



Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo Część 1

*praca zbiorowa pod redakcją
Tomasza Klepki*

MONOGRAFIE

Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo

Część 1

Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Mechaniczny
ul. Nadbystrzycka 36
20-618 LUBLIN

Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo

Część 1

praca zbiorowa pod redakcją
Tomasza Klepki



Politechnika Lubelska
Lublin 2014

Recenzent:

prof. dr. hab. inż. Józef Koszkuł, Politechnika Częstochowska

Autorzy:

Elżbieta Bociąga

Tomasz Garbacz

Paulina Jakubowska

Arkadiusz Kloziński

Vladimír Pavlínek

Bartłomiej Przybyszewski

Petr Sába

Janusz W. Sikora

Aneta Tor-Świątek

Ivan Gajdos

Tomasz Jachowicz

Tomasz Klepka

Paweł Palutkiewicz

Przemysław Postawa

Henryk Rydarowski

Vladimir Sedlařík

Jolanta Tomaszewska

Stanisław Zajchowski

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2014

ISBN: 978-83-7947-090-7

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl

www.biblioteka.pollub.pl

Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

www.agencjatorp.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl

Nakład: 100 egz.

SPIS TREŚCI

Wstęp	7
Streszczenie	9
1. Nowoczesne materiały polimerowe	15
1.1. Samonaprawiające się tworzywa polimerowe (<i>Tomasz Jachowicz, Bartłomiej Przybyszewski</i>)	15
1.2. Modyfikatory właściwości fizycznych tworzyw termoplastycznych (<i>Aneta Tor-Świątek, Vladimír Sedlařík</i>)	26
1.3. Modyfikacja materiałów polimerowych celem obniżenia palności (<i>Henryk Rydarowski</i>)	40
2. Innowacyjne metody przetwórstwa tworzyw	59
2.1. Kontrola właściwości reologicznych materiałów polimerowych i ich znaczenie w procesach przetwórczych (<i>Arkadiusz Kloziński</i>)	59
2.2. Charakterystyka wytłaczania porującego (<i>Tomasz Garbacz, Vladimír Pavlínek</i>)	75
2.3. Badania symulacyjne wtryskiwania kaskadowego (<i>Elżbieta Bociąga</i>)	89
2.4. Charakterystyka wtryskiwania porującego (<i>Paweł Palutkiewicz</i>)	98
3. Maszyny i narzędzia stosowne do nowych technologii	122
3.1. Głowice do współwytłaczania (<i>Janusz W. Sikora, Ivan Gajdos</i>)	122
3.2. Nowoczesne metody termostatowania form wtryskowych (<i>Przemysław Postawa</i>)	135
4. Wytwory o specjalnych cechach i właściwościach	151
4.1. Nieniszczące metody badań wytworów z tworzyw polimerowych (<i>Tomasz Klepka, Petr Sába</i>)	151
4.2. Folie papieropodobne wytworzone na bazie kompozytów polimerowych o wysokim stopniu napełnienia (<i>Paulina Jakubowska</i>)	167
4.3. Kompozyty polimerowo-drzewne – nowy materiał dla budownictwa i nie tylko (<i>Stanisław Zajchowski, Jolanta Tomaszewska</i>)	180

NOWOCZESNE MATERIAŁY POLIMEROWE I ICH PRZETWÓRSTWO

Streszczenie

W obecnych czasach materiały polimerowe są powszechnie używane w wielu różnych dziedzinach techniki. Tworzywa polimerowe coraz częściej zastępują tradycyjne materiały konstrukcyjne, a dzięki temu można z nich wykonywać elementy maszyn i mechanizmów lub wykorzystywać je jako materiały funkcjonalne. Rosnące zainteresowanie nowoczesnymi materiałami polimerowymi powoduje, że informacje naukowe odniesione do specjalistycznej literatury, dotyczące złożonej struktury chemicznej tworzyw, możliwości modyfikacji ich cech i właściwości podczas przetwórstwa mogą być przydatne dla specjalistów z różnych dziedzin nauki i techniki.

Treść monografii stanowi zbiór aktualnych informacji, które zgrupowano w czterech głównych rozdziałach: nowoczesne materiały polimerowe, metody przetwórstwa tworzyw, maszyny i narzędzia stosowane do nowych technologii oraz wytwory o specjalnych cechach i właściwościach.

W szczególności opisano i przedstawiono informacje o nowych materiałach konstrukcyjnych posiadających możliwość samoczynnej naprawy uszkodzeń mechanicznych, prowadzenia w procesie wtryskiwania modyfikacji wytworu poprzez dodanie do tworzywa wejściowego środków pomocniczych, takich jak: napelniacze, stabilizatory, zmiękczacze, lub dodatków w celu uzyskania obniżenia ich palności podczas bezpośredniego działania płomienia. W ramach analizy metod przetwórstwa opisano nowe koncepcje pomiarów właściwości reologicznych polimerów, wykonywane z wykorzystaniem reometrów kapilarnych off-line oraz pomiarów typu in-line. Przedstawiono dokładnie procesy wytłaczania porującego i wtryskiwania porującego, w wyniku których można otrzymywać wytwory o strukturze porowatą oraz litej ścianie zewnętrznej. Zagadnienia niekonwencjonalnego procesu przetwórstwa przedstawiono na przykładzie wtryskiwania kaskadowego, za pomocą którego otrzymuje się wypraski o znacznych długościach, przy stosunkowo małej grubości ścianki. Z kolei procesy wytłaczania wytworów wielokolorowych lub wielotworzywowych opisano na przykładzie, specjalnych narzędzi przetwórczych – głowic do współwytłaczania. Kontrolę przebiegu złożonych zjawisk zachodzących w formie omówiono i zaprezentowano na przykładzie budowy form z kanałami chłodzącymi wykonanymi z wykorzystaniem technik przyrostowych – topienia proszków metali promieniem lasera. Przedstawiono i scharakteryzowano możliwość wykrywania wad w wytworach z tworzyw,

takich jak: nieciągłości, pęcherze, wtrącenia, pęknięcia z wykorzystaniem badań nieniszczących. Ponadto opisano możliwości zastąpienia tradycyjnego papieru – kompozytem polimerowym w postaci folii papieropodobnej o wysokim stopniu napełnienia węglanem wapnia oraz przedstawiono informacje na temat możliwości wprowadzania do tworzyw termoplastycznych napełniaczy pochodzenia roślinnego, tworząc z nich kompozyty polimerowo-drzewne.

NOVEL POLYMERS AND THEIR PROCESSING

Summary

At present, polymers are ubiquitous in several fields of technology. More and more frequently, polymers replace traditional materials. Consequently, polymers may form elements of machines and mechanisms or can be used as functional materials. The growing interest as regards novel polymers leads to the emergence of scientific information relating to specialist literature on the complex chemical structure of polymers, the capabilities for modifications in their processing and can play a significant role in the work of specialists representing numerous branches of science and technology.

The monograph constitutes a collection of current pieces of information grouped in four main chapters: novel polymer materials, innovative of polymer processing methods, machines and tools used in new technologies and products with special feature and properties.

The monograph details information on novel, self-healing polymer materials, polymer processing with the application of modifying elements such as fillers, stabilisers, softeners and others in order to achieve reduced flammability. In the framework of processing methods' analysis, novel ideas for conducting rheological measurements of polymer properties by means of an off-line capillary rheometer and in-line type measurements were described. In addition, processes of cellular extrusion and cellular injection moulding, which result in obtaining products of porous structure and solid external wall were outlined. The issue of unconventional processing was described on the basis of the cascade injection moulding process which results in obtaining plastic moulds of considerable length and relatively low wall thickness. In turn, extrusion of multi-coloured multi-polymer products was described on the basis of dedicated processing tools- co-extrusion heads. Monitoring and control of complex phenomena occurring in molds were exhibited on the basis of molds with

cooling channels made with the use of incremental techniques – laser-induced melting of metal powders. Moreover, the detection of defects such as break lines, bubbles, inclusions, cracks in polymer products by means of non-destructive methods was described and characterised. In addition, replacing traditional paper with a polymer composite in the form of a paper-like films with a high degree of calcium carbonate filling was outlined and information regarding introduction of plant-origin fillers into thermoplastics forming, in turn, polymer-wood composites was presented.

Tomasz Klepka

SAMONAPRAWIAJĄCE SIĘ TWORZYWA POLIMEROWE

SELF-HEALING POLYMER MATERIALS

W rozdziale 1.1. przedstawiono ogólne informacje o jednych z najnowocześniejszych materiałach konstrukcyjnych, jakimi są tworzywa polimerowe posiadające możliwość samoczynnej naprawy uszkodzeń mechanicznych. Zostały omówione mechanizmy prowadzące do likwidacji powstałych uszkodzeń, zamieszczono także wiadomości o przewidywanych zastosowaniach tego rodzaju materiałów w różnych konstrukcjach.

Dr inż. Tomasz Jachowicz
Katedra Procesów Polimerowych
Politechnika Lubelska
t.jachowicz@pollub.pl

Dipl.-Ing. Bartłomiej Przybyszewski
Institut für Leichtbau und Kunststofftechnik
Technische Universität Dresden
bartlomiej.prybyszewski@tu-dresden.de

MODYFIKATORY WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH

TWORZYW TERMOPLASTYCZNYCH

PHYSICAL PROPERTIES MODIFICATORS OF THERMOPLASTICS

Rozdział 1.2. dotyczy możliwości prowadzenia w procesie wtryskiwania modyfikacji wyrobu polegającej na dodaniu do tworzywa wejściowego środków pomocniczych. Omówiono środki pomocnicze wskazując na napelniacze, plastyfikatory, stabilizatory i inne. W większości przypadków poprawiają one właściwości mechaniczne, dielektryczne, cieplne, chemiczne oraz przetwórcze. Modyfikacja tworzyw polimerowych różnego typu środkami pomocniczymi, głównie napelniającymi powoduje, że możliwe jest w stosunkowo prosty sposób otrzymywanie powtarzalnych wytworów o ściśle określonych właściwościach i strukturze.

Dr inż. Aneta Tor-Świątek
Katedra Procesów Polimerowych
Politechnika Lubelska
a.tor@pollub.pl

Doc. Ing. Vladimír Sedlářik
Faculty of Technology, Polymer Centre
Tomas Bata University in Zlín
sedlarik@ft.utb.cz

MODYFIKACJA MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH CELEM OBNIŻENIA PALNOŚCI

POLYMER MATERIALS MODIFICATION

FOR REDUCING FLAMMABILITY

W rozdziale 1.3. przedstawiono możliwości modyfikacji materiałów polimerowych w celu obniżenia ich palności. Zaprezentowano podstawowe zagadnienia dotyczące zachowania się tworzyw pod wpływem działania strumienia ciepła oraz ocenę odporności na bezpośrednie działania płomienia. Zebrano i opisano materiały obniżające palność z grupy środków halogenowych i bezhalogenowych, najczęściej używanych w praktyce laboratoryjnej i przemysłowej. Przedstawiono metody badań palności tworzyw i dokonano ich oceny.

Dr inż. Henryk Rydarowski
Zakład Inżynierii Materiałowej
Główny Instytut Górnictwa, Katowice
h.rydarowski@gig.katowice.pl

KONTROLA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I ICH ZNACZENIE W PROCESACH PRZETWÓRCZYCH

RHEOLOGICAL PROPERTIES CONTROL OF POLYMER MATERIALS AND ITS SIGNIFICANCE IN POLYMER PROCESSING

W rozdziale 2.1 przedstawiono informacje o możliwości oceny właściwości reologicznych materiałów polimerowych. Opisują one zdolność tworzywa do płynięcia w wyniku jego uplastycznienia, co jest przydatne zarówno do wyboru określonej metody przetwórstwa jak także do oceny właściwości wytworu, jego struktury oraz możliwych zastosowań. Opisano standardowe pomiary właściwości reologicznych polimerów wykonywane są z wykorzystaniem reometrów kapilarnych *off-line* oraz pomiary typu *in-line*, prowadzone w trakcie trwania procesu przetwórczego. Podczas tego typu pomiarów cały strumień uplastycznionego materiału polimerowego przechodzi przez układ pomiarowy, co pozwala dodatkowo na kontrolowanie tego procesu. Ocena właściwości reologicznych materiałów polimerowych przeprowadzana na drodze pomiarów *in-line*, udziela również informacji umożliwiających przeprowadzenie optymalizacji procesu przetwórczego, co bezpośrednio może przekładać się na wzrost wydajności oraz jakości otrzymywanego wytworu.

Dr inż. Arkadiusz Kłodziński
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Politechnika Poznańska
arkadiusz.klozinski@put.poznan.pl

CHARAKTERYSTYKA WYTŁACZANIA PORUJĄCEGO

CHARACTERISTICS PROPERTIES OF CELLULAR EXTRUSION PROCESS

W rozdziale 2.2. przedstawiono proces wytłaczania porującego w wyniku którego nadaje się wytlóczywie strukturę porowatą poprzez wprowadzenie do tworzywa wejściowego środka porującego, w postaci gazu obojętnego, cieczy niskowrzącej lub ciała stałego. W efekcie tego uzyskuje się wytlóczywy charakteryzujące się strukturą całkowicie litą, porowatą w całej masie, lub porowatą warstwą wierzchnią, przy litym naskórku. Warunkiem uzyskania korzystnej struktury porowatej tworzywa w procesie wytłaczania jest właściwy rozkład temperatury w układzie uplastyczniającym wytłaczarki i obszarze głowicy wytłaczarskiej. W rozdziale opisano także od czego zależy struktura porowata uwzględniając: rodzaj tworzywa, rodzaj i ilość poroforu, jego rozmiar, liczbę, warunki procesu wytłaczania, rozkład temperatury tworzywa w układzie uplastyczniającym wytłaczarki i głowicy, prędkość wytłaczania i inne.

Dr inż. Tomasz Garbacz
Katedra Procesów Polimerowych
Politechnika Lubelska
t.garbacz@pollub.pl

Doc. Dr. Ing. Vladimír Pavlínek
Faculty of Technology, Polymer Centre
Tomas Bata University in Zlín
pavlinek@ft.utb.cz

BADANIA SYMULACYJNE WTRYSKIWIANIA KASKADOWEGO

SIMULATION STUDY OF CASCADE INJECTION MOULDING

Zagadania niekonwencjonalnego procesu przetwórstwa przedstawiono w rozdziale 2.3. na przykładzie wtryskiwania kaskadowego. Wtryskiwanie kaskadowe jest efektywną metodą wytwarzania wyprasek o znacznych długościach oraz stosunkowo małej grubości ścianki. W takich przypadkach ważna jest liczba miejsc wtrysku tworzywa do gniazda formującego oraz kolejność otwierania dysz wtryskowych. Przedstawiono zalety zastosowania form wtryskowych z gorącymi kanałami oraz wielopunktowe wypełnianiu gniazda formy wtryskowej przez kolejno otwierane dysze wtryskowe. Zauważono, że sposób wypełniania gniazda formującego w procesie wtryskiwania kaskadowego ma wpływ na równomierność rozkładu temperatury frontu strumienia przepływającego tworzywa oraz na wartość siły zamykania formy potrzebnej do zrównoważenia ciśnienia panującego w gnieździe formy wtryskowej. Metodą tą wytwarza się cienkościenne, długie wypraski, o wysokich wymaganiach odnośnie stanu ich powierzchni, bez widocznych obszarów łączenia strumienia tworzywa oraz zadowalających właściwościach mechanicznych.

Prof. dr hab. inż. Elżbieta Bociąga
Instytut Technologii Mechanicznych
Zakład Przetwórstwa Polimerów, Częstochowa
bociaga@ipp.pcz.pl

CHARAKTERYSTYKA WTRYSKIWIANIA PORUJĄCEGO

CHARACTERISTICS PROPERTIES OF CELLULAR INJECTION MOULDING

Strukturę porowatą wyprasek uzyskuje się poprzez dodanie chemicznego środka porującego (poroforu chemicznego) lub wprowadzenie gazu obojętnego (poroforu fizycznego) do tworzywa uplastycznionego. W rozdziale 2.4 opisano przebieg tego procesu oraz wskazano przykładowe wyglądy struktury wyprasek. Przedstawiono wyniki badań wstępnych procesu porowania przy użyciu eksperymentalnej formy wtryskowej oraz wykazano istotny wpływ warunków wtryskiwania i zawartości poroforu na właściwości i strukturę wyprasek z tworzyw z grupy PP, PE-HD i ABS. Dowiedziono, że działanie poroforu oceniane poprzez zmniejszenie masy, gęstości i zapadnięć w wypraskach wtryskowych, jest zależne od warunków przetwórstwa. Zamieszczono przykłady porowatych wyprasek wtryskowych oraz dokonano oceny informacji zamieszczanych w dostępnej literaturze na ten temat.

Dr. inż. Paweł Palutkiewicz
Instytut Technologii Mechanicznych
Zakład Przetwórstwa Polimerów, Częstochowa
palutkiewicz@ipp.pcz.pl

GŁOWICE DO WSPÓŁWYTŁACZANIA

HEADS FOR CO-EXTRUSION

Wytwarzanie wytworów wytłaczanych wielokolorowych lub składających się z kilku tworzyw polimerowych wymaga zastosowania w procesie technologicznym specjalnych narzędzi przetwórczych – głowic do współwytłaczania. Tego rodzaju narzędzia z uwagi na dużą liczbę różno-

rodnych rozwiązań konstrukcyjnych należy dobierać do określonych zastosowań z uwagi na kilka różnych kryteriów. Kryteria te związane są z właściwym doбором budowy głowicy do rodzaju tworzywa przetwarzanego, ilości i rodzaju wprowadzonych do niego składników dodatkowych, warunków przetwórstwa oraz wymiarami i oczekiwanym kształtem wytłoczyn.

*Prof. dr. hab inż. Janusz W. Sikora
Katedra Procesów Polimerowych
Politechnika Lubelska
janusz.sikora@pollub.pl*

*Dr inż. Ivan Gajdos
Department of Technologies and Materials
Technical University of Kosice
ivan.gajdos@tuke.sk*

NOWOCZESNE METODY TERMOSTATOWANIA FORM WTRYSKOWYCH

NEW METHODS OF THERMOSTATING OF INJECTION MOLDS

Podczas procesu wtryskiwania tworzyw polimerowych należy uwzględnić kilka ważnych czynników determinujących złożone zjawiska zachodzące w formie są to całkowity czas procesu wtryskiwania, temperatura formy oraz długość trwania fazy ochładzania wypraski. Wszystkie te czynniki wpływają na właściwości mechaniczne, a także na stan i strukturę warstwy wierzchniej wyprasek wtryskowych. Konwencjonalne kanały chłodzące wykonane w obu blokach formy wtryskowej mają najczęściej kształt walcowych otworów o przebiegach prostoliniowych. Podczas konstruowania nowoczesnych form tego rodzaju kanały powodują pewne ograniczenia w odniesieniu do ich kształtu i przebiegu, a tym samym w trajektorii przepływu cieczy chłodzącej. W efekcie tego efektywność odbioru ciepła z poszczególnych obszarów wypraski jest znacznie ograniczona. Wady te można niwelować stosując nowoczesne metody wytwarzania form wtryskowych na przykład z wykorzystaniem technik przyrostowych, polegających na bezpośrednim topieniu proszków metali promieniem lasera.

*Dr. hab. inż. Przemysław Postawa
Instytut Technologii Mechanicznych
Zakład Przetwórstwa Polimerów, Częstochowa
e-mail: postwa@ipp.pcz.pl*

NIENISZCZĄCE METODY BADAŃ WYTWORÓW Z TWORZYW POLIMEROWYCH

NON-DESTRUCTIVE METHODS OF POLYMER ANALYSIS

W rozdziale 4.1. opisano główne cele stosowania metod nieniszczących. Polegają one na możliwości wykrywania wad w wytworach z tworzyw, takich jak: nieciągłości, pęcherze, wtrącenia, pęknięcia. W przypadku kompozytów możliwa jest ocena przebiegu ułożenia włókien w poszczególnych warstwach lub wyznaczenie stopnia delaminacji. Badania nieniszczące nie wpływają w istotny sposób na zmianę własności, struktury i powierzchni wytworu, z tego też względu mogą być wykonywane podczas procesu wytwarzania. Metodami nieniszczącymi mogą być: badania wizualne, penetracyjne, radiograficzne i defektoskopowe. W rozdziale tym przedstawiono istotę i opisy działania urządzeń do zapisu danych z pomiarów oraz scharakteryzowano czujniki – głowice pomiarowe do pomiaru defektów powierzchniowych i strukturalnych.

*Dr hab. inż. Tomasz Klepka
Katedra Procesów Polimerowych
Politechnika Lubelska
t.klepka@pollub.pl*

*Prof. Ing. Petr Saha
Faculty of Technology, Polymer Centre
Tomas Bata University in Zlin
saha@utb.cz*

**FOLIE PAPIEROPODOBNE WYTWORZONENA BAZIE KOMPOZYTÓW
POLIMEROWYCH
O WYSOKIM STOPNIU NAPEŁNIENIA**

**PAPER-LIKE FILMS MADE ON THE BASIS
OF HIGHLY FILLED POLYMER COMPOSITES**

W rozdziale 4.2. przedstawiono możliwości zastąpienia w niektórych dziedzinach tradycyjnego papieru kompozytem polimerowym – folią papieropodobną o wysokim stopniu napełnienia węglanem wapnia. Opisano metodę przetwórstwa oraz możliwość przykładowych zastosowań folii papieropodobnych. Dla gotowego wyrobu zaproponowano serię badań obejmujących: właściwości wytrzymałościowe przy statycznym rozciąganiu, wytrzymałość zgrzewów, odporność na przebicie, współczynniki tarcia oraz przenikalność gazów. Wykazano, że właściwości wytrzymałościowe folii papieropodobnych zależne są w dużym stopniu od stosunku wagowego poszczególnych komponentów. Zamieszczono także opis wpływu czynników chemicznych i środowiskowych na stopień degradacji folii, które poddano działaniu masła, oleju roślinnego, 5% kwasu octowego oraz 5% trietyloaminy.

*Dr inż. Paulina Jakubowska
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Politechnika Poznańska
paulina.jakubowska@put.poznan.pl*

**KOMPOZYTY POLIMEROWO-DRZEWNE – NOWY MATERIAŁ
DLA BUDOWNICTWA I NIE TYLKO**

**POLYMER-WOOD COMPOSITES – NEW MATERIALS
FOR CONSTRUCTION SECTOR AND OTHERS PRODUCT'S**

W rozdziale 4.3. zamieszczono informacje na temat możliwości wprowadzania do tworzyw termoplastycznych napełniaczy pochodzenia roślinnego tworząc z nich m.in. najbardziej popularne kompozyty polimerowo-drzewne. Opisano, że jako osnowę kompozytu najczęściej stosuje się: PE, PP, PVC, PS, ABS, polimery biodegradowalne. Tworzywa te mogą być wprowadzane do kompozytu w postaci granulatów pierwotnych lub pochodzących z recyklingu. Kompozyty wytwarzane na ich osnowie można będzie również, przez analogię, poddawać recyklingowi materiałowemu. W rozdziale tym zamieszczono wyniki prac badawczych dotyczących kompozytów na osnowie polietylenu i poli(chlorku winylu) z dodatkiem mączki drzewnej. Wykazano, że wraz ze zwiększeniem zawartości napełniacza zwiększała się sztywność oraz gęstość kompozytu. Stwierdzono też, że w technologii wytwarzania kompozytów polimerowo-drzewnych ważnym czynnikiem jest wilgotność drewna, która determinuje jego rozkład granulometryczny po procesie rozdrabniania. Wskazano także, że kompozyty te można przetwarzać metodami wytłaczania, wtryskiwania lub prasowania, bez potrzeby dodatkowej obróbki mechanicznej gotowych wytworów.

*Dr hab. Stanisław Zajchowski
Zakład Technologii Polimerów
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
w Bydgoszczy
stanislaw.zajchowski@utp.edu.pl*

*Dr hab. inż. Jolanta Tomaszewska
Zakład Technologii Polimerów
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
w Bydgoszczy
jolanta.tomaszewska@utp.edu.pl*

1. Nowoczesne materiały polimerowe

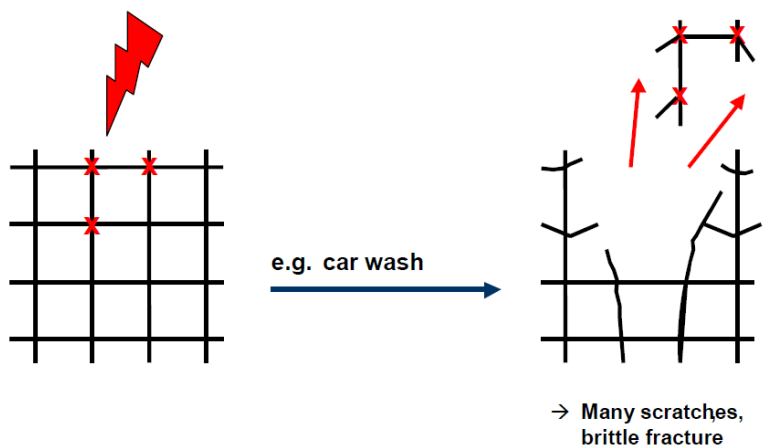
1.1. Samonaprawiające się tworzywa polimerowe

Wstęp

Znane od połowy XIX wieku tworzywa polimerowe należą do materiałów konstrukcyjnych o praktycznie nieograniczonych możliwościach. Historia rozwoju materiałów polimerowych jest bogata w punkty przełomowe, kiedy łamano kolejne bariery, uważane wcześniej za niemożliwe do pokonania. Po tworzywach polimerowych otrzymywanych z materiałów pochodzenia naturalnego (parkesina, celuloid) pojawiły się materiały polimerowe otrzymane w wyniku polimeryzacji związków chemicznych nie występujących w przyrodzie (bakelit). Kolejnych krokiem na drodze sukcesu polimerów stały się tworzywa o bardzo wysokiej przezroczystości (PMMA) oraz materiały o wytrzymałości przewyższającej stopy metali (Kevlar). Rozwój tworzyw polimerowych burzył dotychczasowe schematy, które od dziesięcioleci były związane z tymi materiałami, bowiem pojawiły się tworzywa niepalne i odporne na bardzo wysokie temperatury (PEI), polimery przewodzące prąd elektryczny (poliacetylen) oraz tworzywa biodegradowalne (L-PLA), które rozkładają się na substancje proste, nie zanieczyszczając środowiska naturalnego. Koniec XX wieku to polimery z pamięcią kształtu, natomiast początek nowego, trzeciego tysiąclecia przyniósł ze sobą materiał polimerowy o niespotykanych do tej pory właściwościach, pozwalający na jego samoczynne naprawianie się.

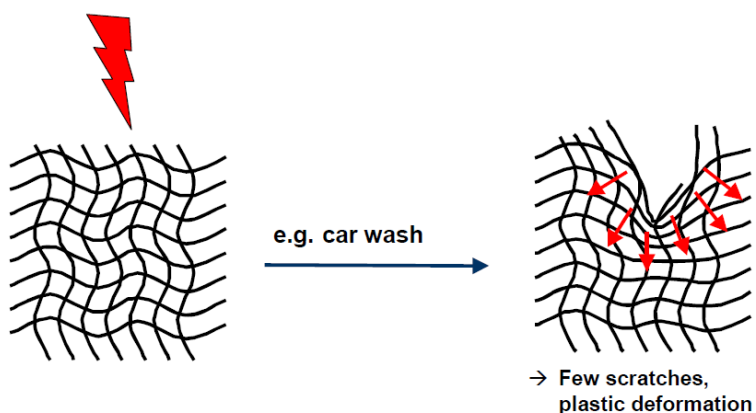
Samoregenerujące się powłoki polimerowe

Badania nad materiałami polimerowymi umożliwiającymi samoczynną naprawę mikrouszkodzeń zostały zapoczątkowane przez firmy związane z branżą motoryzacyjną, a ich celem było otrzymanie powłok lakierniczych, które byłyby w stanie samodzielnie regenerować powstałe w nich drobne rysy i niewielkie zadrapania [5, 8, 12]. Takie uszkodzenia lakieru samochodowego powstają między innymi nawet podczas mycia samochodu w myjni, co powoduje matowienie lakieru i spadek połysku powłoki lakierniczej. Typowe lakiery samochodowe tworzą powłokę o dużej twardości, która jest w stanie znosić oddziaływanie cząstek kurzu i pyłu dociskanych do niej z niewielką siłą, ale na przykład w przypadku dostania się drobnego piasku pod szczotkę dociskaną z dużą siłą podczas mycia samochodu następuje uszkodzenie warstwy lakieru i powstanie trwałych, widocznych rys. Pierwsze naruszenie struktury materiału, z którego wykonano powłokę lakierniczą powoduje propagację dalszych uszkodzeń i pogarszanie właściwości użytkowych – wzrost kruchości, spadek połysku, pogorszenie barierowości i inne [5]. Mechanizm powstawania tego typu uszkodzeń został przedstawiony na rys. 1.



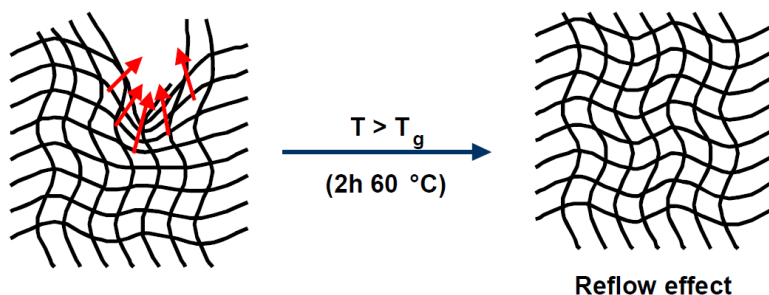
Rys. 1. Schemat powstawania uszkodzeń w typowej, twardej powłoce lakierniczej – nawet niewielka siła powoduje zniszczenia struktury polimeru [5]

Nowoczesna powłoka lakiernicza oprócz zdolności samoczynnej regeneracji miała charakteryzować się również niskimi kosztami wytwarzania i brakiem negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Przykładem takiego typu nowoczesnego lakieru polimerowego jest materiał opracowany przez Bayer Material Science, będący poliuretanem otrzymanym z wykorzystaniem poliizocyjanianu Desmodur oraz polioliu Desmophen. Sieć makrocząsteczek polimeru tworzącego lakier samochodowy z poliuretanu wykazuje elastyczność, w związku z czym na skutek oddziaływania siły zewnętrznej nie następuje przerwanie struktury makrocząsteczek, tylko ich odkształcenie plastyczne. Schemat powstawania rysy w samonaprawiającej się powłoce lakierniczej został przedstawiony na rys. 2.



Rys. 2. Rysa powstająca w samonaprawiającym się lakierze samochodowym nie powoduje uszkodzenia łańcuchów makrocząsteczek, ale tylko ich odkształcenie [5]

W celu odbudowy pierwotnego układu sieci makrocząsteczek należy doprowadzić do przejścia polimeru w stan szklisty. W stanie szklistym następuje samoczynny powrót sieci makrocząsteczek do poprzedniego, regularnego ułożenia, zanikają naprężenia plastyczne, zostaje przywrócony początkowy kształt i grubość powłoki lakierniczej, a rysa ulega wygładeniu. W przypadku zastosowanego poliuretanu temperatura przejścia w stan szklisty jest w zakresie od 50°C do 60°C, w związku z czym nawet w klimacie umiarkowanym powierzchnia samochodu jest w stanie osiągnąć taką temperaturę (na przykład na skutek intensywnego działania promieni słonecznych), a wtedy proces odbudowy struktury polimeru i wygładzania się istniejących rys zachodzi samoczynnie i może trwać od kilku do kilkunastu godzin [5, 8]. Na rys. 3 został przedstawiony schemat odbudowy pierwotnej struktury makrocząsteczek na skutek działania podwyższonej temperatury, dzięki czemu następuje zanik powstałych odkształceń i wygładzenie powłoki lakierniczej.

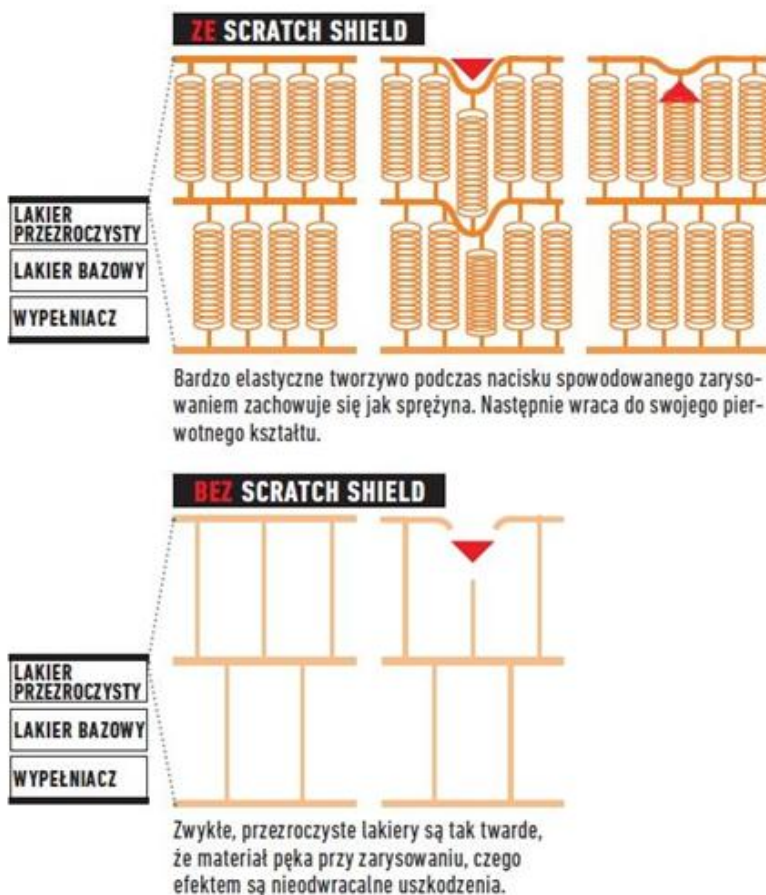


Rys. 3. Schemat odbudowy struktury polimeru i naprawy elastycznej powłoki lakierniczej [5]

Rozwój powłok lakierniczych o zdolności do samoregeneracji w przypadku powłok na bazie poliuretanów jest prowadzony w kierunku obniżenia zawartości substancji lotnych i obniżenia czasu schnięcia powłoki. Ponadto nowe polimery mają zwiększoną gęstość sieci makrocząsteczek, co ma służyć zarówno zwiększeniu wytrzymałości mechanicznej, jak również poprawieniu odporności na oddziaływanie promieniowania UV oraz kwaśnych deszczy. Przykładem materiałów tego typu są Bayhydur® i Bayhydrol® oraz Bayhydur®BL i Bayhitherm® [5]. Kolejny kierunek rozwoju samoregenerujących się powłok lakierniczych to dodawanie do nich nanocząstek związków nieorganicznych, dzięki którym osiąga się podwyższenie zdolności pochłaniania energii mechanicznej przez warstwę lakieru, przez co siła potrzebna do wytworzenia rysy jest większa.

Przykładem zastosowania samonaprawiających się powłok, na mniejszą skalę niż karoseria samochodu, jest opracowana przez firmę Nissan we współpracy z Uniwersytetem Tokijskim technologia nazwana Scratch Shield, która została wykorzystana w obudowach do urządzeń mobilnych, między innymi do iPhone.

Warstwę zewnętrzną obudowy tworzy specjalny lakier, który pod wpływem działania zewnętrznego nacisku odkształca się i kurczy, absorbując działającą siłę. Po ustąpieniu nacisku lakier powoli rozszerza się, wracając do stanu początkowego. Dzięki temu następuje naprawa powstałych na powierzchni obudowy uszkodzeń. Samoczynna naprawa i wygładzenie drobnych zarysowań zajmuje do kilku godzin, większe zadrapania potrzebują na zniknięcie od kilku dni do kilku tygodni [12]. Samoregenerująca się powłoka lakiernicza jest nanoszona na obudowę wykonaną z ABS, charakteryzującą się wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi. Zasada działania powłoki Scratch Shield została przedstawiona na rys. 4.



Rys. 4. Schemat przedstawiający zasadę działania powłoki Scratch Shield samoczynnie naprawiającej drobne rysy i zadrapania [14]

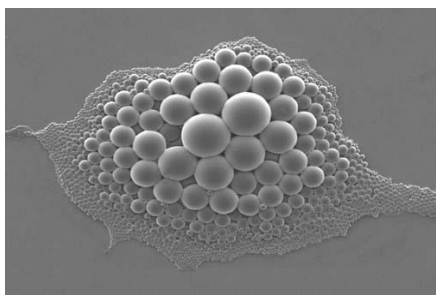
Polimer zawierający mikrokapsułki

Wprawdzie materiały, które potrafią się same naprawić, są znane już od kilku lat, ale proces ich odbudowy odbywał się nie samoczynnie, ale pod wpływem zewnętrznych bodźców, takich jak temperatura lub ciśnienie. Materiały tego typu są wykorzystywane między innymi w samonaprawiających się oponach, gdzie lepki żel znajdujący się we wnętrzu opony pod wpływem nacisku wydostaje się na powierzchnię i powoduje zasklepienie powstałego uprzednio przebicia [9, 10].

Polimer ze zdolnością autoregeneracji został opracowany przez zespół naukowców pod przewodnictwem N. Sottos z University of Illinois w Urbana-Champaign w USA, a o przełomowym znaczeniu tego wynalazku świadczy fakt, że naprawa elementu wykonanego z tego tworzywa odbywa się samoczynnie, bez konieczności wywierania specjalnych bodźców zewnętrznych [1, 2].

Inspiracją do stworzenia nowego materiału konstrukcyjnego o niespotykanych do tej pory właściwościach była próba naśladowania ludzkiej skóry, a dokładnie jej budowy i sposobu funkcjonowania. Gdy zewnętrzna warstwa skóry, która jest odpowiedzialna za nieustające odbudowywanie naskórka, ulega uszkodzeniu, wówczas warstwa wewnętrzna, bogata w naczynia krwionośne, dostarcza do rany składniki odżywcze, które pomagają w gojeniu się [13, 17].

Pierwsza koncepcja samonaprawiającego się polimeru opierała się na umieszczeniu w tworzywie mikrokapsulek (rys. 5) zawierających monomer oraz związek katalityczny, który będzie powodował w określonej sytuacji rozpoczęcie reakcji polimeryzacji, a tym samym powstawanie tworzywa zdolnego do uzupełnienia ubytków materiału i wypełnienia pęknięcia. Monomer stanowił dwucyklopentadien (DCPD), natomiast substancją inicjującą polimeryzację był benzyldienebis (tricyclohexylphosphine) dichlororutenium, znany jako katalizator Grubbsa (rys. 6). Materiałem podstawowym, w którym dokonywano rozproszenia mikrokapsulek monomeru oraz katalizatora były różnego rodzaju żywice epoksydowe, wśród nich EnviroTex Lite oraz Epon828 [4, 6].

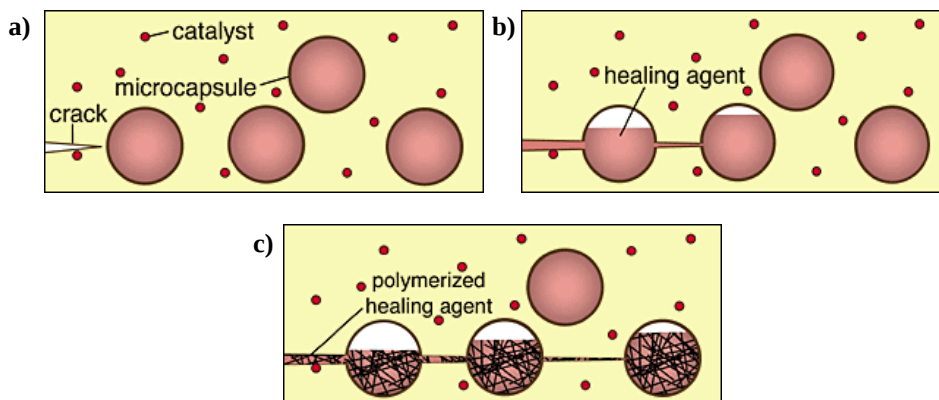


Rys. 5. Obraz mikroskopowy grupy mikrokapsulek, największe w środku mają średnicę około 100 μm [13]



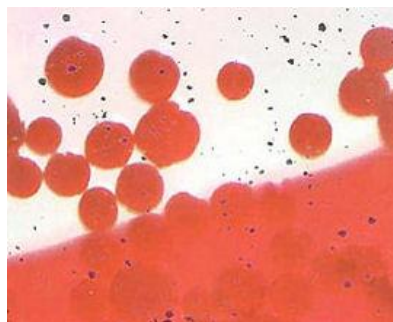
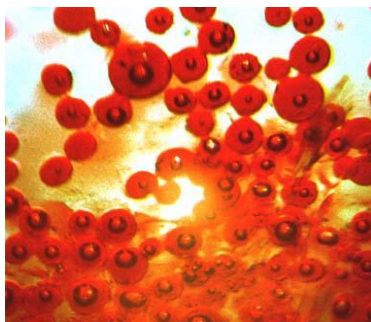
Rys. 6. Obraz mikroskopowy przedstawiający katalizator Grubbsa [13]

Mechanizm naprawy uszkodzeń w polimerze zawierającym mikrokapsułki został przedstawiony na rys. 7. Z chwilą powstania pęknięcia w elemencie wykonanym z żywicy uszkodzeniu w tym miejscu ulegają również mikrokapsułki z monomerem, który będąc w postaci cieczy o bardzo małej lepkości rozlewa się w powstałej szczelinie, a następnie pod wpływem katalizatora rozprowadzonego w żywicy ulega polimeryzacji, wypełniając ubytek materiału [1, 4, 6].



Rys. 7. Mechanizm samonaprawy tworzywa napelnionego mikrokapsułkami z monomerem: a) pojawienie się pęknięcia na powierzchni tworzywa, b) propagacja pęknięcia i przerwanie powłoki mikrokapsułki z monomerem, c) polimeryzacja monomeru, wypełniającego powstałą szczelinę [13]

W tej koncepcji najtrudniejszym zadaniem, jakie stanęło przed zespołem badawczym było oszacowanie właściwej grubości ścianek mikroskopijnych kapsulek (o średnicy $50\div 200\mu\text{m}$). Zbyt grube ścianki pękałyby z trudnością, powodując wyraźne utrudnienie podczas procesu zasklepiania uszkodzeń tworzywa. Zbyt cienkie grubości ścianek okazały się za delikatne, utrudniając rozprowadzenie mikrogranulek w tworzywie oraz były trudne w obróbce.

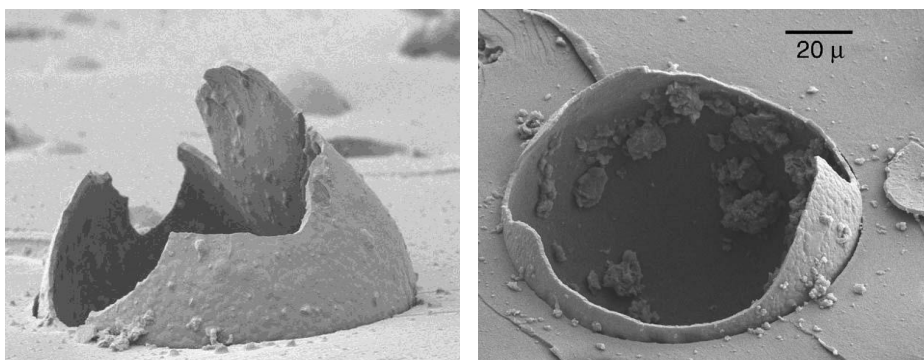


Rys. 8. Przykłady grup mikrokapsulek z monomerem rozproszonych w żywicy epoksydowej [13]

Innym problemem, który zajął wiele czasu stało się również określenie optymalnego stopnia koncentracji mikrokapsulek w żywicy. Zbyt duża koncentracja mikrogranulek (rys. 8) powodowała osłabianie właściwości wytrzymałościowych tworzywa, natomiast zbyt mała nie dawała wyraźnej skuteczności samonaprawy [6].

Optymalna koncentracja mikrokapsulek, otrzymana po długotrwałych badaniach doświadczalnych, oprócz oczekiwanego poprawnego przebiegu „leczniczej” polimeryzacji oraz zapewnienia maksymalnych efektów samonaprawy, dała dodatkowy efekt wzrostu wytrzymałości mechanicznej tworzywa. Wyniki badań podają, że wytrzymałość mechaniczna tworzywa po samonaprawie osiągnęła blisko 75% swojej pierwotnej wartości [1, 2, 6].

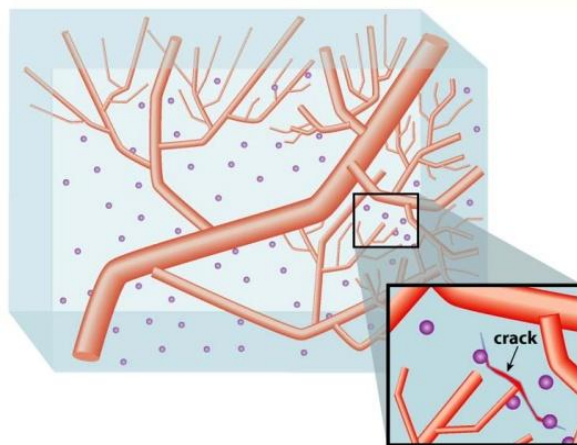
Koncepcja umieszczania monomeru umożliwiającego samonaprawę w postaci mikrogranulek wykazała kilka wad, wśród których pierwszą był poprawny przebieg samonaprawy jedynie w żywicy nienapełnionej. Dodatek napełniaczy w znacznym stopniu utrudniał proces samonaprawy, a otrzymane wyniki badań były niezadowalające. Za kolejny problem uznano jednorazowość procesu samoleczenia, bowiem każda z mikrokapsulek mogła tylko raz uwalniać swoją zawartość (rys. 9), co uniemożliwiało kolejną samonaprawę materiału w sytuacji, kiedy uszkodzenie nastąpiło kolejny raz w tym samym miejscu [1, 4].



Rys. 9. Zdjęcia mikroskopowe pękniętych pojedynczych mikrokapsulek po uwolnieniu monomeru [13]

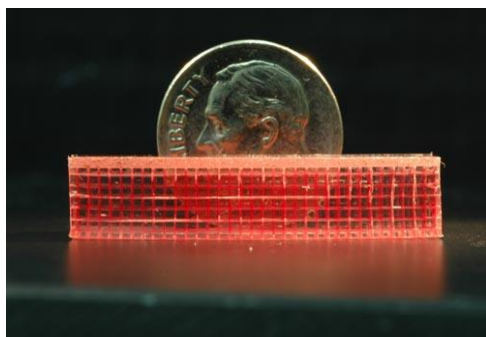
Polimer zawierający sieć mikrokanalów

Zagadnienie wielokrotnego dostarczania monomeru do samonaprawczej polimeryzacji rozwiązano wkrótce zastępując rozproszone w masie tworzywa mikrokapsułki siecią mikrokanalów (rys. 10) [15, 17].

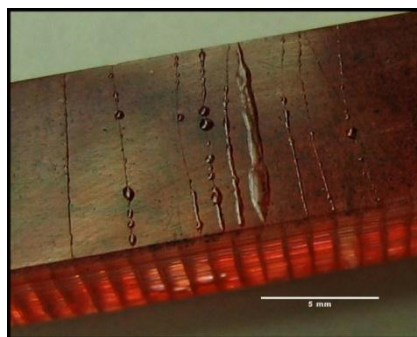


Rys. 10. Model sieci mikrokanalów do transportu monomeru rozgałęzionych neuronowo [13]

Samouzdrawiający się polimer nowej generacji to żywica epoksydowa, w której w zewnętrznej warstwie został rozproszony katalizator, natomiast warstwa wewnętrzna jest wyposażona w rozległą sieć mikrokanalów. Wewnątrz kanalików warstwy wewnętrznej znajduje się monomer w postaci cieczy o bardzo małej lepkości. Rozmieszczone przestrzennie mikrokanaly są ułożone pionowo i poziomo.



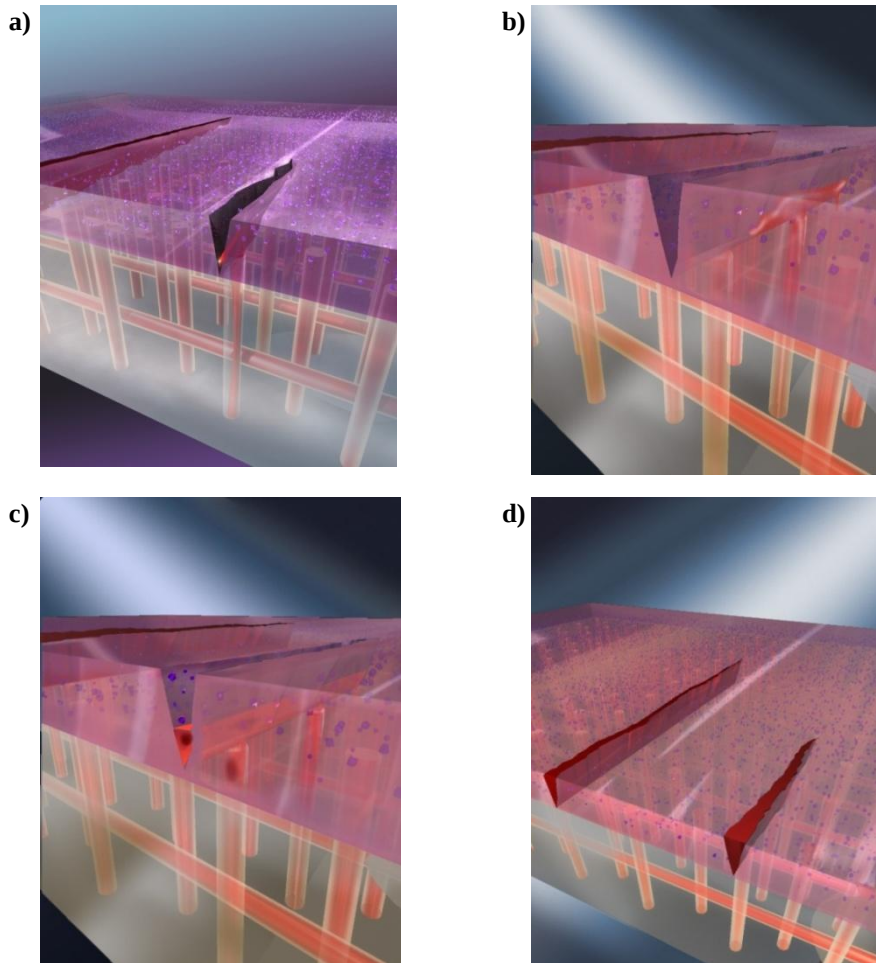
Rys. 11. Próbką badawczą z żywicy epoksydowej posiadającą wewnątrz sieć mikrokanalów z monomerem [13]



Rys. 12. Próbką badawczą z siecią mikrokanalów po zakończeniu procesu samonaprawy [13]

Mikrokanaly pionowe służą do transportowania monomeru w kierunku powstałego uszkodzenia (najczęściej na powierzchni), natomiast mikrokanaly poziome mają za zadanie uzupełnianie jego braków. Uszkodzenie materiału, na przykład pęknięcie powierzchni, powoduje także przerwanie sieci mikrokanalów. Następuje wówczas wypłynięcie monomeru z mikrokanalów

i na skutek działania katalizatora rozpoczęcie reakcji polimeryzacji. Po upływie około 10 godzin zakończył się proces polimeryzacji i występująca szczelina została wypełniona, likwidując uszkodzenie. Na uwagę zasługuje fakt, że na skutek bardzo małej lepkości monomer swobodnie przepływa przez mikrokanaly, wykorzystując efekt kapilarny, bez konieczności dodatkowych czynników wymuszających płynięcie, na przykład podwyższonego ciśnienia [11, 15].



Rys. 13. Etapy samonaprawiania się tworzywa polimerowego z siecią mikro-kanalów: a) pęknięcie powierzchniowe i uszkodzenie mikrokanalu, b) rozpoczęcie wypełniania szczeliny monomerem, c) kontynuacja wypełniania szczeliny monomerem z udziałem wielu mikrokanalów, d) kompletne wypełnienie szczeliny i polimeryzacja monomeru [13]

Zastąpienie mikrokapsulek siecią mikrokanałów umożliwiło wielokrotną autoregenerację uszkodzonego tworzywa [3, 15]. Skuteczność mechanizmu samonaprawy tworzywa polimerowego zależy od tego, jak dużo katalizatora pozostało w zewnętrznej powłoce. W warunkach laboratoryjnych udało się siedmiokrotnie doprowadzić do dającej zadowalające rezultaty samonaprawy materiału polimerowego, natomiast w późniejszych próbach spadek skuteczności oddziaływania katalizatora i wyczerpywanie się monomeru w sieci mikrokanałów uniemożliwiły skuteczną polimeryzację [13, 15]. Przypuszcza się, że zdolność materiału do samonaprawy będzie można jeszcze poprawić, opracowując technologię powtórnego nasycania sieci mikrokanałów monomerem pochodzącym z zewnętrznego źródła [7, 16].

Podsumowanie

Tworzywa polimerowe, jak wszystkie materiały konstrukcyjne, są narażone na różnorodne uszkodzenia, zarówno na powierzchni zewnętrznej, jak i szczególnie niebezpieczne defekty wewnętrzne, występujące w masie materiału. Typowe konstrukcyjne tworzywa polimerowe mają stosunkowo niską wytrzymałość mechaniczną i małą odporność na uszkodzenia, co wyraźnie wpływa na ich niewielką trwałość oraz czas bezpiecznego użytkowania. Po uszkodzeniu elementu i utracie jego właściwości użytkowych tworzywa polimerowe są jednocześnie mało podatne na wtórne przetwórstwo, w związku z czym pierwsze zakończone powodzeniem badania nad otrzymaniem materiałów polimerowych ze zdolnością autoregeneracji zasługują na szczególną uwagę. Tworzywa ze zdolnością samoczynnej naprawy uszkodzeń znajdują na pewno szerokie zastosowanie w konstrukcjach szczególnie odpowiedzialnych, mających znaczący wpływ na bezpieczeństwo użytkowania, na przykład w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym i astronautycznym. Podobnie przewiduje się, że nowoczesne tworzywa polimerowe o tak niecodziennych w tej chwili właściwościach będą intensywnie wykorzystywane do wytwarzania części, których bieżąca wymiana bądź naprawa są niemożliwe lub bardzo utrudnione, czego przykładem mogą być różnorodne implanty medyczne, od których wymaga się jak najdłuższego prawidłowego funkcjonowania wewnątrz organizmu ludzkiego [16, 18].

Przełomowy charakter opracowania mechanizmu samoczynnego likwidowania uszkodzeń przez polimery może podkreślić fakt, że do poważnego wspierania trwających od około 10 lat prac nad rozwojem tworzyw samonaprawiających się włączyły się w Stanach Zjednoczonych ośrodki związane z przemysłem zbrojeniowym, lotniczym i medycznym oraz naukowe instytucje rządowe. Pozwala to snuć przypuszczenia, że w niedalekiej przyszłości samoregenerujące się części maszyn i urządzeń wykonane z tworzyw polimerowych będą coraz szerzej wykorzystywane, stając się kolejnym krokiem w trwającym od prawie dwustu lat nieustającym rozwoju materiałów polimerowych.

Literatura

- [1] Blaiszik B.J., Sottos N.R., White S.R., *Nanocapsules for Self-Healing Materials*, Composite Science and Technology 2008, 68, s. 978-986.
- [2] Cho S.H., Andresson H.M., White S.R., Sottos N.R., Braun P.V., *Polydimethylsiloxane-based self-healing materials*, Advanced Materials 2006, 18, s. 997-1000.
- [3] Colquhoun H., Klumperman B., *Self-healing polymers*, Polymer Chemistry 2013, 18, 4, s. 4832-4833.
- [4] Kessler M. R, Sottos N. R, White S.R., *Self-healing structural composite materials*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2003, 34, 8, s. 743-753.
- [5] Mechtel M., *Shinings prospects for two-component polyurethane clear-coats*, Bayer Material Science, Coatings, Adhesives and Sealants Business Group (wersja elektroniczna ze strony www.bayercoatings.de).
- [6] Rule J. D., Sottos N. R., White S. R., *Effect of microcapsule size on the performance of self - healing polymers*, Polymer 2007, 48, 12, s. 3520-3529.
- [7] *Samonaprawiające się polimery*, Tworzywa Sztuczne i Chemia 2007, 6, 35.
- [8] Strona internetowa: AkzoNobel Automotive & Aerospace Coatings (www.akzonobel.com).
- [9] Strona internetowa: Kopalnia Wiedzy (www.kopalniawiedzy.pl).
- [10] Strona internetowa: Materiały inteligentne (www.matint.pl).
- [11] Strona internetowa: Nature Publishing Group (www.nature.com).
- [12] Strona internetowa: Nissan Motor Corporation (www.nissan-global.com).
- [13] Strona internetowa: University of Illinois at Urbana-Champaign, Beckman Institute for Advanced Science and Technology (autonomic.beckman.illinois.edu).
- [14] Strona internetowa: Magazyn Chip (www.chip.pl).
- [15] Toohey K.S., Sottos N.R., Lewis J.A., Moore J.S., White S.R., *Self-healing materials with microvascular networks*, Nature Materials 2007, 6, s. 581-585.
- [16] Wu D. Y., Meure S., Solomon D., *Self - healing polymeric materials: A review of recent development*, Progress in Polymer Science 2008, 33, 5, s. 479-552.
- [17] Youngblood J., Extrand C., Sottos N.R., *Bioinspired Materials for Self-Cleaning and Self Healing*, MRS Bulletin 2008, 33, s. 732-741.
- [18] Zwaag van der S., *Self Healing Materials. An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, Springer Science & Business Media, Dordrecht 2007.

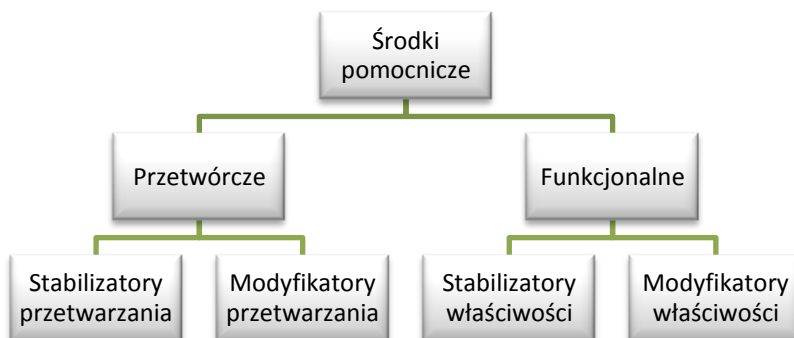
1.2. Modyfikatory właściwości fizycznych tworzyw termoplastycznych

Wstęp

Tworzywa polimerowe ze względu na swoje specyficzne właściwości znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Wytwory powstałe w danych procesach wykorzystywane są w przemyśle opakowaniowym, samochodowym, farmaceutycznym, budownictwie, rolnictwie, technice radiowej i telewizyjnej, przemyśle chemicznym, lotniczym i kablowym oraz włókienniczym. Ze względu na bardzo dobre właściwości przetwórcze i użytkowe do najczęściej stosowanych tworzyw zalicza się polietylen dużej i małej gęstości, polipropylen oraz poli(chlorek winylu). Jednak powstanie nowych kierunków zastosowań, zmusza rynek do ulepszania właściwości poprzez modyfikacje tworzyw. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie materiałów w pełni funkcjonalnych i odznaczających się dobrymi właściwościami użytkowymi. W procesie wtryskiwania modyfikację wyrobów można uzyskać zmieniając warunki technologiczne procesu, narzędzia przetwórcze, ale także przez dodanie do tworzyw środków pomocniczych [12, 14, 22].

Środki pomocnicze

Do środków pomocniczych zaliczamy (rys. 1) m.in. napelniacze, plastyfikatory, stabilizatory itp. Duże znaczenie w modyfikacji tworzyw polimerowych mają napelniacze. Dodane do polimerów poprawiają właściwości mechaniczne, dielektryczne, cieplne, chemiczne lub przetwórcze. Napelniacze w postaci proszku, krótkich włókien i skrawków stosuje się do otrzymania tłoczyw, natomiast w postaci długich włókien do otrzymania tworzyw warstwowych.



Rys. 1. Klasyfikacja ogólna środków pomocniczych do tworzyw polimerowych [opracowanie własne na podst. 16]

Napełniacze

Napełniacze jako substancje dodatkowe, wprowadza się do tworzywa na różnych etapach jego przetwórstwa, mają wyraźny wpływ na zmianę właściwości otrzymywanych wytworów oraz przebieg samego procesu [9]. W odniesieniu do procesu wtryskiwania, napełniacze, zarówno w postaci proszku jak i włókien krótkich, wykazują działanie pozytywne, powodując zmniejszenie się skurczu wtryskowego i stabilizację wymiarową wypraski wtryskowej [9].

Napełniacze dodane do polimeru powodują modyfikację prawie wszystkich właściwości, np.: gęstości, twardości, udurości, wytrzymałości na rozciąganie, odporności chemicznej, termicznej, właściwości przetwórczych [23]. Napełniacze ze względu na pochodzenie można podzielić na [18]:

- organiczne napełniacze naturalne (np. mączka drzewna, włókna celulozowe, lniane, sizalowe),
- nieorganiczne (np. kreda, kaolin, talk, kwarc, mika, krzemionka),
- syntetyczne (np. włókna szklane, węglowe, grafitowe, kulki szklane).

Ze względu na postać, w jakiej występują, napełniacze dzieli się na:

- napełniacze proszkowe, mające postać sferyczną, płatkową lub krótkich włókien ciętych; stosowane do wytwarzania tłoczyw, granulatów jako surowców do otrzymywania wytworów (ich udział w kompozycie wynosi 5-25% obj.) (np. węglan wapniowy, talk, baryt),
- napełniacze włókniste, stosowane do wytwarzania tworzyw warstwowych, laminatów (ich udział w kompozycie wynosi 20-50% obj.), (np. włókna szklane, włókna borowe).

Dobierając napełniacz dla konkretnego polimeru, brane są pod uwagę jego właściwości, postać i cena. Kluczowe znaczenie ma również ilość napełniacza wprowadzonego do polimeru. Dodawane są w ilościach bardzo różnych w stosunku do masy polimeru, na ogół wartość ustala się eksperymentalnie. Napełniacze są dodawane w procesach wytwarzania tworzyw po zakończonym procesie polimeryzacji bądź modyfikacji, natomiast w procesach przetwórstwa dodawane są w początkowych lub zasadniczych etapach.

Typowy układ polimer – napełniacz jest co najmniej dwufazowy, przy czym fazą rozproszoną jest napełniacz, zaś ciągłą – prawie zawsze polimer. Możliwych jest kilka typów oddziaływania polimeru z napełniaczem [1, 9, 11]:

- zwykłe otoczenie cząstek (lub aglomeratów) napełniacza przez polimer (rzadko spotykane),
- zwilżenie powierzchni napełniacza przez polimer ma miejsce w wypadku większości mało aktywnych napełniaczy stosowanych w celu obniżenia kosztu TS,

- w wyniku adhezji fizycznej polimeru do powierzchni cząstek napelniaacza występuje ogólny efekt wzmacniający,
- utworzenie wiązań chemicznych pomiędzy cząsteczkami polimeru i napelniaacza.

