

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

MARIAN ŻENKIEWICZ^{1)*}, ANETA SZACH²⁾

Wybrane problemy termoformowania materiałów polimerowych

Streszczenie — Na podstawie obszernego przeglądu literatury przedstawiono syntetycznie zebrane najważniejsze problemy związane z termoformowaniem materiałów polimerowych. Ogólnie scharakteryzowano proces i wykorzystywane w nim tworzywa polimerowe. Omówiono podstawowe rodzaje termoformowania tj. negatywowe, pozytywowe i dwupłytowe. Zaprezentowano wyniki badań pochodzące z najnowszych publikacji dotyczących zagadnień związanych z termoformowaniem, mianowicie wpływu struktury materiału polimerowego na efekt termoformowania, wpływu dodatku włókien wzmacniających do kompozytu polimerowego na jego wytrzymałość mechaniczną w stanie wysokoelastycznym, metod modelowania procesów termoformowania oraz sposobów ogrzewania materiału polimerowego.

Słowa kluczowe: polimery termoplastyczne, termoformowanie, właściwości.

RECENT DEVELOPMENTS IN THE THERMOFORMING OF POLIMERIC MATERIALS

Summary — The most important developments and problems encountered in the thermoforming of polymeric materials have been presented based on a comprehensive review of the literature. The process, as well as the most suitable polymers in its applications have been characterized in general. The basic types of thermoforming — negative (Figs. 2 and 4), positive (Figs. 5 and 6) and twin-sheet methods were discussed. The results of the most recent studies presented in publications related to thermoforming such as the influence of the type of polymeric material on thermoforming, the effect of reinforcing fibers added to the polymeric composite on its mechanical resistance in the high-elastic state, thermoforming modeling methods and also thermal treatment methods of the polymeric material.

Key words: thermoplastics, thermoforming, properties.

POJĘCIE TERMOFORMOWANIA

Termoformowanie (TF) to proces formowania przedmiotów z materiału polimerowego mającego postać folii lub płyty, polegający na ogrzaniu go do stanu uplastycznionego i rozciągnięciu a następnie nadaniu zaprojektowanego kształtu przy użyciu obniżonego lub/i zwiększonego ciśnienia powietrza.

W odróżnieniu od innych metod, powszechnie wykorzystywanych do wytwarzania przedmiotów z granulatów lub z proszków (wytłaczania, wtryskiwania lub formowania rotacyjnego), w termoformowaniu materiał jest przetwarzany już po raz drugi. Z tego względu w większym stopniu jest on narażony na degradację przebiegającą podczas tego procesu. Mimo to jednak TF stanowi coraz szerzej stosowaną technikę otrzymywania różnych przedmiotów z termoplastycznych tworzyw polimerowych. Początki takiego sposobu formowania sięgają lat siedemdziesiątych XIX wieku i choć poznano go już dość dobrze od

¹⁾ Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

²⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87 100 Toruń.

^{*)} Autor do korespondencji; e mail: marzenk@ukw.edu.pl

strony praktycznej, to nadal wiele jego naukowych aspektów stanowi przedmiot licznych badań. W naszym kraju, jak dotąd, TF było tematem stosunkowo niewiele prac naukowych a zatem i liczba związanych z nim publikacji jest znacznie mniejsza niż dotyczących, np. wytłaczania lub wtryskiwania tworzyw polimerowych [1—4]. Ostatnio opublikowano, kierowany do przetwórców cykl artykułów zawierających porady praktyczne z zakresu termoformowania [5—9].

Proces TF obejmuje następujące operacje: mocowanie folii albo płyty z termoplastycznego materiału polimerowego w uchwytach maszyny formującej, ogrzanie materiału w całości lub tylko w wybranych fragmentach, do temperatury (T), w której materiał staje się wysokoelastyczny i łatwo poddaje się rozciąganiu ($T_g < T < T_p$; gdzie: T_g — temperatura zeszklenia, T_p — temperatura płynięcia), ukształtowanie ogrzanego materiału do postaci wytwarzanego przedmiotu, ochłodzenie przedmiotu do temperatury, w której może on być swobodnie usunięty z formy i oddzielenie nadmiaru materiału niestanowiącego części uformowanego przedmiotu. Ogrzewanie materiału odbywa się w komorze grzewczej (zwanej niekiedy piecem grzewczym), a źródło ciepła najczęściej stanowi promieniowanie podczerwone, gorący gaz (na ogół powietrze) lub gorąca płyta metalowa.

Bezpośrednio przed ukształtowaniem przedmiotu termoformowany materiał w postaci folii lub płyty umieszcza się na górnych krawędziach gniazda formy albo formę dosuwa się do powierzchni materiału. Forma zawiera odpowiednie kanały umożliwiające usunięcie powietrza z gniazda, najczęściej za pomocą pompy próżniowej. Po usunięciu powietrza materiał w stanie wysokoelastycznym zostaje wtłoczony do gniazda formy. Do tego celu wykorzystuje się ciśnienie atmosferyczne, a także w wielu przypadkach siłę wywieraną na materiał przez specjalny stempel. Zewnętrzny kształt przedmiotu odwzorowuje kształt gniazda formy. Taka metoda otrzymywania przedmiotów tworzywowych nazywa się formowaniem negatywowym, w odróżnieniu od formowania pozytywowego, polegającego na nakładaniu i obciążaniu materiału na wypukłym gnieździe formy [10, 11].

TF powszechnie stosuje się w procesach wytwarzania pojemników do pakowania żywności, lekarstw, niektórych kosmetyków oraz farb, klejów i past a także do uzyskiwania lekkich i stosunkowo cienkich elementów konstrukcyjnych różnych urządzeń (np. ścianek wewnętrznych lodówek, desek rozdzielczych i półek samochodowych) [12], obudowy różnych urządzeń i podzespołów elektronicznych [13], zbiorników paliwowych instalowanych w samochodach [14], a nawet obudowy przyczep samochodowych. Konstrukcja takiej obudowy o wysokości sięgającej 1,5 m, formowanej z płyt o długości 5,5 m, szerokości 2,2 m i grubości 10 mm została opisana w [15]. Niszową, ale interesującą dziedzinę zastosowań wytworów TF stanowi protetyka jamy ustnej [16—19].

Pomimo wieloletnich doświadczeń, technologie TF są wciąż przedmiotem licznych badań naukowych [20—29] stymulujących dynamiczny rozwój metod termoformowania, a także postęp w konstrukcji wykorzystywanych maszyn i linii przemysłowych [30—36]. Istotnym zagadnieniem związanym z procesami TF jest zagospodarowanie powstających w nich odpadów technologicznych [11].

W niniejszym artykule scharakteryzowano termoformowanie i jego podstawowe rodzaje przedstawiając także warunki prowadzenia tego procesu. Przeanalizowano wyniki najnowszych badań dotyczących TF tworzyw polimerowych. W tekście konsekwentnie będą stosowane słowa: „formowanie” — rozumiane jako „termoformowanie”, „materiał” — rozumiany jako „materiał termoformowany” oraz „przedmiot” — rozumiany jako „przedmiot termoformowany”.

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA PROCESÓW FORMOWANIA

Jednym z ważnych kryteriów podziału procesów formowania jest grubość wytworzonego materiału. W zasadniczym stopniu implikuje ona zarówno rodzaj urządzeń wchodzących w skład linii produkcyjnych, jak i technologię formowania, w której krytycznymi parametrami decydującymi o wydajności procesu są czas ogrzewania materiału i czas ochładzania przedmiotu. Na podstawie tego kryterium wyróżnia się następujące rodzaje procesów formowania [11]:

— Formowanie folii cienkiej wówczas, gdy jej grubość jest mniejsza niż 0,25 mm. Proces ten wymaga niekiedy stosowania specjalnych układów sterujących pracą grzejników, aby w warunkach dużej wydajności formowania można było utrzymać odpowiednią jakość przedmiotów. Folia jest dostarczana w postaci bobiny (wstęgi nawiniętej na specjalną tuleję) ułatwiającej zarówno transport, jak i zasilanie urządzenia termoformującego.

— Formowanie folii małej grubości, gdy jej grubość zawiera się w przedziale 0,25—1,5 mm. Ten rodzaj TF stosuje się głównie w masowej produkcji opakowań i przedmiotów powszechnego użytku o niewielkich rozmiarach. Wykorzystuje się wtedy często formy wielogniazdowe o gniazdach wklęsłych (formowanie negatywowe), chłodzone sprężonym powietrzem.

— Formowanie folii średniej grubości, gdy jej grubość mieści się w przedziale 1,5—3,0 mm. Typowe folie tworzywowe tej grubości na ogół są zbyt drogie, aby stosować je do produkcji pojemników powszechnego użytku, a jednocześnie zbyt cienkie do wytwarzania przedmiotów przenoszących zewnętrzne obciążenia mechaniczne. Dlatego też, w tym zakresie grubości są używane najczęściej folie porowate. Formuje się z nich przede wszystkim jednorazowe kubki do napojów oraz tacki.

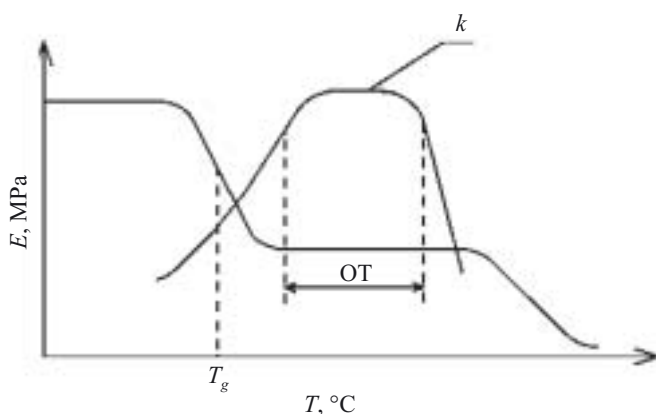
— Formowanie folii dużej grubości, gdy grubość folii przybiera wartość z przedziału 3,0—13 mm. Ten rodzaj

folii jest używany głównie do wytwarzania elementów konstrukcyjnych o zastosowaniu przemysłowym a także obudów różnych urządzeń oraz mebli. W tym przypadku dominuje formowanie pozytywowe przy użyciu form jednogniazdowych, z wykorzystaniem stempla formującego oraz ogrzewania wstępnego. Formy chłodzi się na ogół za pomocą mgły wodnej lub sprężonego powietrza, a dostarczany materiał ma postać pościętych arkuszy.

