

TOMASZ GARBACZ

Politechnika Lubelska

Katedra Procesów Polimerowych

ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

e-mail: t.garbacz@pollub.pl

Struktura i właściwości porowanych wytworów wtryskiwanych*)

Streszczenie — Badano proces wtryskiwania porującego trzech standardowych tworzyw termoplastycznych: polipropylenu (PP), polietylenu (PE-LD) oraz poli(chlorku winylu) (PVC), z udziałem różnej zawartości (0–2 % mas.) środka porującego. Zastosowano środki porujące o endotermicznej (BIH 70, BM 70) oraz egzotermicznej (PCL 751) charakterystyce rozkładu. Wraz ze wzrostem stopnia sporowacenia wytworu, z rosnącą intensywnością zmniejsza się wartość naprężenia przy zerwaniu (σ_r), a wydłużenie względne przy zerwaniu maleje monotonicznie nieliniowo, zmniejsza się też twardość gotowych porowatych wyprasek. Badania mikroskopowe struktury przekroju poprzecznego wytworzonych wyprasek przeprowadzono przy użyciu autorskiego stanowiska analizy obrazu struktury porowatej. Stwierdzono, iż w wyprasce uzyskanej z kompozycji o zawartości 0,8 % mas. środka porującego jest wyraźnie widoczna lita warstwa zewnętrzna oraz występuje najbardziej równomierny rozkład porów o zbliżonych wymiarach.

Słowa kluczowe: tworzywa termoplastyczne, wtryskiwanie porujące, środki porujące, właściwości mechaniczne.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF CELLULAR INJECTION MOLDED PRODUCTS

Summary — The cellular injection molding process of three standard thermoplastics: polypropylene (PP), polyethylene (PE-LD) and poly(vinyl chloride) (PVC) with different content (0–2 wt. %) of the blowing agent was investigated. Blowing agents with an endothermic (BIH 70, BM 70) and exothermic (PCL 751) decomposition characteristics were applied (Table 1). It was found, that with an increase of the degree of porosity of the product the value of break stress (σ_r) decreased with a growing intensity, the elongation at break decreased monotonically and non-linearly and a decrease in the hardness of ready cellular parts was observed (Tables 2–5, Figures 7–9). Microscopic examination of the cross-sectional structure of the moldings was carried out using the author's stand for image analysis of porous structure. It was found, that the molding prepared from the composition with 0.8 wt. % of blowing agent displays a clearly visible solid outer layer and it shows the most uniform distribution of the pores of similar size (Figs. 10–13).

Keywords: thermoplastic polymers, cellular injection molding process, blowing agents, mechanical properties.

Nowoczesną technologię wtryskiwania porującego tworzyw termoplastycznych wykorzystuje się do wytwarzania wytworów porowatych pozbawionych zapadnięć na powierzchni zewnętrznej i wykazujących minimalny skurcz przetwórczy. Odpowiednio dobrane warunki wtryskiwania, rodzaj tworzywa i metoda porowania umożliwiają otrzymanie wyrobów o nowych, zmodyfikowanych właściwościach fizycznych i użytkowych, takich jak: zmniejszona masa, polepszone właściwości tłumiące oraz izolacyjne [1–3].

Prace naukowo-badawcze dotyczące różnych sposobów wytwarzania wyrobów porowatych w procesie wtryskiwania są prowadzone niezależnie od siebie, w kilku ośrodkach badawczych w kraju i zagranicą. W pracy M. Bielińskiego [4] opisano właściwości wyprasek wtryskowych wytwarzanych z polipropylenu w zmiennych, technologicznych warunkach wtryskiwania (temperatura formy, ciśnienie wtryskiwania). W badaniach realizowanych w zespole E. Bociągi, stosując analizę Pareto określano, m.in. rozkład liczby porów, zmianę połysku i koloru wyprasek porowatych [5, 6]. A. Błędzki i O. Faruk wykazali istotny wpływ obecności środka porującego w wytwarzanym wyrobie porowanym, napelnionym włóknami drzewnymi, na jego właściwości termiczne badane za pomocą technik DTA/DSC [7, 8]. W innych

*) Materiał zawarty w artykule zaprezentowano w ramach Międzynarodowej Konferencji „Polimery–Nauka–Przemysł 2012”, Częstochowa-Słok k/Bełchatowa, 17–19 września 2012 r.

publikacjach [9, 10] wykazano zależność rozkładu poroforu w formie wtryskowej i struktury otrzymanych wyrobów od ciśnienia wtryskiwania. Badania mieszanin poliiolefin z środkiem porującym [11], nanokompozytów PP zawierających porofor oraz montmorylonit [12] oraz kompozytu PE-HD z włóknem drzewnym [13] wykazały, że tworzenie struktury porowatej w przypadku mieszanin i kompozytów jest efektywniejsze niż jednorodnych tworzyw polimerowych.

Tworzywa termoplastyczne mogą być porowane w procesie wtryskiwania za pomocą środków porujących, tradycyjnie dzielonych na środki porujące fizyczne oraz chemiczne (zwane też poroforami fizycznymi oraz poroforami chemicznymi). Fizyczne środki porujące w procesie porowania nie zmieniają swej natury chemicznej, tylko stan skupienia. Są to ciecze, ciała stałe lub gazy rozpuszczone pod ciśnieniem w tworzywie, odparowujące bądź wydzielające się w postaci mikropęcherzyków po podwyższeniu temperatury i obniżeniu ciśnienia [1, 4, 14–16]. Do fizycznych środków porujących zalicza się: węglowodory, wodę, azot i ditlenek węgla. Substancje te są dodawane w postaci płynnej lub gazowej do tworzywa uplastycznionego w układzie uplastyczniającym.