W wypadkach b, c i d wokół cząstek napelniaacza tworzy się cienka warstwa pośrednia polimeru o grubości 0,001-120 μm . Udział tej warstwy i jej wpływ na właściwości tworzywa jest tym większy, im większy jest udział napelniaacza i im większy jest stopień jego rozdrobnienia. Polimer w warstewkach pośrednich jest mniej ruchliwy (wzrost lepkości, usztywnienie tworzywa) i przechodzi w fazę ciekłą w wyższej temperaturze aniżeli pozostała masa polimeru. Dlatego napeliony polimer może zwykle być użytkowany w wyższej w temperaturze niż nie-napeliony.

W wyniku kombinacji kilku różnych napelniaaczy (np. proszkowych z włóknistymi) można uzyskać dodatkową poprawę niektórych właściwości kompozytów polimerowych [15, 19, 20].

Analiza zużycia napelniaaczy wykazuje na przodowanie kredy oraz włókna szklanego, które stanowią 70% pośród stosowanych napelniaaczy. Kreda należy do napelniaaczy izomorficznych o strukturze sześcianu, jest ona chętnie stosowana ze względu na jej niską cenę, korzystny wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów oraz na dostępność. Włókna szklane do niedawna były stosowane szczególnie w postaci włókien krótkich. W ostatnich latach coraz częściej zyskują na znaczeniu włókna ciągłe, które zapewniają lepsze parametry wytrzymałościowe. Włókna węglowe pomimo lepszych właściwości mechanicznych kompozytów są mniej popularne od włókien szklanych, gdyż są znacznie droższe, jednak w niektórych zastosowaniach jak przemysł lotniczy, raketowy czy okrętowy są one nie zastąpione [21].

Największy problem odnoszący się do materiałów kompozytowych jest związany z przetwórstwem, ponieważ w skutek obecności napelniaaczy lepkość, i reakcja sprężysta ulegają znacznemu zwiększeniu, co pogarsza właściwości przetwórcze w porównaniu z przetwórstwem osnowy polimerowej. Włókna wzmacniające skazane są na pękanie pod działaniem naprężeń występujących podczas przetwórstwa kompozytów. Następny problem stanowi duża twardość napelniaaczy, gdyż wskutek ścierania znacznie zwiększa zużycie powierzchni maszyn przetwórczych. Jednak tę wadę można wykluczyć poprzez stosowanie polimerów ciekłokrystalicznych, które mają wpływ na zmianę charakteru procesów tribologicznych zachodzących podczas przetwórstwa [7, 13, 14]. Stopień usztywnienia tworzywa wzrasta ze wzrostem ilości i powierzchni właściwej napelniaacza oraz zależy od kształtu jego cząstek. Jednocześnie, w cienkich warstwach polimer jest zawsze bardziej elastyczny (przykład – szkło). Rozdzielanie polimeru przez napelniaacz na cienkie warstwy zwiększa elastyczność tworzywa jako całości.

Do parametrów charakteryzujących napelniaacze należą: pochodzenie, kształt i stopień rozdrobnienia cząstek, czystość (zwłaszcza stopień zanieczyszczenia

ciężkimi metalami i ich związkami) wilgotność, białość lub zabarwienie, liczba olejowa, gęstość, ciepło właściwe, przewodnictwo cieplne, twardość i właściwości przetwórcze a w szczególności właściwości ściernie, zwilżalność przez polimer oraz wpływ na lepkość stopionego polimeru.

Układy polimer – napelniaz włóknisty, szczególnie silnie wzmacniający, często nazywa się „kompozytami”.

Stosuje się zarówno napelniaze naturalne, jak i syntetyczne, organiczne i nieorganiczne. Napelniaze nieorganiczne są zwykle tańsze i mają większą odporność termiczną od organicznych. Do napelniazy nieorganicznych należą: kaolin, talk, mika, krzemian wapnia i magnezu, glinokrzemiany, tlenek glinu, wodorotlenek glinu, TiO_2 , MgO , ZnO , Sb_2O_3 , tlenki żelaza, piasek kwarcowy, krzemionka aktywna i nieaktywna, ziemia okrzemkowa, $CaCO_3$, magnezyt, kreda, węglan baru, baryt, gips, proszki i wióry metali (Cu, Al, Pb, Zn, Fe, brąz), dwusiarczek molibdenu, włókno szklane, inne włókna mineralne, perełki, mikrokulki szklane i kwarcowe [4].

Napelniaze proszkowe stosuje się jako dodatek do polimerów w celu poprawienia właściwości mechanicznych, dielektrycznych, cieplnych, chemicznych lub przetwórczych, zwłaszcza duroplastów (np. ułatwienia płynięcia, zmniejszenia skurczu oraz efektu egzotermicznego procesu sieciowania) [3, 4, 5, 8].

Napelniazami proszkowymi są stałe związki chemiczne w postaci cząstek, najczęściej sferycznych o optymalnych wymiarach ziaren w zakresie 0,5-10 μm , obojętne w stosunku do polimerów [2].

W zależności od zastosowania różne są wymagania dotyczące stopnia rozdrobnienia napelniazy. Rozróżnia się napelniaze: gruboziarniste, o średniej wielkości ziarna powyżej 250 μm , średnioziarniste o średniej wielkości ziarna 10-50 μm , drobnoziarniste o średniej wielkości ziarna poniżej 10 μm .

Zwykle im większy stopień rozdrobnienia napelniaza, tym większy jego koszt (wyższa cena). Napelniaze proszkowe mogą mieć różny kształt (kulisty, blaszkowaty, igłowy) i budowę, np. krystaliczną i bezpostaciową. Napelniaze proszkowe mają szczególne znaczenie przy sporządzaniu polimerycznych mas uszczelniających i dylatacyjnych oraz powłok lakierowanych i wykładzin z tworzyw polimerowych.

Podstawowym napelniazem proszkowym jest talk, szczególnie mikronizowany. Jest to krzemian magnezowy o gęstości 2,4 g/cm^3 i twardości według Mohsa równej 1. Wprowadzony do polimerów termoplastycznych zmniejsza ich podatność na pękanie pod obciążeniem. W polipropylenie wyraźnie zwiększa jego sztywność i odporność cieplną (w temp. 80°C napelniony talkiem polipropylen zachowuje jeszcze 90% swojej sztywności). Wprowadzenie talku do wykładzin z PVC zwiększa ich wytrzymałość na ścieranie.

Szerokie zastosowanie znajdują różne rodzaje proszkowych napelniazy kredowych (czysty węglan wapnia, dolomit, kredy współstrącane itp.); stosuje

się je do napełniania mas szpachlowych, wykładzin podłogowych z PVC itp. Niekiedy proszkowy napełniacz kredowy modyfikuje się chemicznie za pomocą substancji powierzchniowo czynnych, takich jak stearyna lub stearyniany, wielofunkcyjne monomery silanowe itp.

Innymi napełniaczami są mączki kwarcowe używane do otrzymywania wykładzin podłogowych z PVC ze względu na ich dobrą odporność na ścieranie, ponadto miki wykazujące dużą kwasoodporność i korzystne właściwości dielektryczne, łupki, skalenie, ziemie krzemkowe itp.

W ostatnim okresie coraz większego znaczenia, jako napełniacze polimerów, uzyskują tlenki metali i proszki metaliczne. Proszkowy tlenek cynku jest stosowany do napełniania elastomerów, polipropylenu i nienasyconych żywic poliestrowych, poprawiając ich odporność na działanie czynników atmosferycznych.

Tlenek aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) wprowadzony do polimerów polepsza ich odporność na działanie płomienia; znajduje on szczególne zastosowanie do napełniania nienasyconych żywic poliestrowych.

Tlenki magnezu i tytanu nadają wyrobom polimerowym zwiększoną sztywność, twardość i odporność na płynięcie pod obciążeniem.

Zwiększenie przewodnictwa cieplnego żywic epoksydowych uzyskuje się przez ich napełnianie dodatkiem ok. 70% tlenku berylu w postaci mikrokulek.

Proszki metaliczne glinu lub brązu wprowadzone do poliacetali lub poliamidów tworzą kompozycje łatwo przewodzące prąd elektryczny.

Polietylen napełniony proszkowymi metalami ciężkimi jest używany jako ochrona przed działaniem neutronów i promieniowania.

Mączka drzewna, otrzymywana przez mielenie trocin drzewnych, stanowi jeden z najtańszych napełniaczy stosowanych do polimerów; jest używana głównie do napełniania żywic fenolowo-formaldehydowych (tłoczywa fenolowe).

Spośród innych proszkowych napełniaczy mineralnych można wymienić również: szpat polny, siarczan baru (BaSO_4), węgiel krzemu (SiC), siarczek molibdenu (MoS_2), siarczek cynku (ZnS), krzemian cyrkonu (ZrSiO_4), tytanian baru (BaTiO_3) [1].

Materiały włókniste (tzw. nośniki), stosowane jako składnik wzmacniający w kompozytach polimerowych, mogą mieć postać tkanin, mat, materiałów nietkanych, pasm rowingu (niedoprządu) lub włókna ciętego, mogą też być wykonane z różnych związków chemicznych, np. z celulozy, szkła, polimerów syntetycznych, grafitu lub metali [16].

Napełniacze włókniste są oparte na włóknach naturalnych pochodzenia nieorganicznego (np. włókno azbestowe) i organicznego (np. włókno celulozowe) oraz włóknach syntetycznych [1].

Włókna syntetyczne dzielą się na:

- włókna szklane, bazaltowe, kwarcowe, krzemianowe, borowe,
- włókna oparte na węgliku boru, azotku boru, tlenku glinowym,
- włókna metaliczne – stalowe, glinowe, wolframowe,

- włókna węglowe, grafitowe,
- włókna monokrystaliczne – wiskery, włókna oparte na polimerach termoplastycznych, a także utwardzalnych.

Spośród wymienionych włókien stosowanych do wzmacniania polimerów stosunkowo najczęściej są stosowane włókna szklane i włókna oparte na polimerach termoplastycznych, a ostatnio również węglowe i grafitowe [1].

Rodzaj materiału włóknistego i kierunek zastosowań jest uwarunkowany możliwościami technicznymi i kosztami produkcji. Najtańszym nośnikiem jest papier celulozowy lub papier celulozowy uszlachetniony dodatkiem włókien bawełnianych, szklanych lub poliakrylonitrylowych, stosowany najczęściej w połączeniu z żywicami fenolowymi. Zaletą nośników papierowych jest gładka powierzchnia, łatwość impregnacji i regulowania grubości oraz niska cena. Ich wadą, w porównaniu z nośnikami szklanymi, węglowymi lub grafitowymi, jest mała wytrzymałość, m.in. z powodu małej długości włókien. W nośniku wpływa ona w decydujący sposób na właściwości mechaniczne kompozytu. Z tego względu najlepszym nośnikiem są tkaniny; są one jednak drogie. Koszt wytworzenia tkanin zależy również od jakości splotu. W celu zmniejszenia kosztów często stosuje się kombinacje różnych postaci nośnika, np. maty z tkaniną. Powierzchnię laminatów można uszlachetniać lub nadawać jej specjalne właściwości metodą naprasowania folii metalowej, np. z miedzi lub aluminium. Laminaty foliowane miedzią zastosowano w przemyśle elektronicznym do wytwarzania obwodów drukowanych. Rozwój zastosowań polimerów wzmocnionych i kompozytów polimerowych do wykonywania dużych konstrukcji oraz/lub lekkich konstrukcji zdolnych przenosić duże obciążenia spowodował, że opracowano różne wzmocnienia włókniste o coraz lepszych właściwościach. Określane są one jako wysokosprawne, przeznaczone do specjalnych zastosowań.

Włókna wzmacniające można podzielić na wzmocnienia:

- pierwszej generacji, do której zalicza się włókna szklane otrzymywane z różnych gatunków szkła, np. ze szkła E, S, M, T kwarcowego lub berylowego,
- drugiej generacji, do której zalicza się włókna karbonizowane, borowe, aramidowe, tytanowe,
- trzeciej generacji, do której należą włókna monokrystaliczne.

W grupach wymienionych włókien rozróżnia się odmiany przeznaczone do specjalnych zastosowań; są to włókna o dużej wytrzymałości, HT lub dużym module HM [18].

Przykład modyfikacji wypraski wtryskowej napelniaczem proszkowym

Przebieg i ocenę efektywności procesu napelniania tworzywa polimerowego analizuje się na podstawie wyników badań doświadczalnych. Badania te obejmują najczęściej następujące etapy:

- dobór tworzywa polimerowego,
- dobór rodzaju napelnacza proszkowego,
- dobór warunków procesu przetwórstwa,
- przeprowadzenie procesu przetwórstwa i wytworzenie próbek pomiarowych,
- wykonanie badań wybranych właściwości otrzymanych próbek.

Przykładowe próbki do badań doświadczalnych wytworzono z polipropylenu o nazwie handlowej Kalmid PPH 20K/15 GWT 850 (prod. Polimarky) napelnionego w 20% kredą oraz polipropylen o nazwie handlowej Reslen PPH 60B GWT 850 zawierającego 60% barytu. Charakterystyczne właściwości badanych tworzyw zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wybrane właściwości przetwarzanych tworzyw [dane producenta]

Właściwości	PPH 20K/15	PPH 60B
Gęstość, kg/m ³	1520	1760
Napężenie na granicy plastyczności, MPa	17,2	17,1
Oznaczenie popiołu, %	39,9	61,2
Wskaźnik szybkości płynięcia MFR, g/10min	18,1	65,5
Udarność Charpy z karbem, kJ/m ²	2,5	-
Wydłużenie przy zerwaniu, %	4,6	-
Zawartość wilgoci, %	0,15	0,14

Wypraski wtryskowe wytwarzano w procesie wtryskiwania, przy użyciu wtryskarki ślimakowej CS88/63. Do ich wytworzenia zastosowano formę wtryskową z gniazdami formującymi o kształcie i wymiarach konwencjonalnych próbek do badań wytrzymałościowych. Wymiary gniazd (rys. 2) są następujące: długość $L_1=150\text{mm}$, szerokość od $b_2=10$ do $b_1=20\text{mm}$, głębokości $g=4\text{mm}$.



Rys. 2. Wygląd stołu ruchomego formy wtryskowej z gniazdami formującymi i przykładową wypraską [opracowanie własne]

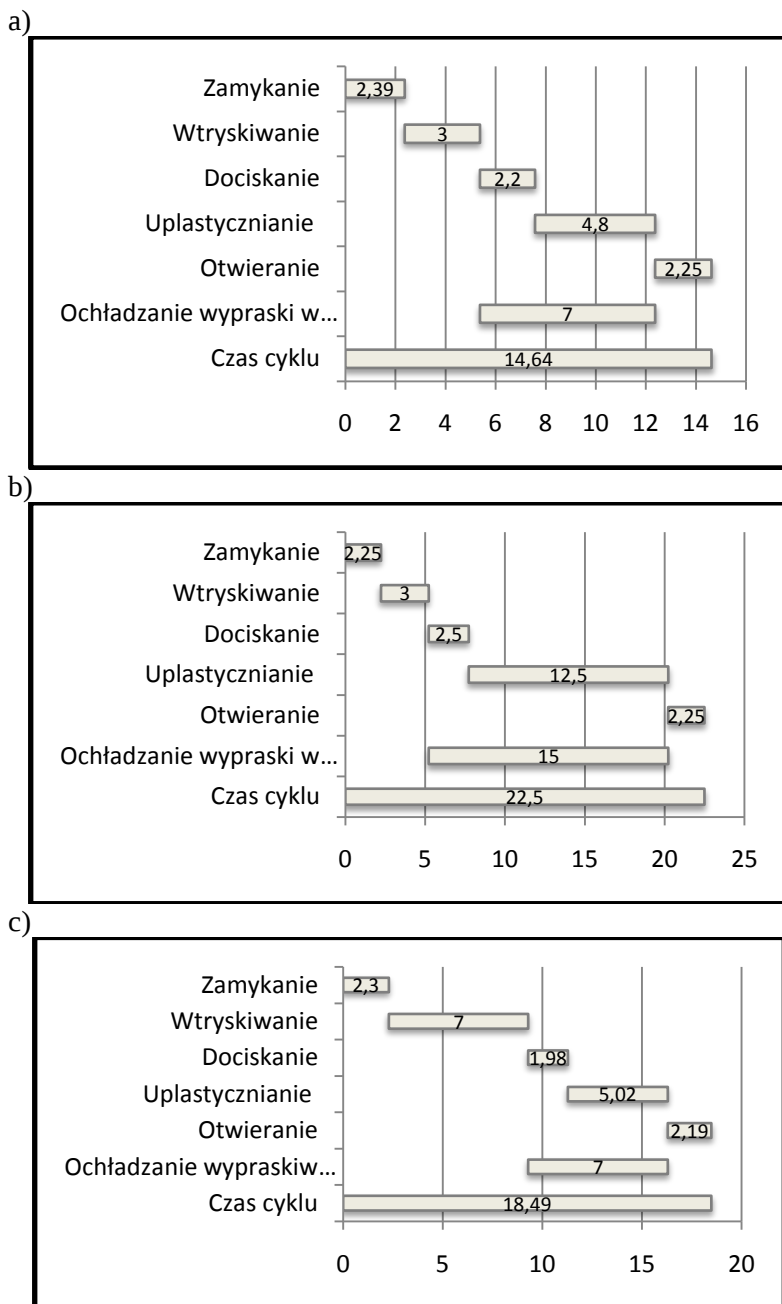
Proces wtryskiwania prowadzono w ustalonej temperaturze w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego wtryskarki odpowiednio: 220, 230, 240, 250°C. Pozostałe czynniki zmienne procesu wtryskiwania zostały zestawione w tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie czynników zmiennych prowadzonego procesu [opracowanie własne]

Nr próbki	Czas wtrysku, s	Czas chłodzenia, s
1	3	7
2	3	12
3	7	7
4	7	12
5	12	7
6	12	12

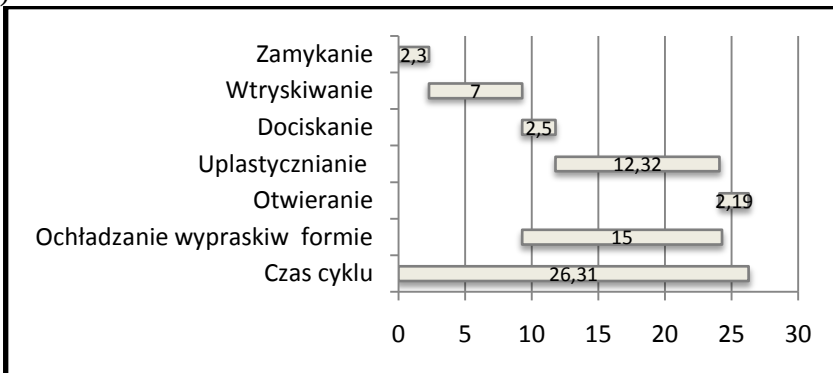
Wyniki badań

W wyniku prowadzonego procesu przetwórstwa mierzono czas trwania poszczególnych faz procesu w celu wyznaczenia skurczu przetwórczego oraz wydajności uplastyczniania. Wyniki pomiarów dla wybranych czynników zmiennych przedstawiono na rysunku 3.

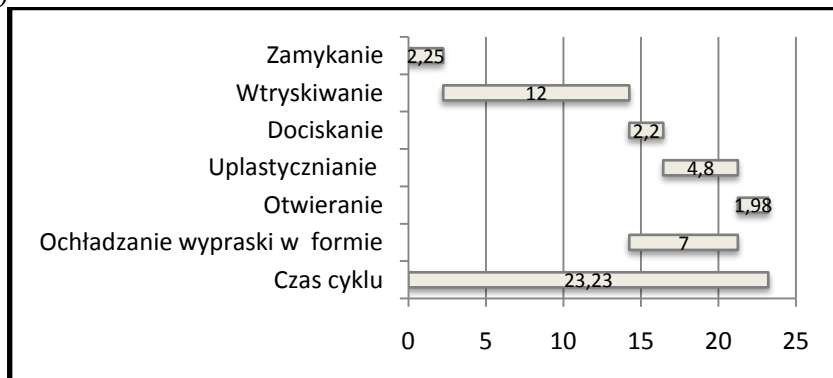


Rys. 3. Wyniki pomiarów czasu poszczególnych faz procesu wtryskiwania dla próbek: a – 1, b – 2, c – 3. Wartość skurczu obliczono na długości pięciu próbek pomiarowych. Zestawienie wyników pomiaru skurczu zamieszczono w tabelach 3 oraz 4.

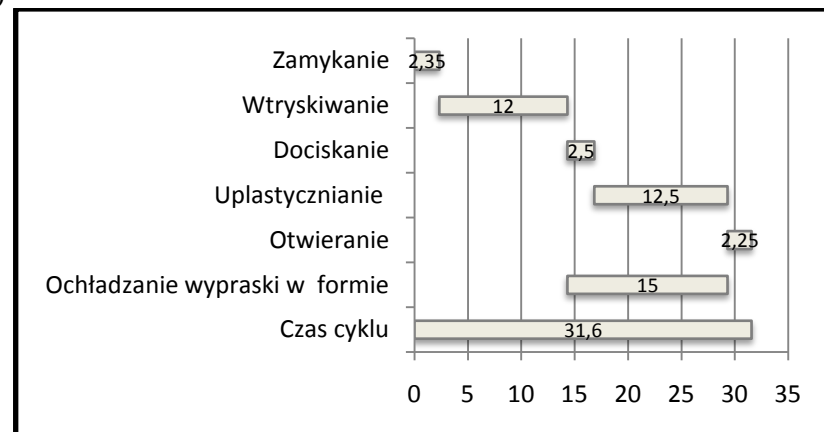
d)



e)



f)



Rys. 3. Wyniki pomiarów czasu poszczególnych faz procesu wtryskiwania dla próbek: d – 4, e – 5, f – 6. Wartość skurczu obliczono na długości pięciu próbek pomiarowych. Zestawienie wyników pomiaru skurczu zamieszczono w tabelach 3 oraz 4.

Tabela 3. Wyniki badań skurczu przetwórczego próbek z PPH 20K/15

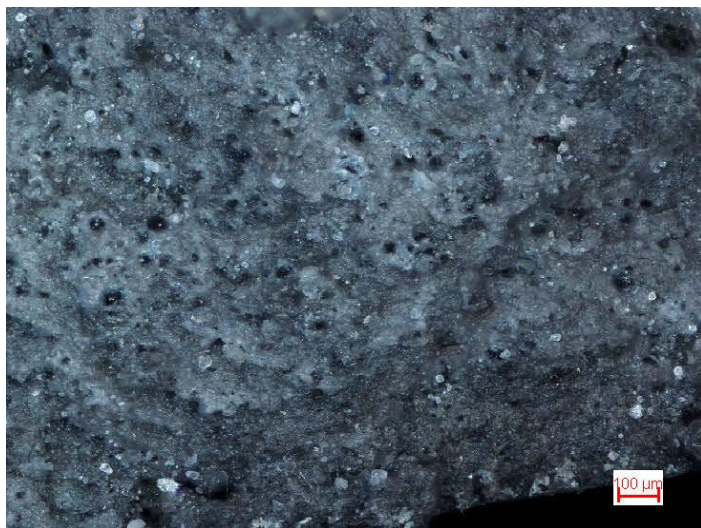
Nr próbki	Skurcz pierwotny	Skurcz tygodniowy	Skurcz 2-tygodniowy	Skurcz 3-tygodniowy	Skurcz miesięczny
1	1,2393	1,2393	1,2091	1,2318	1,2355
2	1,2025	1,2025	1,1762	1,1959	1,1991
3	1,2903	1,2903	1,1823	1,2633	1,2766
4	1,2541	1,2541	1,1924	1,2387	1,2463
5	1,2321	1,2321	1,1872	1,2209	1,2264
6	1,2017	1,2017	1,1658	1,1928	1,1972

Tabela 4. Wynik badań skurczu przetwórczego próbek z PPH 60B

Nr próbki	Skurcz pierwotny	Skurcz tygodniowy	Skurcz 2-tygodniowy	Skurcz 3-tygodniowy	Skurcz miesięczny
1	0,7403	0,7401	0,7397	0,7389	0,7385
2	0,7524	0,7520	0,7514	0,7510	0,7503
3	0,8334	0,8328	0,8327	0,8325	0,8323
4	0,7614	0,7614	0,7611	0,7609	0,7608
5	0,7610	0,7610	0,7608	0,7605	0,7604
6	0,7234	0,7233	0,7230	0,7229	0,7229

Analizując wyniki skurczu przetwórczego zauważa się, że ilość i rodzaj dodanego napelnacza do tworzywa ma również wpływ na wartość skurczu. Dodanie większej zawartości napelnacza do tworzywa wpływa wyraźnie na zmniejszenie skurczu. Ponadto wydłużenie czasu wtryskiwania ma istotne znaczenie w zmniejszeniu skurczu, dzięki czemu możemy uzyskać zwiększenie dokładności wymiarowej wykonanych wyprasek, co z kolei przekłada się na poprawienie jakości ich wykonania i wzrost walorów użytkowych.

Otrzymane próbki kompozycji polimerowych poddano analizie mikroskopowej przy użyciu mikroskopu metalograficznego Nikon. W wyniku wizualizacji struktury fizycznej otrzymano obrazy morfologii struktury modyfikowanego polipropylenu (rys. 4 i 5).



Rys. 4. Morfologia struktury próbek polipropylenu PPH 20K/15 [opracowanie własne]



Rys. 5. Morfologia struktury próbek polipropylenu PPH 60B [opracowanie własne]

Podsumowanie

Modyfikacja tworzyw polimerowych różnego typu środkami pomocniczymi, głównie napelniającymi powoduje, że możliwe jest w stosunkowo prosty sposób otrzymywanie powtarzalnych wytworów o ściśle określonych właściwościach

i strukturze. Duży wpływ zarówno na przebieg procesu wtryskiwania, wydajność uplastyczniania ślimakowego oraz skurcz przetwórczy ma rodzaj napelniacza jego ilość oraz postać. Do pełnej charakterystyki wpływu napelniacza na cechy i właściwości wyprasek wtryskowych z tworzywa konieczne jest przeprowadzanie dużej liczby prób i badań. Planując badania na próbkach zawierających różną ilość napelniacza należy uwzględnić racjonalny dobór warunków przetwórstwa, a także wskazać odpowiednie metod badań, które pozwolą na ocenę najbardziej charakterystycznych cech i właściwości produkowanych wyrobów. Najczęściej w ramach tych badań ocenie podlegać będą cechy fizyczne, mechaniczne i cieplne oraz struktura fizyczna i geometryczna wytwarzanego wytworu. Przedstawione przykładowe wyniki badań ukazują, że ilość i rodzaj napelniacza ma decydujący wpływ na całkowitą masę wypraski. Próbkę z polipropylenu z 60% zawartością barytu wykazywały prawie dwukrotnie większą masę od próbek z polipropylenu zawierającego 20% kredy. Dodatkowo zauważono, że przy najkrótszym czasie wtrysku odnotowano najmniejsze masy próbek, bez względu na rodzaj napelniacza. Także morfologia struktury próbek oraz wartość skurczu były zróżnicowane, w zależności od rodzaju napelniacza.

Literatura

- [1] Banasiak A, Sterzyński T., *Właściwości kompozytów polimerowych PE + talk*, Kompozyty, 2002, 3, s. 126-130.
- [2] Bociąga E., *Specjalne metody wtryskiwania tworzyw polimerowych*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2008.
- [3] Bociąga E., *Procesy determinujące przepływ tworzywa w formie wtryskowej i jego efektywność*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2001 r.
- [4] Bociąga E., Jaruga T., Sikora R., *Wybrane zagadnienia wtryskiwania precyzyjnego. Cz. II . Czynniki wpływające na jakość wyprasek precyzyjnych*, Polimery 2009, T.54, nr 7-8, s. 522-529.
- [5] Bociąga E., Szymański D., *Wpływ warunków wtryskiwania na połysk i strukturę wyprasek wtryskowych z kompozytu polipropylenu z talkiem*, Przetwórstwo Tworzyw 2012, 18, nr 5, s. 523-526.
- [6] Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J., *Modyfikacja sztywnej pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowej wybranymi napelniającami proszkowymi*, Polimery, 2008, 53, s. 133-137.
- [7] Jachowicz T., Godlewska A., *Skurcz przetwórczy wyprasek wtryskowych napelnianych włóknem szklanym*, Postępy Nauki i Techniki, 2011, 7, s. 195-204.
- [8] Jachowicz T., *Skurcz wtryskowy wyprasek napelnianych*, Transfer innowacji 2012, nr 22 , s. 10-15.

- [9] Jakubowska P., Sterzyński T., Samujło B., *Badania reologiczne kompozytów poliolefinowych o wysokim stopniu napelnienia z uwzględnieniem charakterystyk p-v-T*, Polimery, 2010, 55, s. 379-389.
- [10] Jeziórska R., *Kompozyty z surowców wtórnych PET jako nowe tworzywa konstrukcyjne*, Kompozyty, nr 1, 2001.
- [11] Kozłowski M., *Termoplastyczne kompozyty in situ*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002.
- [12] Łoziński J., *Tworzywa sztuczne wzmacniane włóknem szklanym*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1962.
- [13] Postawa P., *Skurcz przetwórczy wyprasek a warunki wtryskiwania*, Polimery 2005, T.50, nr 3, s. 201-207.
- [14] Sasimowski E., Józwik J., *Wpływ włókien szklanych na zjawisko powolnego wzrostu pęknięć wyprasek polipropylenowych*, Polimery, 2002, 47, s. 54-59.
- [15] Sikora R., *Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1993.
- [16] Sikora R., *Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1991.
- [17] Smorawiński A., *Technologia wtrysku*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1984.
- [18] Szlezyngier W., Brzozowski Z.K., *Tworzywa sztuczne*, tom I, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012.
- [19] Szlezyngier W., Brzozowski Z. K., *Tworzywa sztuczne*, tom II, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012.
- [20] Szlezyngier W., Brzozowski Z. K., *Tworzywa sztuczne*, tom III, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012.
- [21] Zaborski M., Lipińska M., *Właściwości kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego zawierającego jako napelniacz strącaną kredę modyfikowaną różnymi aminokwasami*, Polimery, 2002, 47, s. 428-434.
- [22] Żarczyński A., Dmowska A., *Napelniacze mieszanek gumowych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1970.
- [23] Żuchowska D., *Polimery konstrukcyjne*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
- [24] PN-EN ISO 294-4:2005 *Tworzywa sztuczne – Wtryskiwanie kształtek do badań z tworzyw termoplastycznych. Część 4: Oznaczenie skurczu wtryskowego*.

1.3. Modyfikacja materiałów polimerowych celem obniżenia palności

Wstęp

Ograniczenie palności materiałów polimerowych jest największym wyzwaniem na drodze do dalszego rozszerzenia zakresu ich stosowania.

W literaturze naukowej i technicznej można znaleźć bardzo różnorodne i skuteczne strategie polepszania ognioodporności polimerów, które są zależne od rodzaju i struktury chemicznej danego polimeru, jego sposobu rozkładu oraz wymaganego stopnia bezpieczeństwa pożarowego. Dla tworzenia materiałów o obniżonej palności oraz zrozumienia zjawisk, które zachodzą podczas spalania, konieczna jest często ścisła współpraca pomiędzy kilkoma dziedzinami nauki (chemia makromolekularna i fizyczna, fizyka masy i przenoszenia ciepła, reologia itd.).

Dodatki do tworzyw opóźniające palenie

Każdy napelniacz nieorganiczny może wpływać na reakcję polimerów na ogień z kilku powodów: ogranicza zawartość produktów palnych, zmienia przewodnictwo cieplne powstałego materiału oraz wszystkie właściwości termofizyczne, zmienia cechy fizyczne powstałego materiału. Najczęściej używanymi mineralnymi środkami opóźniającymi spalanie są wodorotlenki metali (w szczególności glinu i magnezu), hydroksywęglany i borany cynku. Poza wyżej wymienionymi ogólnie występującymi oddziaływaniami te napelniacze nieorganiczne mają bezpośrednie działanie fizyczne w opóźnianiu spalania. Kiedy wzrasta temperatura ulegają one rozkładowi endotermicznemu, a więc pochłaniają energię. Ponadto uwalniają niepalne cząsteczki (H_2O , CO_2), które rozcieńczają gazy palne, a także mogą wspomagać tworzenie się ochronnej warstwy ceramicznej lub szklistej.

Wodorotlenki metali

Aby można je było wykorzystać jako środki opóźniające spalanie polimerów, wodorotlenki metali muszą się rozkładać endotermicznie i uwalniać wodę w temperaturze wyższej niż zakres temperatur, w których ma miejsce przetwórstwo polimeru, ale mogą być zbliżone do temperatury rozkładu polimeru. Najczęściej wykorzystywanymi mineralnymi środkami opóźniającymi spalanie są trójwodorotlenek glinu (ATH) i dwuwodorotlenek magnezu (MDH).

Endotermiczny rozkład wodorotlenku glinu ($Al(OH)_3$) zachodzi w temperaturze pomiędzy 180 a 200 °C i prowadzi do uwolnienia wody i utworzenia tlenku glinu: $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$ (1050) kJ/kg.

Reakcja zachodzi zwykle w dwóch etapach, które odpowiadają dwóm przemianom endotermicznym. Utworzony produkt pośredni jest znany jako boehmit "AlOOH" [11], który odpowiada znacznie niższej energii procesu endotermicznego.

Dwuwodorotlenek magnezu ($Mg(OH)_2$) działa w ten sam sposób, co $Al(OH)_3$, ale jego endotermiczny rozkład następuje w wyższej temperaturze ($> 300^\circ C$), co jest interesujące ze względu na procesy wytłaczania i wtryskiwania niektórych polimerów: $2Mg(OH)_2 \rightarrow 2MgO + 2H_2O$ (1300 kJ/kg).

Działanie opóźniające palenie dwuwodorotlenku magnezu jest bardzo skuteczne aż do $400^\circ C$. Powyżej tej temperatury przeważa egzotermiczny charakter rozkładu.

Wodorotlenki metali (ATH i MDH) mogą także mieć katalityczny wpływ na spalanie wytwarzających się, skarbonizowanych pozostałości, co mogłoby wyjaśniać zjawisko żarzenia, obserwowane w trakcie kilku prób ognioodporności [21].

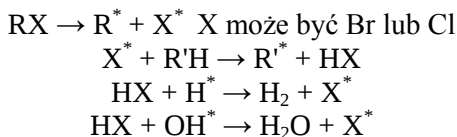
Borany

Borany są kolejną grupą dodatków nieorganicznych o właściwościach zmniejszania palności. Wśród nich borany cynku takie, jak $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ są stosowane najczęściej. Ich endotermiczny rozkład (503 kJ/kg) pomiędzy 290 a $450^\circ C$ powoduje wyzwalamie wody, kwasu bornego i trójtlenku dwuboru (B_2O_3).

Uformowany B_2O_3 ulega zmiękczeniu w $350^\circ C$, a płynie powyżej $500^\circ C$ prowadząc do powstawania szklistej warstwy zabezpieczającej. W przypadku polimerów zawierających atomy tlenu obecność kwasu bornego powoduje dehydratację i prowadzi do formowania warstwy skarbonizowanej. Warstwa ta chroni polimer przed ciepłem i tlenem. W ten sposób zostaje zredukowane wydzielanie palnych gazów [11].

Halogenowane środki zmniejszające palność

Skuteczność halogenowanych środków opóźniających palenie zależy od ich rodzaju. Termiczny rozkład polimeru uwalnia bardzo reaktywne substancje wolnorodnikowe takie, jak H^* i OH^* , które podtrzymują spalanie poprzez mechanizm kaskadowo-łańcuchowy w fazie gazowej. Halogenowane środki zmniejszające palność są w stanie reagować z tymi substancjami hamując rozpad łańcuchowy, a więc spalanie polimeru:



Warto odnotować, że HX, efektywna substancja zmniejszająca palność, jest regenerowany przez reakcję X^* z RH. Na dodatek, jako niepalny, HX może działać fizycznie na mechanizm spalania (ochronna warstwa gazowa, rozcieńczanie gazów opałowych). Katalizuje on także utlenianie fazy stałej oraz utlenianie produktów skłonnych do cyklizowania, co prowadzi do powstawania litej warstwy ochronnej. Należy zwrócić uwagę, że X^* jest znacznie mniej reaktywny niż OH^* i H^* .

Najszerzej stosowanym halogenowanym środkiem zmniejszającym palność jest tetrabromobisfenol A (TBBPA). Jest on głównie wprowadzany jako środek reaktywny, szczególnie w żywicach epoksydowych na płytki obwodów drukowanych. Drugim najbardziej wykorzystywanym halogenowanym środkiem opóźniającym palenie jest grupa związków eteru polibromodifenyloвого (PBDE). Mogą one obejmować do 10 atomów bromu przyłączonych do cząsteczki eteru difenyloвого. Opracowanymi jako dodatki zmniejszające palność eterami polibromodifenyłowymi są etery: penta- (5), okta- (8) oraz deka- (10) bromodifenyłowe.

Etery penta- i okta-bromodifenyłowe właściwie składają się z mieszaniny różnych eterów difenyloowych zawierających różne ilości atomów bromu, przy czym średnia ich ilość odpowiada podanej liczbie, tj. 5 lub 8. Charakteryzują się one dużą masą cząsteczkową oraz dobrą stabilnością termiczną, a są głównie stosowane do polimerów styrenowych, poliolefin, poliestrów i poliamidów. Odkąd zostały zidentyfikowane jako przypuszczalne prekursorsy dioksyn etery penta- i okta-bromodifenyłowe są stopniowo wycofywane, a tylko eter deka-bromodifenyłowy jest nadal używany w ograniczonej ilości państw poza Europą. Heksabromocyklododekan (HBCD) jest cykloalifatycznym halogenowanym środkiem zmniejszającym palność. Aktualnie stosuje się go w spienionym lub litym polistyrenie (PS) oraz w wyrobach włókienniczych. Bezwodnik tetrabromoftalowy (TBPA) jest wykorzystywany jako dodatek opóźniający palenie w nienasyconych poliestrach, a także jako surowiec do produkcji innych środków zmniejszających palność[11]. Nie stosuje się związków opartych na fluorze i jodzie, ponieważ nie ingerują one w proces spalania polimeru. Z powodu swoich małych energii wiązania z atomami węgla brom i chlor mogą się wydzielać bez trudu i uczestniczyć w procesie spalania, zwłaszcza w omawianym wcześniej mechanizmie wolnorodnikowym, występującym w fazie gazowej.

Środki opóźniające palenie oparte na fosforze

Rozpiętość produktów zmniejszających palność na bazie fosforu jest niezwykle duża. Występują wśród nich fosforany: I, III, V, tlenki fosforyny, fosforyny i fosfor czerwony. Te fosforanowane środki opóźniające palenie można stosować jako dodatki lub wprowadzać do łańcucha polimerowego w trakcie jego syntezy, a są znane z aktywności w fazie skondensowanej i/lub gazowej.

W fazie skondensowanej oparte na fosforze środki zmniejszające palność są szczególnie skuteczne przy polimerach zawierających tlen [31, 32] (poliestry, poliamidy, celuloza, itp.). U większości z nich rozkład termiczny prowadzi do wytwarzania kwasu fosforowego (V), który się z łatwością kondensuje i wytwarza struktury pirofosforanowe (V) i uwalnia wodę.

Wydzielona woda rozcieńcza utleniającą fazę gazową. Oprócz tego kwas fosforowy i kwas pirofosforowy (V) mogą katalizować reakcję dehydratacji końcowych grup alkoholowych, co prowadzi do tworzenia karbokationów i podwójnych wiązań węglowo – węglowych. W wysokiej temperaturze może to w następstwie doprowadzać do generowania struktur usieciowanych lub skarbonizowanych.

W wysokiej temperaturze kwasy orto- i piro-fosforowy są przeobrażane w kwas metafosforowy (V) „(O)P(O)(OH)” i ich odpowiednie polimery „(PO₃H)_n”. Aniony fosforanowe (piro- i polifosforany) uczestniczą następnie, ze skarbonizowanymi pozostałościami, w tworzeniu zwęglania. Ta skarbonizowana warstwa (zwęglanie) izoluje i zabezpiecza polimer przed płomieniami oraz:

- ogranicza ułatnianie się paliwa i chroni przed formowaniem nowych wolnych rodników,
- ogranicza dyfuzję tlenu, co redukuje spalanie,
- izoluje od ciepła dolne partie polimeru.

Środki zmniejszające palność na bazie fosforu mogą także ułatwiać się do fazy gazowej i tworzyć aktywne rodniki (PO₂^{*}, PO^{*} i HPO^{*}) oraz działać jako akceptory wolnych rodników H^{*} i OH^{*}. Lotne związki fosforanowe są wśród najskuteczniejszych inhibitorów spalania, bo rodniki oparte na fosforze są przeciętnie pięć razy efektywniejsze niż rodniki bromowe oraz dziesięć razy skuteczniejsze niż chlorowe [33].

Środki opóźniające palenie na bazie fosforu są znacznie bardziej skuteczne w polimerach zawierających tlen lub azot. Jest zatem ważne, żeby łańcuch polimeru posiadał atomy tlenu lub azotu. Wobec tego jeżeli polimer nie może przyczyniać się do zwęglania z powodu braku odpowiednich grup reaktywnych, to w połączeniu z fosforanowanym środkiem uniepalniającym trzeba wprowadzać wysoce zwęglający dodatek uzupełniający. Może nim być poliol taki, jak pentaerytrytol [30]. Niektóre polimery takie, jak poliamidy i poliuretany, mogą również być wykorzystywane jako czynniki zwęglające w przeciwogniowych układach środków zmniejszających palność. Najbardziej skoncentrowanym źródłem fosforu do uniepalniania jest fosfor czerwony. Używany w małych ilościach (mniej niż 10%) jest bardzo efektywny w takich polimerach jak poliestry, poliamidy i poliuretany. Typowym przykładem jest napęczniony szkłem PA-6,6 z zawartością 6-8% czerwonego fosforu, który osiąga klasę V-0 w próbie UL94 [35].

Środki na bazie azotu

Melamina jest stabilnym termicznie produktem krystalicznym, który zawiera 67 %wag. atomów azotu i charakteryzuje się tak wysoką temperaturą topienia, jak 345°C [27]. Melamina sublimuje w około 350°C. Przy sublimacji jest absorbowana znaczna ilość energii, co obniża temperaturę. W wysokiej temperaturze melamina rozkłada się z rugowaniem amoniaku, który rozcieńcza tlen i palne gazy i prowadzi do powstawania stabilnych termicznie kondensatów, znanych jako *melam*, *melem* i *melon* [54].

Te reakcje konkurują z ulatnianiem się melaminy, a są bardziej wyraziste, gdy ulatnianie się melaminy jest utrudnione, np. przez wytworzenie warstwy zabezpieczającej. Formowanie melamu, melemu i melonu generuje pozostałości w fazie skondensowanej i doprowadza do procesu endotermicznego, także efektywnego dla uniepalniania. Oprócz tego melamina może tworzyć z mocnymi kwasami stabilne termicznie sole: cyjanuran melaminy, fosforan melaminy oraz pirofosforan melaminy. Melamina i sole melaminowe charakteryzują się różnymi mechanizmami uniepalniania. Przy ogrzewaniu sole na bazie melaminy dysocjują, a odtworzona melamina ulatnia się, podobnie jak melamina bezdomieszkowa, ale większa część melaminy, niż w przypadku melaminy czystej, ulega bardziej progresywnej kondensacji [53]. Wobec tego działanie soli w fazie skondensowanej jest znacząco większe.

Rozkład termiczny fosforanu melaminowego prowadzi do powstawania polifosforanu i wydzielenia melaminy i kwasu fosforowego [49].

Uwolniony kwas fosforowy jest znany z fosforylowania wielu polimerów i wywoływania efektów zmniejszenia palności podobnych do efektów spowodowanych przez dodatki opóźniające palenie opartych na fosforze.

Rozkład termiczny polifosforanu melaminy prowadzi do powstawania ultrafosforanu melamu i polifosforanu amonu z wydzieleniem melaminy. Jednakże w fazie gazowej melamina współzawodniczy z tworzeniem jej produktów kondensacji takich, jak ultrafosforan melamu. Kondensacja melaminy jest zatem połączona z formowaniem struktur polifosforowych. Polifosforan amonu może również powstawać z polifosforanu melaminy. Na dodatek polifosforan amonu powyżej 300°C ma skłonność do dysocjacji i wydzielania amoniaku, a wolne, skondensowane grupy wodorotlenowe zapewniają struktury usieciowane (ultrafosforan) i usuwanie wody. Hydroliza ultrafosforanu melamu generuje pochodną fosforanu melamu bądź polifosforan melamu. Powyżej 400°C degradacja termiczna ultrafosforanu jest ograniczana, a postępuje dalej w pobliżu 650°C poprzez formowanie stosunkowo stabilnej pozostałości.

Pirofosforan melaminy ewoluje do melaminy podczas rozkładu termicznego, ale jego sprawność cieplna różni się od tej dla melaminy i jej innych soli; formowanie struktur węglowych jest dla niego bardziej znamienne, a jego tryb działania jest podobny do tego dla polifosforanu amonu.

Środki na bazie krzemu

Dodawanie stosunkowo małych ilości związków opartych na krzemie (silikony, krzemionki, organosilany i krzemiany) do polimerów poprawia ich ognioodporność. Mogą one być stosowane jako napelniacze wprowadzane do polimeru, jako kopolimery lub jako główna matryca polimerowa.

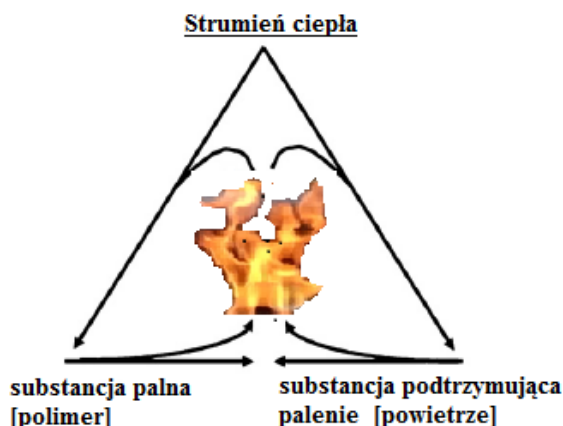
Silikony

Silikony mają doskonałą stabilność termiczną oraz wysoką odporność cieplną przy bardzo ograniczonym wydzielaniu toksycznych gazów w trakcie rozkładu termicznego. Silikony można stosować jako środki zmniejszające palność poprzez bezpośrednie mieszanie z matrycą polimerową albo przez syntezowanie kopolimerów blokowych/szczepionych obejmujących segmenty silikonowe.

Wpływ strumienia ciepła i ocena odporności na ogień materiałów polimerowych

Polimery, składające się głównie z węgla i wodoru, ze względu na swoją strukturę chemiczną są wysoce palne [1]. Reakcja spalania wymaga dwóch czynników: jednej lub więcej substancji palnej (reduktor) oraz substancji podtrzymującej palenie (utleniacz). Substancją podtrzymującą palenie jest, ogólnie rzecz biorąc, tlen z powietrza. Cały proces rozpoczyna się wzrostem temperatury materiału polimerowego pod wpływem źródła ciepła do takiego poziomu, w którym następuje rozbicie wiązań polimerowych. Frakcja lotna powstałych fragmentów łańcuchów polimerowych dyfunduje w powietrzu i tworzy palną mieszaninę gazów (zwaną też paliwem). Ta gazowa mieszanina zapala się w momencie osiągnięcia temperatury samozapłonu (definiowanej jako temperatura, w której osiągnięta zostaje energia aktywacji reakcji spalania), uwalniając ciepło. Ewentualnie paliwo może się też zapalić w niższej temperaturze (zwanej temperaturą zapłonu) przy reakcji z zewnętrznym źródłem olbrzymiej energii (iskra, płomień itp.).

Okres trwania cyklu spalania zależy od ilości ciepła uwalnianego podczas spalania paliwa. Kiedy ilość uwolnionego ciepła osiągnie pewien poziom, wywołane są nowe reakcje rozpadu w fazie stałej, a więc wytwarzana jest większa ilość substancji palnych. Cykl spalania jest utrzymany, a nazywa się go *trójkąt ogniowy (fire triangle)* (Rys. 1).



Rys. 1. Ogólny schemat interakcji w cyklu spalania [1]

Ten ogólny proces jest złożony i obejmuje kilka reakcji i zjawisk przeniesienia w fazach: stałej, gazowej i na granicy rozdziału faz. Wzrost temperatury może być spowodowany dopływem energii cieplnej z zewnętrznego źródła ciepła (promieniowanie, konwekcja lub przewodzenie), procesem chemicznym wzбудzonym w materiale (fermentacja, utlenianie itp.) lub egzotermicznością zainicjowanej reakcji spalania. W materiałach polimerowych ilość energii wymaganej do zainicjowania spalania zmienia się w funkcji właściwości fizycznych materiału. Na przykład podczas podgrzewania częściowo krystaliczne tworzywa termoplastyczne miękną, topią się i kapią. Energia nagromadzona w tworzywie podczas tych procesów zależy zarówno od jego pojemności cieplnej, jak i od jego entalpii topienia oraz stopnia krystaliczności. Dlatego wzrost temperatury oraz tempo tego wzrostu zależą przede wszystkim od przepływu ciepła, różnicy w temperaturze spowodowanej egzotermicznością zachodzących reakcji oraz od własności przewodnictwa cieplnego częściowo krystalicznych tworzyw. W przypadku tworzyw termoplastycznych amorficznych i większości materiałów utwardzalnych z powodu braku wyraźnej temperatury topnienia, podgrzewanie materiału prowadzi bezpośrednio do rozkładu polimeru.

Rozkład termiczny polimeru (tj. dysocjacja wiązań kowalencyjnych) jest zjawiskiem endotermicznym, które wymaga dopływu energii. Energia dostarczana do systemu musi być wyższa niż energia wiązania kowalencyjnego między atomami (200–400 kJ/mol dla większości polimerów C–C). W tym przypadku mechanizm rozkładu zależy w znacznym stopniu od najsłabszego wiązania, a także od obecności lub nieobecności tlenu w fazach stałej i gazowej. Rozkład termiczny jest wynikiem kombinacji wpływu ciepła i tlenu, dlatego można wyróżnić nieutleniającą i utleniającą degradację termiczną [1-4].

Nieutleniająca degradacja termiczna jest zwykle wywoływana przez rozerwanie łańcucha pod wpływem zwykłego oddziaływania temperatury (piroliza). Takie rozrywanie pociąga za sobą depolimeryzację materiału w różnym stopniu. Wstępne rozrywanie zależy od kilku czynników: obecności atomów tlenu w łańcuchu lub pozostałościach katalizatora, pozostałości utleniania, wad chemicznych w łańcuchach polimerowych oraz obecności w łańcuchu słabych wiązań, w szczególności na jego końcach, co może zainicjować reakcje depolimeryzacji według mechanizmu tzw. „zamka błyskawicznego”.

Rozrywanie łańcuchów może nastąpić na dwa sposoby:

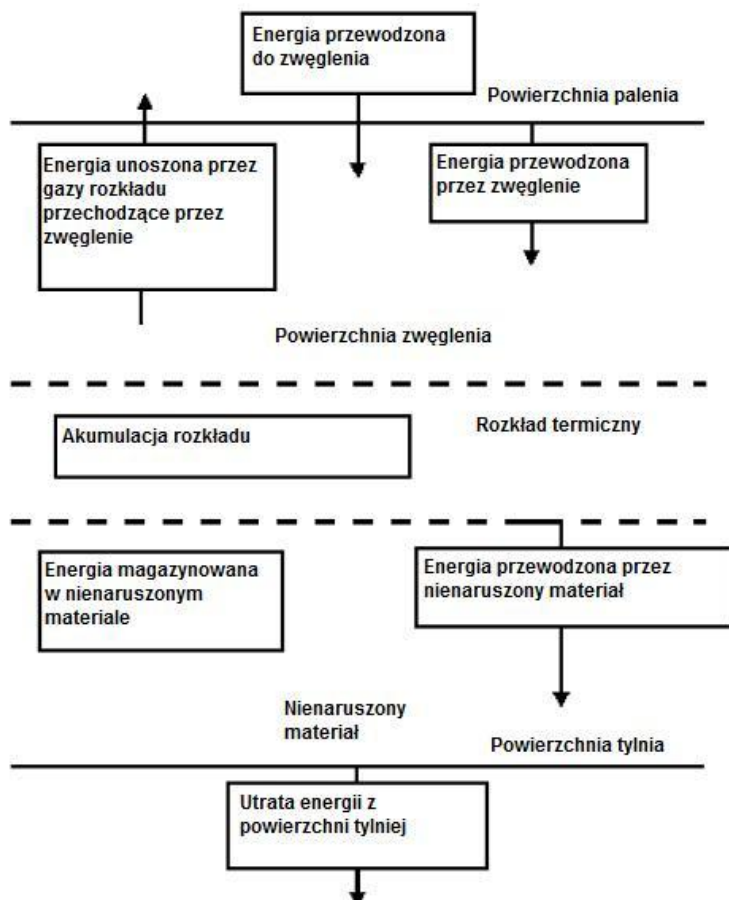
- poprzez tworzenie się wolnych rodników ($R_1-CH_2-CH_2-R_2 \rightarrow R_1-CH_2^\bullet + ^\bullet CH_2-R_2$), w tym przypadku reakcja nie zatrzymuje się na tym etapie, ponieważ rodniki rozpoczynają reakcję łańcuchową/kaskadową, która zachodzi zarówno w warunkach utleniających, jak i nieutleniających.
- poprzez migrację atomów wodoru i utworzenie dwóch stabilnych cząsteczek, z których jedna ma reaktywne podwójne wiązanie węglowo-węgłowe: ($R_1-CH_2-CH_2-CH_2-R_2 \rightarrow R_1-CH=CH_2 + CH_3-R_2$).

W warunkach termicznych utleniających, polimer reaguje z tlenem z powietrza i tworzy różnorodne produkty o niskiej masie cząsteczkowej: kwasy karboksylowe, alkohole, ketony, aldehydy itp. Taki rozkład uwalnia też bardzo reaktywne substancje tj. $H^\bullet$ i $OH^\bullet$, szczególnie w poliolefinach. Utlenienie może prowadzić do sieciowania poprzez reakcje rekombinacji rodników wielkocząsteczkowych. Jednakże dominującą reakcją jest zwykle rozrywanie wiązań. Tempo rozprzestrzeniania się rozkładu jest kontrolowane przez reakcję ekstrakcji atomów wodoru z łańcuchów polimerowych. Stabilność utlenienia polimeru zależy więc od energii wiązania C–H.

W temperaturze spalania powyżej 300 °C rozkład polimerów zachodzi w procesie nieutleniającego się rozkładu termicznego. W takich warunkach tempo pirolizy jest znacznie szybsze niż rozpraszanie tlenu w fazie stałej. Dlatego też utlenianie zachodzi wyłącznie w fazie gazowej dzięki obecności związków o niskiej masie cząsteczkowej, wytworzonych w wyniku rozkładu termicznego. Gazy rozkładu generowane przez pirolizę mieszają się najpierw z tlenem przez konwekcję i dyfuzję w warstwie najbliższej powierzchni, tworząc wolne rodniki, a następnie zapalają się. Zapłon może być wywołany przez zewnętrzny płomień (zapłon iskrowy) lub samoindukowany (samozapłon), jeśli temperatura jest dostatecznie wysoka. Spalanie gazów zwiększa temperaturę polimeru i tym samym sprzyja pirolizie i tworzeniu się nowych gazów palnych. Spalanie jest więc podtrzymywane nawet bez zewnętrznego źródła ciepła.

Na tych kolejnych etapach można podkreślić tworzenie się znacząco niejednorodnego materiału, szczególnie podczas spalania. W materiale tworzy się struktura gradientowa, która wynika z interakcji z tlenem atmosferycznym, połączona z dyfuzją wsteczną substancji reaktywnych, a także towarzyszącym

jej rozrywaniem łańcuchów polimerowych w materiale. Bilans energetyczny pomiędzy przenoszeniem ciepła zachodzącym w strukturze heterogenicznej przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Identyfikacja przenoszenia ciepła podczas spalania [11]

Opóźnianie palenia

Systemy opóźniające spalanie mają na celu zahamować lub powstrzymać proces spalania polimeru. Zależnie od ich fizycznego charakteru, systemy opóźniające spalanie mogą działać fizycznie (ochładzając, tworząc warstwę ochronną) lub chemicznie (reakcja w fazie gazowej lub skondensowanej). Mogą zakłócać różne procesy zachodzące podczas spalania polimeru (ogrzewanie, piroliza, zapłon, rozprzestrzenianie się degradacji chemicznej). Główne sposoby działania systemów opóźniających spalanie to: fizyczne i chemiczne [2, 3, 7, 8, 11].

Tabela. 1. Sposoby działania systemów opóźniających spalanie [opracowanie własne]

Działanie fizyczne	Endotermiczny rozkład niektórych dodatków zmniejszających palność powoduje spadek temperatury poprzez zużywanie ciepła. Pociąga to za sobą ochłodzenie ośrodka reakcji poniżej temperatury spalania. W tej kategorii można wymienić uwodniony trójtlenek glinu lub wodorotlenek magnezu, które uwalniają parę wodną odpowiednio w temperaturze ok. 200 i 300 °C. Kiedy następuje rozkład substancji opóźniającej spalanie, podczas którego tworzą się gazy obojętne (H ₂ O, CO ₂ , NH ₃ itd.), mieszanina gazów palnych zostaje rozcieńczona, co ogranicza stężenie czynników reakcji i możliwość wystąpienia zapłonu
Działanie chemiczne	Opóźnianie spalania może zachodzić bądź w fazie gazowej, bądź skondensowanej. Mechanizm wolnych rodników w procesie spalania można zatrzymać poprzez zastosowanie dodatków opóźniających spalanie, które w pierwszej kolejności uwalniają pewne rodniki (np. Cl [•] i Br [•]) w fazie gazowej. Te rodniki mogą reagować z bardzo reaktywnymi substancjami (jak H [•] and OH [•]), tworząc mniej reaktywne, a nawet obojętne cząsteczki. Taka zmiana w cyklu reakcji spalania prowadzi do znaczącego zmniejszenia egzotermiczności reakcji – obniżenia temperatury i zmniejszenia ilości wytworzonego paliwa. W fazie skondensowanej możliwe są dwie reakcje chemiczne wywoływane przez substancje opóźniające spalanie: przyspieszenie zrywania łańcuchów polimerowych (tworzywo „kapie” – zostaje usunięte z obszaru działania płomienia) lub tworzenie się szklistej warstwy na powierzchni tworzywa (poprzez chemiczną transformację rozkładającego się łańcucha polimerowego) – taka warstwa zwęglona lub szklista działa jak fizyczna warstwa izolacyjna pomiędzy fazą gazową a skondensowaną.

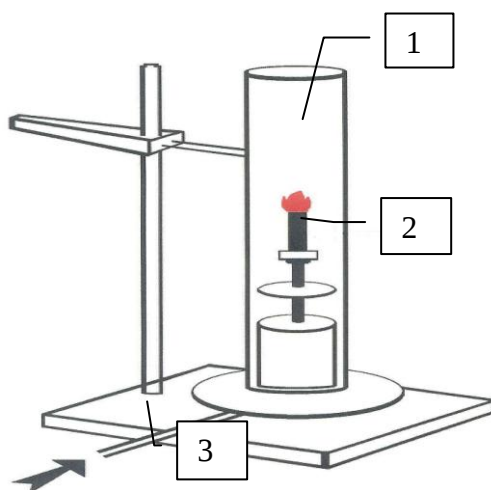
Ocena odporności na działanie płomienia

Palność polimerów można opisać poprzez ich zapalność, tempo rozchodzenia się płomienia oraz wydzielanie ciepła. Zależnie od planowanego zastosowania materiału polimerowego należy zbadać jedno lub więcej z tych kryteriów za pomocą odpowiednich metod badawczych, które można szacować powyżej stu [2]. W laboratoriach przemysłowych i akademickich prowadzi się różnorodne eksperymenty związane z palnością i można je w zależności od wielkości próbki, podzielić na: prowadzone w małej (próbka do 30cm), średniej (próbka do 150cm) i dużej skali (próbka powyżej 150cm).

Wskaźnik tlenowy: [OI]

Test ten zaproponowali po raz pierwszy Fenimore i Martin [6] w roku 1966 i jest on używany do wskazania względnej palności materiałów [2,7]. Test LOI został znormalizowany we Francji (NF T 51-071) i w Stanach Zjednoczonych (ASTM D 2863), a obecnie podlega normie międzynarodowej (PN-EN ISO 4589-2). Wartość OI jest definiowana jako minimalne stężenie tlenu $[O_2]$ w mieszaninie tlenu/azotu $[O_2/N_2]$, które bądź podtrzymuje spalanie tego materiału w płomieniu przez 3 minuty lub zużywa 5 cm długości próbki, która jest umieszczona w pozycji pionowej (próbkę zapala się u góry za pomocą palnika).

OI jest wyrażane jako: $OI = 100 \times [O_2] / ([O_2] + [N_2])$.



Rys. 3. Schemat stanowiska do wyznaczenia wskaźnika tlenowego według PN-EN ISO 4589-2; 1 – komin szklany, 2 – próbka w uchwycie, 3 – doprowadzenie tlenu i azotu [2]

Zgodnie z ISO 4589 OI mierzy się na próbce ($80 \div 100 \text{ mm} \times 10 \pm 0,5 \text{ mm} \times 4 \pm 0,5 \text{ mm}$) umieszczonej pionowo w centrum szklanego kanału dymowego (Rys. 3).

Ponieważ zawartość tlenu w powietrzu wynosi 21%, materiały o wskaźniku OI poniżej 21 są klasyfikowane jako „łatwopalne”, natomiast te o wskaźniku OI $21 \div 28$ są klasyfikowane jako „trudnopalne”, ponieważ ich spalanie nie może być podtrzymane w temperaturze otoczenia bez dopływu energii z zewnątrz. Materiał kwalifikowany jest jako samo-gasnący gdy ma wartość OI 26. Im wyższy wskaźnik OI, tym lepsze własności zmniejszania palności.

W Tabeli 1 wyszczególniono temperatury zapłonu iskrowego i samozapłonu dla różnych polimerów, wraz z ich wartościami OI.

Tabela 1. Temperatura zapłonu iskrowego, temperatura samozapłonu i odpowiednie wartości OI dla wybranych, reprezentatywnych polimerów (wartości przybliżone) [7].