— Formowanie płyt dotyczy materiału o grubości przekraczającej 13 mm. Proces wymaga na ogół specjalnych urządzeń, w tym do dwustronnego ogrzewania materiału, oraz odpowiednich stempli formujących. Ten rodzaj TF prowadzi się często trój etapowo, na dwóch pierwszych etapach formuje się dwie różne części danego przedmiotu a łączy się je na etapie trzecim (np. formowanie samochodowych zbiorników paliwowych).

Podatność (k) danego materiału na formowanie jest ważnym pojęciem opisującym możliwy zakres temperatury formowania tworzywa i ściśle wiąże się z przebiegiem zależności $E = f(T)$, gdzie: E — moduł sprężystości wzdłużnej danego tworzywa, T — temperatura tego tworzywa. Przyjmuje się, że przebieg zależności $E = f(T)$ tworzyw amorficznych (dominujących w procesach formowania), ma postać krzywej na rys. 1 [37], zależność zaś $k = g(T)$, wyrażoną w jednostkach umownych, można zobrazować za pomocą krzywej k (por. rys. 1) [10].

Tworzywo polimerowe może być formowane wówczas, gdy znajduje się w stanie wysokoelastycznym (OT — rys.1), co odpowiada dość szerokiemu przedziałowi wartości temperatury, dochodzącemu niekiedy do kilkudziesięciu stopni Celsjusza. Dobierając (na ogół doświadczalnie) temperaturę formowania danego tworzy-



Rys. 1. Zależność modułu sprężystości wzdłużnej (E) i podatności na termoformowanie (k) termoplastów amorficznych od temperatury (T_g — temperatura zeszklenia, OT — przedział temperatury termoformowania)

Fig. 1. Dependence of elastic modulus (E) and thermoformability (k) of amorphous thermoplastics on temperature (T_g — glass temperature, OT — temperature range of thermoforming)

wa stosuje się zasadę, że formowanie za pomocą sprężonego powietrza prowadzi się w zakresie dolnych wartości przedziału temperatury, a formowanie w wyniku obniżenia ciśnienia w gnieździe formującym — w zakresie górnych wartości. Większość tworzyw charakteryzuje się temperaturą formowania mieszczącą się w przedziale 120—200 °C.

Proces TF ma wiele zalet w porównaniu z innymi sposobami wytwarzania przedmiotów tworzywowych. Realizuje się je w stosunkowo niskiej temperaturze i w warunkach małego ciśnienia, a koszty form i urządzeń termoformujących są niewielkie. Może być wykorzystane do wytwarzania przedmiotów z materiałów wielowarstwowych, porowatych a także uprzednio zadrukowanych. Umożliwia otrzymanie przedmiotów o bardzo cienkich ściankach, charakteryzujących się bardzo dużym stosunkiem powierzchni do grubości (dochodzącym do 100 000:1). Można także formować przedmioty z materiałów polimerowych o dużej lepkości, co nie zawsze jest możliwe w innych, klasycznych technologiach przetwórstwa tworzyw. Wytwarzanie przedmiotów prototypowych lub ich krótkich serii jest tu znacznie tańsze, niż np. w metodzie wtryskiwania, głównie ze względu na możliwości wykonywania bardzo tanich form z gipsu lub z drewna. Ponieważ wydajność urządzeń formujących jest bardzo duża (np. w przypadku niewielkich pojemników, takich jak kubki do serów lub jogurtów, pudełka do masła lub margaryny wydajność ta kształtuje się na poziomie 50—80 tys. szt./h [38, 39]), to koszty jednostkowe przedmiotów są znacznie mniejsze niż np. koszty podobnych przedmiotów wytwarzanych metodą wtryskiwania. Należy podkreślić zasadniczą zaletę formowania, mianowicie zdecydowana większość tworzyw termoplastycznych, w tym wszystkie tworzywa masowego użytku, można przetwarzać w ten sposób.

Formowanie jest jednak także obciążone pewnymi wadami. Najistotniejszą z nich jest konieczność wstępnego wytłoczenia materiału poddawanego TF. Koszt wytłoczenia jest dość duży i wynosi 20—50 % kosztów wytworzenia przedmiotów formowanych. Ponadto, ponowne przetwórstwo powoduje dodatkowe obciążenie mechaniczne i cieplne tworzywa, co może inicjować procesy jego degradacji. Wadą TF jest również powstawanie dużej ilości odpadów technologicznych, które w przypadku folii małej grubości mogą stanowić aż 50 % masy przetwarzanego materiału. Co prawda, odpady te bardzo łatwo się zagospodarowuje (rozdrobienie i ponowne wytłoczenie), ale generuje to dodatkowe koszty a ponowne przetwarzanie może być przyczyną dalszego pogorszenia właściwości tak przetwarzanego tworzywa. Istotną wadą formowania jest także zróżnicowana grubość ścianek wytwarzanych przedmiotów, gdyż odchylenia od wartości średniej mogą dochodzić do 20 %. Spowodowane to jest różnicami wartości naprężeń i odkształceń w poszczególnych częściach przedmiotu, powstającymi głównie w czasie formowania.

WARUNKI I CHARAKTERYSTYKA FORMOWANIA RÓŻNYCH MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Z dwóch podstawowych klas tworzyw polimerowych, mianowicie tworzyw termoplastycznych i tworzyw utwardzalnych, do formowania wykorzystuje się tylko tworzywa termoplastyczne, a z nich aż ok. 80 % stanowią tworzywa amorficzne (pozostałe 20 % to tworzywa semikrystaliczne i krystaliczne) [11]. Taki duży udział termoplastów amorficznych jest spowodowany głównie możliwością formowania ich w temperaturze niższej niż tworzywa krystaliczne i semikrystaliczne, a także znacznie szerszym przedziałem temperatury formowania ułatwiającym prowadzenie procesu.

Ogólne warunki formowania

Pomimo stosowania stosunkowo prostych urządzeń w procesie TF jest on złożony pod względem fizycznym. Formowanie przedmiotów dobrej jakości wymusza bowiem znajomość właściwości materiału i zachowanie odpowiednich warunków formowania. Należy zatem przede wszystkim zadbać o:

— Możliwość wytworzenia z danego polimeru folii lub płyty, o jednolitej strukturze materiału i równomiernej grubości.

— Brak wilgoci w materiale przeznaczonym do formowania. Spełnienie tego warunku jest szczególnie ważne w przypadku tworzyw higroskopijnych, ulegających degradacji lub destrukcji pod wpływem wody podczas wytłaczania oraz formowania.

— Odpowiednią wartość współczynnika tarcia między materiałem i narzędziem formującym, tzn. gniazdem formy lub/i stemplem formującym. Zbyt duża wartość tego współczynnika powoduje nadmierne przyleganie tworzywa do ścianek narzędzi i tym samym uniemożliwia właściwe jego rozciągnięcie, co skutkuje dużym rozrzutem grubości ścianek przedmiotu. Natomiast, podczas formowania negatywnego przy użyciu stempla formującego, w wyniku małej wartości współczynnika tarcia następuje nadmierne rozciągnięcie tworzywa, czego efektem jest zbyt cienka ścianka podstawy przedmiotu.

— Właściwą wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej formowanego materiału, zarówno w kierunku wzdłużnym, jak i poprzecznym. Wartość tego współczynnika zależy nie tylko od warunków, w jakich została wytłoczona folia lub płyta materiału, ale także od warunków formowania. Należą do nich głównie: stopień rozciągnięcia materiału podczas formowania, szybkość ochładzania przedmiotu w formie oraz temperatura przedmiotu w chwili usuwania go z formy.

— Dobór optymalnego czasu ogrzewania tworzywa wzrastającego wraz ze wzrostem grubości materiału. Czas ten zależy także od dobieranej doświadczalnie mocy grzejników. Dążeniu do jak najmniejszych zmian temperatury w przekroju materiału sprzyja wydłużenie czasu ogrzewania.

— Uwzględnienie ugięcia materiału (f) podczas jego ogrzewania. W przybliżeniu f może być określone na podstawie zależności [10]:

$$f = 0,62 \cdot s(\lambda \cdot \Delta T)^{0,5} \quad (1)$$

gdzie: f — strzałka ugięcia materiału umocowanego w uchwytach maszyny formującej, s — szerokość formowanego materiału, λ — współczynnik rozszerzalności cieplnej materiału, ΔT — różnica między temperaturą formowania i temperaturą otoczenia.

Tak obliczona strzałka ugięcia musi być jeszcze zwiększona o ugięcie następujące pod wpływem ciężaru własnego tego materiału, które z kolei zależy od jego wytrzymałości w stanie wysokoelastycznym.

— Dobór odpowiedniej temperatury formowania. Przyjmuje się, że w najniższej możliwej temperaturze formowania otrzymywane przedmioty muszą spełniać zdefiniowane wcześniej wymagania dotyczące ich wymiarów, natomiast w najwyższej możliwej temperaturze formowania, oprócz spełnienia tego warunku dodatkowo nie mogą występować uszkodzenia termiczne lub mechaniczne materiału. Temperatura formowania zależy także od sposobu prowadzenia tego procesu i jest ona wyższa podczas formowania próżniowego niż ciśnieniowego. Na przykład, w przypadku polistyrenu są to zakresy, odpowiednio, 165—190 °C i 120—150 °C.

— Stopień rozciągnięcia materiału definiowany zwykle jako iloraz pola powierzchni uformowanego przedmiotu i pola powierzchni, z której został on uformowany. Maksymalna wartość tego ilorazu w odniesieniu do zdecydowanej większości tworzyw, mieści się w przedziale 4—8, natomiast stopień rozciągnięcia stosowany w procesach produkcyjnych wynosi najczęściej 2—4.

