującego wzoru:

$$\dot{G} = \frac{m}{T_{BIP}} \quad (2.1)$$

gdzie: m oznacza masę wyciśniętego tworzywa, zaś T_{BIP} czas prasowania właściwego.

Na podstawie tego wykresu, po jego aproksymacji, według schematu przedstawionego na rysunku 1.29 wyznaczano wskaźniki przetwarzalności. Wyznaczono wartości największego masowego natężenia przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa, standardowego czasu przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, umownie przyjętego masowego natężenia przepływu $\dot{G}_s$ oraz najdłuższego czasu przetrzymywania T_{wmax} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP. Z wykresów odczytano również czas prasowania właściwego T_{BIP}^* metodą BIP odpowiadający największemu masowemu natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa oraz czas przetrzymywania T_w^* tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP również odpowiadający największemu masowemu natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$. Czynności te powtarzano pięciokrotnie.

Biorąc po uwagę $\dot{G}_{max}$ oraz T_{ws} określanych umownie symbolem z , obliczono średnią arytmetyczną dla pięciu powtórzeń nazywaną średnią grupową lub średnią wewnątrz układów, a także średnie odchylenie standardowe $\sigma(z)$ czynnika wynikowego opisane wyrażeniem [38, 53, 146]:

$$\sigma(z) = \sqrt{\frac{1}{r(r-1)} \sum_{i=1}^r (z_j - \bar{z})^2} \quad (2.2)$$

gdzie r oznacza liczbę powtórzeń, zaś i liczbę czynników zmiennych.

Następnie przeprowadzono ocenę istotności wpływu kolejnych czynników zmiennych na przetwarzalność tworzywa fenolowo-formaldehidowego charakte-

ryzowaną wybranymi wskaźnikami przetwarzalności otrzymanymi na podstawie badań doświadczalnych. Wyznaczono iloraz wariancji dwóch rozkładów, w skrócie nazywanego testem F [53, 146, 139] obliczając kolejno:

- średnią ogólną (między układami)

$$\bar{z} = \sum_{i=1}^k n_i \sum_{j=1}^{n_i} z_{ij} \quad (2.3)$$

przy czym $n_i = r$

- średnią grupową (wewnątrz układów)

$$\bar{z}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} z_{ij} \quad (2.4)$$

- sumę kwadratów odchyleń od średniej między układami

$$SR = \sum_{i=1}^k \left(\bar{z}_i - \bar{z} \right)^2 n_i \quad (2.5)$$

- sumę kwadratów odchyleń od średniej wewnątrz układów (składnik losowy)

$$SL = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2 \quad (2.6)$$

- stopnie swobody między układami $f_1 = k - 1$ (2.7)

- stopnie swobody wewnątrz układów $f_2 = n - k$; n oznacza liczbę serii pomiarów w grupie (2.8)

- wariancję resztową (między układami)

$$WR = \frac{SR}{f_1} \quad (2.9)$$

- wariancję losową (wewnątrz układów)

$$WL = \frac{SL}{f_2} \quad (2.10)$$

- wartość F

$$F = \frac{WR}{WL} \quad (2.11)$$

gdzie: k – liczba wartości czynników zmiennych.

Przy czym wariancja resztowa musi być większa od wariancji losowej. Z tablic statystycznych dla odpowiednich f_1 oraz f_2 przy określonym poziomie istotności α

odczytuje się F_a . Jeśli wartość F jest większa od F_a to czynnik ma istotny wpływ na obiekt.

Mimo podanej przez producenta wartości zawartości wody w tworzywie, mierzono ją również w dniu wykonywania badań przetwarzalności za pomocą wago-suszarki WPS 50 SX według zaleceń podanych w literaturze [140]. Zawartość wody w tworzywie wyznaczano metodą wagową, nazywaną również metodą suszarkową, opierającą się na różnicy masy m_m tworzywa przed suszeniem i masy m_{ps} tworzywa po suszeniu, co definiuje następujące wyrażenie:

$$f_w = \frac{m_m - m_{ps}}{m_m} \cdot 100\% \quad (2.12)$$

Zawartość wody mierzona tuż przed badaniami przetwarzalności różniła się od tej podanej przez producenta co najwyżej o 0,05%.

2.6.2. Badania za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP

Wykreślenie funkcji dyskretnej $\dot{G}=F(T_w)$ opierało się nie na obliczeniach masowego natężenia przepływu tworzywa z wykorzystaniem wzoru 2.1, lecz na wartościach $\dot{G}$ odczytanych z danych zarejestrowanych podczas pomiaru przez autorski program komputerowy „Rejestrator BIP”. Część badań oraz koniecznych obliczeń prowadzonych według metody BIP za pomocą zmodernizowanego plastometru przebiegało podobnie jak przy badaniach przetwarzalności z użyciem standardowego plastometru BIP. Ten sam schemat postępowania umożliwił porównanie ze sobą jednych i drugich wyników badań, co z kolei przyczyniło się do ustalenia nowego, sprawniejszego przeprowadzania badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehadowego za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP.

Oprócz wyznaczenia czynników badawczych omówionych przy sposobach obliczeń wyników uzyskanych z zastosowaniem do badań przetwarzalności standardowego plastometru BIP, z wykresów zależności $\dot{G}=f(T_w)$ wyznaczono czas uplastyczniania T_{up} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP. Czas ten poprzedza standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru.

Korzystając z programu komputerowego odczytano przemieszczenie stempla X plastometru oraz prędkość przemieszczania v stempla plastometru BIP. Prędkość przepływu v_t tworzywa przy tym samym czasie prasowania właściwego T_{BIP} co prędkość przemieszczania v stempla plastometru, w odniesieniu do pola po-

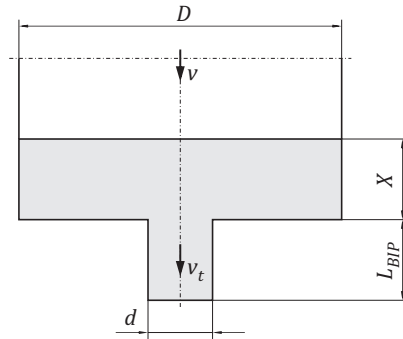
wierzchni przekroju poprzecznego komory zasypowej oraz kanału przepływowego dyszy plastometru (rys. 2.8), obliczono korzystając z zależności:

$$v_t = \frac{v D^2}{d^2} \quad (2.13)$$

gdzie: D oznacza średnicę komory zasypowej, a d średnicę dyszy plastometru BIP.

Średnią prędkość przepływu v_{tsr} tworzywa przez kanał przepływowy dyszy plastometru BIP wyznaczono poprzez scałkowanie funkcji $v_{tsr} = f(T_w)$ w granicach standardowego czasu przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru:

$$v_{tsr} = \frac{\int_{T_{ws1}}^{T_{ws2}} f(T_w) dT_w}{T_{ws}} \quad (2.14)$$



Rys. 2.8. Schemat przepływu tworzywa w plastometrze BIP (oznaczenia symboli w tekście)

Drogę przepływu L_{BIP} tworzywa w określonych warunkach w czasie pomiaru zmodernizowaną metodą BIP określono jako stosunek objętości V_{BIP} tworzywa wyciśniętego przez dyszę plastometru BIP o średnicy kanału przepływowego d do pola powierzchni przekroju kanału przepływowego dyszy plastometru. Objętość V_{BIP} wyznaczono z iloczynu największej wartości przemieszczenia stempla X i pola przekroju poprzecznego komory zasypowej plastometru BIP.

$$L_{BIP} = \frac{X D^2}{d^2} \quad (2.15)$$

Średnia droga przepływu L_{BIPsr} tworzywa wyznaczona w czasie badań za pomocą plastometru BIP stanowi iloczyn średniej prędkości przepływu v_{tsr} tworzy-

wa i średniego czasu prasowania właściwego T_{BIPsr} wyznaczonego podobnie, jak średnią prędkość przepływu tworzywa.

Obliczenia istotności wpływu czynników zmiennych na wskaźniki przetwarzalności oraz adekwatności modelu matematycznego do otrzymanych wyników badań wykonano według testu F. Natomiast za pomocą testu t – Studenta dokonano statystycznej sprawdzenie istotności współczynników regresji modelu matematycznego zgodnie z tokiem postępowania podawanym w literaturze [100, 146] wyznaczające wartości statystyk t – Studenta:

$$t(b) = \frac{|b|}{S(b)} > t_{\alpha, f} = 2,776 \quad (2.16)$$

gdzie: b – współczynnik regresji, $S(b)$ – odchylenie standardowe współczynnika regresji.

Przy czym spełnienie zależności (2.16) określa czy dany współczynnik regresji jest istotny przy założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$ oraz stopniach swobody $f = r - 1 = 4$.

Wariancję błędu $S^2(z)$ pomiaru dla każdego z trzydziestu dwóch u układów wyznaczono według wzoru [53, 146]:

$$S^2(z) = \frac{\sum_{r=1}^5 (z_{ur} - \bar{z}_u)^2}{r - 1} \quad (2.17)$$

gdzie: z_u – wartość czynnika wynikowego, każdego powtórzenia danego układu; $\bar{z}_u$ – średnie wartości czynnika wynikowego w danym układzie.

Gęstość normalną utwardzonego tworzywa wyznaczono za pomocą metody immersyjnej [143] korzystając z zależności:

$$\rho = \frac{\rho_c \cdot m_w}{m_w - m_2} \quad (2.18)$$

gdzie: m_w – masa wypraski powstałej po sprasowaniu w komorze zasypowej plastometru BIP, m_2 – masa tej samej wypraski zanurzonej w cieczy immersyjnej o gęstości ρ_c . Jako cieczy immersyjnej użyto wody destylowanej.

2.6.3. Badania za pomocą formy doświadczalnej

Z pięciu kolejnych powtórzeń dla każdej zawartości wody w tworzywie obliczano średnią arytmetyczną długości spirali oraz średnie odchylenie standardowe korzystając ze wzoru 2.2. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślono zależ-

ność drogi przepływu L_{GS} tworzywa otrzymanej podczas badań z wykorzystaniem formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym od zawartości wody f_w w tworzywie w postaci funkcji dyskretnej $L_{GS} = F(f_w)$. Następnie aproksymowano ją funkcją $L_{GS} = f(f_w)$.

Objętość V_{GS} tworzywa stanowiącego część pomiarową wypraski tłocznej otrzymanej w formie doświadczalnej z gniazdem spiralnym wyznaczono jako iloczyn drogi L_{GS} oraz pola przekroju poprzecznego A kanału przepływowego gniazda spiralnego:

$$V_{GS} = A \cdot L_{GS} \quad (2.19)$$

Wyznaczono model matematyczny opisujący wpływ czynników zmiennych, takich jak temperatura formy oraz masa tworzywa na drogę przepływu tworzywa w formie doświadczalnej z gniazdem spiralnym. Istotność współczynników regresji modelu sprawdzono za pomocą testu t – Studenta. Natomiast adekwatność modelu do wyników pomiaru określona testem F [38, 139, 146].

Rozdział III

BADANIA DOŚWIADCZALNE

3.1. Badania za pomocą standardowego plastometru BIP

Badania przetwarzalności tworzywa Polofen FF1WHG za pomocą standardowego plastometru BIP przeprowadzono korzystając ze stanowiska badawczego omówionego w punkcie 2.5.1 i sposobów obliczeń przedstawionych w punkcie 2.6.1. Wyniki badań otrzymane po zrealizowaniu programu badań zostały zestawione w tabelach, których przykład umieszczono w punkcie 3.1.2. Zamieszczono również przykładowe wykresy otrzymanych zależności.

3.1.1. Technika prowadzenia pomiarów

Przed przystąpieniem do badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego zamocowano w formie plastometru jego dyszę, podłączono zasilanie, ogrzano formę plastometru do żądanej temperatury oraz uruchomiono pompę hydrauliczną.

Wyznaczenie wskaźników przetwarzalności badanego tworzywa fenolowo-formaldehydowego za pomocą standardowego plastometru BIP polegało na wykonaniu serii pomiarów. Każda seria pomiarów wymagała wykonania kilkunastu pomiarów. Pomiar natomiast składał się z następujących czynności:

- odważenie odpowiedniej ilości tworzywa,
- umieszczenie tworzywa w komorze zasypowej plastometru,
- ustawienie na pulpicie sterowniczym odpowiednich parametrów, tj. czasów przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej, utwardzania oraz górnej granicy czasu prasowania właściwego, nie więcej niż 20 sekund,
- zamknięcie formy plastometru przez opuszczenie stempla oraz wywarcie ciśnienia prasowania wstępnego,
- prasowanie właściwe tworzywa po upływie zadanego czasu przetrzymywania w komorze zasypowej plastometru (tworzywo podczas prasowania wła-

ściwego wyciskane jest przez dyszę plastometru) w czasie prasowania właściwego,

- usunięcie resztek tworzywa – wypraski pozostałej w komorze zasypowej po prasowaniu (rys. 3.1),
- oczyszczenie stempla i komory zasypowej plastometru,
- zważenie wyciśniętej próbki tworzywa (rys. 3.2) i wyznaczenie masowego natężenia przepływu (2.1).



Rys. 3.1. Wypraska pozostała w komorze zasypowej plastometru BIP po prasowaniu



Rys. 3.2. Wygląd ogólny próbki tworzywa wyciśniętego podczas pomiaru

Następnie zmieniono wartość czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru i wykonano kolejny pomiar. Po przeprowadzeniu odpowiedniej liczby pomiarów sporządzano wykres zależności masowego natężenia przepływu od czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru.

Z otrzymanego wykresu wyznaczano wskaźniki przetwarzalności, takie jak największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{\max}$ tworzywa, standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP oraz najdłuższy czas przetrzymywania T_{wmax} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP.

Wymienione czynności powtarzano pięciokrotnie i wyznaczono wartości średnie uzyskanych wyników badań.

Badania przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehidowego za pomocą standardowego plastometru BIP przeprowadzono zgodnie z programem statycznym zdeterminowanym selekcyjnym jednoczynnikowym [146]. Za takim wyborem programu przemawia liczba pomiarów i cel badań. W wyniku zastosowania tego programu badań można określić wpływ kolejnych czynników zmiennych na przetwarzalność tworzywa fenolowo-formaldehidowego charakteryzowaną zbiorem czynników wynikowych bezpośrednich i pośrednich przy chwilowo ustalonych wartościach pozostałych czynników zmiennych.

Zgodnie z przyjętym programem statystycznym zdeterminowanym selekcyjnym jednoczynnikowym, badania przetwarzalności zostały przeprowadzono w czterech grupach określonych symbolami A, B, C oraz D. W każdej z tych grup badano wpływ jednego czynnika przetwórczego na wybrane wskaźniki przetwarzalności.

W grupie A zmieniano wartość temperatury formy t_{BIP} plastometru, zgodnie z programem badań, przy stałych wartościach pozostałych czynników zmiennych, wybranych z przyjętego zakresu zmienności, którymi były: $f_w = 2,6\%$, $d = 3,0\text{mm}$ oraz $m_{BIP} = 40\text{g}$

Grupa B dotyczyła tej części badań gdzie zmieniano wartość zawartości wody f_w w tworzywie. Pozostałe czynniki zmienne miały następujące wartości: $t_{BIP} = 155^\circ\text{C}$, $d = 3,0\text{mm}$ oraz $m_{BIP} = 40\text{g}$.

Wartość trzeciego czynnika przetwórczego, średnicy kanału przepływowego d dyszy plastometru była zmieniana w grupie C. Wartości pozostałych czynników zmiennych były następujące: $t_{BIP} = 155^\circ\text{C}$, $f_w = 2,6\%$ oraz $m_{BIP} = 40\text{g}$.

Natomiast w grupie D zmieniano wartość masy m_{BIP} tworzywa użytego do badań przy stałych $t_{BIP} = 155^\circ\text{C}$, $f_w = 2,6\%$ oraz $d = 3,0\text{mm}$.

Według powyższego statystycznego programu badań liczbę serii pomiarów przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego za pomocą standardowego plastometru BIP wyznaczono korzystając z równania [146]

$$N_p = r \left[\left(i \sum_{k=1}^{k=i} n_k \right) - 1 \right] \quad (3.1)$$

w którym N_p oznacza liczbę serii pomiarów, r – liczbę powtórzeń, i – liczbę czynników zmiennych ujętych w programie, k – liczbę wartości czynników zmiennych zaś n_k – liczbę układów w grupie.

Dla przyjętej liczby powtórzeń serii pomiarów wynoszącej 5, liczby czynników zmiennych ujętych w programie równej 4 oraz liczby wartości poszczególnych czynników zmiennych pomiarów: 5, liczba serii pomiarów wynosi 96, przy czym każda seria składa się, jak wspomniano, z kilkunastu pomiarów.

Po wykonaniu pomiarów i obliczeń oraz po wykreśleniu funkcji dyskretnych $\dot{G} = F(T_w)$ dla każdej serii pomiarów otrzymane funkcje aproksymowano i wyznaczono wartości czynników wynikowych. Następnie obliczono średnią wewnątrz układów z danej populacji (dla pięciu powtórzeń) oraz średnie odchylenie standardowe [38, 53, 146], przy założonym poziomie istotności α i współczynniku ufności $1 - \alpha$. Przeprowadzono także ocenę istotności wpływu kolejnych czynników zmiennych na badany obiekt charakteryzowany wybranymi czynnikami wynikowymi poprzez obliczenie ilorazu wariancji dwóch rozkładów [53, 146] według sposobu postępowania omówionego w punkcie 2.6.1. Do obliczeń istotności wpływu dane-

go czynnika zmiennego na przetwarzalność tworzywa badanego za czynniki wynikowe, którymi są wskaźniki przetwarzalności, przyjęto: raz masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa, a drugi raz standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP.

Dalszym etapem interpretacji wyników było wykreślenie funkcji dyskretnych $z_j = F(x_j)$, zależności czynników wynikowych od czynników przetwórczych, oraz ich aproksymacja, czyli przybliżenie tej funkcji funkcją $z_j = f(x_j)$ tak, aby była ona do niej jak najbardziej zbliżona, co określa współczynnik determinacji R.

3.1.2. Wyniki badań

W rezultacie wykonanych pomiarów prowadzących do wyznaczenia wskaźników przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego Polofen FF1WHG zgodnie z przedstawionym programem badań, uzyskano wyniki, których przykład dotyczący serii pomiarów wykonanych przy $t_{BIP}=155^{\circ}\text{C}$; $f_w=2,6\%$; $d=3,0\text{ mm}$ oraz $m_{BIP}=40\text{ g}$, przedstawiono w tabeli 3.1. Zamieszczono tam również wyniki niektórych obliczeń.

Wartości czynników wynikowych $\dot{G}_{max}$ oraz T_{ws} w grupie A otrzymano na podstawie wyników pomiarów i obliczeń, których przykłady zawarto w tabeli 3.1, a także sporządzonych na ich podstawie wykresów zależności masowego natężenia przepływu od czasu przetrzymywania tworzywa w plastometrze.

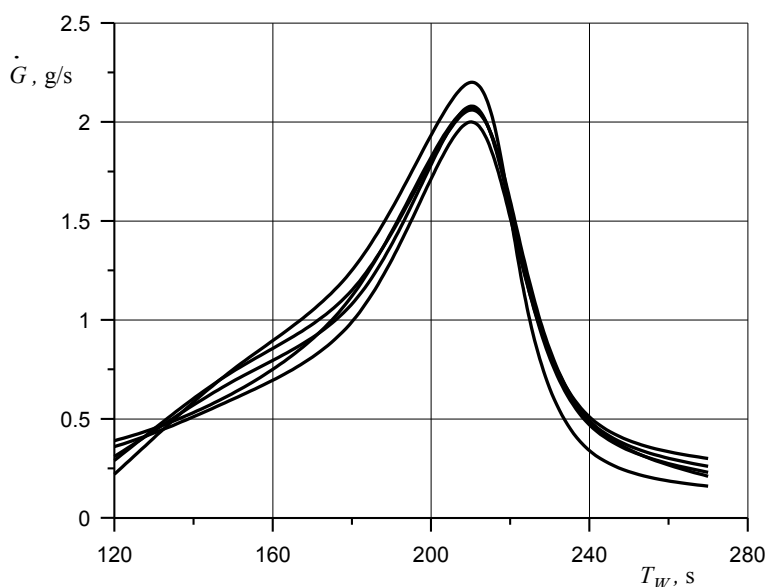
Tabela 3.1

Przykładowe wyniki pomiarów i obliczeń otrzymanych podczas badań za pomocą standardowego plastometru BIP w grupie A dla $n=5$

$T_w [s]$	$\bar{T}_{BIP} [s]$	$\bar{m}_{BIP} [g]$	$\bar{m} [g]$	$\dot{G} [g/s]$
120	19,8	40,001	6,217	0,31
150	14,7	40,000	10,077	0,68
180	10,2	40,001	11,410	1,12
210	5,8	39,999	11,990	2,08
240	19,8	40,003	9,108	0,46
270	19,8	40,001	4,594	0,23

3.1.3. Interpretacja i omówienie wyników badań

Na rysunku 3.3 przedstawiono interpretację graficzną przykładowych wyników i obliczeń zamieszczonych w tabeli 3.1 w postaci wykresu zależności masowego natężenia przepływu tworzywa od czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru. Inne wykresy, powstałe na podstawie pozostałych danych, nie zostały zamieszczone ze względu na ich objętość.



Rys. 3.3. Wykres zależności masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa od czasu przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru; $t_{BIP} = 155^\circ\text{C}$, $f_w = 2,6\%$, $d = 3,0\text{ mm}$ oraz $m_{BIP} = 40\text{ g}$ dla kolejnych powtórzeń (tab. 3.1)

Wyniki pomiarów są przedstawione w zakresie czasu przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru od 120 do 270 sekund. Wyniki uzyskane w podanym zakresie są wystarczające do odczytania dwóch wskaźników przetwarzalności tj. największego masowego natężenia przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa oraz standardowego czasu przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP. Zarówno przed, jak i po tym przedziale czasu, wartości masowego natężenia przepływu tworzywa maleją do zera, zgodnie z wiadomościami podanymi w literaturze.

Natężenie przepływu tworzywa rośnie wraz z powiększaniem się czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, aż do chwili $T_w = 210$, kiedy to $\dot{G}$ osiąga maksimum. Po czym, w ciągu trzydziestu sekund,

następuje gwałtowny (prawie czterokrotny) spadek wartości masowego natężenia przepływu tworzywa. Dalsze zmniejszanie się wartości masowego natężenia przepływu tworzywa przebiega mniej intensywnie. Spadek wartości wynosi już około 50%.

Wzrost natężenia przepływu tworzywa związany jest ze stopniowym uplastycznianiem tworzywa znajdującego się w komorze zasypowej plastometru, a więc ze zmniejszaniem się lepkości tworzywa. Najmniejsza lepkość i równocześnie najlepsza zdolność tworzywa do przepływu odpowiada największemu masowemu natężeniu przepływu tworzywa. Spadek natężenia przepływu jest spowodowany sieciowaniem tworzywa prowadzącym do jego całkowitego utwardzenia. Natężenie przepływu powinno wówczas osiągnąć wartość zero.

Analizując przebieg funkcji zauważa się, że w tym obszarze wykresu, gdzie następuje wzrost natężenia przepływu, czyli tworzywo zmienia stan fizyczny ze stanu stałego do uplastycznionego, stała zmiana natężenia przepływu tworzywa, o pewną stałą wartość, wymaga więcej czasu, niż wtedy, kiedy tworzywo ulega sieciowaniu prowadzącemu do utwardzenia. Świadczyć to może o charakterze procesu polimeryzacji zachodzącej w tworzywie. Szybkość sieciowania tworzywa jest dużo większa niż uplastyczniania. Natomiast rozbieżność pomiędzy poszczególnymi wynikami pomiarów i obliczeń masowego natężenia przepływu tworzywa jest najmniejsza przy czasie $T_w = 210$ i wynosi 9%. Największe różnice, dochodzące do 47%, otrzymano przy czasie $T_w = 270$ sekund. Jest to zapewne skutkiem niejednorodności tworzywa, która powoduje nierównomierne zachodzenie procesu polimeryzacji.

Z rysunku 3.3 oraz innych, wykonanych na podstawie wyników pomiarów i obliczeń, odczytano wartości wskaźników przetwarzalności. W tabeli 3.2 zestawiono wartości największego masowego natężenia przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa oraz zamieszczono obliczenia statystycznej oceny istotności wpływu badanego czynnika przetwórczego na natężenie przepływu. Z kolei w tabeli 3.3 przedstawiono wartości standardowego czasu przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP wraz z oceną istotności wpływu badanego czynnika zmiennego na wartość czasu T_{ws} . Ocenę istotności przeprowadzono przy założeniu, że poziom istotności wynosi 0,05. W obu tabelach umieszczono również wyniki obliczeń średniego odchylenia standardowego.

Tabela 3.2

Wartości największego masowego natężenia przepływu tworzywa oraz ocena istotności wpływu czynnika zmiennego na jego wartość

Grupa A	r	$t_{BIP}=145^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=150^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=155^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=160^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=165^{\circ}\text{C}$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i = \bar{\dot{G}}_{max}$	13,84	5,49	2,08	1,20	0,67	$\bar{z} = 4,66$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	421,62	3,48	33,11	59,76	79,49	$SR = 597,46$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	1,03	0,21	0,02	0,05	0,01	$SL = 1,33$
	$\sigma(z)$	0,23	0,10	0,03	0,05	0,02	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 149,37$	$WL = 0,07$			$F = 2253,00$		
Grupa B	r	$f_W = 2,1\%$	$f_W = 2,4\%$	$f_W = 2,6\%$	$f_W = 3,2\%$	$f_W = 3,4\%$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i = \bar{\dot{G}}_{max}$	1,86	1,94	2,08	2,33	2,53	$\bar{z} = 2,15$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	0,41	0,22	0,02	0,17	0,73	$SR = 1,55$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	$SL = 0,10$
	$\sigma(z)$	0,04	0,02	0,03	0,04	0,02	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 0,39$	$WL = 0,00$			$F = 79,48$		
Grupa C	r	$d = 2,0 \text{ mm}$	$d = 2,5 \text{ mm}$	$d = 3,0 \text{ mm}$	$d = 3,5 \text{ mm}$	$d = 4,0 \text{ mm}$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i = \bar{\dot{G}}_{max}$	1,32	1,72	2,08	4,77	9,27	$\bar{z} = 3,83$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	31,43	22,33	15,30	4,37	147,69	$SR = 221,11$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	$SL = 0,07$
	$\sigma(z)$	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 55,28$	$WL = 0,00$			$F = 14795,99$		
Grupa D	r	$m_{BIP} = 30\text{g}$	$m_{BIP} = 35\text{g}$	$m_{BIP} = 40\text{g}$	$m_{BIP} = 45\text{g}$	$m_{BIP} = 50\text{g}$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i = \bar{\dot{G}}_{max}$	4,31	3,33	2,08	1,08	0,80	$\bar{z} = 2,32$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	19,75	5,08	0,28	7,67	11,56	$SR = 44,33$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	0,55	0,13	0,02	0,05	0,02	$SL = 0,77$
	$\sigma(z)$	0,17	0,08	0,03	0,05	0,03	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 11,08$	$WL = 0,04$			$F = 287,96$		

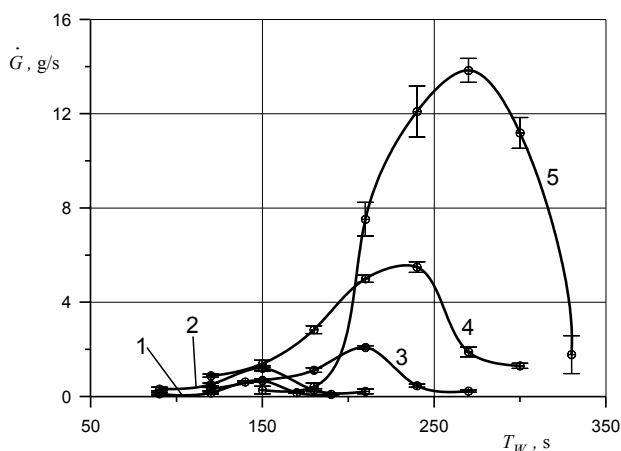
Tabela 3.3

Wartości standardowego czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru oraz ocena istotności wpływu czynnika zmiennego na jego wartość

Grupa A	r	$t_{BIP}=145^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=150^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=155^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=160^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=165^{\circ}\text{C}$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i = \bar{T}_S$	114,00	80,13	49,68	36,63	33,63	$\bar{z} = 62,81$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	13098,80	1499,50	862,56	3428,64	4257,48	$SR = 23146,98$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	395,79	15,89	25,28	82,76	10,73	$SL = 530,46$
	$\sigma(z)$	4,45	0,89	1,12	2,03	0,73	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 5786,74$	$WL = 26,52$			$F = 218,18$		
Grupa B	r	$f_W = 2,1\%$	$f_W = 2,4\%$	$f_W = 2,6\%$	$f_W = 3,2\%$	$f_W = 3,4\%$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i = \bar{T}_S$	33,37	41,14	49,68	72,37	81,71	$\bar{z} = 55,65$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	2483,33	1053,57	178,32	1397,12	3395,10	$SR = 8507,44$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	163,13	10,15	25,28	58,85	14,17	$SL = 271,58$
	$\sigma(z)$	2,86	0,71	1,12	1,72	0,84	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 2126,86$	$WL = 13,58$			$F = 156,63$		
Grupa C	r	$d = 2,0 \text{ mm}$	$d = 2,5 \text{ mm}$	$d = 3,0 \text{ mm}$	$d = 3,5 \text{ mm}$	$d = 4,0 \text{ mm}$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i = \bar{T}_S$	38,32	42,95	49,68	56,42	75,37	$\bar{z} = 55,25$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	1012,52	460,84	41,08	75,10	2604,13	$SR = 4193,67$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	192,02	60,68	25,28	81,09	5,77	$SL = 364,84$
	$\sigma(z)$	3,10	1,74	1,12	2,01	0,54	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 1048,42$	$WL = 18,24$			$F = 57,47$		
Grupa D	r	$m_{BIP} = 30\text{g}$	$m_{BIP} = 35\text{g}$	$m_{BIP} = 40\text{g}$	$m_{BIP} = 45\text{g}$	$M_{BIP} = 50\text{g}$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i = \bar{T}_S$	78,52	64,00	49,68	42,53	39,94	$\bar{z} = 54,93$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	2782,35	410,74	138,04	769,84	1123,56	$SR = 5224,54$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	143,15	235,60	25,28	25,68	124,08	$SL = 553,80$
	$\sigma(z)$	2,68	3,43	1,12	1,13	2,49	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 1306,13$	$WL = 27,69$			$F = 47,17$		

Poprzez przeprowadzenie testu F, którego wyniki obliczeń zawarte są w tabelach 3.2 oraz 3.3, wykazano, że każdy, z przyjętych w programie badań czynników zmiennych ma istotny wpływ na czynniki wynikowe, którymi są wyznaczane za pomocą standardowego plastometru BIP wskaźniki przetwarzalności takie jak: największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ oraz standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w plastometrze BIP.

Biorąc pod uwagę obliczenia średnich arytmetycznych masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa, przykład umieszczony w tabeli 3.1, otrzymano wykres zależności masowego natężenia przepływu tworzywa od czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru przedstawiony na rysunku 3.4.



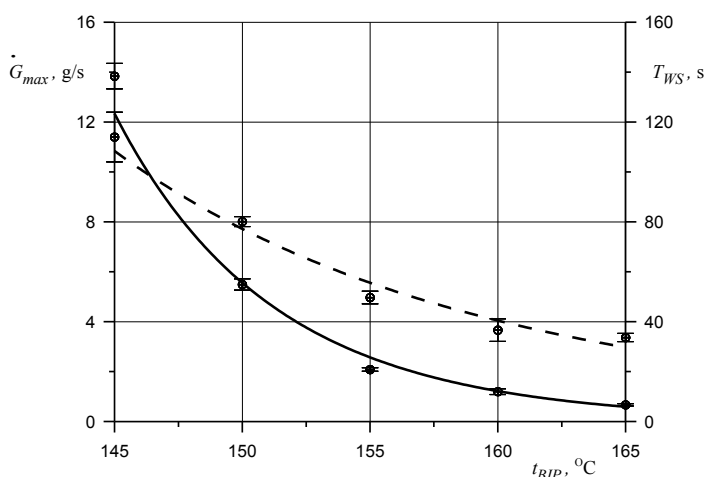
Rys. 3.4. Zależność masowego natężenia przepływu $\dot{G}_{max}$ od czasu przetrzymywania T_W tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP. Wyniki pomiarów w grupie A: 1 — $t_{BIP} = 145^{\circ}\text{C}$; 2 — $t_{BIP} = 150^{\circ}\text{C}$; 3 — $t_{BIP} = 155^{\circ}\text{C}$; 4 — $t_{BIP} = 160^{\circ}\text{C}$; 5 — $t_{BIP} = 165^{\circ}\text{C}$

Przebieg funkcji przedstawionych na rysunku 3.4 jest podobny do omówionego wcześniej przykładu, podobna jest również ich interpretacja fizyczna.

Zauważono, że wartość odchylenia standardowego masowego natężenia przepływu tworzywa, duża przy $t_{BIP} = 145^{\circ}\text{C}$, wyraźnie się zmniejsza wraz ze wzrostem temperatury formy plastometru. Z wartości 0,23 przy $\dot{G}_{max}$ w temperaturze $t_{BIP} = 145^{\circ}\text{C}$ do 0,02 również przy $\dot{G}_{max}$ ale w temperaturze $t_{BIP} = 165^{\circ}\text{C}$. Wraz ze wzrostem temperatury formy plastometru następuje również przesunięcie momentu kiedy tworzywo zaczyna przechodzić ze stanu stałego w plastyczny. W temperaturze 165°C , tworzywo osiąga najmniejszą lepkość, o dwie minuty wcześniej, niż w temperaturze 145°C . Także masowe natężenie przepływu tworzywa, jakie otrzymano przy temperaturze niższej, jest ponad dwudziestokrotnie większe niż

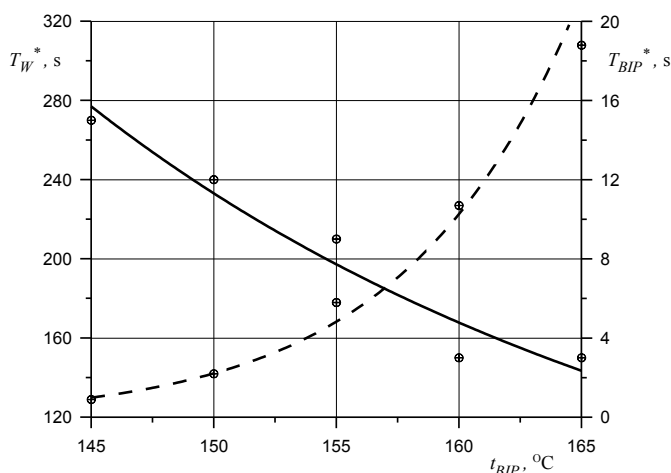
to otrzymane przy temperaturze wyższej. Takie zróżnicowanie wyników prawdopodobnie jest wynikiem oddziaływania ciepła pochodzącego od nagrzanego formy plastometru na szybkość zachodzenia reakcji polimeryzacji w tworzywie, jak również występujących w tworzywie niejednorodności. Nie pozostaje to zapewne bez wpływu na jakość wyprasek otrzymywanych przy różnej temperaturze formy, ze względu na powstające podczas utwardzania odmienne usieciowane tworzywa.