Polimer	Temperatura zapłonu iskrowego (°C)	Temperatura samozapłonu (°C)	OI
Polietylen	340	350	18
Polipropylen	320	350	18
Polistyren	350	490	18
Poli(chlorek winylu)	390	450	42
Poli(tetrafluoroetylen)	560	580	95
Terpolimer akrylonitryl-butadien-styren	390	480	19
Poli(metakrylan metylu)	300	430	18
Poli(akrylonitryl)	480	560	27
Poliamid 6	420	450	25
Poliamid 66	490	530	24

Metoda płomieniowa

Zasada badania metodą płomieniową polega na tym, że kształtka w formie pręta jest mocowana poziomo lub pionowo na jednym końcu, a drugi wolny koniec jest wystawiony na działanie określonego płomienia gazowego. Pomiary wykonywane są na kształtkach o różnych grubościach, gęstościach, masach cząsteczkowych, kierunkach anizotropii, oraz rodzajach lub ilościach zawartych w nich napełniaczy i środków zmniejszających palność (antypirenów).

Pomiary przeprowadzane są w komorze o objętości co najmniej 0,5 m³. Komora powinna umożliwić obserwację i powinna być wolna od przeciągu, pozwalając na normalną cyrkulację ciepłą powietrza podczas palenia.

Metody opisane w UL 94 (EN 60695-11-10, IEC 60707, EN 60695-11-20 i ISO 9772 i EN-ISO 9773) pozwalają na porównanie palności próbek usytuowanych pionowo lub poziomo. Mierzą one rozprzestrzenianie się ognia jedynie w warunkach, gdy mała próbka jest zapalana przez małe źródło zewnętrzne, takie jak płomień. Palność próbki ocenia się na podstawie pomiaru liniowej szybkości spalania (metoda A) lub czasu palenia/żarzenia po odstawieniu płomienia palnika gazowego (metoda B). Dla oceny obszaru palenia i szybkości przenoszenia się ognia korzystne jest poziome zamocowanie próbki, a dla oceny obszaru palenia po wygaszeniu płomienia – pionowe. Zwykle pomiarów dokonuje się na próbkach w kształcie beleczek o rozmiarach 125±5 mm × 13±0,3 mm × 3±0,2 mm w atmosferze powietrza. Można stosować

beleczki o grubości do 10,5 mm [42-45]. Minimalna liczba próbek dla całego eksperymentu wynosi 26, gdyż wykonuje się badania dwóch kompletów próbek, po sezonowaniu w różnych warunkach i czasie do badań (pierwszy komplet próbek w temp. $23 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej powietrza $50 \pm 5\%$ przez 48 h, drugi komplet próbek w temp. $70 \pm 1^\circ\text{C}$ przez 168 h).

W metodzie płomieniowej mierzony jest czas utrzymywania się płomienia na próbce t_1 , t_2 i czas żarzenia t_3 , gdzie t_1 jest to czas palenia (płonięcia) (ang. *after-flame time*) po pierwszym podpaleniu, t_2 po drugim, a t_3 czas żarzenia po drugim podpaleniu. Próbki są dwukrotnie poddawane działaniu zapalającego płomienia palnika Bunsena o mocy 50 W przez 10 s [47-49].

Klasy nadawane według tej metody można podzielić na grupy dotyczące badań materiałów:

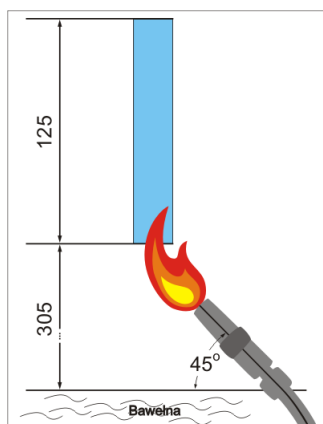
- do wytwarzania obudów, elementów konstrukcji i izolatorów w urządzeniach elektrycznych powszechnego użytku – klasy 5VA, 5VB, V-0, V-1, V-2, HB,
- silnie spienionych m.in. do budowy głośników – klasy HF-1, HF-2, HBF,
- cienkich folii, które nie są zdolne do utrzymania się w pozycji pionowej bez podtrzymania używanych na elastyczne podłoża do drukowanych obwodów elektrycznych – klasy VTM-0, VTM-1, VTM-2.

Oznaczenie palności w próbie pionowego palenia jest przydatne dla oceny palności tworzyw stałych i porowatych o gęstości pozornej nie mniejszej niż 250 kg/m^3 i wyznaczenia klasy palności V-0, V-1 lub V-2. Wymogi stawiane materiałom zestawione są w tabeli 2.

Tabela 2. Wymogi stawiane materiałom badanym pod kątem ich odporności na palenie wg PN-EN 60695-11-10 metodą B, UL 94V (próbka zamocowana pionowo) [2]

Kryteria	Klasa		
	V-0	V-1	V-2
Czas płonięcia pojedynczej próbki t_1 i t_2	$\leq 10 \text{ s}$	$\leq 30 \text{ s}$	$\leq 30 \text{ s}$
Całkowity czas płonięcia zestawu próbek t_f	$\leq 50 \text{ s}$	$\leq 250 \text{ s}$	$\leq 250 \text{ s}$
Czas płonięcia i czas żarzenia pojedynczej próbki po drugim podpaleniu, $t_2 + t_3$	$\leq 30 \text{ s}$	$\leq 60 \text{ s}$	$\leq 60 \text{ s}$
Płonięcie lub żarzenie próbki do zacisku uchwytu	Nie	Nie	Nie
Zapalenie waty bawełnianej	Nie	Nie	Tak

Oznaczenie palności w próbie pionowego palenia jest prowadzone najczęściej utrzymując oś środkową rury palnika w położeniu pionowym w miejscu środkowego punktu dolnego brzegu próbki. Na rysunku 4 przedstawiono schemat stanowiska z pochylonym palnikiem pod kątem 45° w stosunku do podłoża. Taki przypadek ustawienia palnika ma miejsce wtedy, kiedy w czasie przykładania płomienia do próbki spadają krople materiału.



Rys. 4. Schemat stanowiska do badań według PN-EN 60695-11-10 metoda B, UL 94V, (palnik nachylony pod kątem 45° w stosunku do podłoża, wymiary na rysunku podano w mm) [2]

Kalorymetr stożkowy

Kalorymetria stożkowa jest jedną z najskuteczniejszych średniej wielkości metod badających zachowanie polimerów w ogniu.

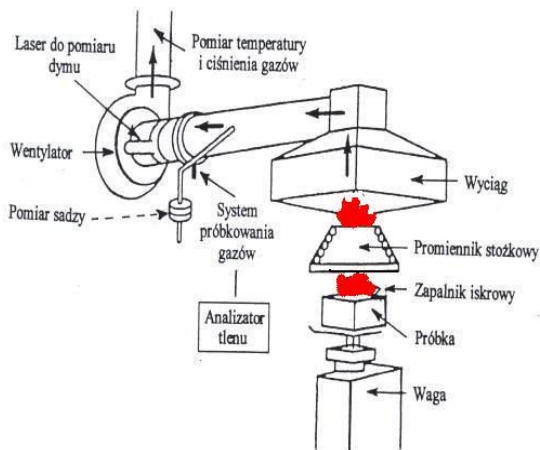
Kalorymetr stożkowy wykorzystuje regułę Thorntona, według której ciepło wydzielane podczas spalania substancji organicznych, w odniesieniu do jednostki masy tlenu zużytego podczas spalania, ma wartość stałą i wynosi w przybliżeniu 13,1 kJ/g. Na podstawie pomiarów chwilowego stężenia tlenu w gazach spalinowych wychodzących z kalorymetru stożkowego obliczana jest ilość wydzielanego w danej chwili ciepła w przeliczeniu na jednostkę powierzchni badanej próbki lub jednostkę masy i rejestrowana w formie wykresu w funkcji czasu.

Badania szybkości wydzielania ciepła odbywają się według ISO 5660-1, ASTM E 1354 a zadymienia według ISO 5660-2.

W czasie badania, powierzchnia próbki jest poddawana oddziaływaniu stałego strumienia cieplnego, emitowanego ze stożkowego grzejnika. Próbka umieszczona jest na wadze, która w sposób ciągły dokonuje pomiaru masy

w funkcji czasu. Gazy pochodzące z rozkładu próbki są zapalane przez zapalnik iskrowy i odciągane za pomocą wentylatora przez okap z systemem rur, gdzie dokonywane są pomiary. Najważniejszym jest pomiar ilości dymu obliczanego na podstawie pomiarów przepuszczalności strumienia światła lasera.

Badania prowadzi się na płytkach o rozmiarach $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ i grubości od 3,5 do 6 mm, zwykle 4 mm, ale publikowane są też wyniki badań próbek $102\text{ mm} \times 102\text{ mm} \times 1,3\text{ mm}$, zazwyczaj przy natężeniu zewnętrznego strumienia ciepłego (ang. *heat flux*) 35 lub 50 kW/m^2 . Mierzy się stężenie tlenu, CO_2 i CO . Dla badań (zwykle 3 powtórzenia) próbek usytuowanych poziomo i owiniętych w folię aluminiową.



Rys.5. Kalorymetr stożkowy – widok aparatu i schemat stanowiska [opracowanie własne]

Zestawienie najważniejszych parametrów, symboli i jednostek stosowanych w kalorymetrze stożkowym przedstawia tabela 3.

Tabela 3. Parametry, symbole i jednostki używane w badaniach w kalorymetrze stożkowym [opracowanie własne]

Parametr	Symbol	Jednostka
Strumień ciepła	Φ	kW/m^2
Masa początkowa	M_c	g
Czas zapłonu	TTI	s
Całkowita ilość wydzielonego ciepła	THR	kW/m^2
Całkowita ilość wydzielonego dymu	TSR	m^2/m^2
Ubytek masy	M_s	g
Średnia szybkość ubytku masy	$MLR_{\text{śr}}$	g/s
Średnia szybkość wydzielania ciepła	$HRR_{\text{śr}}$	kW/m^2
Maksymalna szybkość wydzielania ciepła	HRR_{max}	kW/m^2
Średnie efektywne ciepło spalania	$HOC_{\text{śr}}$	MJ/kg
Powierzchnia właściwa zaciemnienia dymem (zadymienie)	SEA	m^2/kg

Badaniem przy pomocy kalorymetru stożkowego ocenia się palność materiałów w warunkach wentylowanego pomieszczenia. Metoda ta wykorzystywana jest także do oznaczania palności kabli.

Wnioski

Na podstawie przeglądu dodatków do tworzyw oraz metod badań można stwierdzić, że palność tworzyw pozostaje bardzo złożonym problemem naukowym, dla którego nie ma jednego uniwersalnego rozwiązania, szczególnie, że dostępne obecnie materiały polimerowe są niezwykle zróżnicowane. Wśród niehalogenowanych dodatków opóźniających spalanie należy rozważyć związki fosforu i azotu, szczególnie w osnowach zawierających atomy tlenu lub azotu, a także, dodatki zawierające krzem. Opisane metody badawcze umożliwiają z kolei powtarzalne określanie odporności cieplnej materiałów polimerowych. Należy jednak zauważyć, że otrzymane wyniki z wykorzystaniem różnych metod z powodu różnicy masy, kształtu próbek, postaci próbek (płytki, folia, pianka czy proszek) nie są możliwe do bezpośredniego porównania. Różnice te związane są także z odmiennymi warunkami działania na próbki strumieniami ciepła na przykład z małego źródła (spalanie laminarne),

większego źródła (spalanie turbulentne), a także czynników związanych z wielkością powierzchni zapłonu, co wpływa na szybkość rozprzestrzeniania się ognia. Do zagadnień które wymagają dokładniejszych badań należy zaliczyć: badanie synergizmu w systemach niepalniących oraz wykorzystanie wpływu nanocząstek nieorganicznych do tworzenia warstw zaporowych przed działaniem ognia.

Literatura

- [1] Wilkie G. A., Morgan A. B., *Fire Retardancy of Polymeric Materials: CRC Press Taylor&Francis Grup*, Boca Raton, London, New York, 2010.
- [2] Jurkowski B., Rydarowski H., *Materiały polimerowe o obniżonej palności*, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego w Radomiu, 2012.
- [3] Jankowska G., Przygocki W., Włochowicz A., *Palność polimerów i materiałów polimerowych*, WNT, Warszawa, 2007.
- [4] Pal G., Macaskasy H., *Plastics: Their behavior in fires*, Elsevier, New York, 1991.
- [5] Tkac A., J., *Polym. Chem. Ed.*, 19 (1981) 1475.
- [6] Calcraft A. M., Maries K., *Plast. Polym.*, 42 (1974) 247.
- [7] Troitzsch J., *International Plastics Flammability*, Handbook, second ed., Hanser Publishers, Munich, 1990.
- [8] Horrocks A. R., Price D., *Fire Retardant Materials*, CRC Press, Boston, 2001.
- [9] Fenimore C. P., Martin F. J., *Mod. Plast.*, 44 (1966) 141.
- [10] Camino G., Costa L., Casorati E., Bertelli G., Locatelli R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 35 (1988) 1863.
- [11] Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.-M., *Ph. Dubois; Materials Science and Engineering*, R 63 (2009) s. 100-125.
- [12] Huggett C., *Fire Mater*, 4 (1980) 61.
- [13] Clerc L., Ferry L., Leroy E., Lopez-Cuesta J. M., *Polym. Degrad. Stab.* 88 (2005) 504.
- [14] Weil E. D., *Flame Retardancy News*, BCC Publications, December, 2000.
- [15] Woycheshin E. A., Sobolev I., Fire J., *Retardant. Chem.*, 2 (1975) 224.
- [16] Lenża J., Rydarowski H., *Przetwórstwo Tworzyw*, nr 6 listopad-grudzień, R, s. 607-616.
- [17] Lenża J., Rydarowski H., *Przetwórstwo Tworzyw*, 4(148) lipiec-sierpień 2012, s.330-334
- [18] Lenża L., Merkel K., Rydarowski H., *Polymer Degradation and Stability*, 97 (2012), s. 2581-2593.
- [19] Shen K., *Plastics Compounding* (November/December, 1988) 26.

- [20] Cross M. S., Cusack P. A., Hornsby P. R., *Polym. Degrad. Stab.* 79 (2003) 309.
- [21] Delfosse L., Baillet C., Brault A., Brault D., *Polym. Degrad. Stab.*, 23 (1989) 337.
- [22] Utamapanya S., Klabunde K. J., Schlup J. R., *Chem. Mater.* 3 (1991) 175.
- [23] Qiu L., Xie R., Ding P., Qu B., *Compos. Struct.* 62 (2003) 391.
- [24] Sawada Y., Yamaguchi J., Sakurai O., Uematsu K., Mizutani N., Kato M., *Thermochim. Acta* 33 (1979) 127.
- [25] Levchik S., in: Morgan A. B., Wilkie C. A. (Eds.), *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, Vol.1, Wiley, Hoboken, 2007.
- [26] Zhubanov B. A., Nazarova S. A., *Vysokomol. Soed.* 18 (1976) 150.
- [27] Zutty N. L., Welch F., *J. Polymer. Sci. A-1* (1963) 2298.
- [28] Janovic Z., *Polym. Degrad. Stab.* 64 (1999) 479.
- [29] Weil E. D., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 11, Wiley Interscience, New York, 1986.
- [30] Aronson A. M., *Phosphorous Chemistry*, in: ACS Symposium, 486, 1992.
- [31] Babushok V., Tsang W., *Combust. Flame* 124 (2000) 488.
- [32] Camino G., *Polym. Degrad. Stab.* 12 (1984) 213.
- [33] Davis J., Huggard M., *J. Vinyl. Addit. Technol.*, 2 (1996) 69.
- [34] Piechota H., *Kunststoffrundschau* 12 (1965) 191.
- [35] Granzow A., *ACC. Chem. Res.*, 11 (1978) 177.
- [36] A. Granzow, Cannelongo J. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 20 (1976) 689.
- [37] Peters E. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 24 (1979) 1457.
- [38] Lenza J., Merkel K., Rydarowski H., Wypior K., *FRPM13*, 27-29 June 2011.
- [39] Peters E. N., in: Kuryla W. C., Papa A. J. (Eds.), *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, vol. 5, Dekker, New York, 1979.
- [40] Braun U., Scharrel B., *Fire retardancy mechanisms of red phosphorus in thermoplastics*, in: Proceeding of the Additives 2003 Conference, San Francisco, CA, 2003.
- [41] Ballistreri A., Montaudo G., Puglisi C., Vitalini D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, (1983) 679.
- [42] Qiang W., Jianping L., Baojun Q., *Polym. Int.*, 52 (2003) 1326.
- [43] Wyberg E., Heubaum V., Anord Z., *Allg. Chem.* 225 (1935) 270.
- [44] Martin D. R., Dial R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 852.
- [45] Shih Y. F., Wang Y. T., Jeng R. J., Wei K.M., *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 339.
- [46] Levchik S. V., Costa L., Camino G., *Polym. Degrad. Stab.*, 43 (1996) 43.
- [47] Levchik S.V., Weil D., *Polym. Int.*, 54 (2005) 11.
- [48] Costa L., Camino G., Luda D., Cortemiglia P., *Fire and Polymers*, 425, ACS Symposium, Washington DC, 1990.

- [49] Kashiwagi T., Gilman J.W., in: Grand A.F., Wilkie C.A. (Eds.), *Fire retardancy of polymeric materials*, 10, Marcel Dekker Inc., New York, 2000.
- [50] Iji M., Serizawa S., *Polym. Adv. Technol.*, 9 (1998) 593.
- [51] Gilman J. W., Kashiwagi T., Harris Jr. R. H., Lomakin S., Lichtenhan J. D., Jones P., Bolf A., in: Al-Malaika S., Wilkie C., Golovoy C. A. (Eds.), *Chemistry and Technology of Polymer Additives*, Blackwell Science, London, 1999.
- [52] Kashiwagi T., Gilman J. W., Butler K. M., Harris R. H., Shields J. R., Asano A., *Fire. Mater.* 24, (2000) 277.

2. Innowacyjne metody przetwórstwa tworzyw

2.1. Kontrola właściwości reologicznych materiałów polimerowych i ich znaczenie w procesach przetwórczych

Wstęp

Dla prawidłowego prowadzenia procesu przetwórstwa tworzyw niezbędna jest znajomość dużej liczby informacji o tworzywie przetwarzanym, w tym także właściwości reologicznych. Nadanie materiałowi polimerowemu postaci gotowego wyrobu polega na odkształceniu go w stanie płynnym, tj. na wykorzystaniu zjawiska płynięcia, a następnie zestaleniu materiału przez ochłodzenie (tworzywa termoplastyczne) lub sieciowanie (tworzywa utwardzalne). Podczas przetwarzania materiałów polimerowych, mieszanin i kompozytów utrzymanie niezmiennych parametrów w trakcie trwania procesu determinuje uzyskanie powtarzalnych cech i właściwości formowanego wytworu.

Za pomocą reometrów kapilarnych wykonywane są standardowe pomiary właściwości reologicznych polimerów, które określa się powszechnie mianem pomiarów *off-line*, czyli pomiarów przesuniętych w czasie w odniesieniu do właściwego procesu przetwórstwa. Uzyskane w ten sposób dane (charakterystyki reologiczne) wykorzystywane są w porównaniach względnych. Jednak w przypadku określonych potrzeb technicznych uzyskane wyniki mogą odbiegać od zachowania się handlowych tworzyw podczas ich przetwórstwa, a ekstrapolowanie tych wyników może okazać się trudne. Dlatego też, opracowuje się metody badawcze pozwalające na poznanie zachowania się polimerów w rzeczywistych warunkach ich przetwórstwa. Taką możliwość stwarzają pomiary typu *in-line*, prowadzone w trakcie trwania procesu przetwórczego tzn. w procesie wytłaczania, wtryskiwania i innych. Podczas tego typu pomiarów cały strumień uplastycznionego materiału polimerowego przechodzi przez układ pomiarowy, co pozwala dodatkowo na kontrolowanie tego procesu.

Ocena właściwości reologicznych materiałów polimerowych przeprowadzana na drodze pomiarów *in-line*, udziela również informacji umożliwiających przeprowadzenie optymalizacji procesu przetwórczego, co bezpośrednio może przekładać się na wzrost wydajności oraz jakości otrzymywanego wytworu.

Pomiary właściwości reologicznych materiałów polimerowych

Zdolność materiałów polimerowych do płynięcia stanowi zazwyczaj czynnik decydujący o wyborze metody przetwórstwa, właściwości wytworu, jego struktury oraz możliwych zastosowaniach. U podłoża analizy i kontroli przetwarzania polimerów leży potrzeba uzyskania informacji o właściwościach prze-

twórczych. Podstawowa, dokładna charakterystyka zachowania się polimeru w trakcie przepływu przeprowadzana jest w celu:

- uzyskania danych wykorzystywanych przy projektowaniu elementów roboczych maszyn przetwórczych (głowice wytłaczarskie, formy wtryskowe, ślimaki, kanały doprowadzające),
- rozwijania strategii sterowania procesem przetwórczym,
- badania oddziaływań przetwórstwo – struktura – właściwości surowca i produktu końcowego [1,2].

Właściwości reologiczne, czyli zdolność do płynięcia, są uwarunkowane specyficzną strukturą materiału polimerowego. Na poziomie molekularnym zależą one od budowy chemicznej (struktury meru) oraz od niejednorodności budowy chemicznej makrocząsteczek (w przypadku kopolimerów), niejednorodności ciężarów cząsteczkowych makrocząsteczek (średnich ciężarów cząsteczkowych, rozkładu ciężarów cząsteczkowych), niejednorodności topologicznej polimeru (liniowe i w różny sposób rozgałęzione makrocząsteczki). Na poziomie nadcząsteczkowym wpływ na właściwości reologiczne wywiera orientacja makrocząsteczek, ich agregacja i zdolność do tworzenia faz w różnym zakresie temperatury, stopień krystaliczności, a ponadto zawartość dodatkowych składników w materiale, które mogą tworzyć się w wyniku procesu otrzymywania, przetwarzania i formowania, lub też mogą być dodawane w celu modyfikowania określonych właściwości [1].

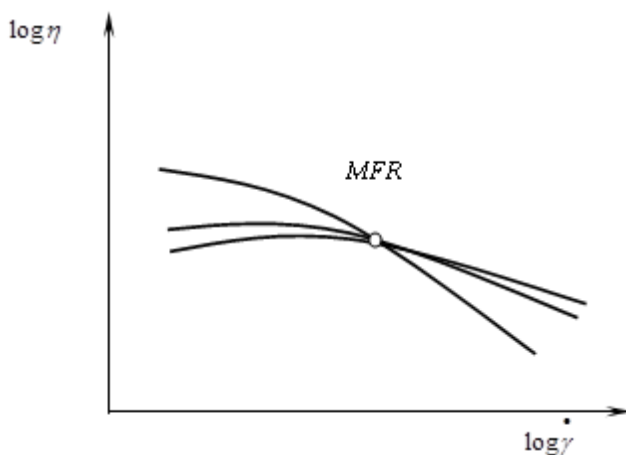
Ponieważ pomiędzy właściwościami surowca, produktu, a parametrami technologicznymi występuje bezpośrednia zależność, dla potrzeb przetwórstwa tworzyw polimerowych wprowadza się pojęcie przetwarzalności, szeroko omówione w pozycji literaturowej [3]. Do podstawowych *wskaźników przetwarzalności* zaliczamy m.in.: lepkość η , wykładnik płynięcia n , efekt Barusa, masowy lub objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR* lub *MVR*), masowe natężenie przepływu oraz skurcz przetwórczy [3]. Większość z powyżej wymienionych wskaźników stanowi wielkości reologiczne, charakteryzujące materiał polimerowy pod względem jego zdolności do płynięcia i określane najczęściej przy użyciu reometrów, bądź plastometrów obciążnikowych [3-7].

Wskaźnik szybkości płynięcia

Wielkością najczęściej wyznaczaną w praktyce przemysłowej, stanowiącą techniczną miarę przetwarzalności tworzyw termoplastycznych, jest wskaźnik szybkości płynięcia – *MFR* (ang. *Melt Mass-Flow Rate*). Skrót *MFR*, został wprowadzony zgodnie z normą PN-EN ISO 1133 [8], w literaturze przedmiotu wartość wskaźnika szybkości płynięcia określana jest również za pomocą skrótu *MFI* (literatura angielskojęzyczna) oraz umownie stosowanego symbolu *WSP* (literatura polskojęzyczna).

Powszechność stosowania wskaźnika szybkości płynięcia wynika przede wszystkim z łatwego i szybkiego sposobu jego oznaczania, stosunkowo dużej powtarzalności wyników, jak i z tego powodu, że do przeprowadzenia pomiaru potrzebna jest niewielka ilość tworzywa [9].

Wskaźnik szybkości płynięcia jest miarą płynności materiału, a więc odwrotności lepkości. Reprezentuje on jeden punkt na krzywej lepkości tego materiału, określonej w temperaturze pomiaru (rys. 1) [10], nie definiuje on jednoznacznie badanego materiału i może być taki sam dla tworzyw o różnych charakterystykach lepkości [7]. Dlatego nie można traktować go jako metody identyfikacyjnej.

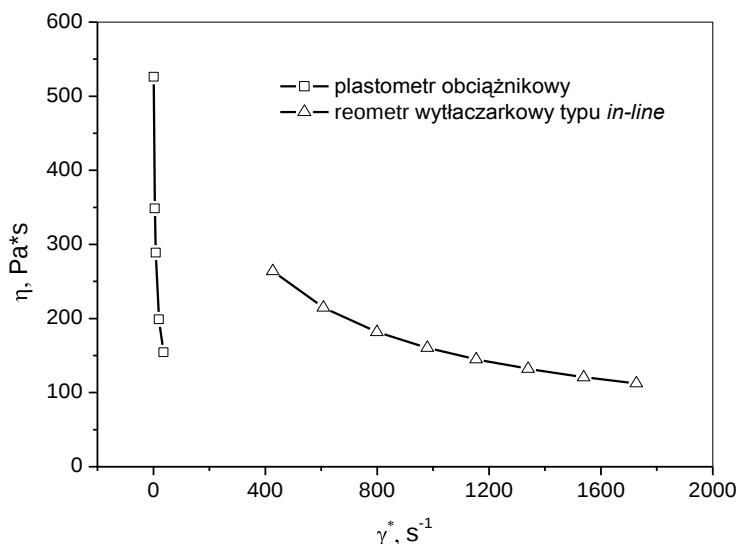


Rys. 1. Interpretacja lepkościowa wskaźnika szybkości płynięcia, w odniesieniu do trzech różnych krzywych lepkości [7]

Wartość wskaźnika szybkości płynięcia, jako techniczna miara przetwarzalności tworzywa polimerowego, zaczyna stawać się coraz mniej wystarczającą wielkością. Ze względu na niską cenę aparatury pomiarowej, wykorzystuje się ją do badania polimerów, których przetwórstwo jest względnie proste, jak np. polietylen czy polistyren. Tracą one jednak znaczenie w laboratoriach, które prowadzą wysoki poziom kontroli jakości zarówno dla surowców, jak i wyrobów. Ponadto lepkość mierzona za pomocą wskaźnika szybkości płynięcia może różnić się wielokrotnie od lepkości rzeczywistej polimeru (skorygowanej), wyznaczonej za pomocą reometru kapilarnego.

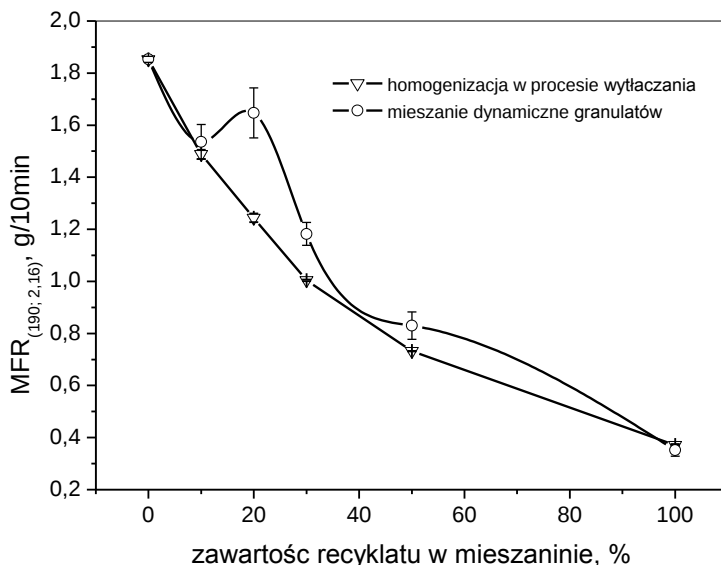
Szybkości ścinania podczas wyznaczania MFR są o kilka rzędów wielkości mniejsze niż szybkości spotykane w wylączarkach lub wtryskarkach, z tego też powodu nie uprawnione staje się ekstrapolowanie danych dotyczących lepkości wyznaczonych dla małych szybkości ścinania do zakresu dużych szybkości ścinania, jeśli badane próbki, np. stopionych polimerów są silnie nienewtonowskie

[11]. Na rysunku 2 przedstawione zostały różnice w przebiegach krzywych płynięcia polietylenu małej gęstości (PE-LD) wyznaczonych przy użyciu plastometru obciążnikowego oraz reometru kapilarnego typu *in-line* (w procesie wytłaczania przez dyszę o długości $L = 20\text{mm}$ i średnicy $D = 2\text{mm}$).



Rys. 2. Przebiegi krzywych lepkości (lepkość skorygowana) wyznaczone dla PE-LD w temperaturze 190°C , przy użyciu plastometru obciążnikowego oraz reometru wytłaczarkowego typu *in-line* (dysza o $L = 30\text{mm}$ i $D = 2\text{ mm}$)

Problemem natury technicznej mogącym wpływać na wartość wskaźnika szybkości płynięcia jest sam proces uplastyczniania materiału polimerowego w cylindrze plastometru. W przypadku analizy granulatu polimeru, materiał badawczy może zacząć rozkładać się chemicznie przed upływem czasu potrzebnego na stopienie (5 do 10 *min.*). Metoda ta wykazuje także duże ograniczenia w przypadku charakterystyki mieszanin granulatów, ze względu na małą homogenizację materiału, wynikającą ze sposobu uplastyczniania [12]. Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe różnice wartości MFR wynikające ze sposobu przygotowania próbek badawczych (mieszanina granulatów PE-LD oraz recykulowanego polietylenu, a także te same mieszaniny zhomogenizowane w procesie wytłaczania). Błędne wyniki można również otrzymać, gdy proces pomiarowy rozpocznie się przed pełnym stopieniem polimeru, lub gdy w układzie znajdować będzie się powietrze (często widoczne pęcherzyki w strudze wytłoczonego polimeru) [11].



Rys. 3. Wykres zależności MFR w funkcji zawartości recyklatu w mieszaninie, wyznaczony dla różnych sposobów wytworzenia mieszaniny polimerowej – opis na rysunku

Jak widać z powyższych rozważań wskaźnik szybkości płynięcia traktowany jako wskaźnik przetwarzalności, w ograniczonym stopniu charakteryzuje materiał polimerowy. Pełniejszej charakterystyki materiału dostarcza nam znajomość lepkości w szerokim zakresie szybkości ścinania, czyli przebiegi krzywych płynięcia i lepkości, których to wyznaczenie umożliwiają urządzenia pomiarowe zwane reometrami.

Reometria kapilarna

Właściwości reologiczne płynów charakteryzują ich zachowanie się w czasie przepływu i mogą być określane oraz mierzone ilościowo tylko w warunkach przepływu. Dziedzina nauki zajmująca się zagadnieniami ilościowego określania właściwości reologicznych ciał (w warunkach laboratoryjnych) nosi nazwę *reometrii*.

Pomiaru podstawowych, fizykochemicznych wskaźników reologicznych dokonuje się przy użyciu urządzeń, w których możliwe jest określanie wartości naprężenia stycznego (τ) i szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$) w jakimkolwiek punkcie urządzenia (stąd określenie urządzeń wielopunktowych), zwanych reometrami [4-6,11,13].

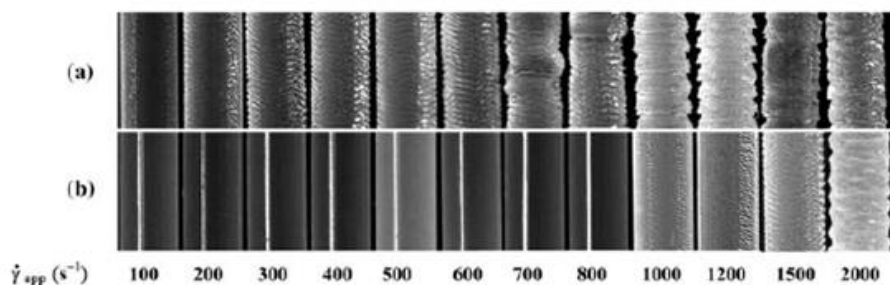
W zależności od mechanizmu i sposobu wytwarzania sił ścinających w urządzeniu pomiarowym, wyróżnia się dwa podstawowe typy reometrów:

- reometry rotacyjne,
- reometry kapilarne.

W przypadku każdego z reometrów należy dysponować ścisłym rozwiązaniem równań ruchu opisujących realizowany w przyrządzie rodzaj przepływu. Pomiarы reologiczne wykonywane są zwykle dla prostych przypadków przepływu, w którym występuje tylko jedna składowa prędkości różna od zera, są to tzw. *przepływy wiskozymetryczne*, określające w sposób jednoznaczny zależność pomiędzy naprężeniem stycznym a prędkością ścinania przy założeniu, że płyn jest nieściśliwy i stanowi ośrodek ciągły (*continuum*).

Reometria kapilarna stosowana najczęściej w ocenie właściwości reologicznych stopionych materiałów polimerowych [5-7,11,13-15] opiera się na pomiarach i założeniach przepływu Poiseuille’a [16], uwzględniając odstępstwa od przyjętych założeń w postaci licznych poprawek [16-19].

Zastosowanie w pomiarach reologicznych stopionych polimerów reometrów kapilarnych wynika z możliwości uzyskania wyższych szybkości ścinania niż te, które są dostępne w reometrach rotacyjnych; a występujący w nich przepływ (przepływ przez kapilarę) podobny jest do wielu procesów przemysłowych, takich jak wytłaczanie i formowanie wtryskowe. Poza tym pomiary z zastosowaniem reometrów kapilarnych umożliwiają prowadzenie badań w dwóch ważnych obszarach zagadnień reologicznych, jakimi są zjawisko rozszerzenia strugi oraz nieregularne zniekształcenie wytłoczki polimeru opuszczającego dyszę, czyli tzw. *pękanie stopu* (rys. 4) – powodujące zakłócenia w technologicznych procesach wytłaczania, opisane szeroko w literaturze [20-25].



Rys. 4. Obraz morfologii wytłoczyn polietylenu uzyskanych przy różnych wartościach szybkości ścinania; a) PE-LLD, b) PE-LLD + FPPA [26]

Charakterystyka reologiczna przeprowadzona za pomocą reometrów kapilarnych opiera się (jak wcześniej podano) na pomiarach przepływu Poiseuille’a, zachodzących w kapilarze, którą charakteryzuje długość L i średnica (promień R).

Zasada działania reometru kapilarnego polega na przetłaczaniu badanego płynu przez cylindryczną kapilarę o gładkiej powierzchni wewnętrznej. Przepływ powinien być ustalony, izotermiczny i laminarny. Przy znanych rozmiarach kapilary można określić zależność pomiędzy objętościowym natężeniem przepływu ($\dot{Q}$) a spadkiem ciśnienia (Δp) wywołanym tarcie wewnętrzne płynu. Stosując odpowiednie obliczenia, dla różnych wartości $\dot{Q}$ (lub Δp), można obliczyć krzywą płynięcia oraz krzywą lepkości badanego płynu [4-7,11,13-15].

Reometry kapilarne cechuje wiele cennych zalet, a mianowicie [5]:

- szeroki zakres pracy (np. reometry rotacyjne posiadają ograniczony zakres prędkości ścinania),
- izotermiczne warunki pracy (płyn przebywa w kapilarze przez bardzo krótki okres),
- nie występuje niebezpieczeństwo akumulowania się ciepła powstającego z lepkiego rozpraszania energii,
- prosta konstrukcja.

Ograniczenie możliwości pomiarowych reometru kapilarnego widoczne jest w przypadku małych prędkości ścinania, poza tym czas potrzebny do wykonania jednego pomiaru w tych reometrach jest dłuższy niż w przypadku reometrów rotacyjnych.

Metody kontroli analitycznej w reologii polimerów

Jak już wspomniano powyżej, określenie właściwości reologicznych stopionych polimerów pozwala na wgląd w strukturę molekularną surowca, jego właściwości, jak i właściwości uzyskanego produktu, ale przede wszystkim udziela informacji na temat przetwarzalności materiału. Poznanie właściwości przetwórczych surowca, pozwala na odpowiedni dobór parametrów nastawczych procesu, takich jak temperatura, czas i ciśnienie. Analiza rzeczywistego zachowania się polimeru w procesie przetwórczym, stanowi podstawę kontroli procesu, jego stabilności oraz jakości wytworu.

Postęp przemysłu przetwórstwa tworzyw polimerowych, wymusił konieczność poszukiwania nowych technik i metod oceny właściwości reologicznych. Rozwój technik badawczych skierowany jest głównie w kierunku poszerzenia możliwości pomiarowych reometrów kapilarnych, wynikających ze sposobu ich zainstalowania oraz w kierunku prowadzenia pomiarów w rzeczywistych warunkach przetwórstwa.

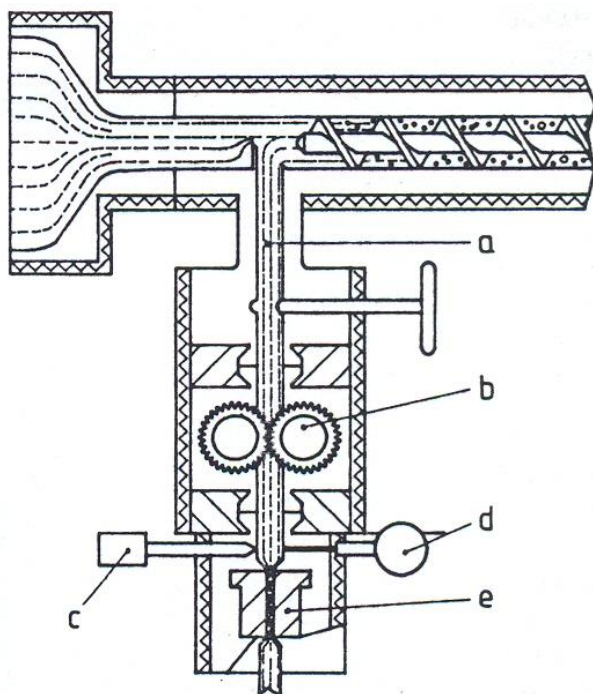
W zależności od sposobu zainstalowania reometru kapilarnego, prowadzone pomiary dzieli się na pomiary typu [27-29]:

- *off-line* (poza linią),
- *on-line* (równoległe do linii),
- *in-line* (bezpośrednio w linii).

Pomiary *off-line* są typem pomiarów przeprowadzanych przy zastosowaniu tradycyjnych stacjonarnych reometrów kapilarnych, z reguły na małej partii materiału, przesunięte w czasie w stosunku do procesu przetwórczego [27]. Występuje w nich ograniczone ujednorodnienie (homogenizacja) [5], co jest szczególnie niekorzystne w przypadku analizy mieszaniny granulatów polimerów (taki sam sposób uplastyczniania jak w plastometrze obciążnikowym). W przypadku pomiarów *off-line* średni czas przebywania w systemie pomiarowym jest często kilkanaście razy dłuższy niż w rzeczywistym procesie przetwórczym, np. wytłaczaniu [2]. Charakterystyka reologiczna wykonana za pomocą reometrów typu *off-line* może być wykorzystywana w porównaniach względnych, ale zazwyczaj zawodzi w przypadku oceny bezpośrednich zależności technologicznych i może odbiegać od zachowania się handlowych polimerów w trakcie przetwórstwa [30].

Więcej informacji technologicznych oraz możliwość kontroli procesu dostarczają nam pomiary typu *on-line* i *in-line*. Pomiary *on-line* stanowią technikę pomiarową, w której część układu – stopionego polimeru – poddawana jest kontroli, gdyż prowadzone są równoległe do procesu technologicznego, i stosowane najczęściej w procesie wytłaczania [28,29,31,32]. Na rysunku 5 przedstawiono przykład reometru firmy GOETTTFERT, zamontowanego w korpusie wytłaczarki jednoślindakowej. Stosowanie w przypadku reometrów typu *on-line* techniki montażowej „*bypass*”, umożliwia zamontowanie reometru w korpusie wytłaczarki [31] lub głowicy wytłaczarskiej [29].

Uzyskana na drodze pomiarów *on-line* charakterystyka reologiczna wykorzystywana jest najczęściej w korelacji z pomiarami *off-line* w analizie wpływu geometrii układów uplastyczniających i kanałów głowic wytłaczarskich, na właściwości reologiczne materiałów polimerowych [32]. Pomiary *on-line* charakteryzują materiał w warunkach technologicznych, przetwórczych, pozwalają na przeprowadzenie optymalizacji i częściowej kontroli procesu [31].

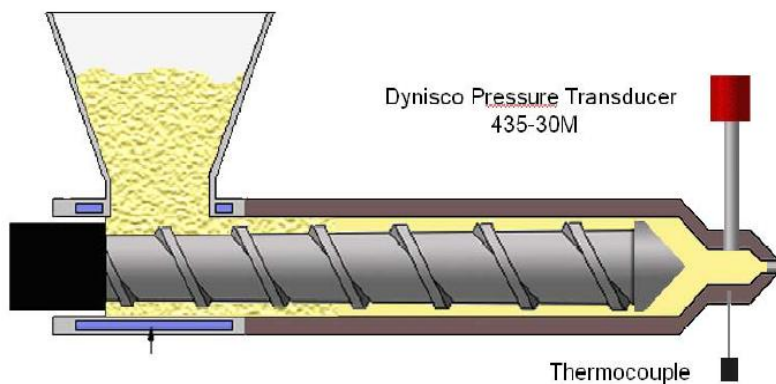


Rys. 5. Schemat reometru kapilarnego typu on-line; a – kanał doprowadzający, b – pompa zębata, c – czujnik ciśnienia, d – czujnik temperatury (termopara), e – dysza pomiarowa [31]

Pomiary reologiczne typu *in-line*

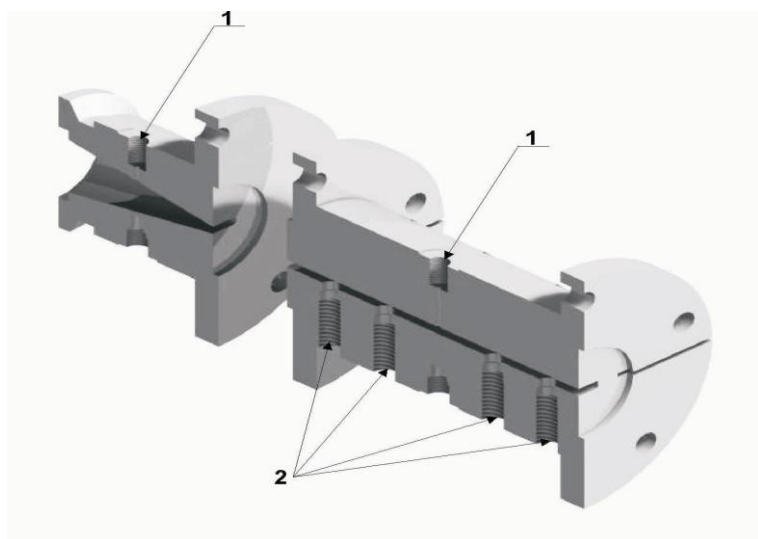
Pełną charakterystykę reologiczną w warunkach przetwórczych umożliwiają pomiary typu *in-line*. W przypadku tego typu pomiarów cały strumień stopionego polimeru (100 %) przechodzi przez układ pomiarowy [28]. Pomiary prowadzone są bezpośrednio w urządzeniu przetwórczym (wtryskarka, wytłaczarka) [2,33-42]. W przypadku procesu wtryskiwania, pomiarów dokonuje się w obszarze dyszy wtryskowej (rys. 6), w procesie wytłaczania urządzenie pomiarowe stanowi reologiczna głowica, pełniąca funkcję reometru kapilarnego (rys. 7) [36].

Krzywe płynięcia oraz krzywe lepkości w pomiarach *in-line*, wyznacza się w oparciu o procedury stosowane w reometrii kapilarnej, jednak przy znacznie większych wartościach szybkości ścinania, sięgających w przypadku procesu wtrysku wartości rzędu $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.



Rys. 6. Schemat wylączarki z możliwością prowadzenia pomiarów reologicznych typu *in-line* (Dynisco Pressure Transducer 435-30M – czujnik ciśnienia, Thermocouple – termopara) [2]

Pomiary prowadzone w rzeczywistym czasie trwania procesu, możliwe dzięki zastosowaniu technik *in-line*, charakteryzują materiał w warunkach przetwórstwa, stosowane są również w kontroli przebiegu procesu przetwórczego (temperatura, ciśnienie, lepkość) [43-45], jego optymalizacji i sterowaniu [32].

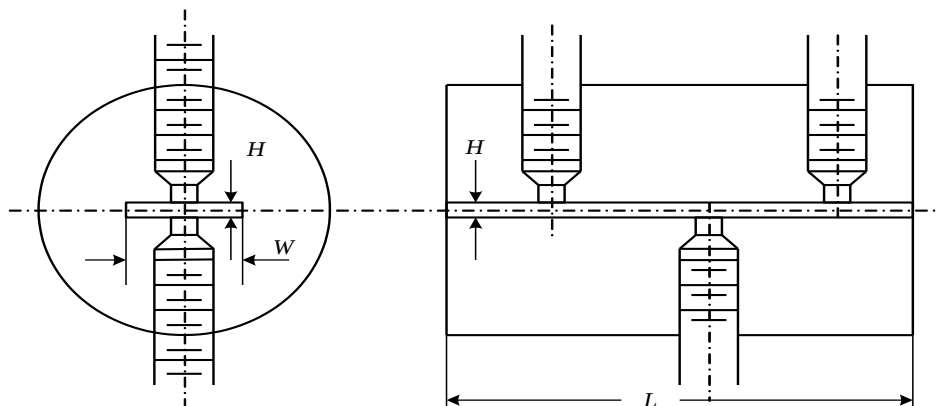


Rys. 7. Schemat głowicy reologicznej z płaskim kanałem przepływowym, do pomiarów typu *in-line*: 1 – termopara, 2 – czujnik ciśnienia [46]

Pomiary reologiczne typu *in-line* w procesie wytłaczania

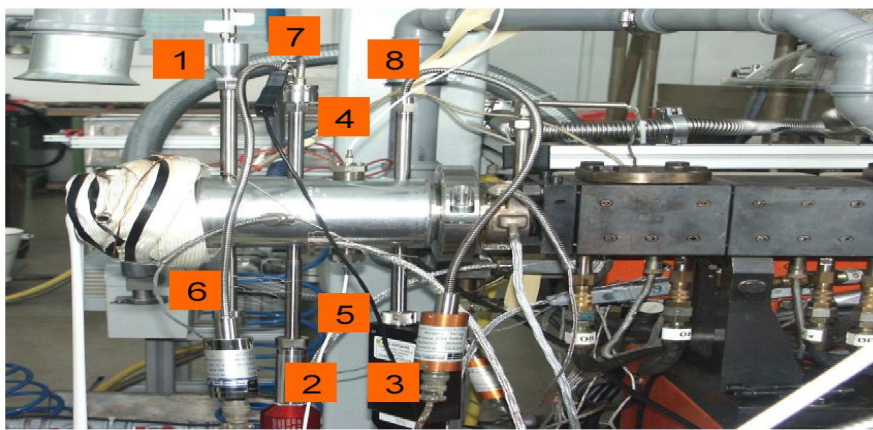
W przypadku pomiarów *in-line* prowadzonych w procesie wytłaczania, robocze urządzenie pomiarowe stanowi reologiczna głowica o specjalnej konstrukcji (rys. 7). Wartość ciśnienia, jego spadek podczas przepływu, określana jest na podstawie bezpośrednich pomiarów przy użyciu czujników ciśnienia, zamontowanych przed wejściem do kanału pomiarowego, lub bezpośrednio w kanale przepływowym. Ograniczenia budowy czujników ciśnienia (geometria aktywnej powierzchni pomiarowej) powodują, iż najczęściej stosowanym kanałem pomiarowym jest kanał płaski (rys. 8). Tego typu kanał umożliwia bezinwazyjny, w stosunku do przepływu polimeru, montaż czujników ciśnienia.

Kontroli poddawana także zostaje temperatura stopu polimeru, mierzona za pomocą termoelementów (termopar) pozostających w bezpośrednim kontakcie z przepływającym polimerem [44]. Pomiar temperatury stopu umożliwia analizę zjawisk związanych z generowaniem energii cieplnej w wyniku występowania tarcia wewnętrznego i zewnętrznego, zachodzącego w układzie tworzywo – ślimak – cylinder [6, 47]. Temperatura wytłaczanego tworzywa stanowi jedno z głównych kryteriów oceny jakości układu uplastyczniającego, wpływa ona w znacznym stopniu na właściwości wytworu – ujednorodnienie cieplne koreluje z ujednorodnieniem mechanicznym, polegającym na ujednoczeniu składu tworzywa. W badaniach doświadczalnych typu *in-line* stosuje się pomiary rozkładu temperatury tworzywa w kanale na wlocie głowicy, lub w samym kanale pomiarowym głowicy. W zależności od miejsca montażu, przeznaczenia i głębokości zanurzenia, stosuje się czujniki termoelektryczne, o zróżnicowanej konstrukcji.



Rys. 8. Schemat sposobu montażu czujników ciśnienia w głowicach reologicznych typu *in-line*, z płaskim kanałem pomiarowym; H – wysokość kanału, W – szerokość kanału, L – długość kanału [15]

Oprócz charakterystyk reologicznych materiałów polimerowych w rzeczywistych warunkach przetwórstwa oraz kontroli parametrów procesu, techniki pomiarowe *in-line*, coraz częściej wykorzystywane są do bezpośredniej oceny morfologii oraz struktury molekularnej polimeru w trakcie jego przetwórstwa. Płaskie głowice wylączarskie wyposażane są w rozbudowane systemy spektroskopii bliskiej podczerwieni (NIR), spektroskopii ramanowskiej (*Raman*) oraz systemy ultradźwiękowe [48-51]. Uzyskane w ten sposób informacje wykorzystywane są w analizie porównawczej z pomiarami prowadzonymi technikami *off-line*, mającej na celu określenie wpływu warunków przetwórstwa na budowę molekularną polimeru [49]. Na rysunku 9 przedstawiono przykładową głowicę typu *in-line*, z rozbudowanym systemem pomiarowym.



Rys. 9. Głowica reologiczna typu *in-line*, z płaskim kanałem przepływowym: (1) – spektroskopia NIR; (2, 3) – spektroskopia Raman, (4-5) – przetworniki ultradźwiękowe; (6) – termoelement (termopara), (7-8) – czujniki ciśnienia [49]

Spotykane w literaturze przedmiotu publikacje na temat technik pomiarowych typu *in-line* w procesie wylączania, dotyczą pomiarów z zastosowaniem głowic reologicznych z płaskim kanałem przepływowym [36, 43-45, 46-51] oraz z kanałami cylindrycznymi o przekroju kołowym [16-19]. W/w pracach opisywane są techniki pomiarowe, sposoby wyznaczania i korygowania uzyskanych wyników badań, jak również charakterystyki reologiczne handlowych polimerów, stanowiące źródło informacji dla optymalizacji procesów technologicznych oraz prac projektowych w zakresie narzędzi przetwórczych.

Literatura

- [1] Dobkowski Z., Zielonka M, *On search for a generalized constant of polymer melts*. Progress and Trends in Rheology”, Darmstadt, 1998, s. 264-265.
- [2] Coates P. D. i inni *In – line rheometry in extrusion and injection moulding processing*, Polymer Processing Society IX Annual Meeting Manchester, 1993.
- [3] Sikora R., *Techniki wytwarzania - Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych*, Warszawa, PWN, 1987.
- [4] Kembłowski Z., *Reometria płynów nienewtonowskich*, Warszawa WNT, 1973.
- [5] Szlezyngier W., *Podstawy reologii polimerów*, Rzeszów, Wydawnictwo Politechnika Rzeszowska, 1994.
- [6] Sikora R., *Podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych*, Lublin, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1992.
- [7] Wilczyński K., *Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych*, Warszawa, WNT, 2001.
- [8] *PN-EN ISO 1133 Tworzywa sztuczne – Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych*.
- [9] Sikora R., Krzyżak A., *Wskaźnik szybkości płynięcia – czynniki konstrukcyjne wpływające na jego zmianę*, Materiały polimerowe i ich przetwórstwo, pod red. Józefa Koszkuła, Częstochowa, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, 2000, s. 19-26.
- [10] Wilczyński K., *Wyznaczanie krzywych płynięcia tworzyw sztucznych na podstawie jednego punktu pomiarowego*, „Polimery” 1994, vol. 39, s. 383-384.
- [11] Schramm G., *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, Karlsruhe, Gebrueder HAAKE GmbH, 1994.
- [12] Kloziński A., Sterzyński T., *Porównawcze metody pomiarów reologicznych i ich mieszanin*, Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych, pod red. Jana Jurgi, Bolesława Jurkowskiego, Tomasza Sterzyńskiego, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004, s. 164-173.
- [13] Ferguson J., Kembłowski Z., *Reologia stosowana płynów*, Łódź, Wyd. Marcus, 1995.
- [14] Birley A. W., Haworth B., Batchelor J., *Physics of Plastics – Processing, Properties and Materials Engineering*, Munch, wyd. Hanser Publishers, 1992.
- [15] White J. L., *Principles of Polymer Engineering Rheology*, Canada, wyd. John Wiley & Sons, Inc., 1990.

- [16] Kloziński A., *Ocena liczby Reynoldsa w pomiarach reometrycznych polietylenu*, Polimery 2010, s. 575-581.
- [17] Kloziński A., Sterzyński T., *Ocena poprawki Bagleya na podstawie pomiarów w linii wytłaczarskiej*, Polimery 2005, vol. 50, s. 455-462.
- [18] Kloziński A., Sterzyński T., *Ocena poprawek w pomiarach reometrycznych polietylenu. Cz. I. Poślizg przy ścianie kanału*, Polimery 2007, vol. 52, s. 583-590.
- [19] Kloziński A., Sterzyński T., *Ocena poprawek w pomiarach reometrycznych polietylenu. Cz. II. Wykładnik płynięcia, poprawka Rabinowitscha*, Polimery 2007, vol. 52, s. 855-862.
- [20] Agassant J. – F. i inni, *Polymer Procesing – Principles and Modeling*”, wyd. Hanser Publishers, 1991.
- [21] Miller E. and Rothstein J. P., *Characterization and control of the sharkskin instability through localized thermal modification*, Rheologica Acta 2004, vol. 44, s. 160-173.
- [22] Kulikov O.L., Hornung K., *A simple geometrical solution to the surface fracturing problem in extrusion processes*, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2001, vol. 98, s. 107-115.
- [23] Wang S.-Q., *Molecular Transitions and Dynamics at Polymer / Wall Interfaces: Origins of Flow Instabilities and Wall Slip*, Advances in Polymer Science 1999, vol. 138, s. 227-275.
- [24] Inn Y.W. Fischer R.J., Shaw M.T., *Visual observation of development of sharkskin melt fracture in polybutadiene extrusion*, Rheological Acta 1998, vol. 37, s. 573-582.
- [25] Zhu Z., *Wall slip and extrudate instability of 4-arm star polybutadienes in capillary flow*, Rheological Acta 2004, vol. 43, s. 373-382.
- [26] De Jesus Guadarrama-Medina T., De Vargas J.P.-G.L., *Enhanced melt strength and stretching of linear low-density polyethylene extruded under strong slip conditions*, Rheological Acta 2005, vol. 44, s. 278-286.
- [27] Dealy, J.M., *Process rheometers for molten plastics: The state of the art and challenges for the future*, SPE ANTEC Techn. Papers 1991, s. 2296.
- [28] Kelly A.L., Woodhead M., Coates M., *Comparison of in-line, on-line and off-rheometry of polyethylene melts*’, SPE ANTEC Techn. Papers 1997, 43, s. 1119-1123.
- [29] Chiu S.-H., Pong S.-H., *Development of an on-line twin capillary rheometer*, Polymer Degradation and Stability 1999, vol. 46, s. 239-242.
- [30] Karger – Kocsis J., Koopmans R. J., *Die swell or extrudate swell*, .. Polipropylene An A-Z reference, Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [31] Dealy J. M., Saucier P. C., *Rheology in Plastics Quality Control*, Munch, wyd. Hanser Publishers, 2000.
- [32] Covas J.A., Nobrega J.M., Maia J.M., *Rheological measurements along an extruder with an on-line capillary rheometer*, Polymer Testing 2000, vol. 19, s. 165-172.

- [33] Friesenbichler W., Langecker G.R., Duretek I., Schuschnigg S., *Polymer Melt Rheology at High Shear Rates Using a New Micro-Rheology Technique*", 21 st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig 2005, Materiały, s. 85.
- [34] Takahashi H., Matsuoka T., Kurauchi T., *Rheology of polymer melts in high shear rate*, J. Appl. Pol. Sc. 1985, vol. 30, s. 4669-4684.
- [35] Takahashi H. i inni, *Rheological behavior of SAN/PC blends under extremely high shear rate*, J. Appl. Pol. Sc. 1989, vol. 37, s. 1837-1853.
- [36] Coates P.D., Immonen J., Whiteside B.R., Martyn M.T.: *High Shear Rheology of Materials for Micromoulding*, 21 st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig 2005, Materiały, s. 86.
- [37] Chen Z.-L., Chao P.-Y., Chui S.-H., *Proposal of an empirical viscosity model for quality control in the polymer extrusion process*, Polymer Testing 2003, vol. 22, s. 601-607.
- [38] Pabedinskas W.R., Cluett W.R., *Controller design and performance analysis for a reactive extrusion process*, Polymer Engineering and Science 1994, vol. 34, s. 585-597.
- [39] Chiu S.H., Pong S.H., *In-line viscosity control in an extrusion process with a fuzzy gain scheduled PID controller*, Journal of Applied Polymer Science 1999, vol. 74, s. 541-555.
- [40] Chiu S.H., Pong S.H., *In-line viscosity fuzzy control*, Journal of Applied Polymer Science 2001, vol. 79, s. 1249-1255.
- [41] Dealy J.M., Broadhead T.O., *Process rheometers for molten plastics: A survey of existing technology*, Polymer Engineering and Science 1993, vol. 33, s. 1513-1523.
- [42] Broadhead T.O., Patterson W.I., Dealy J.M., *Closed loop viscosity control of reactive extrusion with an in-line rheometer*, Polymer Engineering and Science 1996, vol. 36, s. 2840-2851.
- [43] Abu-Zahra N.H., *Measuring Polymer Melt Density and Viscosity in Real-time during Extrusion Processes using Ultrasound Sensors Fusion*, International Polymer Processing 2003, vol. 18, s. 362-367.
- [44] Chakravorty S. i in., *In-line temperature measurement during polymer melt flow*, Polymer Testing 1997, vol. 16, s. 445-460.
- [45] Franca D.R. i in., *On-line ultrasonic monitoring of polymer extrusion*, Polymer Engineering and Science 2000, vol. 40, s. 82-94.
- [46] Kłodziński A., Sterzyński T., *Przebiegi profili prędkości przepływu w głowicach płaskich podczas wytłaczania*, Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją, Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej, Poznań, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2007, vol. 4, s. 123-128.
- [47] Sikora R., *"Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych"*, Warszawa Wyd. Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, 1993.

- [48] Coates P.D., *Seeing Processes – Process Imaging Metrology*, 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig 2005, s. 6.
- [49] Alig I. i inni, *Combination of NIR, Raman, Ultrasonic and Dielectric Spectroscopy for In-line Monitoring of the Extrusion Process*, 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig 2005, s. 241.
- [50] Barnes S.E., i in., *Monitoring Reactive Grafting Using In-line Vibrational Spectroscopy*, 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig 2005, s. 245.
- [51] Fischer D., Alig I., Hutschenreuter J., *In-line monitoring of natural fiber reinforced composites during extrusion by near infrared and ultrasonic spectroscopy*, 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig 2005, s. 250.

2.2. Charakterystyka wytłaczania porującego

Wstęp

Wytwarzanie wytworów porowatych realizowane jest w kilku procesach przetwórstwa tworzyw termoplastycznych, z których najważniejsze stanowią wtryskiwanie oraz wytłaczanie porujące. Wytłaczanie porujące tworzyw porowatych różni się od wytłaczania tworzyw litych tym, że wytworowi w wyniku procesu przetwórczego, nadaje się strukturę dwufazową tworzywo-gaz o możliwie małych i równomiernie rozmieszczonych pęcherzykach gazu. Strukturę porowatą uzyskuje się dzięki wprowadzeniu do tworzywa wejściowego środka porującego (poroforu), w postaci gazu obojętnego, cieczy niskowrzącej lub ciała stałego, który jeżeli jest w stanie ciekłym lub stałym, przechodzi w gaz w określonych warunkach procesu wytłaczania [1, 4, 15, 24]. Środkami porującymi są substancje, które w podwyższonej temperaturze rozkładają się lub wręcz wydzielając produkty gazowe (N_2 , CO_2 , NH_3), które powodują zmianę makrostruktury polimeru lub tworzywa z litej na porowatą. Poroforem są również gazy obojętne wprowadzane do tworzywa w takim samym celu.

Największe znaczenie w wytwarzaniu wytworów porowatych mają porofory:

- **stale** – wprowadza się je do tworzywa w procesie jego wytwarzania, ulegają one rozkładowi w temperaturze przetwórstwa.
- **ciekle** – rozpuszczają się całkowicie lub częściowo w matrycy polimerowej a następnie przechodzą pod wpływem wzrastającej temperatury w stan pary (niskowrzące węglowodory i chlorowcowęglowodory).
- **gazowe** – rozpraszane są pod ciśnieniem w substracie, który posiada odpowiednią lepkość, aż do momentu zestalenia polimeru (CO_2 , N_2 , C_3H_8 , C_4H_{10}).

Środki porujące podlegają takim samym procesom, jak tworzywo przetwarzane, to jest nagrzewaniu, sprężaniu, homogenizowaniu i transportowaniu, jeszcze przed przejściem w gaz. Ciecze niskowrzące i gazy obojętne mogą ulegać rozpuszczeniu w tworzywie uplastycznionym, przy czym szybkość rozpuszczania poroforu zwiększa się wraz ze wzrostem intensywności mieszania i ciśnienia gazu. Aby przetwarzanie tworzywa wraz z poroforem przebiegło pomyślnie parametry procesu dobiera się najczęściej doświadczalnie [1, 9, 20, 22, 23].