— Właściwy czas i sposób ochładzania uformowanego przedmiotu, określane dla każdego typu przedmiotu indywidualnie z uwzględnieniem, w pierwszej kolejności, rodzaju materiału (głównie jego ciepła właściwego i współczynnika przewodności cieplnej), grubości materiału, temperatury formowania, struktury geometrycznej powierzchni i kształtu przedmiotu oraz materiału formy i stempla formującego.

— Dobór sposobu oddzielania uformowanego przedmiotu od pozostałej części folii lub płyty zależnego głównie od grubości i temperatury materiału oraz od kształtu linii podziału. Niewłaściwa technika i użyte narzędzia są przyczyną uszkodzeń obrzeży przedmiotu, mających najczęściej postać mikropeknięć lub pęknięć. Pęknięcia te stanowią miejsca koncentracji naprężeń mechanicznych i są na ogół źródłem rozwijających się dalszych uszkodzeń przedmiotu podczas jego użytkowania. Z tego względu badaniom procesu oddzielania przedmiotu od pozostałej części materiału oraz konstruowaniu narzędzi służących do tej operacji poświęca się dużo uwagi [11, 40, 41].

Wybierając technologię formowania i dobierając wykorzystywane w niej urządzenia należy poszukiwać kompromisu. Mianowicie: zwiększanie temperatury for-

mowania ułatwia rozciąganie materiału i formowanie przedmiotu, ale zwiększa zużycie energii i utrudnia ochładzanie zmniejszając tym samym wydajność procesu. Skracanie czasu ogrzewania w wyniku zwiększania mocy grzejników wpływa na wzrost wydajności procesu formowania, ale zwiększa także lokalne różnice temperatury w folii lub w płycie formowanego materiału, mogące prowadzić do powstawania naprężeń mechanicznych pogarszających jakość przedmiotu. Wzrost stopnia rozciągania materiału umożliwia co prawda formowanie przedmiotów o większej objętości (przy takim samym polu powierzchni podstawy), ale zwiększa też nierównomierność grubości ich ścianek. Dobór warunków formowania w praktyce odbywa się najczęściej metodą prób i błędów, gdyż wciąż brakuje pełnego opisu matematycznego zależności między poszczególnymi zmiennymi tego procesu, co uniemożliwia stosowanie klasycznych metod optymalizacji.

Tworzywa styrenowe

Tworzywa styrenowe, takie jak polistyren (PS), polistyren wysokoudarowy (PS-HI), kopolimer styren/akrylonitryl (SAN) oraz terpolimer akrylonitryl/butadien/styren (ABS) stanowią ponad 70 % termoplastów przetwarzanych metodą formowania. W pierwszym okresie szybkiego rozwoju technologii formowania materiałem dominującym w tych procesach był polistyren. Podstawowymi zaletami PS są: duża wartość E , niewielkie wydłużenie przy zerwaniu (w temperaturze pokojowej), bardzo duża przezroczystość oraz stosunkowo duża (w porównaniu z wartościami charakteryzującymi inne tworzywa) wytrzymałość w stanie wysokoelastycznym ułatwiająca proces formowania. Wadą niemodyfikowanego PS jest, uniemożliwiająca formowanie folii z bobiny, kruchość będąca także przyczyną powstawania mikropęknięć podczas obcinania obrzeży wytworzonych przedmiotów. Temperatura formowania tego polimeru mieści się w zakresie 120–190 °C.

PS-HI powstaje w wyniku mieszania butadienu z PS lub rozpuszczenia butadienu w styrenie, a następnie szczepienia go w procesie polimeryzacji [42]. Cząsteczki butadienu znajdujące się w osnowie PS utrudniają propagację mikropęknięć powstających podczas obciążeń udarowych, co znacznie zwiększa udarność PS-HI w stosunku do udarności PS. Dodatek butadienu zmniejsza jednak także przezroczystość, wartość E i wytrzymałość na rozciąganie tworzywa. Bardzo dobra podatność PS-HI na formowanie jest przyjmowana często jako punkt odniesienia podczas analiz porównawczych różnych materiałów polimerowych. Temperatura formowania tego tworzywa zawiera się w przedziale 120–200 °C.

SAN będący kopolimerem styrenu i akrylonitrylu uzyskany podczas kopolimeryzacji wolnorodnikowej, zawiera 15–35 % akrylonitrylu. Składnik ten wpływa na poprawę właściwości cieplnych i zwiększenie odpor-

ności na działanie promieniowania UV, ale jednocześnie zwiększa żółknięcie w podwyższonej temperaturze. SAN wykazuje dużą twardość i dużą odporność chemiczną. Zakres temperatury formowania to 135–190 °C.

ABS powstaje w wyniku szczepienia SAN na polibutadienowej osnowie, zachodzącego podczas mechanicznego mieszania tych dwóch składników. Inną metodą otrzymywania ABS jest proces dwuetapowy, gdzie na pierwszym etapie zachodzi polimeryzacja polibutadienu a na drugim następuje kopolimeryzacja SAN i szczepienie tego kopolimeru na polibutadienie [42]. W zależności od udziału poszczególnych składników można uzyskiwać ABS o bardzo różnych właściwościach. Jest to jedno z tańszych tworzyw konstrukcyjnych, jego cena stymuluje szybki wzrost liczby zastosowań do wytwarzania różnych przedmiotów. Do zalet tego tworzywa zalicza się: dużą sztywność (dużą wartość E), bardzo dużą udarność, doskonałą przezroczystość, dużą odporność cieplną i chemiczną, a także bardzo dobre właściwości powierzchniowe. ABS jest tworzywem higroskopijnym i dlatego wymaga dokładnego suszenia bezpośrednio przed wytłaczaniem folii. Temperatura formowania mieści się w zakresie 130–220 °C.

Poliolefiny

Spośród wielu odmian polietylenu (PE), do formowania wykorzystuje się głównie polietylen dużej gęstości (PE-HD) w postaci płyt lub folii o dużej grubości. Znaczna wytrzymałość mechaniczna i odporność chemiczna umożliwiają stosowanie PE w urządzeniach i instalacjach narażonych na działanie czynników środowiskowych. Ze względu na warunki formowania bardzo cenną cechą PE-HD jest duża wytrzymałość mechaniczna w stanie wysokoelastycznym, ułatwiająca prowadzenie tego procesu. Pewną wadą natomiast są naprężenia powstające w materiale w toku procesu, związane z semikrystaliczną budową PE-HD. Temperatura formowania zawiera się w przedziale 140–200 °C.

Pod względem kosztu jednostki objętości tworzywa polipropylen (PP) jest najtańszym spośród czterech polimerów powszechnego użytku [PE, PP, PS i PVC — poli(chlorek winylu)]. PP jest materiałem semikrystalicznym, o dużej wartości E i dużej udarności, odpornym chemicznie, a także nie chłonnym wilgoci. Dość duże wymiary kryształów PP powodują zamglenie wytworów formowanych z tego tworzywa. Wadą tego polimeru jest mała wytrzymałość mechaniczna w stanie wysokoelastycznym. W celu jej zwiększenia modyfikuje się PP dodatkiem ok. 10 % mas. polietylenu, co jednak zmniejsza wartość E . Zakres temperatury formowania PP mieści się w przedziale 150–200 °C.

Inne poliolefiny, takie jak kopolimery: etylen/propylen, etylen/octan winylu lub etylen/kauczuk butadienowy mogą być stosowane do formowania różnych przedmiotów ale ich znaczenie praktyczne jest jak do-

tychczas niewielkie. Poliolefiny mogą być także formowane w układzie z napelniającymi nieorganicznymi, jednak wraz z rosnącym udziałem masowym napelniający wzrastają także naprężenia mechaniczne towarzyszące formowaniu przedmiotu.

Poli(chlorek winylu)

Rodzaj i zawartość plastyfikatorów w sposób istotny wpływa na właściwości otrzymywanego PVC [43]. Do formowania używa się najczęściej tzw. miękkiego PVC w postaci folii o małej lub dużej grubości. Oprócz korzystnych właściwości mechanicznych i dużej odporności na działanie czynników środowiska naturalnego ważną zaletą PVC jest niepalność oraz możliwość formowania z niego zarówno przedmiotów przezroczystych, jak i nieprzezroczystych. Wymienione cechy oraz stosunkowo niska cena tego tworzywa zachęcają do szerokiego jego stosowania do formowania opakowań, przedmiotów do zastosowań medycznych, części pojazdów samochodowych, szynowych i lotniczych, części przedmiotów powszechnego użytku oraz elementów dekoracyjnych i ochronnych w budownictwie.

Wadą PVC jest mała odporność na działanie ciepła, pod wpływem którego następuje początkowo żółknięcie a następnie rozkład z wydzielaniem chlorowodoru. Z tego względu czas oddziaływania na to tworzywo podwyższonej temperatury powinien być możliwie krótki, a to utrudnia proces formowania. Należy również ściśle przestrzegać warunków przetwarzania ponownie wykorzystywanych odpadów PVC powstających podczas formowania. Wartości temperatury formowania PVC, w zależności od jego rodzaju, mieszczą się w przedziale 120–200 °C.

Poli(tereftalan etylenu)

W procesach formowania różnych opakowań często stosuje się amorficzny poli(tereftalan etylenu) (PET) w postaci folii o grubości nieprzekraczającej 4 mm. Folie takie otrzymywane metodą wytłaczania i szybkiego ochładzania, bezpośrednio po wyjściu z głowicy wytłaczarskiej łatwo poddaje się formowaniu, a przedmioty z nich wytwarzane charakteryzują się bardzo dużą przezroczystością i dobrymi właściwościami mechanicznymi. Wytłaczanie grubszych folii z PET o strukturze amorficznej napotyka na trudności wynikające z braku możliwości odpowiednio szybkiego ich ochłodzenia. Aby temu zapobiec podejmuje się próby użycia kopolimerów PET z różnymi odmianami glikolu etylenowego.