Chemiczne środki porujące są rodzajem modyfikatorów, które w wyniku reakcji chemicznych przebiegających w wyższej temperaturze, lub na skutek rozpadu organicznych bądź nieorganicznych związków chemicznych, wydzielają gazy uczestniczące w tworzeniu struktury porowatej [17]. Chemiczne środki porujące są dodawane w postaci substancji stałej (proszku, granulatu) do granulatu lub proszku tworzywa polimerowego. Mieszaninę tworzywa i środka porującego przetwarza się następnie w układzie uplastyczniającym i kształtuje w formie wtryskowej [5, 6, 13, 18]. Do chemicznych środków porujących zalicza się, m.in. azodikarbonamid, wodorowęglan sodu oraz mieszaniny kwasów organicznych i węglowodorów [4, 15].

Ograniczeniem podczas procesu porowania jest graniczna wartość stopnia redukcji gęstości, uwarunkowana możliwą ilością gazu wytworzonego podczas rozkładu środka porującego. Na przykład, podczas przetwórstwa z udziałem azodikarbonamidu następuje jego rozkład na gazy porotwórcze (N_2 , CO, NH_3 , CO_2) w ilości do 32 % mas. i pozostałość stałą (68 %) [4].

Chemiczne środki porujące mogą mieć egzotermiczną lub endotermiczną charakterystykę rozkładu (porofory egzo- lub endotermiczne) [5, 12, 16]. Stosowanie poroforów egzotermicznych, w zależności od warunków i metody przetwórstwa, może być przyczyną powstawania lokalnych przegrzań prowadzących do powstawania nieregularnej struktury porowatej wytworu. Zapoczątkowany rozkład poroforu egzotermicznego przebiega bowiem samoczynnie, nawet po odcięciu dopływu energii [3, 7]. Dlatego też wyroby wtryskowe, otrzymane przy użyciu tego rodzaju środków, muszą być intensywnie ochładzane, aby zapobiec odkształceniom i zachować właściwą strukturę porowatą. Głównymi przedstawicie-

lami grupy chemicznych poroforów egzotermicznych są hydrazydy [1, 7], np. sulfohydrazyd, oraz związki azowe, np. azodikarbonamid. W przypadku środków porujących z endotermiczną charakterystyką rozkładu, rozprężanie gazu podczas przetwórstwa kończy się gwałtownie po odcięciu dopływu energii cieplnej. Przedstawicielami grupy chemicznych poroforów endotermicznych są, m.in. wodorowęglan sodu, amonu oraz kwas hydroksypropanotrikarboksylowy [15]. Stosowanie tego rodzaju środków porujących skraca znacznie czas ochładzania wyrobów [16, 19].

Środki używane do porowania są poddawane takim samym procesom jak przetwarzane tworzywo, tj. nagrzewaniu, homogenizowaniu, sprężaniu i transportowaniu. W chwili osiągnięcia odpowiedniej temperatury początku rozkładu poroforu, w układzie uplastyczniającym wtryskarki i w formie wtryskowej rozpoczyna się proces wydzielania gazu. Często wraz z poroforem do tworzywa przetwarzanego wprowadza się drobnoziarniste, stałe substancje inicjujące powstawanie porów, zwane nukleantami [1, 4].

Badania procesu wtryskiwania porującego, prowadzone w Katedrze Procesów Polimerowych [20–24] obejmują modyfikację właściwości wyrobów na drodze modyfikacji materiałowej tworzyw polimerowych oraz zmiany warunków technologicznych prowadzonego procesu. Strukturę porowatą zmieniającą właściwości wyrobu uzyskuje się stosując odpowiednie tworzywo oraz wprowadzając do niego odpowiednie środki porujące [15, 16].

Celem opisanych badań, będących częścią szerszego programu badawczego, było określenie wpływu rodzaju i zawartości środków porujących w przetwarzanych tworzywach, na strukturę i wybrane właściwości mechaniczne porowatych wytworów wtryskiwanych.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach procesu wtryskiwania porującego wykorzystano trzy standardowe, ogólnie dostępne tworzywa termoplastyczne.

— Polipropylen (PP) o nazwie handlowej Moplen-EP440G, gęstości 900 kg/m^3 , wskaźniku szybkości płynięcia $MFR = 1,3 \text{ g/10 min}$ ($230 \text{ }^\circ\text{C}$, 2,16 kg), granicy plastyczności przy rozciąganiu 27 MPa (dane producenta).

— Polietylen (PE-LD) o nazwie handlowej MALEN E, FABS 23-DO22, gęstości 925 kg/m^3 , MFR w zakresie 1,6–2,5 g/10 min ($190 \text{ }^\circ\text{C}$, 2,16 kg), granicy plastyczności przy rozciąganiu 12 MPa.

— Poli(chlorek winylu) (PVC) o nazwie handlowej ALFAVINYL-GFM/4, gęstości 1230 kg/m^3 i granicy plastyczności przy rozciąganiu 21 MPa (dane producenta).