Środki porujące

Środek porujący (porofor) dobiera się odpowiednio do rodzaju tworzywa w ten sposób, aby temperatura jego rozkładu była wyższa od temperatury topnienia tworzywa, ale niższa od temperatury wytłaczania tworzywa. Tworzywo porowate w stanie ciekłym nie jest jeszcze układem stabilnym, gdyż w wyniku działania napięcia powierzchniowego na granicy faz: tworzywo – gaz oraz dyfuzji, zmniejsza się ilość porów w tworzywie, ale powiększają się ich rozmiary, co jest efektem niepożądanym. Powstałe pory powiększają się do chwili osiągnięcia stanu równowagi między ciśnieniem gazu a napięciem powierzchniowym. Korzystną strukturę tworzywa o małych porach, zachowuje się w gotowym wytworze przez jak najszybsze jego ochładzanie i zestalanie. Środki porujące podlegają w procesie wytłaczania takim samym prawom, jak tworzywo przetwarzane, to jest nagrzewaniu, sprężaniu, homogenizowaniu i transportowaniu, jeszcze przed wydzieleniem gazu [1, 2, 6, 7, 9, 26].

Tworzywa termoplastyczne w procesie wytłaczania porującego mogą być porowane za pomocą środków dzielonych tradycyjnie [3, 6, 8] na:

- chemiczne środki porujące,
- fizyczne środki porujące.

Do fizycznych środków porotwórczych należą: węglowodory (np. pentan), woda, azot i dwutlenek węgla, które dodawane są w postaci płynnej względnie gazowej do roztopionego w układzie uplastyczniającym polimeru i mieszane z wykorzystaniem nukleantów, np. talku.

Natomiast chemiczne środki porotwórcze są dodawane do granulatu polimeru jako substancje stałe (proszek, granulat), zadawane do układu uplastyczniającego najczęściej przez dozowniki grawimetryczne czy wolumetryczne. Mieszanina tworzywa i poroforu zostaje następnie przetwarzana w układzie uplastyczniającym i kształtowana w tradycyjnym narzędziu (formie wtryskowej, głowicy, itp.). Podobnie jak w przypadku poroforów fizycznych uzyskuje się i tutaj gaz rozpuszczony w polimerze [7, 27].

Do chemicznych środków porotwórczych należą między innymi związki azotowe, wodorowęglan sodowy i mieszaniny składające się z kwasów organicznych i węglowodorów. Reakcja ta może przebiegać zarówno na drodze endotermicznej jak i egzotermicznej. Przy stosowaniu chemicznych środków porotwórczych należy uwzględnić fakt, że w procesie przetwórczym na określony czas musi zostać przekroczona temperatura rozkładu, by pozyskać właściwą ilość gazu [1, 9, 10, 19].

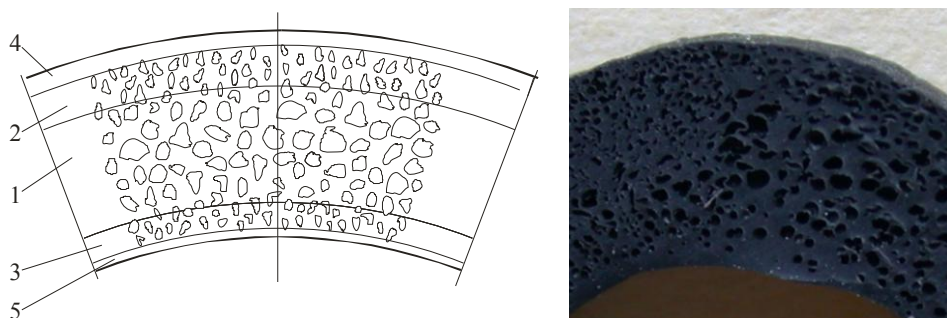
Gazy obojętne i ciecze niskowrzące wprowadza się pod ciśnieniem za pomocą specjalnych urządzeń dozujących, bezpośrednio do strefy zasilania układu uplastyczniającego wytłaczarki w czasie wytłaczania [1, 3, 11, 12]. Natomiast niektóre ciecze i ciała stałe miesza się z tworzywem w sposób typowy, tak jak pigmenty, przed dostarczeniem do zasobnika wytłaczarki lub są

wprowadzane do tworzywa już w procesie jego przetwarzania. Gdy w odpowiedniej temperaturze rozpoczyna się proces wydzielania gazu, tworzące się liczne mikrobanieczki ulegają natychmiast, dzięki ciśnieniu i rozwinięciu powierzchni, rozpuszczeniu w otaczającym tworzywie. Powstające pory mogą być wypełnione zarówno powietrzem, jak i różnymi gazami, na przykład CO_2 oraz N_2 , ale zostają one później w wyniku dyfuzji, zastąpione powietrzem [2, 4, 6, 15, 16, 25, 26].

Wprowadzanie środków porujących do tworzyw polimerowych realizuje się w praktyce na cztery sposoby:

1. Uplastycznione tworzywo wysyca się pod ciśnieniem gazem lub łatwo lotną cieczą, co powoduje, iż po oziębieniu zawiera ono w sobie rozpuszczone ciekłe lub gazowe czynniki porujące.
2. Miesza się (w sposób mechaniczny) tworzywo wraz ze stałymi substancjami porującymi,
3. Prowadzi się proces polimeryzacji monomerów w obecności poroforów (ciekłych lub stałych), które zostają zaadsorbowane w polimerze.
4. Do lepkiej żywicy zawierającej substancje porujące wprowadza się (za pomocą mieszadeł mechanicznych) powietrze, po czym utwardza się żywicę [3, 11, 13, 27].

Rodzaj i ilość dodawanych środków porujących ma wpływ na końcową gęstość tworzywa porowatego oraz determinują wybór metody wytłaczania porującego. Podstawowym warunkiem skuteczności jest stosowanie odpowiedniego układu dozowania. Środki porujące powinny występować w polimerze w stanie rozpuszczonym. Końcowym etapem procesu przesycania polimeru środkami porotwórczymi jest faza porowania. Tendencje rozwojowe w przetwórstwie tworzyw są przyczyną dynamicznego rozwoju technik porowania i instalacji oraz technologii o znacznym stopniu złożoności.



Rys. 1. Przekrój poprzeczny wytworu porowatego, z PVC: 1 – strefa rdzenia, 2, 3 – strefy pośrednie, 4, 5 – strefy przypowierzchniowe

Efektem wytłaczania tworzyw z wykorzystaniem środków porujących są nowe, zmodyfikowane właściwości fizyczne i technologiczne wytworów porowatych. Zalety wytworów porowatych w porównaniu do wytworów litych są następujące:

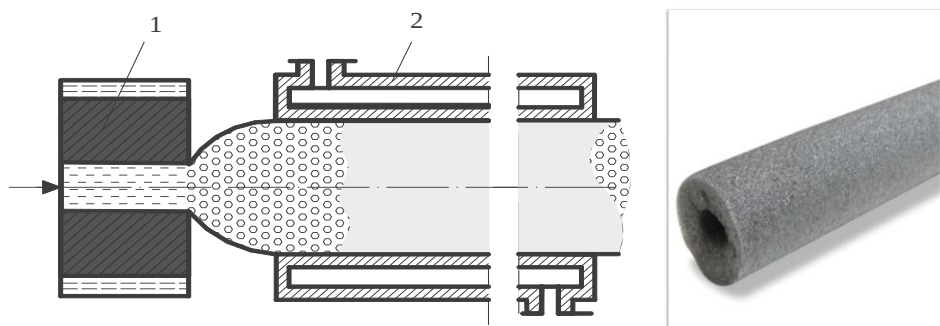
- mniejszy ciężar, dzięki mniejszej gęstości,
- większa sztywność przy takim samym lub mniejszym ciężarze,
- większa odporność na zginanie,
- mniejsza przenikliwość dielektryczna,
- mniejsze przewodnictwo cieplne,
- doskonałe działanie izolacyjne,
- dobre mechaniczne i akustyczne właściwości tłumiące,
- oszczędność materiałów [1, 4, 15, 17].

Metody wytłaczania porującego

W zależności od tego, jaki rodzaj wytłoczyny chcemy otrzymać istnieje wiele różnych metod wytłaczania porującego. Do najważniejszych zalicza się: porowanie swobodne, porowanie do wewnątrz, współwytłaczanie porujące, metodę "Optifoam" oraz porowanie tandemowe firmy Berstorff.

Porowanie swobodne

W tej metodzie uplastycznione tworzywo podlega swobodnemu wytłaczaniu z głowicy wytłaczarskiej (rys. 2). W całym przekroju profilu tworzą się pory i powstaje produkt porowaty o wysokiej gęstości w pobliżu powierzchni i niskiej gęstości w okolicach rdzenia. Metoda ta jest stosowana do wytwarzania nieskomplikowanych prostych w budowie wytworów osiowoosymetrycznych, profili. Podczas kalibrowania wytworów zostają wygładzone i zamknięte pory znajdujące się na powierzchni [3, 6, 7, 28] .



Rys. 2. Schemat wytłaczania wytworów porowatych metodą porowania swobodnego: 1 – dysza głowicy, 2 – kalibrator [7, 18, 30]

Profile porowate wyprodukowane za pomocą tej metody charakteryzują się tym, że są miękkie, bardziej porowate i posiadają zróżnicowaną gęstość w przekroju poprzecznym. Ten rodzaj porowania stosuje się do produkcji geometrycznie prostych profili porowatych prętów lub rur o grubości ścian od 2 do 6 mm. W metodzie tej ograniczeniem jest jedynie średnica profilu, co wynika z warunku wystąpienia siły oporu w głowicy wylączarskiej, która przeciw-działałaby porowaniu tworzywa ze środkiem porującym jeszcze w dyszy głowicy. Najczęściej ten rodzaj wytłaczania wykorzystywany jest w produkcji miękkich porowatych profili PVC, ponieważ w większości przypadków i tak wymagałyby one dodatkowego kalibrowania [3, 25, 27].

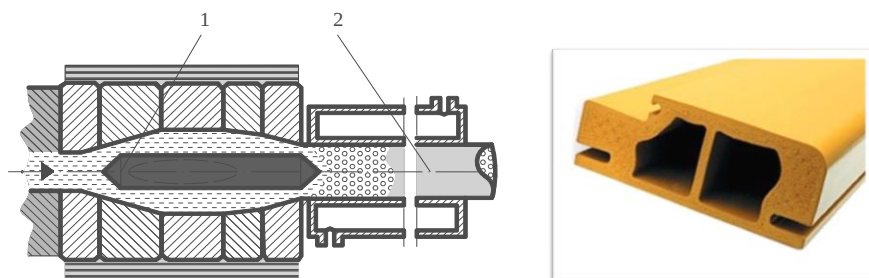


Rys. 3. Przykłady wytworów uzyskanych za pomocą porowania do wewnątrz, przekrój poprzeczny pręta z PE-HD oraz PVC twardego [opracowanie własne]

Porowanie do wewnątrz

W metodzie porowania do wewnątrz, zwanej również metodą Celuka, wytłoczyna jest chłodzona na całej powierzchni bezpośrednio po opuszczeniu dyszy głowicy (rys.4). W ten sposób nie powstają pory na jej powierzchni. Ma to na celu zatrzymanie rozrostu poroforu oraz powstawania struktury porowatej na powierzchni kształtownika, przez co wytłoczyna otrzymuje pożądany wygląd. Głowica wylączarska stosowana w tej metodzie posiada specjalny trzpień, służący do kształtowania pustego obszaru wewnętrznego w tworzywie wytłaczanym. Bezpośrednio za głowicą wylączarską usytuowany jest współ-osiowo kalibrator, którego przekrój odpowiada przekrojowi dyszy głowicy wylączarskiej, nadając wytłaczanemu tworzywu kształt końcowy. Dzięki tej metodzie otrzymuje się wytłoczną porowatą z litą warstwą zewnętrzną. Wraz ze zmianą intensywności chłodzenia możliwa jest zmiana grubości warstwy litej w zakresie od 0,1 do 1 mm. Wytłoczyny uzyskane tą metodą charakteryzuje bardzo wysoka jakość powierzchni zewnętrznej, gdyż odznacza się odpowiednią twardością i gładkością przy zachowaniu jej cienkiej warstwy. Korzystając z metody porowania od wewnątrz należy wiedzieć,

że wymiary zewnętrzne kształtownika są takie same między wyjściem z dyszy głowicy wylączarskiej, a wejściem do urządzenia kalibrującego. Ponieważ podczas procesu pory nie tworzą się na powierzchni warstwy wierzchniej wytłoczyny, intensywność chłodzenia determinuje grubość tej warstwy. Przy porównaniu swobodnym czas rozrostu porów jest zwiększony przez większą odległość między głowicą wylączarską a kalibratorem [4, 19].



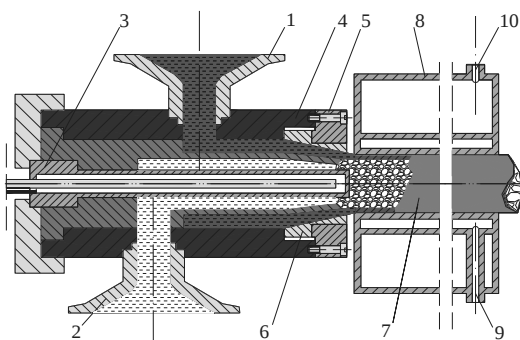
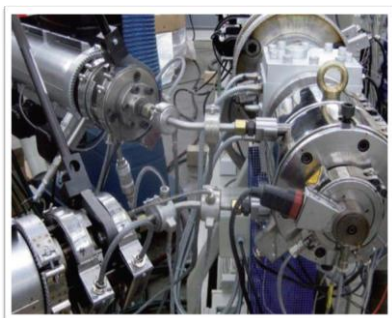
Rys. 4. Schemat wytłaczania wytworów porowatych metodą porowania do wewnątrz: 1 – rdzeń dyszy, 2 – wytłoczyna porowata [9, 18, 31]



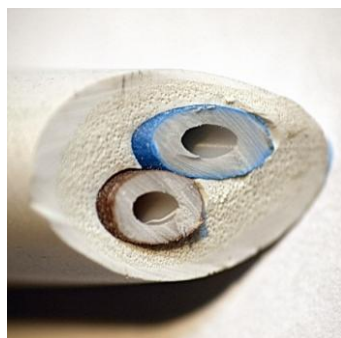
Rys. 5. Przykłady wyrobów wytworzonych metodą porowania do wewnątrz [31]

Współwytłaczanie porujące

Kształtowniki oraz powłoki porowate mogą być również wytwarzane metodą współwytłaczania porującego. Często bowiem ze względów technicznych i ekonomicznych wytłoczyna lita powinna składać się z dwóch lub więcej tworzyw różniących się właściwościami, strukturą i kolorach bądź tego samego tworzywa, ale o różnej strukturze i kolorach. Za pomocą współwytłaczania można w stosunkowo prosty sposób otrzymać twardą, litą i gładką warstwę zewnętrzną. Głowice do współwytłaczania stosowane są do wytwarzania kształtowników wielowarstwowych [6, 15, 18].



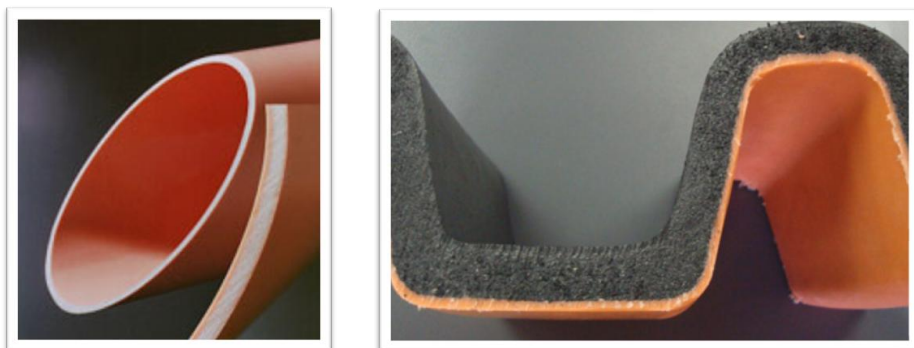
Rys. 6. Wygląd głowicy do współwytłaczania, przykład. Schemat głowicy Celuka do współwytłaczania; 1 – końcówka układu uplastyczniającego tworzywo bez poroforu, 2 – końcówka układu uplastyczniającego tworzywo z dodatkiem poroforu, 3 – rdzeń, 4 – korpus głowicy, 5 – pierścień, 6 – tuleja, 7 – wytłaczana rura, 8 – urządzenie kalibrujące, 9 – dopływ wody chłodzącej, 10 – odpływ wody [30, 18]



Rys. 7. Powłoki kabla elektrycznego otrzymane w procesie współwytłaczania porującego [opracowanie własne]

Zewnętrzne kanały rozdzielające głowicy doprowadzają z jednego układu uplastyczniającego tworzywo, z którego wykonane są warstwy wewnętrzna i zewnętrzna. Natomiast tworzywo z dodatkiem środka porującego jest dostarczane wewnętrznymi kanałami z drugiego układu uplastyczniającego. Formowanie warstwy porowatej może się również odbywać za pomocą specjalnego rdzenia, znajdującego się w głowicy. Otrzymuje się tą metodą wytwory tanie, lekkie, spełniające specyficzne wymagania dotyczące właściwości warstwy zewnętrznej, o dużej sztywności. Niestety wykonanie takiej głowicy jest stosunkowo drogie [1, 15, 22].

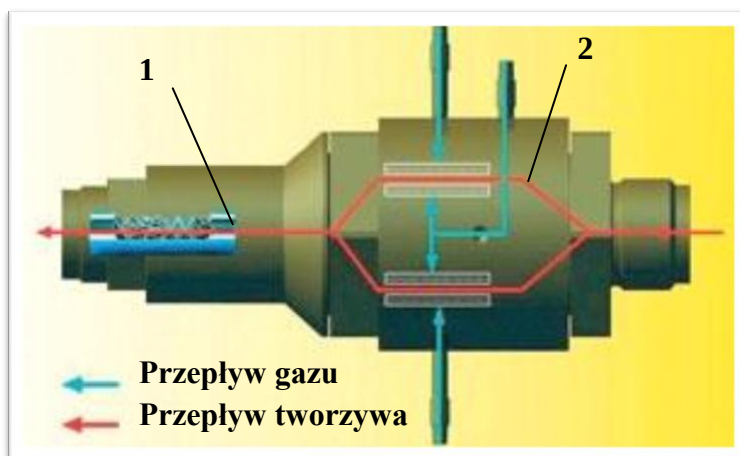
W przypadku wytłaczania porującego metodą Celuka głowica taka zaopatrzona jest w rdzeń formujący wewnętrzną przestrzeń do rozrostu porowatego tworzywa, które dostarczane jest wewnętrznym kanałem z jednego układu uplastyczniającego. Drugi układ uplastyczniający zaopatruje zewnętrzny kanał głowicy, najczęściej w tworzywo lite (rys. 8).



Rys. 8. Wytłoczyna porowata mająca lite warstwy wierzchnie [30, 34]

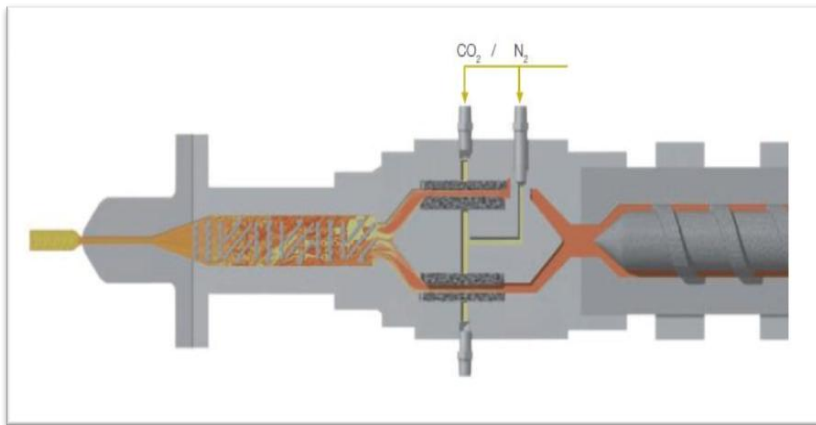
Metoda "Optifoam"

Metoda "Optifoam" jest sposobem porowania za pomocą fizycznych środków porujących w postaci gazu, tworzyw polimerowych w procesie wytłaczania. Metoda ta pozwala produkować wyroby porowate przy użyciu konwencjonalnych wytłaczarek. Metoda "Optifoam" polega na zastosowaniu modułowych układów dostarczających porofor w stanie gazowym oraz specjalnych układów warunkujących dozowanie, mieszanie poroforu z tworzywem. Tworzywo uplastyczniane jest w układzie uplastyczniającym tak jak w konwencjonalnym procesie wytłaczania, natomiast gaz porujący wprowadzany jest do tworzywa w specjalnej głowicy "Optifoam" (rys.9).



Rys. 9. Schemat głowicy firmy Sulzer wykorzystywanej w procesie wytłaczania porującego metodą Optifoam; 1 – mieszalnik statyczny, 2 – korpus [29]

Głowica "Optifoam" zainstalowana jest pomiędzy układem uplastyczniającym wylączarki a dyszą wylączarską. Fizyczny środek porujący (CO_2 / N_2), dzięki wysokiej precyzji urządzenia dozującego jest podawany do tworzywa przez dyszę wtryskową specjalnie zaprojektowaną do tego celu. Mieszanina tworzywa i środka porującego jest dalej homogenizowana w mieszalniku statycznym [29].

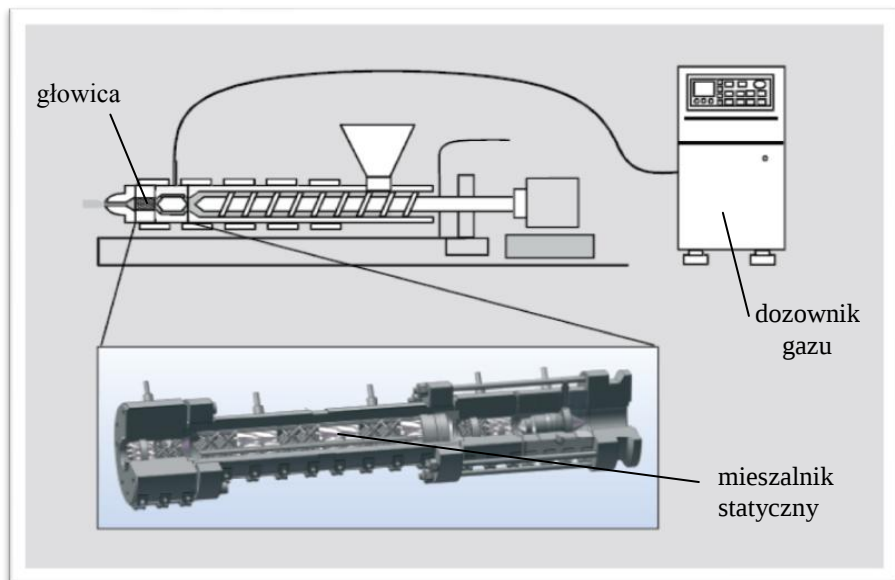


Rys. 10. Umiejscowienie głowicy "Optifoam" w linii technologicznej [32]

Całkowite zhomogenizowanie stopu tworzywa jest jednym z najważniejszych wymogów osiągania wysokiej jakości produktów z tworzyw polimerowych. Nieprawidłowości, takie jak kolorowe paski, linie przepływu, ścianki charakteryzujące się nierównomierną grubością czy wahania przepływu często są wynikiem złej jakości homogenizacji stopu. Niewłaściwe ujednorodnienie prowadzi do zwiększonej liczby odpadów (rys. 10, rys. 11), obniża produkcję, podwyższa koszty. W celu rozwiązania tego problemu stosuje się mieszalniki statyczne – skuteczne narzędzie opracowane w celu zapewnienia jednorodności w procesie wylączania.

Korzyści płynące z fizycznego porowania z Optifoam to między innymi:

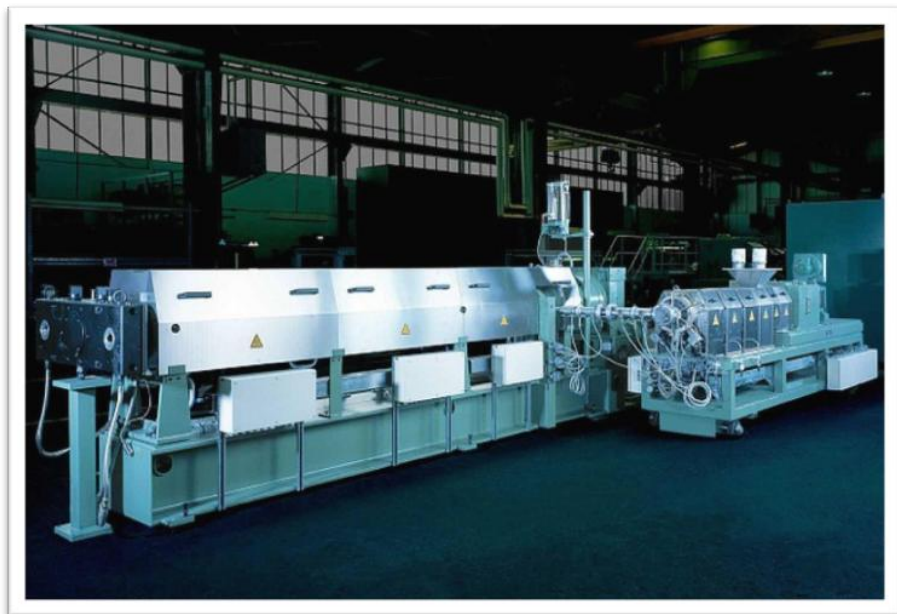
- wykorzystanie istniejącej linii wylączania bez konieczności modyfikacji oraz zakupu drogich części,
- łatwy i szybki montaż poszczególnych elementów,
- szybsze uruchomienie w stosunku do innych procesów porowania,
- niższe koszty surowców [3, 16, 27].



Rys. 11. Zasada wytłaczania metodą "Optifoam" z zastosowaniem mieszalnika statycznego [33]

Porowanie tandemowe firmy Berstorff

Rozpoczęcie produkcji płyt z polistyrenu porowatego wiązało się ze spełnieniem wielu wymagań związanych nie tylko z wysokimi kosztami inwestycyjnymi. Polistyren wytłaczany najczęściej wymaga zastosowania linii technologicznej w układzie tandemowym (układ dwóch wytłaczarek). Istnieją również rozwiązania konstrukcyjne wykorzystujące trzy wytłaczarki. Do tego dochodzą systemy dozowania surowca i gazu porującego, układ chłodzenia oraz urządzenia pomocnicze (system transportu surowca i odpadów produkcyjnych, kalibrator, rolki przesuwające, linia procesowa do obróbki płyt, urządzenie pakujące, linia do recyklingu/aglomeracji, młyn, systemy detekcji gazu, silosy i zbiorniki). Głównym elementem linii technologicznej jest układ dwóch wytłaczarek (rys. 12). Wytłaczarka początkowa (najlepiej współbieżna dwu-ślimakowa) służy do stopienia PS oraz wymieszania go z gazem porującym oraz wszystkimi dodatkami w tym z przetworzonymi odpadami produkcyjnymi [29].



Rys. 12. Układ tandemowy wylączarek Schaumtandex ZE50/KE120 firmy Berstorff. Wylączarka współbieżna dwuślimakowa i chłodząca wylączarka jednoślimakowa [29]

Gaz lub mieszanina wypompowywane są poprzez specjalny pierścień do wylączarki przy zastosowaniu pomp pracujących przy ciśnieniu 350 MPa. Ślimaki wylączarki powinny mieć budowę segmentową, aby łatwo było wymienić elementy, które uległy zużyciu.

Następnie stopione tworzywo z gazem dostaje się do wylączarki jednoślimakowej gdzie następuje proces schłodzenia stopionego tworzywa do temperatury ok. 105°C i wytłoczenie głowicą szczelinową. Tworzywo przy wyjściu z głowicy natychmiast zwiększa swoją objętość nawet pięćdziesięciokrotnie rozszerzając się we wszystkich kierunkach. W celu uzyskania doskonale równoległych i gładkich płaszczyzn stosowane są kalibratory. Pokryte teflonem płytki kalibratora dociskają płynący polistyren porowaty nadając mu żadaną grubość. Uformowana tafla XPS musi być następnie schłodzona oraz pocięta na panele o standardowej długości. Ważne jest również wyrównanie krawędzi płyty oraz nadanie im odpowiedniego profilu. Wszystko to odbywa się w linii o długości kilkudziesięciu metrów w zależności od wydajności wytwarzania [29].

Podsumowanie

Właściwości wytłoczyny porowatej zależą od wielu czynników: rodzaju tworzywa, rodzaju zawartości poroforu oraz jego ilości, rozmiarów, liczby i charakterystyki geometrycznej porów powstałych w procesie porowania, stosowanej metody oraz warunków procesu wytłaczania, rozkładu temperatury

tworzywa w układzie uplastyczniającym wytłaczarki i głowicy, prędkości wytłaczania (w warunkach małej prędkości proces porowania zachodzi w pobliżu dyszy głowicy, co może przyczynić się do powstania nierównomiernej struktury porowatej).

Otrzymany wytwór może mieć strukturę całkowicie litą, jak i porowatą, może być porowaty w całej masie, lub może mieć porowatą warstwę wierzchnią, a lity naskórek. Warunkiem uzyskania korzystnej struktury porowatej tworzywa w procesie wytłaczania jest właściwy rozkład temperatury w układzie uplastyczniającym wytłaczarki i głowicy wytłaczarskiej. Duży wpływ na właściwości wytworu porowatego wywiera także prędkość wytłaczania. W warunkach małej prędkości wytłaczania proces porowania zachodzi w dyszy głowicy i po opuszczeniu przez tworzywo głowicy wytłaczarskiej, co powoduje niestabilność cieplną procesu i wymaga to stosowania specjalnych układów kalibrujących oraz dalszego intensywnego ochładzania. W zależności od temperatury ochładzania, można uzyskać różny rozkład porowatości struktury wytłoczyny, przy czym zestalanie wytworów porowatych trwa dłużej niż litych. Wprawdzie pojemność cieplna tworzywa porowatego jest mniejsza, ale znacznie pogarsza się jego przewodzenie ciepła. Ochładzanie wytłoczyny porowatej (zakres i intensywność) w decydujący sposób wpływa na tworzenie struktury porowatej wytłoczyny.

Literatura

- [1] Bieliński M., *Techniki porowania tworzyw termoplastycznych*, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz, 2004.
- [2] Bociąga E., Palutkiewicz P., *Przetwórstwo materiałów polimerowych. Wpływ warunków wtryskiwania na jakość powierzchni wyprasek wtryskowych z polipropylenu z dodatkiem poroforu*, CWA Regina Poloniae, Częstochowa 2010.
- [3] Kelvin T. Okamoto., *Microcellular Processing*, Cincinnati: Hanser Gardner Inc., 2003.
- [4] Bortel K., *Środki pomocnicze stosowane w przetwórstwie tworzyw polimerowych cz.1*, *Przetwórstwo Tworzyw* 2008, 5, s. 133-138.
- [5] Dacyl Ł.: *Narzędzie do wytłaczania porującego metodą Celluka*, *Przetwórstwo Tworzyw* 2008, 1, s. 11-16.
- [6] Garbacz T.: *Przetwórstwo materiałów polimerowych. Aspekty stosowania środków porujących w procesie wytłaczania porującego*, CWA Regina Poloniae, Częstochowa 2010.

- [7] Garbacz T.: *Wybrane aspekty wytwarzania powłok w procesie porującego współwytłaczania powlekającego*, Teka Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa Polskiej Akademii Nauk Oddział w Lublinie, Lublin 2008.
- [8] Garbacz T.: *Endotermiczne środki porujące stosowane w procesie wytłaczania*, Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2010.
- [9] Garbacz T., Tor A.: *Wpływ zawartości środka porującego na właściwości użytkowe zewnętrznych powłok kabli*, Polimery 2007, 4, s. 286-294.
- [10] Garbacz T., Samujło B.: *Extrusion process and the selected properties of products with the content of the foaming agents*, „The Polymer Processing Society”. Europe/Africa Meeting PPS-2006, RPA 2006.
- [11] Gruin I.: *Materiały polimerowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
- [12] Kozłowski M.: *Lightweight Plastic Materials*, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2012.
- [13] Martial S., Jacques F., Audrey C., Clémence N., Rodier E.: *New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide*, Progress in Polymer Science 2011, 36, s. 749-766.
- [14] Sikora J., *Selected problems of polymer extrusion*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 2008.
- [15] Sikora R.: *Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993.
- [16] Stasiak J.: *Wytłaczanie tworzyw polimerowych. Zagadnienia wybrane*. Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologicznego – Przyrodniczego w Bydgoszczy, Bydgoszcz 2007.
- [17] Stachowski A.: *Materiały porowate przyszłościowym zastosowaniem w konstrukcjach*, Kompozyty 2001, 2, s. 224-227.
- [18] Tor-Świątek A.: *Efektywność procesu wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu)*, Politechnika Lubelska, Lublin 2011.
- [19] Urbanczyk L., Alexandre M., Detrembleur Ch., *Extrusion Foaming of Poly(styrene-coacrylonitrile)/Clay Nanocomposites Using Supercritical CO₂*, Macromolecular Material. Engenering 2010, 295, s. 915-922.
- [20] Palutkiewicz P., Gnatowski A., Policińska J.: *Badanie wybranych właściwości i struktury transparentnego ABS z dodatkiem poroforu i piasku kwarcowego*, Przetwórstwo Tworzyw 2013, 4, 153, s. 390-394.
- [21] Bociąga E., Palutkiewicz P.: *The Impact of Mould Temperature and Blowing Agent Content on Structure and Properties of Injection Moulded Parts*, Cellular Polymers, Vol. 32, 5, 2013, s. 257-278.

- [22] Garbacz T.: *Properties of triple-layered PVC coatings synthesized in the micropore coextrusion method*, Polimery 56, 7-8, 2011, s. 129-134.
- [23] Sikora J.W., Samujło B., Dzwonkowski J.: *Influence of a feed-opening section on the output and selected mechanical properties of a poly(vinyl chloride) extrudate*, Advances in Polymer Technology 33, 1, 2014.
- [24] Tor-Świątek A., Samujło B.: *Use of thermovision research to analyze the thermal stability of microcellular extrusion process of poly(vinyl chloride)*, Maintenance and Reliability 15, 2013, s. 58-61.
- [25] Garbacz T., Krasinskyy V.: *Title evaluate the effectiveness of the extrusion process*. Progresivne Strojarske Technologie a Materialy. PRO-TECH-MA 2012, ÚVZ Herľany – TU Košice, Slovakia, 2012 (in CD).
- [26] Bociąga E., Palutkiewicz P.: *The influence of injection moulding parameters and blowing agent addition on selected properties, surface state and structure of HDPE parts*. Polymer Engineering and Science 2013, 53, 4, s. 679-704.
- [27] Matuana LM, Park CB, Balatinecz JJ.: *Structures and mechanical properties of microcellular foamed polyvinyl chloride*. Cellular Polymers, 17, 1998, s. 1-16.
- [28] Garbacz T., Dulebova L.: *Porophors during the extrusion process*. Chemistry and Chemical Technology 2013, 7, 1, s. 113-118.
- [29] Materiały informacyjne firm: Berstorff, Sulzar.
- [30] www.plasticseuropean.com
- [31] www.extruder.com.cn
- [32] www.hellopro.co.uk
- [33] www.jorgensonmachinery.com

2.3. Badania symulacyjne wtryskiwania kaskadowego

Wstęp

Wtryskiwanie należy do podstawowych procesów masowego wytwarzania przedmiotów z tworzyw polimerowych, często o złożonym kształcie i określonych właściwościach mechanicznych, cieplnych, elektrycznych i innych, które można zmieniać głównie przez wybór tworzywa, wprowadzenie napelniaczy i środków pomocniczych, odpowiednie przygotowanie tworzywa do przetworstwa, a następnie ustalenie określonych warunków wtryskiwania i ewentualnej obróbki cieplnej wyprasek. Dążenie do wytwarzania coraz bardziej doskonałych przedmiotów skutkuje powstawaniem nowych tworzyw, kompozytów i mieszanin, rozwojem i unowocześnianiem maszyn przetwórczych, a także opracowywaniem wielu specjalnych metod prowadzenia procesu. Do realizacji niekonwencjonalnych metod wtryskiwania niezbędne jest stosowanie nowoczesnych wtryskarek. Przykładową wtryskarkę firmy Engel przedstawiono na rysunku 1.

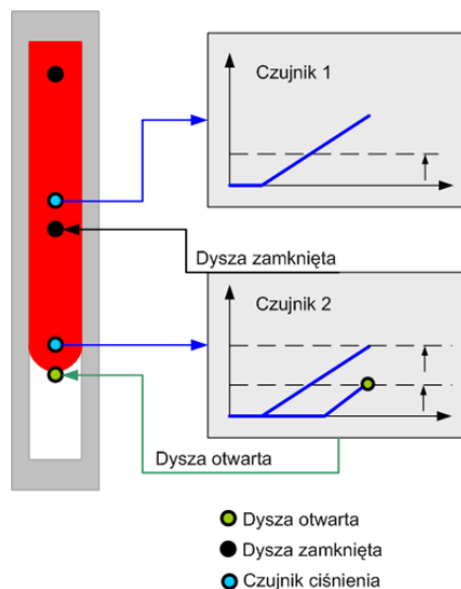


Rys. 1. Nowoczesna wtryskarka ENGEL victory [materiały firmy ENGEL]

Rosnące ceny tworzyw polimerowych zmuszają producentów wytworów z tych materiałów do ciągłego szukania oszczędności. Jednym ze sposobów na zmniejszenie zużycia tworzyw jest zmniejszanie grubości wyprasek wtryskowych. W przypadku długich, cienkościennych wyprasek zachodzi konieczność stosowania większej liczby punktów wtrysku tworzywa do gniazda formującego, co w przypadku wtryskiwania konwencjonalnego powoduje powstanie obszarów łączenia strumieni tworzywa [1]. Obszary te są przyczyną pogorszenia właściwości mechanicznych oraz jakości powierzchni. Występuje również ryzyko zamknięcia powietrza pomiędzy wpływającymi na siebie strumieniami tworzywa.

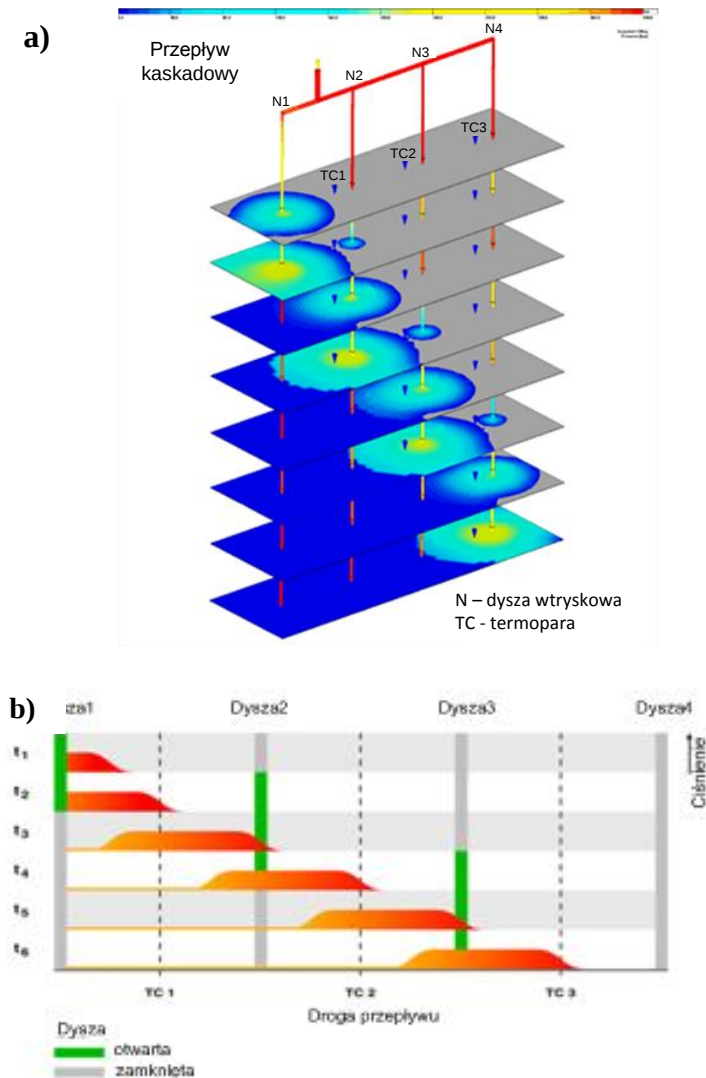
Cienkościenne, długie wypraski, o wysokich wymaganiach odnośnie do stanu ich powierzchni, bez obszarów łączenia strumieni tworzywa i zadowalających właściwościach mechanicznych, można uzyskać poprzez stosowanie jednej z metod wtryskiwania niekonwencjonalnego, a mianowicie wtryskiwania kaskadowego z wykorzystaniem form wtryskowych z gorącymi kanałami [2]. Polega ono na wielopunktowym wypełnianiu gniazda formy wtryskowej przez kolejno otwierane dysze wtryskowe w sposób tworzący jeden front przepływu tworzywa, w rezultacie czego otrzymuje się wypraski pozbawione obszarów łączenia strumieni tworzywa [1-7]. Dysze wtryskowe są usytuowane wzdłuż gniazda w określonej odległości od siebie.

Wtryskiwanie tworzywa do gniazda najczęściej rozpoczyna się od dyszy znajdującej się na jednym końcu gniazda, przy zamkniętych pozostałych dyszach. Gdy strumień tworzywa przepływa przez obszar, w którym znajduje się kolejna dysza wtryskowa, następuje jej otwarcie i wtrysnięcie do gniazda tworzywa, ale w sposób taki, aby nowa porcja tworzywa była wprowadzana za frontem strumienia wcześniej wtrysniętego tworzywa. Gorące tworzywo z drugiej dyszy wtryskowej eliminuje spadek temperatury tworzywa na froncie strumienia, wynikający z jego ochładzania podczas przepływu, przy czym podczas łączenia obydwu porcji tworzywa w wyprasce nie powstaje widoczny obszar ich łączenia. Dalej następuje wtryskiwanie porcji tworzywa z kolejnych dysz wtryskowych, aż do całkowitego wypełnienia gniazda.



Rys. 2. Przebieg procesu wtryskiwania kaskadowego z zastosowaniem trzech punktów wtrysku tworzywa do gniazda formującego [2]

Sterowanie procesem odbywa się na podstawie pomiarów ciśnienia tworzywa w formie. Na rysunku 2 pokazano przebieg wypełniania gniazda formującego w procesie wtryskiwania kaskadowego przy zastosowaniu trzech punktów wtrysku, natomiast na rysunku 3 wypełnianie gniazda oraz sterowanie dyszami wtryskowymi w przypadku czterech dysz wtryskowych.



Rys. 3. Wypełnianie gniazda formującego (a) oraz sterowanie dyszami (b) w procesie wtryskiwania kaskadowego z czterema punktami wtrysku tworzywa do gniazda [8]

Proces można również prowadzić rozpoczynając wtryskiwanie tworzywa od dyszy znajdującej się w środku wypraski, skąd strumienie tworzywa, stopniowo zasilane od kolejnych dysz, przepływają w stronę obydwu końców wypraski. Jeszcze inną odmianą jest wtryskiwanie rozpoczynane równocześnie na obydwu końcach wypraski i łączenie strumieni tworzywa w jej środku [3]. Podczas fazy docisku wszystkie dysze muszą być otwarte [1].

Stosowanie technologii wtryskiwania kaskadowego wiąże się jednak z wysokimi kosztami zamykanych dysz oraz koniecznością stosowania dodatkowego systemu sterowania przebiegiem procesu [1]. Wtryskiwanie kaskadowe znajduje zastosowanie do wytwarzania wyprasek o kształcie, stanie powierzchni i właściwościach wytrzymałościowych trudnych do uzyskania metodą wtryskiwania konwencjonalnego, głównie części dla przemysłu motoryzacyjnego, na przykład zderzaków, długich listew uszczelniających.

Liczba dysz gorącokanałowych oraz sposób, w jaki tworzywo wpływa do gniazda formy wtryskowej mają wpływ na równomierność rozkładu temperatury na całej długości wypraski, ciśnienie wewnątrz gniazda, jak i na czas potrzebny do jego wypełnienia. Użycie większej liczby dysz pozwala na stosowanie mniejszego ciśnienia, a co za tym idzie mniejszej siły zamykania formy [9, 10]. W pracy [9] wykazano zależność między długością przepływu tworzywa w gnieździe formy wtryskowej a ciśnieniem potrzebnym do jego wypełnienia. Stwierdzono, że do wypełnienia gniazda z dyszy wtryskowej umieszczonej na jednym z jego końców potrzeba było ponad dwukrotnie większego ciśnienia niż w przypadku, gdy gniazdo wypełniane było z dyszy umieszczonej w środkowej części wypraski. Dłuższa droga przepływu tworzywa wywołała konieczność stosowania większej wartości ciśnienia, dla wyprasek o tych samych wymiarach.

Analizę przepływu tworzywa w gniazdach formy wtryskowej ułatwiają symulacje komputerowe. W pracach [9-11] symulacje wykorzystano do oceny wpływu sposobu doprowadzania tworzywa do gniazda formującego na proces jego wypełniania.

Badania symulacyjne procesu wtryskiwania

Przedstawiono wyniki badań symulacji komputerowych wtryskiwania kaskadowego oraz wtryskiwania konwencjonalnego z zastosowaniem 3 oraz 5 dysz wtryskowych [12]. Gniazdo formy w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 2300 x 400 x 3,3 mm, wypełniane było trzema sposobami:

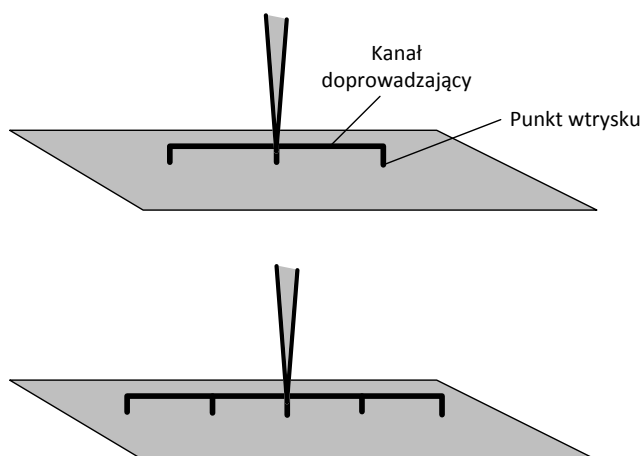
- typ 1 – wtryskiwanie konwencjonalne (wszystkie dysze otwierają się w tym samym czasie),
- typ 2 – wtryskiwanie kaskadowe, wtryskiwanie do gniazda rozpoczyna się w środkowej części gniazda,
- typ 3 – wtryskiwanie kaskadowe, wtryskiwanie do gniazda rozpoczyna się na jednym końcu gniazda.

Do badań symulacyjnych użyto polipropylen o nazwie handlowej Hostacom XM2 U16 firmy Basell Polyolefins z 20% zawartością talku. Symulację przeprowadzono przy pomocy programu Moldflow Plastic Insight w wersji 5.0.

Ustalono zostały następujące warunki wtryskiwania:

- temperatura formy: 60 °C,
- temperatura wtryskiwania: 240 °C,
- objętościowe natężenie przepływu: 140 cm³/s,
- czas docisku: 20 s.

Sposób doprowadzania tworzywa do gniazda formy wtryskowej został przedstawiony na rysunku 4.



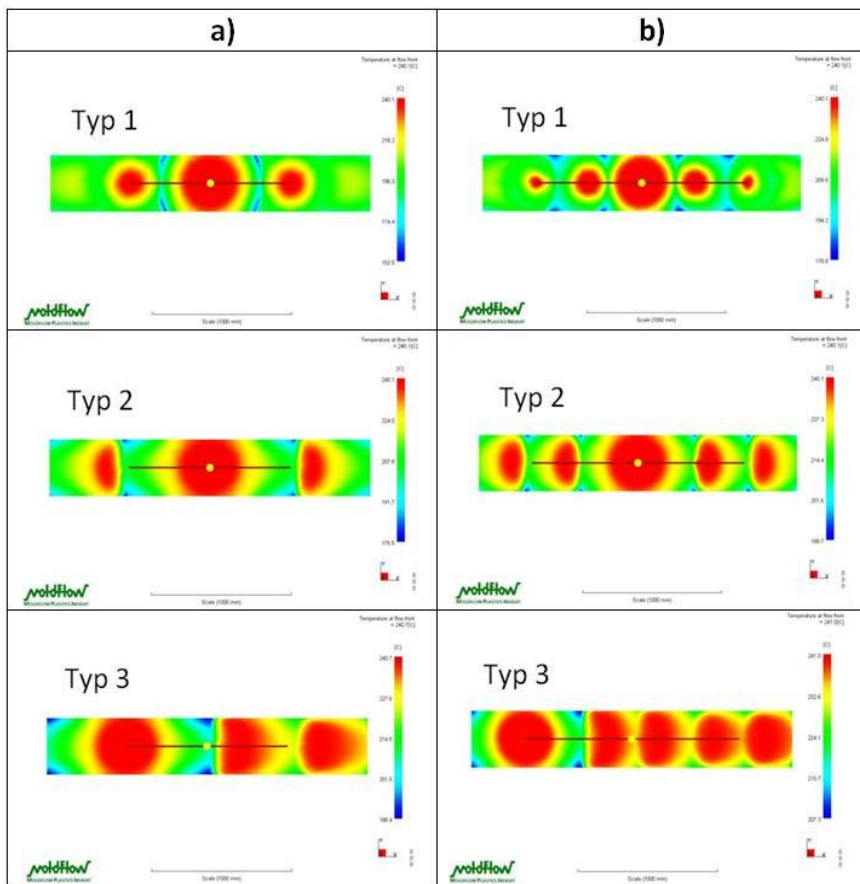
Rys. 4. Sposób doprowadzania tworzywa do gniazda formy wtryskowej z zastosowaniem trzech (a) oraz pięciu (b) dysz wtryskowych [opracowanie własne]

Wyniki symulacji i ich omówienie

Podczas wytwarzania wyprasek wtryskowych ważne jest, aby rozkład temperatury na całej długości wypraski był równomierny. Spadek temperatury na froncie strumienia tworzywa powinien być jak najmniejszy, aż do momentu całkowitego wypełnienia tworzywem gniazda formy wtryskowej. Jest to szczególnie istotne w przypadku długich cienkościennych wyprasek, w których nierównomierny rozkład temperatury na długości wypraski może powodować zróżnicowanie ich struktury i właściwości oraz nierównomierny skurcz i rozkład naprężeń, co w efekcie może prowadzić do odkształcania powtryskowego lub występowania innych niepożądanych wad.

Podczas wypełniania gniazda formy wtryskowej z zastosowaniem więcej niż jednej dyszy, ważne jest, aby wartości temperatury zderzających się frontów strumienia tworzywa mieściły się w zalecanym przez producenta przedziale temperatury wtryskiwania. W przypadku wtryskiwania kaskadowego również istotne jest, aby spadek temperatury frontu strumienia tworzywa był jak najmniejszy. W tabeli 1 porównano wyniki symulacji rozkładu temperatury frontu strumienia przepływającego tworzywa w wypraskach wytworzonych przy zastosowaniu różnego sposobu doprowadzania tworzywa do gniazda: konwencjonalnego (typ 1) oraz kaskadowego (typ 2 i 3).

Tabela 1. Rozkład temperatury frontu strumienia tworzywa dla wyprasek wtryskiwanych z zastosowaniem: a) 3 punktów wtrysku, b) 5 punktów wtrysku [opracowanie własne]

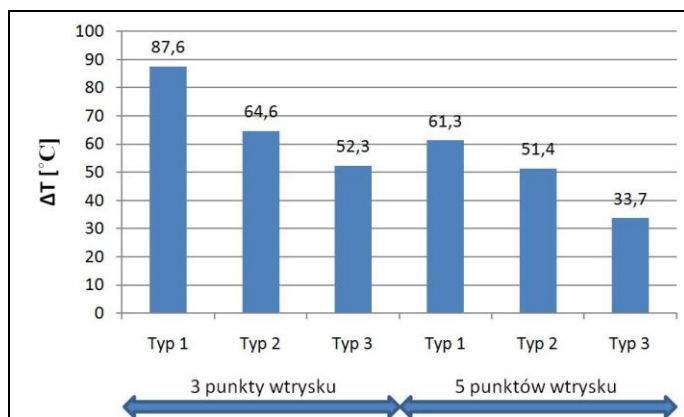


Najmniejszą różnicę między maksymalną a minimalną wartością temperatury frontu strumienia przepływającego tworzywa (rys. 5) obserwujemy w przypadku wyprasek wytworzonych metodą wtryskiwania kaskadowego, w której

wtryskiwanie do gniazda rozpoczyna się na jednym końcu gniazda (typ 3). Spadek temperatury frontu przepływającego tworzywa wynosi tutaj 33,7°C. Wypraska ta charakteryzuje się rozkładem temperatury najbardziej zbliżonym do równomiernego na jej długości.

Wypraski wytwarzane przy zastosowaniu pięciu dysz wtryskowych charakteryzują się mniejszym spadkiem temperatury frontu strumienia tworzywa, ze względu na krótszą, niż w przypadku trzech dysz, drogę przepływu tworzywa.

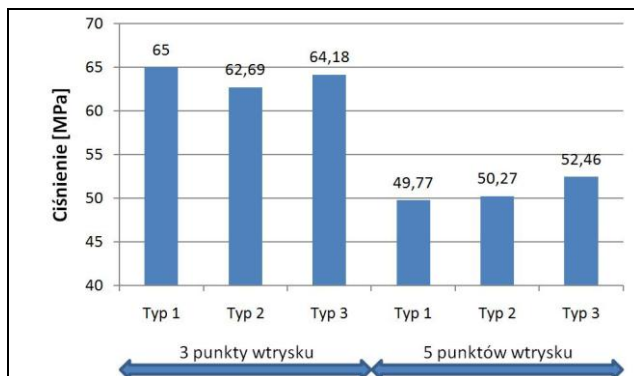
Wypraski wytworzone metodą wtryskiwania konwencjonalnego (typ 1) charakteryzują się największymi spadkami temperatury frontów strumienia przepływającego tworzywa w obszarach ich łączenia. Jest to spowodowane między innymi pojawieniem się w tych obszarach pułapek powietrznych.



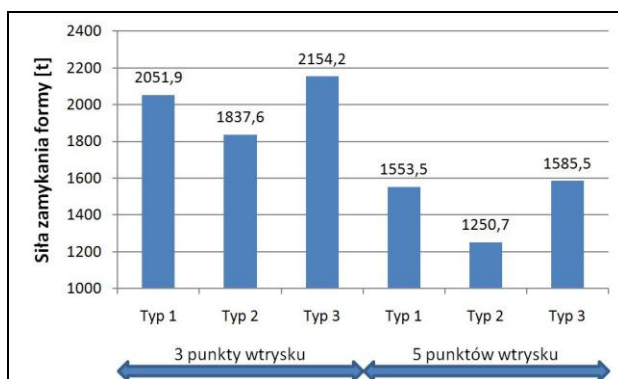
Rys. 5. Różnica między maksymalną a minimalną wartością temperatury frontu strumienia tworzywa [opracowanie własne]

Na rysunku 6 przedstawiono wartości ciśnienia wtrysku potrzebnego do wypełnienia gniazda formy wtryskowej tworzywem.

Sposób doprowadzania tworzywa do gniazda nie wpływa znacząco na maksymalną wartość ciśnienia wtrysku. Natomiast zauważyć można znaczny spadek wartości ciśnienia podczas wytwarzania wyprasek z zastosowaniem większej liczby dysz wtryskowych. Spowodowane jest to krótszą drogą przepływu tworzywa z każdej dyszy. Mniejsza wartość ciśnienia w fazie wtrysku przekłada się bezpośrednio na wartość siły zamykania formy potrzebnej do zrównoważenia tego ciśnienia (rys. 7). Większa liczba dysz w formie wtryskowej daje możliwość stosowania mniejszych, a co za tym idzie tańszych wtryskarek.



Rys. 6. Maksymalne ciśnienie wtrysku potrzebne do wypełnienia gniazda formującego przy zastosowaniu różnych sposobów doprowadzania tworzywa do gniazda [opracowanie własne]



Rys. 7. Siła zamykania formy przy zastosowaniu różnych sposobów doprowadzania tworzywa do gniazda [opracowanie własne]

Wnioski

Wtryskiwanie kaskadowe jest efektywną metodą wytwarzania wyprasek długich i o stosunkowo małej grubości, przy czym ważna jest w tym procesie liczba miejsc wtrysku tworzywa do gniazda formującego oraz kolejność otwierania dysz wtryskowych. Większa liczba dysz w formie wtryskowej pozwala na uzyskanie wyprasek charakteryzujących się mniejszymi spadkami wartości temperatury frontu strumienia przepływającego tworzywa, ponadto daje możliwość stosowania mniejszych wartości ciśnienia oraz siły zamykania formy, a co za tym idzie wykorzystanie mniejszych, tańszych maszyn.

Sposób wypełniania gniazda formującego w procesie wtryskiwania kaskadowego ma wpływ na równomierność rozkładu temperatury frontu strumienia przepływającego tworzywa oraz na wartość siły zamykania formy

potrzebnej do zrównoważenia ciśnienia panującego w gnieździe formy wtryskowej. Najmniejszy spadek temperatury frontu strumienia tworzywa zaobserwowano w przypadku wypraski, w której wtryskiwanie do gniazda rozpoczyna się na jednym końcu gniazda (typ 3). Natomiast w procesie wtryskiwania do gniazda rozpoczynającego się w środkowej części gniazda (typ 2) uzyskano najmniejszą wartość siły zamykania formy.

Literatura

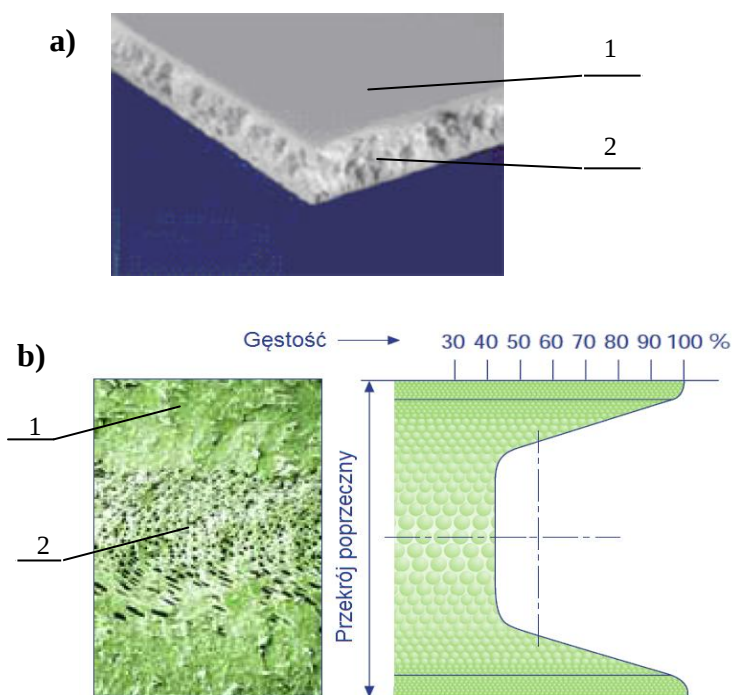
- [1] Frenkler D., Zawistowski H., *Gorące kanały w formach wtryskowych, dobór i użytkowanie*, Warszawa, Wydawnictwo Poradników i Książek Technicznych, 1998.
- [2] Bociąga E., *Metody wtryskiwania stosowane przy wytwarzaniu wyprasek o różnych cechach geometrycznych*, Rzeszów, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Chemia z. 20, Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych, 2009, s. 15-18.
- [3] Bociąga E., *Specjalne metody wtryskiwania tworzyw polimerowych*, Warszawa, WNT, 2008.
- [4] Čatič I., Johannaber F., *Injekcijsko Prešanje Polimera i Ostalih Materijala*, Zagreb, Biblioteka Polimerstvo – Serija Crvena, 2004.
- [5] Knights M., *Sequential Valve Gating*, Dostępny w World Wide Web: <http://www.ptonline.com> [dostęp 05 października 2014].
- [6] Kapoor D., Kazmer D., *Comparison of Sequential Valve Gate Molding to Multi-Cavity Melt Control Injection Molding*, Dostępny w World Wide Web: <http://www.kazmer.uml.edu> [dostęp 05 października 2014].
- [7] Sikora R., *Przetwórstwo tworzyw polimerowych – podstawy logiczne formalne i terminologiczne*, Lublin, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2006.
- [8] *Cascade Molding*, Dostępny w World Wide Web: <http://www.moldhotrunnersolutions.com/cascadeinjection.html> [dostęp 04 października 2014].
- [9] Javierre C., Fernandez A., Aisa A., Claveria I., *Criteria on feeding system design: Conventional and sequential injection moulding*, Journal of Materials Processing Technology, 2006, vol. 171, s. 373-384.
- [10] Spina R., *Injection moulding of automotive components: comparison between hot runner systems for a case study*, Journal of Materials Processing Technology, 2004, vol. 155-156, s. 1497-1504.
- [11] Bociąga E., *Modelowanie procesu wypełniania gniazda formy wtryskowej*, Polimery 2002, vol. 47, s. 122-129.
- [12] Bociąga E., Szymański D., *Badania symulacyjne wtryskiwania kaskadowego*, [W]: Praca zbiorowa pt. Przetwórstwo materiałów polimerowych, (red. Bociąga E.), Częstochowa, CWA Regina Poloniae, 2010, s. 41-48.

2.4. Charakterystyka wtryskiwania porującego

Wstęp

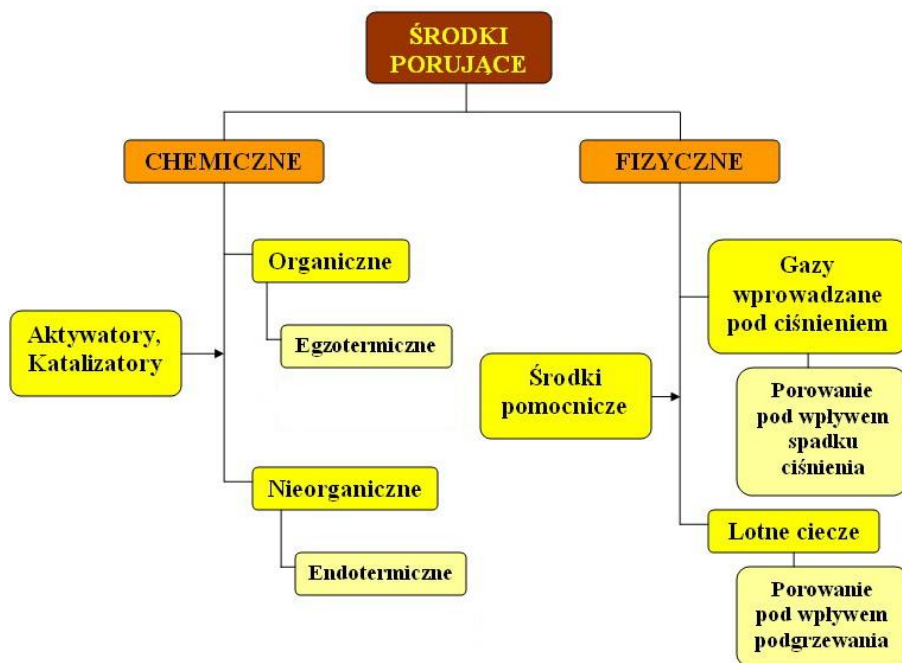
Wtryskiwanie porujące tworzyw termoplastycznych znane jest od ponad 50 lat. Przyjmuje się, że zapoczątkowane zostało w firmie Union Carbide Corporation w U.S.A. w 1966 r. Obecnie jest jedną z najszybciej rozwijających się metod przetwórstwa. Metodą tą otrzymuje się wypraski o porach zamkniętych, jak i otwartych, mające porowatą rdzeń i litą warstwę zewnętrzną (naskórek) [1-7, 8-14].