Widoczne na rysunku 3.4 różnice pomiędzy maksimum funkcji zarówno w wartościach, jak i miejscach jego występowania, można przedstawić w innym ujęciu pokazanym na rysunku 3.5 oraz 3.6. Pierwszy z nich powstał w wyniku zestawienia wartości średnich wskaźników przetwarzalności zamieszczonych w tabeli 3.2 oraz 3.3 w grupie A.



Rys. 3.5. Największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa (linia ciągła) oraz standardowy czas przetrzymywania T_{WS} tworzywa w plastometrze (linia przerywana) w funkcji temperatury formy t_{BIP} plastometru

Natomiast dane przedstawione na rysunku 3.6, dotyczące dodatkowych wybranych czynników wynikowych bezpośrednich, odczytano z pozostałych nie zamieszczonych w pracy danych, których przykłady umieszczono w tabeli 3.1. Wykreślono zależność czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru oraz czasu prasowania właściwego, odczytanych przy największym masowym natężeniu przepływu tworzywa, od czynnika przetwórczego, jakim jest temperatura formy plastometru.



Rys. 3.6. Czas przetrzymywania T_W^* tworzywa w plastometrze (linia ciągła) oraz czas prasowania właściwego T_{BIP}^* tworzywa otrzymane przy największym masowym natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$ (linia przerywana) w funkcji temperatury formy t_{BIP} plastometru

Funkcja opisująca związek pomiędzy największym masowym natężeniem przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa a czynnikiem przetwórczym, temperaturą formy t_{BIP} plastometru (rys. 3.5), jest funkcją potęgową i ma postać równania:

$$\ln(\dot{G}_{max}) = -23,5290 \ln(t_{BIP}) + 119,6106 \quad (3.2)$$

a współczynnik determinacji R wynosi 0,9875. Natomiast funkcja aproksymująca zależność standardowego czasu przetrzymywania T_{WS} tworzywa w komorze zasypowej plastometru od temperatury formy t_{BIP} plastometru ma postać:

$$\ln(T_{WS}) = -10,0143 \ln(t_{BIP}) + 54,5245 \quad (3.3)$$

przy współczynniku determinacji R = 0,9617.

Razem z największym masowym natężeniem przepływu $\dot{G}_{max}$, przy czym mniej intensywnie, maleje wielkość odpowiedniego średniego odchylenia standardowego. Z wartości 0,23 przy $t_{BIP} = 145^\circ\text{C}$ spada do wartości 0,02 przy $t_{BIP} = 165^\circ\text{C}$ co stanowi różnicę 91,3%. Na różnice w wynikach pomiarów może wpływać niejednorodność tworzywa. Ponieważ tworzywo w wysokiej temperaturze utwardza się szybciej niż w niskiej, a więc proces polimeryzacji zachodzi znacznie szybciej, w związku z tym niejednorodności tworzywa nie mają większego znaczenia. Z tego powodu rozrzut wartości największego masowego natężenia przepływu tworzywa w wyniku pomiarów jest tym mniejsze, im wyższa jest temperatura formy plastometru.

Średnie odchylenie standardowe standardowego czasu przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP jest znacznie większe niż masowego natężenia przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa co jest zapewne konsekwencją niedokładności pomiaru masowego natężenia przepływu tworzywa. Jeżeli błąd pomiaru $\dot{G}$ jest duży to rozbieżności w prowadzeniu funkcji $\dot{G} = f(T_w)$ mogą być znaczne, w związku z tym błąd pomiaru T_{ws} jest większy.

Potwierdzeniem tego, że proces polimeryzacji zachodzi tym szybciej im wyższa jest temperatura formy plastometru BIP, jest również coraz krótszy czas przetrzymywania T_w^* tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP odpowiadający największemu masowemu natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa (rys. 3.6). Przebieg tej zależności również jest potęgowej i równanie ma postać

$$\ln(T_w^*) = -5,0946 \ln(t_{BIP}) + 30,9783 \quad (3.4)$$

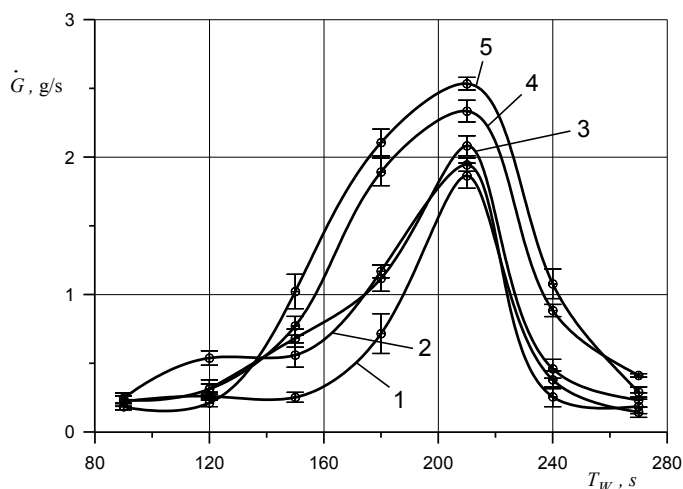
przy współczynniku determinacji $R = 0,9312$.

Czas prasowania T_{BIP}^* tworzywa przy maksymalnym masowym natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$ wydłuża się wraz ze wzrostem temperatury formy plastometru (rys. 3.6). Charakter tych zmian przedstawiono na rysunku 3.6. Przebieg tej zależności jest opisany również funkcją potęgową:

$$\ln(T_{BIP}^*) = 23,7607 \ln(t_{BIP}) - 118,2614 \quad (3.5)$$

a współczynnik determinacji wynosi $R = 0,9898$. Ta funkcja jest rosnąca w przeciwieństwie do funkcji charakteryzujących wpływ temperatury formy t_{BIP} plastometru na czynniki badawcze takie jak $\dot{G}_{max}$, T_{ws} oraz T_w^* , gdzie wartości tych czynników maleją według funkcji potęgowej wraz ze wzrostem temperatury t_{BIP} .

Interpretacja graficzna i matematyczna wyników badań w grupach B, C oraz D przedstawiono w sposób analogiczny jak w grupie A. Na rysunku 3.7 przedstawiono wyniki badań w grupie B, gdzie zmienną była zawartość wody f_w w tworzywie przy ustalonych stałych wartościach pozostałych czynników zmiennych. Na wykresie pokazano zależności wartości średnich masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa od czasu przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP. Przebieg tych zależności jest podobny jak w przypadku zależności z grupy A (rys. 3.4).



Rys. 3.7. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w zależności od czasu przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru przy zawartości wody f_w w tworzywie: 1 – 2,1%; 2 – 2,4%; 3 – 2,6%; 4 – 3,2%; 5 – 3,4%

Wpływ czynnika zmiennego tj. zawartości wody f_w w tworzywie na czynniki badawcze takie jak poprzednio, czyli $\dot{G}_{max}$, T_{ws} oraz T_w^* , ma postać funkcji potęgowej (rys. 3.8, 3.9) i opisują ją odpowiednio równania oraz współczynniki determinacji:

$$\ln(\dot{G}_{max}) = 0,6279 \ln(f_w) + 0,13689; \quad R = 0,9713 \quad (3.6)$$

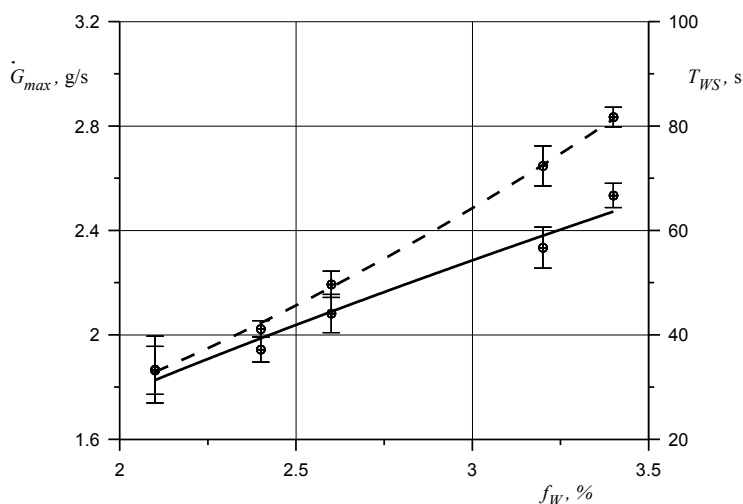
$$\ln(T_{ws}) = 1,8775 \ln(f_w) + 2,1006; \quad R = 0,9980 \quad (3.7)$$

$$\ln(T_{BIP}^*) = -0,8341 \ln(f_w) + 2,6108; \quad R = 0,9618 \quad (3.8)$$

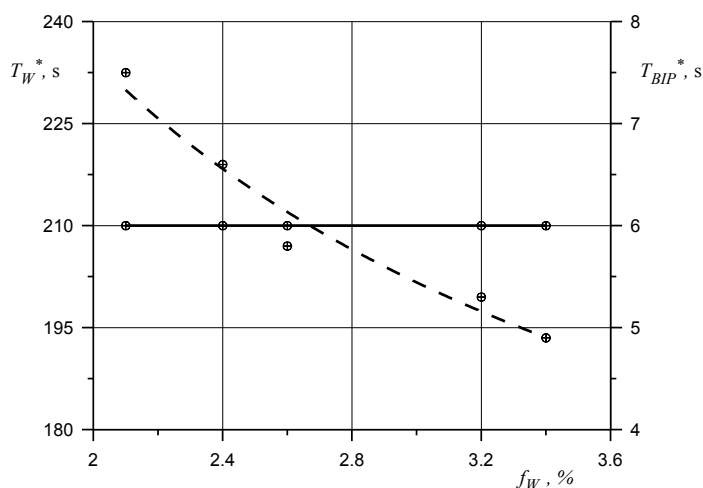
Natomiast zawartości wody w tworzywie nie wpływa na zmianę czasu przetrzymywania T_w^* tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP przy największym masowym natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa

$$T_w^* = 210; \quad R = 1,0 \quad (3.9)$$

Wzrost zawartości wody f_w w tworzywie powoduje zwiększenie wartości $\dot{G}_{max}$ oraz T_{ws} (rys. 3.8) i zmniejszanie wartości czasu prasowania właściwego T_{BIP}^* tworzywa przy największym masowym natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$ (rys. 3.9). Badania w tej grupie były prowadzone przy tej samej temperaturze $t_{BIP} = 150^\circ\text{C}$ formy plastometru i jest to zapewne przyczyną liniowej zależności T_w^* od f_w . Dla wszystkich wartości zawartości wody f_w w tworzywie czas przetrzymywania T_w^* tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP odpowiadający największemu masowemu natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa wynosi 210 s.

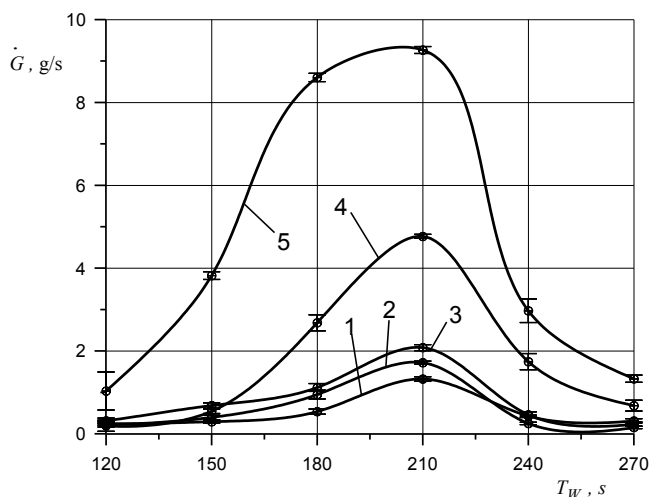


Rys. 3.8. Największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa (linia ciągła) oraz standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru (linia przerywana) w funkcji zawartości wody f_w w tworzywie



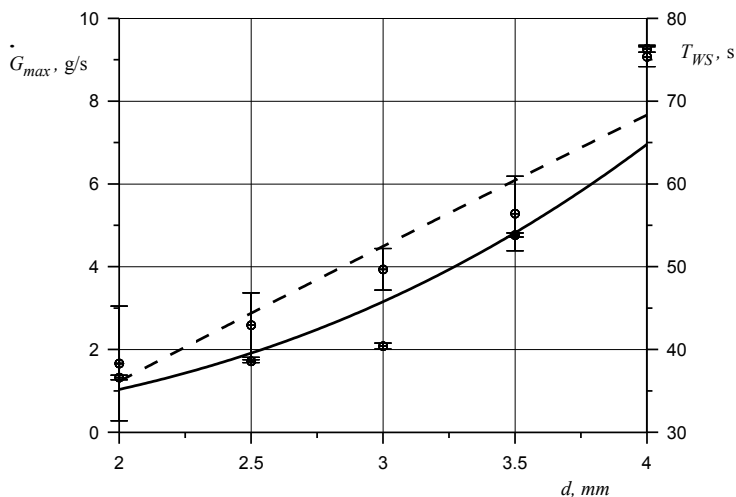
Rys. 3.9. Czas przetrzymywania T_w^* tworzywa w plastometrze (linia ciągła) oraz czas prasowania właściwego T_{BIP}^* tworzywa otrzymane przy największym masowym natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa (linia przerywana) w funkcji zawartości wody f_w w tworzywie

Wyniki w grupie C przedstawione na rysunku 3.10, w której zmienną jest wartość średnicy kanału przepływowego d dyszy plastometru potwierdzają ogólne zależności pomiędzy natężeniem przepływu a przekrojem poprzecznym kanału przepływowego dyszy plastometru [171, 174, 196].



Rys. 3.10. Zależność masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa od czasu przetrzymywania T_W tworzywa w komorze zasypowej plastometru przy średnicy kanału przepływowego d dyszy plastometru: 1 — 2,0 mm; 2 — 2,5 mm; 3 — 3,0 mm; 4 — 3,5 mm; 5 — 4,0 mm

Wpływ średnicy kanału przepływowego dyszy plastometru na największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ oraz standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru jest pokazane na rysunku 3.11.



Rys. 3.11. Największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa (linia ciągła) oraz standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru (linia przerywana) w funkcji średnicy kanału przepływowego d dyszy plastometru

Zależność masowego natężenia przepływu tworzywa od średnicy kanału przepływowego dyszy plastometru można opisać równaniem:

$$\ln(\dot{G}_{max}) = 2,7498 \ln(d) - 1,8721 \quad (3.10)$$

przy $R = 0,8739$.

Natomiast standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru w funkcji średnicy kanału przepływowego d dyszy plastometru można zapisać jako:

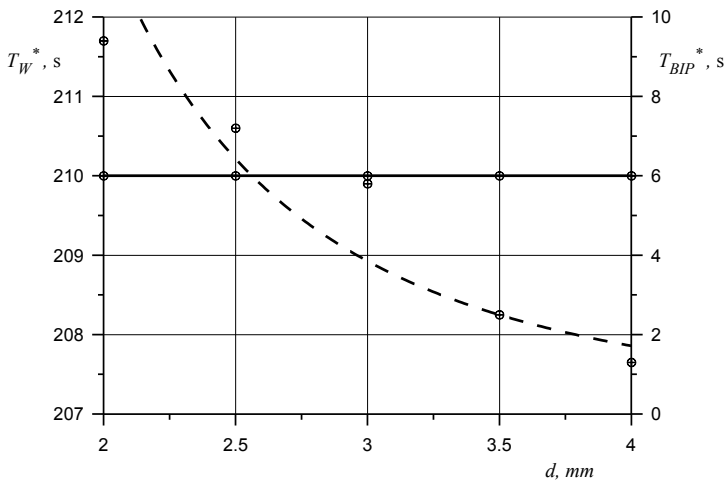
$$\ln(T_{ws}) = 0,9184 \ln(d) + 2,9512 \quad (3.11)$$

przy czym współczynnik determinacji R wynosi 0,9207.

Zależność, również o potęgowym charakterze, czasu prasowania właściwego T_{BIP}^* , odpowiadającemu $\dot{G}_{max}$, od średnicy kanału przepływowego d dyszy (rys. 3.12) może być w postaci następującego wyrażenia matematycznego:

$$\ln(T_{BIP}^*) = -2,8108 \ln(d) + 4,4362 \quad (3.12)$$

współczynnik determinacji R wynosi 0,8815.

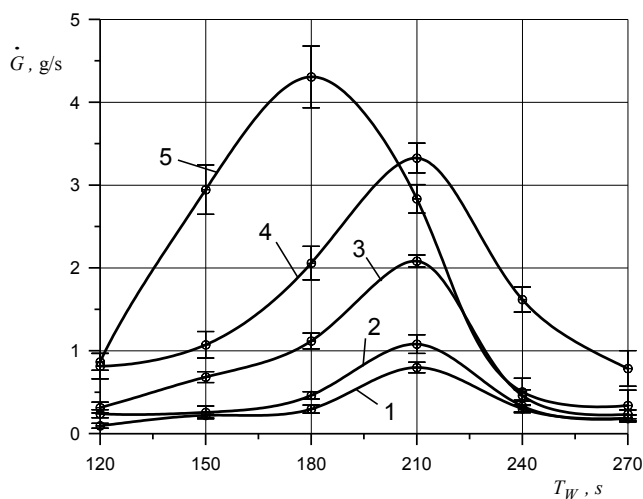


Rys. 3.12. Czas przetrzymywania T_w^* tworzywa w plastometrze (linia ciągła) oraz czas prasowania właściwego T_{BIP}^* tworzywa otrzymane przy największym masowym natężeniu $\dot{G}_{max}$ przepływu (linia przerywana) w zależności od średnicy kanału przepływowego d dyszy plastometru

Stosując w tej grupie badań do każdego pomiaru taką samą masę m_{BIP} tworzywa z jednoczesnym zwiększaniem wartości średnicy kanału przepływowego d dyszy, a tym samym przy coraz większym natężeniu przepływu, w sposób jedno-

znaczny przy tym samym czasie T_w , powinien zmniejszać się czas prasowania właściwego T_{BIP}^* . Liniowa zależność $T_w^* = 210$ przy $R = 1,0$ jest natomiast ściśle związana z tym, że pomiary w tej grupie były wykonywane przy tej samej temperaturze formy t_{BIP} plastometru BIP. Te wyniki są niejako potwierdzeniem przypuszczenia, sformułowanego przy omawianiu analogicznych wyników w grupie B.

Ogólna charakterystyka zależności średnich wartości masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa od czasu przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru otrzymanych w grupie D (rys. 3.13) jest taka sama jak w grupie A, B i C. Wartości bezwzględne przyrostu natężenia przepływu tworzywa są mniejsze przed osiągnięciem największego natężenia przepływu tworzywa niż za nim, gdzie następuje gwałtowny spadek wartości $\dot{G}$. Widoczne na rysunku 3.13 przesunięcie maksimum przy masie tworzywa użytego do badań $m_{BIP} = 30$ g jest prawdopodobnie spowodowane tym, że przy mniejszej ilości tworzywa następuje bardziej równomierne jego uplastycznianie, co ma odzwierciedlenie również w wartości $\dot{G}_{max}$.



Rys. 3.13. Zależność masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa od czasu przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru przy masie m_{BIP} tworzywa użytego do badań: 1 — 30 g; 2 — 35 g; 3 — 40 g; 4 — 45 g; 5 — 50 g

Przy coraz większej masie tworzywa, odnotowuje się coraz mniejsze największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ (rys. 3.14). Spadek ten przebiega według równania potęgowego:

$$\ln(\dot{G}_{max}) = -3,5134 \ln(m_{BIP}) + 13,5585 \quad (3.13)$$

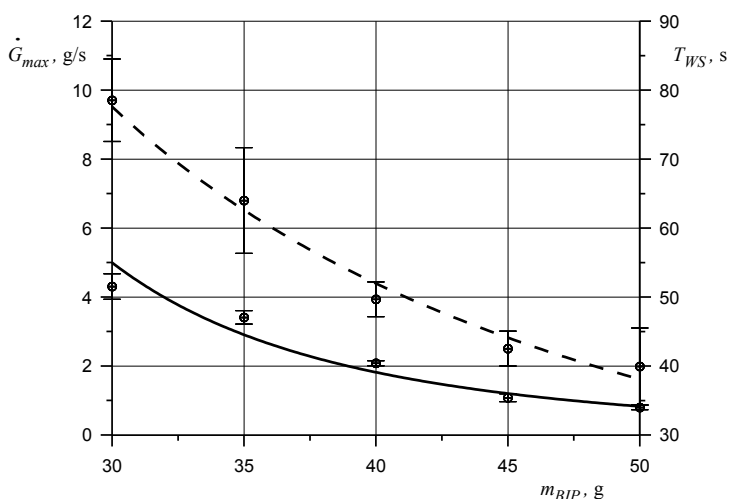
Funkcja ta aproksymuje wyniki w postaci funkcji dyskretnej przy współczynniku determinacji $R = 0,9622$.

Przy większych ilościach, tworzywo znajdujące się w komorze zasypowej formy plastometru nie uplastycznia się równomiernie w całej masie i w związku z tym podczas prasowania przez dyszę plastometru wyciskane są kolejne warstwy tworzywa o różnym stopniu uplastycznienia, a więc o różnej lepkości, nie zawsze największej, powodując nierównomierny przepływ.

Podobnie, jednak mniej intensywnie, maleje wartość standardowego czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru zgodnie z równaniem

$$\ln(T_{ws}) = -1,3934 \ln(m_{BIP}) + 9,0909 \quad (3.14)$$

przy $R = 0,9806$.

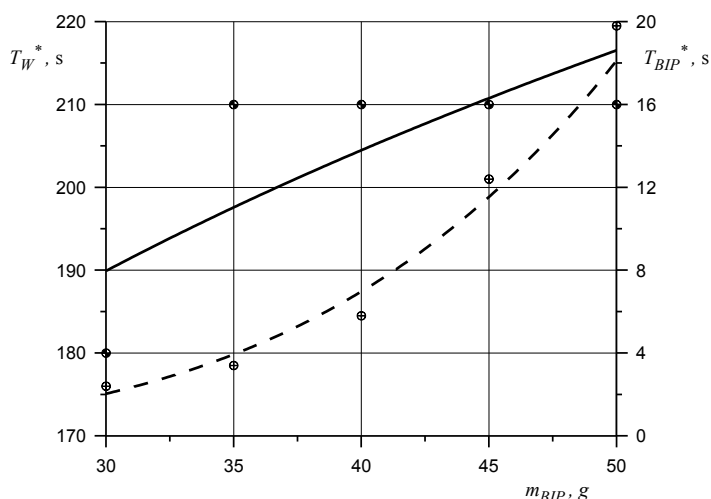


Rys. 3.14. Największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa (linia ciągła) oraz standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru (linia przerywana) w funkcji masy m_{BIP} tworzywa użytego do badań

Na rysunku 3.15 zależność czasu T_{BIP}^* od masy m_{BIP} przedstawia matematyczne wyrażenie funkcji aproksymującej

$$\ln(T_{BIP}^*) = 4,2819 \ln(m_{BIP}) - 13,8545 \quad (3.15)$$

przy $R = 0,9690$.



Rys. 3.15. Czas przetrzymywania T_W^* tworzywa w plastometrze (linia ciągła) oraz czas prasowania właściwego T_{BIP}^* tworzywa otrzymane przy największym masowym natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$ (linia przerywana) w funkcji masy m_{BIP} tworzywa użytego do badań

Zależność ta jest jak poprzednio funkcją potęgową i podobnie jak przy wynikach grupy A, B i C z przeciwnymi znakami przy współczynnikach regresji niż przy zależnościach $\dot{G}_{max}$ oraz T_{WS} od odpowiednich czynników zmiennych.

Z kolei równanie:

$$\ln(T_W^*) = 0,2569 \ln(m_{BIP}) + 4,3726 \quad (3.16)$$

przy współczynniku $R = 0,5659$ dotyczy zależności czasu przetrzymywania T_W^* tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP odpowiadający największemu masowemu natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa od masy m_{BIP} tworzywa.

Dokładniejsza analiza wyników pomiarów i obliczeń, a także sporządzonych na ich podstawie wykresów, których nie zamieszczono w pracy ze względu na ich objętość, pozwalają na stwierdzenie, że maksimum zależności, tych ze wszystkich powtórzeń przy $m_{BIP} = 35$ g, może być przesunięte w lewą stronę, zaś przy $m_{BIP} = 50$ w prawo. Spowodowałoby to, że funkcja aproksymująca, którą można jak w grupie B oraz C opisać równaniem o charakterze potęgowym (3.14), lepiej odpowiadałaby wynikom pomiarów. Współczynnik determinacji miałby wówczas większą wartość.

3.2. Badania za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP

Badania przetwarzalności tworzywa Polofen FF1WHG za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP przeprowadzono na stanowisku badawczym omówionym w punkcie 2.5.1. Odpowiednie obliczenia przeprowadzono tak, jak podano w punkcie 2.6.2. Wyniki badań, podobnie jak przy badaniach za pomocą standardowego plastometru BIP, zostały przedstawione w postaci analogicznych tabel i wykresów. Przykład otrzymanych wyników pomiarów i obliczeń zamieszczono w tabeli 3.4. Przedstawiono również przykładowy wykres zależności masowego natężenia przepływu od czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru. Pozostałych wykresów, z uwagi na obszerny charakter badań, nie zamieszczono.

3.2.1. Technika prowadzenia pomiarów

Badania przetwarzalności tworzywa Polofen FF1WHG za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP przebiegały podobnie jak za pomocą standardowego plastometru BIP. Badania przetwarzalności realizowano (jak poprzednio) według programu statycznego zdeteterminowanego selekcyjnego jednoczynnikowego. W trakcie każdego pomiaru, podczas badań, rejestrowano, za pomocą autorskiego programu komputerowego „Rejestrator BIP”, zmiany wartości przemieszczenia X , prędkości przemieszczania v stempla plastometru oraz masowego natężenia przepływu tworzywa przez dyszę plastometru. Uzyskanie wyników z serii pomiarów następowało po wykonaniu czynności takich, jak za pomocą standardowego plastometru BIP, z tym, że wykresy zależności masowego natężenia przepływu tworzywa od czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru wykonano korzystając z danych zarejestrowanych przez program. Również analiza wyników prowadzona według tego samego toku postępowania, jak przy badaniach przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehidowego za pomocą standardowego plastometru BIP, opierała się na obliczeniach wykonanych na podstawie wartości odczytanych z programu. Dodatkowo przeprowadzono analizę przebiegu zmiany zależności prędkości przemieszczania stempla plastometru od poszczególnych wybranych czynników przetwórczych.

3.2.2. Wyniki badań

W niniejszym punkcie omówiono otrzymane wyniki pomiarów wykonanych podczas badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehidowego przy

użyciu zmodernizowanego plastometru BIP oraz stosowne obliczenia. Przykłady wyników pomiarów i obliczeń z grupy A zostały przedstawione w tabeli 3.4.

Tabela 3.4

Przykład wyników pomiarów i obliczeń otrzymanych podczas badań za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP w grupie A przy $n=5$

$T_w [s]$	$\hat{T}_{BIP} [s]$	$\bar{m}_{BIP} [g]$	$\hat{G} [g/s]$	$\bar{v} [mm/s]$	$\bar{X} [mm]$
150	19,8	40,000	0,28	0,130	2,357
180	19,8	40,002	0,41	0,194	3,622
210	1,7	40,000	7,54	3,540	5,627
240	1,0	40,001	12,10	5,682	5,446
270	0,9	39,999	13,83	6,498	5,370
300	1,2	40,001	11,20	5,259	5,881
330	6,1	40,003	1,77	0,832	4,915

3.2.3. Interpretacja i omówienie wyników badań

Na podstawie wyników pomiarów i obliczeń, między innymi zawartymi w tabeli 3.4, sporządzono wykresy zależności masowego natężenia przepływu $\hat{G}$ tworzywa od czasu przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru. Przykład zamieszczono na rysunku 3.16, a jego interpretacja jest analogiczna jak przykładu umieszczonego na rysunku 3.3. Na przykładzie są widoczne różnice występujące w przebiegu tych zależności otrzymanych przy różnych wartościach czynników zmiennych. Następnie odczytano wartości wskaźników przetwarzalności. Otrzymane wartości największego masowego natężenia przepływu $\hat{G}_{max}$ tworzywa oraz standardowego czasu przetrzymywania T_{ws} tworzywa w plastometrze zamieszczono w tabelach 3.5 oraz 3.6.

W tabelach znajduje się także statystyczna ocena istotności wpływu czynników zmiennych na ich wartość, czyli wyniki obliczeń testu F, oraz obliczenie średniego odchylenia standardowego wskaźników przetwarzalności.

Tabela 3.5

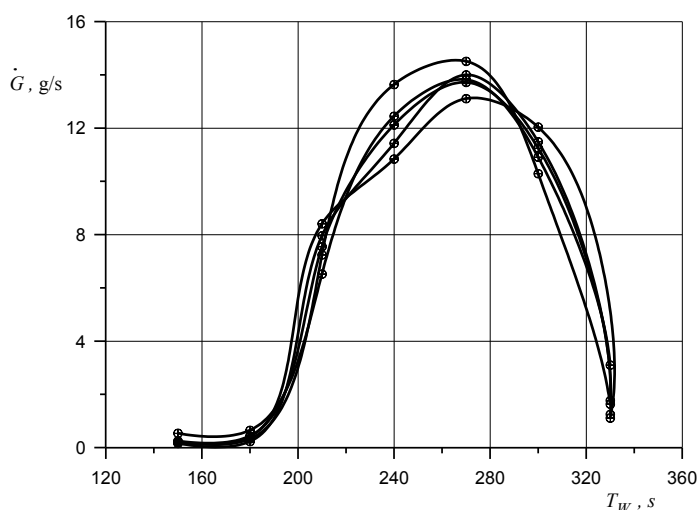
Wartości największego masowego natężenia przepływu tworzywa oraz ocena istotności wpływu czynnika zmiennego na jego wartość

Grupa A	r	$t_{BIP}=145^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=150^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=155^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=160^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=165^{\circ}\text{C}$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i=\bar{G}_{max}$	13,27	5,60	1,97	1,14	0,64	$\bar{z} = 4,52$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	382,32	5,77	32,60	57,11	75,49	$SR = 553,30$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	0,14	0,25	0,04	0,05	0,01	$SL = 0,49$
	$\sigma(z)$	0,08	0,11	0,05	0,05	0,02	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 138,32$	$WL = 0,02$			$F = 5639,44$		
Grupa B	r	$f_W = 2,1\%$	$f_W = 2,4\%$	$f_W = 2,6\%$	$f_W = 3,2\%$	$f_W = 3,4\%$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i=\bar{G}_{max}$	1,77	1,86	1,97	2,22	2,44	$\bar{z} = 2,05$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	0,39	0,18	0,03	0,14	0,75	$SR = 1,49$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	0,03	0,01	0,04	0,01	0,01	$SL = 0,10$
	$\sigma(z)$	0,04	0,03	0,05	0,03	0,02	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 0,37$	$WL = 0,01$			$F = 72,85$		
Grupa C	r	$d = 2,0 \text{ mm}$	$d = 2,5 \text{ mm}$	$d = 3,0 \text{ mm}$	$d = 3,5 \text{ mm}$	$d = 4,0 \text{ mm}$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i=\bar{G}_{max}$	1,26	1,65	1,97	4,60	8,90	$\bar{z} = 3,67$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	29,06	20,58	14,53	4,24	136,41	$SR = 204,82$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	0,01	0,00	0,04	0,00	0,04	$SL = 0,10$
	$\sigma(z)$	0,02	0,01	0,05	0,01	0,05	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 51,21$	$WL = 0,00$			$F = 10445,93$		
Grupa D	r	$m_{BIP} = 30\text{g}$	$m_{BIP} = 35\text{g}$	$m_{BIP} = 40\text{g}$	$m_{BIP} = 45\text{g}$	$M_{BIP} = 50\text{g}$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i=\bar{G}_{max}$	4,24	3,16	1,97	1,03	0,77	$\bar{z} = 2,23$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	20,10	4,32	0,35	7,23	10,76	$SR = 42,76$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	0,40	0,01	0,04	0,01	0,01	$SL = 0,47$
	$\sigma(z)$	0,14	0,02	0,05	0,02	0,02	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 1069$	$WL = 0,02$			$F = 456,01$		

Tabela 3.6

Wartości standardowego czasu przetrzymywania tworzywa w plastometrze oraz ocena istotności wpływu czynnika zmiennego na jego wartość

Grupa A	r	$t_{BIP}=145^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=150^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=155^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=160^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP}=165^{\circ}\text{C}$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i = \bar{T}_S$	117,96	80,06	49,05	38,95	33,24	$\bar{z} = 63,85$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	14639,46	1314,14	1095,50	3101,54	4686,08	$SR = 24836,73$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	282,47	3,81	5,73	55,38	9,48	$SL = 356,87$
	$\sigma(z)$	3,76	0,44	0,54	1,66	0,69	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 6209,18$	$WL = 17,84$			$F = 347,98$		
Grupa B	r	$f_W = 2,1\%$	$f_W = 2,4\%$	$f_W = 2,6\%$	$f_W = 3,2\%$	$f_W = 3,4\%$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i = \bar{T}_S$	37,37	41,80	49,05	71,97	79,08	$\bar{z} = 55,86$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	1708,59	987,24	231,58	1299,01	2696,86	$SR = 6923,28$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	205,46	4,74	5,73	44,64	14,17	$SL = 274,74$
	$\sigma(z)$	3,21	0,49	0,54	1,49	0,84	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 1730,82$	$WL = 13,74$			$F = 126,00$		
Grupa C	r	$d = 2,0 \text{ mm}$	$d = 2,5 \text{ mm}$	$d = 3,0 \text{ mm}$	$d = 3,5 \text{ mm}$	$d = 4,0 \text{ mm}$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i = \bar{T}_S$	39,16	42,10	49,05	56,00	75,47	$\bar{z} = 52,36$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	871,04	525,60	54,67	66,36	2671,56	$SR = 4189,24$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	127,22	97,46	5,73	65,21	16,38	$SL = 312,00$
	$\sigma(z)$	2,52	2,21	0,54	1,81	0,90	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 1047,31$	$WL = 15,60$			$F = 67,14$		
Grupa D	r	$m_{BIP} = 30\text{g}$	$m_{BIP} = 35\text{g}$	$m_{BIP} = 40\text{g}$	$m_{BIP} = 45\text{g}$	$M_{BIP} = 50\text{g}$	$k = 5$
	n_i	5	5	5	5	5	$n = 25$
	$\bar{z}_i = \bar{T}_S$	79,37	64,84	49,68	42,31	38,74	$\bar{z} = 54,99$
	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2 n_i$	2971,34	485,47	140,79	803,20	1320,38	$SR = 5721,17$
	$\sum_{j=1}^{n_i} (z_{ij} - \bar{z}_i)^2$	149,79	83,38	9,74	160,39	40,78	$SL = 444,08$
	$\sigma(z)$	2,74	2,04	0,70	2,83	1,43	
	$f_1 = 4$	$f_2 = 20$			$F_{\alpha} = 4,43$		
	$WR = 1430,29$	$WL = 22,20$			$F = 64,42$		



Rys. 3.16. Wykres zależności masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa od czasu przetrzymywania T_W tworzywa w komorze zasypowej plastometru; $t_{BIP} = 145^\circ\text{C}$, $f_W = 2,6\%$, $d = 3,0\text{ mm}$ oraz $m_{BIP} = 40\text{ g}$ dla kolejnych powtórzeń (tab. 3.4)

Obliczenia matematyczne wpływu czynników zmiennych na funkcję obiektu poprzez przeprowadzenie testu F (tabela 3.5 oraz 3.6), łącznie z wynikami badań dla każdej grupy wskazują, że badane czynniki mają istotny wpływ na przetwarzalność tworzywa fenolowo-formaldehidowego Polofen FF1WHG. Wartości wskaźników przetwarzalności wyznaczanych za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP są determinowane przez czynniki zmienne.