Zastosowano trzy rodzaje chemicznych środków porujących:

Tabela 1. Charakterystyka środków porujących stosowanych w badanym procesie wtryskiwania porującego**T a b l e 1.** Characteristics of blowing agents used in the cellular injection molding process

	BM 70	BIH 70	PLC 751
Udział substancji czynnej, %	70	70	50
Przebieg rozkładu	endotermiczny	endotermiczny	egzotermiczny
Temperatura początku rozkładu, °C	140	140	170
Optymalna temperatura przetwórstwa, °C	180–210	180–210	170–190
Dozowana ilość, %	0,5–2,0	0,5–2,5	0,5–2,5

– Hydrocerol BM 70, Hydrocerol BIH 70, Hydrocerol PLC 751 firmy Clariant Masterbatches GmbH. Porofory BM 70 oraz BIH 70 o endotermicznej charakterystyce rozkładu mają postać granulatu o ziarnach walcowych średnicy 1,2–1,8 mm oraz długości 2,3–2,5 mm. Hydrocerol BM 70 oraz BIH 70 stanowią mieszaninę wodorowęglanu sodu oraz kwasu 2-hydroksypropano-trikarboksylowego (kwasu cytrynowego) a nośnikiem jest polietylen. Hydrocerol PLC 751 o egzotermicznej charakterystyce rozkładu oraz właściwościach nukleidyżujących ma postać granulatu o ziarnach kulistych, średnicy 2,4–2,8 mm. Substancję czynną stanowi mieszanina związków chemicznych (m.in. azodikarbonamidu) w odpowiednich proporcjach. Wybrane właściwości stosowanych środków porujących przedstawiono w tabeli 1.

Wprowadzanie środków porujących

Porofory wykorzystane w badaniach procesu wtryskiwania porującego, w ilości 0,4 %; 0,8 % lub 2 % mas. (w stosunku do masy tworzywa) mieszano mechanicznie z wybranym rodzajem polimeru. W celu osiągnięcia dobrej wydajności procesu porowania przy użyciu opisanych środków, zastosowano temperaturę przetwórstwa z zakresu 180–210 °C, przestrzegając zasady, aby temperatura rozkładu poroforu była wyższa niż temperatura uplastyczniania tworzywa, ale niższa niż temperatura jego topnienia.

Metodyka badań

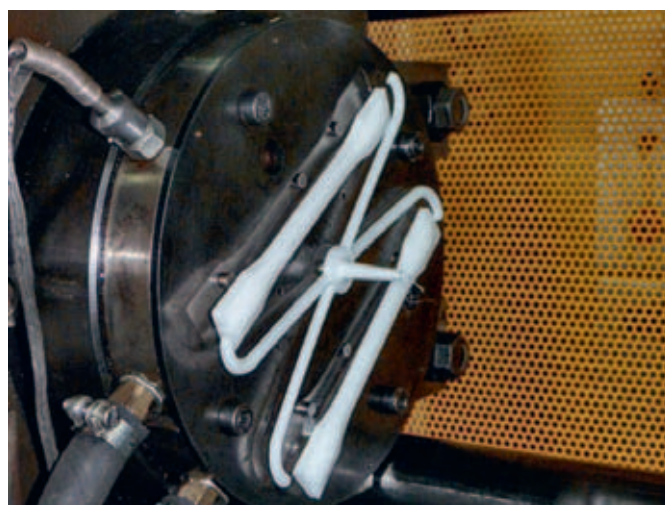
Stanowisko badawcze składa się z wtryskarki ślimakowej CS-88/63 wraz z formą wtryskową (rys. 1). Wtryskarka mająca jednoślismakowy układ uplastyczniający o średnicy ślimaka 36 mm jest przystosowana do pracy w cyklu automatycznym i półautomatycznym – fazy cyklu procesu wtryskiwania realizowane przez układ uplastyczniający nie są uzależnione od pozostałych faz procesu – oraz ze sterowaniem ręcznym. Zamykanie formy jest realizowane za pomocą mechanizmu przegubowego.

Do stołu ruchomego wtryskarki jest przymocowany podzespół ruchomy formy wtryskowej (rys. 2), w którym usytuowane są dwa gniazda formujące formy. Gniazdo formujące ma kształt i wymiary próbki do badań wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu tworzyw,

twz. próbki typu II (rys. 3). Wymiary gniazd formujących są następujące; długość 150 mm, szerokość 10–20 mm, grubość 4 mm. W tej części formy, bezpośrednio w gniazdach formy, są umiejscowione również wypychacze trzpieniowe wyprasek o działaniu punktowym i średni-



Rys. 1. Stanowisko badawcze wtryskiwania porującego
Fig. 1. Test stand for cellular injection molding process



Rys. 2. Gniazda formy wraz z porowanymi wypraskami wtryskowymi
Fig. 2. View of the mold cavities with the cellular injection moldings



Rys. 3. Fragment porowanej wypraski wtryskowej z widoczną strukturą porowatą

Fig. 3. Fragment of a cellular injection molding with the visible porous structure

cy 6 mm. W podzespole nieruchomym formy są umiejscowione kanały układu przepływowego, doprowadzające tworzywo do gniazd formujących, mające bezpośredni kontakt z dyszą wtryskową układu uplastyczniającego. Układ przepływowy składa się z kanału centralnego, stożkowego o długości 25 mm, dwóch kanałów przepływowych oraz przewężek. Kanał przepływowy o przekroju poprzecznym półkolistym ma długość 205 mm i jest zakończony przewężkami punktowymi o przekroju poprzecznym trapezowym zaokrąglonym i długości 1,5 mm.