Strukturę porowatą wyprasek uzyskuje się poprzez dodanie chemicznego środka porującego (poroforu chemicznego) lub wprowadzenie gazu obojętnego (poroforu fizycznego) do tworzywa uplastycznionego w układzie uplastyczniającym wtryskarki bądź bezpośrednio do gniazda formującego [1]. Przykładowy wygląd struktury wypraski porowatej oraz rozkład gęstości porów w przekroju poprzecznym przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Przekrój poprzeczny wypraski porowatej: a) przełom; b) rozkład gęstości wypraski w przekroju poprzecznym: 1 – lity naskórek, 2 – porowaty rdzeń [1, 3, 5, 6, 15]

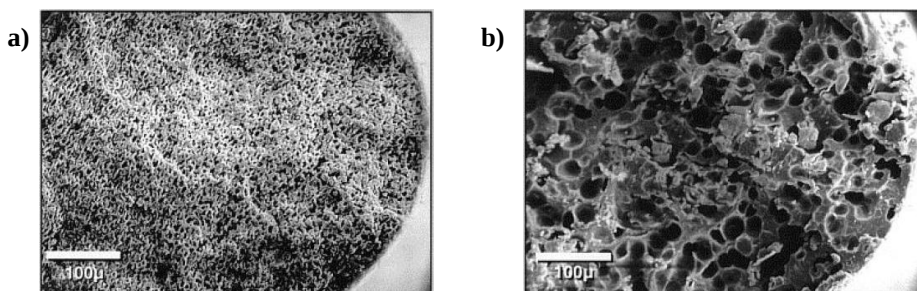
Tworzywa porowate są szeroko wykorzystywane w wielu dziedzinach, m.in. na elementy izolujące, filtry, opakowania, itp. Porofory są również stosowane jako modyfikatory procesu wtryskiwania, np. w celu zlikwidowania zapadnięć technologicznych wyprasek, spowodowanych ich skurczem [7]. Ze względu na charakter rozkładu porofory chemiczne dzielą się na egzotermiczne (najczęściej pochodzenia organicznego) i endotermiczne (najczęściej pochodzenia nieorganicznego) [1, 7, 16-21]. Wtryskiwanie porujące z użyciem poroforów chemicznych jest stosowane ze względu na niskie nakłady na wyposażenie techniczne, proces może odbywać się przy wykorzystaniu wtryskarek konwencjonalnych. Porofory fizyczne dzieli się na gazy wprowadzane pod ciśnieniem oraz lotne ciecze, ulegające wrzeniu w temperaturze przetworstwa. Do poroforów fizycznych zalicza się również mikrosfery składające się z polimerowej otoczki wewnątrz której znajduje się środek porujący. Podział środków porujących przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Podział środków porujących (opracowanie własne na podstawie [19])

Porofory chemiczne oznaczane w literaturze anglojęzycznej skrótem CBA (*ang. chemical blowing agents*) lub CFA (*ang. chemical foaming agents*) wprowadzane są do tworzywa przed procesem jego uplastyczniania i mogą być mieszane bezpośrednio z granulatem. Występują w postaci proszków lub granulatu (przedmieszek w otoczce polimerowej). Porofory dodaje się najczęściej

w ilości od 0,5 do 3% [1, 6, 7, 22, 23]. Są to stałe substancje pochodzenia organicznego lub nieorganicznego, które w wyniku zainicjowanego rozkładu termicznego lub reakcji poroforu z tworzywem ciekłym w temperaturze przetwórstwa, w układzie uplastyczniającym wtryskarki lub wytłaczarki, po przekroczeniu charakterystycznej dla danego poroforu temperatury jego rozkładu, wydzielają równomiernie rozproszone w polimerze, gazowe produkty rozkładu (najczęściej azot, wodór lub dwutlenek węgla), powodujące porowanie tworzywa. Produkty rozkładu mieszane są z tworzywem uplastycznionym. Proces tworzenia się struktury porowatej wspomaga tylko część wprowadzonego środka porującego w formie gazowej [7, 24]. Pozostałe stałe produkty rozpadu poroforu działają jako aktywne środki wspomagające powstawanie jąder komórek porów. Proces ten nazywany jest nukleacją (zarodkowaniem). Nukleacja sprzyja powstawaniu drobnej struktury komórkowej oraz lepszej rozpuszczalności gazów w ciekłym tworzywie. Im mniejsze są cząstki zarodkujące jądra komórek porów, tym drobniejsza jest struktura komórkowa otrzymanego tworzywa [1, 7, 22, 23]. Przy użyciu poroforów chemicznych uzyskuje się strukturę o większych i rzadziej rozłożonych porach niż w przypadku poroforów fizycznych (rys. 3).



Rys. 3. Porównanie morfologii wyprasek z polipropylenu uzyskanych przy zastosowaniu metody MuCell (a) i poroforu chemicznego (b) [25]

Porofory fizyczne oznaczane w literaturze anglojęzycznej skrótem PBA (*ang. physical blowing agent*), np. węglowodory i ich pochodne, azot, dwutlenek węgla, występują w postaci gazu, gazu w stanie nadkrytycznym lub cieczy. Wprowadzane są pod ciśnieniem do ciekłego tworzywa w układzie uplastyczniającym maszyny przetwórczej lub bezpośrednio do gniazda formującego. Efektywność tej metody zależy w dużym stopniu od rodzaju i budowy układu dozowania i instalacji doprowadzającej porofor [20, 21]. Stosowanie fizycznych środków porujących, bez dodatkowych substancji nukleujących, przyczynia się do powstawania niejednorodnej struktury porowatej o dużych porach. Poprzez dodanie środka nukleującego inicjującego rozrost komórek można uzyskać dobre rozdzielenie fizyczne poroforu od tworzywa, a przez to równomierną, drobną strukturę porowatą.

Struktura wyprasek porowatych, grubość naskórka, rozkład gęstości tworzywa w wyprasce i jakość powierzchni zależy od [1, 5, 7, 26, 27]:

- rodzaju tworzywa,
- rodzaju i ilości poroforu,
- dodatków (pigmentów i środków przeciwplamieniowych, stabilizatorów UV itd.),
- rozpuszczalności poroforu w tworzywie,
- ciśnienia gazu po rozkładzie poroforu chemicznego,
- nukleidującego działania poroforu,
- gęstości porów,
- stopnia dyspersji poroforu w stopionym tworzywie,
- zakresu temperatury rozpadu poroforu,
- budowy układu uplastyczniającego wtryskarki (np. geometrii ślimaka),
- rozkładu temperatury i ciśnienia tworzywa w układzie uplastyczniającym i w kanałach formy,
- lepkości stopionego tworzywa,
- szybkości chłodzenia wyprasek.

Wtryskiwanie porujące jest zazwyczaj stosowane do uzyskiwania wyprasek wielkogabarytowych i grubościennych, może być przeprowadzane w celu [1, 3, 5-14, 26, 27]:

- zmniejszenia gęstości tworzywa,
- zmniejszenia zużycia materiału,
- zmiany jakości powierzchni oraz wybranych charakterystyk użytkowych wyprasek,
- zmiany parametrów przetwórstwa,
- skrócenia czasu cyklu wtryskiwania,
- redukcji energii potrzebnej do przeprowadzenia cyklu wtryskiwania,
- poszerzenia obszarów stosowania tworzyw.

Wypraski uzyskane tą metodą charakteryzują się następującymi cechami [1, 5-7, 14, 26-34]:

- mniejszym skurczem przetwórczym (pierwotnym i wtórnym) w odniesieniu do wyprasek litych lub jego brakiem,
- większą sztywnością niż wypraski lite o tej samej masie,
- brakiem zorientowanej struktury, a zatem brakiem naprężeń własnych,
- powierzchnią wyprasek pozbawioną zapadnięć,
- małą gęstością właściwą ($400 \div 900 \text{ kg/m}^3$),
- dobrą skrawalnością,
- małą przewodnością cieplną,
- dobrą absorpcją akustyczną.

Metodą wtryskiwania z jednoczesnym porowaniem można przetwarzać zarówno tworzywa termoplastyczne amorficzne jak i częściowo krystaliczne.

Metody wtryskiwania porującego

Metody wtryskiwania porującego można klasyfikować według rodzaju poroforu użytego w procesie, tj. wtryskiwanie z zastosowaniem poroforów chemicznych oraz wtryskiwanie z zastosowaniem poroforów fizycznych.

Wtryskiwanie porujące ze wstępnym doprowadzaniem gazu obojętnego – poroforu fizycznego (dwutlenku węgla, azotu lub freonu) może być przeprowadzane na dwa różne sposoby [1, 7, 5]:

- Przez wprowadzenie gazu pod ciśnieniem do układu uplastyczniającego wtryskarki, gdzie gaz ulega rozpuszczeniu w tworzywie uplastycznionym; duże ciśnienie w układzie uplastyczniającym sprzyja równomiernej dyspersji gazów w tworzywie, a po wtrysnięciu mieszaniny do gniazda formującego następuje gwałtowny rozrost wtrąceń gazowych i utworzenie się struktury porowatej.
- Przez wprowadzenie gazu pod ciśnieniem bezpośrednio do szczelnego gniazda formującego, a następnie wtrysnięciu uplastyczniającego tworzywa; gaz ulega rozpuszczeniu w tworzywie w trakcie wypełniania gniazda formującego, a nadmiar gazu odprowadzany jest do cylindra akumulacyjnego, z którego kierowany jest do kolejnego cyklu wtryskiwania.

Innym kryterium klasyfikacji metod wtryskiwania porującego jest przebieg procesu, a zwłaszcza sposób wypełniania gniazda formującego. Według tego kryterium wtryskiwanie porujące dzieli się na: niskociśnieniowe oraz wysokociśnieniowe.

Zalety i wady

Wypraski uzyskane metodą wtryskiwania porującego mają szereg zalet [1, 5-7, 14, 26 -30, 35, 36]:

- charakteryzują się większą sztywnością aniżeli wypraski lite o tej samej masie,
- nie mają naprężeń własnych, przez co nie ulegają odkształceniom powtryskowym i charakteryzują się jednakowym skurczem we wszystkich kierunkach,
- nie mają zorientowanej struktury,
- powierzchnia wyprasek jest pozbawiona zapadnięć, gdyż warstwy przypowierzchniowe tworzywa dociskane są do gniazda formującego przez ekspansję wtrąceń gazowych,
- mają małą przewodność cieplną, mogą być wykorzystywane jako izolatory ciepła,

- wykazują właściwości tłumiące, mogą być wykorzystywane jako izolatory akustyczne,
- mogą mieć zróżnicowaną grubość ścianek,
- mogą mieć różne rozmiary, cechuje je stabilność wymiarów,
- proces wtryskiwania może być przeprowadzany przy mniejszej sile zamykania formy aniżeli w przypadku wtryskiwania konwencjonalnego, przez co można stosować mniejsze wtryskarki.
- charakteryzują się dobrą podatnością na obróbkę mechaniczną (skrawalnością),
- chropowatość ich powierzchni sprzyja adhezji klejów i lakierów.

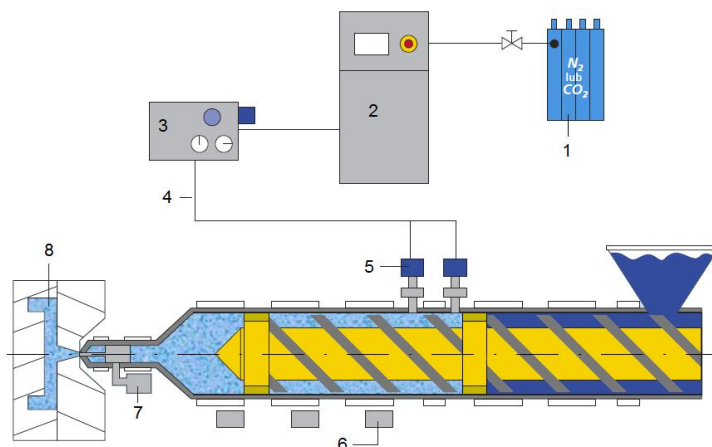
Do wad wyprasek uzyskanych metodą wtryskiwania porującego zalicza się:

- pogorszone właściwości mechaniczne w porównaniu z wypraskami litymi, pomimo większej sztywności,
- niezbyt dobrą jakość powierzchni, zwłaszcza w przypadku wtryskiwania porującego niskociśnieniowego; duża chropowatość powierzchni wywołana jest przedostawaniem się gazu porującego na powierzchnię strumienia wtryskiwanego tworzywa i zamykaniem go w obszarach pomiędzy tworzywem a powierzchnią gniazda formującego,
- wydłużony czas chłodzenia wyprasek w porównaniu z wypraskami litymi, spowodowany małą przewodnością cieplną tworzywa porowego,
- konieczność stosowania w niektórych przypadkach zabiegów wykańczających, np. malowania, gruntowania lub piaskowania; operacje te zwiększają jednostkowy koszt wytworzenia wypraski.

Wtryskiwanie mikroporujące

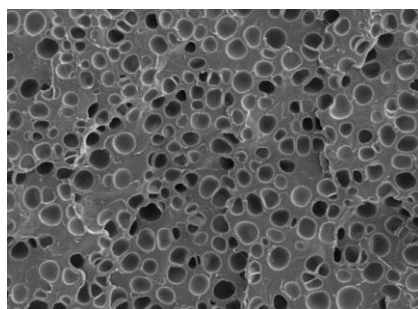
W procesie wtryskiwania mikroporującego otrzymuje się wypraski o jednorodnej strukturze porowatej. Rozmiary uzyskanych porów są bardzo małe ($0,1 \div 10 \mu\text{m}$) [1, 13, 37], a ich ilość zmienia się w zakresie od 10^7 do 10^{15} porów w 1 cm^3 tworzywa [1, 25]. Metoda ta znana jest od 1980 roku i została wynaleziona przez Massachusetts Institute of Technology, a następnie rozwijana na skalę przemysłową przez firmę Trexel Inc. w USA pod nazwą MuCell [1, 38, 39, 40]. Bazuje ona na termodynamicznej niestabilności gazów nadkrytycznych dodawanych pod odpowiednim ciśnieniem do tworzywa uplastycznionego [19]. Opracowane zostały odmiany wtryskiwania mikroporującego Optifoam firmy Sulzer Chemtech AG (Szwajcaria) oraz ErgoCell firmy Demag (Niemcy) [1, 41-43].

Schemat procesu wtryskiwania porującego z doprowadzaniem gazu w stanie nadkrytycznym do układu uplastyczniającego wtryskarki przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Schemat wtryskiwania mikroporującego MuCell: 1 – zbiornik gazu, 2 – układ dozowania gazu, 3 – moduł kontroli ciśnienia gazu, 4 – układ doprowadzania gazu w stanie nadkrytycznym, 5 – wtryskiwacze gazu, 6 – opaski grzejne, 7 – zawór odcinający, 8 – wypraska o strukturze mikroporowatej [44]

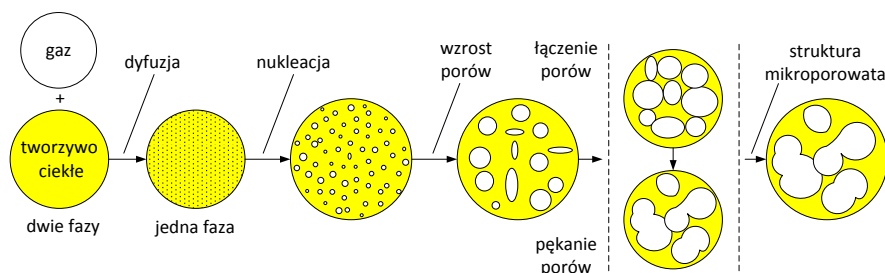
Strukturę mikroporowatą tworzywa uzyskuje się też w innych metodach przetwórstwa, np. wytłaczaniu i wytłaczaniu z rodmuchiwaniem [7, 8]. Wtryskiwanie mikroporujące nie było powszechnie stosowane na skalę przemysłową do 1998 roku, kiedy to w metodzie tej zaczęto wykorzystywać wtryskarki tłokowe. Na jakość uzyskiwanej struktury mikroporowatej wpływa duża liczba parametrów przetwórstwa, rodzaj stosowanego tworzywa oraz poroforu (np. porofor w postaci dwutlenku węgla pozwala na uzyskiwanie gęsto ułożonych porów, co jest trudniejsze w przypadku zastosowania azotu jako poroforu). Uzyskiwane w tym procesie pory nie są widoczne gołym okiem, jak ma to miejsce w przypadku stosowania poroforów chemicznych. W celu obserwacji struktury porowatej i zmian w niej występujących konieczne jest wykorzystanie mikroskopii skaningowej (SEM) (rys. 5) [45].



Rys. 5. Przykład struktury mikroporowatej polistyrenu [45]

W procesie wtryskiwania mikroporującego wyróżnia się 4 podstawowe etapy (rys. 6) [47]:

- Rozpuszczenie (dyfuzja) gazu w uplastycznionym tworzywie: do zapoczątkowania reakcji mikroporowania wymagana jest pewna minimalna, graniczna ilość gazu rozpuszczonego w tworzywie. Zbyt mała ilość gazu dostarczanego na tym etapie będzie skutkowała niepowodzeniem przebiegu procesu.
- Zarodkowanie (nukleacja): tworzenie się dużej liczby zarodków porów (większa ilość niż w przypadku porowania chemicznego). Do utworzenia dużej liczby jednakowych porów jest wymagany duży i szybki spadek ciśnienia. Nukleacja jednofazowego roztworu tworzywa z gazem wtryskiwanego do formy występuje zazwyczaj przy spadku ciśnienia mieszaniny większym 1 GPa/s.
- Wzrost porów: pory są rozszerzane przez dyfuzję gazu do ich wnętrza. Na tym etapie możliwa jest regulacja wzrostu porów poprzez utrzymywanie odpowiedniego ciśnienia i temperatury mieszaniny.
- Ostateczne kształtowanie wypraski w formie wtryskowej: mikropory dalej rozrastają się lub zestalają podczas wypełniania gniazda, w zależności od warunków procesu. Mogą też łączyć się ze sobą.



Rys. 6. Ilustracja procesu mikroporowania [46]

Aby proces mikroporowania przebiegł w sposób optymalny, wszystkie cztery etapy muszą występować w trakcie posuwistego ruchu ślimaka, czyli w trakcie wtrysku i wypełniania gniazda formy. Temperatura i ciśnienie roztworu jednofazowego musi być utrzymywana w pewnym stałym zakresie, aby uniknąć porowania w układzie uplastyczniającym (konieczność stosowania zamykanych dysz).

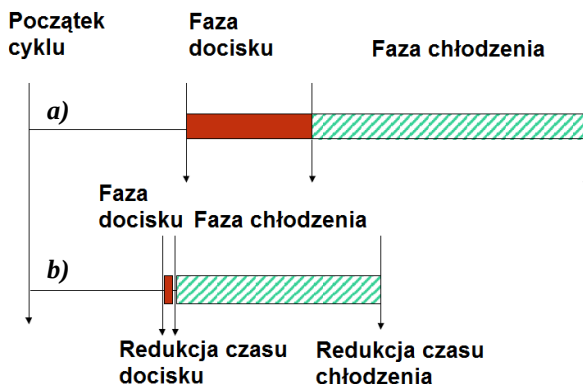
Wypraski uzyskane metodą wtryskiwania mikroporującego posiadają szereg zalet [9, 41, 48-50]:

- ciężar wyprasek mikroporowatych może być o 95% mniejszy aniżeli wyprasek litych,
- mogą mieć ścianki o małej grubości, nawet od 0,3 mm,

- mają właściwości nieznacznie różniące się od właściwości wyprasek litych z tego samego tworzywa, np. przy ciężarze wypraski mikroporowatej mniejszym o 25% od wypraski litej występuje zmniejszenie sztywności tylko o około 7%,
- są pozbawione zapadnięć, odkształceń, mają zredukowany skurcz przetwórczy.

Do zalet procesu mikroporowania zaliczyć można także:

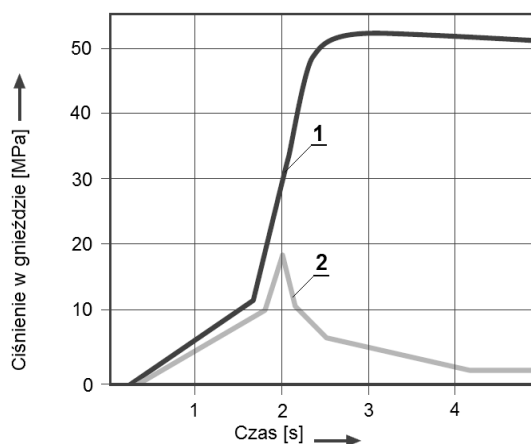
- zmniejszenie lepkości tworzywa uplastycznionego przez wprowadzenie gazu w stanie nadkrytycznym, a w rezultacie znaczne obniżenie temperatury wtryskiwania (do 78%), ciśnienia wtryskiwania (od 30 do 50%) oraz siły zamykania formy (do 60%) [9, 48, 51],
- krótki czas cyklu wtryskiwania ze względu na niższą temperaturę tworzywa, łatwe wypełnianie gniazda formującego przez tworzywo o małej lepkości oraz endotermiczną reakcję nukleacji i rozrostu porów przyspieszającą ochładzanie wypraski. Ponadto wyeliminowana zostaje faza docisku. Ciśnienie docisku zostaje zastąpione ciśnieniem gazu porującego w tworzywie dzięki czemu możliwe jest przeprowadzanie procesu przy małej sile zamykania formy. Pozwala to na stosowanie uproszczonej budowy układu zamykająco-otwierającego, co korzystnie wpływa na koszty wytwarzania wyprasek. Porównanie cyklu wtryskiwania konwencjonalnego i mikroporującego przedstawiono na rysunku 7, natomiast na rysunku 8 pokazano rozkład ciśnienia tworzywa w gnieździe formującym w funkcji czasu cyklu wtryskiwania konwencjonalnego i mikroporującego [52],
- możliwość łatwego rozprowadzania napelniaczy w tworzywie, np. długich włókien szklanych,
- siła zamykania formy może być nawet o 40 do 60% niższa niż w konwencjonalnym procesie wtryskiwania.



Rys. 7. Porównanie cyklu wtryskiwania: a) konwencjonalnego, b) mikroporującego [53]

Do wad procesu mikroporowania zalicza się:

- wyższy o 10 ÷ 15% koszt wtryskarki,
- widoczne wady powierzchni w postaci zawirowań tworzywa na powierzchni wyprasek,
- matową powierzchnię wyprasek mikroporowatych,
- konieczność poddawania uzyskanych wyprasek procesowi stabilizacji, w którym gaz opuszcza mikropory i następuje wyrównanie ciśnienia wewnątrz porów z ciśnieniem atmosferycznym.

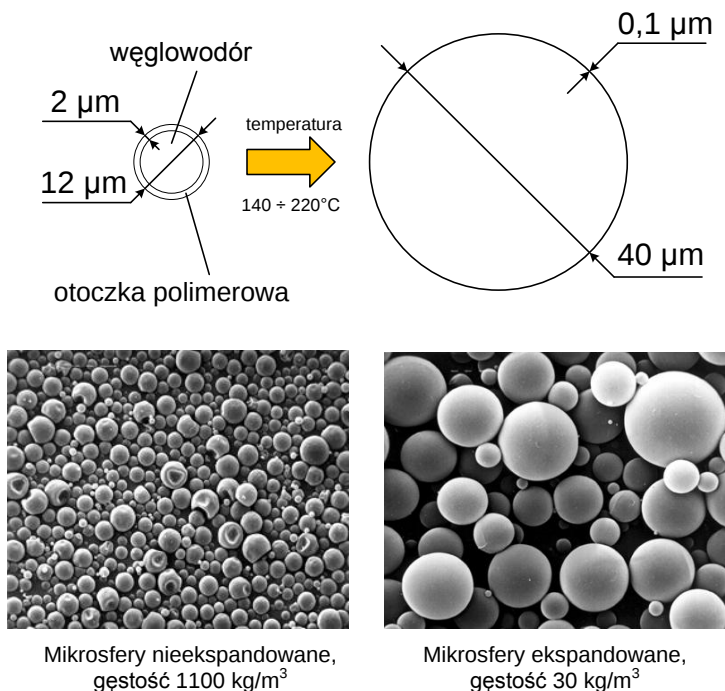


Rys. 8. Schemat porównanie rozkładu ciśnienia tworzywa w gnieździe formującym w funkcji czasu cyklu: 1) wtryskiwanie konwencjonalne, 2) wtryskiwanie mikroporujące [52]

Porównanie z użyciem mikrosfer

Metoda wtryskiwania porującego z zastosowaniem mikrosfer Expandel, opracowana przez firmę Akzo Nobel Industries w 1980 roku, umożliwia wytwarzanie wyprasek o strukturze porowatej przy użyciu wtryskarek konwencjonalnych [48, 54-56]. Mikrosfery mogą być stosowane również w procesie wytłaczania [48, 57, 58]. W metodzie wtryskiwania do strefy zasilania układu uplastyczniającego wtryskarki dozuje się granulatu tworzywa zmieszany z poroforem fizycznym w postaci mikrosfer z otoczką z kopolimeru EVA, wewnątrz których znajduje się skroplony węglowódor, np. płynny izobutan, lub proszku (kopolimer poli(chlorek winylidenu) PVDC) i izobutan [54, 55, 59-62]. Ze wzrostem temperatury w układzie uplastyczniającym wtryskarki gaz zawarty w mikrosferach zwiększa swoją objętość, inicjując powstawanie struktury porowatej. Na skutek spadku ciśnienia w gnieździe formującym gaz w mikrosferach zwiększa swoją objętość 40 ÷ 50 razy, tworząc gęstą, jednorodną strukturę porowatą (rysunek 9). Podczas rozrostu porów otoczka kopolimerowa zachowuje

swoje właściwości barierowe, zapobiegając uwolnieniu zamkniętego gazu i łączeniu się porów. Metodą tą można uzyskać pory o wielkości $40 \div 120 \mu\text{m}$, zależnie od rodzaju mikrosfer, zastosowanego tworzywa i przebiegu procesu wtryskiwania. Z wykorzystaniem mikrosfer można ekspandować większość tworzyw termoplastycznych przetwarzanych w zakresie temperatury $140 \div 220^\circ\text{C}$. Porofofor może być dozowany w ilościach $1,5 \div 9\%$ masy tworzywa [48, 54, 55, 57].



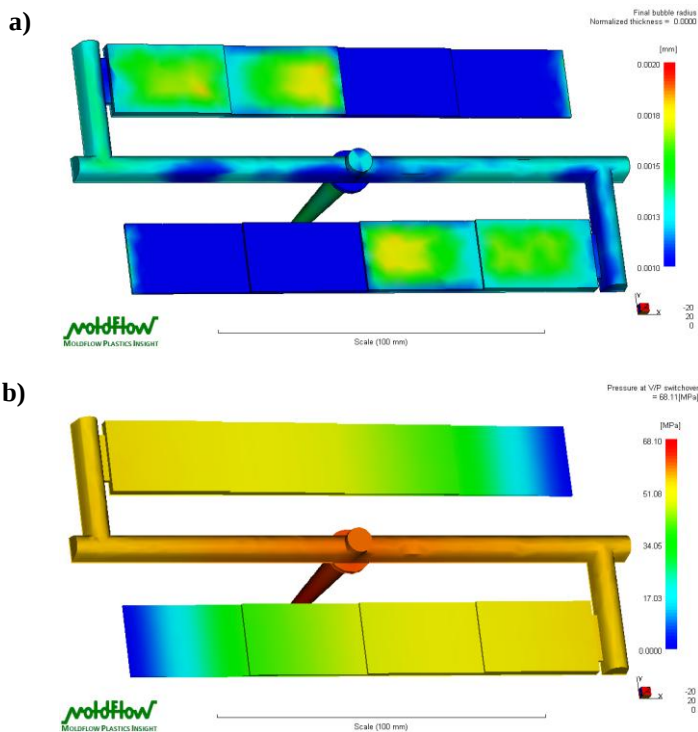
Rys. 9. Schemat rozrostu mikrosfer Expancel i obrazy struktury uzyskane przy użyciu mikroskopu skaningowego [55, 56, 61]

Do zalet tej metody zalicza się możliwość uzyskiwania porowatych wyprasek przy użyciu konwencjonalnych wtryskarek oraz znacznej redukcji masy wyprasek. Przykładowo przy zastosowaniu 3% porofoforu uzyskuje się zmniejszenie masy wynoszące około 30%. Ponadto zaletami są: brak konieczności stosowania fazy docisku, zmniejszenie objętości wtryskiwanego tworzywa o $20 \div 30\%$ w stosunku do wyprasek litych i możliwość użycia mikrosfer w przypadku form z gorącymi kanałami (temperatura kanałów nie powinna przekraczać 250°C).

Celem pracy [46] było zbadanie procesu kształtowania oczekiwanej struktury i właściwości wyprasek wtryskowych z tworzyw termoplastycznych zawierających niewielką ilość porofoforu. Wprowadzenie odpowiedniej ilości porofoforu umożliwia wytwarzanie wyprasek charakteryzujących się małym skurczem,

bez zapadnięć, dobrze odwzorowujących gniazdo formujące formy wtryskowej. Zawartość poroforu musi być jednak na tyle mała, aby nie spowodować istotnego pogorszenia innych właściwości wyprasek, przede wszystkim właściwości wytrzymałościowych. Ważnym zagadnieniem było więc ustalenie optymalnej, ze względu na jakość wyprasek, zawartości poroforu w tworzywie oraz wybór rodzaju poroforu. Badania przeprowadzono zarówno dla tworzyw częściowo krystalicznych (PP, PE-HD) jak i amorficznych (ABS), przy zastosowaniu poroforów chemicznych egzotermicznych i endotermicznych, a także mikrosfer.

W komputerowych badaniach symulacyjnych wykazano, że wysokość gniazda formującego ma istotny wpływ na rozkład ciśnienia tworzywa w gnieździe, wielkość i rozkład porów w wypraskach, a tym samym na jakość wyprasek porowatych (rys. 10). Stwierdzono możliwość zredukowania siły zamykania formy o ponad 50% dzięki zastosowaniu poroforu. W przypadku wyprasek porowatych możliwe jest skrócenie czasu docisku, przy jednoczesnym wyeliminowaniu skurczu przetwórczego. Pozwala to na oszczędność energii potrzebnej do utrzymania ciśnienia docisku i siły zamykania formy.

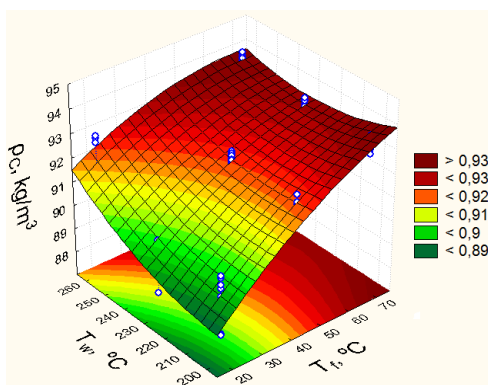


Rys. 10. Rozkład porów o określonej średnicy w środkowej płaszczyźnie przekroju wypraski prostopadłościowej (a) oraz ciśnienie w jej gnieździe formującym (b); tworzywo PE-HD Hostalen CG 7260 [46]

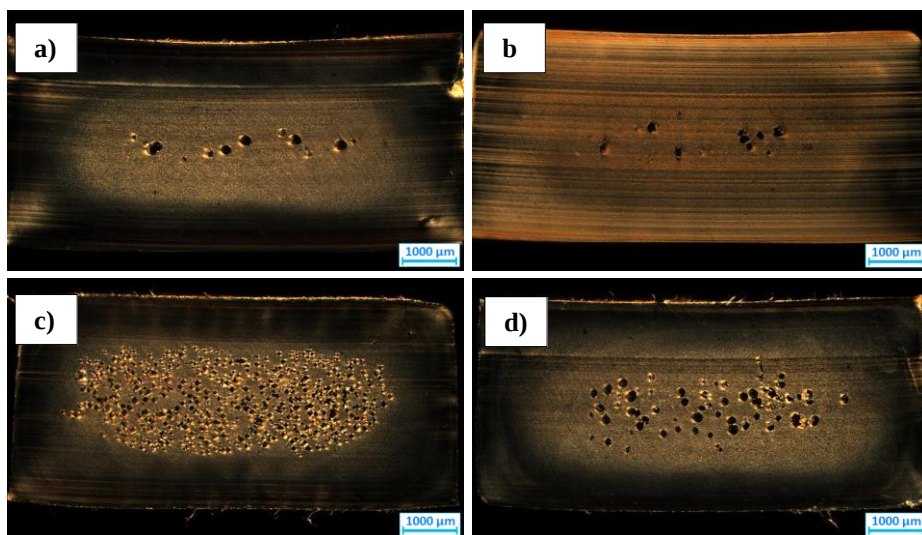
Badania wstępne procesu porowania przy użyciu eksperymentalnej formy wtryskowej z gniazdem o zmiennej wysokości wykazały, że proces porowania zachodzi głównie w części gniazda o największej wysokości 4 mm i w niewielkim stopniu w części o wysokości 3 mm. W pozostałych obszarach, o wysokości 1 i 2 mm, na skutek intensywnego ścinania ciekłego tworzywa, proces porowania, przy zastosowanych warunkach wtryskiwania, nie był wystarczająco efektywny do powstania struktury porowatej. W częściach wypraski o większej grubości (3 i 4 mm) możliwe było wyeliminowanie zapadnięć, nawet przy krótkim czasie docisku.

Wykazano ponadto istotny wpływ warunków wtryskiwania i zawartości poroforu na właściwości i strukturę wyprasek z tworzyw: PP, PE-HD i ABS. Dowiedziono, że działanie poroforu (oceniane zmniejszeniem masy, gęstości i zapadnięć w wypraskach wtryskowych), jest zależne od warunków przetwórstwa. Wykazano, że niskie temperatury przetwórstwa wpływają korzystnie na strukturę wyprasek porowatych (rysunki 11 i 12). Przy niższej temperaturze formy (20°C) i niższej temperaturze wtryskiwania ($200 \div 210^{\circ}\text{C}$) uzyskano wypraski charakteryzujące się litym naskórkiem i drobnymi porami w rdzeniu. Porofor dodawany w ilości 0,5 do 1% (przy założeniu że nie jest on w postaci przedmieszki polimerowej) umożliwia wytwarzanie dobrych jakościowo wyprasek, bez zapadnięć, dobrze odwzorowujących kształt i wymiary gniazda formującego, bez znaczącego pogorszenia ich właściwości mechanicznych.

W badaniach przeprowadzonych przy zastosowaniu różnych poroforów wykazano znaczny wpływ rodzaju poroforu na właściwości i strukturę wyprasek. Stwierdzono, że obecność poroforów i mikrosfer w wypraskach z PE-HD wpływa na polepszenie ich dokładności wymiarowej, przy niewielkim spadku wytrzymałości na rozciąganie. Najkorzystniejszy rozkład porów, o niewielkich rozmiarach usytuowanych w rdzeniu wypraski uzyskano przy zastosowaniu poroforu endotermicznego Hostatron P 1941.



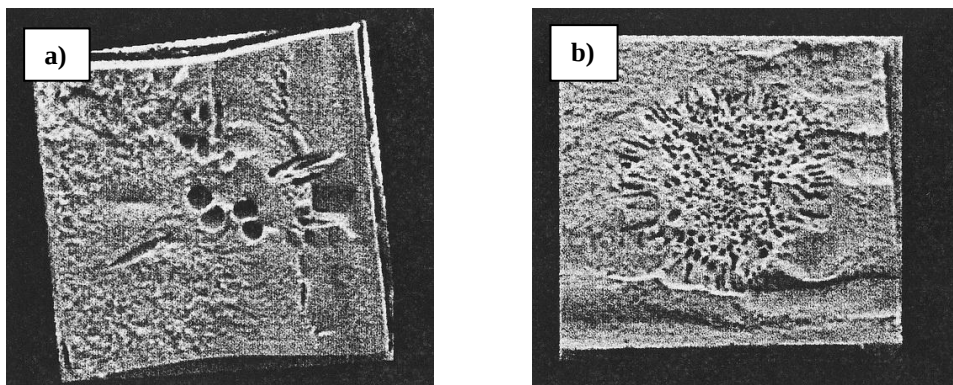
Rys. 11. Zmiana gęstości wyprasek z PE-HD z 4% zawartością poroforu w funkcji temperatury formy (T_f) i temperatury wtryskiwania (T_w)



Rys. 12. Morfologia wyprasek z PE-HD uzyskiwanych przy skrajnych wartościach temperatury formy z: a) 2% poroforu ($T_f = 20^\circ\text{C}$), b) 2% poroforu ($T_f = 70^\circ\text{C}$), c) 4% poroforu ($T_f = 20^\circ\text{C}$), d) 4% poroforu ($T_f = 70^\circ\text{C}$) [46]

W badaniach wpływu wielokrotnego przetwórstwa na właściwości i strukturę wyprasek porowatych z obszarami łączenia strumieni tworzywa wykazano, że ponowne przetwórstwo tworzywa ABS nie powoduje znaczącego pogorszenia ich właściwości wytrzymałościowych. Wypraski z wtórnego ABS charakteryzowały się strukturą porowatą. W ich przekroju poprzecznym występowały pory o niewielkich rozmiarach, równomiernie rozłożone w rdzeniu. Podczas przetwórstwa wtórnego tworzywa porowatego PE-HD nie nastąpiło ponowne porowanie. Ogólnie wykazano, że stosowanie poroforów pozwala na znaczną redukcję czasu cyklu wtryskiwania, ciśnienia docisku i siły zamykającej formę, a tym samym na zmniejszenie zapotrzebowania energetycznego, potrzebnego do wytworzenia danego wyrobu. Nie bez znaczenia, z ekonomicznego punktu widzenia, jest też możliwość zmniejszenia ilości tworzywa wtryskiwanego do formy wskutek stosowania poroforów, a tym samym uzyskiwanie wyprasek o mniejszej masie, dobrej jakości powierzchni i korzystnych właściwościach wytrzymałościowych.

W pracy M. Bielińskiego [7] wyznaczano wskaźniki wytrzymałościowe próbek litych i porowatych, wytwarzanych z polipropylenu z $0,5 \div 2\%$ zawartością poroforu endotermicznego Hydrocerol CF40E. Wykonano również badania strukturalne wyprasek porowatych (rysunek 13). Stosowano dwa zmienne parametry wtryskiwania: temperaturę formy i ciśnienie wtryskiwania.



Rys. 13. Przykłady przełomów próbek rozciąganych z PP z 0,5% (a) i 2% (b) zawartością poroforu, uzyskiwanych przy temperaturze formy 40°C i ciśnieniu wtryskiwania 60 MPa [7]

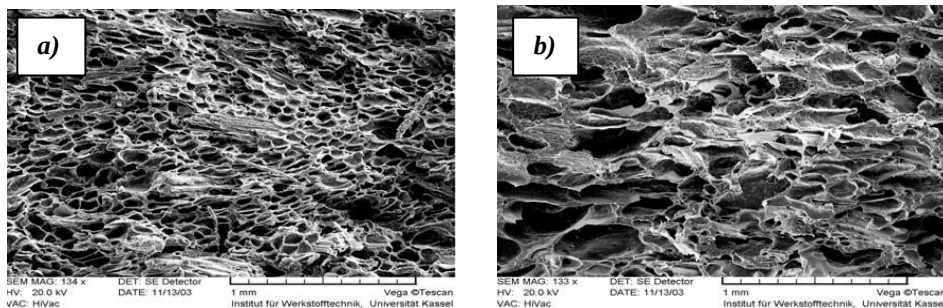
Wykazano, że wypraski lite, uzyskiwane w różnych warunkach wtryskiwania, charakteryzowały się podobną wytrzymałością na rozciąganie i porównywalnym wydłużeniem względnym przy rozciąganiu, natomiast wypraski porowate miały mniejszą wytrzymałość. Znaczny spadek wytrzymałości na rozciąganie ($3 \div 5$ MPa) odnotowano już przy 0,5% zawartości poroforu. Tłumaczono to występowaniem w wyprasce nielicznych porów o dużych rozmiarach. Dalsze zwiększanie zawartości poroforu w tworzywie nieznacznie pogorszyło wytrzymałość. Wypraski uzyskiwane przy niższej temperaturze formy (40°C) charakteryzowały się grubym, litym naskórkiem i większą wytrzymałością na rozciąganie niż próbki uzyskiwane przy wyższej temperaturze formy (70°C), w których naskórek był cieńszy. Dodanie poroforu do tworzywa w ilości $0,5 \div 1\%$ wpłynęło na zmniejszenie wydłużenia względnego przy zerwaniu w stosunku do wydłużenia wyprasek litych. Jednak z dalszym wzrostem zawartości poroforu ($1,5 \div 2\%$) następowało zwiększenie wydłużenia, co było spowodowane występowaniem drobniejszych, licznych porów. W badaniach udarności wykazano, że wypraski uzyskane przy zastosowaniu niższej temperatury formy wynoszącej 40°C charakteryzowały się większą udarnością w stosunku do wyprasek uzyskanych przy wyższej temperaturze (70°C). Wprowadzenie poroforu do tworzywa spowodowało znaczny spadek udarności wyprasek w stosunku do wyprasek litych (nawet do 70% dla wyprasek z 0,5% zawartością poroforu). Wykazano jednak, że ze wzrostem zawartości poroforu w tworzywie udarność wyprasek zwiększa się. Większa zawartość poroforu w tworzywie skutkuje powstawaniem drobnej, gęstej struktury porowatej, co korzystnie wpływa na udarność wyprasek.

W badaniach przeprowadzonych przez N. Whelana, A. Wittea, i T. Holzberga [63] wykazano korzystny wpływ poroforów endotermicznych serii Hydrocerol na zmniejszenie masy wyprasek oraz stan ich powierzchni, skurcz przetwórczy, zapadnięcia i wypaczenia. W przypadku wyprasek z mieszaniny

PE-HD i PP z poroforem uzyskano 15% zmniejszenie masy przy skróceniu czasu całego cyklu wtryskiwania o 20% w porównaniu do wyprasek litych. Przy wytwarzaniu małych wyprasek z mieszaniny polimerowej EVA-PE-TPE z poroforem Hydrocerol uzyskano 50% redukcję masy. W pracy zasugerowano stosowanie niewielkiej ilości poroforu w celu wyeliminowania zapadnięć i zmniejszenia skurczu przetwórczego wyprasek. Stwierdzono jednak pogorszenie połysku powierzchni wyprasek (matowienie). W celu uzyskania korzystnego połysku zalecano zmianę parametrów przetwórstwa oraz dodanie do tworzywa uplastycznionego z poroforem środków powodujących lepsze rozpuszczenie poroforu w tworzywie uplastycznym. W przypadku wyprasek z PP i ABS na skutek dodania poroforu możliwe było wyeliminowanie wypaczeń i zmniejszenie masy wyprasek o 20%.

W pracy [27] zbadano wpływ zawartości poroforu (dodawanego w ilościach $0,4 \div 1,6\%$ masy tworzywa), temperatury formy ($40 \div 85^{\circ}\text{C}$), temperatury wtryskiwania ($160 \div 190^{\circ}\text{C}$), ciśnienia wtryskiwania ($70 \div 142\text{ MPa}$) i przeciwcisnienia ($0 \div 45\text{ MPa}$) na strukturę wyprasek wtryskowych z PE-LD z poroforem egzotermicznym (Celogen 754-A). Celem badań było ustalenie optymalnych warunków wtryskiwania do wytwarzania wyprasek o cienkim litym naskórku i małych, gęsto i równomiernie rozłożonych porach. Wykazano, że zawartość poroforu i ciśnienie wtryskiwania mają największy wpływ na jakość struktury porowatej. Natomiast temperatura formy oddziałuje znacząco na grubość litego naskórka. Zależność pomiędzy temperaturą formy a wielkością i gęstością porów była nieistotna. Przeciwcisnienie uplastyczniania decydowało o grubości naskórka, wielkości porów i gęstości uzyskanej struktury porowatej. Ze wzrostem przeciwcisnienia uplastyczniania zwiększała się grubość naskórka oraz wielkość porów, malała jednak ich ilość, co przyczyniało się do zwiększenia gęstości całej wypraski. Temperatura wtryskiwania miała niewielki wpływ na gęstość wyprasek. Autorzy pracy zasugerowali następujące optymalne parametry wytwarzania wyprasek z PE-LD z poroforem: zawartość poroforu 1,2%, temperatura formy 85°C , temperatura wtryskiwania 180°C , ciśnienie wtryskiwania 142 MPa, przeciwcisnienie 0 MPa.

Wyniki licznych badań wpływu parametrów przetwórstwa na właściwości i strukturę wyprasek uzyskanych z polipropylenu napełnianego włóknami drzewnymi, do którego dodano porofory chemiczne, w celu uzyskania struktury mikroporowatej przedstawili w swoich pracach A. K. Błędzki i O. Faruk [28-30]. W pracy [29] zamieszczono wyniki badań właściwości i struktury wyprasek z polipropylenu z dodatkiem włókien drzewnych (dodawanych w ilościach 30 i 50% masy granulatu) z kompatybilizatorem (bezwodnikiem kwasu maleinowego), litych, oraz z $2 \div 5\%$ zawartością egzotermicznego poroforu chemicznego (Hydrocerol 530). Na rysunku 14 przedstawiono przykładowe struktury uzyskane dla wyprasek z PP z 30% zawartością napełniacza oraz z 2% (a) i 5% (b) zawartością poroforu.



Rys. 14. Struktura wyprasek z PP z 30% zawartością napelniacza w postaci włókien drzewnych oraz 2% (a) i 5% (b) zawartością poroforu [29]

Wykazano, że 2% zawartość poroforu pozwala na uzyskanie drobnej, mikroporowatej struktury. Użycie poroforu spowodowało zmniejszenie masy wyprasek, maksymalnie o 30%, nie powodując znacznego spadku ich wytrzymałości na rozciąganie. Ponadto w pracy [28] wykazano, że, w przypadku tych samych wyprasek, wraz ze zwiększeniem temperatury formy z 80 do 110°C, chropowatość powierzchni wyprasek uległa zmniejszeniu o 70%.

Badano również właściwości wyprasek z polipropylenu z napelniaczem w postaci włókien drzewnych (dodawanych w ilości 30% w stosunku do masy tworzywa) i z 4% zawartością poroforu endotermicznego ESC 5313 [26]. Wykazano, że najbardziej korzystna dla uzyskania drobnej, mikroporowatej struktury, temperatura przetwórstwa mieszaniny z poroforem wynosi 160°C. Na skutek zastosowania poroforu udało się zredukować masę tych wyprasek o 25% w stosunku do wyprasek litych. W badaniach strukturalnych wykazano, że struktura wyprasek porowatych jest uzależniona od położenia miejsca doprowadzania tworzywa do gniazda formującego. W obszarach położonych blisko miejsca doprowadzania tworzywa do gniazda formującego występowały równomiernie rozłożone, liczne pory, podczas gdy w obszarach odległych od tego miejsca porów było mniej. Przyczynia się to do występowania odmiennych właściwości mechanicznych w różnych częściach wypraski. Próbkę uzyskaną z obszarów położonych w bliskiej odległości od miejsca doprowadzania tworzywa (w których zaszło intensywne porowanie), charakteryzowały się mniejszą wytrzymałością na rozciąganie niż próbki uzyskane z obszarów położonych w większej odległości od tego miejsca. W badaniach wytrzymałości na zginanie, korzystne wyniki uzyskano jednak dla próbek pobranych z obszarów położonych bliżej miejsca doprowadzania tworzywa.

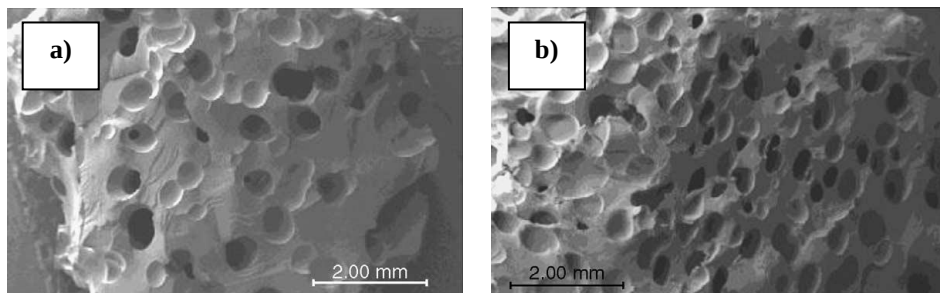
Autorzy patentu amerykańskiego [63] zasugerowali stosowanie poroforów w celu wzmocnienia wytrzymałości wyprasek z obszarami w których występują łączenia strumieni tworzywa. Zbadano wypraski z polietylenu z 25% zawartością miki i 0,6% zawartością poroforu endotermicznego (mieszaniny kwasu wielokarboksylowego i węglanu nieorganicznego).

Zaobserwowano, że wypraski nie pękały w obszarach łączenia strumieni tworzywa. Ponadto wypraski porowate z obszarami łączenia strumieni tworzywa miały większą wytrzymałość na rozciąganie niż wypraski lite bez tych obszarów i lite z obszarami łączenia strumieni tworzywa.

Hornsby P. E. i współpracownicy [64] badali wpływ budowy gniazda formującego formy wtryskowej oraz sposobu doprowadzania tworzywa do gniazda na właściwości mechaniczne i strukturę wyprasek z polipropylenu z 30% zawartością włókna szklanego i 0,07 oraz 0,35% zawartością poroforu egzotermicznego Genitron EPB. W badaniach użyto formy doświadczalne z gniazdami o różnej wysokości ($6 \div 20$ mm). Badano również wypraski z obszarami łączenia strumieni tworzywa. Próbkę wytwarzano przy dwóch różnych czasach wtrysku (1,2 i 3,1 s), co przekładało się na uzyskanie dwóch różnych prędkości wtryskiwania. Wykazano, że stosunek grubości rdzenia do naskórka wyprasek jest taki sam w całej wyprasce, jedynie w narożach występuje większy udział struktury litej. Większy udział struktury porowatej zaobserwowano w wypraskach o dużej grubości. Czas wtrysku miał niewielki wpływ na właściwości mechaniczne wyprasek bez obszarów łączenia strumieni tworzywa, wpłynął jednak znacznie na właściwości mechaniczne i strukturę wyprasek z obszarami łączenia strumieni tworzywa. W wypraskach porowatych z obszarami łączenia strumieni tworzywa, uzyskiwanych przy małej prędkości wtryskiwania, zauważono znaczne polepszenie wytrzymałości na rozciąganie, która była większa niż wytrzymałość wyprasek porowatych bez obszarów łączenia strumieni tworzywa. Tłumaczono to dużym udziałem warstwy litej w tych obszarach.

W pracy R. Lipskiego [32] badano właściwości wyprasek z PE-HD porowanych z użyciem poroforu endotermicznego (Hydrocerol CF40E) i egzotermicznego (Genitron EPE), dodawanych w ilościach $0,5 \div 1,5\%$. Wykazano istotny wpływ dodatku poroforu na obniżenie właściwości mechanicznych: wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia względnego przy zerwaniu, naprężenia przy zerwaniu i uderności. Porofor spowodował ponadto zwiększenie wskaźnika szybkości płynięcia tworzywa MFR oraz obniżenie temperatury mięknięcia wg. Vicata.

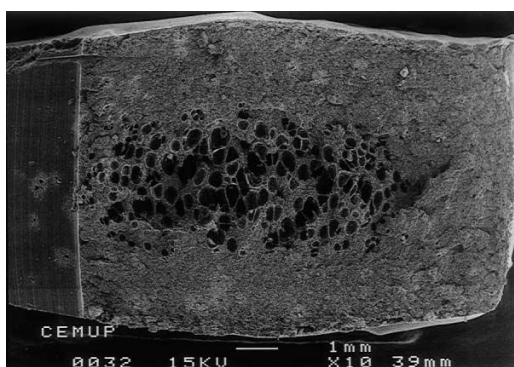
Zastosowanie wtryskiwania porującego z poroforem chemicznym w inżynierii biomedycznej do wytwarzania biodegradowalnych rusztowań tkankowych przedstawione zostało w pracach [31]. Autorzy pracy [33] zbadali dwie mieszaniny polimerowe biodegradowalne: skrobię restrukturyzowaną z 50% zawartością poli(etylenu-co-alkoholu winylowego) SEVA-C i skrobię restrukturyzowaną z 70% zawartością polilaktydemu(poli (kwasu mlekowego)) SPLA. Jako poroforu użyto azodikarbonamidu dodawanego w ilościach $0,1 \div 0,3\%$. W badaniach strukturalnych wykazano podobne struktury dla obu mieszanin, podobną wielkość i kształt porów. Przykładowe obrazy przełomów wyprasek obserwowane za pomocą mikroskopu skaningowego przedstawiono na rys. 15.



Rys. 15. Struktury rusztowań tkankowych wytwarzanych ze skrobi restrukturyzowanej z dodatkiem: a) SPLA z 0,1% zawartością porofozu, b) SEVA-C z 0,3% zawartością porofozu [33]

Stwierdzono, że wielkość porów i rodzaj otrzymywanej struktury porowatej mogą być łatwiej kontrolowane w procesie wtryskiwania skrobi i SPLA, aniżeli skrobi i SEVA-C. Wytrzymałość na ściskanie była ponad czterokrotnie większa w przypadku mieszaniny skrobi i SPLA z poroforem. Zmiana masy wyprasek zależy głównie od warunków wtryskiwania i jest podobna w przypadku dwóch badanych mieszanin polimerowych.

Gomes M. E. i współpracownicy [31] zbadali mieszaniny: skrobi kukurydzianej z zawartością poli(etylenu-co-alkoholu winylowego) SEVA-C i skrobi kukurydzianej z octanem celulozy (SCA). Jako porofoz użyto kompozycji opartej na kwasie karboksylowym o nazwie handlowej Hostalon P 9947. Porofoz dodawany był w ilościach $5 \div 20\%$ masy mieszaniny z SEVA-C i $5 \div 10\%$ masy mieszaniny SCA. Przykładowy obraz struktury porowatej uzyskanej z przełomu wypraski porowatej z mieszaniny SCA za pomocą mikroskopu skaningowego, przedstawiono na rys. 16.



Rys. 16. Morfologia przełomu wypraski z mieszaniny SCA z 5% zawartością porofozu [31]

Wykazano, że mieszaniny oparte na polimerze SCA mają lepsze właściwości wytrzymałościowe niż mieszaniny z SEVA-C. Spadek wytrzymałości na rozciąganie wynosił maksymalnie 21% dla wyprasek porowatych z SEVA-C i 9% dla wyprasek porowatych z SCA, w porównaniu do wyprasek litych. Wykazano wzrost sztywności wyprasek porowatych o około 12% dla SEVA-C i 25% dla SCA w stosunku do wyprasek litych, spowodowany zwiększonym ciśnieniem docisku wywołanym rozrostem struktury porowatej. W badaniach udarności stosowano próbki z karbem otrzymane z mieszaniny SEVA-S. Obecność poroforu w ilości 10% w stosunku do masy mieszaniny, wywołała spadek udarności o 42%.

W przypadku wyprasek z dodatkiem poroforu chemicznego, na otrzymaną strukturę ma wpływ rodzaj poroforu (endotermiczny lub egzotermiczny). Istotne znaczenie mają również parametry procesu wtryskiwania porującego. W dostępnej literaturze spotyka się często przybliżone wartości parametrów procesu wtryskiwania porującego, nieliczne są jednak prace, w których zamieszczono wyniki badań wpływu tychże parametrów na właściwości i strukturę wyprasek wtryskowych. Dotychczasowe, opublikowane wyniki badań procesu wtryskiwania porującego pozwoliły na ocenę możliwości oddziaływania na jakość wyprasek wtryskowych poprzez zastosowanie poroforu chemicznego i wybór warunków wtryskiwania odpowiednio do ilości i rodzaju poroforu.

Literatura

- [1] Bociaga E., *Specjalne metody wtryskiwania tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 2008.
- [2] Osswald T. A., Turng L-S., Gramann P.J., *Injection Molding Handbook*, Hanser Publisher, Munich, Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati 2001.
- [3] Potsch G., Michaeli W., *Injection Molding. An Introduction*, Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati, 1995.
- [4] *Przetwórstwo tworzyw polimerowych, podstawy logiczne, formalne i terminologiczne*, praca zbiorowa pod red. R. Sikory, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006.
- [5] Sikora R., *Przetwórstwo Tworzyw Wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1993, s. 223-226.
- [6] Smorawiński A., *Technologia wtrysku*, WNT, Warszawa 1989.
- [7] Bieliński M., *Techniki porowania tworzyw termoplastycznych*, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz 2004.
- [8] Čatič I., Johannaber F., *Injekcijsko Prešanje Polimera i Ostalih Materijala*, Biblioteka Polimerstvo – Serija Crvena, Zagreb 2004.

- [9] *Foam Processing*, Materiały informacyjne firmy Ferromatik Milacron – Europe: <http://www.ferromatik.plyworld.de>
- [10] Habibi-Naini S., Schlummer Ch., *A New and Flexible Process for Thermoplastic Foams*, ANTEC 2005, s. 470.
- [11] Johannaber F., *Kunststoffe Maschiner Fuhrer*, Carl Hanser Yerlag, München-Wien 1992.
- [12] Michaeli W., Habibi-Naini S., *Saving Time by Foam Injection Molding*, ANTEC 2004, s. 812.
- [13] Osswald T. A., Turng L-S., Gramann P.J., *Injection Molding Handbook*, Hanser Publisher, Munich, Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati 2001.
- [14] Zwierzyński A., *Nowoczesne technologie wtryskiwania*, Mechanik 2000, nr 11, s. 787.
- [15] Engel Foammelt, *Light Parts for Heavy Duty*, <http://www.trexel.com/AnwendTechnik> 2005.pdf.
- [16] Eaves D., *Handbook of Polymer Foams*, Rapra Technology Limited, U.K., Shawbury 2004, s. 32.
- [17] Harper C. A., *Modern Plastics Handbook*, McGraw-Hill Professional Publishing, U.S.A, Ohio 2000, s. 263.
- [18] *Hydrocerol, Chemical Foaming and Nucleating Agents*, Materiały informacyjne firmy Clariant, Clariant Corporation, U.S.A. 2007.
- [19] Michalska M., *Czym spieniać? Chemiczne i fizyczne środki spieniające*, Rynek Tworzyw 2/2000.
- [20] Throne J. L., *Thermoplastic Foam Extrusion: an Introduction*, Carl Hanser Verlag, Munich 2004, s. 13.
- [21] Garbacz, T., Tor A., *Polimery*, 2007, 52, s. 286.
- [22] Koszkuł J., *Materiały polimerowe*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999, s. 68.
- [23] Lutz John T., Grossman Richard F., *Polymer Modifiers and Additives*, Marcel Dekker Inc., U.S.A., New York 2001, s. 482-490.
- [24] Maciaszek S., *Porofory – środki spieniające dla tworzyw sztucznych*, Chemik 1, 1980, s. 11-16.
- [25] Hörr M., Schönherr O., *Wykorzystanie zalet ekonomicznych technologii MuCell*, Materiały techniczne firmy Ticona Kelsterbach 2000.
- [26] Błędzki A. K., Faruk O., *Influence of Processing Temperature on Microcellular Injection-Moulded Wood-Polypropylene Composites*, Macromolecular Materials and Engineering, vol. 291 Issue 10, s. 1226-1232.
- [27] Reza Barzegari M., Rodrigue D., *The Effect of Injection Molding Conditions on the Morphology of Polymer Structural Foams*, Polymer Engineering and Science, 2009.

- [28] Błędzki A. K., Faruk O., *Effects of the Chemical Foaming Agents, Injection Parameters, and Melt-Flow Index on the Microstructure and Mechanical Properties of Microcellular Injection-Molded Wood-Fiber/Polypropylene Composites*, Published online in Wiley InterScience(<http://www.interscience.wiley.com>).
- [29] Błędzki A. K., Faruk O., *Microcellular Injection Molded Wood Fiber-PP Composites: Part I - Effect of Chemical Foaming Agent Content on Cell Morphology and Physico-mechanical Properties*, Journal of Cellular Plastics, 2006; vol. 42, s. 63-76.
- [30] Błędzki A. K., Faruk O., *Microcellular Injection Molded Wood Fiber-PP Composites: Part II - Effect of Wood Fiber Length and Content on Cell Morphology and Physico-mechanical Properties*, Journal of Cellular Plastics, 2006; vol. 42, s. 77-88.
- [31] Gomes M. E., Ribeiro A. S., Malafaya P. B., Reis R. L., Cunha A. M., *A New Approach Based on Injection Moulding to Produce Biodegradable Starch-based Polymeric Scaffolds: Morphology, Mechanical and Degradation Behavior*. Biomaterials 22 2001, s. 883-889.
- [32] Lipski R., *Spienianie polietylenu podczas przetwórstwa wtryskowego*, Praca zbiorowa pod redakcją Gabriela Wróbla: Polimery i kompozyty konstrukcyjne, Cieszyn 2010.
- [33] Neves Nuno M., Kouyumdzhiev A., Rui Reis L., *The Morphology, Mechanical Properties and Ageing Behavior of Porous Injection Molded Starch-based Blends for Tissue Engineering Scaffolding*, Materials Science and Engineering, 2005, s. 195-200.
- [34] *Sink Mark Reduction in High Pressure Injection Molding Applications*, Materiały informacyjne firmy Bergen International.
- [35] Structural Foam Process: <http://www.horizonplastics.ca>.
- [36] *Wtrysk tworzyw spienionych*, Materiały informacyjne firmy Battenfeld: <http://www.battenfeld.pl>.
- [37] Bravo V. L., Hrymak A. N., *Nozzle Injection of Physical Blowing Agents in the Injection Molding of Microcellular Foams*, International Polymer Processing 2005, nr 2, s. 149.
- [38] Hwang S. S., Chen S. Ch., Chung M. H., *Study on the Mechanical Properties of Microcellular Injection Molded Parts*, ANTEC 2005, s. 776.
- [39] Hyde L. J., Kishbaugh L. A., *The MuCell Injection Molding Process: A Strategic Cost Savings Technology for Electronic Connectors*, Materiały International Institute of Connector and Interconnection Technology, Inc. (IICIT) Annual Symposium, Trexel, Inc. 2003.
- [40] MuCell Process, <http://www.trexel.com>.
- [41] Błędzki A. K., Faruk O., Kirschling H., Klihn J., Jaskiewicz A., *Microcellular Polymers and Composites*, Polimery 2006, 51, nr 10, s. 697.
- [42] Ergocell, *Combining Stability with Lightness*, <http://www.dpg.com>.
- [43] Plastic Processing, *Opitifoam*, <http://www.sulzerchemtech.com>.