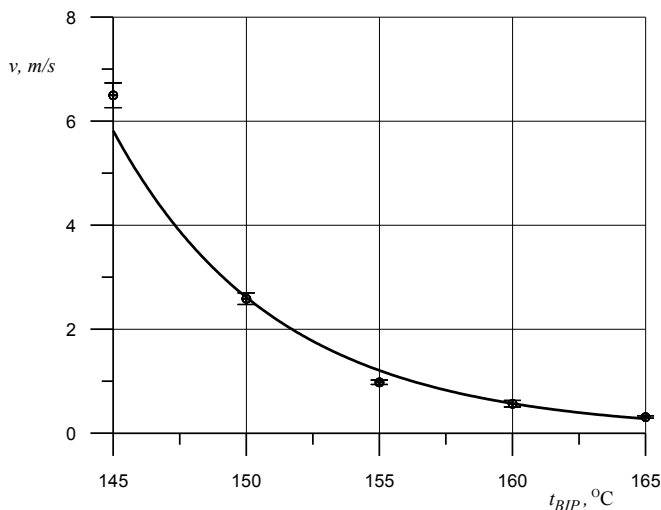
Zależności wybranych czynników wynikowych od czynników zmiennych mają bardzo zbliżony przebieg do analogicznych zależności umieszczonych na rysunkach od 3.4 do 3.15. Podobna, jak przy badaniach przetwarzalności za pomocą standardowego plastometru BIP, jest też interpretacja fizykalna tych zależności, dotyczących ogólnej charakterystyki przetwarzalności tworzywa Polofen FF1WHG. Są to zależności masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ od czasu przetrzymywania T_W tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, standardowego czasu przetrzymywania T_{WS} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, a także czasu przetrzymywania T_W^* tworzywa w komorze zasypowej plastometru oraz czasu prasowania właściwego T_{BIP}^* odpowiadających największemu masowemu natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa w funkcji odpowiednich czynników zmiennych.

Oprócz zależności analogicznych do tych umieszczonych na rysunkach od 3.4 do 3.15, otrzymano, z wykorzystaniem specjalnej aplikacji komputerowej, zależności prędkości przemieszczania stempla plastometru do czynników zmiennych. Zależności tą przedstawiono na kolejnych rysunkach 3.17, 3.18, 3.19 oraz 3.20.

Wraz ze wzrostem temperatury formy plastometru zmniejszała się prędkość przemieszczania stempla plastometru (rys. 3.17), co opisuje równanie:

$$\ln(v) = -23,5865 \ln(t_{BIP}) + 119,1443 \quad (3.17)$$

przy współczynniku determinacji $R = 0,9881$. Spadek wartości prędkości v jest niemal czternastokrotny.



Rys. 3.17. Prędkość przemieszczania v stempla plastometru w funkcji temperatury formy t_{BIP} plastometru

Z kolei wpływ zawartości wody na prędkość przemieszczania stempla plastometru nie jest już tak znaczny, a funkcję przedstawioną na rysunku 3.18 opisuje równanie:

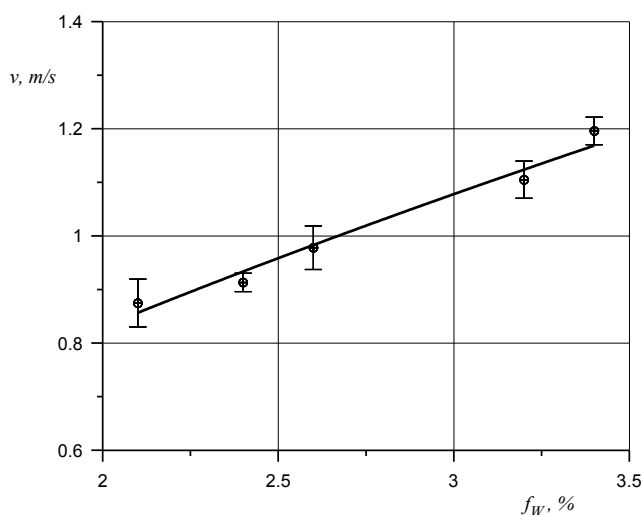
$$\ln(v) = 0,6446 \ln(f_w) - 0,6330 \quad (3.18)$$

o współczynniku R równym 0,9740. Prędkość przemieszczania stempla plastometru ze średniej wartości 0,88 m/s przy zawartości wody 2,1%, rośnie do wartości 1,19 m/s przy zawartości wody równej 3,4%. Stanowi to różnicę 26%

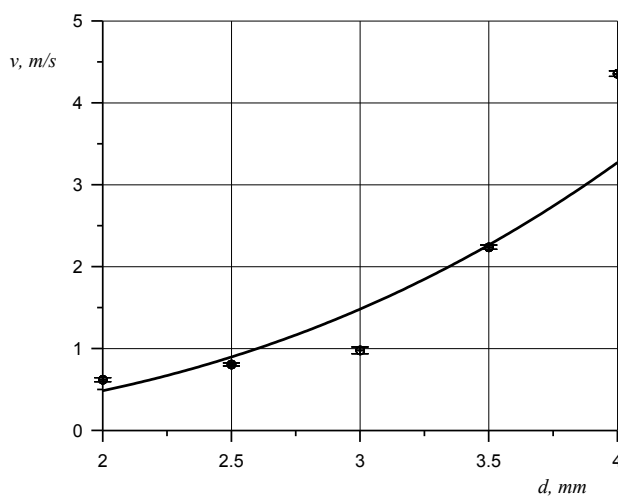
Zwiększanie średnicy kanału przepływowego dyszy plastometru powoduje, że rośnie też prędkość przemieszczania stempla plastometru (rys. 3.19). Wpływ ten można opisać w postaci wyrażenia matematycznego:

$$\ln(v) = 2,7546 \ln(d) - 2,6336 \quad (3.19)$$

w którym współczynnik determinacji R wynosi 0,8746.



Rys. 3.18. Prędkość przemieszczania v stempla plastometru w funkcji zawartości wody f_w w tworzywie

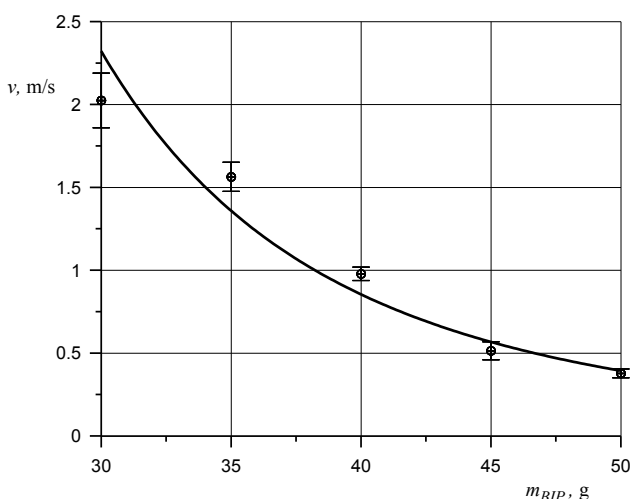


Rys. 3.19. Prędkość przemieszczania v stempla plastometru w funkcji średnicy kanału przepływowego d dyszy plastometru

Natomiast na rysunku 3.20, widoczny jest ponad czterokrotny spadek wartości prędkości v spowodowany zwiększeniem masy tworzywa użytego podczas pomiarów, z trzydziestu do pięćdziesięciu gramów. Spadek ten opisuje zależność:

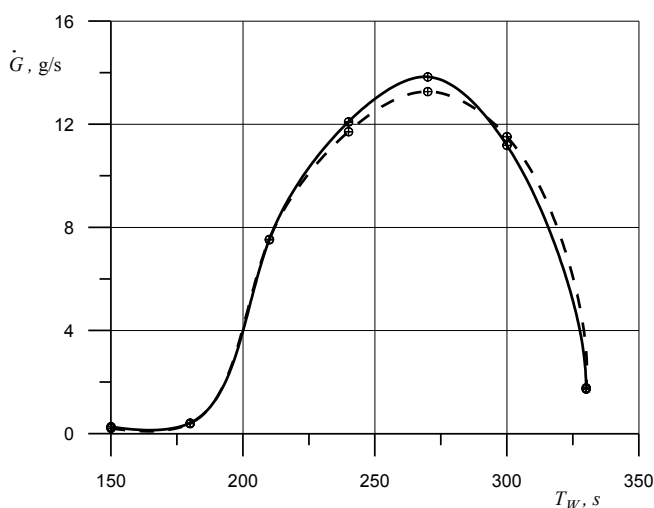
$$\ln(v) = -3,4759 \ln(m_{BIP}) + 12,6644 \quad (3.20)$$

przy $R = 0,9665$.



Rys. 3.20. Prędkość przemieszczania v stempla plastometru w funkcji masy m_{BIP} tworzywa użytego do badań

Po nałożeniu na siebie zależności otrzymanych na podstawie wyników badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego za pomocą standardowego oraz zmodernizowanego plastometru BIP (na przykład rys. 3.4 oraz 3.16) otrzymuje się graficzną interpretację przeprowadzonej modernizacji plastometru BIP, co pokazano na rysunku 3.21.



Rys. 3.21. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu przetrzymywania T_W tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP otrzymane za pomocą standardowego plastometru BIP (linia ciągła) oraz zmodernizowanego plastometru BIP (linia przerywana)

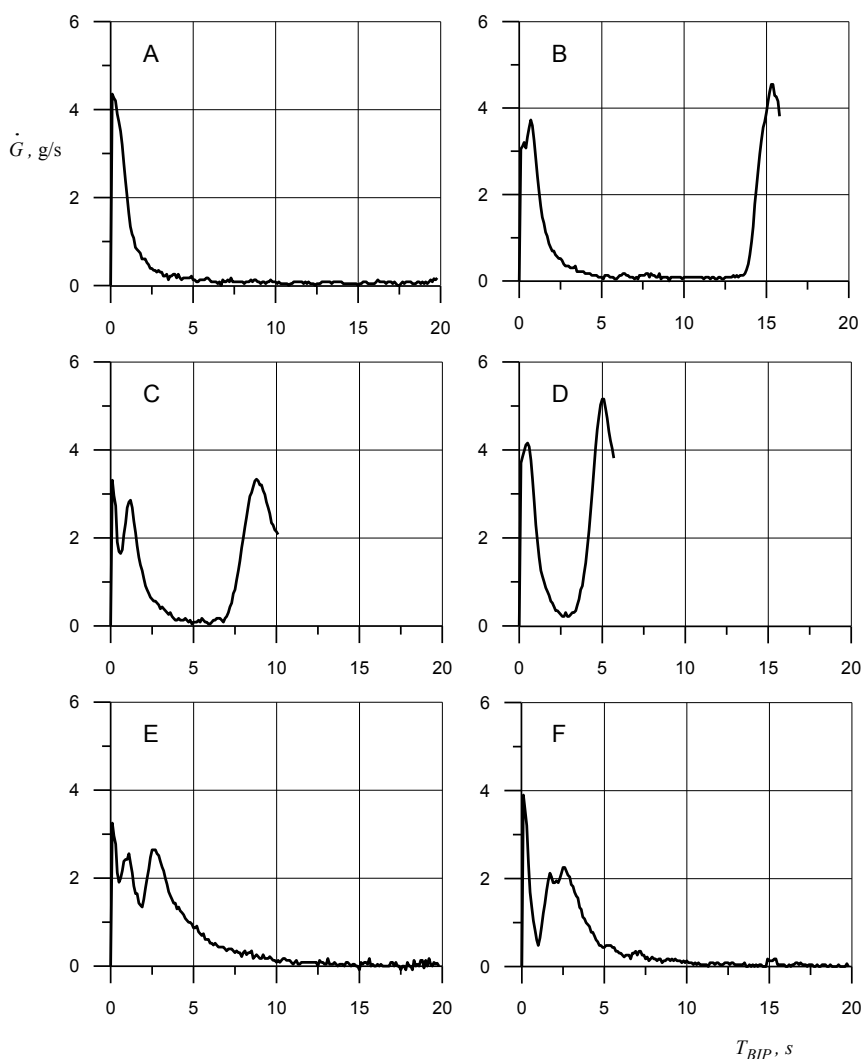
Odpowiadające sobie zależności masowego natężenia przepływu tworzywa od czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru za pomocą standardowego i zmodernizowanego plastometru BIP są do siebie bardzo zbliżone. Świadczy to o poprawnie przeprowadzonej modernizacji. Różnice w wynikach pomiędzy badaniami wykonanymi za pomocą obu plastometrów wynoszące średnio 4 % wydają się być pomijalnie małe przy ogólnym podsumowaniu badań. Zmieniają się wartości współczynników w równaniach regresji opisujących wpływ czynników zmiennych na niektóre wskaźniki przetwarzalności (rys. 3.5, 3.6, 3.8, 3.9, 3.11, 3.12, 3.14 oraz 3.15).

Modernizacja plastometru BIP poszerzyła jego możliwości badawcze o dodatkowe aspekty umożliwiające bardziej szczegółową analizę właściwości badanego tworzywa oraz ustalenie zaleceń do wyznaczenia wartości wybranych parametrów technologicznych do przetwórstwa.

3.3. Nowe możliwości badawcze plastometru BIP

Podczas pomiaru przetwarzalności za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP odczytywano zmianę natężenia przepływu $\dot{G}$, przemieszczenie stempla X plastometru oraz prędkości przemieszczania v stempla plastometru BIP w czasie prasowania właściwego T_{BIP} tworzywa. Zależności te, obok wykresu zależności masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa od czasu przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, stanowią nową obszerniejszą charakterystykę właściwości przetwórczych tworzywa fenolowo-formaldehydowego.

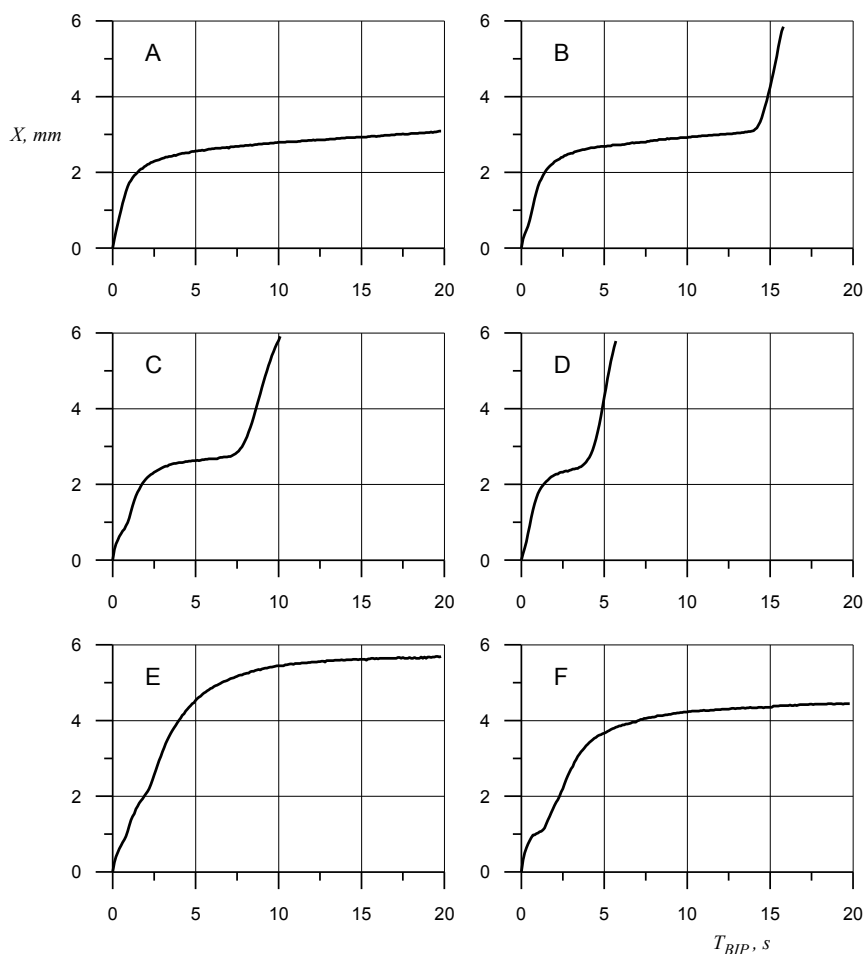
Przykłady powyższych zależności przedstawiono na rysunkach 3.22, 3.23 oraz 3.24. Zostały one otrzymane przy serii pomiarów będącej jedną z pięciu powtórzeń w grupie A przy $t_{BIP} = 155^\circ\text{C}$ oraz pozostałych czynnikach zmiennych $f_w = 2,6\%$, $d = 3,0$ mm, a także $m_{BIP} = 40$ g. Zależności przedstawione na tych rysunkach odpowiadają wynikom serii pomiarów oznaczonej kolorem zielonym na rysunku 3.16. W pracy nie umieszczono wykresów otrzymanych podczas pozostałych pomiarów, ponieważ ich interpretacja jest taka sama.



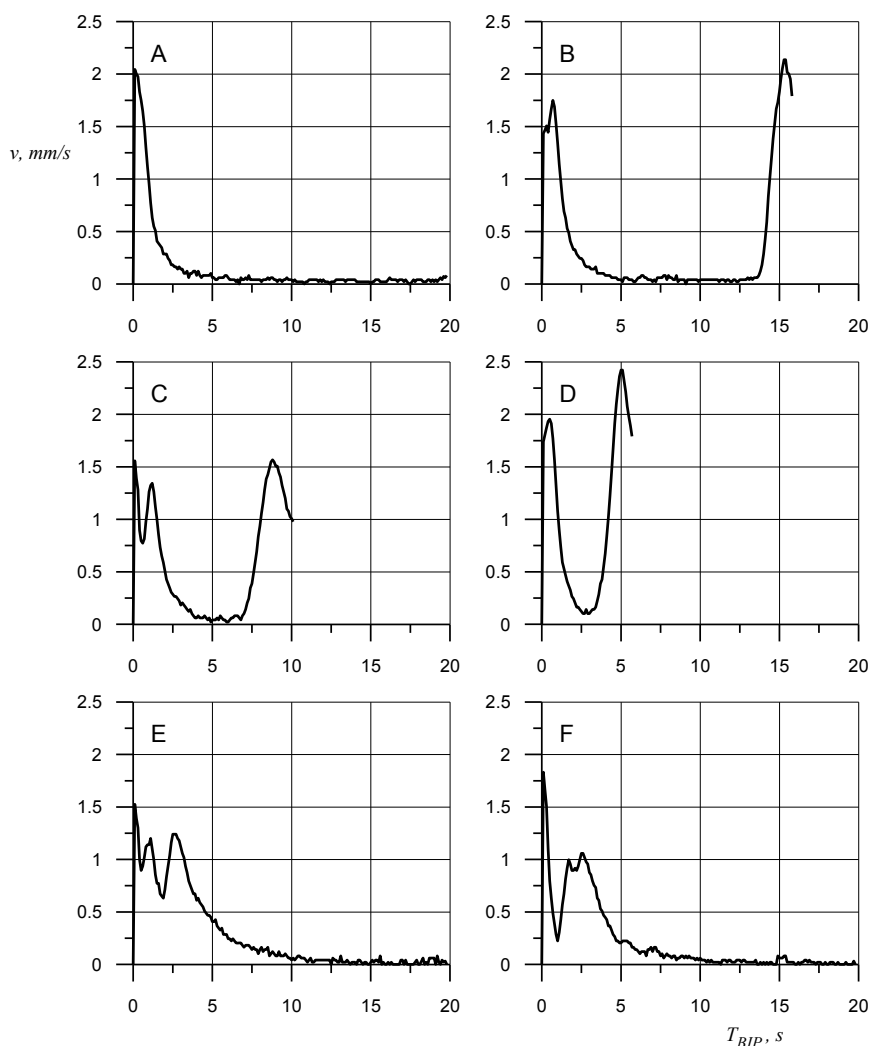
Rys. 3.22. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} przy czasie przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP: A — 120 s; B — 150 s; C — 180 s; D — 210 s; E — 240 s; F — 270 s

Takie wykresy otrzymuje się podczas pomiarów za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP. Każdemu z punktów zależności $\dot{G}$ od T_w (przykład rys. 3.16) odpowiada jedna z niemonotonicznych zależności masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ od czasu T_{BIP} (rys. 3.22), jedna zależność przesunięcia stempla X plastometru BIP od T_{BIP} (rys. 3.23) oraz jedna zależność prędkości przemieszczania v stempla plastometru BIP od T_{BIP} (rys. 3.24).

Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa oraz prędkość przemieszczania w stempla plastometru BIP w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} , dla każdego z czasów przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru, mają wizualnie podobne przebiegi (rys. 3.22 oraz 3.24). Maksima oraz minima występują dokładnie przy tym samym czasie T_{BIP} . Różnice występują jedynie w wartościach obu czynników badawczych.



Rys. 3.23. Przesunięcie stempla X plastometru w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} przy czasie przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP: A — 120 s; B — 150 s; C — 180 s; D — 210 s; E — 240 s; F — 270 s



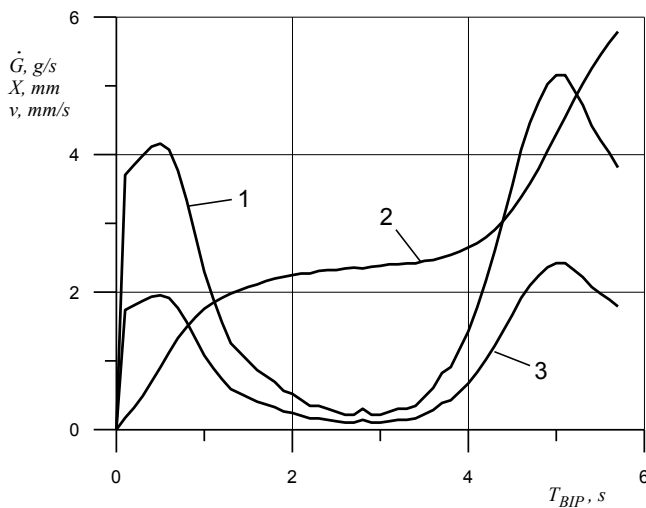
Rys. 3.24. Prędkość przemieszczania v stempla plastometru w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} przy czasie przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP: A — 120 s; B — 150 s; C — 180 s; D — 210 s; E — 240 s; F — 270 s

Widoczne na rysunkach 3.22 oraz 3.24, a także na wszystkich innych otrzymanych rysunkach przedstawiających masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa oraz prędkość przemieszczania v stempla plastometru w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} , gwałtowny wzrost wartości tych czynników badawczych w przedziale czasu $0 \div 0,1$ sekundy jest wynikiem zmiany ciśnienia w formie plastometru BIP. Jest to czas, w którym nastąpiło zwiększenie ciśnienia z wartości ciśnienia

wstępnego p_w do wartości ciśnienia prasowania właściwego p_{BIP} powodując jednocześnie zmianę położenia stempla plastometru, a tym samym nagły wzrost natężenia przepływu tworzywa oraz prędkości przemieszczania stempla plastometru.

Trzy z przedstawionych na rysunku 3.24 zależności, przy czasie T_w wynoszącym 150, 180 oraz 210 sekund, mają dwie charakterystyczne zmiany przebiegu. Występują one w miejscach, w których zaczyna się i kończy zakres małej wartości masowego natężenia przepływu tworzywa (rys. 3.22) oraz prędkości przemieszczania stempla plastometru (rys. 3.24) przy odpowiednich czasach przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru. Pozostałe zależności nie mają podobnych cech pozwalających na porównanie z zależnościami z rysunków 3.22 oraz 3.24, czy też na szerszą interpretację.

Na rysunku 3.25, w celu lepszego zobrazowania tych powiązań, zamieszczono po jednej zależności z rysunków 3.22, 3.23 oraz 3.24 odpowiadającej pomiarowi wykonanemu przy czasie przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru wynoszącym 210 sekund. Zauważa się, że intensywnemu wzrostowi wartości X towarzyszy intensywny spadek lub wzrost wartości v , zaś przy powolnym wzroście X odnotowuje się ustabilizowaną prędkość przemieszczenia v stempla plastometru. Wynika to z tego, że prędkość v jest pochodną przemieszczenia stempla X plastometru względem czasu prasowania właściwego T_{BIP} . Podobnie, do zmian prędkości przemieszczania stempla plastometru, zmienia się masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa.



Rys. 3.25. Masowe natężenie przepływu tworzywa $\dot{G}$ (1), przemieszczenie X (2) oraz prędkość przemieszczania v stempla plastometru (3) w funkcji czasu T_{BIP} prasowania właściwego przy $T_w = 210$ s (przykład wyników pomiaru w grupie A)

Występujące podobieństwa między funkcjami $\dot{G}=F(T_{BIP})$ oraz $v=F(T_{BIP})$, a także brak wyraźnych charakterystycznych punktów odniesienia w zależności przemieszczenia stempla X od czasu T_{BIP} sprawiają, że szerszą interpretację właściwości przetwórczych tworzywa można oprzeć na jednej z tych zależności. Dlatego też, dalsze omawianie wyników pomiarów zostanie poprowadzone w oparciu o zależność masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ od czasu prasowania T_{BIP} .

Przytoczone przykłady wskazują na duże zróżnicowanie w zmianach masowego natężenia przepływu przy różnych czasach przetrzymywania tworzywa w plastometrze. Można wyodrębnić zatem charakterystyczne przebiegi zależności masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa od czasu prasowania właściwego T_{BIP} dla różnych stanów tworzywa czyli częściowego uplastycznienia, uplastycznienia bądź częściowego usieciowania.

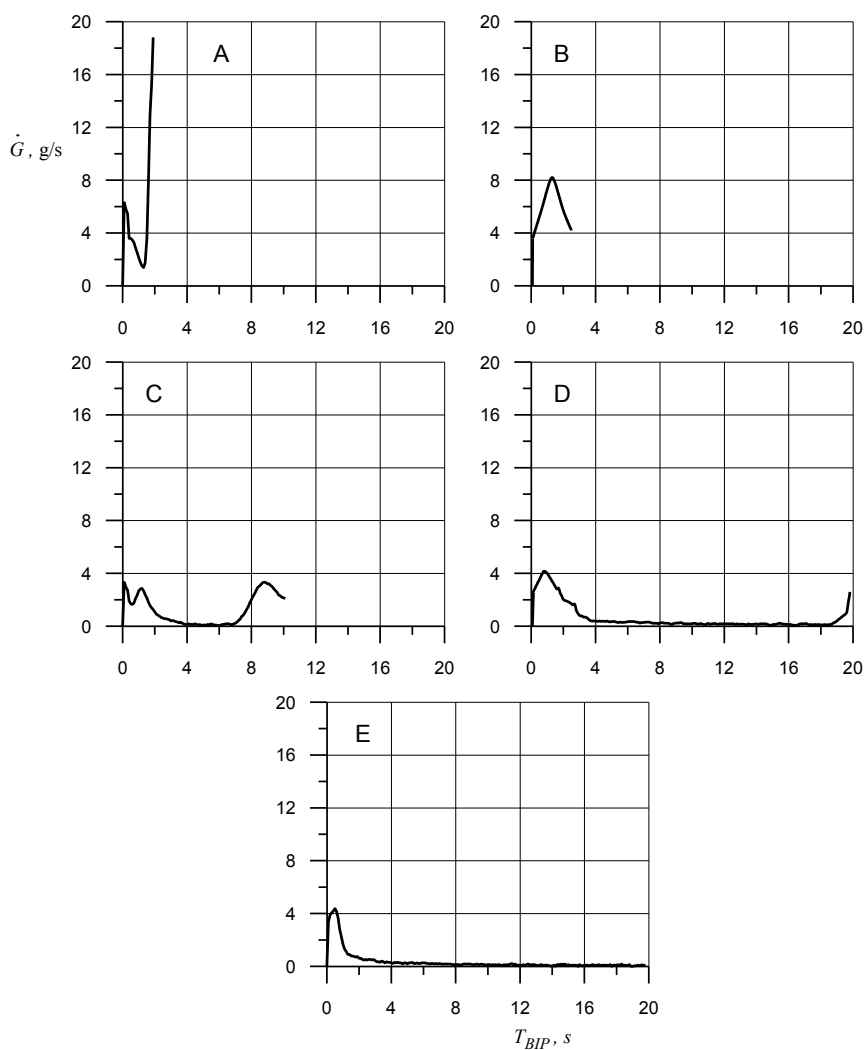
Charakterystyki omawianych funkcji, ich powiązane ze sobą zmiany w przebiegu, zależą od stopnia uplastycznienia bądź usieciowania tworzywa w chwili rozpoczęcia prasowania właściwego. Określenie właściwości przetwórczych za pomocą plastometru BIP jest związane z wyznaczeniem wskaźników przetwarzalności, z których dwa mają duże znaczenie technologiczne tzn. $\dot{G}_{max}$ oraz T_{ws} . Dlatego uzasadnione jest skupienie uwagi, na tych przebiegach masowego natężenia przepływu tworzywa od czasu prasowania właściwego, które otrzymane były przy czasach przetrzymywania T_w tworzywa w plastometrze odpowiadających dużym wartościom masowego natężenia przepływu tworzywa. W związku z tym, można przeprowadzić analizę wyników badań przetwarzalności otrzymanych przy następujących stanach tworzywa: częściowo uplastycznym, uplastycznym oraz częściowo usieciowanym.

3.3.1. Badania tworzywa w stanie częściowo uplastycznym

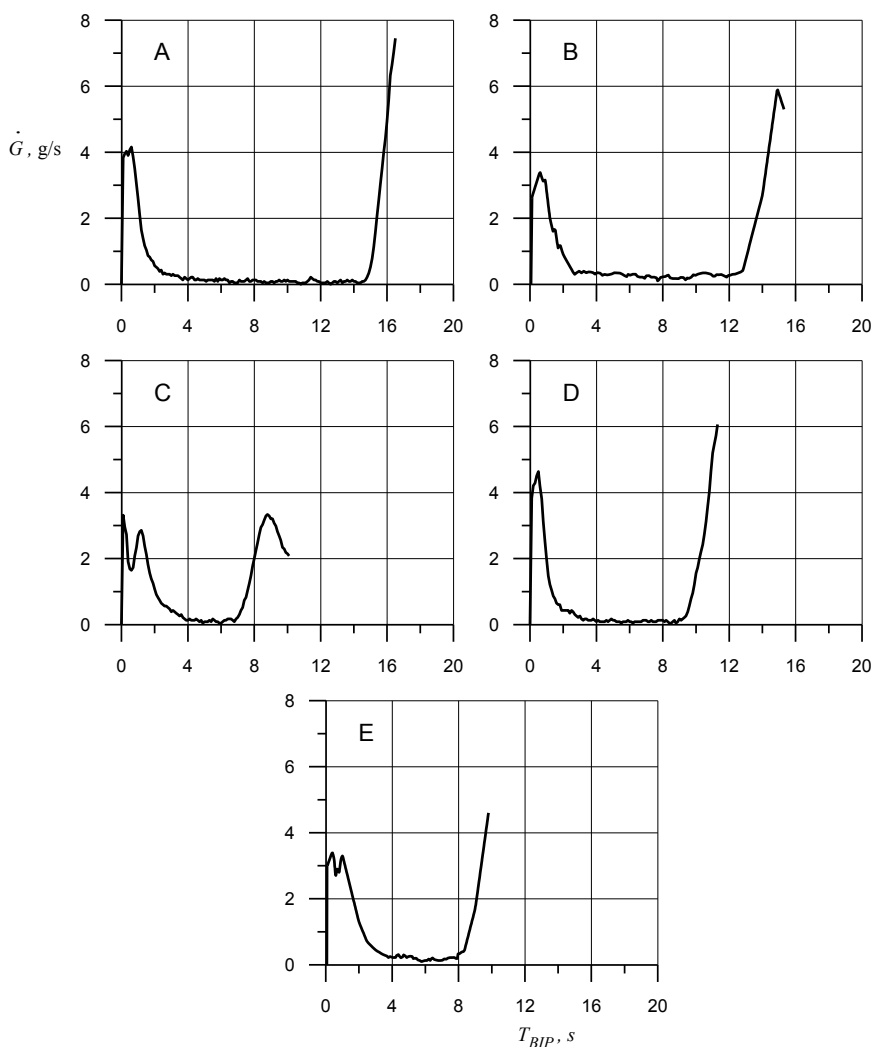
Przykładowe zależności masowego natężenia przepływu tworzywa od czasu prasowania właściwego przedstawione na rysunkach 3.26, 3.27, 3.28 i 3.29. Zależności te zostały zarejestrowane przy użyciu autorskiej aplikacji komputerowej podczas pomiarów, w których otrzymano dużą, choć jeszcze nie największą, wartość masowego natężenia przepływu tworzywa, zatem dotyczą tworzywa w stanie częściowo uplastycznym. Rysunki te sporządzono na podstawie pięciu wybranych wyników pomiarów dla jednej wartości czynnika zmiennego w danej grupie pomiarowej. Wykorzystano wyniki z pomiarów poprzedzających te, w których otrzymano największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ w grupie A, B, C oraz D.