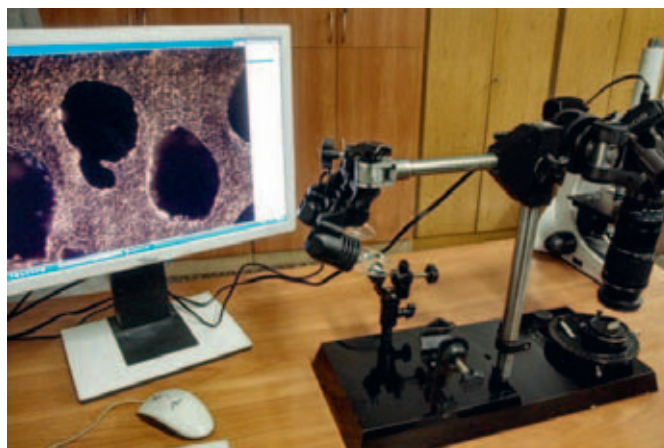
W prowadzonych badaniach ustalono temperaturę tworzywa (PP, PE-LD, PVC) w układzie uplastyczniającym: w I strefie – 180 °C, w II strefie – 190 °C, III – 200 °C, IV – 210 °C. Ciśnienie wtryskiwania w układzie hydraulicznym wynosiło 10 MPa, czas wtrysku i docisku – 2 s, czas chłodzenia wypraski – 20 s.

Wytworzone wypraski poddano badaniom twardości metodą Shore'a oraz wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu.

Kształt i wymiary próbek do badań były zgodne z normami, grubość próbek odpowiadała grubości wyprasek wtryskowych i bezpośrednio każdorazowo przed wykonaniem badań była mierzona wraz z szerokością odcinka pomiarowego.

– Badania twardości metodą Shore'a prowadzono z zastosowaniem skali D, według zaleceń normy PN-EN ISO 868 (2003), przy użyciu twardościomierza firmy Affri typ ART13.

– Wyznaczanie cech wytrzymałościowych wyprasek wtryskowych przy statycznym rozciąganiu określano wg PN-EN ISO 527-1 (2010), za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick Z150, wyposażonej w zestaw zaawansowanych uchwytów śrubowo-klinowych 10 kN oraz 150 kN, prędkość rozciągania wynosiła 0,83 mm/s, obciążenie pomiarowe 0–500 N.



Rys. 4. Autorskie stanowisko analizy obrazu struktury porowatej

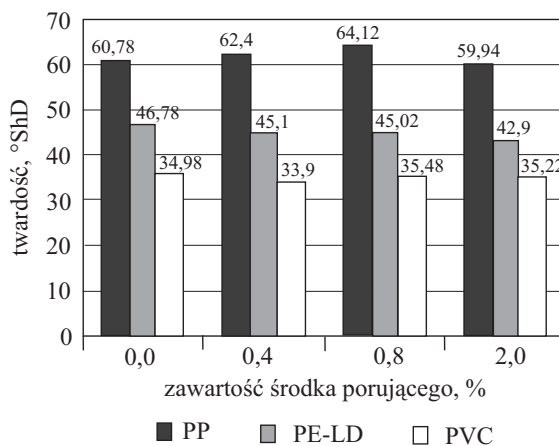
Fig. 4. View of the author's stand for image analysis of porous structure

– Obserwację oraz analizę struktury porowatej otrzymanych wyprasek porowanych wykonano wykorzystując autorskie stanowisko, gdzie źródłem obrazów jest kamera optyczna z elektronicznym układem wzmacniającym (rys. 4).

Na podstawie obrazu struktury porowatej określano cechy geometryczne porów oraz ich wielkość.

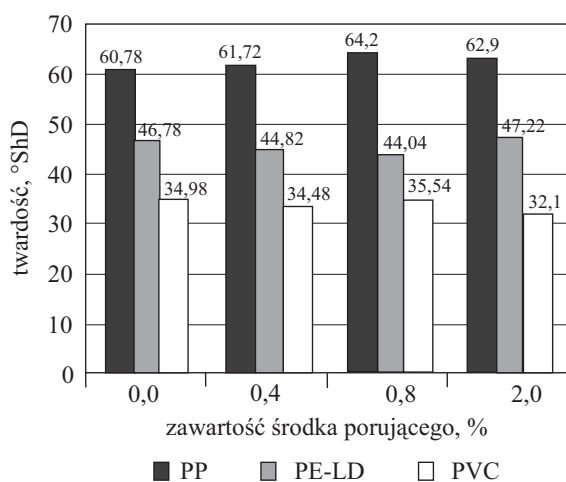
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań twardości wytworzonych porowanych wyprasek wtryskowych przedstawiono w tabeli 2, na rys. 5 i 6 pokazano zaś ich interpretację graficzną. Nie stwierdzono wyraźnego wpływu rodzaju oraz zawartości środka porującego (o endotermicznym lub egzoter-



Rys. 5. Zależność twardości Shore'a D wyprasek wtryskowych, wytworzonych z różnych rodzajów tworzyw polimerowych, od zawartości środka porującego Hydrocerol BM 70

Fig. 5. Dependence of Shore D hardness of injection molded parts made from different types of plastics on the content of blowing agent Hydrocerol BM 70



Rys. 6. Zależność twardości Shore'a D wyprasek wtryskowych, wytworzonych z różnych rodzajów tworzyw polimerowych, od zawartości środka porującego Hydrocerol BIH 70

Fig. 6. Dependence of Shore D hardness of injection molded parts made from different types of plastics on the content of blowing agent Hydrocerol BIH 70

micznym charakterze rozkładu) na twardość powierzchni otrzymanych wyprasek wtryskowych. Obserwowana jest natomiast zależność twardości od rodzaju i właściwości stosowanych w procesie wtryskiwania porującego tworzyw polimerowych.