W mniejszym zakresie formuje się opakowania z folii PET wytwarzanej metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniami. Na ogół opakowania te są przeznaczone do przechowywania żywności, ogrzewanej później (w tych opakowaniach) za pomocą promieniowania mikrofalowego. Z tego względu opakowania muszą pozostawać w gnieździe formy tak długo, aż nastąpi częściowa krysta-

lizacja PET (do poziomu ok. 20 %), co ma zapobiegać deformacji kształtu opakowań w czasie ogrzewania mikrofalowego. Podczas projektowania gniazda formy do wytwarzania opakowań tą metodą należy uwzględnić wzrost gęstości następujący jednocześnie z krystalizacją PET, zmieniający wymiary produktu. Formowany PET, niezależnie od rodzaju, nie może zawierać więcej wilgoci niż 50 ppm. Temperatura formowania amorficznego PET mieści się w przedziale 100–120 °C, krystalicznego zaś 130–145 °C.

Poli(metakrylan metylu)

Poli(metakrylan metylu) (PMMA) wykazuje dobre właściwości mechaniczne, dużą odporność na promieniowanie UV i łatwość formowania. W TF stosuje się folie z PMMA wytwarzane metodą wytłaczania lub wylewania. Przedmioty z nich wykonane, szczególnie te, które mają ostre naroża, nie mogą być formowane w zbyt niskiej temperaturze, głównie ze względu na dużą kruchość tego materiału, przy czym, w większym stopniu, dotyczy to przedmiotów formowanych z folii wylewanych. Przechowywane folie PMMA przeznaczone do formowania powinny być zabezpieczone przed oddziaływaniem wilgoci. PMMA formuje się w temperaturze z przedziału 140–200 °C.

Tworzywa biodegradowalne

Tworzywa biodegradowalne wytwarzane z surowców odnawialnych, takich jak polilaktyd (PLA), kopolimery estrów hydroksykwasów, mieszaniny polimero-skrobiowe lub celuloza, w ostatnich latach są przedmiotem intensywnych prac badawczych oraz wdrożeń. Zaletą tych tworzyw jest naturalne źródło surowców do ich otrzymywania oraz podatność na biodegradację w warunkach kompostowania przemysłowego, czynnikiem zaś ograniczającym ich wykorzystanie jest wysoka cena, która jednak, jak wskazują prognozy, będzie spadać. Fakt ten w połączeniu z wymaganiami ochrony środowiska będzie stymulować w najbliższych latach rozwój produkcji i zastosowań tworzyw biodegradowalnych. Największym zainteresowaniem w tej grupie cieszy się PLA, a prace dotyczące jego wytwarzania, przetwórstwa i wykorzystania są bardzo zaawansowane [44–47].

Duża wartość E (ok. 3,5 GPa) polilaktydu umożliwia formowanie z niego stabilnych przedmiotów o stosunkowo cienkich ściankach i rozwiniętej powierzchni [23], jednak dość duża kruchość ogranicza możliwości formowania pojemników o ostrych narożach. Ograniczenie to stymuluje badania nad nowymi, mniej kruchymi kopolimerami PLA [48]. Podczas wytłaczania i formowania polilaktydu należy do minimum ograniczyć wahania temperatury. Folie PLA przeznaczone do formowania muszą być skutecznie chronione przed dostępem wilgoci. Temperatura formowania PLA jest znacznie niższa

niż innych tworzyw i zawiera się w przedziale 80–110 °C [4, 49].

Inne tworzywa polimerowe

Metodą formowania przetwarza się także inne niewymienione wyżej tworzywa, ale w znacznie mniejszych ilościach. Do tworzyw tych należą:

— Tworzywa fluorowe formowane w wysokiej, dokładnie regulowanej temperaturze. Proces powinien przebiegać możliwie szybko, aby maksymalnie ograniczyć spadek temperatury materiału przed wprowadzeniem go do gniazda formy. Zaletą tworzyw fluorowych jest łatwość odcinania obrzeży formowanego przedmiotu bez powodowania uszkodzeń materiału.

— Tworzywa uretanowe przeznaczone m.in. do kontaktu z żywą tkanką, z nich formuje się przedmioty wykorzystywane w medycynie.

— Tworzywa poliamidowe, w podstawowej postaci charakteryzują się bardzo małą wytrzymałością w stanie wysokoplastycznym, co praktycznie biorąc, uniemożliwia ich formowanie. Z tego względu poszukuje się nowych kopolimerów tych tworzyw, które nadawałyby się do formowania. Istotnym ograniczeniem stosowania tworzyw poliamidowych jest ich wysoka cena.

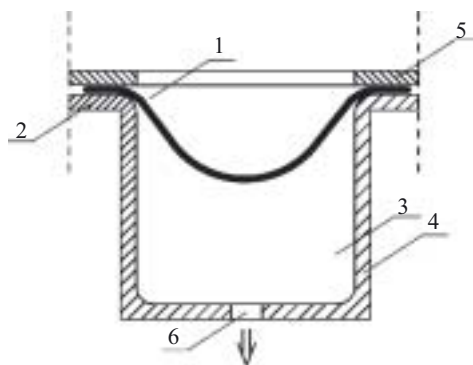
— Tworzywa sulfonowe a zwłaszcza polisulfony aromatyczne (PSU), poliaryloeterosulfony (PES) oraz polisulfidy aromatyczne, w tym głównie poli(siarcezek fenylenu) (PPS). Tworzywa te są dość trudno formowalne ze względu na niewielką wytrzymałość mechaniczną w stanie uplastycznionym, a dodatkowym warunkiem jest konieczność ogrzewania gniazda formy do temperatury ok. 100 °C. Proces formowania przebiega w stosunkowo wysokiej temperaturze, wynoszącej 210–250 °C (PSU), 230–290 °C (PES) i 260–275 °C (PPS).

GLÓWNE RODZAJE FORMOWANIA

Wszystkie rodzaje procesów formowania, niezależnie od stopnia ich złożoności, obejmują cztery podstawowe operacje, tj. ogrzewanie, odkształcanie wstępne, formowanie i ochładzanie materiału. W początkowej fazie rozwoju technologii formowania wytwarzano przedmioty o stosunkowo prostych kształtach, na drodze ogrzewania i zginania materiału, a następnie ochładzania i utrwalania kształtu wytwarzanego przedmiotu. W dalszym tekście scharakteryzowano najważniejsze szeroko stosowane w przemyśle rodzaje procesów formowania.

Formowanie negatywowe

Ogólny schemat próżniowego formowania negatywowego realizowanego w procesach o dużej wydajności przedstawiono na rys. 2. Ogrzany, będący w stanie wysokoelastycznym materiał polimerowy (1) umieszcza się na górnej krawędzi (2) wklęsłego gniazda (3) formy (4),



Rys. 2. Schemat termoformowania negatywowego (1 — materiał polimerowy, 2 — górna krawędź formy, 3 — gniazdo formy, 4 — forma, 5 — uszczelka, 6 — kanał wyciągu powietrza)

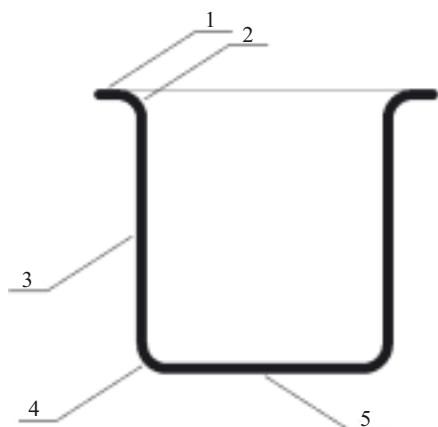
Fig. 2. Schematic illustration of the negative thermoforming process (1 — polymeric material, 2 — upper edge of the tool, 3 — cavity of tool, 4 — tool, 5 — gasket, 6 — air-extraction channel)

po czym gniazdo się uszczelnia, najczęściej stosując specjalne uszczelki (5), a następnie formuje się wytwarzany przedmiot wykorzystując różnicę ciśnień po obu stronach materiału, spowodowaną szybkim usunięciem powietrza z gniazda przez kanał (6). W procesach o mniejszej wydajności ogrzewanie materiału rozpoczyna się po ułożeniu go na krawędzi gniazda.

Odmianą jest ciśnieniowe formowanie negatywowe różniące się od opisanego tym, że formowanie przedmiotu następuje pod wpływem ciśnienia sprężonego powietrza, które wtlacza materiał do gniazda formy.

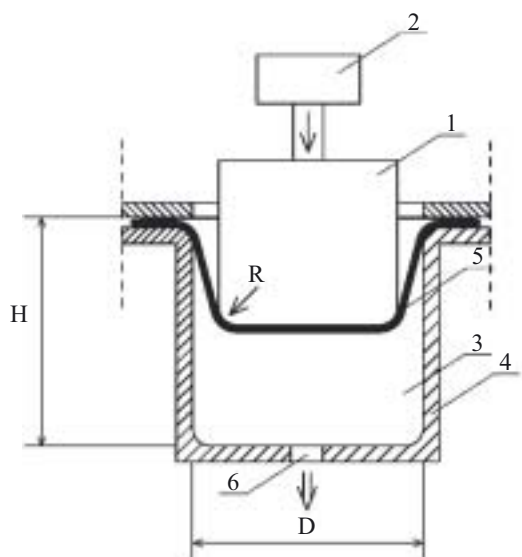
Formy negatywowe nadal na ogół projektuje się metodą prób i błędów w połączeniu z klasycznymi technikami CAD/CAM, coraz częściej jednak stosuje się nowoczesne sposoby projektowania oparte, m.in. na modelowaniu zjawisk zachodzących w formie wykorzystującym zaawansowane techniki obliczeniowe [27, 50, 51]. Formowanie negatywowe jest szeroko rozpowszechnionym sposobem produkcji przedmiotów o dużych rozmiarach, takich jak, np. pojemniki do cieczy i ciał sypkich, zlewozmywaki kuchenne oraz wanny i obudowy kabin prysznicowych. Przedmioty te wytwarza się przy użyciu form jednogniazdowych, stosując natomiast formy wielogniazdowe można otrzymać tą techniką duże ilości różnego rodzaju niewielkich pojemników.