Prawie wszystkie przedstawione zależności na rysunkach 3.26, 3.27, 3.28 oraz 3.29 mają charakterystyczne jedno maksimum na początku czasu prasowania

właściwego T_{BIP} oraz drugie, ewentualnie mają widoczną tendencję wskazującą na jego istnienie, tuż przed końcem tego czasu.



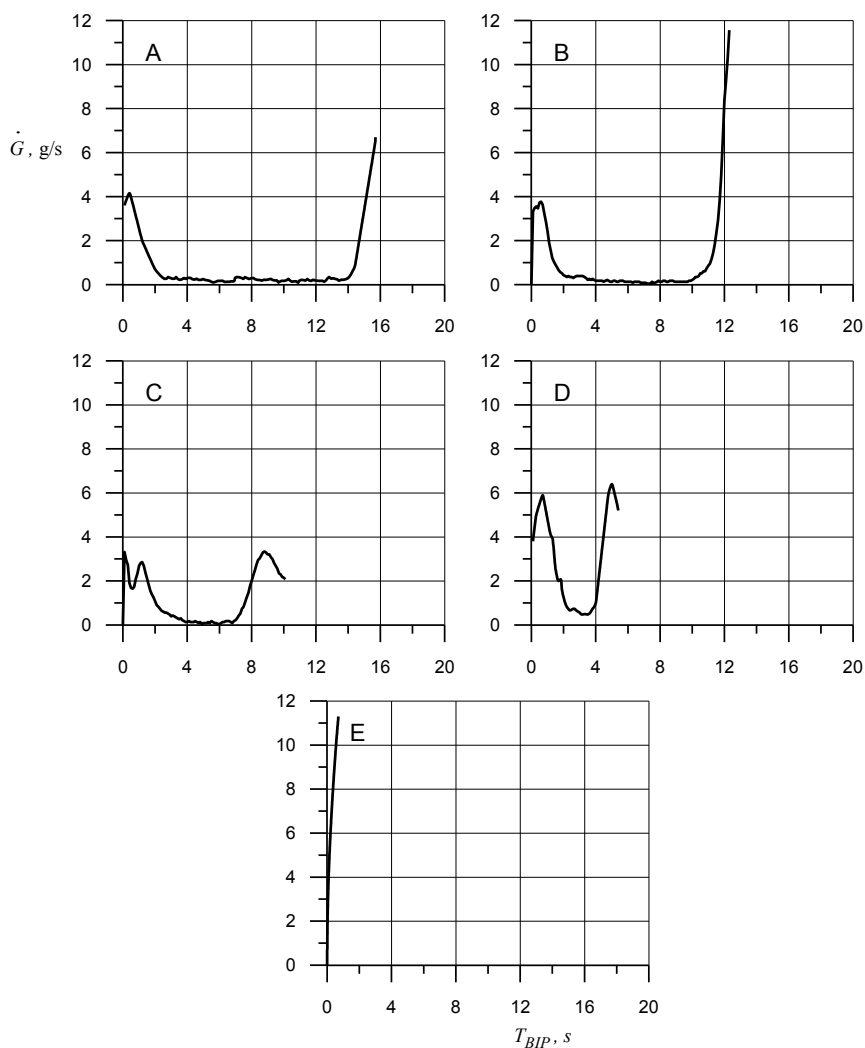
Rys. 3.26. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} ; tworzywo w stanie częściowo uplastycznionym; przy temperaturze t_{BIP} : A — 145°C; B — 150°C; C — 155°C; D — 160°C; E — 165°C



Rys. 3.27. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} ; tworzywo w stanie częściowo uplastycznionym; przy zawartości wody f_w : A — 2,1%; B — 2,4%; C — 2,6%; D — 3,2%; E — 3,4%

W danej masie lub też objętości tworzywa można wyodrębnić elementarnej grubości warstwy tworzywa. Ciepło od ścianek formy plastometru jest odbierane przez zewnętrzną warstwę tworzywa. Dalej ciepło jest przenoszone poprzez kolejne warstwy. Powstaje gradient temperatury, a w związku z tym uplastycznienie bądź usieczowanie jest nierównomierne. Dlatego też, część tworzywa znajdująca się najbliżej ścianek komory zasypowej jest lepiej uplastyczniona niż ta część, która jest dalej odsunięta od ścianek formy plastometru. Biorąc pod uwagę powyższe oraz

konstrukcję i zasadę działania plastometru, podczas prasowania właściwego, przez kanał przepływowy dyszy plastometru, na początku jest wyciskane tworzywo lepiej uplastycznione, następnie tworzywo o mniejszym stopniu uplastycznienia i ponownie tworzywo o mniejszej lepkości. Tym można tłumaczyć rejestrowane podczas pomiaru zmiany masowego natężenia przepływu w czasie prasowania właściwego.



Rys. 3.28. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} ; tworzywo w stanie częściowo uplastycznionym; przy średnicy kanału przepływowego d dyszy plastometru: A — 2,0 mm; B — 2,5 mm; C — 3,0 mm; D — 3,5 mm; E — 4,0 mm

Na rysunku 3.26 jest widoczny wpływ temperatury formy t_{BIP} plastometru na zmianę masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa w czasie prasowania właściwego T_{BIP} . Im wyższa temperatura formy, tym większy jest odstęp czasu pomiędzy dwoma maksimumami lub pierwszym maksimum a kolejnym znacznym wzrostem natężenia przepływu tworzywa.

Przy temperaturze formy plastometru wynoszącej 145°C oraz 150°C drugie maksimum nie zostało zarejestrowane, ponieważ tworzywo zostało wyciśnięte przez dyszę plastometru w ciągu dwóch oraz dwóch i pół sekundy. Krótki czas prasowania, jak również zależna od czasu duża wartość masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ świadczą o stosunkowo dobrym uplastycznieniu tworzywa. Przy temperaturze formy t_{BIP} plastometru wynoszącej 155°C, czas jaki upłynął podczas wyciskania przez dyszę plastometru tworzywa o większej lepkości, częściowo uplastycznionego, wyniósł około czterech sekund, zaś przy $t_{BIP} = 160^\circ\text{C}$ czas pomiędzy obszarami mniejszej lepkości, a więc lepszego uplastycznienia, wyniósł około 17 sekund. Jest to potwierdzeniem powstawania znacznych różnic w stopniu uplastycznienia tworzywa, w jego kolejnych warstwach, pod wpływem temperatury formy plastometru.

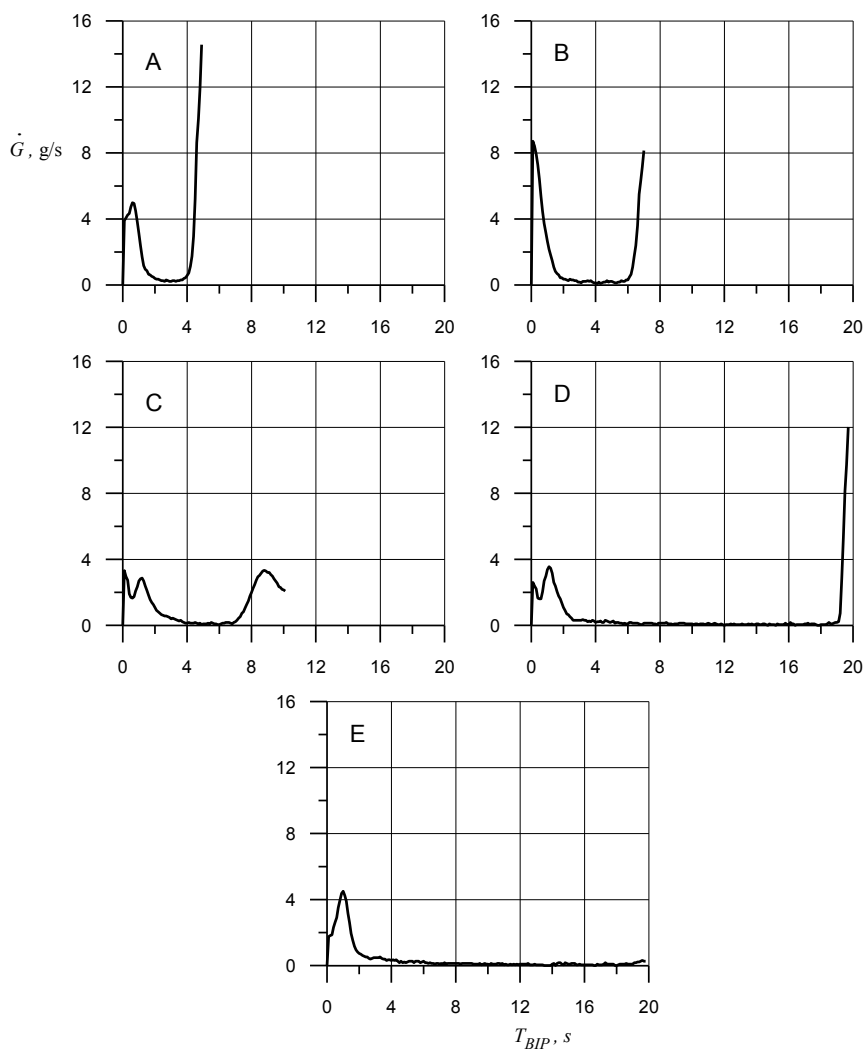
Drugiego ekstremum nie otrzymano również przy temperaturze $t_{BIP} = 165^\circ\text{C}$. Powodem była, zbyt krótka, górna granica czasu prasowania właściwego, nie więcej niż 20 sekund. Wynika to zapewne z tego, że w wyższej temperaturze szybciej zachodzi reakcja polimeryzacji prowadząca do usieciowania tworzywa. W związku z tym, zewnętrzne warstwy tworzywa mają dużo dalej posuniętą reakcję polimeryzacji niż wewnętrzne i stanowią pewnego rodzaju przeszkodę przy przenoszeniu ciepła do wewnętrznych warstw tworzywa znajdującego się w komorze zasypowej plastometru BIP. Ma to również odzwierciedlenie w wartości masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa. W tym przypadku, przy $t_{BIP} = 165^\circ\text{C}$, spadek jego wartości do około 0,4 g/s nastąpił już po upływie 1 sekundy czasu prasowania właściwego podczas gdy przy pozostałych stosowanych wartościach temperatury formy plastometru występuje on po upływie ponad 2 sekund czasu prasowania właściwego bądź nie występuje wcale.

Na rysunku 3.27 przedstawiono przykłady zależności masowego natężenia przepływu od czasu prasowania właściwego otrzymane podczas pomiarów przy różnej zawartości wody w tłoczywie.

Zawartość wody f_w w tworzywie wpływa nie tylko na zmianę wartości największego natężenia przepływu ale również na długość czasu prasowania właściwego T_{BIP} . Duże wartości masowego natężenia przepływu i miejsce ich występowania we wszystkich zależnościach nie są tak zróżnicowane jak na rysunku 3.26. Jest to zapewne skutkiem tego, że woda będąca w tworzywie, nie tyle przyczynia się do

zmniejszenia lepkości tworzywa, co działa na zasadzie środka smarnego zwiększając poślizg tworzywa przy ściankach formy.

Z kolei na rysunku 3.28 pokazano wpływ średnicy kanału przepływowego d dyszy plastometru na zmiany masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ w czasie prasowania właściwego.



Rys. 3.29. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} ; tworzywo w stanie częściowo uplastycznionym; przy masie m_{BIP} tworzywa użytego do badań: A — 30 g; B — 35 g; C — 40 g; D — 45 g; E — 50 g

Zastosowanie dyszy plastometru o średnicy kanału przepływowego $d = 4,0$ mm spowodowało, że tworzywo w stanie częściowo uplastycznionym zostało bardzo szybko (1 sekunda) wyciśnięte z formy. Przy analizie tylko tej zależności, bez możliwości porównania z innymi wynikami, utrudnione byłoby scharakteryzowanie jakichkolwiek właściwości przetwórczych tworzywa, ponieważ uzyskany obraz graficzny nie pozwala na ustalenie miejsca występowania pierwszego ekstremum. Niemniej jednak świadczy to o tym, że tworzywo miało już wysoki stopień uplastycznienia.

Zauważono, że wpływ masy m_{BIP} tworzywa użytego do badań na przetwarzalność tworzywa jest podobny, przy czym mniej intensywny, jak temperatury formy plastometru (rys. 3.29).

Zastosowanie większej masy m_{BIP} , a tym samym objętości tworzywa, powoduje powstanie podobnej bariery, jak w przypadku wysokiej temperatury z powodu zwiększenia odległości środkowej części tworzywa oraz czasu koniecznego do jej uplastycznienia niż przy małej masie m_{BIP} . Zatem proces uplastycznienia, a następnie sieciowania tych warstw tworzywa, które znajdują się bliżej ścianek nagrzonej formy, trwa krócej niż tych położonych dalej. Może to powodować powstawanie warstw tworzywa o różnym stopniu uplastycznienia, na tyle odmiennych, że częściowo usieciowane warstwy zewnętrzne spowalniają przepływ tworzywa przez dyszę plastometru BIP.

3.3.2. Badania tworzywa w stanie uplastycznionym

Na rysunkach 3.30, 3.31, 3.32 oraz 3.33 przedstawione są zależności $\dot{G}=F(T_{BIP})$ odpowiadające pomiarom, podczas których otrzymano największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$, a więc tworzywo było w stanie uplastycznionym i miało wówczas najmniejszą lepkość.

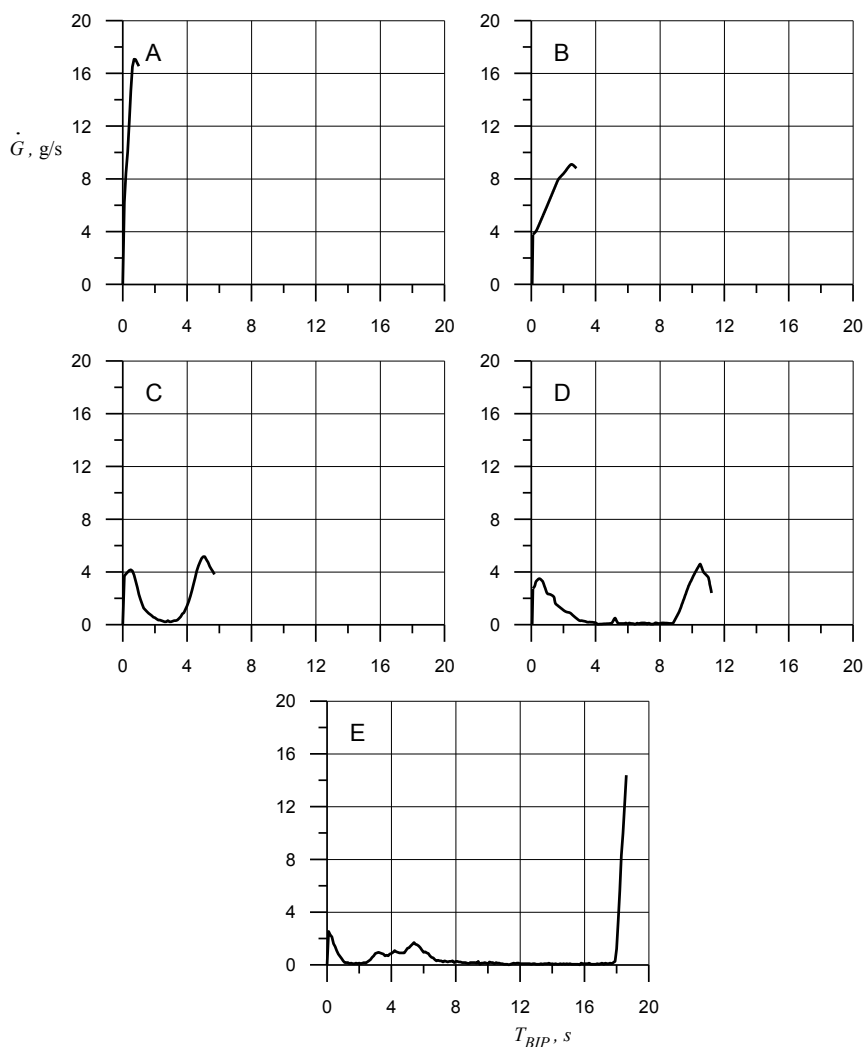
Zależności $\dot{G}$ od T_{BIP} otrzymano podczas pomiarów, przy tych czasach przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru, kiedy nastąpiło wyciskanie przez dyszę plastometru tworzywa o najmniejszej lepkości. Charakteryzują się one znacznymi skokami wartości masowego natężenia przepływu w stosunkowo krótkim czasie prasowania właściwego plastometru.

Na każdym z tych rysunków, przy prawie każdej zależności występują dwa wyraźne maksima, przy czym drugie jest znacznie większe, niż to występujące na początku czasu prasowania właściwego.

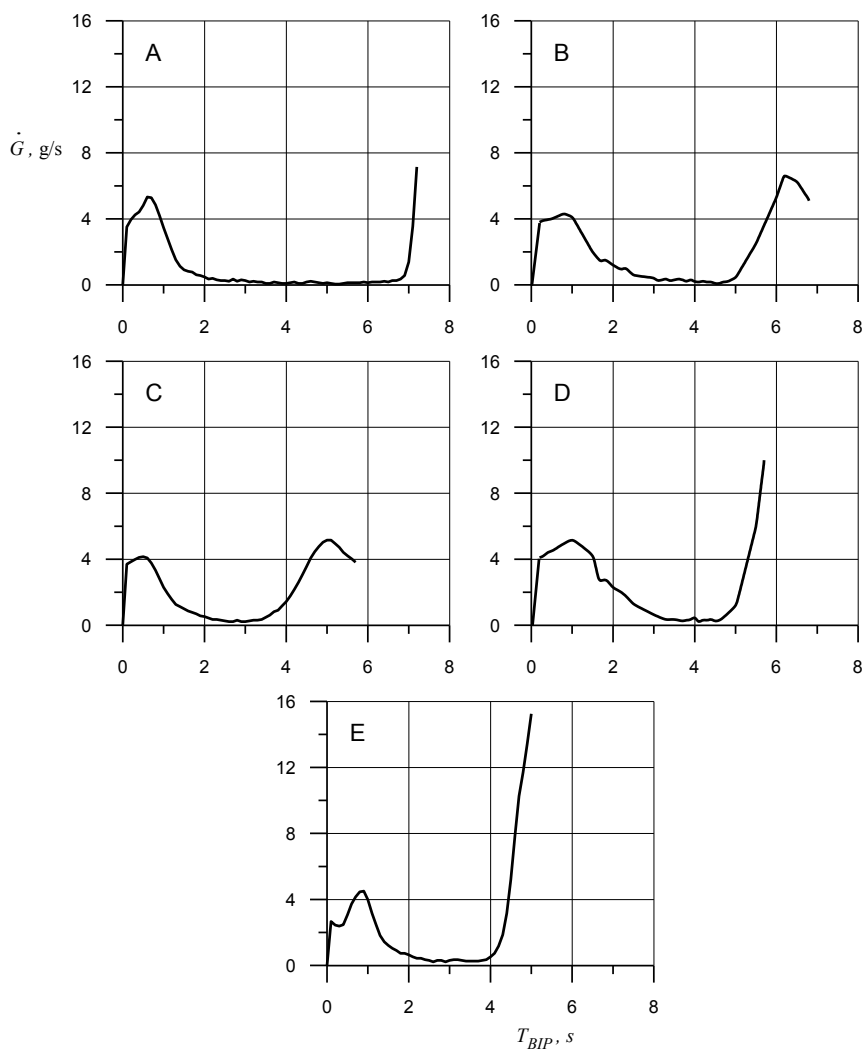
Porównując ze sobą odpowiednie rysunki z poszczególnych grup, np. w grupie A, rysunek 3.26 z rysunkiem 3.30 zauważono, że tworzywo bardziej uplastycznione, o mniejszej lepkości (rys. 3.30) charakteryzuje występowanie maksimum

w krótszym odstępie czasu, niż dla tworzywa częściowo uplastycznionego. Również całkowity czas prasowania właściwego T_{BIP} jest krótszy, a wartości, odpowiadające sobie pierwszych maksimów oraz następnych lub znacznych wzrostów masowego natężenia przepływu tworzywa, są znacznie większe.

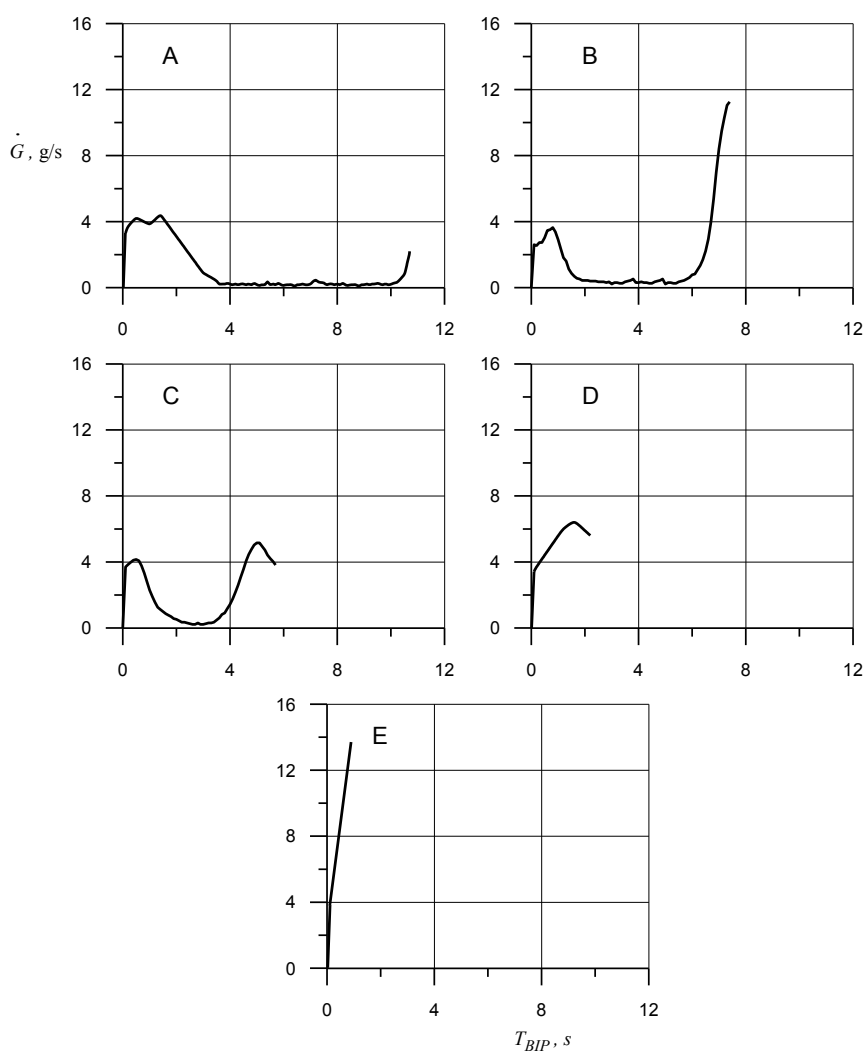
Kiedy w wyniku sieciowania zaczyna zwiększać się lepkość tworzywa omawiane zależności ulegają zmianom.



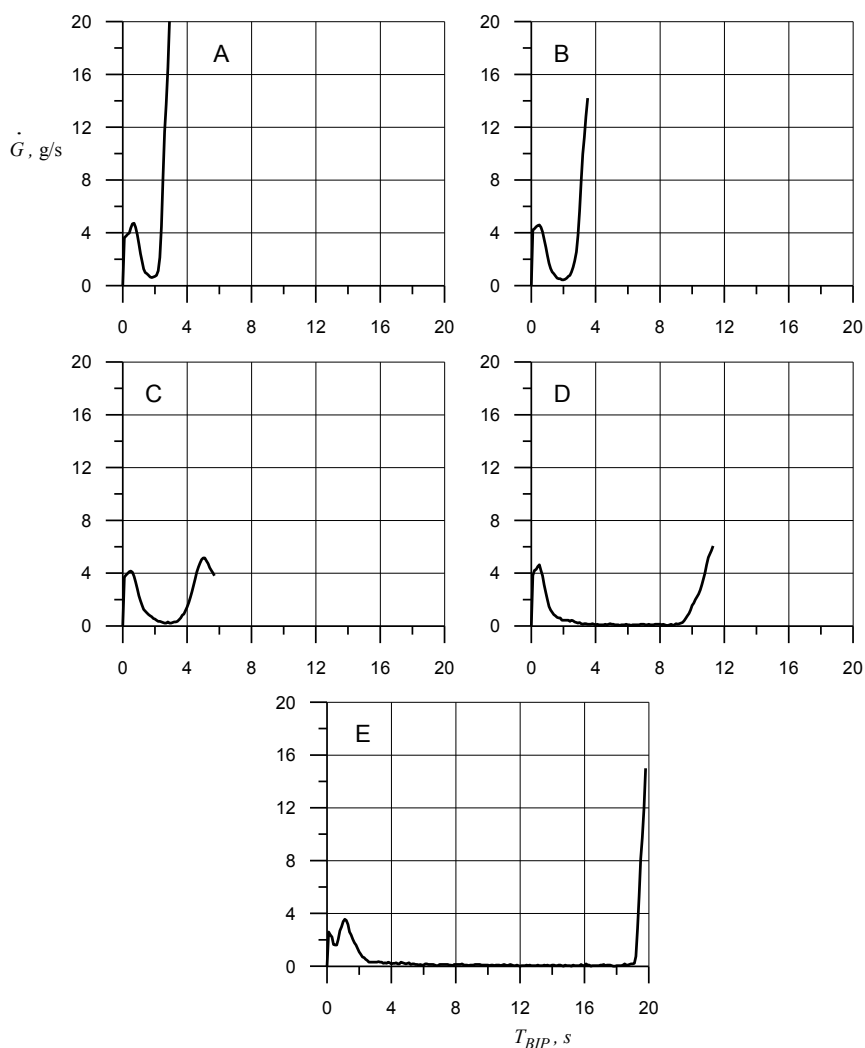
Rys. 3.30. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} ; tworzywo w stanie uplastycznionym; przy temperaturze formy t_{BIP} : A — 145°C; B — 150°C; C — 155°C; D — 160°C; E — 165°C



Rys. 3.31. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} ; tworzywo w stanie uplastycznionym; przy zawartości wody f_w : A — 2,1%; B — 2,4%; C — 2,6%; D — 3,2%; E — 3,4%



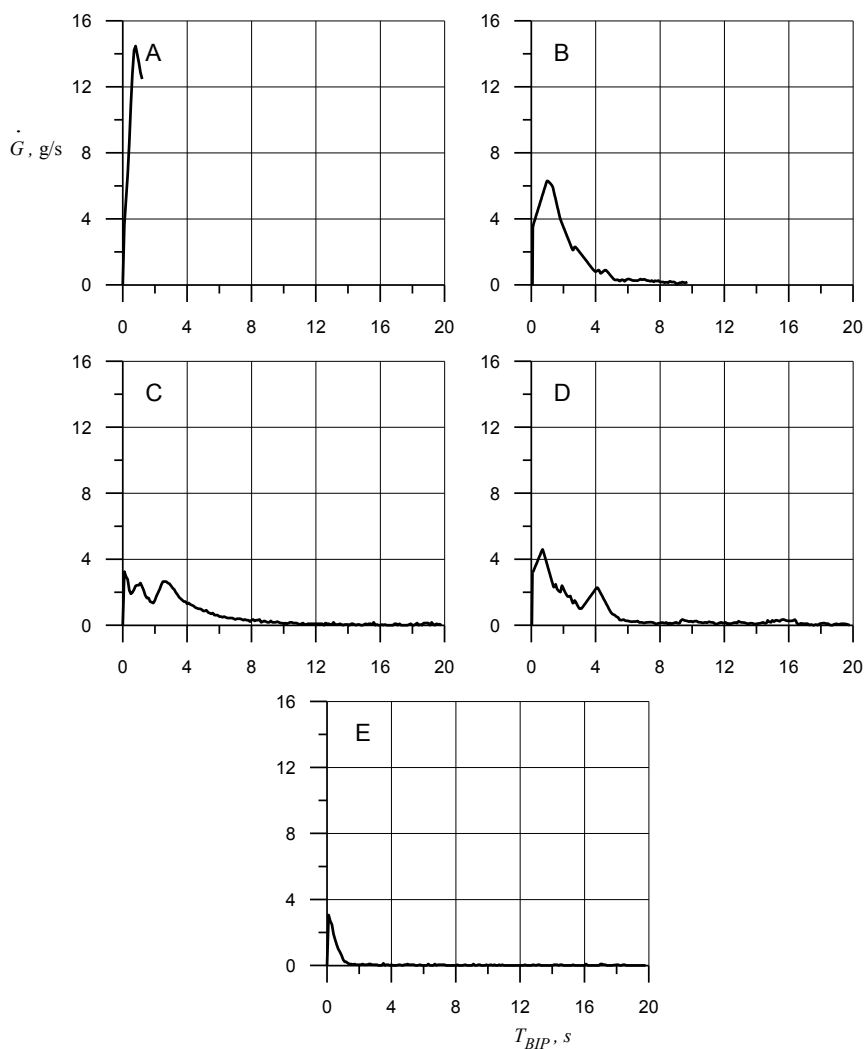
Rys. 3.32. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} ; tworzywo w stanie uplastycznionym; przy średnicy kanału przepływowego d dyszy plastometru: A — 2,0 mm; B — 2,5 mm; C — 3,0 mm; D — 3,5 mm; E — 4,0 mm



Rys. 3.33. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} ; tworzywo w stanie uplastycznionym; przy masie m_{BIP} tworzywa użytego do badań: A — 30 g; B — 35 g; C — 40 g; D — 45 g; E — 50 g

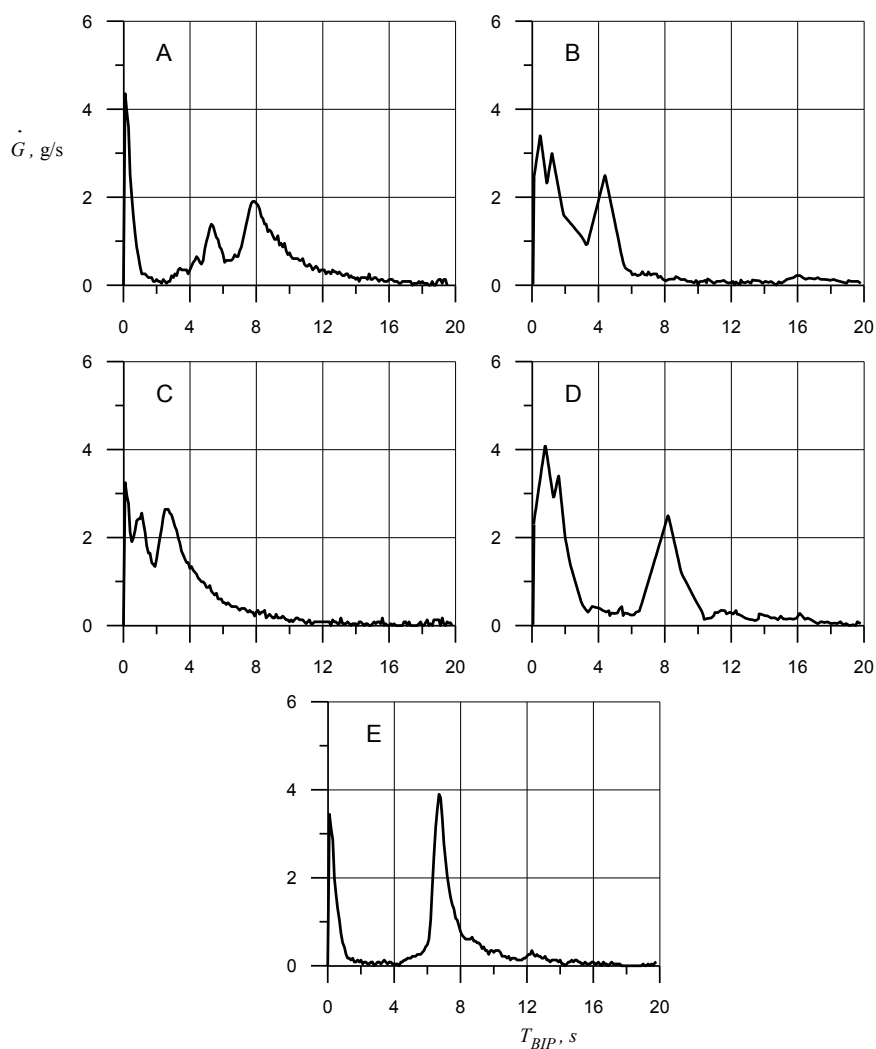
3.3.3. Badania tworzywa w stanie częściowo usieciowanym

Przykładowe wyniki badań z każdej grupy pomiarów zaprezentowanych na rysunkach 3.34, 3.35, 3.36 oraz 3.37, otrzymano przy tych czasach przetrzymywania T_w tworzywa w formie plastometru, w których wartości masowego natężenia przepływu tworzywa były ponownie mniejsze od jego maksymalnej wartości. Wyniki te odpowiadają tworzywu w stanie częściowo usieciowanym.