T a b e l a 2. Twardość Shore'a D porowatych wyprasek wtryskowych, wytwarzanych z różnych tworzyw polimerowych przy użyciu rozmaitych środków porujących

T a b l e 2. Shore D hardness of cellular injection molded parts made from different types of plastics with the use of various blowing agents

Środek porujący		Twardość, wartość średnia, °Sh		
zawartość, %	rodzaj	PP	PE-LD	PVC
0	—	60,80	46,80	35,00
	—			
	—			
0,4	BM 70	62,40	45,10	33,90
	BIH 70	61,72	44,82	34,48
	PLC 751	61,80	47,64	34,30
0,8	BM 70	64,12	45,02	35,48
	BIH 70	64,20	44,04	34,54
	PLC 751	62,35	44,86	34,55
2,0	BM 70	59,94	42,90	34,22
	BIH 70	62,90	47,22	32,10
	PLC 751	60,25	42,18	30,54

Oznaczone, wybrane właściwości wytrzymałościowe wyprasek wtryskowych, uzyskanych z kompozycji zawierających różne ilości środka porującego, zestawiono w tabelach 3–5. Wraz ze wzrostem udziału poroforu

w kompozycji, z rosnącą intensywnością zmniejsza się wartość naprężenia przy zerwaniu (σ_r) wytworu. Wydłużenie względne przy zerwaniu maleje monotonicznie, nieliniowo, w całym zakresie wzrastającej zawartości środka porującego w tworzywie.

T a b e l a 3. Wybrane właściwości mechaniczne (wartości średnie) porowanych wyprasek wtryskowych z polipropylenu, środek porujący Hydrocerol PLC 751

T a b l e 3. Selected mechanical properties (average values) of cellular injection molded parts of polypropylene with blowing agent Hydrocerol PLC 751

Zawartość środka porującego % mas.	Naprężenie przy granicy plastyczności σ_{gr} , MPa	Naprężenie przy zerwaniu σ_r , MPa	Wydłużenie przy zerwaniu	
			mm	%
0,0	18,8	14,7	112	140
0,4	17,3	13,9	83	104
0,8	15,5	12,8	0	94
2,0	14,7	12,2	61	76

T a b e l a 4. Wybrane właściwości mechaniczne (wartości średnie) porowanych wyprasek wtryskowych z polipropylenu, środek porujący Hydrocerol BIH 70

T a b l e 4. Selected mechanical properties (average values) of cellular injection molded parts of polypropylene with blowing agent Hydrocerol BIH 70

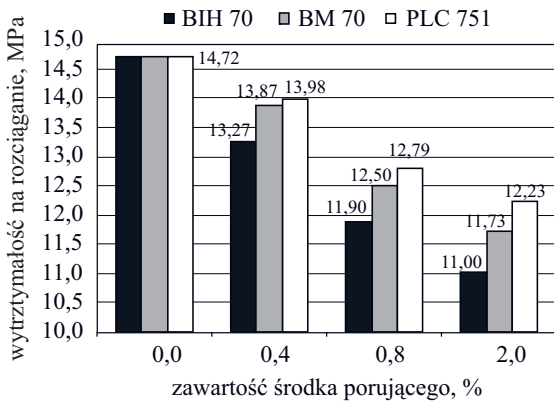
Zawartość środka porującego % mas.	Naprężenie przy granicy plastyczności σ_{gr} , MPa	Naprężenie przy zerwaniu σ_r , MPa	Wydłużenie przy zerwaniu	
			mm	%
0,0	18,8	14,7	112	140
0,4	17,4	13,3	68	85
0,8	15,4	12,9	119	149
2,0	18,0	11,0	38	48

T a b e l a 5. Wybrane właściwości mechaniczne (wartości średnie) porowanych wyprasek wtryskowych z polipropylenu, środek porujący Hydrocerol BM 70

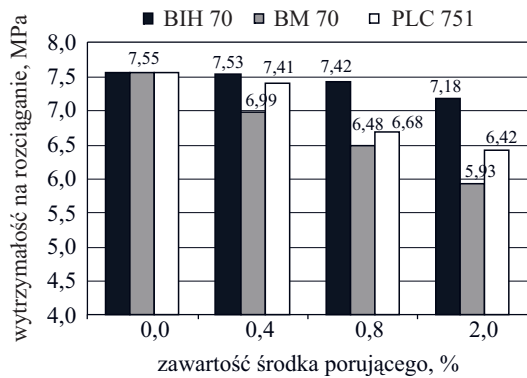
T a b l e 5. Selected mechanical properties (average values) of cellular injection molded parts of polypropylene with blowing agent Hydrocerol BM 70

Zawartość środka porującego % mas.	Naprężenie przy granicy plastyczności σ_{gr} , MPa	Naprężenie przy zerwaniu σ_r , MPa	Wydłużenie przy zerwaniu	
			mm	%
0,0	18,8	14,7	112	140
0,4	16,9	13,8	123	154
0,8	16,3	13,4	60	76
2,0	14,5	11,7	35	45

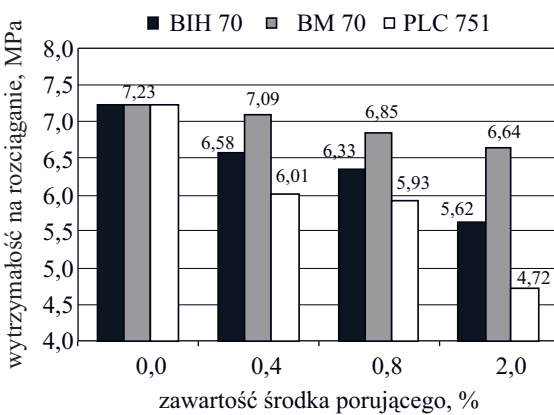
Krzywe zależności wytrzymałości na rozciąganie porowanych wyprasek z PP od rodzaju i zawartości środka porującego (rys. 7), różnią się od przebiegów krzywych