Jednym z podstawowych zadań stawianych przed projektantami urządzeń formujących i form jest ograniczenie nierównomierności grubości ścianek wytwarzanych przedmiotów. Konsekwencją nierównomierności jest konieczność zwiększania średniej grubości ścianek a to prowadzi do nadmiernego zużycia materiału. Niejednolita grubość może być także przyczyną spadku wytrzymałości ścianek przedmiotu i przyczyną jego dyskwalifikacji. Na rysunku 3 przedstawiono charakterystyczne miejsca pomiarów grubości ścianek klasycznych pojemników. W typowych warunkach formowania gru-



Rys. 3. Typowe miejsca pomiarów grubości ścianek pojemnika termoformowanego

Fig. 3. Typical measurement positions for the measurement of wall thickness of a thermoformed container



Rys. 4. Schemat termoformowania negatywowego przy użyciu stempla rozciągającego (1 — stempeł, 2 — układ napędu stempla, 3 — gniazdo formy, 4 — forma, 5 — materiał polimerowy, 6 — kanał wyciągu powietrza, R — promień zaokrąglenia stempla)

Fig. 4. Schematic illustration of the negative thermoforming process with the application of a prestretching plug (1 — prestretching plug, 2 — driving system for the plug, 3 — cavity of the tool, 4 — tool, 5 — polymeric material, 6 — air-extraction channel, R — radius of plug)

bości (g_i) w poszczególnych miejscach na ogół spełniają następującą zależność: $g_1 > g_2 > g_3 > g_5 > g_4$, przy czym grubość ścianki pojemnika w punkcie 4 może stanowić zaledwie 40 % grubości w punkcie 1. W przypadku przedmiotów zwłaszcza o dużych rozmiarach takie różnice można znacznie zmniejszyć ogrzewając wybrane miejsca materiału do różnej temperatury.

Ważną i szeroko stosowaną odmianę formowania negatywowego stanowi formowanie z użyciem stempla

rozciągającego (rys. 4). Stempeł (1), którego budowa zależy od rodzaju formowanego tworzywa [52, 53] przesuwany za pomocą układu napędowego (2) do wklęsłego gniazda (3) formy (4) powoduje wstępne rozciągnięcie materiału (5). Ostateczne uformowanie przedmiotu następuje na skutek usunięcia powietrza z gniazda przez kanał (6). Zastosowanie stempla jest wskazane wówczas, gdy współczynnik formowania $f = H/D$ (por. rys. 4) jest większy niż 0,33 [10], a także do formowania przedmiotów z folii dużej grubości lub z płyt, gdyż umożliwia uzyskanie bardziej równomiernego rozkładu grubości ścianek przedmiotu.

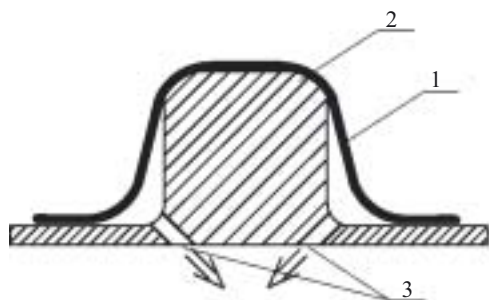
Rozkład ten zależy głównie od wymiarów, kształtu i rodzaju materiału oraz od temperatury i sposobu wprowadzania stempla do formy. Zależy także od rodzaju i temperatury tworzywa oraz od natężenia wypływu powietrza z formy. W przypadku przedmiotu mającego kształt walca lub stożka ściętego, przyjmuje się [10], że odległość między powierzchnią ścianki wewnętrznej gniazda formy i powierzchnią zewnętrzną stempla powinna być równa półtorakrotnej grubości materiału zwiększonej o 1 do 3 mm. Z kolei średnica stempla powinna być od 2 do 4 mm mniejsza od dolnej średnicy gniazda formy. Promień zaokrąglenia dolnej krawędzi stempla R (por. rys. 4) zależy w dużym stopniu od rodzaju formowanego materiału.

Podczas wytwarzania przedmiotów z materiałów o małym współczynniku tarcia (np. z PVC, PS, PET) wartość R powinna wynosić od 5 do 6 mm, a w przypadku materiałów o większej wartości tego współczynnika (np. PP) zaleca się, aby wartość R była większa od 10 mm. Z kolei odległość między płaszczyzną dna gniazda formy a powierzchnią czoła stempla w jego dolnym położeniu powinna być w przybliżeniu taka, jak między powierzchnią ścianki wewnętrznej gniazda formy i powierzchnią boczną stempla. Takie same zasady doboru poszczególnych odległości stosuje się w odniesieniu do przedmiotów o bardziej złożonych kształtach.

Stempeł rozciągający może być wykonany z drewna (wariant często wykorzystywany w urządzeniach prototypowych), z żywicy epoksydowej wzmocnionej mikrosferami szklanymi, z aluminium lub ze stali. Aluminium i stal powinny być pokryte, np. materiałem poliuretanowym. Czoło stempla powleka się często odpowiednio dobranym filcem w celu uzyskania właściwej wartości współczynnika tarcia między powierzchnią czoła stempla i powierzchnią materiału. Ma to duży wpływ na rozkład grubości ścianek wytwarzanych przedmiotów. Różne warianty modelowania i projektowania stempla oraz jego wpływ na właściwości formowanych przedmiotów jest wciąż tematem licznych prac badawczych [25, 54–58].

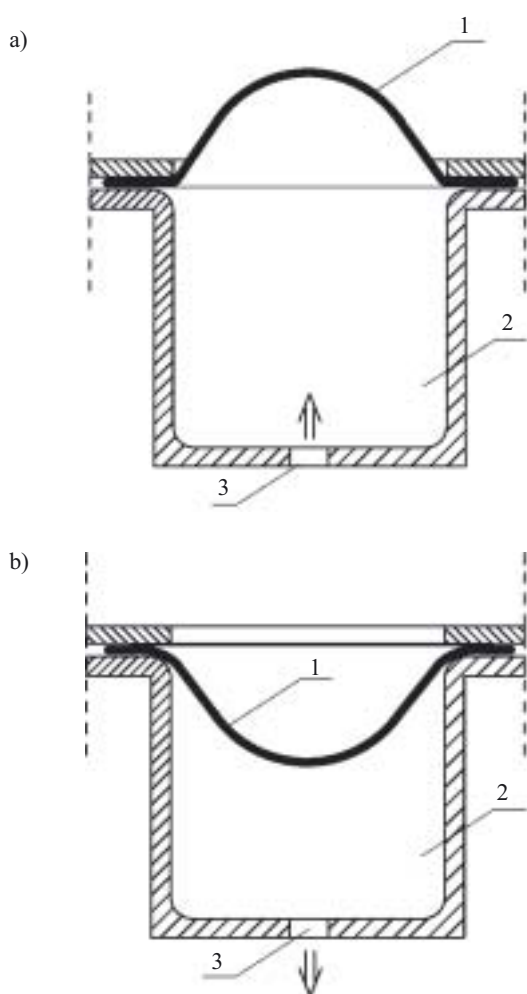
Formowanie pozytywowe

Podstawowa różnica między próżniowym formowaniem negatywowym i próżniowym formowaniem pozy-



Rys. 5. Schemat termoformowania pozytywego (1 — materiał polimerowy, 2 — narzędzie formujące, 3 — kanały wyciągu powietrza)

Fig. 5. Schematic illustration of the positive thermoforming process (1 — polymeric material, 2 — forming tool, 3 — air-extraction channels)



Rys. 6. Schemat wstępnego rozciągania materiału polimerowego: a) za pomocą nadmuchu powietrza, b) za pomocą wyciągu powietrza (1 — materiał polimerowy, 2 — komora rozdmuchowa, 3 — kanał powietrza)

Fig. 6. Schematic illustration of the prestretching of a polymeric material: a) by air preblowing, b) by air presuction (1 — polymeric material, 2 — blow chamber, 3 — air channel)

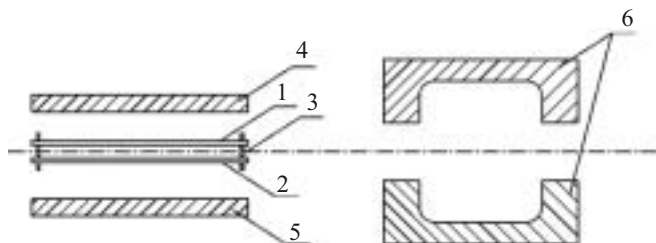
tywowym polega na odmiennej konstrukcji gniazda formy. W przypadku próżniowego formowania pozytywo-

wego gniazdo formy jest wypukłe (rys. 5). Materiał formowany (1) znajdujący się w stanie wysokoelastycznym nakłada się na gniazdo (2) formy lub gniazdo przesuwa się w kierunku prostopadłym do powierzchni materiału tak, aby ten wstępnie je pokrył. Dokładne pokrycie gniazda przez materiał, a tym samym uformowanie wytwarzanego przedmiotu następuje pod wpływem różnicy ciśnień po obu stronach materiału, spowodowanej szybkim usunięciem powietrza przez kanały (3) z przestrzeni między materiałem i gniazdem.

W odmianie formowania pozytywego w pierwszej fazie następuje wstępne rozciąganie materiału znajdującego się w stanie wysokoelastycznym i umocowanego na krawędziach komory ciśnieniowo-próżniowej, w drugiej fazie zaś materiał jest nanoszony na wypukłe gniazdo formy. Rozróżnia się dwa sposoby wstępnego rozciągania materiału. Pierwszy z nich (rys. 6a) polega na rozciąganiu materiału (1) za pomocą sprężonego powietrza wtłaczanego do komory (2) przez kanał (3), po czym do komory wprowadza się gniazdo formujące i jednocześnie usuwa się powietrze znajdujące się w przestrzeni między gniazdem a materiałem. Drugi sposób (rys. 6b) polega na rozciąganiu materiału na skutek usunięcia powietrza z komory, dalej postępuje się tak jak w sposobie pierwszym. Oba warianty formowania dwustopniowego stosuje się wówczas, gdy występują trudności z rozciąganiem materiału, np. twardego PVC. Różnica ciśnień po obu stronach tego materiału na ogół wynosi 0,01—0,03 MPa.