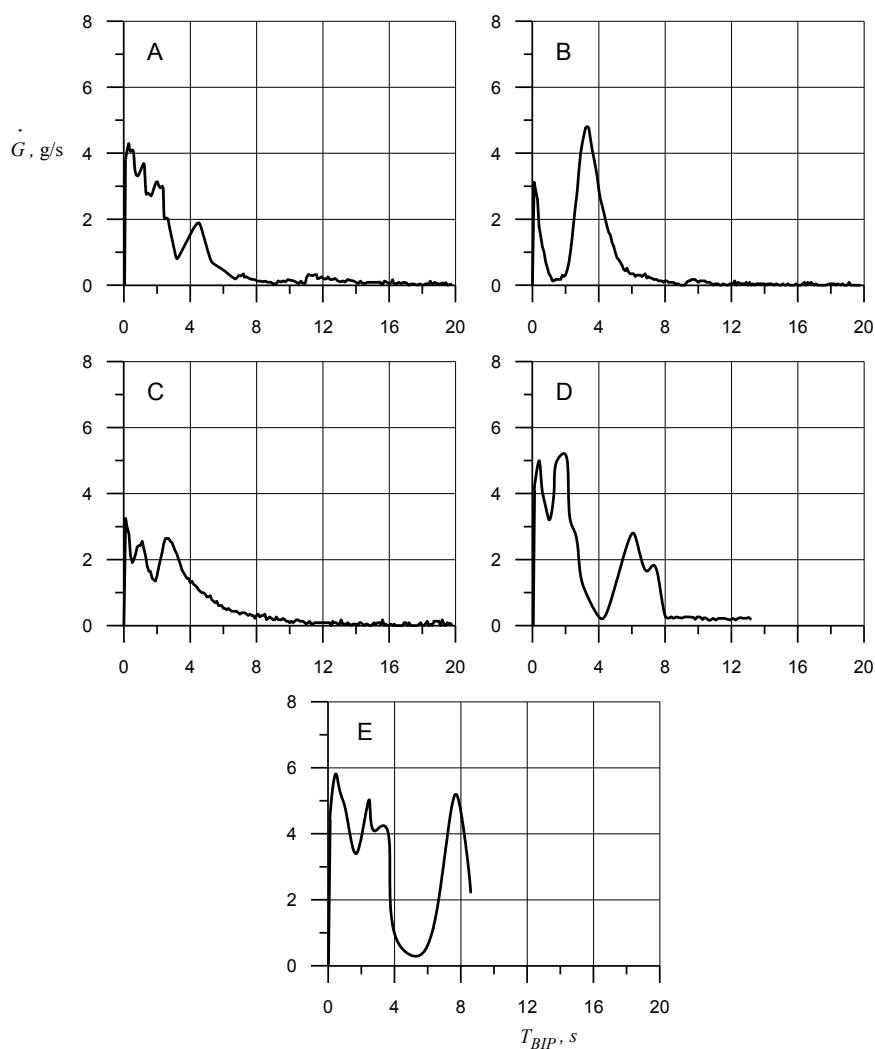


Rys. 3.34. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} ; tworzywo w stanie częściowo usieciowanym; przy temperaturze formy t_{BIP} : A — 145°C; B — 150°C; C — 155°C; D — 160°C; E — 165°C

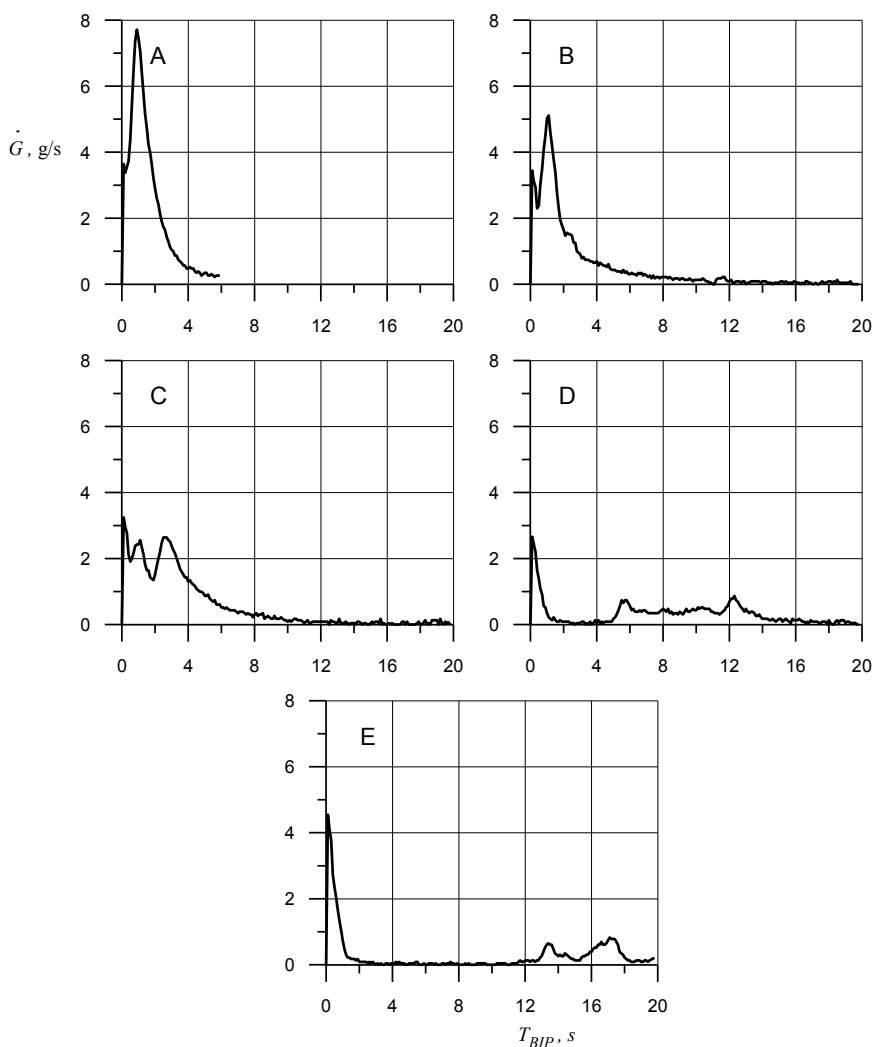
Przebieg większości tych zależności jest już zupełnie inny niż tych opisujących tworzywo w stanie częściowo uplastycznionym oraz uplastycznionym. Nie-monotoniczne zależności mają kilka maksimów występujących w krótkim odstępie czasu i charakteryzują się na ogół długim czasem prasowania właściwego. Nieduże wartości natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa maleją stopniowo wraz ze zwiększaniem czasu prasowania właściwego.



Rys. 3.35. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} ; tworzywo w stanie częściowo usieciowanym; przy zawartości wody f_w : A — 2,1%; B — 2,4%; C — 2,6%; D — 3,2%; E — 3,4%



Rys. 3.36. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} ; tworzywo w stanie częściowo usieciowanym; przy średnicy kanału przepływowego d dyszy plastometru: A — 2,0 mm; B — 2,5 mm; C — 3,0 mm; D — 3,5 mm; E — 4,0 mm

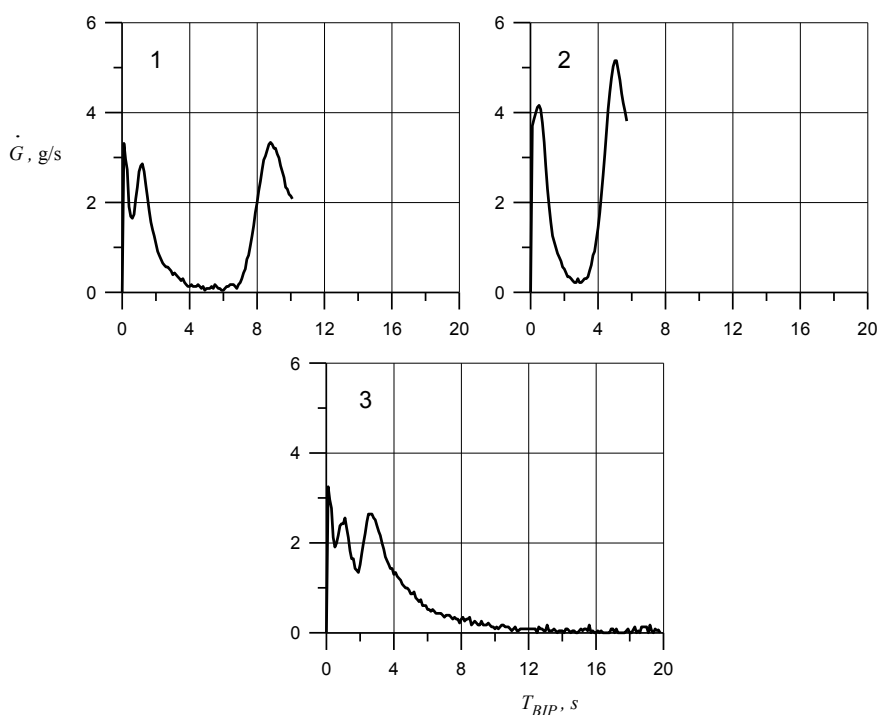


Rys. 3.37. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} ; tworzywo w stanie częściowo usieciowanym; przy masie $m_{BIP} = 30$ g tworzywa użytego do badań: A — 30 g; B — 35 g; C — 40 g; D — 45 g; E — 50 g

Niektóre z omawianych zależności, przy wartościach czynników zmiennych wynoszących $t_{BIP} = 145^{\circ}\text{C}$ (rys. 3.34); $d = 4,0$ mm (rys. 3.36) oraz $m_{BIP} = 30$ g (rys. 3.37), mają dwa lub trzy wyraźne maksima w krótkim odstępie czasu oraz stosunkowo krótki czas prasowania właściwego T_{BIP} . Wymienione przebiegi zmian wartości natężenia przepływu sugerują, że tworzywo może znajdować się jeszcze w stanie uplastycznionym z na tyle małą lepkością, że mogłby być możliwy jeszcze

dobry przepływ tworzywa przez kanał przepływowy dyszy, a tym samym przez kanały przepływowe w formach wtryskowych lub prasowniczych. Duże masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa chociaż nie takie jak w stanie największego uplastycznienia tworzywa wskazuje, że standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP może być stosunkowo długi, co jest ważną informacją z punktu widzenia przetwórstwa. Jest to zgodne z danymi zawartymi na rysunkach 3.5, 3.8, 3.11 oraz 3.14, uzyskanymi w wyniku przeprowadzenia wielu serii pomiarowych.

Przykładowe zależności charakterystyczne dla tworzywa częściowo uplastycznionego, uplastycznionego oraz częściowo usieciowanego, przedstawiono na rysunku 3.38.



Rys. 3.38. Masowe natężenie przepływu $\dot{G}$ tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} . Przykłady: 1 — tworzywo w stanie częściowo uplastycznionym; 2 — tworzywo w stanie uplastycznionym; 3 — tworzywo w stanie częściowo usieciowanym

Analizując wszystkie zależności masowego natężenia przepływu od czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru, zarówno te zamieszczone jak i te nie zamieszczone w pracy, np. rysunki 3.4, 3.7, 3.10 oraz 3.13,

zauważono, że większość tych zależności ma bardzo zbliżony charakter zmian wartości, co jest związane z szybkością zachodzenia reakcji polimeryzacji w tworzywie.

Zaobserwowano, że zmiana wartości masowego natężenia przepływu tworzywa, intensywna przed maksimum i mniej intensywna po maksimum, jest powodem tego, że ok. 60% standardowego czasu przetrzymywania T_{ws} tworzywa w plastometrze występuje przed maksimum. Daje to możliwość wyznaczenia przybliżonej wartości standardowego czasu T_{ws} na podstawie zaledwie dwóch pomiarów za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP. Przy czym pierwszy pomiar powinien odpowiadać tworzywu uplastycznionemu, a drugi tworzywu częściowo uplastycznionemu lub częściowo usieciowanemu, co można ustalić analizując przebieg masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ w funkcji czasu prasowania właściwego T_{BIP} już w trakcie pierwszego pomiaru (przykład rys. 3.38).

3.4. Przeprowadzanie badań

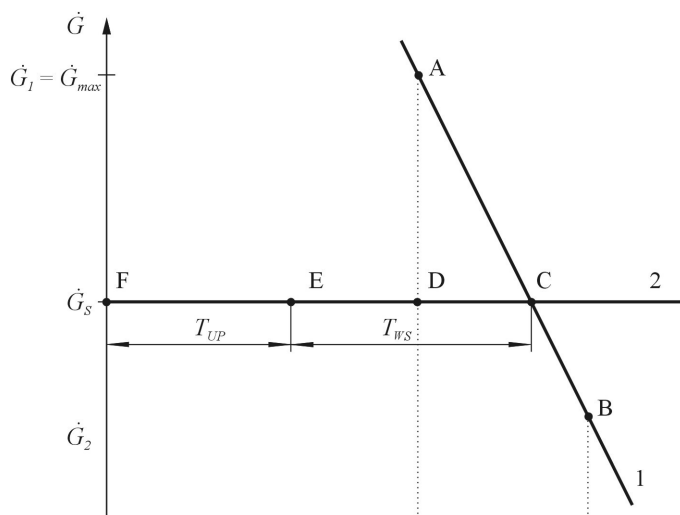
Wynikiem podsumowania badań omówionych dotychczas jest także opracowanie koncepcji nowego, sprawniejszego przeprowadzania badań przetwarzalności za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP. Nowe przeprowadzanie pomiarów umożliwia wyznaczenie dwóch wskaźników przetwarzalności, takich jak: największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa, a także standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru oraz dodatkowo czas uplastyczniania T_{up} .

Dobierając warunki prowadzenia pomiarów kierowano się możliwością jak najszerszej interpretacji uzyskanych wyników badań i obliczeń, a także możliwością uzyskania takich zależności masowego natężenia przepływu tworzywa od czasu prasowania właściwego, aby pozwoliły one, chociaż w części, na szerszą interpretację i charakterystykę właściwości przetwórczych badanego tworzywa. Obszerne i szczegółowe omówienie tych właściwości można uzyskać zwiększając liczbę pomiarów prowadzonych w różnych warunkach.

W przypadku, gdy celem badań ma być jedynie sprawdzenie właściwości przetwórczych tworzywa, zaleca się przeprowadzenie dwóch pomiarów z trzykrotnym powtórzeniem. Pozwoli to na wyznaczenie przybliżonych wartości wymienionych wielkości.

Pomiary należy wykonać przy temperaturze formy plastometru wynoszącej 150°C i przy średnicy dyszy kanału przepływowego plastometru równej 3,0 mm. Do pomiarów wystarczy użyć 30 gram tworzywa. Pierwszy pomiar powinien być wykonany przy czasie przetrzymywania T_{w1} tworzywa w komorze zasypowej

plastometru równym 240 sekund. Stosując taką wartość czasu przetrzymywania otrzymana się wartość $\dot{G}_2$, która jest równa największemu masowemu natężeniu przepływu tworzywa, na podstawie której należy obliczyć umownie przyjęte masowe natężenie przepływu $\dot{G}_5$ tworzywa. Wynikiem następnego pomiaru, wykonanego przy $T_{wz} = 270$ s, jest uzyskanie masowego natężenia przepływu $\dot{G}_2$ o wartości mniejszej niż umownie przyjęte masowe natężenie przepływu tworzywa. Pomocnym, przy wyznaczaniu wartości wybranych wielkości, może być schemat przedstawiony na rysunku 3.39.



Rys. 3.39. Schemat wyznaczania niektórych wielkości według nowego przeprowadzania badań przetwarzalności (oznaczenia w tekście)

Wartości wskaźników przetwarzalności można odczytać dwoma sposobami, graficznym i matematycznym.

1. W układzie współrzędnych prostokątnych na osi poziomej należy zaznaczyć czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru, zaś na osi pionowej masowe natężenie przepływu (rys. 3.39). Po naniesieniu punktów A oraz B, zgodnie z wynikami uzyskanymi z pomiarów oraz odpowiednio do przyjętej skali, należy wykreślić linię prostą (1) przechodzącą przez te dwa punkty. Z kolei, należy narysować linię prostą (2) równoległą do osi poziomej i przechodzącej przez wartość $\dot{G}_5$ na osi pionowej. Miejsce przecięcia się obu prostych, punkt C, jest miejscem zakończenia standardowego czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru. Wiedząc, że odcinek DC stanowi około 40% odcinka wyznaczającego długość czasu T_{ws} można wy-

znaczyć punkt E, który jest początkiem standardowego czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru. Po wyznaczeniu odcinka EC można odczytać długość odcinka FE, który wyznacza wartość czasu uplastyczniania.

2. Mając dwa punkty, A oraz B, o wartościach uzyskanych z pomiarów, poprzez obliczenia, należy wyznaczyć równanie prostej (1) przechodzącej przez te dwa punkty. Następnie, w wyniku rozwiązania układu równań, w którym oprócz otrzymanego równania prostej jest jeszcze równie prostej (2) równoległej do osi poziomej przechodzącej przez wartość $\dot{G}_s$, otrzymuje się wartości punktu C przecięcia się tych prostych. Biorąc pod uwagę wartość czasu T_w odpowiadającego punktowi przecięcia, i po odjęciu od niej wartości równej 240, uzyskuje się 40% czasu T_{ws} . W wyniku prostych obliczeń powinno otrzymać się całkowitą wartość standardowego czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru. Z kolei po jej odjęciu od czasu T_w , wyznaczającego punkt C przecięcia, uzyskuje się wartość czasu uplastyczniania.

Jednakże, gdy celem badań jest uzyskanie wyników badań służących do interpretacji w szerszym zakresie niż wyznaczenie wybranych wielkości, zaleca się przeprowadzanie badań w różnych warunkach, zmieniając wartości dowolnych czynników zmiennych. Prowadząc badania przetwarzalności można stosować się do następujących wskazówek:

- wykonując pomiary przy temperaturze formy t_{BIP} wynoszącej 145°C oraz 150°C należy wartość czasu przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru zmieniać co 30 sekund,
- przy temperaturze formy 155°C czas T_w powinno się zmieniać co 20 sekund,
- z kolei, przy $t_{BIP} = 160^\circ\text{C}$ oraz $t_{BIP} = 165^\circ\text{C}$, czas przetrzymywania powinien wzrastać o 15 lub 10 sekund.

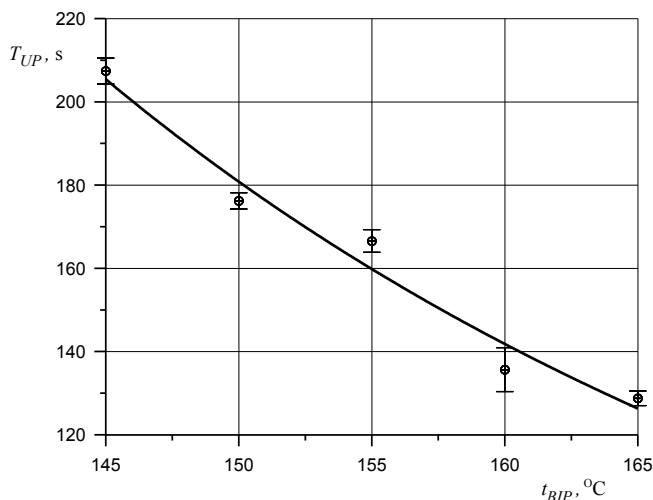
W każdym z przypadków górna granica czasu prasowania właściwego nie powinna przekraczać wartości o jaką następuje zmiana czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru.

3.5. Zalecenia technologiczne

Wyniki badań przetwarzalności za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP umożliwiają wskazanie zaleceń technologicznych przetwórstwa tworzywa fenolowo-formaldehydowego metodą prasowania oraz wtryskiwania. Umożliwia to wyznaczenie w zadowalającym stopniu wartości takich parametrów technologicznych jak: czas uplastyczniania oraz utwardzania, temperatura formy prasowniczej lub wtryskowej, a także ciśnienie i czas prasowania lub wtryskiwania.

W przetwórstwie tworzyw utwardzalnych metodą prasowania oraz wtryskiwania, duże znaczenie ma możliwość ustalenia czasu, w którym można i należy wypełniać gniazdo formujące w formach prasowniczych oraz wtryskowych. Wywarcie ciśnienia prasowania bądź wtryskiwania może nastąpić, gdy tworzywo osiągnie na tyle małą lepkość, aby mógł nastąpić przepływ, a więc po upływie czasu uplastyczniania tworzywa, ale nie później niż przed końcem standardowego czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru.

Aby wyznaczyć czas uplastyczniania tworzywa fenolowo-formaldehydowego wykonano dodatkowe obliczenia na podstawie wyników badań przetwarzalności za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP. Znając standardowy czas przetrzymywania tworzywa w plastometrze ustalono wartość poprzedzającego go czasu uplastyczniania T_{UP} tworzywa w danej temperaturze. Zmianę czasu uplastyczniania w funkcji poszczególnych czynników zmiennych przedstawiono na rysunkach 3.40, 3.41, 3.42 oraz 3.43.



Rys. 3.40. Czas uplastyczniania T_{UP} w funkcji temperatury formy t_{BIP} plastometru BIP

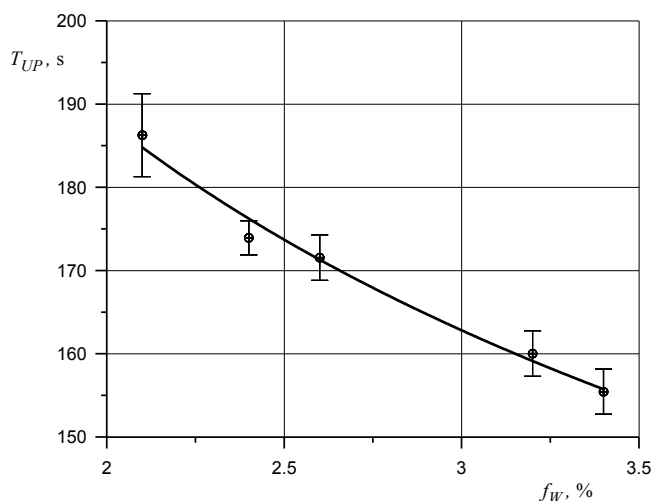
Funkcje regresji opisują następujące równania przy odpowiednich współczynnikach determinacji:

$$\ln(T_{UP}) = -3,7636 \ln(t_{BIP}) + 24,0555, \quad R = 0,9685 \quad (3.21)$$

$$\ln(T_{UP}) = -0,3549 \ln(f_w) + 5,4826, \quad R = 0,9867 \quad (3.22)$$

$$\ln(T_{UP}) = -0,2080 \ln(d) + 5,4008, \quad R = 0,9809 \quad (3.23)$$

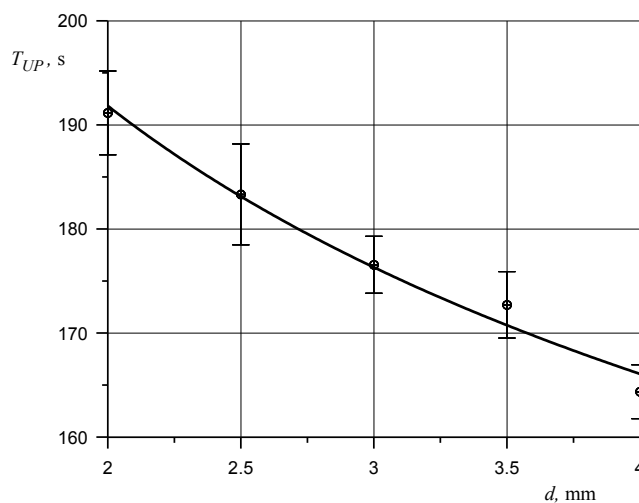
$$\ln(T_{UP}) = 0,5592 \ln(m_{BIP}) + 3,0863, \quad R = 0,9662 \quad (3.24)$$



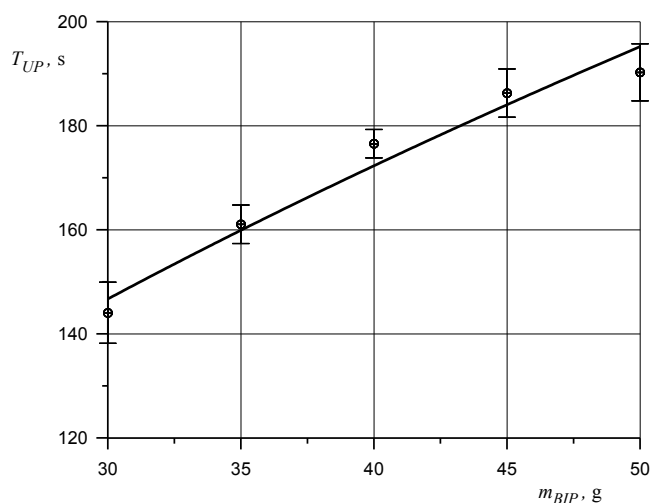
Rys. 3.41. Zależność czasu uplastyczniania T_{up} od zawartości wody f_W w tworzywie

Wyznaczony za pomocą plastometru BIP czas uplastyczniania T_{up} może być wartością odniesienia do ustalenia czasu uplastyczniania tworzywa w komorze przetłocznej w procesie prasowania lub w układzie uplastyczniającym wtryskarki w procesie wtryskiwania. Ustalenie czasu uplastyczniania tworzywa, który można odnieść do czasu uplastyczniania w układzie uplastyczniającym wtryskarki wymaga ustalenia dodatkowych założeń wynikających z daleko idących uproszczeń złożonego procesu wtryskiwania. Należy zatem uwzględnić, że w układzie uplastyczniającym wtryskarki, podczas przetwórstwa tworzyw fenolowo-formaldehydowych, stosuje się zazwyczaj niższą temperaturę, niż 145°C. Zdecydowanie inna jest też ilość tworzywa mogącego znajdować się w układzie uplastyczniającym wtryskarki, niż w komorze zasypowej plastometru. Poza tym tworzywo przemieszczając się w układzie uplastyczniającym ulega mieszanii, co uniemożliwia powstanie niekorzystnego rozkładu różnego stopnia uplastycznienia warstw tworzywa, tak jak ma to miejsce w specjalnej formie tłocznej plastometru BIP.

Wyznaczenie innych parametrów technologicznych prasowania oraz wtryskiwania wymaga wykonania większej liczby pomiarów przy odpowiednich założeniach. Ustalenie czasu utwardzania tworzywa oraz temperatury formy prasowniczej lub wtryskowej wymaga wykonanie kilkunastu pomiarów przy różnej temperaturze formy plastometru oraz długich czasach przetrzymywania tworzywa w plastometrze ustalając najdłuższy czas przetrzymywania T_{Wmax} tworzywa w komorze zasypowej plastometru.



Rys. 3.42. Czas uplastyczniania T_{UP} w zależności od średnicy kanału przepływowego d dyszy plastometru BIP



Rys. 3.43. Czas uplastyczniania T_{UP} w funkcji masy m_{BIP} tworzywa użytego do badań

Na podstawie wyników badań przetwarzalności można wyznaczyć w przybliżeniu czas przetrzymywania T_{Wmax} tworzywa w komorze zasypowej plastometru. Czas T_{Wmax} przy pomiarach prowadzonych w temperaturze 145°C wynosi 400 sekund zaś w temperaturze 165°C czas ten wynosi 210 sekund. Jednak, o ile początek czasu jest prosty do ustalenia (zaczyna się w chwili $T = 0$), o tyle ustale-

nie jego końca jest kłopotliwe z tego względu, że zewnętrzna warstwa tworzywa przylegająca do ogrzanej formy utwardza się szybciej niż warstwy położone głębiej. Przy dłuższych czasach przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru wyciskanie tworzywa przez dyszę plastometru jest utrudnione mimo, że w głębszych warstwach tworzywa oddalonych od ścianek może jeszcze nie być utwardzone. Zatem aby otrzymać wartość czasu utwardzania w danej temperaturze należy otrzymaną wartość czasu T_{wmax} zwiększyć o około 10% do 20%, co daje wyniki zbliżone do danych zawartych w literaturze [171, 174]. I tak na przykład, przy ustalonej temperaturze formy prasowniczej lub wtryskowej równej 145°C, czas utwardzania tworzywa, w ilości 40 g, wypełniającego gniazdo formujące o wymiarach zbliżonych do wymiarów komory zasypowej plastometru, powinien wynosić około 240 sekund.

Ze względu na możliwości skrócenia czasu przetwórstwa, czyli ze względów ekonomicznych, najkorzystniejszą temperaturą formy prasowniczej lub wtryskowej będzie ta wartość temperatury formy plastometru, przy której otrzymano najkrótszy czas utwardzania. Na podstawie wyników badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehidowego można wnioskować, że powinna to być najwyższa wartość temperatury z badanego zakresu. Jednak, przy wyznaczaniu wartości temperatury formy koniecznie należy brać pod uwagę jakość otrzymywanych wytworów. Jest to szczególnie ważne w przypadku wyprasek o złożonym kształcie i długiej drodze przepływu tworzywa. Poprawę jakości oraz zapewnienie lepszego wypełniania gniazda formującego można uzyskać np. poprzez obniżenie temperatury formy. Jakość wyprasek określa się poprzez badanie właściwości gotowych wyprasek innymi metodami oraz poprzez wizualne badanie ich powierzchni. Jakość powierzchni wyprasek można również określić w wyniku obserwacji powierzchni wypraski (rys. 3.1) pozostałej w komorze zasypowej plastometru BIP po prasowaniu właściwym.

Ciśnienie prasowania czy wtryskiwania można ustalić po przeprowadzeniu badań przetwarzalności za pomocą plastometru BIP przy różnych wartościach ciśnienia prasowania właściwego. Podobnie jak przy doborze temperatury formy plastometru, wartość ciśnienia prasowania lub wtryskiwania można ustalić mając na uwadze czynniki ekonomiczne oraz jakościowe. W przypadku ustawienia, podczas pomiarów za pomocą plastometru BIP, wartości ciśnienia prasowania wstępnego p_w oraz prasowania właściwego p_{BIP} tak, aby odpowiadały ciśnieniu stosowanemu w układzie uplastyczniającym wtryskarki oraz ciśnieniu wtryskiwania, można zwiększyć dokładność wyznaczania szukanych parametrów.

Natomiast przy doborze wartości czasu prasowania lub wtryskiwania nie należy kierować się tylko uzyskanymi podczas badań przetwarzalności za pomocą

zmodernizowanego plastometru BIP wartościami czasu prasowania właściwego T_{BIP}^* odpowiadającemu największemu masowemu natężeniu przepływu. Po wyznaczeniu wartości czasu, w którym nastąpi wywarcie ciśnienia prasowania bądź wtryskiwania, należy wykonać pomiar przetwarzalności przy użyciu zmodernizowanego plastometru BIP przy czasie T_w równym tej wartości, a następnie przeanalizować otrzymaną zależność natężenia przepływu od czasu prasowania właściwego. W przypadku, gdyby okazało się, że ten czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru nie odpowiada największemu masowemu natężeniu przepływu, wówczas należy zmienić, przyjętą wartość czasu prasowania lub wtryskiwania, ewentualnie zweryfikować wartości pozostałych parametrów technologicznych.

3.6. Wnioski i ustalenia

Wyniki przeprowadzonych badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego Polofen FF1WHG za pomocą standardowego oraz zmodernizowanego plastometru BIP, a także ich porównanie pozwalają na sformułowanie następujących wniosków i ustaleń.

Największe masowe natężenie przepływu tworzywa, standardowy czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru wyznaczone zarówno za pomocą standardowego, jak i zmodernizowanego plastometru BIP są tym większe im jest większa wartość zawartości wody w tworzywie oraz średnica kanału przepływowego dyszy plastometru. Natomiast wzrost temperatury formy plastometru oraz masy tworzywa użytego do badań powoduje spadek wartości $\dot{G}_{max}$ oraz T_{ws} . Przebieg zmian czasu prasowania właściwego odpowiadającego pomiarom, przy których otrzymano największe masowe natężenie przepływu tworzywa, w funkcji każdego z czynników zmiennych jest przeciwny niż $\dot{G}_{max}$ oraz T_{ws} w funkcji tych samych czynników.

Do uplastycznienia większej masy tworzywa o małej zawartości wody w stosunkowo niskiej temperaturze formy plastometru jest potrzebne więcej czasu, niż do uplastycznienia małej masy tworzywa o dużej zawartości wody w wysokiej temperaturze formy plastometru.

Przeprowadzona modernizacja plastometru BIP poszerzyła jego możliwości badawcze i poznawcze, co umożliwia bardziej wnikliwe i szczegółowe rozpoznanie właściwości przetwórczych tworzywa fenolowo-formaldehydowego poprzez analizę zależności otrzymywanych podczas prasowania właściwego.

Charakterystykę właściwości przetwórczych tworzywa fenolowo-formaldehydowego można w dużej mierze oprzeć na zależności masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa od czasu prasowania właściwego T_{BIP} . Stan tworzywa, tzn. jego

uplastycznienie bądź usieciowanie, można określić w sposób opisowy na podstawie przebiegu tej zależności.

Podczas prasowania tworzywa w stanie częściowo uplastycznionym oraz uplastycznionym otrzymane niemonotoniczne zależności masowego natężenia przepływu tworzywa w funkcji czasu prasowania właściwego mają zazwyczaj dwa maksima, ze stosunkowo krótkim odstępem czasu. Przy prasowaniu tworzywa w stanie uplastycznionym drugie maksimum ma wyraźnie większą wartość niż pierwsze, a czas pomiędzy nimi jest krótszy niż przy tworzywie częściowo uplastycznionym.

Sieciowanie tworzywa powoduje, że przepływ tworzywa przez kanał przepływowy dyszy plastometru jest nierównomierny, co ma odzwierciedlenie w dużych wahaniami wartości masowego natężenia przepływu podczas prasowania właściwego. Im tworzywo jest bardziej usieciowane, tym te wahania są mniejsze i coraz mniejsze są wartości natężenia przepływu tworzywa przy kolejnych maksimach.

Różnice między wynikami otrzymanymi podczas pomiarów za pomocą standardowego plastometru BIP oraz za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP wynoszą w niektórych przypadkach około 4%. Można zatem przyjąć, że modernizacja została dobrze przeprowadzona i wyznaczenie wskaźników przetwarzalności za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP jest poprawne.

Pomiary wskaźników przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP, takich jak największe masowe natężenie przepływu tworzywa, standardowy czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru, a także czasu uplastycznienia można wyznaczyć według nowego sprawniejszego przeprowadzania badań przetwarzalności.