- [44] *Machines for Microcellular Moulding MuCell Processes*, Prezentacja techniczna firmy Krauss-Maffei, <http://www.plastics-bavaria.ro>.
- [45] Microcellular Plastics Lab, <http://faculty.washington.edu/vkumar/microcel>
- [46] Palutkiewicz P., *Praca doktorska pt. „Badanie zjawisk w procesie wytwarzania wyprasek wtryskowych z tworzyw termoplastycznych z poroforem”*, Politechnika Częstochowska 2011.
- [47] Bravo V. L., Hrymak A. N., *Nozzle Injection of Physical Blowing Agents in the Injection Molding of Microcellular Foams*, International Polymer Processing 2005, nr 2, s. 149.
- [48] Akzo Nobel Industrial Coatings Sp. z o.o., *Expancel – spienianie mikrosferami*, Tworzywa Sztuczne i Chemia R.7 nr 3(40), s. 45-46.
- [49] Eaves D., *Handbook of Polymer Foams*, Rapra Technology Limited, U.K., Shawbury 2004, s. 32-33.
- [50] Fortis Plastics: <http://www.fortisplasticsgroup.com>.
- [51] Błędzki A.K., Kirschling H., Kflhn J., *Mikroporowacenie za pomocą przeciwności w formie oraz precyzyjnego otwierania formy*, Czasopismo Techniczne, Mechanika 2006, z. 6-M, s. 47.
- [52] Gong S., Yuan M., Chandra A., Kharbas H., Osorio A., Turng L. S., *Microcellular Injection Molding*, International Polymer Processing 2005, nr 2, s. 202.
- [53] Goodship V., Ogur E., *Polymer Processing with Supercritical Fluids*, Rapra Technology Limited, U.K., Shawbury 2004.
- [54] Elfving K., *Expandable Microspheres as the Blowing Agent Keep Control of the Foaming Process*, Blowing Agents 99 Conference Proceedings, Blowing Agent Systems, Formulation and Processing Conference, UK, Rapra Technology Ltd. 1999.
- [55] Elfving K., *Foaming Plastics With Expancel Microspheres*, Blowing Agent Systems: Formulations and Processing, Rapra Technology Ltd. 1998.
- [56] *Микросферы Expancel и области их применения*, Prezentacja techniczna firmy Expancel, <http://www.akzonobel.com>.
- [57] *Mikrosfery w wyrobach termoplastycznych*, Biuletyn Techniczny nr 24, <http://www.akzonobel.com>.
- [58] Tor A., Samujło B., *Badania termowizyjne procesu wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu)*, Przetwórstwo Tworzyw, nr 4 (136) 2010, s. 225-227.
- [59] Elfving K., *New Developments with Expandable Microspheres*, Blowing agents and foaming processes 2003, Germany, Munich 2003.
- [60] Patent amerykański nr 720 2284 (2009).
- [61] *Mikrosfery Expancel*, Prezentacja techniczna, Biuletyn Techniczny nr 40, <http://www.akzonobel.com>.
- [62] Patent amerykański nr 5418257 (2007).

- [62] Whelan N., Witte A. Holzberg T., *Hydrocerol – The Right Chemical Foaming Agents for Your Application*, materiały Clariant Masterbatch GmbH & Co. OHG.
- [63] Patent amerykański nr 5252618 (2007).
- [64] Hornsby P. R., Head I. R., Rusell D. A. M.: *The Effects of Moulding Geometry on the Structure and Mechanical Properties of Fibre-reinforced Polypropylene Structural Foam Mouldings*, Journal of Materials Science 21 (1986), s. 3279-3286.

3. Maszyny i narzędzia stosowane do nowych technologii

3.1. Głowice do współwytłaczania

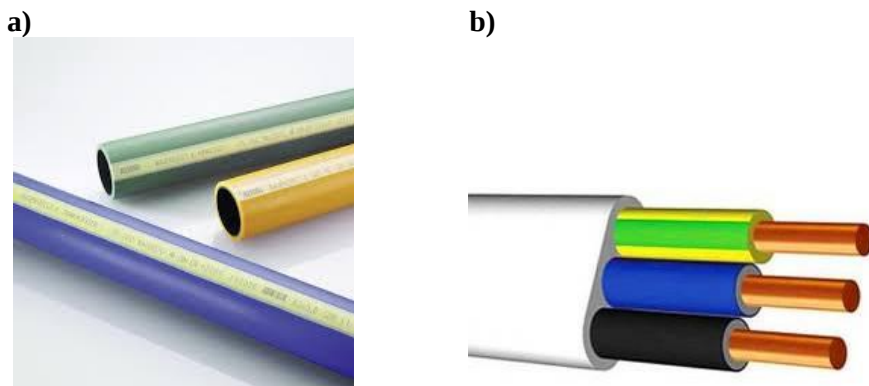
Wstęp

W nowoczesnych wytworach wytłaczanych, coraz częściej względy techniczne i ekonomiczne powodują, że wytłoczyna ma budowę złożoną. Może ona składać się z dwóch, trzech lub większej liczby warstw tworzyw, różniących się właściwościami i strukturą, bądź rzadziej z tego samego tworzywa ale o różnym kolorze. Przykładami takich wytworów są: rury osłonowe lub wodociągowe, taśmy, folie, a w przypadku współwytłaczania z rozdmuchiwaniem różnego rodzaju zbiorniki, butelki i pojemniki (rys. 1).



Rys. 1. Przykład wytworów współwytłaczanych: a) rura trójwarstwowa (Biomerics USA), b) pojemnik wielowarstwowy (Alcion Plasticos, Hiszpania)

Poszczególne warstwy wytłoczyny, z uwagi na odmienne warunki uplastyczniania lub różne składniki dodatkowe wprowadzane do jej masy, wymagają stosowania odrębnych układów uplastyczniających, które pozwalają na doprowadzenie tworzywa przy zadanych warunkach (temperatura, ciśnienie, wydajność) do jednej głowicy wylazarskiej nazywanej głowicą do współwytłaczania [1, 2]. Konstrukcja głowicy do współwytłaczania, odpowiednio dobrana do określonego rodzaju wytworu musi więc zapewniać prawidłowy przepływ poszczególnych warstw tworzyw przez układ kanałów przepływowych oraz odpowiedni przebieg procesów fizycznych i chemicznych, celem nadania wytłoczynie wymaganego kształtu, określonych właściwości, struktury, a także wzajemnego położenia elementów współwytłaczanych, np. barwnych pasków wzdlużnych (rys. 2).



Rys. 2. Przykład wytłoczyny wielokolorowej: a) rura z paskami wzdłużnymi (FV Plast, a.s., Czech Republic), b) przewód elektryczny trójżyłowy o różnych kolorach powłok zewnętrznych (Eltrox, Polska)

Głowicę do współwytłaczania z otwartym gniazdem formującym mocuje się do części zakończeniowej głównego układu uplastyczniającego wytłaczarki. W zależności od rozmiarów głowicy można to zrealizować na wiele sposobów. W przypadku małych głowic za pomocą połączenia śrubowego lub połączeń śrubowo-sworzniowych, na ogół zawiasowych z pierścieniem kształtowym wkręcanym. Natomiast w przypadku większych głowic, za pomocą połączeń śrubowo-sworzniowych, półpierścieni kształtowych nasadzanych, skręcanych śrubami oraz dodatkowych połączeń śrubowych z pomocniczym podparciem pionowym (głowice wzdłużne).

Znane są także rozwiązania mocowania głowicy do układu uplastyczniającego poprzez dostawienie lub zamocowanie do układu urządzeń pomocniczych przygotowawczych takich jak filtr tworzywa, pompa zębata lub mieszadło statyczne, zapewniające na przykład: polepszenie jakości otrzymywanej wytłoczyny poprzez zwiększenie stopnia homogenizacji tworzywa. W takich przypadkach głowicę do współwytłaczania łączy się z ostatnim urządzeniem pomocniczo-przygotowawczym, położonym najdalej od układu uplastyczniającego wytłaczarki.

Wymagania stawiane głowicom do współwytłaczania

Konstrukcja głowicy do współwytłaczania, niezależnie od jej przeznaczenia, powinna uwzględniać ogólne wymagania, umożliwiające prowadzenie prawidłowego procesu przetwórstwa otrzymywanego wytworu wielotworzywowego (wielokolorowego) [1, 2, 3]. Wymagania te dotyczą przede wszystkim:

- zapewnienia prawidłowego przepływu tworzywa w kanałach przepływowych, tak aby w rezultacie uzyskać wymagany kształt oraz wymiary wytłoczyny,

- umożliwienia prowadzenia procesu wytłaczania z jak największym natężeniem przepływu tworzywa,
- wykluczenia tworzenia się stref zastoju tworzywa w głowicy poprzez odpowiednie ukształtowanie cech geometrycznych kanałów przepływowych, oraz zapewnienie dostatecznego oporu przepływu tworzywa,
- zagwarantowania właściwego mieszania i ujednolodnienia tworzywa, a także stabilizacji ciśnienia z określoną dużą wartością,
- zapewnienia dostatecznej wytrzymałości, w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury, poszczególnych elementów konstrukcyjnych głowicy oraz ich połączeń,
- nadania odpowiednio dużej masy głowicy i zwartości jej konstrukcji, ze względu na wymaganą stabilność cieplną, a także jak najmniejszej liczby płaszczyzn podziału, ze względu na jej szczelność,
- zabezpieczenia powierzchni kanałów przepływowych głowicy przed agresywnym działaniem niektórych tworzyw,
- umożliwienia regulacji natężenia wypływu tworzywa z dyszy głowicy, w przypadku konieczności wpływania na zalecane parametry procesu wytłaczania, w szczególności na parametry panujące w głowicy wytłaczarskiej.

W ogólnie dostępnej literaturze oraz w licznych opisach patentowych znane są rozwiązania konstrukcyjne głowic do współwytłaczania, różniące się między sobą konstrukcją poszczególnych zespołów funkcjonalnych głowicy, sposobem działania, oraz sposobem doprowadzenia tworzywa przetwarzanego do dyszy głowicy wytłaczarskiej [4, US patents no: 4838778, 5240396, 20120153530, 20140186519].

Podział głowic do współwytłaczania

Głowice do współwytłaczania można podzielić na dwie główne grupy w zależności od rodzaju otrzymywanego wytworu oraz od położenia dyszy lub dysz głowicy względem układu uplastyczniającego. Do pierwszej grupy zalicza się głowice do: kształtowników, folii rurowej, płyt i folii płaskiej, powlekania, rozdmuchiwania pojemników.

Do drugiej grupy zalicza się głowice:

- wzdlużne (proste), których wlot i wylot tworzywa znajdują się w jednej osi, pokrywającej się z osią układu uplastyczniającego wytłaczarki,
- kątowe (skośne), w których wlot tworzywa będący w osi układu uplastyczniającego jest pod pewnym kątem w stosunku do osi wylotu tworzywa,
- poprzeczne (krzyżowe), gdzie wlot i wylot tworzywa są usytuowane prostopadle względem siebie.

Uwzględniając natomiast w podziale głowic do współwytłaczania kierunek przepływu tworzywa względem osi korpusu głównego głowicy, głowice mogą być wzdłużne, kątowe, poprzeczne oraz śrubowe [2], przy czym te ostatnie mogą być zarówno wzdłużne, jak i poprzeczne.

Wytwory z tworzyw otrzymywane w procesie wytłaczania za pomocą głowic do współwytłaczania, mogą być lite oraz porowate. Z tego też względu głowice do współwytłaczania i otrzymywania wytłocznin wielotworzywowych lub wielokolorowych litych i porowatych, pod względem budowy, mogą różnić się między sobą – stąd można wyróżnić głowice przeznaczone wyłącznie do tworzyw litych oraz głowice do tworzyw porowatych [5].

Konstrukcja głowic do współwytłaczania

W konstrukcjach głowic do współwytłaczania można wyróżnić kilka zespołów funkcjonalnych, które określa się w zależności od zadania, jakie spełniają w głowicy. Są to zespoły:

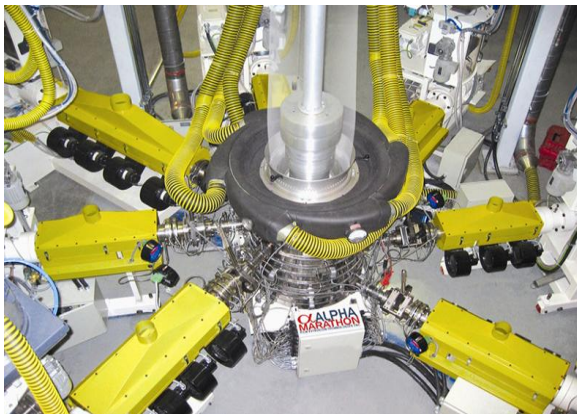
- kształtujący (w tym dysza głowicy) – bezpośrednio nadający wytworowi kształt i wymiary przekroju poprzecznego przy uwzględnieniu zjawiska skurczu przetwórczego (pierwotnego i wtórnego) oraz efektu Barusa,
- integracyjny – łączący głowicę z cylindrem układu uplastyczniającego,
- kanałów przepływowych – wlotowy i rozprowadzający oraz czasami rozdzielający tworzywo,
- nagrzewający wraz z układem pomiaru i regulacji temperatury,
- elementów ustalających, centrujących i łączących,
- uzupełniający, którym może być na przykład zespół napędowy rdzenia obrotowego lub dyszy obrotowej albo siłownik hydrauliczny, wyciskający tworzywo ze zbiornika akumulacyjnego głowicy [2, 6].

Cechą wspólną wszystkich rozwiązań konstrukcyjnych głowic do współwytłaczania jest to, że każda głowica ma strefę prowadzenia równoległego tworzywa, czyli dyszę, w której wymiary szczeliny pozostają stałe na długości strefy. W strefie tej następuje relaksacja powstałych naprężeń i odkształceń tworzywa uplastycznionego, jak również w warunkach ustalonej temperatury i ciśnienia konstrytuują się wymiary i właściwości wytworu wytłaczanego, zwłaszcza jego warstwy wierzchniej.

Rodzaje głowic do współwytłaczania

Najczęściej współwytłacza się kształtowniki wielotworzywowe, w tym rury, a także płyty i folie metodą współwytłaczania z rozdmuchiwanym swobodnym (rys. 3 oraz rys. 4). Bardzo często współwytłaczanie jest wykorzystywane do otrzymywania pojemników wielotworzywowych metodą współwytłaczania z rozdmuchiwanym w formie (rys. 5) oraz do wytwarzania kabli metodą współwytłaczania powlekającego (rys. 6). Narzędziem w metodach współwytłaczania

tworzyw jest głowica współwylączarska zbudowana w ten sposób, że umożliwia uzyskanie jednego wytworu z jednoczesnym wykorzystaniem wielu układów uplastyczniających [1, 7].



Rys. 3. Przykład wielotworzywowego (folia siedmio-warstwowa) współwylączania z rozdmuchiwanym (Alpha Marathon Film Extrusion Technologies Inc., Canada)

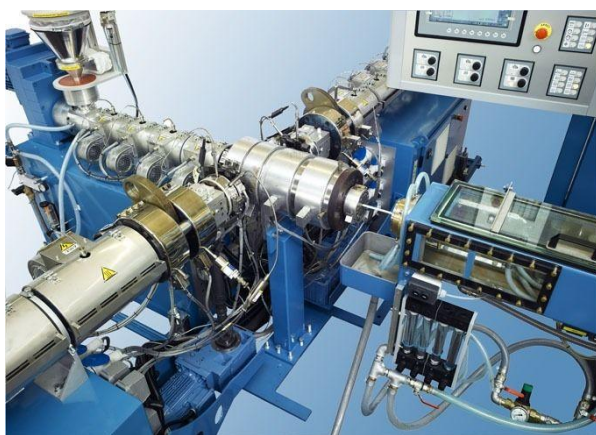


Rys. 4. Przykład wielotworzywowego (taśma ośmio-warstwowa) współwylączania taśmy (Welex, USA)

W każdym układzie znajduje się inne tworzywo lub tworzywo o innym kolorze. Liczba układów uplastyczniających wylączarek wynosi zazwyczaj od 2 do 7 i jest równa liczbie tworzyw (o tej samej lub różnej strukturze) użytych do otrzymania wytworu wielokolorowego lub wielotworzywowego.



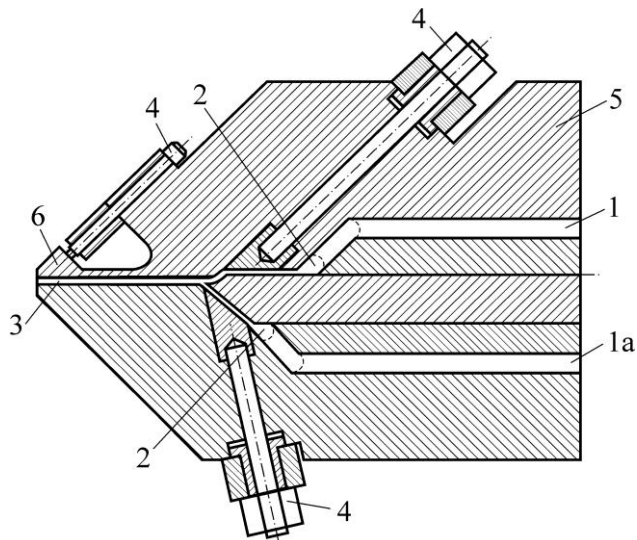
Rys. 5. Wygląd stanowiska technologicznego do współ-wytłaczania z rozdmuchiwaniem w formie pojemników trójwarstwowych (Zhangjiagang Mars Packing Machinery Co., Ltd., China)



Rys. 6. Fragment linii technologicznej współwytłaczania powlekającego kabli elektrycznych – kabel trójwarstwowy lub trójkolorowy (Manex, Polska)

Można rozróżnić dwa rodzaje głowic do wytworów wielotworzywowych. Chronologicznie pierwszą jest głowica do współwytłaczania wytworu o małym i prostym polu przekroju poprzecznego (rys. 7), jednak współcześnie coraz rzadziej jest ona stosowana. Składa się z trzech głównych elementów konstrukcyjnych: zasilającego, łącznikowego oraz głowicy właściwej [6, 8].

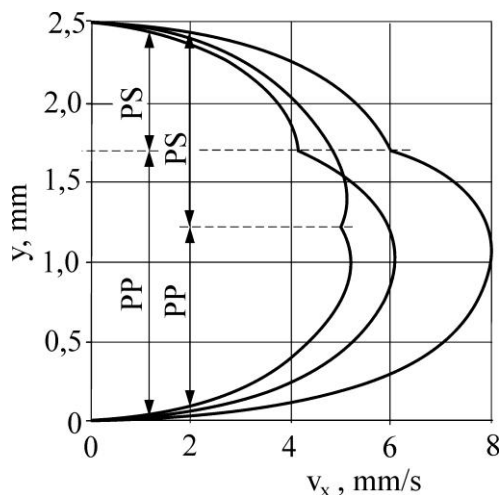
Ostatnim elementem głowicy jest głowica właściwa, którą najczęściej jest głowica do wytworów jednotworzywowych lub jeszcze prostsza płyta płaska z otworem przelotowym o polu przekroju poprzecznego odpowiadającym kształtowi i wymiarom przyszłego wytworu. Wadą tego rodzaju głowic są przede wszystkim trudności w wytłaczaniu różnych tworzyw, spowodowane ich heterogenicznymi właściwościami, głównie reologicznymi oraz niemożliwość regulacji grubości poszczególnych warstw tworzyw. Natomiast do zalet należy zaliczyć prostą budowę i niskie koszty wykonania [9].



Rys. 8. Schemat głowicy współwytłaczarskiej do folii płaskiej dwuwarstwowej: 1 – kanał wlotowy tworzywa pierwszego, 1a – kanał wlotowy tworzywa drugiego, 2 – kanał rozprowadzający, 3 – dysza głowicy, 4 – śruba regulacyjna, 5 – korpus głowicy, 6 – listwa regulacyjna [6]

W głowicy do współwytłaczania występuje, najczęściej kilka niezależnych zespołów kanałów przepływowych, które łączą się we wspólnym zespole kształtującym, a najczęściej w dyszy głowicy. Zaletą tego rozwiązania jest możliwość współwytłaczania różnych tworzyw, nawet znacznie odmiennych pod względem struktury i właściwości, a także indywidualnej regulacji grubości oraz przepływu poszczególnych strumieni tworzywa, stanowiących kolejne warstwy wytworu. Używa się jej powszechnie do otrzymywania folii i kabli wielowarstwowych, również z warstwą porowatą, a także kształtowników i pojemników wielowarstwowych.

Przepływ tworzywa w głowicy wytłaczarskiej wielotworzywowej, a w szczególności w jej dyszy powinien spełniać te same warunki co przepływ tworzywa w głowicy jednotworzywowej. Jednak, zapewnienie na przykład jednakowej prędkości przepływu tworzywa w dyszy głowicy wielotworzywowej jest znacznie trudniejsze, ponieważ w kanałach przepływowych znajdują się różne tworzywa, a więc także o innej charakterystyce reologicznej (rys. 9).



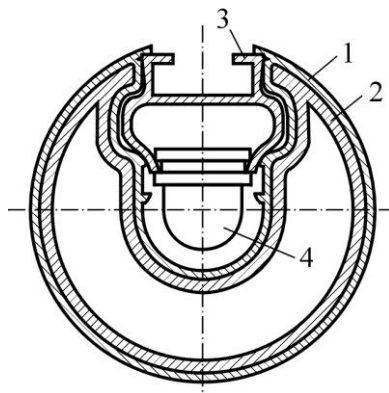
Rys. 9. Profile prędkości v_x przepływu tworzywa w dyszy, podczas współwytłaczania PP oraz PS; wysokość dyszy $y = 2,5$ mm, dysza o prostokątnym polu przekroju poprzecznego [1]

Opis badań własnych

W Katedrze Procesów Polimerowych Politechniki Lubelskiej rozpoczęto realizację projektu, którego celem jest opracowanie wyrobów nowej generacji o obniżonej palności i zwiększonej odkształcalności na bazie polietylenu – hybrydowych kanałów prowadzących o wewnętrznej powierzchni rozwiniętej geometrycznie z przeznaczeniem na oprawy oświetleniowe LED, przede wszystkim dla szeroko rozumianego sektora reklamowego. Kanał ten będzie wytwarzany w procesie współwytłaczania dwutworzywowego za pomocą głowicy do współwytłaczania.

Koncepcja oryginalnego, hybrydowego kanału prowadzącego z przeznaczeniem na oprawy oświetleniowe będzie zgodna z zamieszczonym opisem w polskim zgłoszeniu patentowym nr P-396349 oraz Międzynarodowym zgłoszeniu Nr PCT/PL2008/000040. Hybrydowy kanał prowadzący zbudowany jest w dwuwarstwowej ścianki z umieszczoną wewnątrz aluminiową prowadnicą, na której zostanie umieszczona taśma LED (rys. 10).

Badania mają na celu zdobycie nowej wiedzy, opracowanie innowacyjnego produktu, o nowych właściwościach wykazującego znaczny potencjał aplikacyjny, dedykowanego przemysłowi reklamowemu.



Rys. 10. Przekrój poprzeczny hybrydowego kanału prowadzącego: 1 – warstwa PE-HD, 2 – warstwa TPE-O, 3 – prowadnica Al., 4 – taśma diodowa

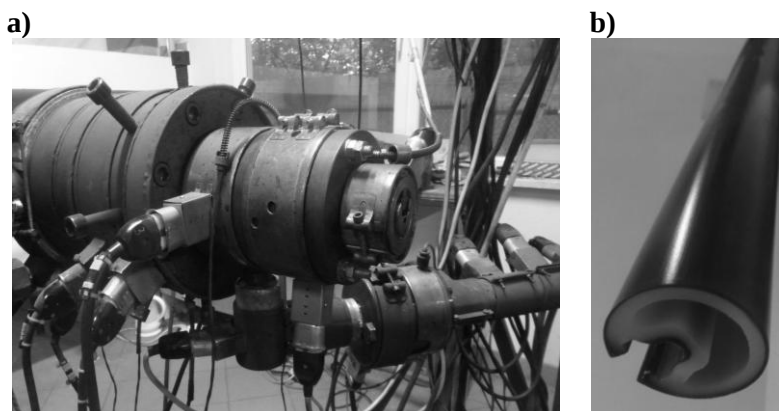
Zaletą PE jest duża dostępność surowca, niski koszt wytwarzania oraz szerokie spektrum zastosowań, a także możliwość przetwarzania różnymi metodami [10]. Wadą natomiast jest niska odporność na zapłon i spalanie oraz mała odkształcalność, co powoduje pewne ograniczenie możliwych zastosowań.

W przypadku wykonania oświetleniowych kanałów prowadzących z PE-LD, niska odkształcalność narzuca ograniczenia w konstrukcji świetlnych elementów reklamowych do krzywizn o dużym promieniu. Uniemożliwia to realizację własnych pomysłów we własnym zakresie i dowolność kształtowania kanału. Konieczne staje się zaangażowanie firm zewnętrznych dysponujących środkami technicznymi i zasobami ludzkimi do mechanicznego ich odkształcania na ciepło. Zwiększenie odkształcalności kanału poprzez wykonanie wewnętrznej warstwy kanału z termoplastycznego elastomeru TPE-O, a zewnętrznej z PE-HD spowoduje powstanie innowacyjnego produktu o nowych właściwościach i zastosowaniach.

Wysoka palność skutkuje zwiększeniem zagrożenia pożarowego i uniemożliwia stosowanie kanałów w obiektach użyteczności publicznej. W celu obniżenia palności stosuje się środki opóźniające palenie o różnej budowie chemicznej (organiczne i nieorganiczne, halogenowe oraz bezhalogenowe) i mechanizmie działania (reaktywne, addytywne, synergiczne) [11, 12, 13]. Skuteczne działanie przy stosunkowo niskim stężeniu przejawiają związki halogenowe chloru i bromu, zwłaszcza w połączeniu z synergicznymi związkami fosforu i trójtlenkiem antymonu, ale w procesie spalania wydzielają znaczne ilości toksycznych i silnie korozyjnych gazów oraz dymu [14, 15]. Duże znaczenie ma dodawanie antypirenów bezhalogenowych, na przykład związków fosforu (fosforanów alkilowych

i arylowych, czerwonego fosforu, polifosforanu amonu i melaminy), związków boru (boran cynku, kwas borowy), związków cyny oraz cynku, uwodnionych tlenków oraz wodorotlenków metali, głównie glinu i magnezu oraz nanonapełniaczy. Charakteryzują się one brakiem lub mniejszą toksycznością ale ich skuteczność jest mniejsza co wymaga wprowadzenia ich do tworzywa w dużych ilościach [11, 12, 14]. Wprowadzenie do PE środków opóźniających palenie obniża palność, ale często skutkuje pogorszeniem przetwarzalności, właściwości mechanicznych - wytrzymałości, odkształcalności, uderzalności oraz właściwości optycznych [16, 17, 18]. Środki uniepalniające są stosowane w polietylenowych rurach instalacyjnych, izolacjach przewodów elektrycznych, profilach i zbiorniki. W literaturze brak jest informacji na temat stosowania środka uniepalniającego do kanałów z przeznaczeniem na oprawy oświetleniowe.

Takie nowatorskie podejście wymaga opracowania koncepcji, projektu, a następnie wykonania modelu głowicy wylączarskiej do współwylączania, opracowania technologii współwylączania TPE-O oraz PE-HD, wykonaniu prób technologicznych z różnymi tworzywami i środkami uniepalniającymi, otrzymania partii próbnej kanałów prowadzących i wykonania badań strukturalnych i właściwości mechanicznych, optycznych, cieplnych i elektrycznych, przed i po procesie przyspieszonego starzenia.



Rys. 11. Wygląd a) głowicy do współwylączania oraz b) dwutworzywowego kanału prowadzącego (PE-HD/TPE-O)

Pierwsze próby zostały wykonane. Przeprowadzono już badania analityczne, laboratoryjne i przemysłowe technologii wylączania jednowarstwowych profili oświetleniowych z polietylenu małej gęstości (PE-LD). Narzędzie przetwórcze – głowica do współwylączania dwuwarstwowego kanału prowadzącego została zaprojektowana, wykonana i zamontowana w linii technologicznej współwylączania oraz przetestowana w warunkach rzeczywistych. Otrzymano pierwsze kanały, które wymagają jednak dopracowania cech geometrycznych kanałów przepływowych w głowicy do współwylączania (rys. 11).

Badania modelu wylączarki oraz procesu wylączania zrealizowane zostały w warunkach laboratoryjnych w laboratorium Politechniki Lubelskiej, a następnie w warunkach rzeczywistych (wylączarka produkcyjna, hala produkcyjna przedsiębiorstwa

Podsumowanie

Projektowanie i wykonanie głowic wylączarskich, w tym w szczególności do współwylączania, zapewniających właściwe współdziałanie głowicy z układem uplastyczniającym, z uwzględnieniem efektu Barusa i zjawiska skurczu przetwórczego nie jest zadaniem łatwym. Dla złożonych kształtów pola przekroju poprzecznego wytłoczyny, zróżnicowanej grubości ścianki i różnych parametrów przetwórczych tworzyw współwylączanych, głowice wykonuje się z nadadkami materiałowymi, które później usuwa się doświadczalnie, dobierając kształt przekroju poprzecznego dyszy głowicy wylączarskiej i wymiary pozostałych kanałów przepływowych dożądanego kształtu wytłoczyny. Próby te przeprowadza się w warunkach rzeczywistych, z wykorzystaniem określonej wylączarki i konkretnych tworzyw.

Literatura

- [1] Sikora R., *Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa, 1993.
- [2] *Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Podstawy logiczne, formalne i terminologiczne*, red. R. Sikora, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2006.
- [3] Sikora J. W., Bieliński M., *Głowice do wylączania porującego kształtowników* Postęp w przetwórstwie tworzyw termoplastycznych, pod red. J. Koszkuł, Politechnika Częstochowska, Częstochowa, 1995, s. 209-220.
- [4] Materiały informacyjne firmy ETA Kunststofftechnologie GmbH, Niemcy.
- [5] Garbacz T., Dulebova L., *Porophors used in the extrusion process*, "Chemistry and Chemical Technology", 2013, vol. 7, s. 113-118.
- [6] Rauwendaal Ch., *Understanding Extrusion*, Carl Hanser Verlag, Munich, 1998.
- [7] Flammer Ch.D., *Parison extrusion head with quick change die ring clamp assembly*. Urząd Patentowy Stanów Zjednoczonych. Patent nr 5776519. (1997).
- [8] Kostic M. M., Reifschneider G. L., *Design of Extrusion Dies*, Annual Technical Conference. Society of Plastics Engineers. Chicago, USA 2004, s. 633.

- [9] Rauwendal Ch., *Polymer Extrusion*, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York, 1986.
- [10] Czaja K., *Poliolefiny*. WNT, Warszawa, 2005.
- [11] Jurkowski B. i in., *Palność materiałów polimerowych*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2010.
- [12] Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A., *Palność polimerów i materiałów polimerowych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2007.
- [13] Hilado C.J., *Flammability handbook for plastics*, Technomic, Lancaster-Basel, 1998.
- [14] Samujło B., *The methods of flame retarding of the thermoplastic composites and polymer mixtures*, Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites, pod red. Sikora J.W., Suberlak O, Lviv Polytechnic Publishing House, Lviv, 2013, s. 71-82.
- [15] Kolbrecki A., *Porównanie toksyczności w pożarach i w badaniach skali pełnej i laboratoryjnej*, Bezpieczeństwo pożarowe budowli. II Międzynarodowa Konferencja, Szkoła Główna Służby Pożarniczej, Warszawa, 1997, s. 195-204.
- [16] Xu J., Zang C., Qu H., Tian C., *Zinc hydroxystannate and zinc stannate as flame-retardant agents for flexible poly(vinyl chloride)*, Journal of Applied Polymer Science, 2005, vol. 98, s. 1469-1475.
- [17] Samujło B., *Wpływ rodzaju antypirenu i środka ślizgowego na skuteczność uniepalniania polietylenu średniej gęstości*, Polimery, 2004, vol. 49, s. 191-194.
- [18] Coates P.D., Rose R.M., Woodhead M., Kelly A.L., *Sensitivity of in line rheometry for extrusion of $Mg(OH)_2$ filled LDPE compounds*, International Polymer Processing, 1998, vol. 13, s. 172-182.

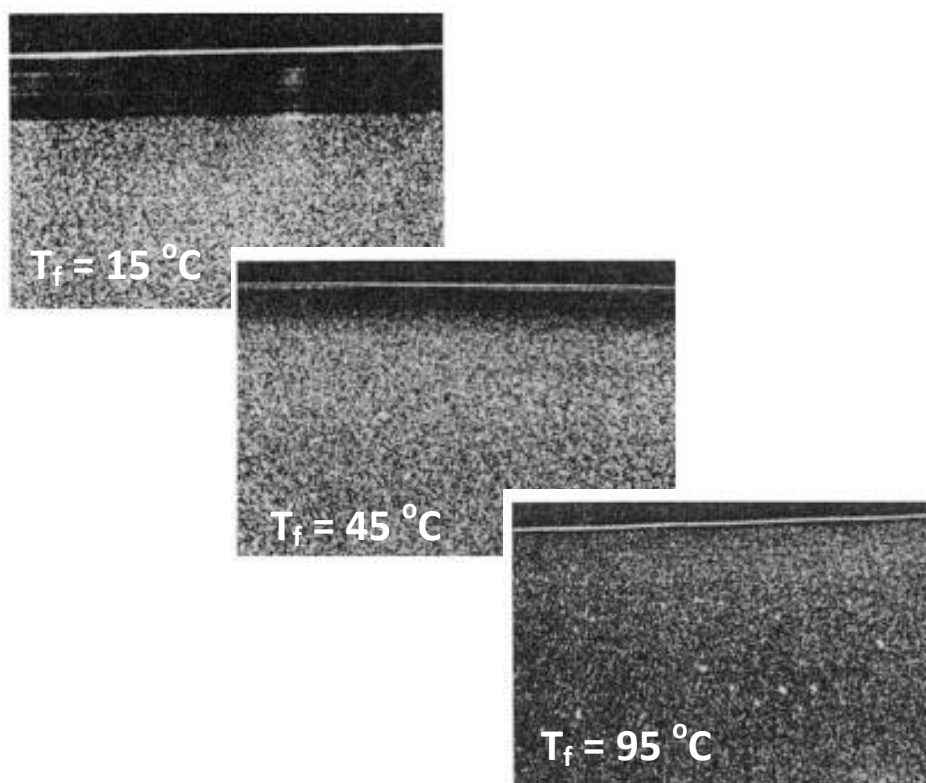
3.2. Nowoczesne metody termostatowania form wtryskowych

Wstęp

Podczas procesu wtryskiwania tworzyw polimerowych należy uwzględnić kilka ważnych czynników determinujących złożone zjawiska zachodzące w formie jest całkowity czas procesu wtryskiwania, temperatura formy oraz długość trwania fazy ochładzania wypraski. Wszystkie te czynniki wpływają na właściwości mechaniczne a także na stan i strukturę warstwy wierzchniej wyprasek wtryskowych. Konwencjonalne kanały chłodzące wykonane w obu blokach formy wtryskowej mają najczęściej kształt walcowych otworów o przebiegach prostoliniowych. Podczas konstruowania nowoczesnych form tego rodzaju kanały powodują pewne ograniczenia w odniesieniu do ich kształtu i przebiegu, a tym samym w trajektorii przepływu cieczy chłodzącej. W efekcie tego efektywność odbioru ciepła z poszczególnych obszarów wypraski jest znacznie ograniczona. Wady te można niwelować stosując nowoczesne metody wytwarzania form wtryskowych na przykład z wykorzystaniem technik przyrostowych, polegających na bezpośrednim topieniu proszków metalu promieniem lasera.

Zastosowanie określonej metody termostatowania formy wtryskowej oraz wykorzystany w niej osprzęt zależy od rodzaju tworzywa przetwarzanego oraz oczekiwanej struktury oraz morfologii wypraski wtryskowej. Poprzez to ich dobór będzie inny w przypadku przetwórstwa tworzyw termoplastycznych oraz tworzyw utwardzalnych. Rozmiar narzędzia i system termostatowania zależy od wielkości formowanego wyrobu, liczby gniazd formujących oraz wymagań związanych z budową warstwy wierzchniej.

W przypadku tworzyw termoutwardzalnych wymagane jest nagrzanie formy do temperatury, która umożliwia właściwy przebieg procesu sieciowania. Natomiast dla tworzyw termoplastycznych, ze względu na swoją odmienną budowę i zachowanie się w wyniku nagrzewania, temperatura formy powinna mieć wartości znacznie niższe niż temperatura wtrysku tworzywa (wyjątek stanowi technologia heat-cool) [6, 7]. Wyższa wartość temperatury formy zapewnia uzyskanie większego stopienia krystaliczności, co korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne wypraski. Wpływ zmian wartości temperatury formy na strukturę i budowę warstwy wierzchniej wypraski przedstawiono na rysunku 1, natomiast przykładowe wartości temperatury wtrysku oraz temperatury formy zestawiono w tabeli 1.



Rys. 1. Struktura warstwy wierzchniej PA6 uzyskana przy zastosowaniu różnej wartości temperatury formy [opracowanie własne]

Tabela 1. Przykładowe wartości temperatury wtrysku oraz temperatury formy dla wybranych tworzyw polimerowych [opracowanie własne]

Tworzywo	Skurcz %	Temperatura wtrysku, °C	Temperatura formy, °C
PS	0,4-0,6	170-250	20-70
ABS	0,4-0,7	180-250	60-80
PE-LD	1,0-3,0	190-270	10-60
PE-HD	1,5-3,0	220-300	10-100
POM	1,5-2,5	180-230	60-120
PA6	0,8-3,0	235-270	60-120
PA66	1,0-2,5	270-320	30-135

Innym ważnym kryterium związanym z wyborem metody termostatowania projektowanej formy wtryskowej oraz sposobu wykonania kanałów chłodzących są wymagania stawiane gotowym wytworom. Dotyczy to możliwości wytwarzania wyprasek o ściśle określonych wymiarach, przy zachowaniu ich tolerancji, powtarzalności cyklu, określonego stopnia deformacji postaciowej oraz wymaganej estetyki i stanu powierzchni wyrobu po opuszczeniu gniazda formującego.

Charakterystyka metod termostatowania form wtryskowych

Zadaniem urządzeń termostatujących jest odpowiednie przygotowanie medium (najczęściej cieczy), jego ochłodzenie lub podgrzanie do żądanej temperatury, a następnie przetransportowanie go poprzez przewody ciśnieniowe do formy wtryskowej. W formie za pomocą systemu kanałów następuje wymiana ciepła pomiędzy formą rozgrzewaną przez płynne tworzywo a medium chłodzącym [1-4]. Efektywność wymiany ciepła w takich układach jest uzależniona od następujących czynników:

- wielkości formy (jej pojemności cieplnej),
- różnicy pomiędzy wartościami temperatury formy i wtryskiwanego tworzywa,
- materiału z jakiego jest wykonany blok formy (przewodnictwo cieplne),
- budowy układu chłodzącego (rozmieszczenie kanałów, kształtu, przebiegu),
- typu zastosowanego medium termostatującego,
- wydajności urządzenia termostatującego.

Z powyższych względów duże formy wtryskowe wykonuje się w postaci wkładek formujących odizolowanych od części konstrukcyjnej formy z pomocą przekładek zmniejszających wymianę ciepła (straty ciepła) do części bloku formy niebiorącej bezpośredniego udziału w formowaniu wypraski. Wkładki te wykonuje się z materiałów charakteryzujących się dużą wartością współczynnika przewodnictwa cieplnego [5]. W skład układu termostatowania formy wtryskowej wchodzi następujące elementy i podzespoły:

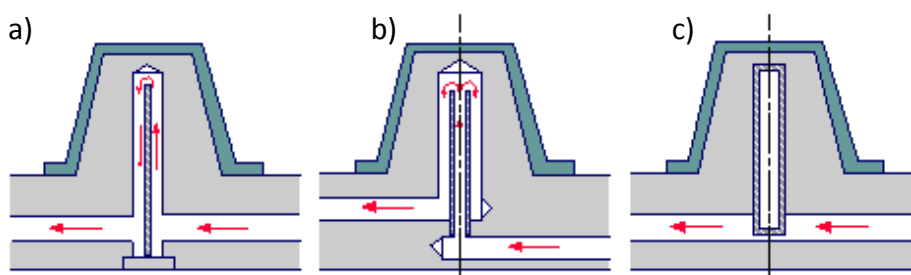
- układ termostatowania formy wtryskowej (kanały chłodzące lub grzewcze wykonane w formie wtryskowej),
- zewnętrzne urządzenie grzewcze lub chłodzące dostarczające medium termostatujące do formy wtryskowej.

Kolejnym bardzo ważnym elementem formy jest układ systemu kanałów, którymi przepływa medium termostatujące. Powinny one być umieszczone możliwie blisko powierzchni gniazda formującego, a ich układ powinien zapewniać szybką wymianę ciepła. Przekrój typowego kanału wynosi od 4-10 mm – przy czym jest to uzależnione między innymi od wielkości formy, a tym samym ilości ciepła koniecznego do odebrania podczas procesu technologicznego, oraz odległości od sąsiadujących kanałów.

Rozwiązania konstrukcyjne układów chłodzenia form wtryskowych

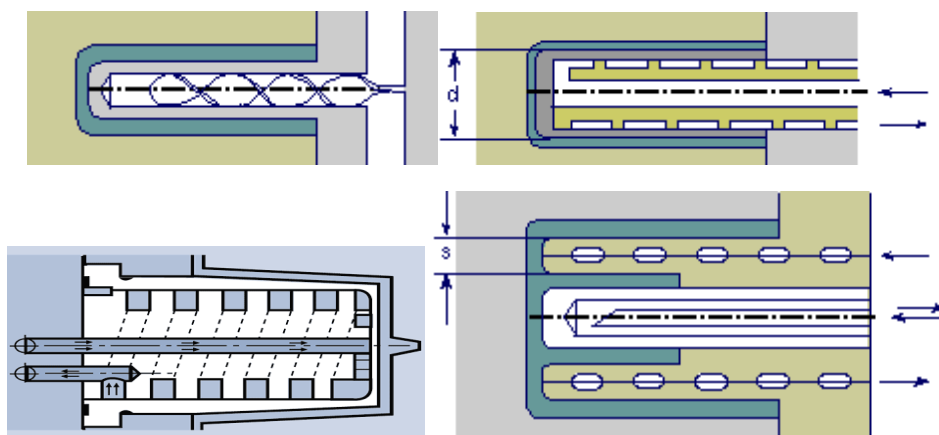
Istnieje duża liczba układów i sposobów chłodzenia i nagrzewania elementów formujących. Jednak największe trudności związane z zapewnieniem zadanej temperatury występują przy formach z ruchomymi rdzeniami oraz częściami stemplowymi o znacznych długościach. Wynika to z trudności uzyskania w tego rodzaju elementach odpowiedniego przepływu medium, co w połączeniu z małą pojemnością cieplną, powoduje bardzo szybkie nagrzewanie się bloku formy do temperatury uniemożliwiającej często poprawne uformowanie wypraski.

Stosuje się wtedy wiele zabiegów konstrukcyjnych mających na celu zintensyfikowanie przepływu w celu efektywnego odbioru ciepła (rys. 2).



Rys. 2. Zastosowanie różnych rozwiązań konstrukcyjnych przy chłodzeniu elementów formy typu rdzeń: a) przegroda, b) opływanie, c) z wykorzystaniem elementów typu heat-pipe [2]

Dla części stemplowych o dużych rozmiarach w celu poprawy wymiany ciepła można stosować specjalne rdzenie ze spiralnym nacięciami (toczonym lub frezowanym) zwiększając w ten sposób powierzchnię wymiany ciepła pomiędzy wypraską, a cieczą termostatującą (rys. 3).



Rys. 3. Przykłady różnych odmian systemów chłodzenia części stemplowych form [1-3]

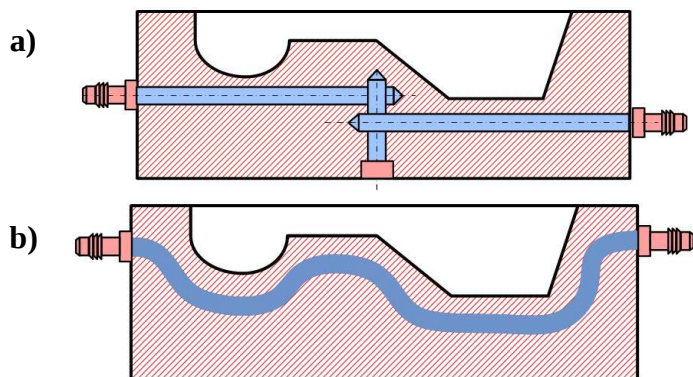
Istnieje także wiele rozwiązań konstrukcyjnych form wtryskowych, w których kształt gniazda, układ wypychaczy lub innych elementów funkcjonalnych formy uniemożliwia poprowadzenie w sposób prawidłowy kanałów chłodzących. Obsługa takich form jest bardzo trudna i wymaga stosowania innych zabiegów, które w pośredni sposób są w stanie ochłodzić poszczególne jej obszary (nadmuch zimnego powietrza przez dyszę w fazie formowania wypraski lub natrysk zimnej wody). Są to metody, które tylko w niewielkim stopniu rozwiązują problem, ponieważ znacząco wydłużają czas cyklu i nie pozwalają na uzyskanie wymaganej powtarzalności przebiegu procesu. W takich przypadkach zasadne staje się wytwarzanie elementów form, gniazd (wkładek) lub części suwaków z wykorzystaniem tak zwanych technologii przyrostowych, umożliwiających wytwarzanie kanałów termostatujących w dowolnych przekrojach, kształtach i przebiegach.

Wytwarzanie kanałów z wykorzystaniem metod przyrostowych

Techniki przyrostowe swoją genezę wywodzą z metod szybkiego prototypowania (*ang. rapid prototyping*), w których to poprzez szybkie wytwarzanie bardzo skomplikowanych kształtów uzyskuje się wyroby z dużą dokładnością, w bardzo krótkim czasie. Poprzez to czas wdrażania nowych projektów wyrobów do produkcji wielkoseryjnej i masowej jest bardzo krótki, a ograniczeniami są tylko technologie wytwarzania narzędzi oraz prototypów [6]. W dążeniu do skrócenia czasu wytwarzania (niejako naturalnym następstwem szybkiego prototypowania) jest ciągły rozwój metod szybkiego wytwarzania narzędzi RT (*ang. rapid tooling*). Techniki te umożliwiają elastyczne i szybkie reagowanie na nowe wymagania odbiorców dotyczące nowoczesnych narzędzi, w aspektach skrócenia czasu ich produkcji i obniżenia kosztów ich wytwarzania [7-9]. Dzięki wykorzystaniu metody przyrostowej wytwarzania narzędzi jest możliwe wykonanie wkładek form wtryskowych o dowolnym układzie kanałów termostatujących. Jest to szczególnie istotne w przypadku projektowania i wytwarzania układów chłodzenia, które muszą być dostosowane do kształtu formowanego wytworu. W niektórych przypadkach skrócenie czasu ochłodzenia, a tym samym i czasu cyklu, może wynosić nawet 40% [10-11].

Metody przyrostowe w wytwarzaniu narzędzi do przetwórstwa polegają na spiekaniu lub całkowitym przetapianiu proszków metali za pomocą wiązki światła lasera. W pierwszym przypadku konieczna jest dodatkowa operacja infiltrowania miedzią bądź brązem, ponieważ otrzymana struktura jest porowata. Natomiast technologia przetapiania nie wymaga dodatkowych zabiegów technologicznych poza finalną obróbką powierzchni (HSM, EDM, polerowanie, fakturowanie), ponieważ przetopieniu ulega 99,9% proszku metalu.

Narzędzie budowane jest warstwa po warstwie, a promień lasera topi tylko te obszary, które mają zostać połączone z wcześniej nałożoną warstwą. Dzięki temu uzyskuje się możliwość dowolnego prowadzenia kanałów w bloku formy, które mogą przebiegać w równej odległości od powierzchni gniazda, dając możliwość równomiernej stabilizacji temperatury.



Rys. 4. Kształt kanału chłodzącego: a) tradycyjny, b) wytworzony w oparciu o metody przyrostowe [10-11]

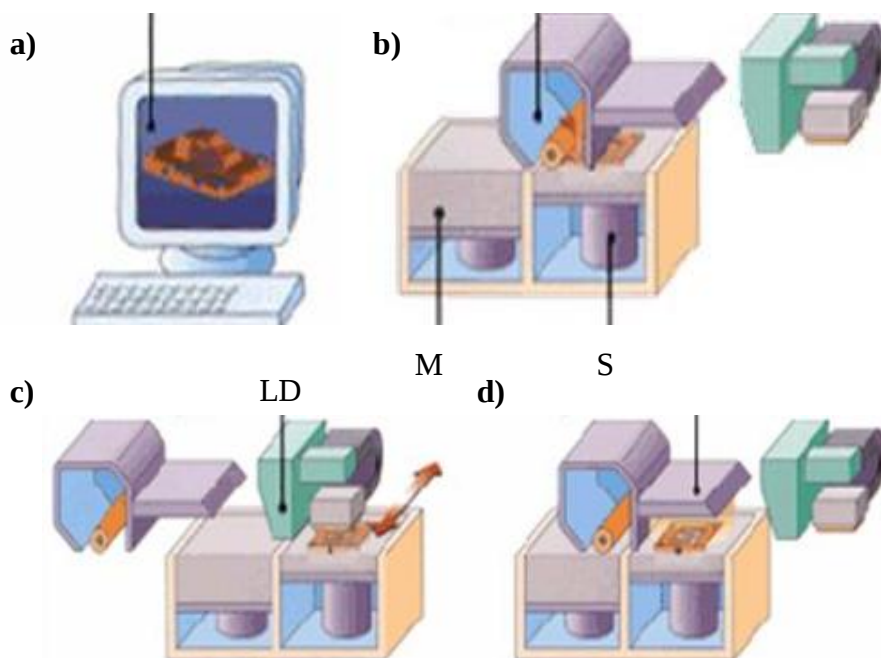
Na rysunku 4a przedstawiono przekrój przez formę wtryskową, w której zastosowano tradycyjne przebiegi kanałów chłodzących w postaci walcowych otworów. Składają się one z kilku bądź kilkunastu otworów połączonych ze sobą. Przepływ w takim kanale ma charakter turbulentny, co powoduje duże opory przepływu, a tym samym duże spadki ciśnienia na drodze przepływu medium termostatujuącego. Ponadto w każdym miejscu bloku formy odległość kanału chłodzącego od powierzchni gniazda jest inna co przyczynia się do nierównomiernego odbioru ciepła z poszczególnych fragmentów wypraski, a tym samym pola temperatury powierzchni gniazda formy są znacznie zróżnicowane. Różna temperatura poszczególnych obszarów formy powoduje, że wypraska ma różną strukturę, co bezpośrednio wpływa na jej właściwości, w tym krystaliczność, połysk itp.

Przedstawiony na rysunku 4b układ termostatowania jest pozbawiony tych niedoskonałości, a jego efektywność i dokładność termostatowania jest znacząco korzystniejsza z punktu widzenia jakości wypraski wtryskowej.

Przebieg i budowa kanałów w formie

Pierwszym etapem budowy formy metodami przyrostowymi jest stworzenie przestrzennego modelu w środowisku CAD (rys. 5a). Następnie tak przygotowany model jest poddany optymalizacji przez oprogramowanie maszyny drukującej. Bryła zamieniana jest na dwuwymiarowe obrazy odpowiadające poszczególnym warstwom. Tak przygotowane dane przesyłane są do maszyny,

która następnie z magazynu proszku M przenosi na stół roboczy S pojedynczą warstwę proszku metalowego (rys. 5b). Naniesiona warstwa proszku jest następnie topiona za pomocą lasera drukującego LD. Informacja o tym, które obszary w poszczególnych warstwach mają być stopione, pochodzi z wcześniejszej obróbki przestrzennej bryły modelu narzędzia. Po przetopieniu warstwy stół S obniża się i nakładana jest kolejna warstwa proszku, po czym całą operację powtarza się (rys. 5d). Drukowanie z wykorzystaniem tej technologii jest uzależnione od wielkości, grubości warstwy, dokładności oraz zastosowanego materiału i trwa od kilkunastu do kilkudziesięciu godzin.

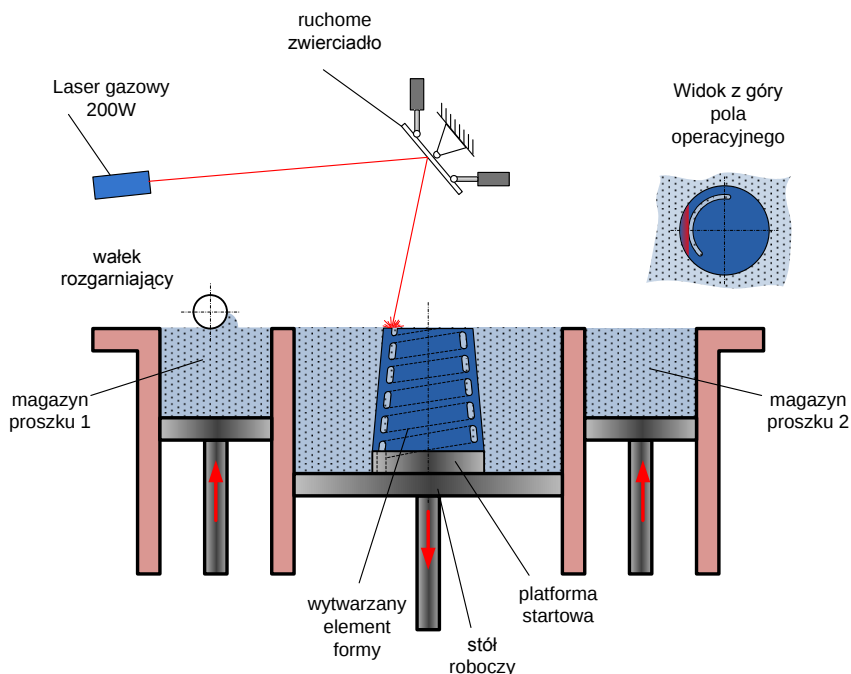


Rys. 5. Etapy wytwarzania form wtryskowych metodami przyrostowymi DLMS (Direct Metal Laser Sintering) – opis w tekście [7]

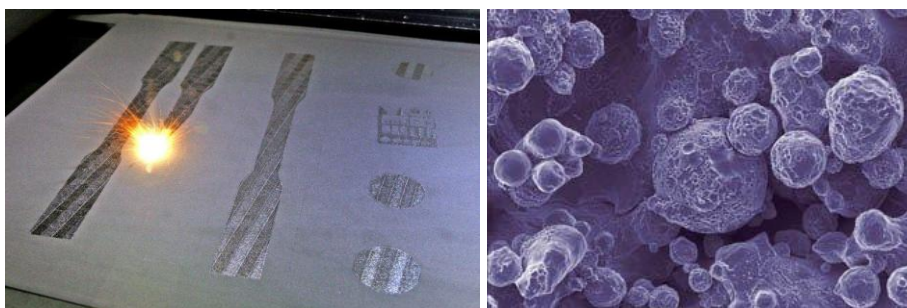
Opisywana technologia umożliwia przetwarzanie proszków metali takich jak: różne odmiany stali narzędziowej, brąz, mosiądz, a także tytan. Zastosowanie obróbki cieplnej po procesie drukowania powoduje usunięcie naprężeń własnych, a dodatkowe hartowanie daje możliwość uzyskania twardości na poziomie 50-54 HRC.

Budowa formy polega na tym, że część robocza urządzenia (rys. 6) składająca się ze stołu roboczego na którym umieszcza się zasadniczą część rdzenia, wkładki, czy małej formy.

Następnie układ pomiarowy wyznacza odległość do platformy startowej. Następnie całą komorę roboczą zasypuje się proszkiem metalu, po czym promień lasera kierowany poprzez ruchome zwierciadło stapia cząstki proszku metalu w miejscach, które mają pozostać lite. Pozostałe obszary pozostają niespojone. Na rysunku 7a przedstawiono widok komory roboczej podczas spiekania kolejnej warstwy próbki do badań wytrzymałości na rozciąganie.



Rys. 6. Przekrój przez część roboczą urządzenia SLM [9]



Rys. 7. Proces bezpośredniego spiekania laserowego metalu: a) widok komory podczas pracy, b) powiększenie proszku stali 1.2709 (Maraging Steel MS1) [opracowanie własne]

W zależności od założonej dokładności i wymaganej ziarnistości stosowanego proszku metalu, można uzyskać chropowatość na różnym poziomie. Po procesie spiekania powierzchnia ma charakterystyczną strukturę (rys. 8a) oraz ostre krawędzie, co jest spowodowane koncentracją naprężeń cieplnych na brzegach formowanego elementu. Jednak w niektórych przypadkach jakość powierzchni i dokładność wymiarów pozwala na bezpośrednie wykorzystanie wytworzonego narzędzi do produkcji. W przypadku wkładek do form wtryskowych zwykle zakłada się naddatek technologiczny wynoszący ok. 0,5 mm na każdą stronę, który następnie usuwa się w procesach obróbki ubytkowej (wiercenie, frezowanie HSM, elektrodrażenie EDM itp.). Po dokładnym ustaleniu wymiaru można żadaną powierzchnię poddawać innym metodom obróbki takim jak: polerowanie (rys. 8b), fakturowanie fotochemiczne, trawienie itp.



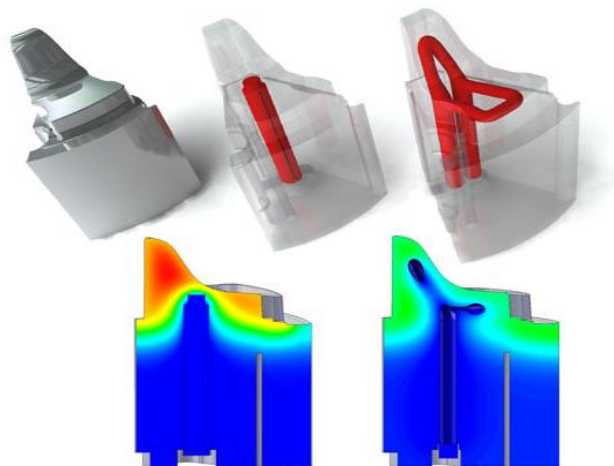
Rys. 8. Przedmiot wykonany metodą SLM: a) bezpośrednio po procesie wytwarzania, b) po obróbce wykańczającej (polerowanie) [10]

Dzięki zastosowaniu nowego sposobu wytwarzania elementów form wtryskowych metodami przyrostowymi możliwe jest konstruowanie nowoczesnych narzędzi charakteryzujących się:

- skróceniem czasu chłodzenia wyprasek wtryskowych poprzez zastosowanie równooddalonych od powierzchni formy kanałów chłodzących,
- zapewnieniem małego gradientu temperatury na powierzchni narzędzia podczas przetwórstwa,
- wykonaniem części suwaków lub rdzeni gdzie poprowadzenie tradycyjnych kanałów jest niemożliwe,
- lokalnym chłodzeniem obszarów wyprasek w celu zmiany właściwości (np. stopnia krystaliczności, skurczu itp.),
- intensywnym chłodzeniem newralgicznych obszarów dysz gorąco kanałowych,
- chłodzeniem skomplikowanych elementów formujących w formach wtryskowych,
- selektywnym odbiorem strumienia ciepła z poszczególnych obszarów wypraski,
- zmniejszeniem deformacji wyprasek poprzez równomierny odbiór ciepła.

Systemy ochładzania w dyszach gorącokanałowych

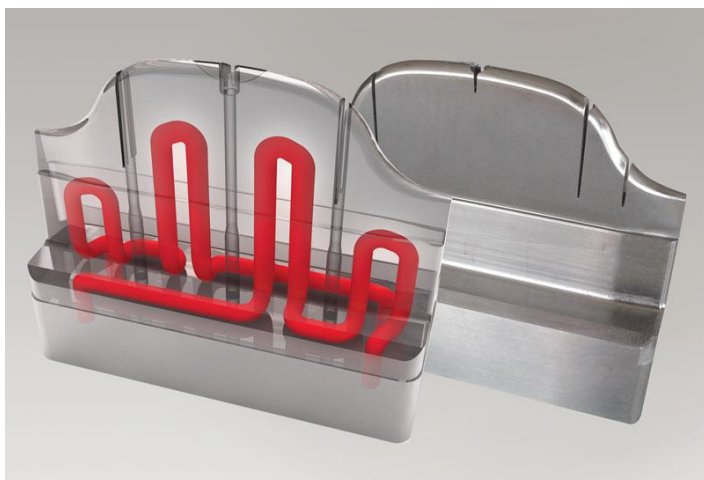
Podczas wtryskiwania tworzyw z wykorzystaniem układów gorącokanałowych podczas przepływu tworzywa w dyszy następuje jego intensywne rozgrzewanie, głównie na skutek ścinania oraz dużych ilości ciepła generowanego w wyniku tarcia. Niekiedy pomimo odłączenia grzałek dyszy jej temperatura nadal rośnie. Rozwiązaniem tego problemu mogą być dodatkowe kanały chłodzące, które odbierałyby nadmiar ciepła. Jednak zastosowanie tradycyjnych kanałów w wyniku wiercenia daje bardzo nieefektywny odbiór ciepła, a sam obszar przewężki i tak pozostaje mocno przegrzany (rys. 9). Natomiast zastosowanie kanału konformalnego uzyskanego za pomocą metod przyrostowych pozwala na bardzo intensywne ochłodzenie tego obszaru w dyszy.



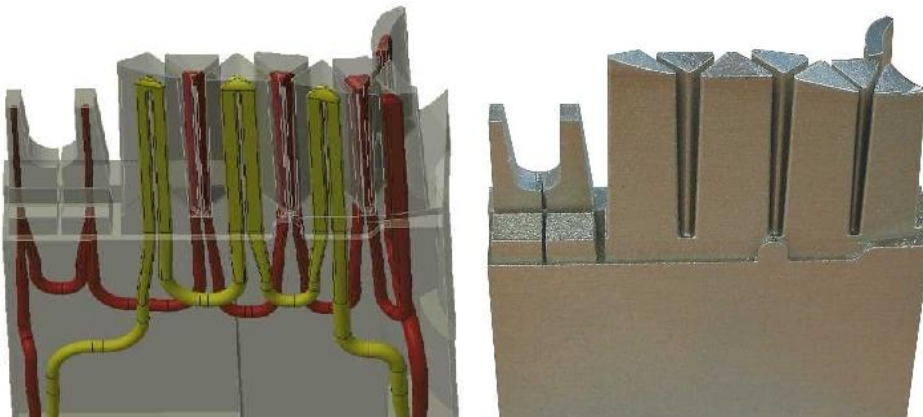
Rys. 9. Dysza gorącokanałowa z chłodzeniem obszaru przewężki: tradycyjna oraz z kanałem konformalnym [1]

Ochładzanie trudnodostępnych obszarów form wtryskowych

Metody przyrostowe przydatne są także tam gdzie bardzo trudno jest doprowadzić medium chłodzące. Na przykład w obszary żeber lub do miejsc o złożonej budowie, przy elementach mocujących bądź ruchomych rdzeniach i suwakach (rys. 10 -12).