Formowanie dwupłytowe

Formowanie dwupłytowe wykorzystuje się głównie do wytwarzania przedmiotów z folii dużej grubości lub z płyt symetrycznych, o stosunkowo prostych kształtach i dużej objętości, np. zbiorników na ciecze i materiały sypkie oraz warstwowych przegród izolacyjnych [59]. Ważną grupę tego typu produktów stanowią samochodowe zbiorniki paliwowe, wykonywane głównie z PE-HD, projektowane często przy użyciu metod numerycznych [60]. Formowanie dwupłytowe jest pewną



Rys. 7. Schemat termoformowania dwupłykowego (1, 2 — materiał polimerowy, 3 — uchwyty, 4 — górne urządzenia ogrzewające, 5 — dolne urządzenia ogrzewające, 6 — forma)

Fig. 7. Schematic illustration of twin-sheet thermoforming (1, 2 — polymeric material, 3 — holders, 4 — upper heater, 5 — lower heater, 6 — tool)

alternatywą dla formowania rotacyjnego, ale do niedawna miało niewielkie znaczenie praktyczne ze względu na wysokie koszty. Postęp w budowie maszyn formujących i związane z tym obniżenie jednostkowych kosztów produkcji spowodowały jednak duży wzrost zainteresowania tym sposobem formowania [14, 61].

Ogólny schemat formowania dwupłytkowego przedstawiono na rys. 7. Obejmuje ono następujące fazy: mocowanie dwóch części materiału (1) i (2) w uchwytach (3) maszyny formującej, ogrzanie materiału za pomocą dwóch oddzielnych urządzeń ogrzewających (4) i (5), wprowadzenie materiału będącego w stanie wysokoelastycznym do formy (6), uformowanie przedmiotu początkowo składającego się z dwóch części, a następnie połączenie ich ze sobą na drodze docisku wywieranego przez krawędzie formy (6) podczas jej zamykania, ochłodzenie przedmiotu i usunięcie go z formy, oraz oddzielenie przedmiotu od pozostałej części materiału.

Dużą zaletą opisanego procesu jest sposób łączenia obu części przedmiotu (w warunkach docisku na krawędziach formy), eliminujący oddzielną operację spawania lub zgrzewania. Wadą natomiast tej metody są trudności w wytwarzaniu przedmiotów o złożonych kształtach, brak możliwości stosowania stempla rozciągającego w standardowych maszynach formujących oraz stosunkowo duży rozrzut grubości ścianek przedmiotu.

Inne odmiany formowania

W odniesieniu do dużej liczby różnych odmian formowania brak dotychczas jednoznacznej klasyfikacji, zwłaszcza w zakresie ich nazewnictwa. Można wśród nich wyróżnić:

— Formowanie przedmiotów z materiałów przepuszczalnych lub półprzepuszczalnych w stosunku do gazów wymagające dodatkowego użycia przepony gumowej uniemożliwiającej przenikanie powietrza przez materiał podczas formowania. Czas potrzebny na ochłodzenie przepony stanowi często czynnik ograniczający wydajność tego procesu. Korzystnie jest tu stosować formowanie negatywowe.

— Formowanie przedmiotów o ściankach składających się z dwóch różnych materiałów łączonych ze sobą podczas formowania. Ważne jest, aby między łączonymi ze sobą materiałami nie było pęcherzy powietrza obniżających jakość przedmiotu. W tym przypadku stosuje się formowanie pozytywowe lub negatywowe ze stemplem formującym.

— Formowanie przedmiotów wzmacnianych włóknami, które podczas formowania nie powinny być rozciągane. W przypadku włókien długich formowanie próżniowe musi być wspomagane sprężonym powietrzem lub stemplem formującym.

— Formowanie warstwy ochronnej różnych pojemników, głównie pojemników na żywność (m.in. kubków i tacek), w których warstwę nośną stanowi tektura albo papier. Niekiedy jest konieczne zastosowanie kleju na-

noszonego wcześniej na materiał nośny i uaktywniającego się pod wpływem ciepła.

— Formowanie przedmiotów z jednoczesnym nanoszeniem etykiet. Etykiety te mogą być наносzone na materiał formowany wcześniej lub mogą być wprowadzane do formy i łączone z tym materiałem dopiero podczas formowania.

Odmienne sposoby formowania wymuszają często dokonanie istotnych zmian konstrukcyjnych w maszynach formujących, niekiedy znacznie zwiększających ich koszty. Na ogół jednak duże wydajności procesów formowania obniżają koszty jednostkowe formowanych przedmiotów.

PRZEGLĄD WYNIKÓW WYBRANYCH BADAŃ PROCESÓW FORMOWANIA

Prace badawcze dotyczące procesów formowania różnych tworzyw prowadzi się od dawna, najbardziej istotne wyniki opublikowano jednak dopiero w ostatnim dwudziestolecu. Obejmują one głównie charakterystykę struktury materiałowej w zależności od warunków formowania, ocenę właściwości kompozytów w stanie wysokoelastycznym, dobór odpowiednich modeli matematycznych do opisu procesu formowania a także analizę przepływu ciepła i metod ogrzewania materiału.

Struktura polimeru

Struktura polimeru wywiera istotny wpływ na jego wytrzymałość mechaniczną w stanie wysokoplastycznym (WMW), która z kolei determinuje przebieg procesu formowania. Wytrzymałość tę można polepszyć na drodze zwiększenia liczby rozgałęzień łańcucha głównego polimeru. Charakterystyczną cechą, np. PE jest wzrost WMW następujący wraz ze spadkiem wartości wskaźnika szybkości płynięcia [62–64]. Doświadczalnie stwierdzono, że WMW polietylenu zarówno rozgałęzionego małej gęstości (PE-LLD), jak i PE-HD jest mniejsza co najmniej dwukrotnie od WMW PE-LD o takim samym wskaźniku szybkości płynięcia. Jest to efekt wzmacniającego działania długich rozgałęzień bocznych będących charakterystyczną cechą struktury PE-LD [65, 66]. Skuteczną metodą badania WMW poliolefin jest jednoosiowe rozciąganie [67]. Analiza statystyczna jest natomiast jednym z podstawowych narzędzi umożliwiających ocenę wpływu zmian WMW na rozrzut grubości ścianek i masy formowanych przedmiotów [68].

Polipropylen charakteryzuje się znacznie mniejszą WMW niż PE. Napromienianie PP za pomocą elektronów o dużej energii powoduje jego sieciowanie zwiększające WMW nawet dziesięciokrotnie [64, 69]. Większe WMW można uzyskać także wskutek szczepienia nadtlenkami diwęglanu (np. nadtlenkiem diwęglanu dietylu) zwiększającego stopień rozgałęzienia polipropylenu,

co wpływa na zmniejszenie wskaźnika szybkości płynięcia [70]. Następujący wzrost wydłużenia przy zerwaniu ułatwia proces formowania. Większy stopień rozgałęzienia makrocząstek ułatwia także formowanie porowatego PP, jednak po przekroczeniu pewnej liczby tych rozgałęzień zaczyna się proces odwrotny. Innym skutecznym sposobem poprawienia podatności na formowanie jest dodanie do PP innych poliolefin, zwłaszcza PE-HD lub kopolimerów typu etylen/propylen [71]. Optymalizację wielokryterialną procesu formowania PP można wykonać z dobrym efektem stosując metodę Taguchi'ego [72].

Syntetyczne omówienie wpływu WMW tworzyw na procesy formowania przedstawiono w [73]. W odniesieniu do tworzyw styrenowych WMW badano w przedziałach temperatury wynoszących 140–200 °C, 150–200 °C i 90–140 °C [73–75]. Stwierdzono, że wyniki doświadczeń, w tym także badań rozrzutu grubości ścianek formowanych przedmiotów są zgodne z wynikami uzyskanymi na podstawie analizy prowadzonej metodą elementów skończonych [74].

Wytłaczane z polimerów ciekłokrystalicznych folie lub płyty charakteryzują się strukturą warstwową, przy czym największa orientacja makrocząstek występuje w warstwach zewnętrznych. Orientacja makrocząstek w kierunku rozciągania następuje podczas formowania przedmiotów a efektem tego zjawiska jest anizotropia struktury materiału, a tym samym anizotropia właściwości mechanicznych formowanych przedmiotów. Temperatura formowania polimerów ciekłokrystalicznych mieści się w dość wąskim przedziale, wynoszącym 270–285 °C [76].

Struktura geometryczna powierzchni i struktura materiału warstwy wierzchniej formowanych przedmiotów jest obiektem wielu prac, ma ona bowiem duże znaczenie ze względu na estetykę produktu. Jednym z nierozstrzygniętych jak dotąd problemów jest wpływ ochładzania przedmiotu powietrzem na jego połysk. Wyniki serii badań przedmiotów formowanych z poli(fluorku winylidenu) prowadzonych z wykorzystaniem teorii planowania eksperymentu, nie potwierdziły tego wpływu. Stwierdzono natomiast, że w sposób istotny połysk zależy od temperatury formowania [77].

Kompozyty polimerowe

Kompozyty PP z włóknem szklanym to materiał dość często stosowany do wytwarzania różnych przedmiotów. Szczególną zaletą włókien szklanych jest zdolność wzmacniania PP w stanie wysokoelastycznym, zmniejszającego ugięcie folii lub płyty podczas ogrzewania oraz ułatwiającego proces rozciągania i formowania, a także zmniejszającego skurcz podczas ochładzania. Wprowadzenie włókien szklanych do osnowy PP umożliwia także znaczne zwiększenie temperatury (od 30 do 50 °C) procesu formowania tak otrzymanego materiału,

gdyż wzrasta wytrzymałość mechaniczna uplastycznionego PP [78, 79].

Interesujące właściwości przetwórcze i użytkowe wykazują również kompozyty polimerowe z włóknami celulozowymi [80, 81]. Z badań czterech przedmiotów o różnych kształtach wynika, że zastosowanie tych włókien w optymalnej ilości 25 % mas. osnowy PP umożliwia formowanie kompozytu w szerszym zakresie temperatury (120–160 °C) niż PP, oraz powoduje dwukrotny wzrost wartości E i zwiększenie o 15 % wytrzymałości na rozciąganie. Ponadto dodatek włókien celulozowych znacznie zmniejsza rozrzut grubości formowanych przedmiotów [82].