Przybliżone wyznaczenie standardowego czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP oraz czasu uplastycznienia jest możliwe po wykonaniu zaledwie dwóch pomiarów za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP. Przy czym jeden pomiar należy wykonać dla tworzywa w stanie uplastycznionym, a drugi dla tworzywa w stanie częściowo usieciowanym.

Najdłuższy czas przetrzymywania w komorze zasypowej plastometru tworzywa fenolowo-formaldehydowego zmienia się w sposób znaczący tylko w wyniku zmiany temperatury formy. Przy temperaturze 145°C wynosi 400 sekund, a w temperaturze 165°C wynosi 210 sekund. Przy ustalaniu temperatury formy w procesie wtryskiwania lub prasowania należy znaleźć kompromis pomiędzy długością czasu utwardzania a jakością otrzymywanych wytworów. Im krótszy czas utwardzania, a więc wyższa temperatura, tym mniej korzystne mogą być właściwości mechaniczne wypraski z powodu nierównomiernego usieciowania

tworzywa utrudniającego przekazywanie ciepła w całej masie wypraski. Nierównomierne usieciowanie wynika z kolei z niekorzystnego rozkładu stopnia reakcji polimeryzacji zachodzącej podczas przetwórstwa.

Wykonywanie w procesie prasowania bądź wtryskiwania wyprasek o mniej-szej masie jest łatwiejsze z uwagi na bardziej równomierne uplastycznienie i późniejsze sieciowanie, co zapewne nie pozostaje bez wpływu na jakość i wytrzymałość tych wyprasek.

Badania przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego pozwalają na ustalenie podstaw technologicznych umożliwiających dobranie wybranych parametrów technologicznych takich jak: temperatura formy, czas utwardzania, czas uplastyczniania tworzywa, czas prasowania lub wtryskiwania oraz ciśnienie prasowania lub wtryskiwania.

Rozdział IV

BADANIA PORÓWNAWCZE

4.1. Ustalenie drogi przepływu tworzywa

Do weryfikacji ostatniej tezy badawczej konieczne było ustalenie wspólnego czynnika, wartości wymiernej, którego wyznaczenie jest możliwe zarówno za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP, jak i za pomocą formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym. Metoda gniazda spiralnego umożliwia wyznaczenie wskaźnika przetwarzalności, którym jest długość części pomiarowej otrzymanej wypraski tłocznej. Należało zatem wyznaczyć z uzyskanych wyników badań przetwarzalności za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP parametr adekwatny do tej wielkości, uwzględniając ogólne warunki prowadzenia pomiarów.

Ustalono, że będzie to droga przepływu L_{BIP} tworzywa w teoretycznym kanale przepływowym plastometru BIP o przekroju kołowym, którego średnica jest równa średnicy kanału przepływowego d dyszy plastometru, natomiast jego długość jest równa drodze przepływu tworzywa. Droga przepływu L_{BIP} tworzywa może odpowiadać długości L_{GS} części pomiarowych wypraski tłocznej otrzymanej w wyniku badań przetwarzalności za pomocą formy doświadczalnej.

Inną wielkością, która może być zamienną wobec drogi przepływu L_{BIP} , jak również względem drogi przepływu L_{GS} , jest objętość V_{BIP} tworzywa wyciśniętego przez dyszę plastometru BIP i odpowiednio objętość V_{GS} części pomiarowej wypraski tłocznej uzyskanej za pomocą formy doświadczalnej.

Wartość L_{BIP} jest wyznaczana zgodnie ze wzorem 2.15 na podstawie przemieszczenia stempla X plastometru BIP oraz średnicy kanału przepływowego d dyszy plastometru (rys. 2.9). W części pomiarów, gdy czas prasowania właściwego T_{BIP} był krótszy niż 19,8 sekund, to wartości przemieszczenia stempla X plastometru są w zasadzie takie same dla danej masy m_{BIP} tworzywa użytego do pomiaru. Branie pod uwagę wartości X odpowiadające największemu masowemu natężeniu przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa (przykłady zamieszczone w tabeli 4.1), nie jest trafne. Wyniki obliczeń, dla poszczególnych pomiarów, drogi L_{BIP} są prawie takie same. Podobnie jest z wynikami obliczeń objętości V_{BIP} . Dlatego też, takie bezpośrednie

porównanie L_{BIP} z L_{GS} wydaje się nie być właściwe. Należy uwzględnić czynniki mogące mieć wpływ na wartości wskaźników przetwarzalności otrzymywanymi obiema metodami nie jest wystarczające, ze względu na zastrzeżenia dotyczące przeprowadzania pomiarów przetwarzalności tymi metodami.

Tabela 4.1

Przykładowe wyniki badań zmodernizowaną metodą BIP według programu statycznego zdeteminowanego selekcyjnego jednoczynnikowego po pięciokrotnym powtórzeniu

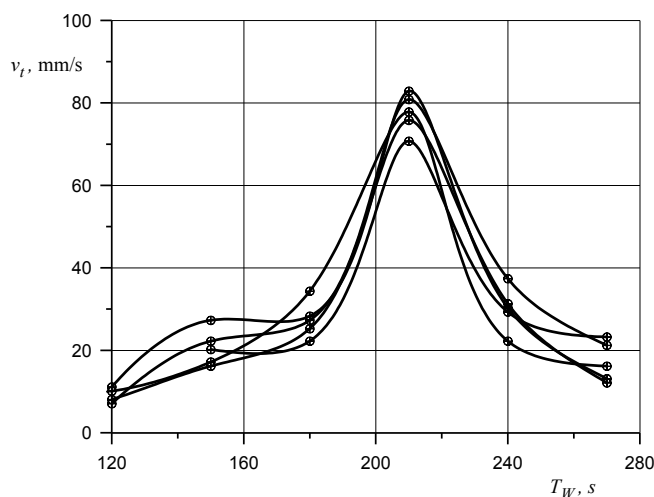
$T_w [s]$	$\bar{T}_{BIP} [s]$	$\bar{m}_{BIP} [g]$	$\bar{G} [g/s]$	$\bar{v} [mm/s]$	$\bar{X} [mm]$
150	19,8	40,000	0,21	0,100	1,762
180	19,8	40,002	0,39	0,183	3,417
210	1,7	40,000	7,54	3,540	5,627
240	1,0	40,001	11,71	5,502	5,284
270	0,9	39,999	13,27	6,233	5,146
300	1,2	40,001	11,52	5,412	6,055
330	6,1	40,003	1,73	0,813	4,784

Pomiar metodą BIP polega na prasowaniu nagrzanego tworzywa, a więc wytworzeniu ciśnienia prasowania właściwego po określonym czasie przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP. Natomiast badania przetwarzalności za pomocą formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym polegają na prasowaniu tworzywa z osiągnięciem ciśnienia prasowania wynoszącego 20 MPa z chwilą zamknięcia formy. Ciśnienie jest utrzymywane przez cały czas, w którym tworzywo poprzez nagrzewanie ulega uplastycznieniu wypełniając wówczas gniazdo formujące po osiągnięciu określonej lepkości, która rośnie, a następnie maleje z powodu sieciowania. W metodzie BIP ciśnienie prasowania wstępnego jest stosunkowo nieduże i służy głównie do zagęszczenia granulatu tworzywa, które po wysypaniu do komory zasypowej ułożone jest swobodnie. Prasowanie wstępne powoduje, że sprasowany granulát uplastycznia się bardziej równomiernie. Przepływ tworzywa przez kanał przepływowy dyszy plastometru w trakcie pomiaru metodą BIP jest wywoływany w chwili wywarcia ciśnienia p_{BIP} prasowania właściwego wynoszącego 60 MPa. W związku z tym, określenie średniej drogi

L_{BIPsr} poprzez wyznaczenie prędkości przepływu v_t tworzywa, a następnie średniej prędkości $v_{t\bar{s}r}$ w zakresie standardowego czasu przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP wydaje się być bardziej właściwe. Powinno pozwolić to na przybliżenie do siebie wyników pomiarów za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP oraz formy doświadczalnej. Przy czym tworzywo może wypełniać kanał przepływowy po uzyskaniu określonej lepkości. Tworzywo taką lepkość uzyskuje w chwili osiągnięcia wartości umownie przyjętego masowego natężenia przepływu $\dot{G}_s$. Brak zdolności do wypełniania gniazda następuje po spadku natężenia przepływu do wartości $\dot{G}_s$.

Zależność prędkości przepływu v_t tworzywa od czasu przetrzymywania T_w otrzymuje się analogicznie jak zależność masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ od czasu T_w .

Wykonano obliczenia prędkości przepływu v_t tworzywa na podstawie wyników pomiarów przeprowadzonych za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP opisanych w rozdziale III. Na podstawie wykonanych obliczeń sporządzono wykres zależności $v_t = f(T_w)$, których przykład, dla $t_{BIP} = 165^\circ\text{C}$ zamieszczono na rysunku 4.1.



Rys. 4.1. Prędkość przepływu v_t tworzywa w funkcji czasu przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP przy $t_{BIP} = 165^\circ\text{C}$, $f_w = 2,6\%$, $d = 3,0\text{ mm}$ oraz $m_{BIP} = 40\text{ g}$ dla kolejnych powtórzeń

Wykonano aproksymację funkcji dyskretnych z pięciu powtórzeń (rys. 4.1). Następnie wyznaczono wartości średniej prędkości przepływu $v_{t\bar{s}r}$ tworzywa w określonych warunkach w teoretycznym kanale przepływowym plastometru BIP (wzór 2.14).

Obliczenia v_{tsr} wykonano przy następujących założeniach: opory tarcia, jakie mogłyby wystąpić w czasie przepływu pomiędzy uplastycznionym tworzywem a ściankami teoretycznego kanału przepływowego plastometru są pomijalnie małe, a zmiany gęstości ρ tworzywa w czasie pomiaru są nieznaczne i nie mają większego wpływu na przepływ tworzywa.

Wartości średniej prędkości przepływu v_{tsr} tworzywa uzyskano poprzez całkowanie funkcji regresji w granicach standardowego czasu przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru (tab. 3.6) i podzielenie otrzymanego wyniku przez standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru. Wyniki zestawiono w tabeli 4.2.

Zestawione w tabeli 4.2 wartości średniej prędkości v_{tsr} przemnożone przez średnie wartości czasu prasowania właściwego T_{BIPsr} , a więc czasu przepływu tworzywa wyznaczonego adekwatnie do v_{tsr} , dają wartości średniej drogi przepływu L_{BIPsr} tworzywa przez teoretyczny kanał przepływowy dyszy plastometru. Następnie obliczając pola powierzchni przekroju poprzecznego tego kanału i mnożąc przez otrzymaną wartość otrzymuje się średnią objętość V_{BIPsr} tworzywa jaką można wycisnąć przez dyszę plastometru podczas pomiarów przetwarzalności metodą BIP.

Jednak takie obliczenia L_{BIPsr} oraz V_{BIPsr} nie uwzględniają czynników mogących mieć istotny wpływ na ich wartość. W związku z tym wykonano dalsze badania mające na celu znalezienie zależności łączących w sobie wskaźniki przetwarzalności oraz czynniki zmienne.

Tabela 4.2

Końcowe rezultaty obliczeń średniej prędkości przepływu v_{tsr} tworzywa w określonych warunkach w teoretycznym kanale przepływowym zmodernizowanego plastometru BIP

A	$t_{BIP} = 145^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP} = 150^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP} = 155^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP} = 160^{\circ}\text{C}$	$t_{BIP} = 165^{\circ}\text{C}$
	1048,27	417,12	157,79	91,40	50,02
B	$f_w = 2,1\%$	$f_w = 2,4\%$	$f_w = 2,6\%$	$f_w = 3,2\%$	$f_w = 3,4\%$
	141,11	147,33	157,79	145,05	192,95
C	$d = 2,0 \text{ mm}$	$d = 2,5 \text{ mm}$	$d = 3,0 \text{ mm}$	$d = 3,5 \text{ mm}$	$d = 4,0 \text{ mm}$
	225,08	187,27	157,79	265,14	395,35
D	$m_{BIP} = 30 \text{ g}$	$m_{BIP} = 35 \text{ g}$	$m_{BIP} = 40 \text{ g}$	$m_{BIP} = 45 \text{ g}$	$m_{BIP} = 50 \text{ g}$
	326,64	252,21	157,79	82,91	60,93

4.2. Badania uzupełniające za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP

Określenie modelu matematycznego pozwalającego na ustalenie współzależności pomiędzy wybranymi wynikami badań przetwarzalności wykonanymi za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP a wynikami badań z wykorzystaniem formy doświadczalnej, wymaga połączenia w jednym wyrażeniu matematycznym wszystkich czynników mających wpływ na przetwarzalność tworzywa fenolowo-formaldehidowego.

Należy podkreślić, że badania zrealizowane według programu statycznego zdeterminowanego selekcyjnego jednoczynnikowego, pozwoliły na określenie wpływu pojedynczych czynników zmiennych takich jak: temperatura formy t_{BIP} plastometru, zawartość wody f_w w tworzywie, średnica kanału przepływowego d dyszy plastometru oraz masa m_{BIP} tworzywa użytego do badań, na największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa, standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP, prędkość przepływu v_t oraz drogę przepływu L_{BIP} tworzywa za pomocą plastometru BIP. Jakikolwiek postępowanie łączące poszczególne funkcje opisujące wymienione zależności w jeden model matematyczny jest niewłaściwe ze względów merytorycznych oraz zastrzeżeń związanych z analizą statystyczną.

Dlatego model matematyczny, łączący w sobie wszystkie czynniki zmienne objęte programem badań opisanym w rozdziale III oraz dodatkowo ciśnienie prasowania właściwego, wyznaczono w wyniku przeprowadzenia badań uzupełniających zgodnie z programem statycznym zdeterminowanym dwuwartościowym.

4.2.1. Technika prowadzenia pomiarów

Sposób wykonywania pomiarów przetwarzalności oraz ogólny schemat postępowania prowadzący do wyznaczenia wskaźników przetwarzalności zostały omówione w rozdziale III w części dotyczącej zmodernizowanego plastometru BIP. Sposoby obliczeń prędkości v_t , v_{tsr} , drogi przepływu L_{BIP} , L_{BIPsr} tworzywa, czasu T_{BIPsr} oraz objętości V_{sr} zamieszczono w rozdziale II.

Otrzymanie funkcji obiektu opisanej ogólnym modelem typu:

$$z_j = F(t_{BIP}, f_w, d, m_{BIP}, p_{BIP}) \quad (4.1)$$

przy realizacji programu statycznego zdeterminowanego dwuwartościowego wymaga wykonania serii pomiarów w 32 układach wartości czynników zmiennych (tab. 4.3). Każdą serię pomiarów wykonano z pięciokrotnym powtórzeniem ($r = 5$).

Czynniki zmienne zostały określone poprzez dwie wartości graniczne:

- temperatury formy $t_{BIP} = 145^{\circ}\text{C}$ oraz $t_{BIP} = 165^{\circ}\text{C}$,
- zawartości wody $f_w = 2,1\%$ oraz $f_w = 3,4\%$,
- średnicy kanału przepływowego dyszy $d = 2,0 \text{ mm}$ oraz $d = 4,0 \text{ mm}$,
- masy tworzywa użytego do badań $m_{BIP} = 30 \text{ g}$ oraz $m_{BIP} = 50 \text{ g}$,
- ciśnienia prasowania właściwego $p_{BIP} = 20 \text{ MPa}$ oraz $p_{BIP} = 60 \text{ MPa}$.

W tabeli 4.3 symbole $\check{t}_{BIP}$, $\check{f}_w$, $\check{d}$, $\check{m}_{BIP}$ oraz $\check{p}_{BIP}$ oznaczają odpowiednio:

$$\check{t}_{BIP} = \left(t_{BIP} - \frac{t_{BIP1} + t_{BIP2}}{2} \right) \frac{2}{t_{BIP2} - t_{BIP1}} \quad (4.2)$$

$$\check{f}_w = \left(f_w - \frac{f_{w1} + f_{w2}}{2} \right) \frac{2}{f_{w2} - f_{w1}} \quad (4.3)$$

$$\check{d} = \left(d - \frac{d_1 + d_2}{2} \right) \frac{2}{d_2 - d_1} \quad (4.4)$$

$$\check{m}_{BIP} = \left(m_{BIP} - \frac{m_{BIP1} + m_{BIP2}}{2} \right) \frac{2}{m_{BIP2} - m_{BIP1}} \quad (4.5)$$

$$\check{p}_{BIP} = \left(p_{BIP} - \frac{p_{BIP1} + p_{BIP2}}{2} \right) \frac{2}{p_{BIP2} - p_{BIP1}} \quad (4.6)$$

Otrzymane wartości wpisano do tabeli 4.3.

Natomiast funkcja obiektu może być zidentyfikowana modelem matematycznym w postaci wielomianu:

$$\begin{aligned} z_j = & b_0 + b_A t_{BIP} + b_B f_w + b_C d + b_D m_{BIP} + b_E p_{BIP} + b_{AB} t_{BIP} f_w + \\ & + b_{AC} t_{BIP} d + b_{AD} t_{BIP} m_{BIP} + b_{AE} t_{BIP} p_{BIP} + b_{BC} f_w d + b_{BD} f_w m_{BIP} + \\ & + b_{BE} f_w p_{BIP} + b_{CD} d m_{BIP} + b_{CE} d p_{BIP} + b_{DE} m_{BIP} p_{BIP} \end{aligned} \quad (4.7)$$

gdzie: b_0 , b_A , b_B , ..., b_{DE} są współczynnikami regresji. Interakcje trzeciego i czwartego rzędu zostały pominięte z uwagi na niewielkie znaczenie statystyczne.

Tabela 4.3

Układy serii pomiarów programu statycznego zdeterminowanego dwuwartościowego

<i>Układ</i>	$\check{t}_{BIP}$	$\check{f}_W$	$\check{d}$	$\check{m}_{BIP}$	$\check{p}_{BIP}$	t_{BIP}	f_W	d	m_{BIP}	p_{BIP}
1	-1	-1	-1	-1	-1	145	2,1	2,0	30	20
2	+1	-1	-1	-1	-1	165	2,1	2,0	30	20
3	-1	+1	-1	-1	-1	145	3,4	2,0	30	20
4	+1	+1	-1	-1	-1	165	3,4	2,0	30	20
5	-1	-1	+1	-1	-1	145	2,1	4,0	30	20
6	+1	-1	+1	-1	-1	165	2,1	4,0	30	20
7	-1	+1	+1	-1	-1	145	3,4	4,0	30	20
8	+1	+1	+1	-1	-1	165	3,4	4,0	30	20
9	-1	-1	-1	+1	-1	145	2,1	2,0	50	20
10	+1	-1	-1	+1	-1	165	2,1	2,0	50	20
11	-1	+1	-1	+1	-1	145	3,4	2,0	50	20
12	+1	+1	-1	+1	-1	165	3,4	2,0	50	20
13	-1	-1	+1	+1	-1	145	2,1	4,0	50	20
14	+1	-1	+1	+1	-1	165	2,1	4,0	50	20
15	-1	+1	+1	+1	-1	145	3,4	4,0	50	20
16	+1	+1	+1	+1	-1	165	3,4	4,0	50	20
17	-1	-1	-1	-1	+1	145	2,1	2,0	30	60
18	+1	-1	-1	-1	+1	165	2,1	2,0	30	60
19	-1	+1	-1	-1	+1	145	3,4	2,0	30	60
20	+1	+1	-1	-1	+1	165	3,4	2,0	30	60
21	-1	-1	+1	-1	+1	145	2,1	4,0	30	60
22	+1	-1	+1	-1	+1	165	2,1	4,0	30	60
23	-1	+1	+1	-1	+1	145	3,4	4,0	30	60
24	+1	+1	+1	-1	+1	165	3,4	4,0	30	60
25	-1	-1	-1	+1	+1	145	2,1	2,0	50	60
26	+1	-1	-1	+1	+1	165	2,1	2,0	50	60
27	-1	+1	-1	+1	+1	145	3,4	2,0	50	60
28	+1	+1	-1	+1	+1	165	3,4	2,0	50	60
29	-1	-1	+1	+1	+1	145	2,1	4,0	50	60
30	+1	-1	+1	+1	+1	165	2,1	4,0	50	60
31	-1	+1	+1	+1	+1	145	3,4	4,0	50	60
32	+1	+1	+1	+1	+1	165	3,4	4,0	50	60

W badaniach prowadzonych według tego programu za czynniki wynikowe obok największego masowego natężenia przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa oraz standardowego czasu przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru przyjęto średnią prędkość przepływu v_{tsr} tworzywa w kanale przepływowym dyszy plastometru, a także średni czas prasowania właściwego, których wartości zostały poddane dalszej analizie statystycznej.

Obliczono współczynniki regresji i wyznaczono model matematyczny. Następnie za pomocą testu t – Studenta dokonano statystycznej oceny istotności wpływu czynników zmiennych zgodnie z tokiem postępowania podawanym w literaturze [100, 139, 146] wyznaczając wartości statystyk t – Studenta. Przy czym spełnienie zależności (2.16) określa czy dany współczynnik regresji jest istotny przy założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$ oraz stopniach swobody $f = r - 1 = 4$. W dalszej kolejności wykonano stosowne obliczenia sprawdzając za pomocą testu F adekwatność otrzymanego modelu do rzeczywistych wyników pomiarów.

4.2.2. Wyniki badań

Przykładowe wyniki badań uzupełniających za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP zamieszczono w tabeli 4.4. Przy czym dotyczą one numeru 1 układu pomiarów odpowiednich czynników zmiennych tak, jak podano w tabeli 4.3.

Tabela 4.4

Wyniki badań zmodernizowaną metodą BIP według programu statycznego zdeternowanego dwuwartościowego dla układu 1 realizowanego przy $n=5$

$T_w [s]$	$\bar{T}_{BIP} [s]$	$\bar{m}_{BIP} [g]$	$\bar{G} [g/s]$	$\bar{v} [mm/s]$	$\bar{X} [mm]$	$\bar{v}_t [mm/s]$
150	9,9	30,002	1,20	0,563	5,345	272,38
180	3,3	30,001	3,59	1,688	5,361	817,13
210	1,5	29,999	7,70	3,616	5,124	1750,20
240	6,7	30,001	1,81	0,848	5,431	410,61
270	19,6	30,001	0,60	0,280	5,268	135,51

Tabela 4.5

Wyniki obliczeń uśrednionej objętości tłoczywa przy $n=5$

<i>Układ</i>	$\bar{T}_{ws} [s]$	$\bar{v}_{tsr} [mm/s]$	$\bar{T}_{BIPsr} [s]$	$\bar{V}_{BIPsr} [mm^3]$
1	48,40	1347,66	1,92	8118,84
2	12,00	44,27	19,80	2752,62
3	67,00	1286,95	1,88	7594,23
4	27,88	129,04	19,80	8022,53
5	73,60	362,93	1,72	7849,46
6	26,78	55,29	16,28	11280,74
7	92,00	414,62	1,54	8007,38
8	56,90	78,57	12,10	12104,08
9	17,95	709,25	14,60	32462,65
10	12,12	25,98	19,80	1615,50
11	41,08	915,59	7,40	21282,34
12	10,48	20,30	19,80	1262,00
13	36,04	250,15	8,20	25551,17
14	14,96	21,07	19,80	5239,74
15	65,10	291,52	7,00	25725,64
16	31,00	39,63	19,80	9856,54
17	71,74	2781,79	1,4	11878,33
18	20,58	52,64	19,8	3277,52
19	115,41	2788,04	1,4	11961,45
20	47,29	272,38	13,0	11125,66
21	123,45	730,42	1,1	10302,16
22	45,50	100,75	8,8	11117,96
23	166,94	818,07	1,1	10872,55
24	89,11	201,24	4,4	11008,77
25	27,65	1579,32	5,6	27857,33
26	15,15	34,43	19,8	2141,62
27	66,27	1895,33	4,7	28041,00
28	26,87	41,95	19,8	2609,46
29	56,73	531,49	4,3	28531,42
30	26,23	40,67	19,8	10119,56
31	113,99	616,85	3,6	28209,6
32	48,50	75,77	19,8	18851,69

Na podstawie tych wyników wyznaczono największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa oraz standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP według schematu postępowania omówionego w rozdziale III. Oprócz tego obliczono średnią prędkość przepływu v_{tsr} tworzywa w teoretycznym kanale przepływowym plastometru BIP, średni czas przepływu T_{BIPsr} tworzywa w określonych warunkach w czasie pomiaru za pomocą plastometru BIP, a także średnią objętość V_{sr} wyciśniętego tworzywa. Wyniki wybranych tego typu obliczeń zamieszczono w tabeli 4.5.

4.2.3. Interpretacja i omówienie wyników badań

Korzystając z wyników badań i niektórych obliczeń (przykład zamieszczony w tabeli 4.4) przeprowadzono dalsze obliczenia wynikające z przyjętego programu badań. Wyznaczono wartości średnie czynników wynikowych oraz wariancję błędu pomiaru, a także wartości współczynników regresji wielomianu zapisanego w postaci wzoru (4.2) wraz z oceną ich istotności.

Po wstawieniu odpowiednich współczynników regresji do równania 4.7 otrzymuje się zależność pozwalającą na wyznaczenie największego masowego natężenia przepływu tworzywa przez kanał przepływowy dyszy plastometru:

$$\begin{aligned} \dot{G}_{max} = & 5,8181 - 4,6925 \check{t}_{BIP} + 0,4187 \check{f}_W + 1,8587 \check{d} - 1,2419 \check{m}_{BIP} + \\ & + 2,0387 \check{p}_{BIP} + 0,725 \check{t}_{BIP} \cdot \check{m}_{BIP} - 1,6456 \check{t}_{BIP} \cdot \check{p}_{BIP} + 0,4178 \check{m}_{BIP} \cdot \check{p}_{BIP} \end{aligned} \quad (4.8)$$

jak również standardowego czasu przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru:

$$\begin{aligned} T_{ws} = & 52,8652 - 20,906 \check{t}_{BIP} + 13,5602 \check{f}_W + 13,6233 \check{d} - 14,733 \check{m}_{BIP} + 13,2846 + \\ & - 3,2663 \check{t}_{BIP} \cdot \check{f}_W - 3,2105 \check{t}_{BIP} \cdot \check{d} + 5,9379 \check{t}_{BIP} \cdot \check{m}_{BIP} - 5,3408 \check{t}_{BIP} \cdot \check{p}_{BIP} + \\ & + 4,2108 \check{f}_W \cdot \check{p}_{BIP} - 4,9834 \check{d} \cdot \check{p}_{BIP} + 5,4947 \check{m}_{BIP} \cdot \check{p}_{BIP} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Z kolei przyjmując w równaniu (4.7) za wartość v_j średnią prędkość przepływu tworzywa otrzymano:

$$\begin{aligned} v_{tsr} = & 569,8813 - 492,686 \check{t}_{BIP} - 283,74279 \check{d} - 130,3842 \check{m}_{BIP} + 195,2677 \check{p}_{BIP} + \\ & + 283,068 \check{t}_{BIP} \cdot \check{d} + 90,3987 \check{t}_{BIP} \cdot \check{m}_{BIP} - 169,9174 \check{t}_{BIP} \cdot \check{p}_{BIP} + \\ & + 92,6713 \check{d} \cdot \check{p}_{BIP} + 45,1889 \check{m}_{BIP} \cdot \check{p}_{BIP} \end{aligned} \quad (4.10)$$

a po uwzględnieniu średniego czasu prasowania właściwego uzyskano równanie:

$$\begin{aligned} T_{BIPsr} = & 10,5562 + 6,4681 \check{t}_{BIP} - 0,7368 \check{f}_W - 1,3506 \check{d} + 2,6837 \check{m}_{BIP} + \\ & - 1,2837 \check{p}_{BIP} - 0,5812 \check{t}_{BIP} \cdot \check{d} + 0,6425 \check{d} \cdot \check{p}_{BIP} + 0,6063 \check{m}_{BIP} \cdot \check{p}_{BIP} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Po odpowiednich przekształceniach, z uwzględnieniem równań od (4.2) do (4.6), otrzymano model matematyczny wyrażony następującymi równaniami uwzględniającymi wpływ czynników zmiennych na:

- największe masowe natężenie przepływu tworzywa:

$$\begin{aligned} \dot{G}_{max} = & 25,843 - 0,213 t_{BIP} + 0,645 f_W + 0,1859 d - 1,331 m_{BIP} + 1,294 p_{BIP} + \\ & + 0,007 t_{BIP} \cdot m_{BIP} - 0,008 t_{BIP} \cdot p_{BIP} + 0,002 m_{BIP} \cdot p_{BIP} \end{aligned} \quad (4.12)$$

- standardowy czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru:

$$\begin{aligned} T_{ws} = & 210,521 + 0,728 t_{BIP} + 85,88 f_W + 73,353 d - 11,776 m_{BIP} + 3,561 + \\ & - 0,503 t_{BIP} \cdot f_W - 0,321 t_{BIP} \cdot d + 0,059 t_{BIP} \cdot m_{BIP} - 0,027 t_{BIP} \cdot p_{BIP} + \\ & + 0,324 f_W \cdot p_{BIP} - 0,249 d \cdot p_{BIP} + 0,027 m_{BIP} \cdot p_{BIP} \end{aligned} \quad (4.13)$$

- średnią prędkość przepływu tworzywa:

$$\begin{aligned} v_{tsr} = & 23633,577 - 109,289 t_{BIP} - 4856,639 d - 162,278 m_{BIP} \\ & + 118,511 p_{BIP} + 28,307 t_{BIP} \cdot d + 0,908 t_{BIP} \cdot m_{BIP} - 0,849 t_{BIP} \cdot p_{BIP} + \\ & + 4,633 d \cdot p_{BIP} + 0,226 m_{BIP} \cdot p_{BIP} \end{aligned} \quad (4.14)$$

- oraz czas prasowania właściwego:

$$\begin{aligned} T_{BIPsr} = & -123,709 + 0,821 t_{BIP} - 1,135 f_W + 6,373 d + 0,514 m_{BIP} + 0,085 p_{BIP} + \\ & - 0,058 t_{BIP} \cdot d + 0,032 d \cdot p_{BIP} - 0,006 m_{BIP} \cdot m_{BIP} \end{aligned} \quad (4.15)$$

Wykonano obliczenia adekwatności otrzymanego modelu matematycznego w postaci funkcji regresji określonych wzorami 4.12 do 4.15, których wyniki są zamieszczone w tabeli 4.6. Na ich podstawie stwierdzono, że funkcje regresji opisujące wpływ czynników zmiennych na największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa oraz standardowy czas przetrzymywania T_{ws} tworzywa w komorze zasypowej plastometru są adekwatne do wyników pomiaru w badanym zakresie zmienności czynników zmiennych. Funkcje opisana równaniem 4.14 oraz 4.15 nie są adekwatne do wyników pomiaru. Zatem jej stosowanie nie jest uzasadnione merytorycznie. Brak adekwatności jest skutkiem ograniczenia czasu prasowania do 20 sekund podczas wykonywania pomiarów. Dlatego, w niektórych układach serii pomiarów czas prasowania właściwego jest równy 19,8 sekund lub niewiele mniejszy, nawet przy najmniejszej lepkości, czyli przy największym masowym natężeniu przepływu. Wyznaczenie średniego czasu prasowania właściwego T_{BIPsr} przy wysokich wartościach masowego natężenia przepływu $\dot{G}$ tworzywa w zakresie czasu T_{ws} było obarczone dużym błędem ze względu na brak wyraźnego zróżnicowania wartości T_{BIP} .

Tabela 4.6

Wyniki obliczeń sprawdzających adekwatność modelu matematycznego do wyników badań przetwarzalności wykonanych za pomocą plastometru BIP

	$z = \dot{G}_{max}$	$z = T_{WS}$	$z = v_{t\dot{s}r}$	$z = T_{BIP\dot{s}r}$
	7,9334	46,8788	1543,7597	3,6069
	0,3897	16,8252	150,4066	17,7056
	8,7709	72,1102	1612,4172	2,1331
	1,6047	28,9913	219,0640	16,2319
	9,6497	90,5133	224,7955	0,7831
	2,1059	47,6178	-36,2854	12,5569
	10,4872	115,7447	293,4530	-0,6906
	2,9434	59,7840	32,3721	11,0831
	3,1628	-5,4522	1101,3115	11,4344
	-1,4809	-11,7540	71,3179	25,5331
	4,0003	19,7792	1169,9690	9,9606
	-0,6434	0,4122	139,9754	24,0594
	4,8803	38,1823	-217,6526	8,6106
	0,2366	19,0387	-115,3741	20,3844
	5,7178	63,4137	-148,9952	7,1369
	1,0741	31,2048	-46,7166	18,9106
	14,4666	74,6857	2088,7872	2,2144
	0,3403	23,2686	15,7646	16,3131
	15,3041	116,7601	2157,4447	0,7406
	1,1778	52,2779	84,4221	14,8394
	16,1841	98,3864	1140,5083	1,9606
	2,0578	34,1275	199,7578	13,7344
	17,0216	140,4608	1209,1657	0,4869
	2,8953	63,1368	268,4153	12,2606
	11,3684	44,3334	1646,3391	5,1219
	0,1422	16,6682	-63,3241	19,2206
	12,2059	86,4078	1714,9965	3,6481
	0,9797	45,6775	5,3334	17,7469
	13,0859	68,0342	698,0601	4,8681
	1,8597	27,5271	120,6692	16,6419
	13,9234	110,1086	766,7176	3,3944
	2,6972	56,5364	189,3266	15,1681
$S^2(z)$	1,4789	287,1279	86871,0538	5,0143
F	2,6409	4,4864	20,2120	8,6724
$F_{\alpha} = 0,05$	2,8	2,9	2,8	2,8
$F_{\alpha} = 0,01$	4,26	4,5	4,26	4,26
f_1	4	4	4	4
f_2	23	19	23	23

Podniesienie górnej granicy czasu prasowania właściwego z 20 sekund nawet do około 40 sekund nie jest wskazane. Podczas wykonywania serii pomiarów zwiększano czas przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru co 30 sekund przy temperaturze formy plastometru 145°C. Dlatego też, dłuższy czas prasowania powodowałby, że prasowanie rozpoczęte przy jednym czasie T_w mogłoby się skończyć przy drugim T_w . Zatem część tworzywa byłaby wyciśnięta przez dyszę plastometru przy pierwszym czasie T_w a część po dłuższym czasie przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru. Część tworzywa znajdującego się w komorze zasypowej pozostawałaby więc dłużej w ogrzanej formie i miałaby inny stopień uplastycznienia bądź usieciovania niż ta część, która została wyciśnięta przez dyszę plastometru kilkadziesiąt sekund wcześniej.