Rys. 10. Przykłady zastosowań kanałów w obszarach przy krawędzi form wtryskowych [1]

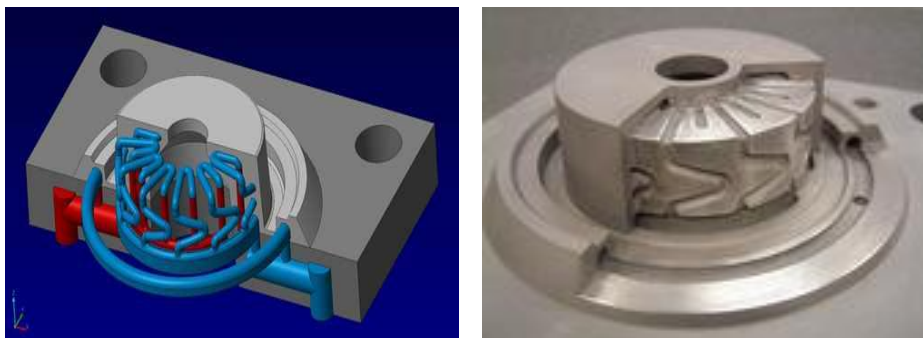


Rys. 11. Przykłady zastosowań kanałów o przebiegu złożonym w obszarach części roboczej wkładki rdzenia [1]



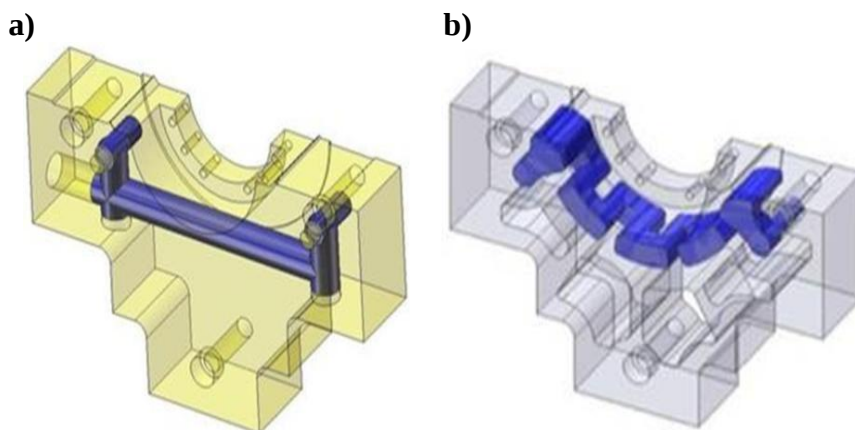
Rys. 12. Przykłady zastosowań kanałów w elementach rdzeni i częściach stemplowych chłodzonych kanałami konformalnymi [1]

Technologia ta pozwala na pełną dowolność w prowadzeniu kanału oraz jego kształtu. Nie ma tu ograniczeń kształtu narzędzia, jak w przypadku obróbki ubytkowej, a zatem kanał chłodzący może mieć kształt płaszczyzny chłodzącej, która poprzez duże pole powierzchni wymiany ciepła znacznie szybciej realizuje fazę ochładzania wypraski. Na rysunku 13 przedstawiono połączenie płaszcza chłodzącego z bocznymi kanałami biegnącymi wzdłuż powierzchni bocznej części stemplowej formy. Takie rozwiązanie zwiększa powierzchnię wymiany ciepła a tym samym czas ochładzania tworzywa w formie wtryskowej pozwalając jednocześnie na utrzymanie stałych warunków termostatowania formy, a poprzez to uzyskać równomierny rozkład naprężeń w całym wytworze.



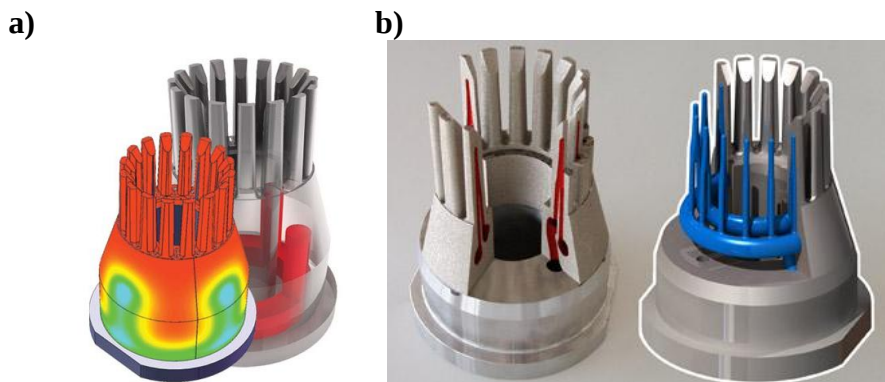
Rys. 13. Przykład budowy systemu płaszcza chłodzącego z kanałami bocznymi [1]

Porównanie kształtów kanałów chłodzących w formach lub wkładkach form wtryskowych wytworzonych metodą konwencjonalną (poprzez wiercenie otworów i ich łączenie w miejscach krzyżowania) oraz tych samych narzędzi wykonanych z wykorzystaniem metod przyrostowych przedstawiono na rys. 14.



Rys. 14. Przykłady kanałów chłodzących: tradycyjny i konformalny [opracowanie własne]

Na rys. 15a przedstawiono szczególny przykład trudności z odprowadzeniem ciepła z części stemplowej formy wtryskowej wyposażonej w wiele żeberkowych elementów kształtowych o bardzo małym przekroju poprzecznym. Klasyczny kanał chłodzący w postaci pierścienia w dolnej części i otworów powoduje bardzo nierównomierny rozkład pola temperatury i wysoką temperaturę zakończeń górnej części stempla. Zastosowanie technologii przyrostowych dało możliwość przeprowadzenia kanałów chłodzących w każdym z żeberek górnej części stempla (rys. 15 b).

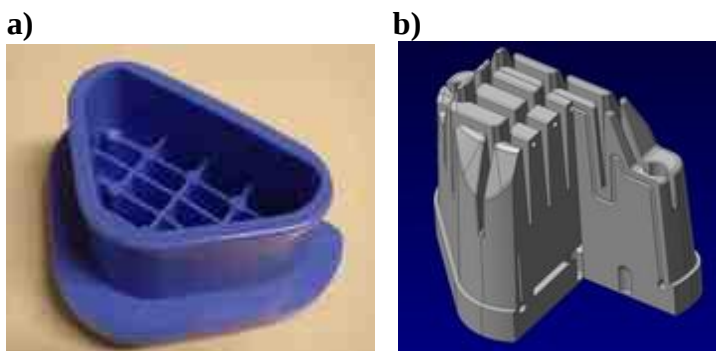


Rys. 15. Przykłady kanałów chłodzących: a) tradycyjny, b) konformalny [1]

W tym przypadku kanały mają stosunkowo małe przekroje, co może powodować niebezpieczeństwo ich zatykania się. Stąd narzędzia wyposażone w tego typu kanały konformalne należy poddawać dokładniejszej inspekcji oraz stosować ciecze termostatujące, które nie powodują osadzania się zanieczyszczeń.

Przykład konstrukcji chłodzenia formy

Korzyści wykonania kanałów w formie metodami przyrostowymi mogą być przedstawione w oparciu o analizę konkretnego procesu technologicznego. W analizowanym przypadku wytwarzanym elementem jest wypraska wtryskowa z polietylenu dużej gęstości (rys. 16). Masa wypraski wynosi 175 g, a maksymalna grubość ścianki 9 mm. Przy tak dużej grubości ścianki i żebrowaniu wewnętrznym do prawidłowego jej wykonania potrzebny będzie długi czas ochładzania.



Rys. 15. Przykład wypraski wtryskowej z PE-HD: a) widok detalu, b) widok części stemplowej z łożebrowaniem [opracowanie własne]

Podczas analizy ustalono, że czas cyklu z wykorzystaniem konwencjonalnego systemu chłodzenia wynosić będzie 78s. Po zastosowaniu układu kanałów w ramach chłodzenia konformalnego czas cyklu może zmniejszyć się do 62s, co daje 20% oszczędności podczas pojedynczego cyklu wtryskowego. Analiza ekonomiczna wykazała, że koszty wykonania formy zwiększają się o ok. 3200€, jednak w przypadku produkcji masowej lub wielkoseryjnej, zwrot poniesionych nakładów może zwrócić się już po 4 tygodniach.

Podsumowanie

W technologii przetwórstwa tworzyw polimerowych każdy element procesu technologicznego jest ważny, z punktu widzenia jakości i powtarzalności produkcji, jednak proces termostatowania formy wtryskowej i związane z nim urządzenia oraz układ kanałów w formie wydaje się być dominujący. Warunki ochładzania tworzywa w formie wpływają nie tylko na właściwości fizyczne, jakość i estetykę, ale przede wszystkim na cenę produktu finalnego, co nie pozostaje bez znaczenia na opłacalność produkcji i zysków dla przedsiębiorstwa. Analizując opłacalność utrzymania produkcji w krajach Europy w porównaniu z krajami azjatyckimi, każda nowa technologia pozwalająca na skrócenie czasu wytwarzania wyrobów z tworzyw, przy zachowaniu założonej jakości wyprasek, jest bardzo ważna i w krótkim czasie może znaleźć zastosowanie w szerokiej grupie wytwórców. Obserwując rozwój urządzeń i technik termostatowania narzędzi można zaobserwować, że idzie on w dwóch kierunkach: ekstremalnego skrócenia czasu chłodzenia oraz uzyskania nowych właściwości wyprasek wtryskowych poprzez świadome i kontrolowane wytworzenie odpowiedniego pola temperatury w poszczególnych częściach formy wtryskowej tak, aby lokalnie wpłynąć na strukturę wypraski (głównie na stopień krystaliczności).

Literatura:

- [1] Dimla D. E., Camilotto M., Miani F., *Design and optimisation of conformal cooling channels in injection moulding tools*, Journal of Materials Processing Technology 164-165, 2005, s. 1294-1300.
- [2] Shiraishi Y., Norikane H., Narazaki N., Kikutami T., *Analysis of heat flux from molten polymers to molds in injection molding processes*, International Polymer Processing, vol. VI, nr 4, Hanser Publ., Munich, 2001, s. 166-175.
- [3] Sridhar L., Narh K., *The effect of temperature dependent thermal properties on process parameter prediction in injection molding*, International Heat Mass Transfer, vol. 27, Elsevier Science, 2000, s. 325-332.

- [4] Sterzyński T., *Interpretacja własności przetwórczych tworzyw termoplastycznych jako czynnik determinujący właściwe prowadzenie procesu wtrysku*, Praca zbiorowa pt. Wtrysk termoplastów, Wydawnictwo PAN-SIMP, str. 10, Rydzyna 1983.
- [5] „Wysokiej klasy termoregulatory” – *Tworzywa Sztuczne w Przemśle*, nr 3, 2011, s. 15-17.
- [6] Oczóś K. E., *Rozwój kształtowania przyrostowego wyrobów*, Mechanik, 80 (2007) 2, s. 65-73.
- [7] Oczóś K. E., *Intensywna ekspansja rapid-technologii*, Mechanik, 80 (2007) 7, s. 539-545.
- [8] www.kopp-metallveredlung.ch
- [9] Oczóś K. E., *RAPID PROTOTYPING – aktualne dokonania w zakresie rozwoju konstrukcji urządzeń i przetwarzanych tworzyw sztucznych*, Mechanik, 79 (2006) 4, s. 247-261.
- [10] Oczóś K. E., *Nowe materiały w procesach kształtowania przyrostowego wyrobów*, Mechanik, 80 (2007) 3, s. 125-130.
- [11] Park P., *Through the doors: Materialise. tct Magazine*, 15 (2007) 6, s. 24-25.

4. Wytwory o specjalnych cechach i właściwościach

4.1. Nieniszczące metody badań wytworów z tworzyw polimerowych

Wstęp

Rozwój technologii przetwórstwa tworzyw wprowadza także zmiany w sposobach kontrolowania wadliwych wyrobów w tym także takie, które umożliwiają prowadzenie pomiarów w układzie ciągłym. Z tego też względu metody kontroli w których badana próbka ulega zniszczeniu, są co raz częściej uzupełniane dodatkowymi badaniami nieniszczącymi. Prowadzi to w efekcie do uzyskania pełniejszego zakresu wiedzy o wytwarzanych obiektach, a poprzez to uzyskuje się możliwość wcześniejszego określenia potencjalnych wad, jakie mogą powstać podczas ich wytwarzania [5].

Charakterystyka badań niszczących oraz nieniszczących

Badania nieniszczące (nie-destrukcyjne) dostarczają znacznie więcej informacji na temat analizowanego wytworu, jednak uniemożliwiają one jego dalsze wykorzystanie. Tego rodzaju procedura badawcza wpływa na zwiększenie czasochłonności, a tym samym powoduje wzrost całkowitych kosztów procesu wytwarzania wytworu. Badania nieniszczące nie wpływają w istotny sposób na zmianę własności, struktury i powierzchni wytworu, z tego też względu mogą być wykonywane podczas procesu wytwarzania. Wymagają one jednak znacznie większych umiejętności przy posługiwaniu się urządzeniami pomiarowymi jak także wiedzy do interpretowania otrzymanych wyników.

Istnieje kilka rodzajów metod badań niszczących, które można zastosować do oceny jakości wytworów z tworzyw (tabela 1).

Metodami nieniszczącymi mogą być: badania wizualne, penetracyjne, radiograficzne i defektoskopowe. Pozwalają one na wykrywanie większości wad powierzchniowych i wewnętrznych, takich jak: pęcherze, pęknięcia, pory większe wtrącenia i inne nieciągłości materiału – bez niszczenia badanego elementu, ale także umożliwiają dokonywanie kontrolnych pomiarów np.: grubości ścianki, morfologii powierzchni itp. Metody te są z powodzeniem stosowane do kontroli jakości wytworów z różnych materiałów w przemyśle lotniczym, urządzeniach i podzespołach statków kosmicznych, przemyśle zbrojeniowym i maszynowym [5, 12].

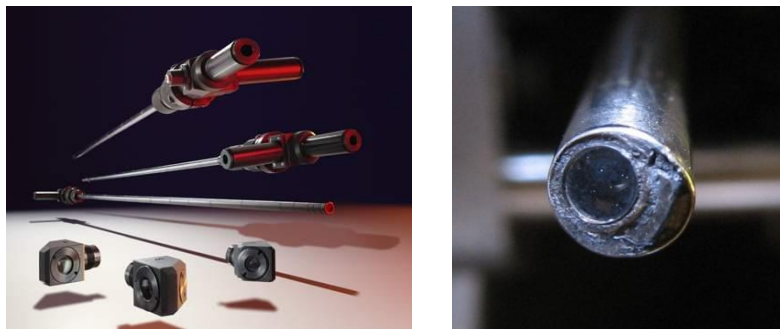
Tabela 1. Charakterystyka podstawowych metod badań nieniszczących [opracowanie własne]

Lp.	Metoda	Wymagania odnośnie powierzchni	Główne zalety i ograniczenia metody	Zakres widma/ częstotliwości wg. podziału pasma Hz
1	Wizualna (VT)	Można stosować do oglądania od wewnątrz wyrobów złożonych.	- metoda bardzo wszechstronna - wymaga użycia przyrządów optycznych - obciążona dużą niepewnością	światło widzialne
2	Penetracyjna (PT)	Nieciągłość musi być dostępna dla penetran- ta tj. otwarta na powierzchni i wolna od zanie- czyszczeń.	- wykrywa tylko nieciągłości wychodzące na powierzchnię - nie nadaje się do badania materiałów porowatych - wszystkie nieciągłości po- wierzchniowe wykrywa się w jednej operacji niezależnie od kierunku przebiegu	światło widzialne / $4 \cdot 10^{14}$ do $8 \cdot 10^{14}$ Hz
3	Radiograficzna (RT)	Należy zapewnić dostęp z obu stron	- możliwe jest badanie jedno- cześnie dużych powierzchni - metoda nie określa głębokości nieciągłości - istotny jest kierunek niecią- głości liniowych - najlepsza metoda wykrywania wewnętrznych niezgodności	promieniowanie X / $5 \cdot 10^{16}$ do $3 \cdot 10^{16}$ Hz
4	Wiroprowadowa (ET)	Wymagana gładka i czysta powierzchnia	- dla nieciągłości wychodzą- cych na powierzchnię lub bli- sko powierzchni - do wykrycia zmian grubości pokryć ochronnych - do porównywania materiałów - stosowana także do materia- łów niemagnetycznych	promieniowanie ultrafioletowe/ $8 \cdot 10^{14}$ do $5 \cdot 10^{16}$ Hz
5	Ultradźwiękowa (UT)	Dostęp z jednej lub obu stron, powierzchnia kontak- towa pozwalająca na wprowadzenie fali ultradźwiękowej	- metoda kosztowna w odniesieniu do dużych kon- strukcji (wymaga przeszuki- wania kolejno jednego miej- sca po drugim) - najlepsza metoda wykrywania wewnętrznych nieciągłości płaskich, wtrąceń, pecherzy	Ultradźwięki / 20kHz ÷ 100MHz

Metoda wizualna

Badania metodami wizualnymi umożliwiają wykrywanie nieciągłości w wytworach bez konieczności dodatkowego dostrajania narzędzia badawczego. Oględziny pozwalają na wychwycenie powierzchniowych nieciągłości o głębokości od około 0,1 mm i szerokości od 0,01mm do 0,001 mm. Badania wizualne można podzielić na: badania bezpośrednie – okiem nieuzbrojonym lub przy pomocy lup, badania pośrednie – optyczne okiem uzbrojonym, a na powierzchniach niedostępnych z wykorzystaniem endoskopów, videoskopów, peryskopów. Uniwersalnymi przyrządami pomiarowymi wykorzystywanymi w tego rodzaju badaniach są: wzorniki, promieniomierze, sprawdziany, szczelino-mierze, liniały krawędziowe, głębokościomierze itp.

Do badania elementów w miejscach niedostępnych wykorzystywane są przyrządy nazywane endoskopami lub boroskopami (rys. 1), a w przypadku urządzeń giętkich fiberoskopami (rys. 2). Umożliwiają one transmisje obrazów obserwowanych fragmentów wyrobów przez zespoły soczewek lub światłowodów, znajdujących się w sztywnej, prostej obudowie sondy, od okienka obserwacyjnego do okularu [5, 15].



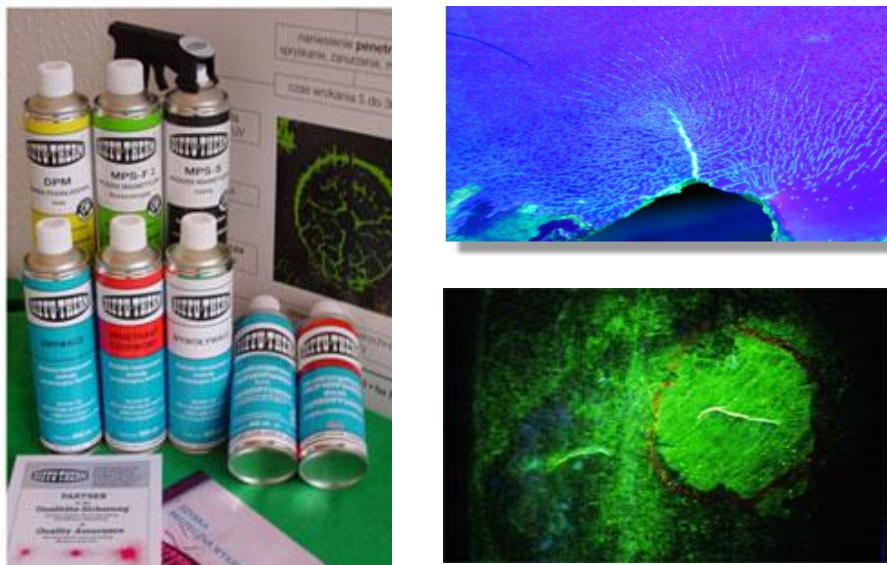
Rys. 1. Wygląd typowych boroskopów z głowicą stałą oraz głowicami wymiennymi [15]



Rys. 2. Wygląd endoskopów giętkich – fiberoskopów [15]

Metody penetracyjne

Metody penetracyjne są jednymi z najstarszych metod badań nieniszczących. Wykorzystują zjawisko włoskowatości polegające na wnikanii niektórych cieczy do wąskich naczyń nazywanych kapilarami. Wszelkiego rodzaju zewnętrzne wady wąskoszczelinowe (rys. 3) zachowują się jak kapilary, w które wnika ciecz zwana penetrantem. Penetranty są cieczami o niewielkim napięciu powierzchniowym i tym samym podatnymi na zjawisko włoskowatości i siły kapilarne. Naturalnymi odpowiednikami kapilar są wady takie jak: pęknięcia, zawalcowania, zakucia, rzadzizny, pęcherze otwarte, pory, wżery korozyjne [5].

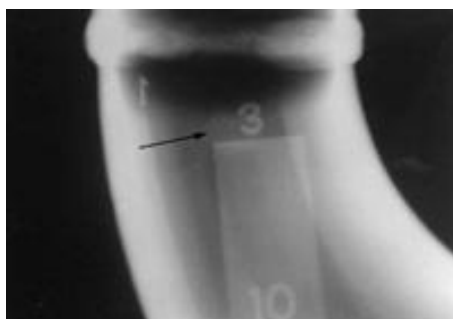


Rys. 3. Wygląd penetrantów proszkowych oraz efektów ich działania na powierzchni [15]

W miejscach wad, na zazwyczaj białym tle wywołująca, powstają barwne linie w postaci pasm lub plamek (rys. 3). W zależności od zastosowanych penetrantów rozróżnia się badania metodą: kontrastową oraz fluorescencyjną. Jednak przy metodzie fluorescencyjnej konieczna jest obserwacja powierzchni badanej w świetle promieniowania nadfioletowego. Dokładność badań penetracyjnych określa się poprzez ocenę szerokości i głębokości wykrywanej wad – w praktyce zawierającej się w zakresie od $0,01 \div 0,04$ mm. Metoda ta jest z powodzeniem stosowana do wiarygodnych pomiarów zarówno wytworów z tworzyw polimerowych, kompozytowych jak i wytworów stalowych [4, 5].

Metody radiograficzne

Badania metodą radiologiczną polegają na naświetleniu obiektów promieniowaniem jonizującym, zazwyczaj rentgenowskim – promieniami X lub promieniami γ , uzyskanymi za pośrednictwem lampy rentgenowskiej lub izotopowej, a następnie rejestracji obrazów cieniowych na kliszy lub z zapisem cyfrowym (rys. 4). Obiektami poddanymi prześwietlaniu mogą być wyroby z różnych materiałów: takich jak stal, ceramika, drewno, guma, tworzywa, a nawet skały lub beton. W zależności od stosowanych źródeł promieniowania gamma lub rentgenowskiego możemy prześwietlać obiekty o grubościach od 0 do 120 milimetrów.



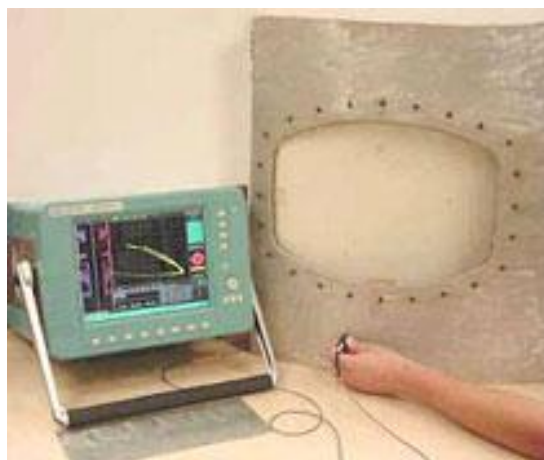
Rys. 4. Wygląd przenośny rentgenowskiego tomografu firmy Haytec Inc oraz przykład obrazu cieniowego [5]

Wraz ze wzrostem grubości badanego materiału oraz jego gęstości wykorzystywane są do tego celu źródła promieniowania rentgenowskiego o energiach liczonych od kilku elektronowolt do kilkunastu Megaelektronowolt uzyskiwanych przy wykorzystaniu aparatów rentgenowskich, betatronów czy akceleratorów liniowych. Istotny element we współczesnej radiografii stanowią także sztuczne źródła promieniowania gamma, w postaci izotopów: Kobaltu, Cezu, Irydu, Iterbu, Seleniu. Czułość tej metody zawiera się w granicach kilku procent grubości warstwy, co pozwala na wykrywanie wady wewnętrznych jak pęknięcia, porowatości, jamy skurczowe, wtrącenia obcych materiałów, wady powierzchniowe, a także niezgodności kształtu lub wymiarów. Jedynym z podstawowych utrudnień w metodzie radiograficznej jest jej ograniczenie z uwagi na występowanie podczas pomiaru szkodliwego dla ludzi promieniowania jonizacyjnego [5].

Metoda prądów wirowych

Metoda badań z wykorzystaniem prądów wirowych należy do metod powierzchniowych, tzn. umożliwia wykrywanie najbardziej niebezpiecznych nieciągłości wychodzących na powierzchnię lub leżących blisko powierzchni

– takich jak: pęknięcia, przyklejenia, zawalcowania, łuski, wtrącenia. Może być także wykorzystywana do porównania materiałów magnetycznych i niemagnetycznych. Metoda prądów wirowych polega na wzbudzaniu zmiennego pola elektromagnetycznego w badanym materiale i odbieraniu reakcji materiału poprzez sondę badawczą i defektoskop prądowirowy. Analiza wartości zmian pola elektromagnetycznego, amplitudy oraz przesunięcia fazowego napięcia i natężenia pozwala na bardzo precyzyjną ocenę stanu badanego materiału, występujących nieciągłości w postaci np. pęknięć, ubytków erozyjnych lub korozyjnych, oraz pomiaru ich wielkości oraz głębokości (rys. 5).



Rys. 5. Przykład urządzenia do badań metodą prądów wirowych wraz z kompozytowym fragmentem kadłuba samolotu [12]

Prądy wirowe powstają dzięki zjawisku indukcji elektromagnetycznej w zamkniętym obwodzie elektrycznym. Wzbudzone w obiekcie prądy wirowe wytwarzają z kolei – zgodnie z regułą Lenza – własne pole magnetyczne. Kształt ścieżek przepływu prądów wirowych zależy od elektromagnetycznych własności obiektów badanych, a także od występujących w obiekcie nieciągłości. Metodą tą mogą być wykrywane pęknięcia o głębokości od ok. 1 mm i szerokości od ok. 0,0005 mm i długości od ok. 0,4 mm. Zaletą tej metody jest możliwość bardzo szybkiego badania wyrobów w wielkoseryjnej produkcji [5, 9].

Metody ultradźwiękowe

Metody ultradźwiękowe zaliczane są do badań objętościowych, a w zależności od zastosowanych do badań fal mogą być użyte do wykrywania nieciągłości znajdujących się wewnątrz materiału, jak również w warstwie podpowierzchniowej i powierzchniowej wytworu. Badania ultradźwiękowe wykorzystują zjawiska towarzyszące rozchodzeniu się fal o częstotliwościach powyżej 20 kHz.

Fale ultradźwiękowe wprowadza się w materiał za pomocą głowicy, której głównym elementem jest tzw. przetwornik – cienka płytka z materiału piezoelektrycznego, wytwarzająca krótkotrwałe drgania rezonansowe o częstotliwościach rzędu miliona cykli na sekundę. Pobudzanie przetwornika piezoelektrycznego impulsami elektrycznymi oraz „nasłuch” odbywa się za pośrednictwem defektoskopu ultradźwiękowego (rys. 6) [1, 2, 5].

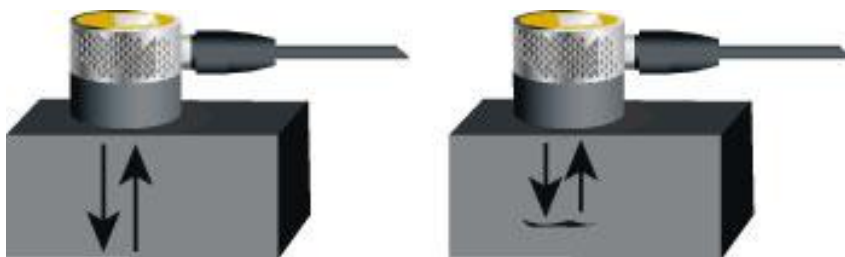


Rys. 6. Wygląd defektoskopów różnych firm: Krautkramer oraz Olympus [15, 16]

W badaniach ultradźwiękowych stosowane są następujące metody badań:

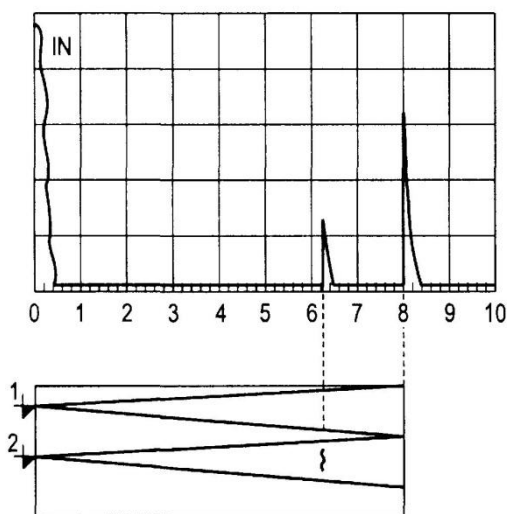
- metoda echa,
- metoda przepuszczania, nazywana również metodą cienia,
- metoda TOFD (ang. *time-of-flight-diffraction* – czas przejścia fal dyfrakcyjnych, fal ugiętych, dyfrakcja czasu przelotu) [5, 6].

Metoda echa – jest metodą wymagającą dostępu do jednej tylko powierzchni przedmiotu badanego (rys. 7). Metoda ta polega na wprowadzeniu do przedmiotu badanego fal ultradźwiękowych podłużnych, które przechodząc przez całą grubość przedmiotu odbijają się od jego dna, jako że jest to granica pomiędzy dwoma różniącymi się ośrodkami (tworzywo – powietrze) i powraca do przetwornika, w wyniku, czego uzyskujemy echo na ekranie defektoskopu określające grubość przedmiotu [5].



Rys. 7. Schemat badania metodą echa [15]

W momencie, gdy wysłana fala napotka na swojej drodze przeszkodę (rys. 8) będącą pęknięciem, pęcherzem gazu lub też wtrąceniem innego materiału zostanie od niego odbita to powracając do przetwornika zostanie to pokazane na ekranie defektoskopu inną długością echa.



Rys. 8. Odczyt echa od dna przedmiotu badanego oraz od przeszkody otrzymany podczas badania metodą echa [5]

Metoda przepuszczania nazywana też metodą cienia, jest stosowana do badania obiektów wykonanych z materiałów o dużym współczynniku tłumienia fal ultradźwiękowych, dla których mało skuteczne jest zastosowanie metody echa, a także dla przedmiotów gdzie spodziewane nieciągłości mogą występować blisko powierzchni. W metodzie przepuszczania stosowane są dwie pojedyncze, proste głowice ultradźwiękowe umieszczane naprzeciwko siebie, na przeciwnych powierzchniach obiektu. W takim zastosowaniu jedna z głowic pełni rolę głowicy nadawczej, natomiast druga – odbiorczej. Zasada porównywania wysokości echa jest podobna jak w poprzedniej metodzie, o wystąpieniu nieciągłości świadczy, więc osłabienie fali. Wielkość osłabienia świadczy o odległości wady od głowicy nadawczej, np.: jeśli nieciągłość znajduje się bliżej głowicy nadawczej obserwujemy większe osłabienie fali [5, 8, 11].

Wraz ze wzrostem odległości, jaką przebywają fale ultradźwiękowe maleje ich amplituda. Osłabienie fal ultradźwiękowych (tzw. tłumienie) wynika z rozbieżności wiązki fal, rozpraszania (obicia i załamania), na granicach ziaren, drobnych wtrąceń lub porów, a także z pochłaniania fal, wynikającego z zamiany energii mechanicznej fali na drgania elektronów [2, 5, 8]. Tłumienie fal ultradźwiękowych w dużej mierze uzależnione jest także od rodzaju materiału, przez jaki poruszają się fale, wielkości jego cząsteczek oraz jego temperatury.

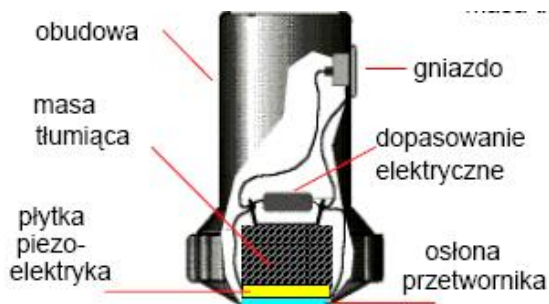
Tabela 3. Przykładowe prędkości rozchodzenia się fal ultradźwiękowych wybranych materiałów (opracowanie własne)

Material	Prędkość rozchodzenia się fal ultradźwiękowych	
	Fale podłużne m/s	Fale poprzeczne m/s
Stal	5920	3250
Guma	2300	990
Polietylen	1940-2220	930
Polistyren	2340	1150
Poli(chlorek winylu)	2390	1060

Rodzaje i budowa głowic ultradźwiękowych

Jednym ze sposobów wytworzenia fal ultradźwiękowych jest wykorzystanie drgającego źródła, które przekazuje energię do ośrodka z nim sprzężonego. Najczęściej jako źródeł używa się przetworników elektroakustycznych, bazujących na odwracalnym zjawisku piezoelektrycznym. Popularne materiały piezoelektryczne używane w technice ultradźwiękowej to: kryształy naturalne (kwarc, turmalin, sól Seignett'a), kryształy sztuczne (siarczan litu, metaniobian ołowiu) oraz polikrystaliczne materiały ceramiczne (tytanian baru, tytanian ołowiu, cyrkonian ołowiu) [1, 2, 5].

Z płytek piezoelektrycznych odpowiednio obudowanych wykonuje się głowice ultradźwiękowe. Zazwyczaj ta sama głowica jest jednocześnie źródłem oraz odbiornikiem fal. Jeżeli głowicę pobudzimy krótkim impulsem elektrycznym o dużej amplitudzie, to płytka piezoelektryczna wykona kilka – kilkanaście drgań o częstotliwości rezonansowej. Drgania płytki przez oddziaływania sprężyste przeniosą się do badanego ośrodka, tworząc przemieszczającą się "impulsową" falę ultradźwiękową. Jeśli na drodze fali znajdzie się przeszkoda (np. wada materiałowa typu pęknięcie) lub fala trafi na granicę ośrodków o znacznie różniących się impedancjach akustycznych), to pewna część energii fali wróci do głowicy w postaci fali odbitej. Fala odbita pobudzi do drgań płytkę piezoelektryczną głowicy – powstanie zatem impuls elektryczny, tzw. impuls echa wady. Przez prosty pomiar czasu t , między impulsem nadawczym a impulsem echa wady, można wyznaczyć odległość wady od głowicy. Budowa przetwornika piezoelektrycznego, głowicy ultradźwiękowej przedstawiona została na rys. 9 [5, 6, 11].



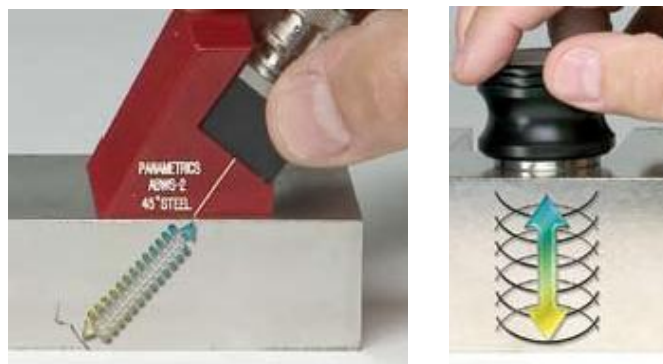
Rys. 9. Budowa głowicy ultradźwiękowej normalnej i skośnej [14]

Głowice ultradźwiękowe z uwagi na liczbę aktywnych elementów pomiarowych można podzielić na: głowice pojedyncze (normalne, skośne, proste lub z elementem opóźniającym), podwójne oraz wieloprzetwornikowe [5, 6].



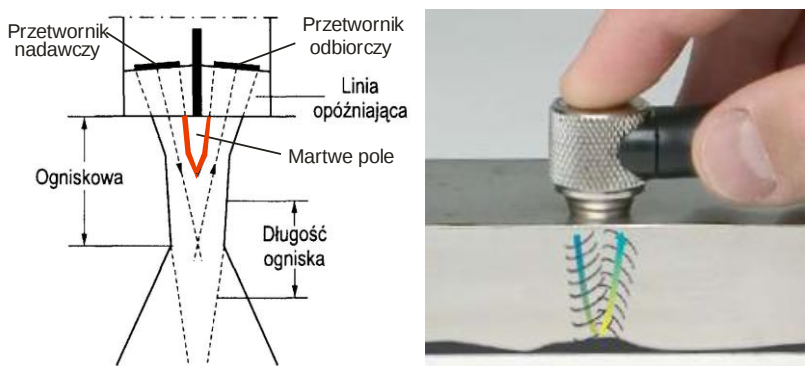
Rys. 10. Wygląd głowic pojedynczych normalnych, skośnych firmy Olympus [15]

Głowice proste posiadające element opóźniający wykorzystywane są do badań wszędzie tam gdzie istnieje konieczność dopasowania powierzchni głowicy, do powierzchni wytworu, w celu ich dokładniejszego sprzęgnięcia, np.: w przypadku, gdy zachodzi konieczność pomiaru grubości rury o niewielkiej średnicy a co się z tym wiąże dużym zakrzywieniu powierzchni. Element opóźniający jest najczęściej wykonany z tworzywa polimerowego (polimetakrylanu metylu) (rys. 11). Podobną budowę posiadają głowice skośne, w których zastosowany jest również element opóźniający o kształcie klina, który wywołuje kąt załamania fali ultradźwiękowej o kąt: 45, 60 oraz 70°.



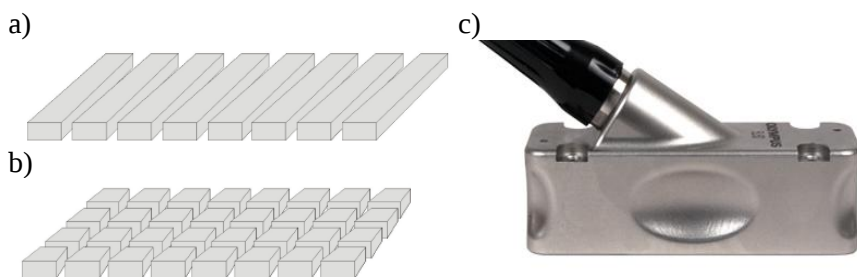
Rys. 11. Badania wykonywane przy użyciu głowicy skośnej, normalnej oraz prostej z elementem opóźniającym firmy Olympus [42]

Głowice podwójne natomiast są tak skonstruowane, że posiadają dwa przetworniki ultradźwiękowe (rys. 12), z których jeden jest przetwornikiem nadawczym, a drugi odbiorczym. Przetworniki piezoelektryczne mogą być usytuowane równolegle do płaszczyzny czoła głowicy lub pod kątem tak, aby w jak największym stopniu wyeliminować powstawanie tzw. martwego pola, czyli impulsu przesłuchu [5].



Rys. 12. Schemat głowicy podwójnej oraz zasada jej działania [5, 15]

Głowice wieloprzetwornikowe, zwane również głowicami mozaikowymi, różnią się od standardowych głowic ultradźwiękowych tym, że składają się z wielu pojedynczych przetworników (16, 32, 64, 128 szt.), z których każdy może niezależnie emitować i odbierać falę ultradźwiękową. Wyróżnia się kilka rodzajów głowic mozaikowych charakteryzujących się różnym rozłożeniem i różną ilością poszczególnych elementów piezoelektrycznych w głowicy, najbardziej popularnym jest rozłożenie liniowe rys.13a, umożliwiające skanowanie materiału wiązką ultradźwiękową w jednym kierunku. Badanie tego typu minimalizuje ilość wymaganych elementów, co wiąże się z mniejszymi kosztami wykonania głowicy. Inną możliwością jest rozłożenie macierzowe przetworników rys. 13b, umożliwiające skanowanie w dwóch kierunkach dając tym samym większe możliwości badawcze [5, 13].



Rys. 13. Schemat rozłożenia przetworników piezoelektrycznych w głowicach wieloprzetwornikowych: a) liniowe, b) mozaikowe, c) wygląd głowicy [13]

Zastosowanie głowic wieloprzetwornikowych i związane z tym możliwości kształtowania kierunku wysyłania wiązki ultradźwiękowej znacznie zwiększa możliwości detekcyjne [13].

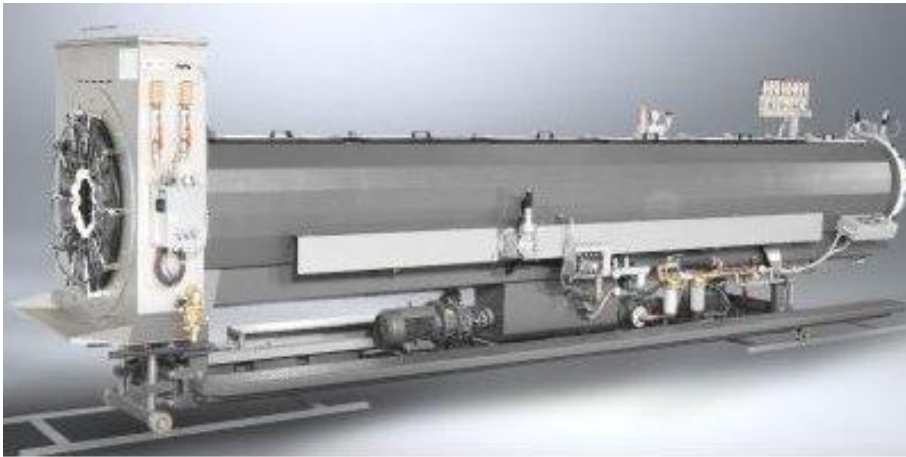
Przykłady zastosowań metody ultradźwiękowej do badania wytworów z tworzyw

Defektoskopia ultradźwiękowa może być zastosowana w procesie wytłaczania do badań grubości ścianki wytłoczyny oraz pełną detekcję wad znajdujących się wewnątrz wytworu. W celu uzyskania dokładnych pomiarów tworzone są systemy pomiarowe zintegrowane z komputerem na przykład w systemy ERS (*ang. Elctronic Rotor Scanner*) [3]. W metodzie tej przy pomiarze grubości ścianki falą ultradźwiękową, wykorzystuje się pomiar czasu pomiędzy nadaniem impulsu a powrotem echa. Na echo to składa się suma wszystkich wyemitowanych do ścianki rury impulsów w obszarze pomiaru, udział poszczególnych impulsów w sygnale generowanym poprzez czujnik jest różny i zależy od ich rozprzestrzeniania się. Aby sygnał nadawał się do dalszego przetworzenia konieczne jest spełnienie warunku, że krzywizna powierzchni

rury musi być o wiele mniejsza od długości fali ultradźwiękowej zastosowanej głowicy. Na przykład: dla krzywizny około 0,20 mm, częstotliwość powinna wynosić około 5 MHz [3]. Cechą charakterystyczną tego systemu jest także to, że podczas pomiarów wykorzystuje się odbite fale ultradźwiękowe, generowane nie tylko przez czujnik, który wyemitował ją wcześniej, ale również przez czujniki sąsiednie. Powoduje to stopniowe aktywowanie kolejnego czujnika, a w efekcie wytwarzanie wirującego sygnału ultradźwiękowego wokół całej wytłoczyny. Przyjmując, że częstotliwość fali ultradźwiękowej wynosi około 4 kHz, a maksymalna liczba zamontowanych głowic ultradźwiękowych wynosi 36 sztuk, otrzymuje się prędkość wirowania fal ultradźwiękowych wokół rury około 6600 obr./min., wynika z tego, że w ciągu jednego taktu każdy z czujników wykonując 12 indywidualnych pomiarów, dostarcza do jednostki przeliczeniowej 48000 danych dotyczących grubości wytłoczyny oraz wad jakie w niej wystąpiły [3]. Układy pomiarowe ERS mogą być umieszczone bezpośrednio za głowicą wytłaczarską (rys. 14) lub przed kalibratorem (rys. 15) [16].



Rys. 14. Wygląd systemu pomiarowego ERS wraz z układem przetwarzającym AUREX [16]



Rys. 15. Wygląd zintegrowanego urządzenia kalibrującego z systemem ERS [16]

Innym zastosowaniem defektoskopii ultradźwiękowej jest diagnozowanie elementów kompozytowych, wykorzystywanych w przemyśle lotniczym. Podstawową zaletą tej metody jest wysoka czułość i wykrywanie typowych wad kompozytów (rozwarstwienia, delaminacje, niedoklejenia), połączone z wysoką dokładnością określania ich położenia i rozmiarów. Ważną zaletą badań ultradźwiękowych jest także łatwość ich automatyzacji i komputeryzacji, co bezpośrednio prowadzi do podwyższenia ich dokładności, powtarzalności i wydajności oraz umożliwia pełną rejestrację wyników badań na nośnikach komputerowych. Dzięki wspomnianym zaletom badania ultradźwiękowe są obecnie podstawową i najważniejszą techniką badań nieniszczących kompozytów stosowaną w przemyśle lotniczym [7, 9, 10]. Podczas wykonywania badań wytworów w postaci laminatów o monolitycznej strukturze gdzie najczęściej pojawiającymi się defektami są rozwarstwienia, wtrącenia ciał obcych oraz porowatości, wykorzystywane są techniki badania metodą echa. Struktura laminatu składa się z dwóch odrębnych faz napelnacza w postaci np.: maty szklanej oraz osnowy epoksydowej. Wpływa to w znacznym stopniu na tłumienie fal i powstawanie szumów strukturalnych, jednak eliminuje się to poprzez zastosowanie fal o małej częstotliwości. Typowe częstotliwości fal dla wytworów laminatowych zawierają się w zakresie od 5 do 10 MHz. W przypadku wyrobów kompozytowych, gdzie oprócz osnowy i napelnacza pojawiają się dodatkowo bloki ulowe, o wiele bardziej skuteczną metodą pomiaru jest metoda przepuszczania z wykorzystaniem głowic rolkowych o częstotliwości w przedziale od 0,5 do 2 MHz (rys. 16) [7].



Rys. 16. Wygląd układu rolkowych głowic ultradźwiękowych wykorzystywanych do badań metodą echo w laboratorium NDT zakładów lotniczych, PZL Świdnik S.A [7]

Technika głowic rolkowych umożliwia skuteczne wykrywanie wad kompozytów typu niedoklejenia między warstwami laminatu i wypełniacza, a także większych rozwarstwień samego laminatu. Dużą zaletą tej techniki jest natomiast możliwość badania elementów o dużej krzywiźnie i skomplikowanym kształcie [15].

Podsumowanie

Badania nieniszczące są najbardziej rozwijającą się dziedziną pomiarów pozwalającą na identyfikowanie cech i właściwości wytworów z tworzyw, które mogą mieć wady ukryte, niewidoczne od strony zewnętrznej. Badania te są bardziej złożone od badań konwencjonalnych, umożliwiają jednak powtarzalne określanie interesujących informacji o wytworze, bez pogorszenia jego właściwości użytkowych po zakończeniu pomiaru. Dzięki temu badania te można zastosować do określania ich jakości, zarówno podczas procesu ich wytwarzania, jak także podczas eksploatacji.

Literatura

- [1] Alig I., Lellinger D., *Ultrasonic methods for characterizing polymeric material*, Chemical Innovation 2000, 2, s. 12-18.
- [2] Deputat J., *Nowe techniki badań ultradźwiękowych*, Pracownia Ultradźwiękowych Badań Materiałów Instytutu Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2002.

- [3] Klose R., *Zoptymalizowany system ultradźwiękowego pomiaru grubości ścian rur w procesie wytłaczania*, Wytłaczanie Tworzyw Sztucznych, Plastech 1999, s. 323-331.
- [4] Kozubowski J., *Badania defektoskopowe. Laboratorium metod i technik badań materiałów*, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
- [5] Lewińska-Rowicka A., *Badania nieniszczące – podstawy defektoskopii*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 2001.
- [6] Mackiewicz S., *Czułość badania ultradźwiękowego wg EN 583-2*. Pracownia Ultradźwiękowych Badań Materiałów Instytutu Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2002.
- [7] Góra G., *Ultradźwiękowe badania konstrukcji kompozytowych w przemyśle lotniczym*, XI Seminarium Nieniszczące Badania Materiałów, Zakopane 2005.
- [8] Hugo M. J., Doring J., Stark W., Guej J. L., *Relationship between the Mechanical and Ultrasound Properties of Polymer Material*, European Conference on Nondestructive Testing, Berlin 2006.
- [9] Michanowski W., Mierzwa J.: *Badania ultradźwiękowe zbiorników kompozytowych*, Seminarium Urzędu Dozoru Technicznego, Wrocław 2005.
- [10] Pagodinas D., Barasauskas K., *Ultrasonic signal processing methods for detection of defects in composite materials*, Nondestructive Testing 2003, 8, s. 25-38.
- [11] Suslick S. K., Price G. J., *Applications of ultrasound to materials chemistry*, Annual Reviews 1999, 29, s. 295-326.
- [12] Zając B., *Badania nieniszczące materiałów*, Laboratorium Badań Nieniszczących Warszawskiego Instytutu Lotnictwa, Warszawa 2001.
- [13] Zagórski A., Manaj W., Wojas G., Szwed M., Spychalski M., Kurzydłowski K. J., *Badania ultradźwiękowe z zastosowaniem głowic wieloprzetwornikowych – system Phased Array*. Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, XI Seminarium Nieniszczące Badania Materiałów, Zakopane 2005.
- [14] <http://www.ultrazip.pl>
- [15] <http://www.olympusNDT.com>
- [16] <http://www.ptonline.com>
- [17] <http://www.inoex.de/de/aurex>

4.2. Folie papieropodobne wytworzone na bazie kompozytów polimerowych o wysokim stopniu napełnienia

Wstęp

Współcześnie ochrona środowiska i recykling to jedno z najmodniejszych haseł pojawiających się w codziennej prasie. Większość ramowych programów wspieranych przez Unię Europejską, zwróconych jest głównie w kierunku projektów przyczyniających się do innowacji, i/lub wytwarzania nowych technologii produkcji materiałów o jak najmniejszym obciążeniu dla środowiska naturalnego. Naukowcy na całym świecie poszukują alternatywnych dróg wytwarzania produktów z jednej strony wysokiej jakości, z drugiej natomiast proekologicznych.

Alternatywą dla wielu przedmiotów codziennego użytku stały się kompozyty polimerowe, których zastosowanie w wielu dziedzinach życia, w ciągu ostatnich lat, wykazuje wysoką tendencję wzrostową. Dużym zainteresowaniem, zarówno ze strony naukowców, jak i przemysłu, cieszą się obecnie kompozyty z napełniaczami mineralnymi.

Na przestrzeni dwóch tysięcy lat, szybki rozwój cywilizacyjny ludzkości, przyzwyczaił człowieka do bytowania w coraz to bardziej komfortowych dla niego warunkach. Współcześnie wiele przedmiotów codziennego użytku, do których m.in. zalicza się papier, wydaje się niezastąpiona. Pomimo ogromnych ilości wycinanych drzew do jego produkcji i szkodliwych dla środowiska odpadów, które generują linie technologiczne przemysłu papierniczego, wyeliminowanie go z obiegu jest rzeczą niemożliwą. Możliwe jednak wydaje się zastąpienie papieru w niektórych dziedzinach jego zastosowań przez kompozyt polimerowy – folię papieropodobną o wysokim stopniu napełnienia węglanem wapnia [1-6].

Folie te, jako materiał otrzymywany z tworzyw sztucznych i węglanu wapnia, mogą przyczynić się do ocalenia drzew zużywanych przez przemysł papierniczy i uniknięcia produktów ubocznych, szkodliwych dla środowiska, powstających przy jego produkcji. Poza tym mogą być one poddane spaleniu nie tworząc żadnych szkodliwych lub nieprzyjemnych gazów i, co w dzisiejszych czasach jest bardzo istotne, mają zdecydowanie niższą cenę w porównaniu z konwencjonalnym papierem [2-4].

Łatwo dostępny, tani i bierny chemicznie węglan wapnia nadaje foliom papieropodobnym bardzo dobre właściwości użytkowe, dzięki czemu z powodzeniem, mogą znaleźć one zastosowanie jako torby, opakowania (artykuły spożywcze), materiały piśmiennicze (dzięki swojej chropowatości polepszają przyczepność farb drukarskich), materiały introligatorskie oraz mapy i rysunki konstruktorskie (bardzo dobra wytrzymałość na wielokrotne zginanie).

Omawiane folie papieropodobne to trójskładnikowe układy PE-HD/iPP/CaCO₃ wytworzone na bazie polietylenu wysokiej gęstości, który stanowi podstawę dla kompozytów oraz koncentratu iPP/CaCO₃ zawierającego 80 ± 2% wag. węglanu wapnia (modyfikowany powierzchniowo kwasem stearynowym) stanowiącego ich napelniacz. Opisywane poniżej właściwości folii papieropodobnych odnoszone są do standardowych folii polimerowych stanowiących materiał referencyjny (PE-HD/ iPP), w których stosunek wagowy obu komponentów jest analogiczny do stosunku wagowego materiału polimerowego w kompozytach [7-12].

Zarówno polimerową mieszaninę odniesienia, jak i kompozyty o wysokim stopniu napełnienia węglanem wapnia, otrzymuje się na drodze wytłaczania jednoślismakowego. Wyrób w postaci folii wytwarza się natomiast w procesie wytłaczania z zastosowaniem głowicy płaskiej, szczelinowej.

Opisane poniżej cechy i właściwości wytworów foliowych obejmują sześć rodzajów folii, różniących się wzajemnym stosunkiem wagowym poszczególnych komponentów, których dokładne składy przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Składy folii polimerowych i papieropodobnych [opracowanie własne]

symbol serii	PE-HD % wag.	iPP % wag.	CaCO₃ % wag.
<i>R1</i>	77	23	-
<i>R2</i>	68	32	-
<i>R3</i>	56	44	-
<i>H1</i>	40	12	48
<i>H2</i>	30	14	56
<i>H3</i>	20	16	64

Możliwość zastosowań folii papieropodobnych w postaci gotowego wyrobu jest określana przez właściwości wytrzymałości przy statycznym rozciąganiu, wytrzymałości zgrzewów, odporności na przebicie, współczynników tarcia, przenikalności gazów oraz odporności na czynniki chemiczne i środowiskowe.

Wytrzymałość przy statycznym rozciąganiu

Właściwości wytrzymałościowe folii papieropodobnych zależne są od stosunku wagowego poszczególnych komponentów. Zastosowanie węglanu wapnia jako napelniacza kompozytu PE-HD/iPP/CaCO₃ powoduje oczekiwane obniżenie właściwości wytrzymałościowych folii papieropodobnych w stosunku do folii referencyjnej, co zbliża je charakterem do konwencjonalnego papieru.

Dodatek węglanu wapnia do osnowy polimerowej powoduje obniżenie wytrzymałości materiału. Siła potrzebna do zniszczenia folii kompozytowych maleje również wraz ze wzrostem ilości zastosowanego węglanu wapnia. Wprowadzanie do kompozytu wzrastającej ilości napelniacza w postaci

koncentratu iPP/CaCO₃ równoznaczne jest z wprowadzaniem do osnowy polimerowej wzrastającej ilości polipropylenu o niższej wytrzymałości na zerwanie. Wagowa zawartość iPP jest jednak stosunkowo bardzo niska w porównaniu z węglanem wapnia. Sugeruje to, że źródłem ww. obniżającej się wytrzymałości folii są nieciągłości struktury materiałowej kompozytów, tzw. mikrokarby, wywołane obecnością napelniacza proszkowego, które stanowią miejsca koncentracji naprężeń. W miejscach tych rozpoczyna się dekohezja materiału w postaci rozwijających się mikropeknięć. Dodatkowa koncentracja naprężeń, stanowiąca źródło pęknięcia materiału, zachodzić może w obszarze międzyfazowym polimer – napelniacz. Dodatek węglanu wapnia do osnowy polimerowej powoduje zdecydowane obniżenie wydłużenia folii kompozytowych w stosunku do folii referencyjnej. Spadek wartości wydłużenia postępuje nadal ze wzrostem zawartości napelniacza proszkowego. Obniżenie wydłużenia przy zerwaniu wraz ze wzrostem zawartości węglanu wapnia może być wynikiem słabej adhezji napelniacza do osnowy polimerowej, słabej dyspersji cząstek CaCO₃ w niepolarnej osnowie poliolefinowej oraz zdolnością węglanu wapnia do formowania aglomeratów, które charakteryzują się niską adhezją do osnowy [10-12].

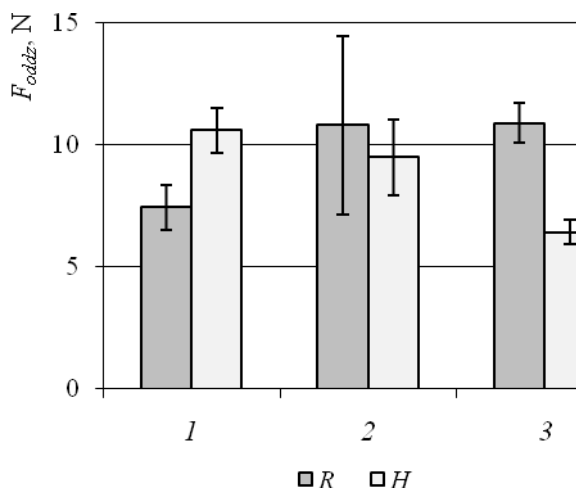
Wytrzymałość zgrzewu

Z aplikacyjnego punktu widzenia istotną cechą folii jest możliwość ich zgrzewania oraz wytrzymałość tych zgrzewów. Wszystkie opisywane materiały, poddano próbie zgrzewania w kierunku prostopadłym do kierunku wytłaczania, wykorzystując standardową zgrzewarkę do folii spożywczych. Przeprowadzone próby wykazały możliwość zgrzewania wytworzonych folii. Na podstawie badań wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu wyznaczono siłę potrzebną to oddzierania zgrzewu oraz jego zerwania.

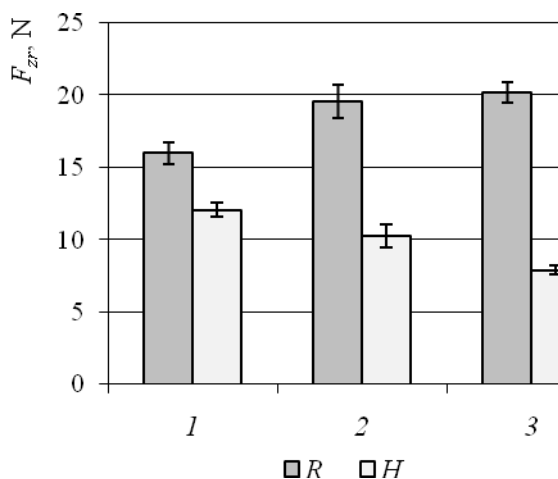
Analiza otrzymanych wyników w próbie oddzierania wykazała, że folie serii 1 – 2, niezależnie od zastosowanego napelniacza lub jego braku, charakteryzują się zbliżonymi wartościami siły oddzierania (F_{oddz}). Przy zawartości węglanu wapnia w zakresie 48 – 56% wag., wynosi ona odpowiednio $10,81 \pm 3,66$ N. Dopiero przy ilości CaCO₃ równej 64% wag. wytrzymałość zgrzewu na oddzieranie dla folii kompozytowych obniża się w stosunku do folii referencyjnej o ok. 45% (rys. 1). Możliwość zgrzewania folii papieropodobnych przy użyciu konwencjonalnych zgrzewarek oraz ich porównywalna, do folii polimerowych, wytrzymałość stanowi korzystny aspekt aplikacyjny opisywanych materiałów, zwiększający ilości możliwych ich zastosowań w przemyśle opakowaniowym.

W przeciwieństwie do siły oddzierającej, siłą zrywającą zgrzewy (F_{zr}) charakteryzują widoczne zależności w funkcji składu folii (rys. 2). Dla materiałów polimerowych (grupa R) notuje się stopniowy wzrost F_{zr} wraz ze wzrostem zawartości polipropylenu (od $16,03 \pm 0,76$ N przy zawartości iPP wynoszącej 23% wag. do $20,2 \pm 0,72$ N dla zawartości iPP równej 56% wag.).

Wynika to ze specyfiki stosowanych materiałów tzn. zdecydowanie wyższej wytrzymałości zgrzewu folii PP ($34,1 \pm 1,3$ N) w stosunku do folii PE-HD ($15,6 \pm 1,13$ N).



Rys. 1. Siła oddzierająca (F_{oddz}) zgrzewy folii R, H (wg tab. 1)



Rys. 2. Siła zrywająca (F_{zr}) zgrzewy folii R, H (wg tab. 1)

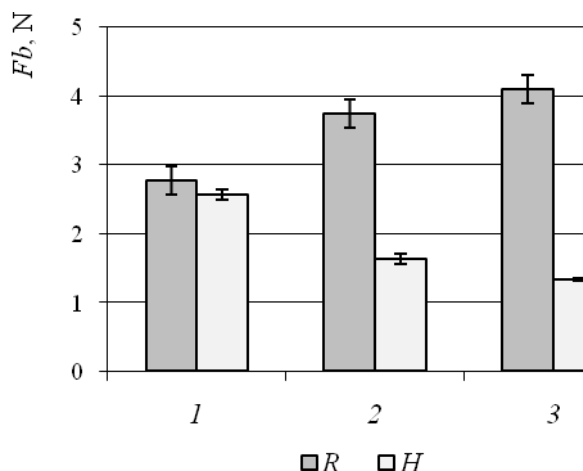
Wprowadzenie węgla wapnia do osnowy poliolefinowej powoduje obniżenie wytrzymałości zgrzewu na zrywanie tj. folii kompozytowych w stosunku do folii referencyjnej, od 35 do 60%, przy zawartości napelnacza równej

odpowiednio 48 oraz 64% wag. Zgrzewanie folii zawierających węglan wapnia jest łatwiejsze w stosunku do folii polimerowych, głównie z powodu wysokiej dyfuzyjności temperaturowej CaCO_3 . Dzięki niej stosowana temperatura zgrzewania może być niższa niż dla tworzyw polimerowych, a zatem mniej osnowy polimerowej ulega degradacji [10-16].