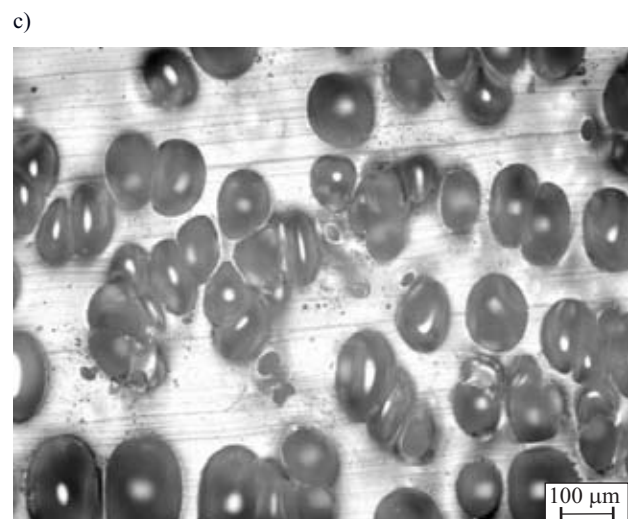
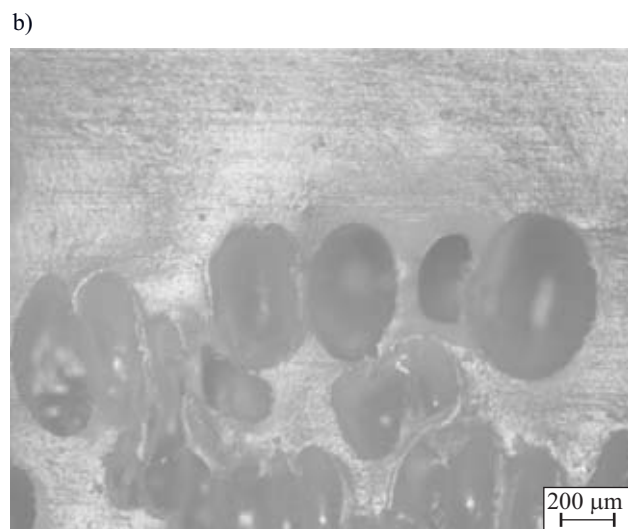
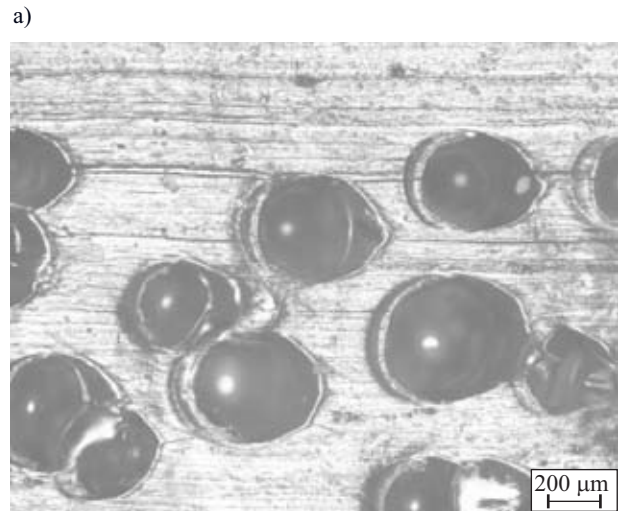
Rys. 7. Wytrzymałość na rozciąganie porowatych wyprasek wtryskowych, wytworzonych z PP z udziałem środka porującego Hydrocerol BIH 70, Hydrocerol BM 70 lub PLC 751
 Fig. 7. Tensile strength of cellular injection molded parts made from PP with the use of blowing agent Hydrocerol BIH 70, Hydrocerol BM 70 and PLC 751



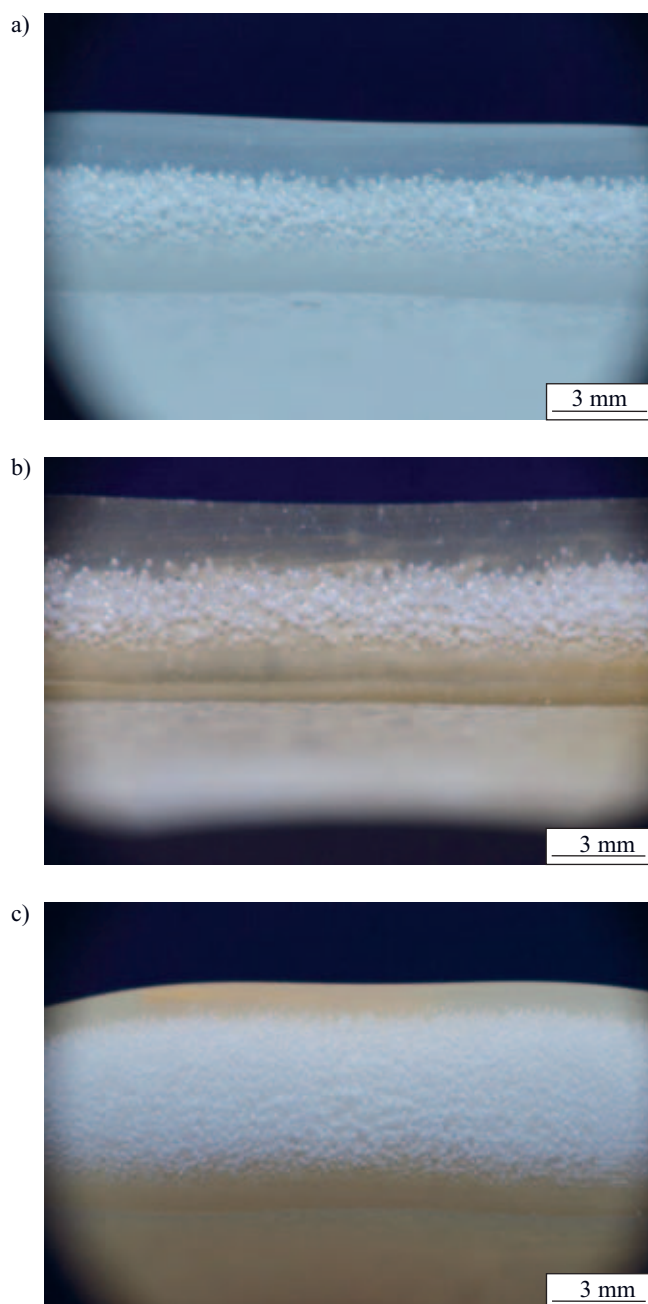
Rys. 8. Wytrzymałość na rozciąganie porowatych wyprasek wtryskowych, wytworzonych z PE-LD z udziałem środka porującego Hydrocerol BIH 70, Hydrocerol BM 70 lub PLC 751
 Fig. 8. Tensile strength of cellular injection molded parts made from PE-LD with the use of blowing agent Hydrocerol BIH 70, Hydrocerol BM 70 and PLC 751