Zwiększenie górnej granicy czasu prasowania T_{BIP} z pewnością byłoby już nieodpowiednie przy tych seriach pomiarów, które wykonywano przy temperaturze formy 165°C, i w których czas przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej formy plastometru zwiększano nie o 30 sekund ale o 20, a niekiedy o 10 sekund.

Ponieważ do wyznaczenia wartości średniej drogi L_{BIPsr} wyznaczonej za pomocą plastometru BIP należy wykorzystać czas T_{BIPsr} a stosowanie zależności (4.15) modelu matematycznego nie jest uzasadnione statystycznie, do dalszych obliczeń wykorzystano równanie (4.12).

4.3. Badania za pomocą formy doświadczalnej

Szukaną zależność, mając na uwadze zastrzeżenia zamieszczone w punkcie 4.1, można otrzymać poprzez porównanie zależności (4.12) z modelem opisującym wpływ czynników zmiennych na wskaźnik przetwarzalności jakim jest długość części pomiarowej wypraski tłocznej. W celu otrzymania tego modelu wykonano badania przetwarzalności za pomocą formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym, w których czynnikami zmiennymi były takie wielkości jak: temperatura formy, zawartość wody w tworzywie oraz masa tworzywa użytego do badań.

4.3.1. Technika prowadzenia pomiarów

Na stole prasy hydraulicznej typu PHM-100e, stanowiącej część stanowiska badawczego (punkt 2.5.2) zamocowano formę doświadczalną z gniazdem formującym w kształcie spirali Archimedes'a. Po podłączeniu zasilania elektrycznego, nagrzano formę do temperatury pomiaru. Następnie uruchomiono prasę i wykonano pomiary przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego.

Sam pomiar przebiegał w ten sposób, że po odważeniu odpowiedniej ilości tworzywa w ilości w postaci granulatu, zasypywano je do komory zasypowej otwartej formy nagrzaną do odpowiedniej temperatury. Następnie zamykano formę i wywierano ciśnienie p_{GS} wynoszące 20 MPa. Ciśnienie to utrzymano przez czas prasowania właściwego T_{GS} równy 60 sekund. Następnie otwierano formę, wyjmowano wypraskę i wyznaczano wskaźnik przetwarzalności, poprzez zmierzenie długości spirali otrzymanej wypraski tłocznej, posługując się podziałką znajdującą się na stanowisku badawczym.

Badania przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego za pomocą formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym wykonano dla trzech czynników zmiennych, według programu statycznego zdeterminowanego kompletnego dwuwartościowego. Sposób postępowania był taki sam, jak przy wyznaczaniu funkcji charakteryzującej wpływ czynników zmiennych na wskaźniki przetwarzalności za pomocą plastometru BIP (punkt 4.2).

W badaniach jako czynniki zmienne przyjęto:

- temperaturę formy $t_{GS} = 130^{\circ}\text{C}$ oraz $t_{GS} = 150^{\circ}\text{C}$,
- zawartość wody $f_W = 2,1\%$ oraz $f_W = 3,4\%$,
- masę tworzywa użytego do badań $m_{GS} = 20\text{ g}$ oraz $m_{GS} = 30\text{ g}$.

Przy czym szukana funkcja ma postać wielomianu z interakcjami:

$$z_j = b_0 + b_1 \check{t}_{GS} + b_2 \check{f}_W + b_3 \check{m}_{GS} + b_{12} \check{t}_{GS} \check{f}_W + b_{13} \check{t}_{GS} \check{m}_{GS} + b_{23} \check{f}_W \check{m}_{GS} + b_{123} \check{t}_{GS} \check{f}_W \check{m}_{GS} \quad (4.16)$$

Symbole $\check{t}_{GS}$, $\check{f}_W$ oraz $\check{m}_{GS}$ w tym równaniu oznaczają odpowiednio:

$$\check{t}_{GS} = \left(t_{GS} - \frac{t_{GS1} + t_{GS2}}{2} \right) \frac{2}{t_{GS2} - t_{GS1}} \quad (4.17)$$

$$\check{f}_W = \left(f_W - \frac{f_{W1} + f_{W2}}{2} \right) \frac{2}{f_{W2} - f_{W1}} \quad (4.18)$$

$$\check{m}_{GS} = \left(m_{GS} - \frac{m_{GS1} + m_{GS2}}{2} \right) \frac{2}{m_{GS2} - m_{GS1}} \quad (4.19)$$

Liczba układów serii pomiarów w tym programie przy trzech czynnikach zmiennych wynosi 8, a liczba stopni swobody $f = 4$ (tab. 4.7).

Tabela 4.7

**Układy serii pomiarów programu statycznego zdeterminowanego
kompletnego dwuwartościowego**

Układ	$\check{t}_{GS}$	$\check{f}_W$	$\check{m}_{GS}$	t_{GS}	f_W	m_{GS}
1	-1	-1	-1	130	2,1	20
2	+1	-1	-1	150	2,1	20
3	-1	+1	-1	130	3,4	20
4	+1	+1	-1	150	3,4	20
5	-1	-1	+1	130	2,1	30
6	+1	-1	+1	150	2,1	30
7	-1	+1	+1	130	3,4	30
8	+1	+1	+1	150	3,4	30

Ocenę istotności współczynników regresji wykonano korzystając z testu t – Studenta, zaś sprawdzenie adekwatności funkcji obiektu za pomocą testu F.

4.3.2. Wyniki pomiarów, interpretacja i omówienie wyników badań

Wyniki badań przetwarzalności za pomocą formy doświadczalnej zamieszczono w tabeli 4.8. Znajdują się w niej wartości średniej długości spirali Archimedeśa oraz wyniki obliczeń średniej objętości części pomiarowych otrzymanych wyprasek tłocznych.

Wykonane w dalszej kolejności obliczenia oceny istotności oraz adekwatności przyjętego modelu matematycznego zestawiono w tabeli 4.9.

Obliczenia istotności współczynników regresji modelu matematycznego (4.16) wskazują, że wpływ temperatury formy, zawartości wody w tworzywie oraz masy tworzywa użytego do badań na długość części pomiarowej wypraski tłocznej otrzymanej za pomocą formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym ma charakter wielomianu stopnia pierwszego z jedną podwójną interakcją:

$$L_{GS} = 377 - 49,25 \check{t}_{GS} + 34 \check{f}_W + 61,25 \check{m}_{GS} - 14 \check{t}_{GS} \cdot \check{m}_{GS} \quad (4.20)$$

Tabela 4.8

Wyniki pomiarów i obliczeń otrzymanych podczas badań za pomocą formy doświadczalnej realizowanych z pięciokrotnym powtórzeniem

Układ	$\bar{L}_{GS}$	$\bar{V}_{GS}$
1	326	3260
2	252	2520
3	376	3760
4	309	3090
5	461	4610
6	333	3330
7	542	5420
8	417	4170

Tabela 4.9

Wyniki obliczeń współczynników regresji oraz ocena ich istotności, a także adekwatności modelu matematycznego do wyników pomiarów wykonanych z użyciem formy doświadczalnej

Układ	$S^2(z)$	$Z = \bar{L}_{GS}$	$\check{t}_{GS} Z$	$\check{f}_W Z$	$\check{m}_{GS} Z$	$\check{t}_{GS} \check{f}_W Z$	$\check{t}_{GS} \check{m}_{GS} Z$	$\check{f}_W \check{m}_{GS} Z$	$\check{t}_{GS} \check{f}_W \check{m}_{GS} Z$	$\check{z}$
1	17,5	326	-326	-326	-326	326	326	326	-326	317
2	82,5	252	252	-252	-252	-252	-252	252	252	247
3	67,5	376	-376	376	-376	-376	376	-376	376	385
4	30,0	309	309	309	-309	309	-309	-309	-309	315
5	17,5	461	-461	-461	461	461	-461	-461	461	468
6	95,0	333	333	-333	333	-333	333	-333	-333	341
7	57,5	542	-542	542	542	-542	-542	542	-542	536
8	107,5	417	417	417	417	417	417	417	417	409
Σ		3016	-394	272	490	10	-112	58	-4	$S^2(z) = 145$
b		377,00	-49,25	34,00	61,25	1,25	-14,00	7,25	-0,50	$F = 2,44$
t(b)		138,38	18,08	12,48	22,48	0,46	5,14	2,66	0,18	$F_\alpha = 9,12$

Po odpowiednich przekształceniach wzór (4.20) przybiera postać:

$$L_{GS} = -363,27 + 2,075 t_{GS} + 52,36 f_w + 51,45 m_{GS} - 0,28 t_{GS} \cdot m_{GS} \quad (4.21)$$

Objętość V_{GS} tworzywa stanowiącego część pomiarową wypraski tłocznej otrzymanej za pomocą formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym wyznaczono w wyniku pomnożenia wartości drogi L_{GS} przez pole przekroju poprzecznego kanału formującego w kształcie spirali. Wyniki obliczeń istotności współczynników regresji oraz adekwatności modelu matematycznego do wyników badań są bardzo podobne do obliczeń dotyczących drogi L_{GS} . Otrzymana funkcja ma postać:

$$V_{GS} = -3632,7 + 20,75 t_{GS} + 523,6 f_w + 514,5 m_{GS} - 2,8 t_{GS} \cdot m_{GS} \quad (4.22)$$

Analizując wyniki badań przetwarzalności za pomocą formy doświadczalnej zauważono, że masa m_{GS} tworzywa użytego do pomiarów wpływa na długość części pomiarowej L_{GS} wypraski tłocznej w sposób odmienny niż masa m_{BIP} przy pomiarach największego masowego natężenia przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP. Długość L_{GS} jest większa, jeżeli jest większa masa m_{GS} niezależnie od temperatury formy (tab. 4.7). Natomiast $\dot{G}_{max}$ maleje wraz ze zwiększeniem masy m_{BIP} tworzywa użytego do pomiarów. Zapewne jest to związane z omówionym wcześniej tworzeniem się nierównomiernego rozkładu stopnia uplastycznienia w całej masie tworzywa podczas pomiarów wskaźników przetwarzalności za pomocą plastometru BIP.

Zwiększenie temperatury formy t_{GS} powoduje zmniejszenie długości spirali, co związane jest z szybszym zachodzeniem reakcji prowadzących do utwardzenia tworzywa.

4.3.3. Porównanie modeli matematycznych

Teoretyczną zależność opisującą wpływ czynników zmiennych na wartości wskaźników przetwarzalności, takich jak największe masowe natężenie przepływu $\dot{G}_{max}$ tworzywa oraz długość części pomiarowej L_{GS} wypraski tłocznej, można otrzymać w wyniku odpowiednich przekształceń wyrażeń (4.12) oraz (4.21).

Poprzez wyznaczenie z równania (4.21) zawartości wody f_w i wstawieniu otrzymanej zależności do wyrażenia (4.12) oraz po przekształceniach otrzymuje się szukaną zależność:

$$\begin{aligned} \dot{G}_{max} = & 0,0122 L_{GS} - 0,213 t_{BIP} - 0,0255 t_{GS} + 0,1859 d - 1,331 m_{BIP} + \\ & - 0,6338 m_{GS} + 1,294 p_{BIP} + 0,007 t_{BIP} \cdot m_{BIP} + 0,0034 t_{GS} \cdot m_{GS} + \\ & - 0,008 t_{BIP} \cdot p_{BIP} + 0,002 m_{BIP} \cdot p_{BIP} + 30,3179 \end{aligned} \quad (4.23)$$

W przypadku, gdy temperatura formy plastometru BIP oraz formy z gniazdem spiralnym są sobie równe ($t_{BIP} = t_{GS} = t$) oraz, gdy tą samą wartość mają również masa tworzywa użyta do badań za pomocą plastometru BIP i formy doświadczalnej ($m_{BIP} = m_{GS} = m$), to zależność (4.23) przybiera postać:

$$\begin{aligned} \dot{G}_{max} = & 0,0122 L_{GS} - 0,2685 t + 1,1294 d - 1,9648 m + 1,294 p_{BIP} + \\ & + 0,0104 t \cdot m - 0,008 t \cdot p_{BIP} + 0,002 t \cdot p_{BIP} + 30,3179 \end{aligned} \quad (4.24)$$

lub po przekształceniu:

$$\begin{aligned} L_{GS} = & 81,9672 \dot{G}_{max} + 22,0082 t - 15,2377 d + 161,0475 m - 106,0556 p_{BIP} + \\ & - 0,85654 t \cdot m + 0,6557 t \cdot p_{BIP} - 0,1639 t \cdot p_{BIP} - 2485,0783 \end{aligned} \quad (4.25)$$

Powyższe zależności są słuszne wtedy, gdy ciśnienie prasowania podczas badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego za pomocą formy doświadczalnej oraz średnica kanału przepływowego gniazda formującego nie mają istotnego wpływu na długość części pomiarowej wypraski.

Mając na uwadze wyniki badań przetwarzalności za pomocą plastometru BIP, gdzie wszystkie czynniki zmienne stosowane w pracy mają istotny wpływ na wartości wskaźników przetwarzalności, można przypuszczać, że podobnie jest przy badaniach przetwarzalności za pomocą formy doświadczalnej. W pracy nie sprawdzono czy zależności (4.23), (4.24) oraz (4.25) są poprawne i czy istnieje istotna korelacja pomiędzy wynikami badań a wartościami uzyskanymi na podstawie tych wzorów z uwagi na omówione zastrzeżenie dotyczące prowadzenia pomiaru. Nie mniej jednak istnieje przesłanka do kontynuowania badań mających na celu sprawdzenie tej korelacji. Konieczne byłoby jednak wykonanie badań przetwarzalności za pomocą formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym z uwzględnieniem jako czynników zmiennych zarówno ciśnienia prasowania, jak i średnicy kanału przepływowego gniazda formującego.

4.4. Wnioski i ustalenia

Wyniki przeprowadzonych uzupełniających badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP oraz formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym dążących do wykazania istnienia współzależności pomiędzy rezultatami badań przetwarzalności uzyskiwanymi obiema metodami lub do jej braku, pozwala na sformułowanie następujących wniosków i ustaleń.

Charakter zmian wartości prędkości przepływu tworzywa przez kanał przepływowy dyszy plastometru BIP w zależności od czynników takich jak temperatura

formy plastometru, zawartość wody w tworzywie, średnica dyszy kanału przepływowego oraz masa tworzywa użytego do badań jest podobny do zmian wartości największego masowego natężenia przepływu w funkcji tych czynników.

Wskaźniki przetwarzalności takie jak: największe masowe natężenie przepływu, standardowy czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru, umownie przyjęte masowe natężenie przepływu oraz średnia prędkość przepływu tworzywa przez kanał przepływowy dyszy plastometru BIP maleją wraz ze zmniejszeniem wartości ciśnienia prasowania właściwego podczas pomiarów za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP.

Łączna analiza wpływu czynników zmiennych wykazała, że model matematyczny można zapisać równaniem w postaci wielomianu pierwszego stopnia z podwójnymi interakcjami. Model opisujący zmiany wartości wybranych wskaźników przetwarzalności otrzymanych przy użyciu zmodernizowanego plastometru BIP, w wyniku łącznego działania niektórych czynników zmiennych, jest adekwatny do wyników pomiarów.

Brak adekwatności modelu matematycznego charakteryzującego wpływ niektórych czynników zmiennych na średni czas prasowania właściwego jest skutkiem ograniczenia wynikającego z ustalenia górnej granicy trwania czasu prasowania właściwego.

Ustalenie górnej granicy czasu prasowania właściwego jest słuszne z uwagi na możliwość ograniczenia nieodpowiedniego wydłużania czasu przetrzymywania części tworzywa w komorze zasypowej plastometru BIP.

Wpływ temperatury formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym, zawartości wody w tworzywie oraz masy tworzywa użytej do pomiarów na długość, ewentualnie objętość, części pomiarowej wypraski tłocznej ma charakter wielomianu pierwszego stopnia z podwójną interakcją.

Zwiększanie temperatury formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym powoduje zmniejszenie długości spirali, co jest związane ze wzrostem intensywności zachodzenia reakcji prowadzących do usieciowania tworzywa przy coraz wyższej temperaturze.

Zwiększanie masy tworzywa użytego do badań przetwarzalności za pomocą formy doświadczalnej w badanym zakresie zmienności powoduje, że długość spirali, części pomiarowej otrzymanej wypraski tłocznej jest większa. Odmienny charakter tych wyników, w stosunku do zmian masowego natężenia przepływu w funkcji masy tworzywa użytego do badań za pomocą plastometru BIP (im większa masa tym mniejsze natężenie), jest związany z charakterem prowadzenia pomiaru. Podczas badań za pomocą formy z gniazdem spiralnym nie występuje, jak przy metodzie BIP, niekorzystny rozkład temperatury w tworzywie umieszczonym w komorze zasypowej formy doświadczalnej.

Pomiędzy metodą BIP a metodą gniazda spiralnego występują zasadnicze różnice co do sposobu prowadzenia pomiaru. Związane jest to z uzyskiwaniem ciśnienia prasowania właściwego w innym czasie; w metodzie BIP po upływie czasu przetrzymywania T_w tworzywa w komorze zasypowej plastometru, a w metodzie gniazda spiralnego z chwilą zamknięcia formy.

Nie znaleziono charakterystycznych, jasnych i nie budzących zastrzeżeń powiązań pomiędzy wskaźnikami przetwarzalności otrzymanymi za pomocą plastometru BIP oraz formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym. Nie mniej jednak przeprowadzone badania nie wykluczają istnienia powiązania pomiędzy wskaźnikami przetwarzalności uzyskanymi za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP i formy doświadczalnej. Ustalona zależność pomiędzy największym masowym natężeniem przepływu tworzywa wyznaczona przy użyciu zmodernizowanego plastometru BIP a długością części pomiarowej wypraski otrzymanej za pomocą formy doświadczalnej jest słuszna jedynie przy założeniu, że ciśnienie prasowania oraz średnica kanału przepływowego gniada formującego podczas badań za pomocą formy z gniazdem spiralnym nie mają istotnego wpływu na wyniki badań przetwarzalności.

Brak jednoznacznej analogii pomiędzy wskaźnikami przetwarzalności otrzymanymi za pomocą plastometru BIP i formy doświadczalnej może wynikać zarówno z odmiennego charakteru prowadzenia badań jak i innych, nie badanych, czynników mogących mieć wpływ na wyniki badań. Takimi czynnikami mogą być na przykład tarcie pomiędzy przepływającym tworzywem a ściankami kanału przepływowego, które zapewne jest inne w obu metodach, czy też rozkład temperatury w tworzywie umieszczonym w komorze zasypowej plastometru BIP i formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym. W metodzie BIP tworzywo pozostaje nieruchome w komorze zasypowej formy plastometru aż do czasu prasowania właściwego. Rozkład temperatury może być inny w formie z gniazdem spiralnym gdzie tworzywo ma możliwość przemieszczania się od chwili zamknięcia formy i osiągnięcia odpowiedniej lepkości.

Rozdział V

WNIOSKI KOŃCOWE I ZAKOŃCZENIE

5.1. Wnioski końcowe

Rezultaty przeprowadzonych badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego Polofen FF1WHG za pomocą plastometru BIP i dodatkowo przy użyciu formy doświadczalnej oraz ich analiza, jak również interpretacja, w powiązaniu z odpowiednimi wiadomościami z literatury, stanowią podstawę do formułowania końcowych wniosków poznawczych, a także użytkowych.

Ze wzrostem zapotrzebowania na tworzywa fenolowo-formaldehydowe oraz inne tworzywa utwardzalne, rosną wymagania co do jakości oraz właściwości tych tworzyw. W związku z tym na świecie są prowadzone badania nad poprawieniem właściwości tworzyw utwardzalnych poprzez szukanie nowych tworzyw oraz poprzez modyfikację tworzyw istniejących. Do tego drugiego celu wykorzystuje się efektywnie składniki dodatkowe, w tym także napełniacze pochodzące z recykulacji, co w pewnym stopniu przyczynia się do zwiększenia ochrony środowiska naturalnego. Badania prowadzące do powstania różnych tworzyw utwardzalnych są stosunkowo nowym kierunkiem rozwoju i w związku z tym właściwości, szczególnie przetwórcze, tych tworzyw nie są jeszcze poznane. Wyznaczenie właściwości przetwórczych istotnie pomaga we właściwym ustaleniu parametrów technologicznych przetwórstwa.

5.1.1. Wnioski poznawcze

Wnioski i ustalenia szczegółowe zamieszczono na końcu każdego z rozdziałów. Przeprowadzone badania pozwalają także formułować końcowe wnioski poznawcze o charakterze ogólniejszym. Są one następujące.

1. Do poznania przetwarzalności tworzyw utwardzalnych można efektywnie stosować metodę BIP, która umożliwia dodatkowo wyznaczanie wybranych parametrów technologicznych przetwórstwa.
2. Badania przetwarzalności tworzyw fenolowo-formaldehydowych za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP umożliwiają wyznaczenie kilku wskaźni-

ków przetwarzalności. Pozwalają one w sposób bardziej zadowalający opisać właściwości przetwórcze niż przy wykorzystaniu standardowego plastometru BIP. Oprócz wyznaczanych standardowo wskaźników przetwarzalności, takich jak największe masowe natężenie przepływu oraz standardowy i najdłuższy czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru, można wyznaczyć także: przemieszczenie stempla plastometru, jego prędkość, czas uplastyczniania tworzywa, zmianę natężenia przepływu tworzywa w czasie prasowania właściwego oraz prędkość przepływu tworzywa przez kanał przepływowy dyszy plastometru. Daje to podstawy do przypuszczenia, że metoda BIP może z powodzeniem stanowić alternatywę w stosunku do innych metod, takich jak na przykład metoda gniazda spiralnego, metoda Krahla, omówionych w pierwszym rozdziale.

3. Obszerna charakterystyka właściwości przetwórczych według nowego, sprawniejszego przeprowadzania badań za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP jest otrzymywana w sposób prostszy i szybszy.
4. Badania przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehadowego za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP wykazały, że poprawienie możliwości przepływu tworzywa w kanałach przepływowych poprzez zwiększanie zawartości wody w tworzywie jest mało skuteczne. O wiele lepsze rezultaty można uzyskać poprzez obniżenie temperatury formy. Zwiększanie zawartości wody dodatkowo stwarza możliwości pogorszenia jakości wyprasek, ponieważ parująca woda podczas przetwórstwa mimo nieznacznego otwarcia formy, może kumulować się na powierzchni wyprasek tworząc plamy i pęcherze.
5. Wykonywanie poprzez prasowanie tłoczne wyprasek o mniejszej masie jest lepsze z uwagi na powstawanie korzystnego rozkładu temperatury w tłoczynie znajdującym się w ogrzewanej formie. Wpływa to korzystnie na równomierne uplastycznienie i utwardzenie całej wypraski.
6. Wpływ masy tworzywa użytego do pomiaru, w badanym zakresie zmienności, na największe masowe natężenie przepływu oraz na długość spirali jest odmienny. Podczas gdy natężenie przepływu maleje wraz ze wzrostem masy, to długość spirali jest coraz większa. Związane jest to z istotą prowadzenia pomiarów, zarówno jedną jak i drugą metodą.
7. Nie ma jednoznacznej liniowej zależności pomiędzy wybranymi wskaźnikami przetwarzalności otrzymanymi metodą BIP a metodą gniazda spiralnego. Wyniki badań można uznać za ostateczne i miarodajne, gdyż zostały przeprowadzone zgodnie z przyjętymi i uznanymi metodami naukowymi.

5.1.2. Wnioski utylitarne

Na podstawie analizy wyników badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego metodą BIP oraz gniazda spiralnego można sformułować następujące końcowe wnioski utylitarne.

Badania przetwarzalności za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP można polecić do stosowania w każdym zakładzie przetwarzającym tworzywa fenolowo-formaldehydowe. Badania przy użyciu zmodernizowanego plastometru BIP mają wiele oczywistych zalet takich jak: niewysoki koszt pomiaru, prosty sposób prowadzenia pomiaru, jednoczesne otrzymanie wielu wskaźników przetwarzalności, możliwość ustalenia wybranych parametrów technologicznych (na przykład czas uplastyczniania oraz utwardzania, temperatura formy prasowniczej lub wtryskowej, ciśnienie i czas prasowania lub wtryskiwania), małe wymiary plastometru, możliwość zautomatyzowania i wizualizacji pomiaru oraz przetwarzania i archiwizowania wyników pomiarów.

Wyniki badań otrzymane metodą BIP, czyli sprawdzenie zdolności przepływu tworzywa w określonych warunkach, mogą służyć nie tylko do sterowania jakością procesu i jakością wyprasek, jak na przykład metoda gniazda spiralnego czy metoda Krahla, ale także do szeroko rozumianej kontroli jakości tworzywa. Otrzymany podczas pomiaru wykres zależności masowego natężenia przepływu od czasu prasowania właściwego pozwala, na przykład, na zaobserwowanie zmian jakie mogły zajść w długo magazynowanym tworzywie. Można stwierdzić nie tylko pogorszenie zdolności tworzywa do przepływu i wypełnienia kanałów przepływowych narzędzi przetwórczych, ale także czy nie nastąpiły w tworzywie zmiany o innym charakterze np. chemiczne. O tych zmianach w tworzywie może świadczyć charakter przebiegu natężenia przepływu w funkcji czasu prasowania właściwego.

Metoda BIP może być dobrym uzupełnieniem innych metod służących określeniu właściwości przetwórczych tworzywa fenolowo-formaldehydowego. Wyznaczając przetwarzalność tego tworzywa z wykorzystaniem zmodernizowanego plastometru BIP można wręcz rezygnować ze stosowanej w zakładach produkcyjnych metody gniazda spiralnego, czy metody Krahla.

5.2. Zakończenie

Celem poznawczym badań było określenie przetwarzalności tworzyw fenolowo-formaldehydowych za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP oraz ustalenie zależności wskaźników przetwarzalności od wybranych czynników, takich

jak: czas przetrzymywania tworzywa w komorze zasypowej plastometru, temperatura formy plastometru, zawartość wody w tworzywie, średnica kanału przepływowego dyszy plastometru oraz masa tworzywa użytego do badań, a także ciśnienie prasowania właściwego. Celem poznawczym było również ustalenie relacji pomiędzy niektórymi wskaźnikami przetwarzalności otrzymanymi za pomocą zmodernizowanej metody BIP i metody gniazda spiralnego. Natomiast głównym celem użytkowym było wskazanie zaleceń do ustalania wybranych parametrów technologicznych przetwórstwa.

Osiągnięcie założonych celów było związane z koniecznością przeprowadzenia modernizacji standardowego plastometru BIP poprzez dostosowanie działania plastometru do współczesnych wymagań w zakresie użytkowania i przetwarzania danych pomiarowych. Nastąpiło to w wyniku wyposażenia plastometru w niezbędne oprzyrządowanie oraz opracowanie autorskiego programu komputerowego przetwarzającego dane pomiarowe.

Przeprowadzono badania doświadczalne podzielone na dwie części. Pierwsza część, zatytułowana badania doświadczalne, dotyczyła pomiarów przetwarzalności za pomocą standardowego plastometru BIP oraz zmodernizowanego plastometru BIP. Wskaźniki przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehidowego, na przykładzie tworzywa Polofen FF1WHG, metodą BIP były wyznaczone przy czynnikach zmiennych, takich jak: temperatura formy plastometru, zawartość wody w tłoczywie, średnica kanału przepływowego dyszy plastometru oraz masa tworzywa użytego do pomiaru.

Rezultaty tych badań wykazały, że modernizacja została przeprowadzona poprawnie, ponieważ wartości wskaźników przetwarzalności otrzymanych za pomocą standardowego plastometru BIP i zmodernizowanego plastometru metodą BIP (pomiarzy były prowadzone według standardowego sposobu wykonywania pomiarów, natomiast dane odczytywano za pomocą aplikacji komputerowej) nie różniły się między sobą o więcej niż 5%. Poza tym wskazano nowe możliwości badawcze zmodernizowanego plastometru BIP. Aspekty poznawcze zostały rozszerzone o możliwość dokładnej analizy stanu uplastycznienia bądź usieciowania badanego tworzywa pozwalające między innymi, na wskazanie różnic w charakterze przepływu tworzywa przez kanał przepływowy dyszy plastometru pomiędzy tym samym tworzywem ale o różnej zawartości wody. Jest to możliwe poprzez analizę otrzymanych w trakcie pomiaru zmodernizowaną metodą BIP zmian natężenia przepływu w funkcji czasu prasowania właściwego. Ze względu na to, że badania przetwarzalności za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP pozwalają na wychwycenie subtelnych różnic pomiędzy właściwościami tworzywa o różnej zawartości wody, wobec tego można założyć, że takie same efekty można uzyskać

wyznaczając wskaźniki przetwarzalności innych tworzyw utwardzalnych, których nowych odmian, jak wskazuje analiza literatury, powstaje coraz więcej.

Dodatkowe możliwości badawcze metody BIP spowodowały, że sposób pomiaru tą metodą można usprawnić poprzez skrócenie czasu pomiarów i mimo tego otrzymać zbliżony uproszczony opis właściwości przetwórczych tworzywa, jak przy standardowym sposobie wykonywania pomiaru a nawet wzbogaconym o nowe aspekty poznawcze.

Obszerna charakterystyka badanego tworzywa uzyskana za pomocą zmodernizowanego plastometru BIP pozwala na wystarczająco dokładne, według opracowanych zaleceń, ustalenie wybranych parametrów technologicznych, takich jak: czas uplastyczniania oraz utwardzania, a także temperaturę formy prasowniczej lub wtryskowej, ciśnienie oraz czas prasowania lub wtryskiwania.

Zastosowanie do badań przetwarzalności metodą BIP dysz o różnej średnicy kanału przepływowego umożliwia wyznaczenie przetwarzalności tworzyw utwardzalnych z różnym napełniaczem, w tym z napełniaczem w postaci włókien, skrawków czy tworzyw wtórnych o różnych rozmiarach cząsteczek regranulatu.

Druga część badań, badania porównawcze, dotyczyła znalezienia zależności pomiędzy niektórymi wskaźnikami przetwarzalności otrzymywanymi zmodernizowaną metodą BIP i metodą Krahla. Takie niezadowalające próby można zauważyć po analizie literatury. Z uwagi na analogię między metodą Krahla oraz gniazda spiralnego oraz braku możliwości szerszej interpretacji wyników badań przetwarzalności otrzymanych metodą Krahla, wynikającego z jej istoty, tworzywa o bardzo dobrej plastyczności prasowniczej, przeprowadzono badania z wykorzystaniem formy z gniazdem spiralnym. W drugiej części znalazły się opisy kilku etapów badań przetwarzalności metodą BIP oraz gniazda spiralnego przy różnych wartościach kilku czynników zmiennych, które w założeniu powinny doprowadzić do ustalenia tej zależności w postaci wielomianu ze znalezieniem współczynników regresji. Wykazano metodami naukowymi, że taka zależność może istnieć przy postawieniu odpowiednich założeń związanych ze sposobem prowadzenia badań.

Czynności służące osiągnięciu celu badań spowodowały, że powstało oryginalne stanowisko badawcze do badań przetwarzalności tworzyw utwardzalnych metodą BIP. Metoda BIP może stanowić alternatywę do wielu innych omówionych metod.

Przeprowadzone wyniki badań przetwarzalności tworzywa fenolowo-formaldehydowego otworzyły nowe kierunki badań, których z przyczyn niezależnych od autora nie udało się dotąd wykonać. Wyniki badań wskazują, że interesujące mogą być badania naukowe skierowane na wyznaczenie współzależności pomiędzy wybranymi wskaźnikami przetwarzalności otrzymywanych za pomocą zmo-

dernizowanego plastometru BIP i formy doświadczalnej z gniazdem spiralnym uwzględniające w programie badań dodatkowe czynniki, które w sposób istotny mogą wpływać na wartości tych wskaźników przetwarzalności. Interesujące może być też ustalenie rozkładu temperatury i ciśnienia w komorze zasypowej formy plastometru BIP podczas przetrzymywania w niej tworzywa i podczas prasowania właściwego, a także zmian ciśnienia w kanale przepływowym gniazda spiralnego oraz ustalenia prędkości i czasu przemieszczania się tworzywa w gnieździe formującym w kształcie spirali Archimedesa bądź innym.

Wyznaczenie prędkości przepływu tworzywa w gnieździe formującym o różnych kształtach kanału przepływowego oraz prędkości przepływu przez krótki kanał przepływowy np. taki jak w dyszy plastometru BIP może stanowić podstawę do doświadczalnego określenia sił oporu tarcia podczas przepływu w długich kanałach przepływowych w zależności od różnych czynników badawczych.

Niniejsza praca została opracowana na podstawie rozprawy doktorskiej Anety Krzyżak zatytułowanej: "Badania przetwarzalności tworzyw fenolowych za pomocą plastometru BIP".

LITERATURA

1. Astarloa Airebe G., Echeverria J. M., Riccardi C. C., Mondragon I.: Influence of the temperature on the formation of a phenolic resol resin catalyzed with amine. *Polymer* 2002, 8, s. 2239.
2. ASTM 579-90. Measuring the flow properties of thermoplastic molding materials.
3. ASTM D 3795-93. Thermal flow and cure properties of thermosetting plastics by torque rheometer.
4. ASTM D 731-95. Standard test method for Molding Index of thermosetting molding powder.
5. ASTM D3123-94. Spiral flow of low-pressure thermosetting molding compounds.
6. August H., Salewski D.: Einfluß von Regenerat auf Werkstoffeeigenschaften. *Plastverarbeiter* 1991, 2, s. 37.
7. Bachman A., Berty T.: Aminoplaste, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970.
8. Bachman A., Müller K.: Phenoplaste, VEB Verlag, Leipzig 1973.
9. Balinowska K., Bratek T., Deka A., Długoszewski B., Gorczakowski A., Jędrzejowski S., Kasieczka W., Kulesza J., Podfilipski J., Wiejacki Z.: Pomiary cieplne. T. I. WNT, Warszawa 1995.
10. Bassow N. I., Kasankow J. W.: Temperaturregime einer Schneckenplastiziereinheit bei der Verarbeitung von Duroplasten. *Plaste und Kautschuk* 1983, 6, s. 341.
11. Bassow N. I., Leonow A. I., Kasankow J. W., Ljubartowitsch W. A., Mironow W. A., Titkow A. M., Jassonow V. N.: Der Bewegungsablauf von duroplasten im Schneckenkanal einer Plastiziereinrichtung. *Plaste und Kautschuk* 1976, 11, s. 823.
12. Bassow N. I., Leonow A. I., Kasankow J. W., Ljubartowitsch W. A., Mironow W. A.: Gesamtschema und Reaktionskinetik der Aushärtung von Phenol-Formadehyd-Harz mit Hexamethylentetramin. *Plaste und Kautschuk* 1974, 6, s. 417.
13. Bassow N. I., Leonow A. I., Kasankow J. W., Ljubartowitsch W. A., Mironow W. A.: Fließverhalten von Duroplasten bei ihrer Verarbeitung. *Plaste und Kautschuk* 1972, 7, s. 507.