Podczas formowania materiałów kompozytowych z osnową z PE-HD, PP lub PPS, zawierających 20 % obj. talku, następuje wyraźna orientacja cząsteczek talku stwierdzona za pomocą metody szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS) [83]. Ta orientacja powoduje anizotropię wytrzymałości mechanicznej formowanych przedmiotów a jej liczbową miarą są odpowiednie współczynniki określane wzdłuż osi równoległej i prostopadłej do kierunku rozciągania materiału.

W materiale złożonym z mieszaniny PS i PS-HI (po 50 % mas.) stwierdzono synergiczny wpływ obu składników na jakość procesu rozciągania i formowania tego materiału [84]. Materiał złożony z mieszaniny PS i kopolimeru butadien/styren (także po 50 % mas.) można natomiast formować z dużą szybkością odkształcenia bez pogorszenia rozkładu grubości ścianek przedmiotów. Nie stwierdzono istotnego wpływu temperatury z zakresu temperatury formowania (130–150 °C) na wartości E i wytrzymałość na rozciąganie [85].

Porównanie wyników badań materiału wytworzonego z kompatybilizowanej mieszaniny poli(eteru fenylenu) i PP (PPE/PP) oraz z ABS, przeprowadzonych tzw. metodą małych odkształceń, wskazują na to, że oba te materiały mogą być formowane w temperaturze wyższej o 30 °C od indywidualnej temperatury zeszklenia każdego z nich wynoszącej, odpowiednio, 142 i 113 °C. Lepsze odwzorowanie powierzchni formy uzyskuje się w przypadku PPE/PP, materiał ten charakteryzuje się bowiem większymi niż ABS odkształceniami w stanie wysokoelastycznym. Wykorzystując zaś metodę dużych odkształceń stwierdzono, że PPE/PP jest bardziej przydatny do formowania przedmiotów o dużych rozmiarach i złożonych kształtach [86, 87] ze względu na mniejszy rozrzut grubości ścianek. Przedmioty wykonane z PPE/PP wykazują również większą stabilność wymiarów, a także możliwość użytkowania w temperaturze wyższej niż temperatura użytkowania ABS.

Kompozyty polimerowe zawierające włókna wzmacniające w postaci dzianiny coraz częściej wykorzystuje się do formowania wielu przedmiotów. Zachodzące zjawiska, zwłaszcza przebiegi odkształceń, bada się za pomocą różnych modeli teoretycznych. Porównywanie tak otrzymanych wyników z wynikami badań doświadczal-

nych prowadzi do ciągłego doskonalenia modeli teoretycznych, a także pozwala na lepsze zrozumienie mechanizmów decydujących o jakości procesów. Ważną cechą dzianin jest rodzaj osnowy i wątku, gdyż ma to istotny wpływ na przebieg odkształceń formowanego kompozytu polimerowego [88–90].

Modelowanie

Modelowanie procesów formowania obejmuje opis matematyczny zjawisk fizycznych w nich występujących oraz doświadczalną weryfikację tych opisów. Modelowanie umożliwia prognozowanie niektórych właściwości przedmiotów, np. rozkładu grubości ścianek. Najczęściej oceniane parametry mające wpływ na efekt formowania danego przedmiotu a także danego materiału to: temperatura grzejników (lub materiału), czas oddziaływania i wielkość ciśnienia wywieranego na materiał podczas formowania, stopień rozciągania materiału (lub długość drogi stempla podczas formowania) oraz rodzaj materiału stempla [91].

W modelowaniu procesów formowania często wykorzystuje się metodę elementów skończonych. Umożliwia ona opis odkształceń trójwymiarowych materiału i efektów tarcia występującego podczas pozytywnego formowania wysokociśnieniowego (10 MPa) [92], jak również rozkładu grubości ścianek i odkształceń przedmiotów z PE-HD, ABS oraz PET [93–96]. Jest także podstawą opracowania modelu opisującego zależności temperatury formowania, ciśnienia i siły wywieranej na amorficzny materiał polimerowy od jego grubości i stopnia orientacji makrocząsteczek [97]. Metodą elementów skończonych można w sposób matematyczny przedstawić proces formowania pojemnika z PP, model ten jednak wymaga jeszcze uzupełnień [98].

Wpływ parametrów procesu formowania przedmiotów z porowatego PP na ich właściwości jest trudny do opisania w postaci równań. Można do tego celu zastosować metodę sieci neuronowych umożliwiającą przeprowadzenie optymalizacji parametrów, co potwierdzono eksperymentalnie [91]. Wykorzystując teorię hipersprężystych odkształceń (modele Mooney-Rivlina i Ogdena) i metodę najmniejszych kwadratów można natomiast przeprowadzić symulację przebiegu formowania PMMA. Wyniki tej symulacji odzwierciedlają dość dokładnie rezultaty doświadczeń [99].

Ogrzewanie materiału

Metody ogrzewania oraz absorpcja i przepływ ciepła w formowanym materiale należą do najważniejszych zagadnień w technologii procesów formowania. Koszty ogrzewania stanowią jedną z głównych pozycji całocyclo- wych kosztów formowania, a niewłaściwe ogrzanie materiału skutkuje pogorszeniem jakości lub nawet dyskwalifikacją przedmiotu. Ogrzewanie materiału odbywa się najczęściej za pomocą grzejników w obudowie

ceramicznej, emitujących promieniowanie podczerwone. Główną część energii tego promieniowania materiał absorbuje z pasma o długości fali 2–15 μm . Obszerną charakterystykę procesów ogrzewania materiałów, opisy urządzeń ogrzewających oraz wpływ różnych czynników na efekty ogrzewania przedstawiono w [11], a sposoby określania strzałki ugięcia materiału podczas ogrzewania opisano w [100].

Szybsze i bardziej efektywne okazało się ogrzewanie promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu fal krótszych niż 2 μm [101, 102]. Szczegółowe badania PS (wybranego jako materiał reprezentatywny dużej grupy materiałów polimerowych) wykazały, że grzejniki halogenowe emitujące promieniowanie z zakresu 0,8–2 μm charakteryzują się większą sprawnością energetyczną, niż dwa inne rodzaje grzejników emitujących promieniowanie o większej długości fal. Ważną zaletą grzejników halogenowych jest możliwość bardziej równomiernego ogrzewania materiału w całej masie ułatwiającej formowanie [103]. Badanie szczegółowych charakterystyk urządzeń nagrzewających pozwala na ich optymalizację, zwłaszcza w zakresie zwiększania sprawności energetycznej i równomierności rozkładu temperatury w ogrzewanym materiale [104, 105].

PODSUMOWANIE

Oceniając możliwości formowania danego materiału polimerowego, a także dobierając warunki prowadzenia procesu, należy uwzględnić wiele różnych czynników, m.in. wytrzymałość mechaniczną tworzywa w stanie wysokoelastycznym, jego właściwości reologiczne, zakres formowania (rozciągania w stanie wysokoelastycznym), dopuszczalny zakres temperatury prowadzenia procesu formowania, szybkość formowania, określony rozrzut grubości ścianek przedmiotu, a także skurcz materiału i stabilność wymiarów przedmiotu po jego uformowaniu.

Zakres dopuszczalnej temperatury formowania polimerów semikrystalicznych jest znacznie mniejszy niż polimerów amorficznych, co utrudnia prowadzenie procesu formowania a zatem ogranicza ich stosowanie. Używane materiały powinny mieć jak najmniejsze ugięcie podczas ogrzewania i charakteryzować się dobrym płynięciem podczas odkształcania.

Rozrzut grubości ścianek przedmiotu w dużym stopniu zależy od równomierności ogrzania materiału w całej jego masie. Równomierność tę można poprawić dobierając kształt i wymiary urządzenia ogrzewającego oraz moc, rodzaj i sposób rozmieszczenia grzejników. Ważną rolę odgrywa również właściwe zaprojektowanie układu sterującego temperaturą grzejników.

Pomimo znajomości różnych metod modelowania procesu formowania, podczas ustalania warunków jego prowadzenia w skali przemysłowej dominuje metoda prób i błędów. Postęp w konstruowaniu urządzeń formujących i coraz dokładniejsze określenie właściwości

materiałów polimerowych ułatwiają wstępny dobór warunków formowania, które ostatecznie ustala się na podstawie wyników testów praktycznych.

LITERATURA

[1] Eichler W.: „Formowanie próżniowe”, PWT, Warszawa 1960. [2] Janisz M.: „Kształtowanie próżniowe”, Praca dyplomowa, Katedra Przetwórstwa Tworzyw Wielkocząsteczkowych, Politechnika Lubelska, Lublin 1997. [3] Żenkiewicz M., Lutomirski S.: *Polimery* 2006, **51**, 442. [4] Żenkiewicz M., Richert J.: *Polimery* 2009, **54**, 299. [5] Nakonieczny L.: *Plast. News* 2008, nr 10, 44. [6] Nakonieczny L.: *Plast. News* 2008, nr 11, 48. [7] Nakonieczny L., Wróblewski R.: *Plast. News* 2009, nr 2, 48. [8] Nakonieczny L., Dolny A.: *Plast. News* 2009, nr 3, 40. [9] Nakonieczny L.: *Plast. News* 2009, nr 4, 52. [10] Schwarzmann P.: „Thermoforming. A Practical Guide”, Carl Hanser Verlag, Munich 2001.

[11] Throne J. L.: „Understanding Thermoforming”, Carl Hanser Verlag, Munich 2008. [12] Blanco A.: *Plast. Eng.* 2001, **57**, nr 11, 58. [13] Blanco A.: *Plast. Eng.* 2000, **56**, nr 11, 60. [14] Vink D.: *Eur. Plast. News* 2003, **30**, nr 6, 20. [15] Einwag J.: *Kunststoffe* 2009, **99**, nr 3, 49. [16] Jagger R. G., Okdeh A.: *J. Prosth. Dent.* 1995, **74**, 542. [17] Jagger R. G.: *J. Prosth. Dent.* 1996, **76**, 573. [18] Hou M., Friedrich K.: *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine* 1998, **9**, 83. [19] Terai H., Sbibabara M.: *J. Oral Maxillofacial Surgery* 2002, **60**, 1092. [20] Vink D.: *Eur. Plast. News* 2001, **38**, nr 7, 29.