Rys. 9. Wytrzymałość na rozciąganie porowatych wyprasek wtryskowych, wytworzonych z PVC z udziałem środka porującego Hydrocerol BIH 70, Hydrocerol BM 70 lub PLC 751
 Fig. 9. Tensile strength of cellular injection molded parts made from PVC with the use of blowing agent Hydrocerol BIH 70, Hydrocerol BM 70 and PLC 751



Rys. 10. Przekrój poprzeczny struktury porowatej wyprasek wtryskowych wytworzonych z: a) PE-LD + 0,4 % mas. BIH 70, b) PP + 0,4 % mas. BM 70, c) PVC + 0,4 % mas. PLC 751, powiększenie $\times 50$
 Fig. 10. Cross-section of the porous structure of cellular injection moldings made from: a) PE-LD + 0.4 wt. % BIH 70, b) PP + 0.4 wt. % BM 70, c) PVC + 0.4 wt. % PLC 751, magnification $50\times$

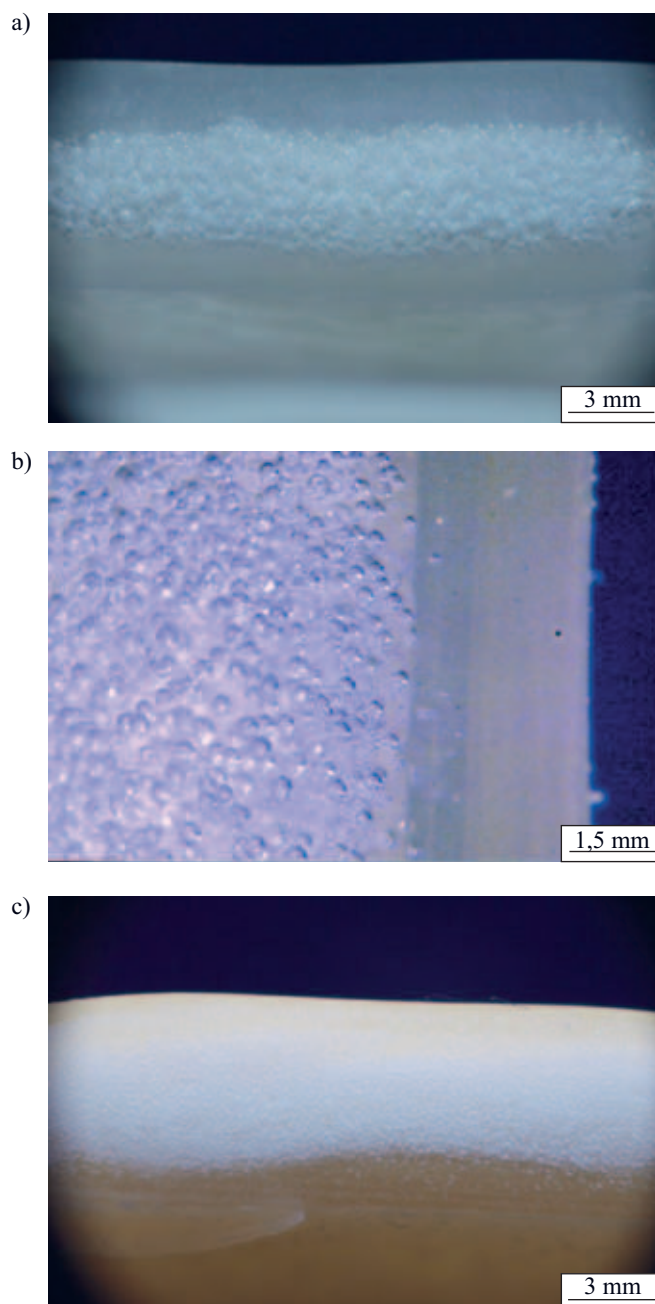


Rys. 11. Przekrój poprzeczny struktury porowatej wyprasek wtryskowych wytworzonych z: a) PVC + 0,8 % mas. BIH 70, b) PVC + 0,8 % mas. BM 70, c) PVC + 0,8 % PLC 751, powiększenie $\times 10$

Fig. 11. Cross-section of the porous structure of cellular injection moldings made from: a) PVC + 0.8 wt. % BIH 70, b) PVC + 0.8 wt. % BM 70, c) PVC + 0.8 wt. % PLC 751, magnification $10\times$

takiej zależności dotyczących wyprasek z PE-LD lub PVC. Na przykład, porofor BIH 70, dodany do tworzywa w ilościach 0–2 % mas., powoduje zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie porowanej wypraski z PP średnio o 25 % (rys. 7), wypraski z PE-LD o 5 % (rys. 8) oraz wypraski z PVC o ok. 22 % (rys. 9).