14. Bielfeldt B., Hadeball H., Lohmann W., Schönthaler W., Niemann K.: Das Verarbeiten von Duroplasten auf Schnecken – Spritzgußmaschinen. Teil 1: Verarbeitungseigenschaften und Verfahrenstechnik. *Kunststoffe* 1966, 3, s. 177.
15. Bielfeldt B., Hadeball H., Lohmann W., Schönthaler W., Niemann K.: Das Verarbeiten von Duroplasten auf Schnecken – Spritzgußmaschinen. Teil 2: Versuchsergebnisse. *Kunststoffe* 1966, 4, s. 268.
16. Bielfeldt B., Hadeball H., Lohmann W., Schönthaler W., Niemann K.: Das Verarbeiten von Duroplasten auf Schnecken – Spritzgußmaschinen. Teil 3: Auswertung der Versuchsergebnisse – Vergleich mit anderen Verarbeitungsverfahren. *Kunststoffe* 1966, 3, s. 177.
17. Birley A. W., Haworth B., Batchelor J.: Physics of plastics. Processing, properties and materials engineering. Hanser Publisher, Munich – Vienna – New York – Barcelona 1992.
18. Bittmann E.: Duroplaste. *Kunststoffe* 1999, 10, s. 170; 2002, 10, s. 146.
19. Bittmann E.: Duroplaste. Spezialmassen legen zu. *Kunststoffe* 2001, 12, s. 160.
20. Błędzki A. K.: Recykling materiałów polimerowych. WNT, Warszawa 1997.
21. Błędzki A. K., Gorący K.: Recykling tworzyw termoutwardzalnych. *Polimery* 1994, 9, s. 507.
22. Bociąga E.: Wpływ składu tworzyw fenolowych i epoksydowych na niektóre charakterystyki tribologiczne. *Przetwórstwo Tworzyw* 1999, 1, s. 317.
23. Bociąga E., Trochała J., Bratek Z.: Badanie tarcia i zużycia tworzyw utwardzalnych. „Postęp w przetwórstwie tworzyw sztucznych”, Częstochowa 1997, s. 149.
24. Borodziejewicz W., Jaszczak K.: Cyfrowe przetwarzanie sygnałów. WNT, Warszawa 1987.
25. Braun U.: Lösungen für technische fragen bei der Anwendung. *Plastverarbeiter* 1991, 11, s. 52; 1991, 10, s. 100.
26. Brinkmann P. H. P., Kraemer M., Kürten Ch.: Duroplastische Formmassen. *Kunststoffe* 2001, 10, s. 347.
27. BS 2782 Part 7 Method 720B. Cup flow of phenolic and alkyd molding materials.
28. Burdzy J.: Tablice statystyczne. Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1990.
29. Chiang CL., Ma CC.: Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardance of novel phenolic resin/silica nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2004, 83, s. 207.

30. Choi MH., Byun HY., Chung IJ.: The effect of chain length of flexible diacid on morphology and mechanical property of modified phenolic resin. *Polymer* 2002, 16, s. 4437.
31. Daniels D. A.: Recent Developements and Applications in High – Frequency Preheating of Thermosets. *SPE Journal* 1967, 2, s. 44.
32. David F., Hoeshcele J.: Analag-to-Digital and Digital-to-Analog conversion techniques. Wiley-Interscience, New York 1994.
33. Dębska B., Wianowska E.: Acrylamide as agent modifying melamine-acetone-formaldehyde resins. *Polymer Testing* 2002, 1, s. 49.
34. Dębski W., Kozimor E.: Próby oceny przydatności tłoczyw do przetwórstwa wtryskowego. *Polimery* 1975, 12, s. 610.
35. Dietz R. G., Diebold K.: Die Verarbeitung von Duromeren auf Schnecken-Spritzgießmaschinen. *Plastverarbeiter* 1972, 11, s. 747.
36. DIN 53465. Bestimmung der Schließzeit bei härtbaren Preßmassen.
37. DIN 53478. Prüfung von Kunststoffen. Bestimmung des Fließverhaltens von härtbaren Formmassen mit dem Fließprüfgerät.
38. Dobosz M.: Wspomagana komputerowo statystyczna analiza wyników badań. Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2001.
39. Dobrzański L. A.: Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego. WNT, Warszawa 2002.
40. Döhring D., Raubach H., Gnauck R.: Reduzierung der Brennbarkeit von Phenolharz/Cellulosepapier-Elektroisolierschichtpreßstoffen. Teil I. Zusammenhang zwischen Verbundaufbau und Brennbarkeit. *Plaste und Kautschuk* 1989, 1, s. 24.
41. Dubicki K., Głogowski A.: Badanie wpływu parametrów procesu wtrysku na płynność tłoczyw melaminowych. „Osiągnięcia placówek naukowo-badawczych w dziedzinie przetwórstwa i stosowania tworzyw sztucznych”, Gliwice 1977, s. VIII.
42. Ehrentraut P.: Beitrag zur Verarbeitung von härtbaren Formmassen durch Spritzpressen, *Plastverarbeiter* 1969, 6, s. 389; 1969, 7, s. 479; 1969, 8, s. 547; 1969, 9, s. 635; 1969, 10, s. 735; 1969, 11, s. 781; 1970, 1, s. 35; 1970, 2, s. 99; 1970, 3, s. 167.
43. Ehrentraut P.: Untersuchung zur Verarbeitbarkeit von Phenoplast – Preßmassen. *Kunststoff und Gummi* 1965, 4, s. 159.
44. Ehrentraut P.: Untersuchungen zum Fließ – Härungsverhalten von Phenoplast – Preßmassen mit dem Plastomer nach Kanavec. *Kunststoffe* 1966, 10, s. 695.

45. Ehrentraut P., Dalhoff W.: Grundlagen der Verarbeitung vertzbarer Formmassen durch Spritzpressen und Spritzgießen. *Kunststoffe* 1967, 6, s. 439.
46. Emmingar H., Decker K. H.: Kunststoffhandbuch. Duroplaste. t.10. Carl Hanser Verlag, München – Wien 1988.
47. Fenoplasty odzyskują część utraconej pozycji. *Polimery* 1978, 2, s. 74.
48. Ferriday J. E.: Injection moulding of thermosets. *Plastics*, 1968, 9, s. 1010.
49. Gajewski M., Kowalska E., Ciecierski G.: Tłoczywa termoutwardzalne – własności reologiczne; wpływ parametrów przetwórstwa na własności mechaniczne. *Polimery* 1976, 6, s. 272.
50. Gao J., Liu Y., Yang L.: Thermal stability of boron-containing phenol formaldehyde resin. *Polymer Degradation and Stability* 1999, 63, s. 19.
51. Goodrich J. E., Porter R. S.: A rheological interpretation of Torque – rheometer data. *Polymer Engineering and Science* 1967, 1, s. 45.
52. Göttfert O.: Die prüfung des Fließ – Härungsverhaltens von duroplastischen Formmassen. *Plastverarbeiter* 1968, 8, s. 609.
53. Greń J.: Modele i zadania statystyki matematycznej. PWN, Warszawa 1972.
54. Grigor J. M., Jr.: The reciprocating screw injection machine for thermoset processing. *SPE Journal* 1968, 1, s. 63.
55. Groves W. R.: Direct screw injection moulding of thermosets, *British Plastics* 1967, 4, s. 99.
56. Guin I.: Materiały polimerowe, PWN, Warszawa 2003.
57. Hauwink R.: Elastomery i plastomery. Tom I. Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1953.
58. Heuel O.: Werkzeugbau beeinflußt Formteilqualität. *Plastverarbeiter* 1990, 7, s. 50.
59. Higuchi M., Urakawa T., Morita M.: Condensation reactions of phenolic resins. 1. Kinetics and mechanisms of the base-catalyzed self-condensation of 2-hydroxymethylphenol. *Polymer* 2001, 10, s. 4563.
60. Huang MW., Kuo SW., Wu HD., Chang FC., Fang SY.: Miscibility and hydrogen bonding in blends of poly(vinyl acetate) with phenolic resin, *Polymer* 2002, 8, s. 2479.
61. Hughes R. L.: Injection Molding the Ureas and Melamines. *SPE Journal* 1970, 3, s. 26.
62. Hung A. Y. C., Wang FY., Ma CC., Wu HD.: Thermodynamic properties affect the molecular motion of novolac type phenolic resin blended with polyamide. *European Polymer Journal* 2003, 2, s. 225.
63. Hunolt D., Hoster B., Schumacher B.: Schläu kombiniert - wirtschaftlich gefertigt. Mehrkomponenten-Spritzgießen von Thermo- und Duroplasten. *Kunststoffe* 2001, 3, s. 108.

64. Jacobi H. R.: Geschichtliche Entwicklung der Kunststoffverarbeitungstechnik. *Kunststoffe* 1965, 3, s. 173.
65. Jasińska H., Dębski M.: Termoutwardzalne kompozycje wiążące dla odlewnictwa. „Postęp w przetwórstwie tworzyw utwardzalnych”, Częstochowa 1994, s. 63.
66. Канавец Й.: О механизме отверждения термореактивных пластиков (пресс-материалов). *Доклады Академии Наук СССР* 1954, 11-12.
67. Канавец Й. Ф., Баталова Л., Ромашова А. Г.: Некоторые новые принципы оценки технологических свойств термореактивных прессматериалов (к проекту ГОСТ). *Пластические Массы* 1960, 1, s. 63.
68. Karas F.: Spiral molds for thermosets. *Modern Plastics* 1963, 2, s. 140.
69. Kasankow J. W.: Zur Dosierungsgenauigkeit einer Schneckenplastiziere-inrichtung beim Fördern von Duroplasten. *Plaste und Kautschuk* 1978, 7, s. 416.
70. Kämmerer H.: Beiträge zur Phenol – Formaldehyd – Polykondensation. *Kunststoffe* 1966, 3, s. 154.
71. Kim V. S., Savčenko L. D.: Bestimmung der Lebensdauer eines Preßwerkzeugnis. *Plaste und Kautschuk* 1993, 5, s. 164.
72. Kim V. S., Savčenko L. D.: Bestimmung der Preßkraft bei der Herstellung zylinder-förmiger Formteile aus Duroplasten. *Plaste und Kautschuk* 1991, 10, s. 341.
73. Klein G.: Markt für GFK und Duroplaste. *Kunststoffe* 2000, 11, s. 40.
74. Knappe W., Martinez-Freire P.: Füllstofforientierung und Festigkeit in gespritzten Stäben und Platten aus Duroplasten. *Kunststoffe* 1964, 11, s. 678.
75. Kohman Z., Ciecierski R., Wirpsza Z.: Badania płynności tłoczyw termoutwardzalnych w plastografii Kanawca na przykładzie tłoczyw melaminowych., *Polimery* 1976, 10, s. 272.
76. Kosfeld R., Günther K. O.: Mechanische Untersuchungen an gefüllten Phenolharzen. *Plaste und Kautschuk* 1978, 4, s. 224.
77. Kosfeld R., Specht K.: Untersuchungen über das mechanische und thermische Verhalten von gefüllten und ungefüllten Phenolharze. *Plaste und Kautschuk* 1978, 4, s. 228.
78. Kosonen H., Ruokolainen J., Nyholm P., Ikkala O.: Self-organized cross-linked phenolic thermosets: thermal and dynamic mechanical properties of novolac/block copolymer blends. *Polymer* 2001, 23, s. 9481.
79. Kotlar H. K., Børve K. L.: Synthesis and characterization of polypropylene – phenol formaldehyde compatibilizers by reactive extrusion, and evaluation of their effect in some polypropylene based alloy. European Regional Meeting PPS, Strasbourg, France, 1994, s. 125.

-
80. Krywult B., Chomik S., Kaczak T.: Badania plastyczności prasowniczej metodą BIP. „Osiągnięcia placówek naukowo-badawczych w dziedzinie przetwórstwa i stosowania tworzyw sztucznych”, Gliwice 1977, s. VI.
 81. Krzyżak A.: Bestimmung von Verarbeitungseigenschaften von Phenol-Formaldehyd-Pressstoffen mittels BIP Methode. „Polymeric Materials”, Halle/Salle 2004, s. PII-23.
 82. Krzyżak A.: Modernizacja plastometru BIP. „Współczesne technologie w budowie maszyn”, Lublin 2002, s. 82.
 83. Krzyżak A.: Niektóre wyniki badań przetwarzalności metodą Krahla. „Teka Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa” t. I, PAN, Lublin 2003, s. 140.
 84. Krzyżak A.: BIP Method: A Proven Test Newly Applid. *Kunststoffe International*, 2008, 12, s. 43.
 85. Kuo SW., Lin CL., Chang FC.: The study of hydrogen bonding and miscibility in poly(vinylpyridines) with phenolic resin, *Polymer* 2002, 14, s. 3943.
 86. Lee K., Yoon K., Kim J., Bae J., Yang J., Hong S.: Effect of novolac phenol and oligomeric aryl phosphate mixtures on flame retardance enhancement of ABS. *Polymer Degradation and Stability* 2003, 81, s. 173.
 87. Lenghaus K., Qiao G. G., Solomon D. H.: The effect of formaldehyde to phenol ratio on the curing and carbonisation behavior of resole resins. *Polymer* 2001, 8, s. 3355.
 88. Lichota D., Bujnowska E., Kowalska E., Kawińska B.: Otrzymywanie tłoczyw fenolowych metodą wytłaczania. *Polimery* 1992, 11/12, s. 543.
 89. Liedmann R.: Das Fließverhalten von Duroplasten im Temperaturbereich von 100 bis 170°C während der Aushärtung. *Plaste und Kautschuk* 1956, 2, s. 26.
 90. Lin-Gibson S., Baranauskas V., Riffle J. S. Sorathia U.: Cresol novolac – epoxy net-works: properties and processability. *Polymer* 2002, 26, s. 7389.
 91. Lin-Gibson S., Glass T. E., Shultz A. R., Riffle J. S.: Controlled molecular weight cresol – formaldehyde oligomers. *Polymer* 2002, 7, s. 2017.
 92. Liu Y., Gao J., Zhang R.: Thermal properties and stability of boron-containing phenol-formaldehyde resin formed from paraformaldehyde. *Polymer Degradation and Stability* 2002, 77, s. 495.
 93. Liu YL.: Flame – retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac. *Polymer* 2001, 8, s. 3445.
 94. Lubisch H. J.: Mechanisierungsfortschritte in Verarbeitung glasfaserverstärkter Duromere. *Plaste und Kautschuk* 1980, 9, s. 501.
 95. Lubisch H. J., Fielitz B.: Glasfaserverstärkte Phenolharzformmasse – ein hochwertiger Konstruktionsplast. *Plaste und Kautschuk* 1988, 10, s. 391.

96. Lubisch H. J., Kreuziger K., Fielitz B.: Zur Charakterisierung des Fließ-Härtungs-Verhaltens von glasfaserverstärkten Phenolharzformmassen. *Plaste und Kautschuk* 1988, 9, s. 363.
97. Lundborg A.: Flievermögen und Verschleißwirkung hätbarer Formmassen. Verschleißbeständigkeit von Formstählen und einer Chromoschicht. *Kunststoffe* 1958, 1, s. 16.
98. Lundborg A.: Formbarkeit und Erstarrung der Duroplaste. *Kunststoffe*, 1960, 4, s. 214.
99. Lutterbeck J., Broer E., Dreyer A.: Materielles Recycling von elastomeren und duromeren Konstruktionswerkstoffen. *Plastverarbeiter* 1993, 11, s. 42.
100. Łukaszek W.: Podstawy statystycznego opracowania pomiarów. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1995.
101. Malczewski J., Steller R.: Otrzymywanie i własności tworzywa z wypełniaczem kwarcowym. *Prace naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej* 1975, 19, s. 21.
102. Materiały informacyjne firmy „Abmicro” (2002).
103. Materiały informacyjne firmy „ASPA” (2004).
104. Materiały informacyjne firmy „Bonex” (2004).
105. Materiały informacyjne firmy „Brabender” (2004).
106. Materiały informacyjne firmy „Fenoplast” (2004).
107. Materiały informacyjne firmy „Maxim” (2003).
108. Materiały informacyjne firmy „Metrix” (2004).
109. Materiały informacyjne firmy „MiK” (2004).
110. Materiały informacyjne firmy „National” (2004).
111. Materiały informacyjne firmy „Radiotechniczna Spółdzielnia Kraków” (2004).
112. Materiały informacyjne firmy „Wobit” (2002).
113. Materiały informacyjne firmy „Zelmot” (2004).
114. Materiały informacyjne Zakładów Tworzyw Sztucznych „ERG” S.A. (2003).
115. Menges G., Dalhoff W.: Zweckmäßige Verarbeitungsbedingungen beim Spritzgießen duroplastischer Formmassen. *Plastverarbeiter* 1969, 1, s. 19.
116. Menges G., Ehrentraut P.: Verarbeiten duroplastischer Formmassen durch Spritzpressen im Injektionsverfahren. *Plastverarbeiter* 1967, 2, s. 99.
117. Menges G., Ehrentraut P., Dalhoff W.: Untersuchungen zum Fließ-Härtungsverhalten von härbaren Formmassen mit dem viskosimetrischen Prüfwerkzeug nach IKV-Brabender. *Kunststoffe* 1967, 12, s. 957.
118. Meysenbug C. M.: Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit von Kunststoffen nach dem Matrens-Verfahren. *Kunststoffe* 1953, 6, s. 214.

119. Meysenbug C. M.: Bestimmung des Fließverhaltens von härtbaren Formmassen mit dem Fließprüfgerät. *Kunststoffe* 1959, 3, s. 190.
120. Meysenbug C. M.: Erwärmungsvorgänge bei der Verarbeitung von härtbaren Preßmassen. *Kunststoffe* 1957, 8, s. 482.
121. Meysenbug C. M.: Verfahren zur Bestimmung der Fließeigenschaften von härtbaren Preßmassen. *Kunststoffe* 1955, 2, s. 48.
122. Meysenbug C. M.: Zur Prüfung des Fließverhaltens von Kunststoff- Formmassen. *Kunststoffe* 1957, 1, s. 14.
123. Michaeli W., Gernot Th., Ehrig F., Klaas H.: Rheologische Stoffdaten für Duroplaste. *Plastverarbeiter* 1994, 3, s. 31.
124. Michaeli W., Hunold D., Kloubert T.: Formfüllung beim Spritzgießen von Duroplasten. *Plastverarbeiter* 1992, 12, s. 42.
125. Michaeli W., Kloubert T., Feldman P.: Kaltkanaldüse minimiert Angußabfall bei der Duroplastverarbeitung. *Plastverarbeiter* 1994, 12, s. 28.
126. Michaeli W., Kloubert T.: Formteilmerkmale beim Spritzgießen von Duromeren beim Einsatz einer Kaltkanaldüse. *Plastverarbeiter* 1994, 6, s. 26.
127. Milov S. V., Basov N. I., Kasankov J. V., Pervuchin V. E.: Zur Erhöhung der Produktivität und Verringerung des Materialeinsatzes beim Spritzgießen von Duroplasten. *Plaste und Kautschuk* 1988, 5, s. 167.
128. Mohamed A. S., Mohamed M. Z., Sadek A. M., Motawe A. M.: Studies on ethoxylated phenolic resin. *Polimery* 2004, 6, s. 398.
129. Morita Y.: Screw injection molding of phenolics. *SPE Journal* 1966, 8, s. 57.
130. Morita Y.: Thermoset injection machine design. *Modern Plastics* 1964, 12, s. 135.
131. Northmann D., Meyer G.: Das Fließverhalten von Phenoplasten. *Plaste und Kautschuk* 1961, 3, s. 115.
132. Nowaczek W., Gorący K., Kacperski M.: Tłoczywa poliestrowe z odpadami z kompozytów termoutwardzalnych. Krajowa Konferencja „Polimery, środowisko, recykling”, Szczecin – Międzyzdroje 1995, s. 421.
133. Parthum W.: Das Verhalten von Phenoplast-Formstoffen nach langandauernder Wärmeeinwirkung. *Plaste und Kautschuk* 1975, 4, s. 334.
134. Peakes G. L.: A method of taking plastics measurements on moulding materials. *British Plastics* 1934, 2, s. 421.
135. Peakes G. L.: Method and device for testing heat sensitive plastics. *Plastics Products* 1934, 2, s. 93; 1934, 2, s. 132.
136. Penning C. H., Meyer L. W. H.: Der Fließvorgang bei thermoplastischen Stoffen. *Kunststoffe* 1938, 11, s. 295.

137. Piątek A.: Otuliny izolacyjne ze spienionych termoutwardzalnych żywic fenolowo – formaldehydowych. „Tworzywa utwardzalne. Właściwości, przetwórstwo, zastosowanie”, Częstochowa 1989, s. 198.
138. Pielichowski J., Puszyński A.: Technologia tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 1998.
139. Płaska S.: Wprowadzenie do statystycznego sterowania procesami technologicznymi. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2000.
140. PN-56/C-89053. Tłoczywa termoutwardzalne. Oznaczanie wilgotności.
141. PN-61/C-89036. Tłoczywa termoutwardzalne. Oznaczanie plastyczności prasowniczej metodą Raschiga.
142. PN-72/C-89043. Tworzywa sztuczne. Oznaczanie własności technologicznych tłoczyw termoutwardzalnych.
143. PN-92/C-89035. Tworzywa sztuczne. Metody oznaczania gęstości i gęstości względnej tworzyw nieporowatych.
144. PN-EN ISO 10082:2004. Tworzywa sztuczne. Żyvice fenolowe. Klasyfikacja i metody badań.
145. PN-EN ISO 7808:2002. Tworzywa sztuczne. Tłoczywa termoutwardzalne. Oznaczanie przetłocznego płynięcia.
146. Polański Z.: Metodyka badań doświadczalnych. Zakład Graficzny Politechniki Krakowskiej, Kraków 1981.
147. Preussler V., Matoušek P., Dufka O., Hanauš J.: Zur dünnsschnittchromatographischen Charakterisierung von Phenol-Formaldehyd-Harzen und anschließenden Bestimmung von freiem Phenol. *Plaste und Kautschuk* 1987, 3, s. 128.
148. Produkcja najważniejszych polimerów i prepolimerów w kraju. *Polimery* 1991, 4, s. 167; 1999, 6, s. 439; 2001, 6, s. 436; 2002, 5, s. 372.
149. Проект ГОСТ: Метод определения технологических термореактивных пресс-материалов. *Пластические Массы* 1960, 1, s. 63.
150. Reghunandan Nair C. P., Bindu R. L., Ninan K. N.: Addition curable phenolic resins based on ethynyl phenyl azo functional novolac. *Polymer* 2002, 9, s. 2609.
151. Rego R., Adriaenssens P. J., Carleer R. A., Gelan J. M.: Fully quantitative carbon – NMP characterization of resol phenol-formaldehyde prepolymer resins. *Polymer* 2004, 1, s. 33.
152. Riccardi C. C., Astarloa Airebe G., Echeverria J. M., Mondragon I.: Modelling of phenolic resin polymerisation. *Polymer* 2002, 7, s. 1631.
153. Rozdział P.: Technologia hermetyzacji sprzętu elektronicznego. WNT, Warszawa 1976.
154. Rupprecht H.: Wirtschaftliches Verarbeiten von Preßmassen. *Kunststoffe* 1938, 7, s. 173.

155. Rymuza Z.: Modyfikowanie właściwości trybologicznych tworzyw termoutwardzalnych. „Postęp w przetwórstwie tworzyw utwardzalnych”, Częstochowa 1994, s. 55.
156. Samujło B.: Modyfikacja antypirenami bez halogenowymi próbek polietylenu wytłaczanego. Rozprawa doktorska, Lublin – Bydgoszcz, 2001.
157. Satanowska J., Stranc W., Gruszczyńska J.: Wpływ zawartości wilgoci na skurcz tworzywa fenolowego przetwarzanego metodą wtryskiwania. „Tworzywa utwardzalne. Właściwości, przetwórstwo, zastosowanie”, Częstochowa 1989, s. 147.
158. Schönthaler W.: Phenolharze – vielfältig in der Anwendung. *Plastverarbeiter* 1990, 9. s. 146.
159. Schreiber B.: Das Fließ-Härtungsverhalten von Duroplast-Formmassen in Plastographen. *Kunststoffe* 1969, 6, s. 362.
160. Schröder K.: Airmould-Spritzgießen jetzt auch für Duroplaste. *Plastverarbeiter* 1993, 2, s. 18.
161. Schröder K.: Qualitätsoptimierende Verarbeitungssysteme bei der Verarbeitung von Duroplasten. *Plaste und Kautschuk* 1990, 11, s. 373.
162. Schröder T., Schröder K.: Duroplastische High-Tech-Formteile durch QIC und GIT. *Plastverarbeiter* 1995, 4, s. 82.
163. Schulze V., Schnabel R., Böhme P., Wiese J.: Zum Kaltkanalspritzgießen von Duromer-formmassen. II. Simulation der Vernetzungsphase. *Plaste und Kautschuk* 1992, 1, s. 18.
164. Schwittmann A.: Neues Verfahren zur Bestimmung des Fließvermögens und der Härte-geschwindigkeit härthbarer Kunststoffe. *Kunststoffe* 1939, 7, s. 190.
165. Schwittmann A.: Werkzeugschonung durch Ermittlung der Druck – Zeit – Kurven von Kunstharzpreßmassen. *Kunststoffe* 1942, 12, s. 365.
166. Sikora J. W.: Studium autotermiczności procesu wytłaczania i strefy rowkowej wytłaczarki. Wydawnictwa Uczelniane, Lublin 2000, s. 191.
167. Sikora J. W.: New constructions of active grooved feed extruders. Polymer Processing Society, Taipei 2002, s. 115.
168. Sikora J. W.: Recykling nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu). Recykling materiałów polimerowych. Krynica 2004, s. 47.
169. Sikora R.: Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura, Wydawnictwa Uczelniane, Lublin 1991.
170. Sikora R.: Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych. Wydawnictwa Uczelniane, Lublin 1992.
171. Sikora R.: Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993.

172. Sikora R.: Leksykon naukowo – techniczny. Wprowadzenie do przetwórstwa tworzyw polimerowych. Wadim Plast Sp. J., Lublin 2002.
173. Sikora R., Krzyżak A., Stączek P.: Nowe możliwości badawcze plastometru BIP. „Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych”, Częstochowa 2002, s. 20.
174. Smorawiński A.: Technologia wtrysku. WNT, Warszawa 1989.
175. Sokolow A. A.: Genauigkeit von Spritzgußteilen aus Duroplasten. *Plaste und Kautschuk* 1982, 2, s. 88.
176. Соколов А. Д. Канавец Й. Ф.: Исследование процессов переработки реактопластов в изделия методом литья под давлением. Механо – химические явления. *Пластические Массы* 1964, 6, s. 26.
177. Spiwak L.: Thermosets flow tests. *Plastics Technology* 1965, 1, s. 41.
178. Starzyńska K., Derecki G., Jasińska H.: Żywice wiążące fenolowo – mocznikowe dla odlewnictwa. „Osiągnięcia placówek naukowo-badawczych w dziedzinie przetwórstwa i stosowania tworzyw sztucznych”, Gliwice 1977, s. XXVII.
179. Stokes introduces integral monitor for thermoset injection molding, *Plastics Engineering* 1975, 7, s. 40.
180. Sulima T., Axentowicz M.: Tłoczywa termoutwardzalne – duroplasty. Klasyfikacja, ogólna charakterystyka, przetwórstwo, stosowanie. „Postęp w przetwórstwie tworzyw utwardzalnych”, Częstochowa 1994, s. 27.
181. Sumner M. J., Sankarapandian M., McGrath J. E., Riffle J. S., Sorathia U.: Flame retardant novolac – bisphthalonitrile structural thermosets. *Polymer* 2002, 19, s. 5069.
182. Sundstrom D. W., Walters L. A.: Predicting the Molding behavior of Thermosets. *SPE Journal* 1971, 4, s. 58.
183. Surowska B.: Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją. Wydawnictwa Uczelniane, Lublin 2002.
184. Szepelowska-Dobrogoszcz L., Deja B.: Propozycja nowego zastosowania formy BIP do badania własności przetwórczych tworzyw termoutwardzalnych. „Osiągnięcia placówek naukowo-badawczych w dziedzinie przetwórstwa i stosowania tworzyw sztucznych”, Gliwice 1977, s. VII.
185. Szlezyngier W.: Klejenie metali z różnymi gatunkami drewna za pomocą chemo- i termoutwardzalnych żywic syntetycznych. „Tworzywa utwardzalne. Właściwości, przetwórstwo, zastosowanie”, Częstochowa 1989, s. 163.
186. Szlezyngier W.: Tworzywa sztuczne; chemia, technologia wytwarzania, właściwości, zastosowanie. t. 1, 2. Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 1998.

187. Tautz H., Bock E.: Vorausbestimmung der Härtezeit beim Formpressen duroplastischer Formmassen auf der Grundlage des mit dem Plastometer nach Kanawez ermittelten Fließ-Härtungs- Verhaltens. *Plaste und Kautschuk* 1974, 11, s. 841.
188. Thater R.: Beiträge zur Verarbeitungstechnologie der Plaste IV. Fließeigenschaften von Duroplastpreßmassen. *Plaste und Kautschuk* 1963, 1, s. 35.
189. Thienel P., Kürten Ch.: Duroplastspritzgießen: Kaltkanaltechnik spart Material, erhöht Wirtschaftlichkeit. *Plastverarbeiter* 1994, 12, s. 34.
190. Ulbricht K.: Prüfung des Fließ-Härtungs-Verhaltens von Duroplastformmassen mit dem Kanawez-Plastometer. *Plaste und Kautschuk* 1972, 12, s. 912.
191. Ulbricht K., Rüdiger B.: Fließfähigkeitsmessungen an Melaminharzpreßmassen. *Plaste und Kautschuk* 1966, 5, s. 290.
192. US Patent 2066016. Method and device for testing meat sensitive plastics. 1934.
193. Vaill E. T.: Technical advances in automatic molding, *SPE Journal* 1967, 3, s. 61.
194. Van De Plassche R.: Integrated Analog-to-Digital and Digital-to-Analog Converts. Kluwer Academic Publishers. New York 1994.
195. Varadhachary S. N.: Fingerprinting Thermoset molding Compounds Through Dynamic Flow Testing. *SPE Journal* 1967, 6, s. 98.
196. Vieweg R., Becker E.: Kunststoffshandbuck. Duroplaste. T.10. Carl Hanser Verlag, München 1968.
197. Wallhäußer H., Pressen, Spritzpressen und Spritzgießen von Duroplasten. *Kunststoffe* 1969, 10, s. 603.
198. Walther V.: Duroplast-Stahl-Verbund für dekorativen Oberflächenschutz. *Plaste und Kautschuk* 1986, 10, s. 376.
199. Weinold M., Schaaf W.: Einfluß von Schwindung und Nachschwindung auf die Genauigkeit metrischer gewinde. *Plaste und Kautschuk* 1987, 2, s. 86.
200. Weise J., Schnabel R., Schulze V.: Zum Kaltkanalspritzgießen von Duromerformmassen. I. Rheologische Untersuchungen an Duromeren. *Plaste und Kautschuk* 1989, 5, s. 157.
201. Weißler E. P.: Recycling bei Phenoplasten? *Plastverarbeiter* 1983, 9, s. 875.
202. Wendt G., Schönthaler W., Niemann K.: Planung und Herstellung von Werkzeugen für das Spritzgießen von Duroplasten. *Kunststoffe* 1969, 4, s. 211.
203. Weobeken W., Basbous T., Raschig K., Mandler H.: Untersuchung der Fließ- und Härtungseigenschaften von Preßmassen mit einem Becherwerkzeug und mit konischen Fließkanälen. *Kunststoffe* 1967, 12, s. 974.
204. Willner M.: Badanie układów termoutwardzalnych za pomocą termicznej analizy dynamicznych właściwości mechanicznych. „Postęp w przetwórstwie tworzyw utwardzalnych”, Częstochowa 1994, s. 141.

205. Wirpsza Z.: Charakterystyka własności przetwórczych tworzyw termo-utwardzalnych. *Polimery* 1970, 4, s. 166.
206. Wrona T.: Wpływ napełniaczy termoplastycznych na zużycie kompozytów na bazie fenoplastów. „Tworzywa utwardzalne. Właściwości, przetwórstwo, zastosowanie”, Częstochowa 1989, s. 70.
207. Wrona T., Gruszczyńska J.: Wpływ dodatku PTFE na właściwości przetwórcze tłoczyw fenolowych. SIMP i Instytut Budowy Maszyn Politechniki Śląskiej, Gliwice 1988, s. 148.
208. Zajcew A. L., Sysojew P. W.: Fizyko – chemiczne procesy zużycia materiałów kompozytowych na bazie spoiw fenolowych. „Tworzywa utwardzalne. Właściwości, przetwórstwo, zastosowanie”, Częstochowa 1989, s. 64.
209. Zastosowanie tworzyw w meblarstwie w USA. *Polimery* 1991, 1, s. 39.
210. ZN-ZTS-17/2231:1999. Tworzywa sztuczne. Tworzywa fenolowe do wtrysku. wymagania i badania odbiorcze.
211. Żmihorska-Gotfryd A.: Wpływ modyfikacji rezolowej żywicy fenolowo-formaldehydowej produktami chemicznej degradacji poli(tereftalanu etylenu) na jej właściwości. *Polimery* 2004, 6, s. 408.
212. Żuchowska D.: Perspektywy rozwoju duroplastów. „Postęp w przetwórstwie tworzyw utwardzalnych”, Częstochowa 1994, s. 5.
213. Żuchowska D.: Polimery konstrukcyjne. WNT, Warszawa 1995.