[21] Wigotsky V.: *Plast. Eng.* 2001, **57**, nr 10, 22. [22] Beine J.: *Kunststoffe* 2003, **93**, nr 10, 155. [23] Bosiers L., Egelmann S.: *Kunststoffe* 2003, **93**, nr 12, 48. [24] Giselbrecht S., Gietzelt T., Gottwald E., Trautmann C., Truckenmüller R., Weibezahn K. F., Welle A.: *Biomed. Microdev.* 2006, **8**, 191. [25] Martin P. J., Duncan P.: *Polym. Eng. Sci.* 2007, **47**, 804. [26] Ploteau J. P., Glouannec P., Noel H.: *Appl. Therm. Eng.* 2007, **27**, 674. [27] Tam K. W., Chan K. W.: *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing* 2007, **23**, 305. [28] Choo H. L., Martin P. J., Harkin-Jones E. M. A.: *Inter. J. Mater. Form.* 2008, Suppl. 1, 1027. [29] Elnagmi M., Bruhis M., Jain M.: *Polym. Eng. Sci.* 2009, **49**, 514. [30] Wirtz J.: *Kunststoffe* 2001, **91**, nr 9, 208.

[31] Wirtz J.: *Kunststoffe* 2001, **91**, nr 12, 115. [32] Rost B.: *Kunststoffe* 2002, **92**, nr 12, 50. [33] Ederleh L.: *Kunststoffe* 2004, **94**, nr 12, 67. [34] Eberlein W.: *Kunststoffe* 2005, **95**, nr 1, 72. [35] Rost B.: *Kunststoffe* 2005, **95**, nr 8, 83. [36] Herr U. A.: *Kunststoffe* 2006, **96**, nr 4, 73. [37] Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 1995. [38]. www.illig.de (26.05.2009). [39] Anonim: *Kunststoffe* 2009, **99**, nr 4, 50. [40] Jacobs O., Wolf-Regentt P., Dalock W.: *Polym. Test.* 2002, **21**, 403.

[41] Jacobs O., Dalock W., Demenus H.: *Polym. Test.* 2003, **22**, 579. [42] Szlezzyngier W.: „Tworzywa sztuczne”, t.1, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996. [43] Oblój-Muzaj M., Świerż-Motyśia B., Szablowska B.: „Polichlorek winylu”, WNT, Warszawa

1997. [44] Van de Velde K., Kiekens P.: *Polym. Test.* 2002, **21**, 433. [45] Pabdey J. K., Reddy K. R., Kumar A. P., Singh R. P.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **88**, 234. [46] Spasówka E., Rudnik E., Kijeński J.: *Polimery* 2006, **51**, 617. [47] Gupta A. P., Kumar V.: *Eur. Polym. J.* 2007, **43**, 4053. [48] Oyama H. T.: *Polymer* 2009, **50**, 747. [49] Lim L.-T., Auras A., Rubino M.: *Prog. Polym. Sci.* 2008, **33**, 820. [50] Fontatna M., Gianni F., Meirana M.: *Comput. Graphics Forum* 1999, **18**, 107.

[51] Vollmer J., Mencl R., Muller H.: *Comput. Graphics Forum* 1999, **18**, 131. [52] Nowacki J., Schuster J., Mitschang P., Neitzel M.: *Kunststoffe* 1999, **89**, nr 6, 56. [53] Haberstrom E., Wirtz J.: *Kunststoffe* 2003, **93**, nr 12, 52. [54] Hosseini H., Berdyshev B. V., Mehrabani-Zeinabad A.: *Eur. Polym. J.* 2006, **42**, 1836. [55] Hosseini H., Berdyshev B. V., Mehrabani-Zeinabad A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **101**, 4118. [56] Hosseini H., Berdyshev B. V.: *J. Polym. Res.* 2006, **13**, 329. [57] Lieg K. L., Giacomini A. J.: *Polym. Eng. Sci.* 2009, **49**, 189. [58] Hosseini H., Berdyshev B. V., Mehrabani-Zeinabad A.: *Polym. Eng. Sci.* 2009, **49**, 240. [59] Renner H.-J., Wagner D., Wagenknecht A.: *Kunststoffe* 1999, **89**, nr 4, 70. [60] Wiesche S.: *Appl. Therm. Eng.* 2004, **24**, 2391.

[61] Beall G. L., Throne J. L.: „Hollow Plastic Parts. Design and Manufacture”, Carl Hanser Verlag, Munich 2004. [62] Ghijsels A., Ente J., Raadsen J.: *Int. Polym. Proc.* 1990, **5**, 284. [63] Ghijsels A., De Clippelier J.: *Int. Polym. Proc.* 1994, **9**, 252. [64] Ghijsels A., Massardier C., Bradley R. M.: *Int. Polym. Proc.* 1997, **12**, 147. [65] De Maio V. V., Dong D.: *SPE ANTEC Technical Papers* 1997, **43**, 1512. [66] Gotsis A. D., Ke S. F.: *SPE ANTEC Technical Papers* 1999, **45**, 1156. [67] Münstedt H., Kurzbeck S., Stange J.: *Polym. Eng. Sci.* 2006, **46**, 1190. [68] Ryan M. E., Stephenson M. J., Grosser K., Karadin L. J., Kaknes P.: *Polym. Eng. Sci.* 1996, **36**, 2432. [69] De Nicola A. J., Galambos A. F., Wolkowicz M. D.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1992, **67**, 106. [70] Gotsis A. D., Zeevenhoven B. L. F., Hogt A. H.: *Polym. Eng. Sci.* 2004, **44**, 973.

[71] Mohammadian-Gezas S., Ghasemi I., Karrabi M., Azizi H.: *Polym. Test.* 2006, **25**, 504. [72] Yang C., Hung S.-W.: *Int. J. Adv. Manufact. Technol.* 2004, **24**, 353. [73] Lee J. K., Solovyov S. E., Virkler T. L., Scott C. E.: *Rheology Acta* 2002, **41**, 567. [74] Wang S., Makinouchi A., Tosa T., Kidokoro K., Okamoto M., Kotaka T., Nakagawa T.: *J. Mater. Proc. Technol.* 1999, **91**, 219. [75] Billon N.: *Int. J. Mater. Form.* 2008, Suppl. 1, 679. [76] Mogilevsky M., Siegmann A., Kenig S.: *Polym. Eng. Sci.* 1999, **38**, 322. [77] Fernholz K. D., Wykoff R.: *Polym. Eng. Sci.* 2009, **49**, 137. [78] Torres F. G., Bush S. F.: *Composites: Part A* 2000, **31**, 1289. [79] Sadighi M., Rabizadeh E., Kermansavari F.: *J. Mater. Proc. Technol.* 2008, **201**, 725. [80] Michell A. J.: *Appita J.* 1986, **39**, nr 3, 223.

[81] Zadorecki P., Michell A. J.: *J. Polym. Compos.* 1989, **10**, nr 2, 69. [82] Bhattacharrya D., Bovis M., Jayaraman K.: *Compos. Sci. Technol.* 2003, **63**, 353. [83] Suh C. H., White J. L.: *Polym. Eng. Sci.* 1996, **36**, 322. [84] Barroso V. C., Ribeiro S. P., Maia J. M.: *Rheol. Acta* 2003, **42**, 483. [85]

- Stephenson M. J., Ryan M. E.: *Polym. Eng. Sci.* 1997, **37**, 450. [86] Morye S. S.: *Polym. Eng. Sci.* 2005, **45**, 1369. [87] Morye S. S.: *Polym. Eng. Sci.* 2005, **45**, 1377. [88] Johnson A. F.: *Compos. Manuf.* 1995, **6**, 153. [89] Lim T. C., Ramakrishna S., Shang H. M.: *J. Mater. Sci.* 2002, **37**, 871. [90] Molnár P., Ogale A., Lahr R., Mitschang P.: *Compos. Sci. Technol.* 2007, **67**, 3386.
- [91] Chang Y.-Z., Wen T.-T., Liu S.-J.: *Polym. Eng. Sci.* 2005, **45**, 375. [92] Jiang W.-G., Warby M. K., Whiteman J. R., Abbott S., Shorter W., Warwick P., Wright T., Munro A., Munro B.: *Comput. Mech.* 2003, **31**, 163. [93] Erchiqui F.: *Polym. Eng. Sci.* 2005, **45**, 125. [94] Erchiqui F.: *Polym. Eng. Sci.* 2005, **45**, 1319. [95] Erchiqui F.: *Polym. Eng. Sci.* 2006, **46**, 1554. [96] Erchiqui F., Souli M., Yedder R. B.: *Polym. Eng. Sci.* 2007, **47**, 2129. [97] Makradi A., Belouettar S., Ahzi S., Puissant S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **106**, 1718. [98] O'Connor C. P. J., Menary G., Martin P. J., McConville E.: *Int. J. Mater. Form.* 2008, Suppl. 1, 779. [99] Dong Y., Lin R. J. T., Bhattacharyya D.: *J. Mater. Sci.* 2005, **40**, 399. [100] Throne J. L.: *Thermoforming Quarterly* 2006, **25**, nr 4, 19.
- [101] Gerstendörfer-Hart B., Bär K. K. O.: *Kunststoffe* 1999, **89**, nr 6, 62. [102] Wirtz J.: *Kunststoffe* 2000, **90**, nr 10, 158. [103] Schmidt F. M., Le Maout Y., Monteix S.: *J. Mater. Proc. Technol.* 2003, **143—144**, 225. [104] Monteix S., Schmidt F., Le Maout Y., BenYedder R., Diraddo R. W., Laroche D.: *J. Mater. Proc. Technol.* 2001, **119**, 90. [105] Sikora R.: „Obróbka tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1995.

Otrzymano 9 VI 2009 r.