Odporność folii na przebicie

Również z aplikacyjnego punktu widzenie istotnym czynnikiem, determinującym możliwości zastosowań folii papieropodobnych, jest ich odporność na przebicie. Stopniowy wzrost siły potrzebnej do przebicia notuje się dla folii referencyjnej (grupa R) (rys. 3).

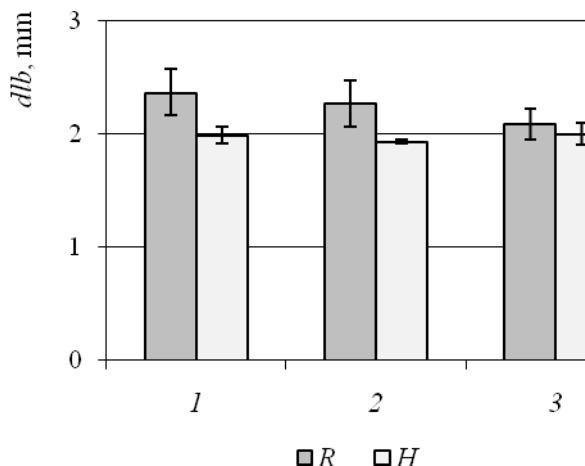
Odporność folii polimerowej wzrasta od $2,77 \pm 0,205$ dla serii R1 do $4,087 \pm 0,138$ N dla serii R4 (wg tab. 1). Jak uprzednio, wynika to z faktu wzrastającej zawartości w mieszaninie iPP, który charakteryzuje się wyższą ($5,845 \pm 0,24$ N) odpornością folii na przebicie w stosunku do folii PE-HD ($2,98 \pm 0,06$ N). Wprowadzenie węglanu wapnia w ilości powyżej 56% wag. do folii poliolefinowej powoduje obniżenie jej odporności na przebicie. Przy zawartości CaCO_3 wynoszącej 64% wag. spadek ten wynosi 65% w stosunku do folii R4. Przy zawartości węglanu wapnia 48% wag. wartości F_b są porównywalne z odpornością folii referencyjnej.



Rys. 3. Siła potrzebna do przebicia (F_b) folii R, H (wg tab. 1)

Zmianom odporności folii na przebicie towarzyszą również zmiany wydłużenia folii przy tym przebicciu (rys. 4). Folie kompozytowe charakteryzują się oczekiwanym niższym dl_b w stosunku do folii polimerowych.

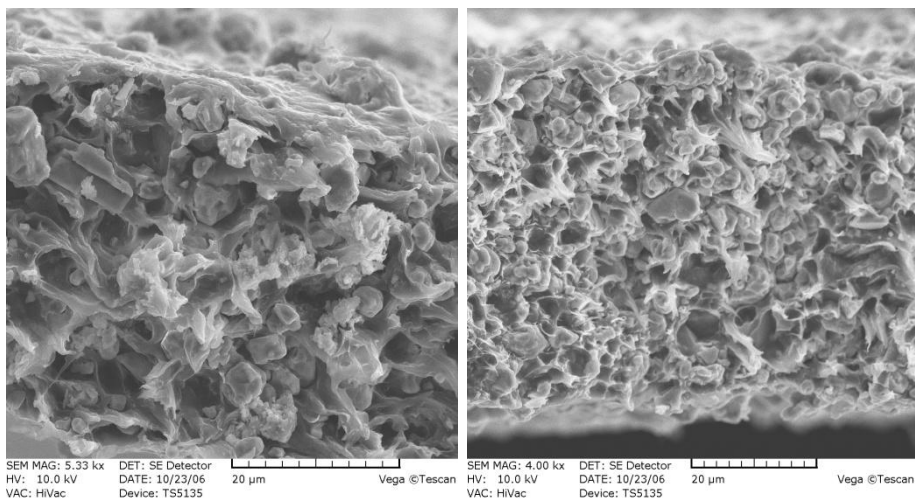
Wartości wydłużenia nie wykazują jednak zależności w funkcji składu poszczególnych grup (wg tab. 1) i mieszczą się we wzajemnych przedziałach ufności.



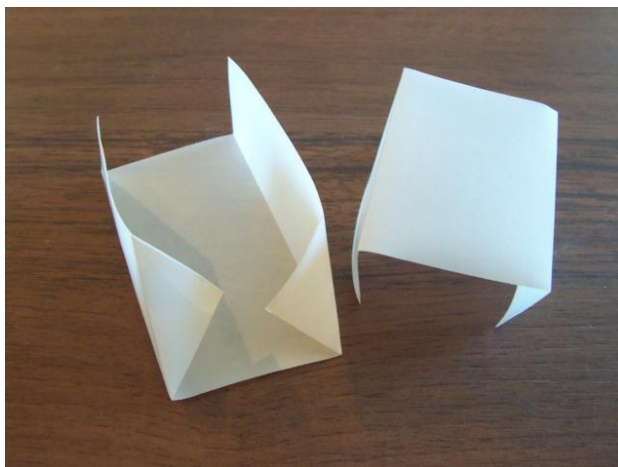
Rys. 4. Wydłużenie przy przebiciu (dl_b) folii grup R, H (wg tab. 1)

Wytrzymałości zgrzewów oraz odporności folii papieropodobnych na przebicie wskazują, że folie te charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami gotowego wyrobu i z powodzeniem mogą zostać wykorzystane w przemyśle opakowaniowym. Porównywalna z foliami polimerowymi wytrzymałość zgrzewów wskazuje, że folie te mogą stać się, dzięki wysokiej zawartości węgla wapnia, proekologiczną alternatywą dla konwencjonalnych folii polimerowych. Obniżona ich odporność na przebicie sugeruje natomiast, że zastosowanie ww. folii w przemyśle opakowaniowym może przyczynić się do ułatwionego otwierania produktów w nie zapakowanych. Wprowadzenie napełniacza w postaci koncentratu iPP/CaCO₃ do osnowy polimerowej, z jednej strony równoznaczne jest z wprowadzeniem sztywniejszego, w porównaniu z PE-HD, polipropylenu, z drugiej natomiast nieorganicznego proszku stanowiącego fazę nieciągłą uwikłaną w łańcuchach polimerowych. Sumarycznym wynikiem takiej ingerencji w osnowę polietylenową jest znaczne zmniejszenie odkształcalności wytworzonych materiałów oraz powstawanie wewnętrznych oraz powierzchniowych mikrokarów, które przekładają się na ułatwione rozdieranie folii kompozytowych (grupa H) w stosunku do folii referencyjnych (grupa R). Powierzchnia fazy nieciągłej zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości węgla wapnia w materiałach kompozytowych (rys. 5).

Wprowadzenie wspomnianych sztywnych fragmentów w postaci koncentratu iPP/CaCO₃ do elastycznej osnowy polietylenowej powoduje, że proekologiczne folie kompozytowe zachowują zadany kształt (rys. 6) co zbliża je charakterem do konwencjonalnego papieru. Poza tym folie te mogą zostać poddane wielokrotnemu zginaniu bez pogorszenia ich właściwości.



Rys. 5. SEM przełomów folii papieropodobnych a) folia *H1*, b) folia *H4* [opracowanie własne]

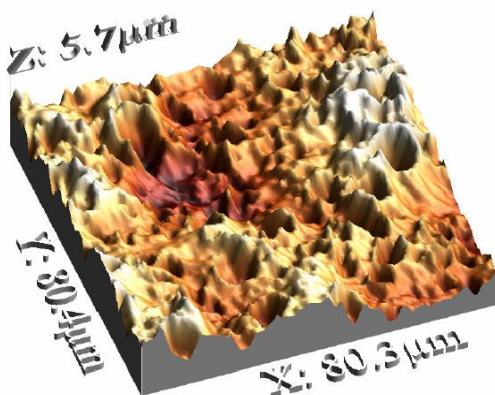


Rys. 6. Utrzymywanie zadanych kształtów przez folie papieropodobne [opracowanie własne]

Współczynnik tarcia folii

Zgodnie z doniesieniami jednego z największych producentów kredy, firmy Omya, wprowadzenie węgla wapnia do polimerów powoduje wzrost chropowatości powierzchni końcowego wyrobu. Folie papieropodobne powinny zatem charakteryzować się zwiększoną chropowatością powierzchni w stosunku do folii referencyjnej, a co za tym idzie powinny wykazywać większą adhezję na granicy faz folia – farba drukarska. Możliwość nanoszenia farby na opisywane folie stanowi kolejny pozytywny aspekt aplikacyjny.

Wykonane mikroskopią sił atomowych (*ang.* *Atomic Force Microscope* – AFM) zdjęcie struktury geometrycznej i stanu fizycznego powierzchni losowo wybranej próbki folii papieropodobnej (rys. 7) potwierdza znaczną jej chropowatość, co poświadczają także wartości siły tarcia statycznego (F_S) oraz kinetycznego (F_D) (tab. 2). Dla folii bez dodatku napelnacza notuje się obniżanie obu rodzajów sił wraz ze wzrostem zawartości polipropylenu.



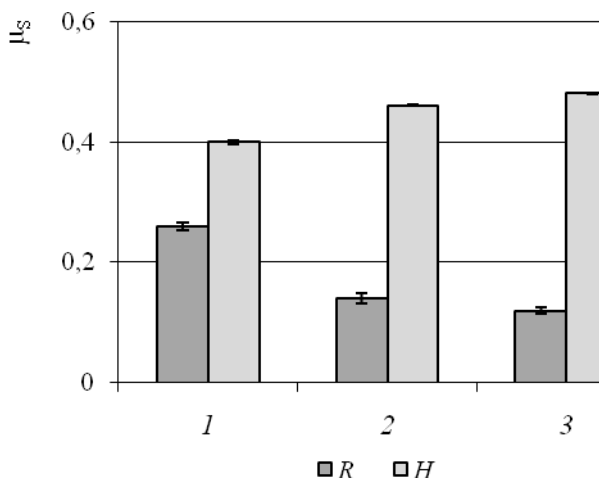
Rys. 7. Zdjęcie AFM folii H1 [opracowanie własne]

Tabela 2. Siła tarcia statycznego (F_S) oraz kinetycznego (F_D) folii polimerowych i papieropodobnych (x_{sr} – średnia arytmetyczna z 5 pomiarów, σ_s – odchylenie standardowe)

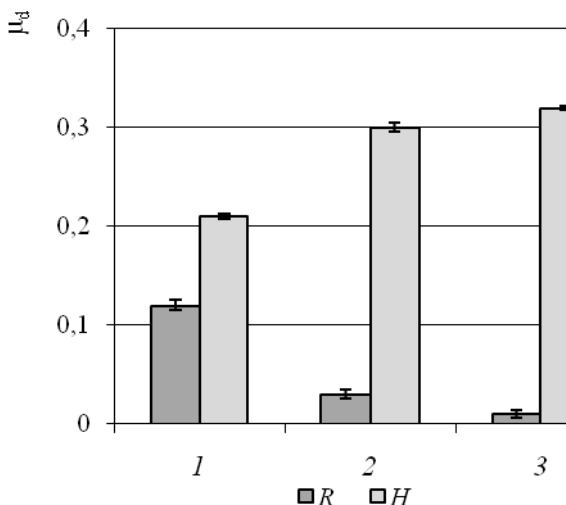
próbka wg tab. 1	F_S , N		F_D , N	
	x_{sr}	σ_s	x_{sr}	σ_s
R1	0,502	0,007	0,237	0,005
R2	0,275	0,008	0,068	0,005
R3	0,231	0,006	0,015	0,004
H1	0,778	0,003	0,413	0,003
H2	0,902	0,001	0,597	0,004
H3	0,939	0,002	0,626	0,002

Wprowadzenie węgla wapnia do osnowy poliolefinowej powoduje znaczny wzrost wartości F_s folii kompozytowych w stosunku do folii referencyjnej. Wartość siły tarcia statycznego wzrasta ze wzrostem ilości napelnacza. Sugeruje to, że ze wzrostem zawartości węgla wapnia zwiększa się chropowatość folii, a zatem wzrasta siła potrzebna do wprowadzenia jej w ruch.

Wartości obu rodzajów sił przekładają się bezpośrednio na współczynniki tarcia statycznego (μ_s) oraz kinetycznego (μ_p) (rys. 8 oraz 9).



Rys. 8. Współczynnik tarcia statycznego folii R, H (wg tab. 1)



Rys. 9. Współczynnik tarcia kinetycznego folii R, H (wg tab. 1)

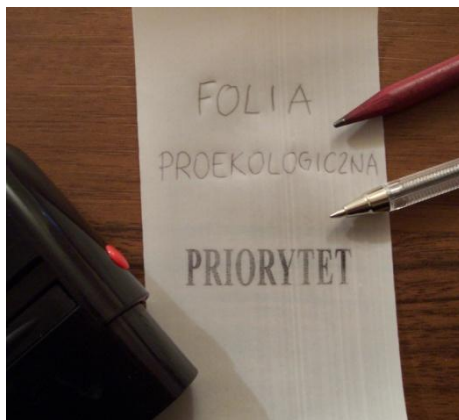
Wartość μ_s wzrasta dla folii grupy H w zakresie od $0,4 \pm 0,003$ do $0,48 \pm 0,002$, μ_D natomiast od $0,21 \pm 0,003$ do $0,32 \pm 0,002$.

Z przytoczonych wyników badań jednoznacznie wynika, że proekologiczne folie papieropodobne charakteryzują się chropowatością powierzchni, która sprzyja przyczepności farb drukarskich. Tusz przenoszony drogą pieczętki typu stempel wymaga dłuższego czasu na wyschnięcie (rys. 10a). Na pewno natomiast można po nich pisać ołówkiem, długopisem oraz przyjmuje tusz z pieczętek automatycznych (rys. 10b).

a)



b)



Rys. 10. Możliwość znakowania folii papieropodobnych za pomocą a) pieczętki typu stempel, b) ołówka, długopisu oraz pieczętki automatycznej [opracowanie własne]

Przenikalność gazu

Dodatek węgla wapnia w postaci koncentratu iPP/CaCO₃ do osnowy polietylenowej powoduje zwiększoną przenikalność gazu przez folie papieropodobne.

Tabela 3 przedstawia wyniki badań przepuszczalności powietrza przez folie polimerowe oraz papieropodobne. Wprowadzenie węgla wapnia, w ilości od 48 do 64% wag., do poliolefin zwiększa przenikalność powietrza przez gotowy produkt w postaci folii. Przenikalność ta wzrasta wraz ze wzrostem zawartości napelnacza w osnowie polimerowej. Potwierdza to możliwość zastosowania folii papieropodobnych w sektorze opakowaniowym, szczególnie do produktów, które potrzebują „oddychać” (ang. *breathable films*). Dzięki foliom tym świeżość produktów będzie zachowana.

Tabela 3. Przenikalność gazu (D_p) (powietrza) przez folie polimerowe i papieropodobne [opracowanie własne]

próbka wg tab. 1	D_p , cm ³ /m ² .d.atm.
PE-HD	1124,12
iPP	482,85
H1	1328,99
H2	1542,72
H3	1760,45

Zgodnie z najnowszymi doniesieniami literatury przedmiotu oraz branż opakowaniowych przenikalność tlenu przez folię zależy zarówno od rodzaju, jak i od zawartości stosowanych przy jej wytwarzaniu napelniaczy, kompatybilizatorów oraz modyfikatorów. Stosowanie napelniaczy, a w szczególności nanonapelniaczy, prowadzi głównie do zwiększenia barierowości folii polimerowych. Materiały polimerowe zawierające 3-5% nanoglinek wykazują ograniczoną przenikalność tlenu i pary wodnej. Dzięki zawartości warstwowych krzemianów w foliach opakowaniowych molekuły gazu muszą przebyć dłuższą, krętą drogę wewnątrz osnowy polimerowej. Jest to tzw. „efekt labiryntu”. Normalna równoległa orientacja warstw krzemianowych zostaje zachowana w procesie przetwórczym. Dyfuzję gazu ogranicza natomiast warstwa nanonapelniacza.

Stosowany w przy produkcji folii papieropodobnych napelniacz, w przeciwieństwie do nanoglinek, nie jest napelniaczem płytkowym. Węglan wapnia to w przybliżeniu sześćian o dużym powinowactwie do tworzenia aglomeratów. Dodatek wysokiej ilości tego napelniacza (48-64% wag.) do osnowy polimerowej w trakcie wytłaczania folii, a tym samym orientacji wytwarzanego materiału w kierunku wzdłużnym, powoduje powstawanie mikroporowatej struktury folii. Czastki CaCO_3 mogą odgrywać rolę pustych wewnętrznych przestrzeni. W mikroporowatych foliach gaz migruje przez nie, zbudowane przez geometryczne ułożenie cząstek węglanu wapnia kanałami, zwiększając tym samym ich zdolność do przenikalności gazu [17-18].

Odporność na czynniki chemiczne i środowiskowe

Stopień degradacji folii papieropodobnych, poddanych działaniu czynnikiem chemicznym (masło, olej roślinny, 5% kwas octowy, 5% trietyloamina) i środowiskowym (obniżona temperatura, woda) określono poprzez oznaczenie cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu folii wejściowych oraz po 1, 2, 3, 4, 6, 8 i 12 tygodniu od czasu poddania ich działaniu ww. czynników.

Brak wpływu zastosowanych czynników chemicznych i środowiskowych na wartości parametrów wytrzymałościowych (moduł Younga, wytrzymałość, wydłużenie przy zerwaniu) folii papieropodobnych określa współczynnik odporności na działanie czynników zewnętrznych opisany wzorem (1):

$$K_i = \left(\frac{A_t}{A_i} \right) \cdot 100, \% \quad (1)$$

gdzie: A_t – liczbową wartość danej właściwości po starzeniu,
 A_i – liczbową wartość tej samej właściwości na próbkach kontrolnych.

Wspomniany współczynnik K_i wyraża zatem stosunek wartości danej właściwości, zarejestrowanej po dwunastu tygodniach ekspozycji do wartości tej samej właściwości, zarejestrowanej dla próbek wzorcowych. Wyznaczone wartości współczynnika odporności dla folii referencyjnych i papieropodobnych, poddanych działaniu zarówno czynników chemicznych, jak i środowiskowych są w przybliżeniu równe $97 \pm 2\%$. Przykładowo, dla mieszaniny R2 (wg tab. 1), poddanej działaniu 5% roztworu trietyloaminy, współczynnik ten jest równy 95% ($K_i \varepsilon_B$), natomiast dla tej samej mieszaniny poddanej działaniu oleju roślinnego wynosi on 99% ($K_i E$). Dla kompozytu H3 (wg tab. 1), poddanego działaniu 5% roztworu kwasu octowego, współczynnik ten jest równy 97% ($K_i \varepsilon_B$), natomiast dla tego samego kompozytu poddanego działaniu masła wynosi on 99% ($K_i \sigma_M$). Wysokie wartości współczynników odporności dla folii potwierdzają, że folie papieropodobne są odporne na działanie zastosowanych czynników zewnętrznych. Spośród zastosowanych czynników największe działanie destrukcyjne wywołują 5% roztwór kwasu octowego i 5% roztwór trietyloaminy, wpływając głównie na obniżenie wydłużenia przy zerwaniu folii (wartości K_i na poziomie 95-97%).

Istnieje kilka stopni trwałości przypisywanych tworzywom. Określone są one na podstawie trwałości wyrażonej czasem bezpiecznego użytkowania (t^*). Dla opisywanych folii referencyjnych i papieropodobnych czas bezpiecznego użytkowania jest równy lub wyższy od dwunastu tygodni. Folie papieropodobne można zatem zaliczyć do tworzyw odpornych na zastosowane czynniki chemiczne i środowiskowe.

Literatura

- [1] Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J., *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, Warszawa, WNT, 2000.
- [2] Chan Ch. M., Wu J., Li J. X., Cheung Y. K., *Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites*, Polymer, 2002, vol.43, s. 2981-2992.
- [3] Dealy J. M., Saucier P. C., *Rheology in Plastics Quality Control*, Hanser Publishers, Munich 2000.
- [4] Doufnoune R., Chebira F., Haddaoui N., *Effect of titanate coupling agent on the mechanical properties of calcium carbonate filled polypropylene*, International Journal of Polymers Materials, 2003, vol. 52, s. 967-984.

- [5] Gai G. H., Yang Y. F., Fan S. M., Cai Z. F., *Preparation and properties of composite mineral powders*, Powder Technology, 2005, vol. 153, s. 153-158.
- [6] http://www.tworzywa.com.pl/artykuly_naukowe [dostęp 03 czerwca 2008].
- [7] <http://www.tworzywa.com.pl/zagadnienia> [dostęp 03 czerwca 2008].
- [8] <http://www.opakowania.com> [dostęp 03 czerwca 2008].
- [9] Jakubowska P., Sterzyński T., Królikowski B., *The properties of polyolefins modified with PET powder*, Journal of Applied Polymer Science, 2008, vol. 109, s. 1993-1999.
- [10] Laufmann M., *Fillers for paper. A global view*, PTS-Seminar "Wet End Operations – Vorgänge in der Siebpartie", München, 1998.
- [11] Manfred A., *Ground Calcium Carbonate in Coated Papers and Board*, Pluss-Staufer AG, Oftringen, Switzerland, 2002.
- [12] Morieras G., *Baby boom market for fillers. GCC in microporous films*, 3th Minerals in Compounding Conference, Germany 2001.
- [13] Morieras G., Schaeffer G., *Calcium carbonate in blown HDPE film*, Omya AG, 2002.
- [14] Omya AG, *Mineral additives for the plastics industry*, Review Technical Information Plastics R1-01, Switzerland 2001.
- [15] Richert J., Żenkiewicz M., *Wpływ niektórych napelniaczy i kompatybilizatorów na przenikalność tlenu przez folię z polilaktydu*, Teka Kom. Bud. Ekspl. Masz. Elektrotech. Bud. – OL PAN, 2008, s. 133-136.
- [16] Silva A. L. N., Rocha M. C. G., Moraes M. A. R., Valente C. A. R., Coutinho F. M. B., *Mechanical and rheological properties of composites based on polyolefin and mineral additives*, Polymer Testing, 2002, vol. 21, s. 57-60.
- [17] Tanniru M., Misra R. D. K., Bertrand K., Murphy D., *The determining role of calcium carbonate on surface deformation during scratching of calcium carbonate-reinforced polyethylene composites*, Materials Science and Engineering A, 2005, vol. 404, s. 208-220.
- [18] Zhanga Q. X., Yua Z. Z., Xiea X. L., Maia Y. W., *Crystallization and impact energy of polypropylene/CaCO₃ nanocomposites with nonionic modifier*, Polymer, 2004, vol. 45, s. 5985-5994.

4.3. Kompozyty polimerowo-drzewne – nowy materiał dla budownictwa i nie tylko

Wstęp

Drewno stanowi – obok węgla i ropy naftowej – surowiec, od którego w dużym stopniu zależy rozwój gospodarczy wielu krajów. Szerokie możliwości stosowania, od budownictwa, przemysłu meblarskiego, papierniczego i innych, stawiają drewno w gronie surowców, które od wielu lat są niezmiennie stosowane do wielu zastosowań inżynierskich. Wysoka przydatność drewna jako materiału konstrukcyjnego wynika z jego budowy, która warunkuje niespotykane w innych materiałach zalety ale również wady. Drewno spełnia warunek lekkości i w wartościach względnych (wytrzymałość podzielona przez ciężar właściwy) jest równie wytrzymałe jak stal. Zasadniczą wadą drewna w zastosowaniach konstrukcyjnych jest anizotropia tzn. inna wytrzymałość na rozciąganie wzdłuż i w poprzek włókien. Przykładowo, dla drewna sosny wytrzymałość na rozciąganie wzdłuż wzrostu komórek wynosi ok. 100 MPa a prostopadle do wzrostu jedynie ok. 3 MPa. Inne cechy ujemne drewna to duża higroskopijność i związane z nią zjawiska kurczenia, pęknięcia i pęcznienia, trudności konserwacji, mała trwałość oraz wady związane z niejednorodnością morfologiczną. Przez obróbkę i przerób można ograniczyć niektóre wady i otrzymać materiały o ulepszonych właściwościach (płyty wiórowe, OSB, sklejka, płyty MDF). Materiały te znane są od wielu dziesiątków lat. Przeciętny użytkownik wyrobów z drewna odróżnia również dąb od sosny, świerk od topoli. Rzadziej zastanawiamy się nad właściwościami drewna otrzymanego z tych drzew, niewielu z nas interesuje się ich budową wewnętrzną.

Nomenklatura i budowa kompozytów polimerowo-drzewnych

Aby zrozumieć istotę tworzyw drzewnych i kompozytów polimerowo-drzewnych (WPC) należy poznać skład chemiczny i podstawową strukturę drewna. Od nich bowiem zależą fizyczne i mechaniczne właściwości drewna, a w konsekwencji kompozytów i tworzyw drzewnych.

Drewno, a ściślej jego ściany komórkowe niezależnie od gatunku nie wykazuje istotnych różnic w zawartości pierwiastków podstawowych. Substancja drzewna w stanie zupełnie suchym zbudowana jest z węgla 49.5%, tlenu 44.2%, wodoru 6.0% oraz azotu 0.3%. Oprócz substancji organicznych, w drewnie występują również substancje mineralne. Głównymi składnikami drewna są celuloza (40-50%), hemiceluloza (25-30%) i lignina (20-30%).

Najbardziej rozpowszechnione drewno z drzew iglastych można opisać jako wykształcony przez przyrodę materiał komórkowy w kształcie pustych rurek trwale ze sobą połączonych. Kształt oraz wielkość poszczególnych rodzajów

komórek zależą od funkcji, do której zostają stworzone przez rosnące drzewo. Drzewa w ciągu milionów lat dostosowały się do warunków jakie istniały na Ziemi. Dodatkowo w XXI wieku pojawiły się możliwości zastosowania ich jako napelniaczy do termoplastycznych tworzyw polimerowych i tworzenia z nich kompozytów polimerowo-drzewnych. Ze względu na zmniejszające się nieuchronnie ilości ropy naftowej i węgla, z których wytwarza się polimery, szuka się nowych sposobów ich zastąpienia lub przynajmniej zmniejszenia zużycia, poprzez wprowadzenie napelniaczy, szczególnie pochodzenia roślinnego.

Kompozyty polimerowo-drzewne cieszą się coraz większym zainteresowaniem zarówno w krajach, gdzie drewno jest surowcem tanim, jak i w krajach, gdzie występuje jego deficyt. WPC stanowią wówczas cenny jego substytut. Przewiduje się, że roczny przyrost produkcji WPC na świecie do roku 2016 będzie wynosił dla różnych krajów od 10 do 20%.

W literaturze światowej dla kompozytów zawierających drewno przyjęła się anglojęzyczna nazwa *Wood Plastic Composites* (WPC) stosowana z powodzeniem także w literaturze polskiej, chociaż niektórzy autorzy proponują określenie WF-PVC lub WF-PE (*wood fibers* dla uściślenia nazwy kompozytu zawierającego włókna drzewne i PVC lub PE). Powyższe kompozyty określa się również mianem tworzyw drewnianych lub tworzyw drewnopolimerowych, w odróżnieniu od tworzyw drzewnych typu MDF (płyta pilśniowa średniej gęstości), sklejki, płyty wiórowej, OSB (płyta drewnopochodna jedno- lub wielowarstwowa) itp. Nazwy te, ogólnie przyjęte, są również stosowane przez autorów prac z dziedziny badań nad drewnem i tworzywami drzewnymi.

Różnice pomiędzy kompozytami polimerowo-drzewnymi i tworzywami drzewnymi polegają zasadniczo, poza nomenklaturą, którą należy uściślić, na różnej osnowie i odmiennych metodach przetwórstwa. W przypadku kompozytów, ich zaletą jest przede wszystkim możliwość otrzymania z nich wyrobów metodą wytłaczania, wtryskiwania lub prasowania, bez potrzeby dodatkowej obróbki mechanicznej. Jeżeli jednak istnieje taka konieczność, materiały te należą do łatwych w obróbce, na ogół wystarczające są typowe narzędzia takie jak obrabiarki do drewna lub metalu. Do łączenia materiałów WPC można stosować gwoździe, kołki, śruby lub klej. Ich powierzchnia może być wykańczana przez malowanie, okleinowanie lub laminowanie. Można je również barwić w masie podczas procesu wtryskiwania lub wytłaczania.

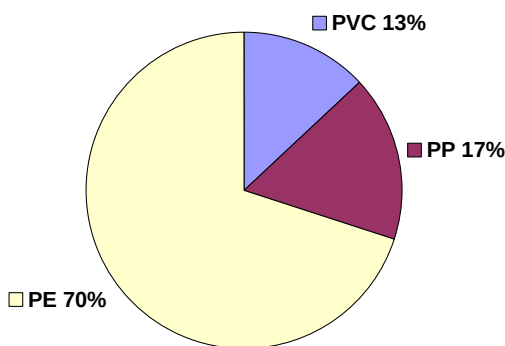
Początki WPC sięgają lat 20 tych, kiedy podjęto próby modyfikacji bakelitu mączką drzewną. Do historii przeszło, świadcząc już wówczas o randze tego kompozytu, jego pierwsze zastosowanie w samochodach Rolls Royce jako rączki dźwigni zmiany biegów. Przez następne 40 lat osnowę kompozytów stanowiły głównie tłoczywa termoutwardzalne. Zmiana rodzaju osnowy na termoplastyczną wymagała opracowania nowych technologii, co związane było z problemem jednorodnego wymieszania włókien lub cząstek napelniacza jak również opracowania nowej generacji maszyn przetwórczych. W następnych latach głównym kierunkiem zainteresowań zarówno naukowców jak i prze-

twórców była poprawa właściwości mechanicznych WPC, które zawsze uważano za kluczowe z punktu widzenia zastosowań jako materiałów konstrukcyjnych np. w budownictwie.

Według autorów niniejszego opracowania nazwę WPC należy zawęzić do kompozytów, których osnowę stanowią tworzywa termoplastyczne (PE, PP, PVC itp.). W ten sposób wyeliminowano by z grupy kompozytów polimerowo-drzewnych tworzywa z osnową termo- i chemoutwardzalną tzw. duroplasty, szczególnie żywice fenolowo-formaldehadowe, melaminowe czy mocznikowe, których stosowanie powodować może wydzielanie się z biegiem czasu stanowiących zagrożenie dla środowiska fenolu i formaldehydu. Takie podejście gwarantuje, że w materiałach WPC nie występują szkodliwe substancje. Omawiane tworzywa można przy tym przetwarzać kilkakrotnie metodami stosowanymi dla tworzyw termoplastycznych, co jest zaletą z punktu widzenia recyklingu i ochrony środowiska.

Charakterystyka i właściwości kompozytów

Spośród tworzyw termoplastycznych, jako osnowę, najczęściej stosuje się polimery wielkotonażowe: PE, PP lub PVC, rzadziej PS, ABS oraz polimery biodegradowalne (rys. 1). Na rynku europejskim do produkcji WPC stosuje się głównie polipropylen natomiast produkcja WPC w USA opiera się przede wszystkim na polietylenie, często pochodzącym z recyklingu. Ogólnie, taki wybór tworzyw polimerowych stosowanych jako osnowa WPC wynika z faktu, że temperatura przetwarzania kompozytów nie powinna przekraczać 190°C ze względu na rozkład niektórych składników drewna np. ligniny czy hemicelulozy. Należy nadmienić, że w produkcji wyrobów przeznaczonych do zastosowań zewnętrznych preferowane są materiały WPC na osnowie PVC.



Rys. 1. Udział wielkotonażowych poliolefin do wytwarzania WPC [opracowanie własne]

Termoplastyczne tworzywa polimerowe stosowane do wytwarzania WPC mogą występować w postaci granulatów pierwotnych lub pochodzić z recyklingu. Kompozyty wytwarzane na ich podstawie można również poddawać recyklingowi materiałowemu, co w wielu przypadkach prowadzi nawet do polepszenia niektórych właściwości użytkowych.

W przypadku, gdy podstawę WPC stanowi poli(chlorek winylu) ważny jest skład mieszanki, w tym udział plastifikatorów. Do wytwarzania materiałów kompozytowych stosuje się najczęściej mieszanki nieplastyfikowane (twarde), które zawierają istotne z punktu widzenia przetwórstwa i użytkowania środki pomocnicze jak smary, napelniacze, modyfikatory udarności a zwłaszcza stabilizatory termiczne i stabilizatory UV.

Na właściwości kompozytu na podstawie PVC istotnie wpływa również jego stopień żelowania, podobnie jak w wyrobach nienapełnionych. W czasie przetwórstwa poli(chloru winylu) następuje przekształcenie ziaren popolimeryzacyjnych (wejściowych) do pośredniej postaci cieczy lepkością o określonej zdolności płynięcia, która po ochłodzeniu przyjmuje formę gotowego wytworu. Proces ten zachodzi pod wpływem działania ciepła, ciśnienia, ścinania w obecności środków pomocniczych i nazywany jest żelowaniem PVC.

Stwierdzono, że w zależności od składu mieszaniny, cech konstrukcyjnych stosowanego urządzenia i zmiennych warunków prowadzenia przetwórstwa otrzymuje się tworzywo o zróżnicowanych właściwościach. Dotyczy to zarówno cech przetwarzanej mieszaniny w trakcie trwania procesu (cechy reologiczne, wydajność i pobór mocy przez urządzenie) jak i właściwości wytworów gotowych np. udarności, wytrzymałości na ciśnienie wewnętrzne w przypadku rur, odporności na czynniki spęczniające, itp. W celu uzyskania korzystnych właściwości użytkowych wytworów z mieszanin PVC konieczne jest monitorowanie przebiegu przetwórstwa. Problem jest szczególnie istotny ze względu na to, że optymalne właściwości użytkowe otrzymuje się wówczas, gdy przetworzony PVC charakteryzuje się odpowiednim stopniem żelowania. Ponadto, niejednorodność żelowania, która występuje zarówno w wytworach gotowych jak i granulatach przeznaczonych do dalszego przetwórstwa, może mieć znaczący wpływ na zachowanie niezmiennych właściwości wylotczyn.

Stopień żelowania warunkuje również skuteczność działania stabilizatorów. Uwzględniając fakt, że homogeniczność stopu wpływa także na strukturę i właściwości PVC po przetwórstwie, siły ścinające i zagęszczające działanie ciśnienia należy uznać za ważne czynniki warunkujące żelowanie PVC podczas jego przetwórstwa.

Surowiec stosowany do wytwarzania WPC może być różnego pochodzenia i może mieć różną postać: drzazg, wiórów, zrębków itp. Może pochodzić z drzew iglastych (sosna, świerk) i zdecydowanie rzadziej z drzew liściastych (dąb, klon). Rozdrabnianie drewna prowadzi się do uzyskania włókien o długości od 0.5-30 mm i grubości 0.02-0.04 mm; typowa długość włókien drzewnych to 2.5-3 mm i grubość 0.03 mm. Jednak przeważnie stosuje się

cząstki drzewne, których długość zbliżona jest do ich wymiaru poprzecznego (od 0.07-2 mm). Cząstki te poddaje się niekiedy obróbce, zwłaszcza ich powierzchni, prowadząc modyfikację np. metodą acetylowania.

Napełniacz drzewny pochodzić może z odpadów powstających podczas wyrębu drzew lub podczas późniejszej ich obróbki (odpady potartaczne). Do niektórych zastosowań mogą być wykorzystane drzewne odpady użytkowe np. meble, palety a nawet rozdrobnione płyty MDF. Ta ostatnia metoda rokuje duże nadzieje ze względów ekologicznych.

W jednym z projektów badawczych realizowanych w ZTP WTiCh UTP w Bydgoszczy do badań nad wytwarzaniem kompozytów polimerowo-drzewnych stosowano popularne w naszym kraju drewno buk i topolę jako przedstawicieli drzew liściastych oraz dwa gatunki drewna z drzew iglastych sosnę i świerk. Napełniacz drzewny można scharakteryzować następującymi wielkościami:

- stopniem rozdrobnienia,
- rozkładem granulometrycznym,
- gęstością nasypową,
- kątem usypu i sypkością.

Stopień rozdrobnienia można scharakteryzować podając jego rozkład granulometryczny mówiący o udziale cząstek o określonych wymiarach ustalony na podstawie analizy sitowej. Interpretacja wyników analizy sitowej może narzucać jednak pewnych trudności ze względu na fakt, że cząstki drzewne charakteryzuje tzw. smukłość (stosunek L/D mierzonych w osi X-Y), która może wynosić w szczególnym przypadku 1, ale często również kilkadziesiąt w przypadku, gdy mamy do czynienia z włóknami.

Z punktu widzenia transportu i dozowania napełniacza na etapie przetwórstwa WPC istotna jest jego gęstość nasypowa. Gęstość nasypowa determinuje kształt ślimaków urządzeń dozujących napełniacz do układu uplastyczniającego, w którym znajduje się stopiony polimer. Dozowanie tworzywa w postaci granulatu przeważnie nie stanowi problemu, jest ono powtarzalne i stabilne. Problemy mogą wystąpić podczas wprowadzania napełniacza do układu uplastyczniającego i są spowodowane zawieszaniem się napełniacza nad ślimakiem lub ślimakami, co w konsekwencji może powodować niejednorodny skład wytłoczyny.

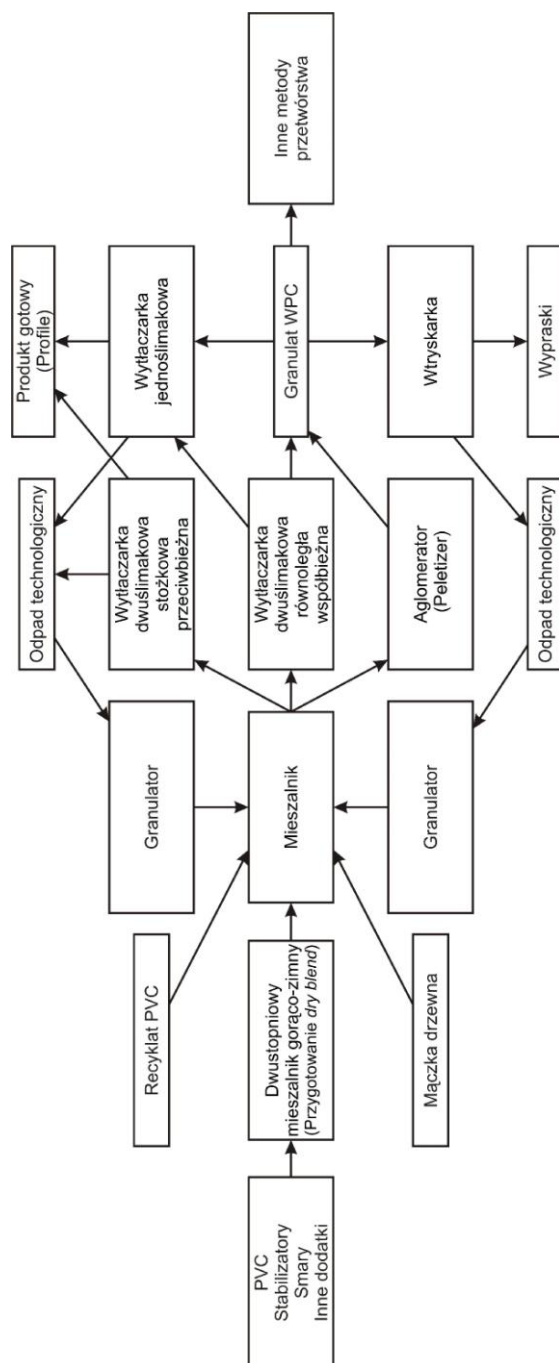
Do wytworzenia odpowiedniej jakości WPC często niezbędne są środki pomocnicze, które stosuje się najczęściej w ilościach od 1 do 4%. Przez dodatek środków pełniących funkcję promotorów adhezji międzyfazowej np. bezwodnika maleinowego szczepionego na PP, uzyskuje się odpowiednie połączenie pomiędzy hydrofilową powierzchnią cząstek drewna a hydrofobową powierzchnią polimeru co skutkuje polepszeniem m.in. właściwości mechanicznych. W zależności od żądanych wymagań stosuje się inne środki pomocnicze: stabilizatory świetlne (od 0.1 do 0.25%), smary (od 0.25 do 2%), pigmenty oraz środki grzybobójcze i zmniejszające palność, a także napełniacze nieorganiczne (np. kreda, mika, talk).

Podstawy technologii wytwarzania kompozytów

W technologii wytwarzania kompozytów polimerowo-drzewnych ważnym czynnikiem jest wilgotność drewna, która determinuje jego rozkład granulometryczny po procesie rozdrabniania. Wilgotność może wpływać również na sypkość, a ta z kolei na wspomnianą wcześniej stabilność dozowania. Dobra jakość wytłaczanego materiału zależy od jego struktury, która jest często związana z ilością wody zawartej w wytłaczanym materiale. Przyjmuje się ogólnie, że zawartość wilgoci w kompozycie opuszczającym głowicę wytłaczarską nie powinna być wyższa niż 1%. Może to dotyczyć zarówno materiału opuszczającego głowicę w postaci granulatu, który może być bezpośrednio użyty do dalszego przetwórstwa metodami np. wytłaczania lub wtryskiwania jak i wytłoczyny w postaci gotowego wyrobu. Wówczas wytłaczarka współpracująca z wytłaczarką granulującą może być jednoślindakowa, a nawet nie wyposażona w układ odgazowujący, a przez to może być maszyną tanią. Otrzymany granulát można również zapakować w szczelne worki dla zachowania poziomu wilgoci poniżej 1% w przypadku konieczności jego magazynowania lub transportu. Nie jest w tym przypadku konieczne powtórne suszenie wymagające dużych nakładów energii.

Wilgotność mączki drzewnej może być obniżona w wytłaczarce dwuślindakowej z odgazowaniem ale również może być usunięta jedną z metod suszenia. Wyszuszony napelniaz może być dozowany zarówno do wytłaczarki dwuślindakowej, lecz także jednoślindakowej, pozbawionej nawet układu odgazowującego (podobnie jak w przypadku wytwarzania granulatu WPC). Właściwie wysuszony napelniaz może być również, po jego wymieszaniu z granulatem, wykorzystany bezpośrednio do zasilania wtryskarki w metodzie jednoetapowej (patrz schemat rys. 2). Napelniacze, zwłaszcza o strukturze włóknistej wpływają nie tylko na właściwości mechaniczne kompozytu ale także na szereg właściwości przetwórczych. Badanie wpływu mączki drzewnej na zmianę tych właściwości ma duże znaczenie, zwłaszcza dla przemysłu tworzyw polimerowych. Celem badań prowadzonych w Uniwersytecie Technologiczno-Przyrodniczym w Bydgoszczy jest m.in. ustalenie czy posiadane maszyny, zwłaszcza polskich przetwórców, będą nadawały się do wytwarzania WPC bez wprowadzania znaczących modyfikacji konstrukcyjnych.

Do wytwarzania materiałów kompozytowych jako podstawę stosuje się najczęściej tworzywa wielkotonazowe poliolefiny i PVC. Przetwórstwo mieszanin tych polimerów z mączką drzewną może być realizowane metodą wytłaczania, wtryskiwania, prasowania, walcowania itp. Przeważnie stosowana jest metoda dwuetapowa. W pierwszym etapie otrzymuje się granulát zwykle z zastosowaniem wytłaczarek dwuślindakowych. W drugim etapie formowany jest gotowy wyrób. Przy doborze metody przetwórstwa bierze się pod uwagę rodzaj osnowy i mączki drzewnej, stopień jej rozdrobnienia a przede wszystkim ilość w całej mieszaninie.



Rys. 2. Schemat etapów wytwarzania WPC na osnovie PVC [opracowanie własne]

Napełnienie nie przekraczające 45% umożliwia otrzymywanie wyrobów metodami tradycyjnie stosowanymi w przetwórstwie termoplastów. Dotyczy to konfiguracji ślimaków wylączarek i wtryskarek, głowic i kalibratorów oraz form wtryskowych. Większy udział napełniacza drzewnego (nawet do 80%) wymaga modyfikacji tradycyjnych urządzeń przetwórczych i ich oprzyrządowania.

Wysokonapełnione kompozyty najlepiej przetwarzać za pomocą walcarki lub wylączarek dwuślimakowych przeciwbieżnych. Zapewniają one krótki czas przebywania, minimalizujący możliwość rozkładu tworzywa oraz dają dobre efekty przy rozcieraniu materiałów czułych na ciepło jakimi są drewno i PVC. W przypadku dwuślimakowej wylączarki stożkowej duża średnica ślimaków w strefie zasilania ułatwia transport mieszaniny zwłaszcza z dużą zawartością mączki drzewnej. Stożkowy kształt ślimaków połączony z wysokim momentem obrotowym przy niskich obrotach powoduje samoistne zmniejszenie objętości wsadu i powolne jego uplastycznienie, czego efektem jest dobre wymieszanie obu składników.

W przypadku, gdy osnową kompozytów jest PVC metoda dwuetapowa poprzedzona jest otrzymaniem mieszaniny ziaren PVC ze środkami pomocniczymi zwanej *dry blend* (rzadziej suchą mieszanką) (patrz schemat rys. 2). Niezależnie od dalszej metody przetwórstwa sucha mieszanka musi zostać uplastyczniona przeważnie w wylączarce dwuślimakowej stożkowej w celu otrzymania granulatu, który u finalnego przetwórcy służy do otrzymania gotowego wyrobu. Mieszanka PVC może zostać również wykorzystana do produkcji finalnego wyrobu z pominięciem etapu produkcji granulatu. W przypadku WPC, mieszanka PVC w mieszaninie z mączką drzewną może zostać wytłoczona w postaci granulatu, z którego za pomocą innych urządzeń przetwórczych (wtryskarka, wylączarka jednoślimakowa, prasa) zostaje przetworzona w gotowy wyrób. Mieszanka PVC może służyć do otrzymania granulatu, który w połączeniu z napełniaczem drzewnym (niekiedy w postaci peletu) służy do otrzymania gotowego wyrobu, zwłaszcza z wykorzystaniem wylączarek dwuślimakowych.

W przypadku wytwarzania WPC na osnowie poliolefin najczęściej stosuje się wylączarki dwuślimakowe współbieżne. Do wytwarzania kompozytów zawierających do 40% napełniacza możliwe jest stosowanie wylączarek jednoślimakowych. Układy uplastyczniające dwuślimakowe w porównaniu z jednoślimakowymi charakteryzują się większą wydajnością wytłaczania, znaczną efektywnością mieszania i lepszą jakością wytworów dzięki efektywniejszemu uplastycznianiu i ujednoludnianiu tworzywa.

Najważniejsze maszyny do produkcji WPC, głównie w postaci granulatów i wyrobów gotowych to wylączarki, szeroko stosowane w przetwórstwie tworzyw. Wykorzystywane są one zarówno jako urządzenia do wykonywania przedmieszek z drewna, tworzywa i środków pomocniczych jak i do właściwego przetwórstwa w celu otrzymania końcowego wyrobu. Można wyodrębnić cztery

różne linie wylączarskie, w skład których wchodzi: wylączarki dwuślimakowe walcowe i stożkowe; przeciwbieżne lub współbieżne. Najbardziej rozpowszechnione są wylączarki dwuślimakowe stożkowe przeciwbieżne. Nadają się one szczególnie do bezpośredniego wylączania profili liniowych, które są najważniejszą grupą produktów z WPC.

W technologii wytwarzania wyrobów z WPC możliwe jest połączenie metody wylączania i formowania granulatu z jego wtryskiwaniem lub wylączaniem z pominięciem etapu chłodzenia i magazynowania. Ze względu na to, że w praktyce produkcyjnej trudno jest zsynchronizować pracę wylączarki granulującej z pracą wylączarki wyrobu finalnego lub wtryskarki, powstający nadmiar granulatu musi być pakowany w worki i magazynowany. Pominięcie etapu formowania granulatu, poza korzyścią wynikającą z jednokrotnego „obciążenia termicznego” wrażliwych na ciepło składników kompozytów pozwala zaoszczędzić około 30% potrzebnej energii. W ZTP UTP prowadzone są również badania nad wtryskiwaniem mieszanin polimer-napełniacz z pominięciem etapu granulowania. Dotyczy to zwłaszcza recyklatów PVC i poliolefin. Napełniacz musi być wówczas wstępnie suszony do uzyskania odpowiedniej wilgotności (0.5-1%). Więcej na temat sporządzania mieszanin polimerowych z napełniaczem naturalnym, ich przetwórstwa, właściwości itp. można znaleźć w polskojęzycznych publikacjach książkowych, w których autorzy niniejszego opracowania mają również swój udział [1-3].

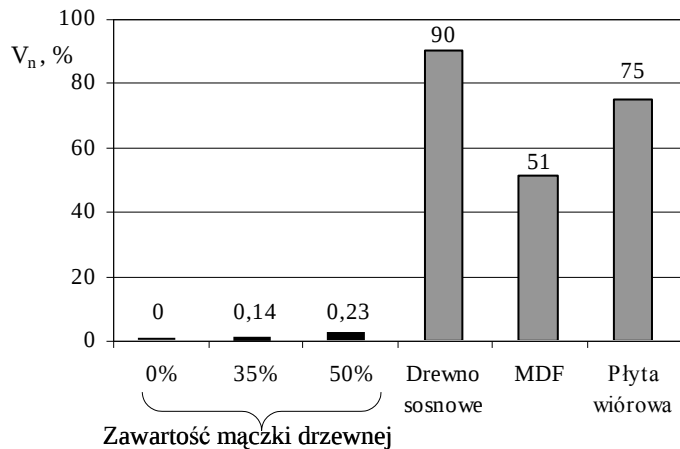
Wpływ środków pomocniczych na właściwości kompozytów

Właściwości kompozytów zależą istotnie od rodzaju, ilości stosowanego napełniacza i wielkości jego cząstek.

Porównując właściwości kompozytów polimerowo-drzewnych z innymi materiałami a zwłaszcza polimerami oraz drewnem i tworzywami drzewnymi, należy zauważyć, że wypełniają one istniejącą pomiędzy nimi lukę. Ich wytrzymałość na zginanie oraz moduł są mniejsze niż w przypadku naturalnego drewna, lecz porównywalne z właściwościami płyty OSB czy MDF. Kompozyty wykazują zdecydowanie mniejszą nasiąkliwość niż powyższe tworzywa. Płyty OSB i MDF oraz najbardziej popularne płyty wiórowe po 24 h przebywania w wodzie wykazują nasiąkliwość rzędu kilkudziesięciu procent, co powoduje ich nieodwracalne odkształcenie. Dla porównania, WPC po tym okresie czasu nasiąkają wodą w ilości kilku dziesiątych procent (rys. 3.). Na podkreślenie zasługuje fakt, że nawet wielotygodniowe przebywanie w wodzie nie pozbawia kompozytów ich początkowych dobrych cech użytkowych.

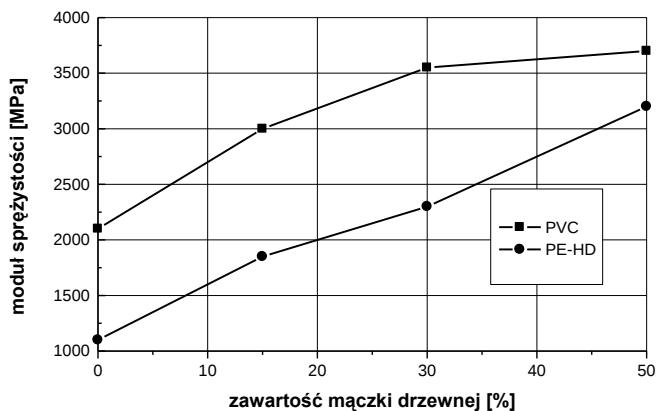
Włókna drzewne umieszczone w sposób nieuporządkowany w całej masie wyrobu powodują, że gotowy kompozyt nie ma żadnego uprzywilejowanego wytrzymałościowo kierunku, a zatem nie wykazuje właściwości anizotropowych charakterystycznych dla drewna czy wyrobów zbrojonych np. włóknem szklanym lub węglowym. Efekt ten można zdefiniować w przypadku drewna,

którego właściwości mechaniczne są określane w trzech płaszczyznach. Wartość np. modułu Younga białej sosny bałtyckiej podczas rozciągania w płaszczyźnie wzdłużnej wynosi ok. 11 GPa, a dla płaszczyzny promienistej ok. 0.7 GPa.

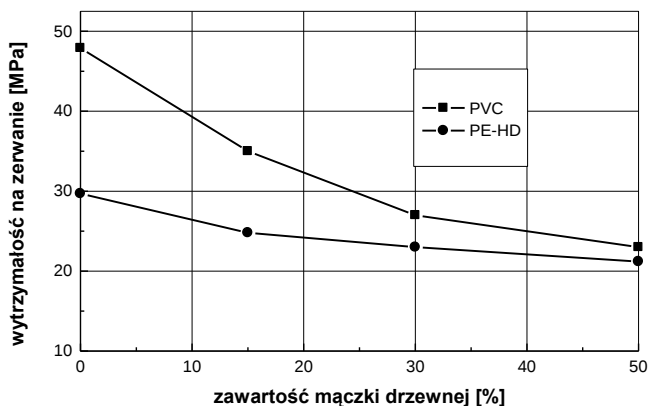


Rys. 3. Porównanie chłonności wody kompozytów z mączką drzewną, drewna sosnowego, MDF i płyty wiórowej [opracowanie własne]

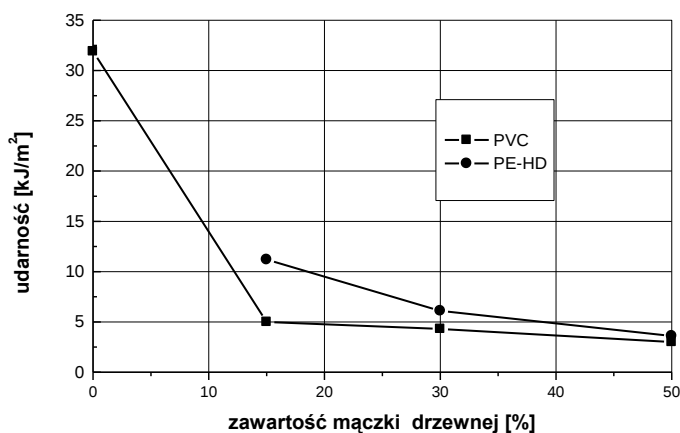
Właściwości WPC zależą od typu osnowy oraz rodzaju i ilości zastosowanej mączki drzewnej, wielkości cząstek, ich współczynnika kształtu (stosunek długości do przekroju), składników dodatkowych oraz metody wytwarzania. Wzrost stopnia napełnienia powoduje zwiększenie modułu sprężystości (rys. 4), lecz jednocześnie zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie (rys. 5) oraz uderności (rys. 6).



Rys. 4. Wpływ zawartości napelniacza drzewnego na moduł sprężystości WPC na osnowie PVC i PE-HD [opracowanie własne]



Rys. 5. Wpływ zawartości mączki drzewnej na wytrzymałość na rozciąganie WPC na osnowie PVC i PE-HD [opracowanie własne]



Rys. 6. Wpływ zawartości mączki drzewnej na udurowienie WPC na osnowie PVC i PE-HD [opracowanie własne]

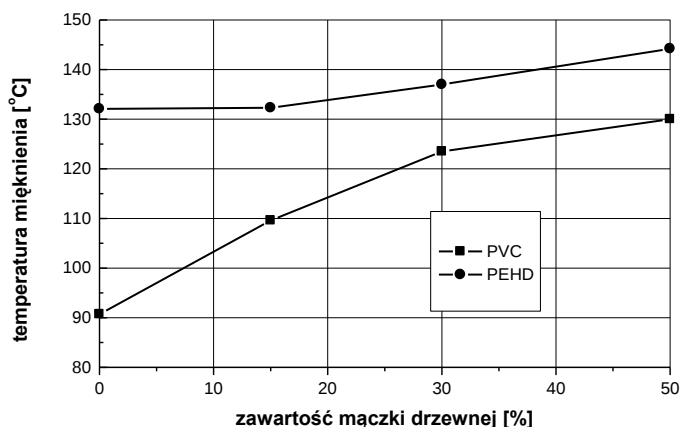
Wyniki prac badawczych nad kompozytami na osnowie termoplastów z mączką drzewną wskazują, że wraz ze zwiększeniem zawartości napelniacza zwiększa się sztywność oraz gęstość. Należy podkreślić, że powyższe właściwości zależą głównie od stężenia mączki drzewnej, w mniejszym stopniu od jej rodzaju.

Odporność na UV i zachowanie pierwotnego kształtu w obecności wody są dużo lepsze w porównaniu z litym drewnem. Odporność kompozytów na światło czy wilgoć można zwiększyć przez dodatek odpowiednich substancji pomocniczych. Ogólne zalety i wady WPC podano w tabeli 1.

Tabela 1. Porównanie właściwości drewna, kompozytu i polimeru: - wada, + zaleta [opracowanie własne]

Właściwość	Drewno	WPC	Polimer
Absorpcja wilgoci	--	+	++
Sztywność	++	++	-
Udarność	++	--	+
Odporność na starzenie	--	-	++
Ognioodporność	-	+	++ (PVC)
Konieczność konserwacji	--	++	++
Konieczność obróbki	--	++	++
Cena	+	+	-

Bardzo istotna z punktu widzenia przetwórców a zwłaszcza użytkowników wyrobów z WPC jest temperatura mięknięcia wg Vicata. Jej podwyższenie o każdy dodatkowy stopień powyżej 90°C jest sporym osiągnięciem w przypadku PVC stosowanego np. na profile okienne. Temperatura mięknięcia jest bowiem często głównym kryterium wykorzystania tworzywa do produkcji konkretnego wyrobu eksploatowanego w różnej temperaturze i przy różnym obciążeniu. Dotyczy to również poliolefin, chociaż w tym przypadku wpływ stężenia mączki drzewnej na temperaturę mięknięcia Vicata jest mniejszy.



Rys. 7. Zależność temperatury mięknięcia WPC na osnowie PVC i PE-HD od zawartości mączki drzewnej [opracowanie własne]

Temperatura mięknięcia rośnie prawie liniowo wraz ze wzrostem zawartości napelniacza drzewnego (rys. 7). Wyniki naszych badań dowodzą, że wzrost ten nieznacznie zależy od wielkości cząstek napelniacza. Wpływ napelniacza drzewnego na temperaturę mięknięcia jest szczególnie widoczny w przypadku

kompozytów na osnowie PVC. Wprowadzenie do mieszanki 15 %, 30 % i 50 % napelnacza powoduje wzrost temperatury mięknięcia odpowiednio o 10 °C, 30 °C i prawie 50 °C w porównaniu do materiału bez napelnacza. Jest to rewelacyjna informacja dla użytkownika, należy ją jednak połączyć z wynikami badań innych właściwości, które również w istotny sposób mogą zależeć od temperatury użytkowania.

Do innych zalet WPC należy również duża odporność na działanie czynników środowiskowych w porównaniu do materiałów drewnopochodnych i drewna.

Materiały WPC są częściowo biodegradowalne, co jest zarówno zaletą jak i wadą w zależności od zastosowań (w wielu przypadkach wymagana jest odporność na działanie bakterii i grzybów). Wprowadzenie do powyższych kompozytów niewielkich ilości nanoproszków krzemionkowych z trwale wbudowanym w strukturę nanosrebrem lub nanomiedzią pozwala na uodpornienie WPC na szkodliwe działanie mikroorganizmów, a w konsekwencji na znaczne rozszerzenie zastosowań kompozytów na osnowie poliolefin i PVC.

W podjęciu decyzji odnośnie przetwórstwa WPC przyszłemu lub działającemu już przetwórcy, może pomóc istniejąca od niedawna w tym zakresie, literatura naukowa. W ciągu ostatnich kilkunastu lat nastąpił bowiem ogromny postęp w badaniach WPC, w metodach ich przetwórstwa i konkretnych aplikacjach. Dotyczy to przeważnie państw wysokorozwiniętych. W Polsce dziedziną tą zaczęto się zajmować systematycznie w kilku uczelniach i ośrodkach naukowo-badawczych od około 10 lat. Po lekturze istniejących prac potencjalny przetwórca WPC może rozeznaczyć swoje możliwości finansowe i dostępny park maszynowy lub dokonać zakupu konkretnej linii do przetwórstwa. Potrzebne do uruchomienia takiej linii urządzenia dostępne są od kilku lat w prawie wszystkich znaczących firmach produkujących je dla typowego przemysłu przetwórstwa tworzyw.

Następny krok to rozeznanie surowcowe, zarówno we własnej okolicy, jak i na rynku krajowym i zagranicznym. Wyroby z WPC można produkować z dostępnych u producentów surowców pierwotnych. Można również wykorzystać w tym celu rynek odpadów, głównie poliolefin i PVC. Druga wersja jest korzystna ze względu na cenę surowców wejściowych, trudniejsza jednak w przetwórstwie. Chodzi głównie o powtarzalność właściwości surowców w kolejnej partii, ilość i rodzaj zanieczyszczeń itp.

Kolejnym zagadnieniem, które należy rozważyć jest wielkość produkcji i rodzaj wyrobu. W przypadku wielkotonażowej produkcji kupujemy kompletną linię od mieszania, do finalnego wyrobu. Kilku światowych producentów oferuje również sprzedaż licencji. W przypadku produkcji mniejszej (z możliwością ewentualnego przedstawienia maszyn na tworzywa polimerowe) zaczynamy od peletów lub granulatu dostarczonego od większego przetwórcy, co zmniejsza ryzyko poniesienia dodatkowych kosztów.

W całości przedsięwzięcia należy jeszcze uwzględnić laboratorium do badań surowców i produktu finalnego oraz rozwiązywania bieżących problemów związanych z produkcją. Duże firmy produkujące tworzywa lub urządzenia do ich przetwórstwa dysponują mniej lub bardziej rozwiniętym zapleczem badawczym. Małe i średnie przedsiębiorstwa oraz początkujący przetwórcy nie muszą tworzyć specjalistycznego laboratorium badawczego. Mogą bowiem zasięgnąć potrzebnych informacji w jednej z kilku zajmujących się problematyką WPC uczelni w Polsce, jak również nawiązać stałą współpracę np. przy opracowywaniu składów mieszanin kompozytowych, badaniu ich właściwości mechanicznych i przetwórczych, jak również wyrobów gotowych, zgodnie z istniejącymi normami.

Autorzy powyższego artykułu prowadzą badania nad kompozytami polimerowo-drzewnymi od kilkunastu lat, szczególnie w zakresie modyfikacji ich właściwości zarówno na etapie przetwórstwa jak i właściwości gotowych wyrobów. Treść niniejszego rozdziału opracowali na podstawie wyników badań zarówno własnych jaki i partnerów z innych polskich ośrodków naukowych.

Literatura

- [1] Kuciel S., *Kompozyty polimerowe na osnowie recyklatów z włóknami naturalnymi*, praca zbiorowa Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2010.
- [2] Kijeński J., Błędzki A., Jeziórska R., *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*”, praca zbiorowa, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa 2011.
- [3] Kuciel S., Rydarowski H. *Biokompozyty z surowców odnawialnych*, praca zbiorowa, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2012.