Niezależnie od charakterystyki rozkładu środka porującego, jego 2-proc. zawartość w tworzywie przy-

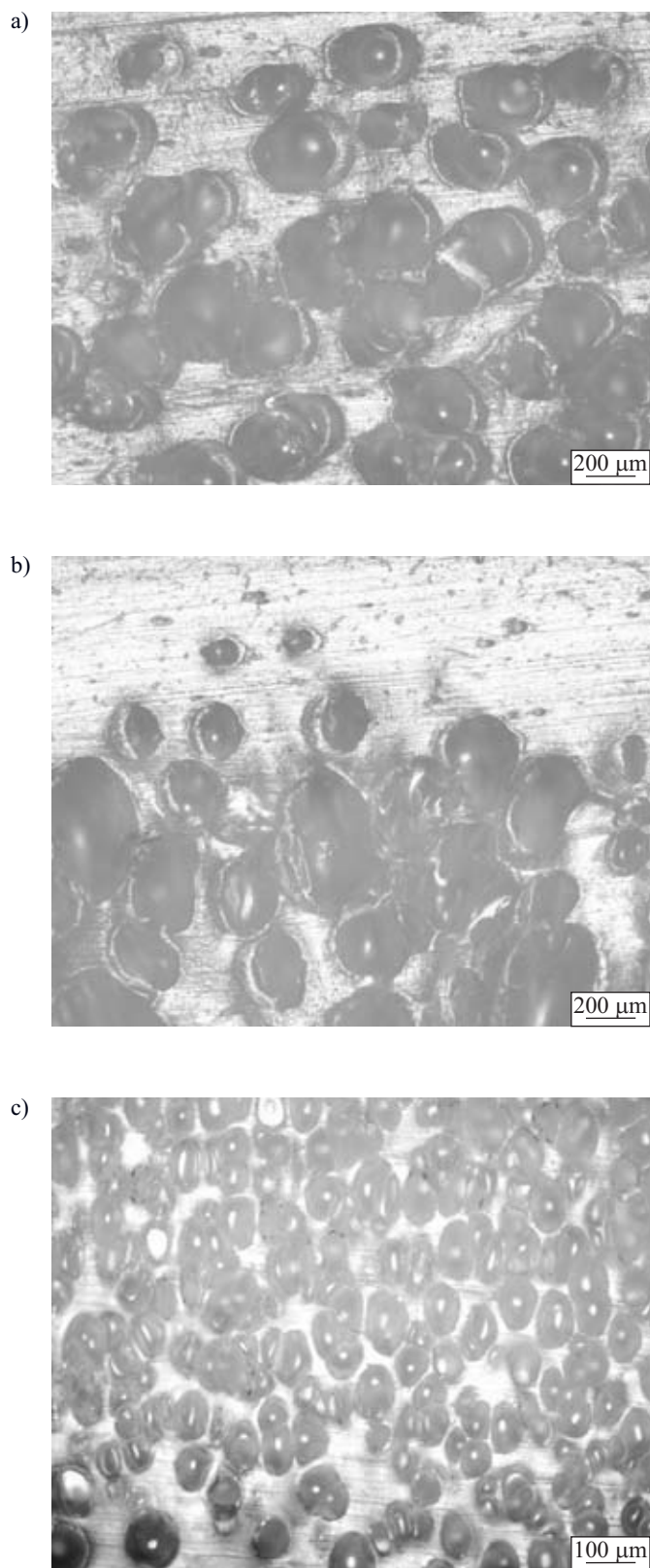


Rys. 12. Przekrój poprzeczny struktury porowatej wyprasek wtryskowych wytworzonych z: a) PVC + 2,0 % mas. BIH 70, b) PVC + 2,0 % mas. BM 70, c) PVC + 2,0 % mas. PLC 751, powiększenie $\times 10$

Fig. 12. Cross-section of the porous structure of cellular injection moldings made from: a) PVC + 2.0 wt. % BIH 70, b) PVC + 2.0 wt. % BM 70, c) PVC + 2.0 wt. % PLC 751, magnification $10\times$

czynia się do znacznego pogorszenia właściwości wytrzymałościowych gotowych wyprasek. Struktura porów staje się drobniejsza, rośnie liczba porów a jednocześnie maleje ich rozmiar. Taka duża zawartość środka porującego jest przy tym nieopłacalna ekonomicznie.

Przykładowe obrazy porowatej struktury fizycznej wytworzonych wyprasek wykonano na autorskim stano-



Rys. 13. Przekrój poprzeczny struktury porowatej wyprasek wttryskowych wytworzonych z: a) PE-LD + 2,0 % mas. BIH 70, b) PP + 2,0 % mas. BM 70, c) PVC + 2,0 % PLC 751, powiększenie $\times 50$

Fig. 13. Cross-section of the porous structure of cellular injection moldings made from: a) PE-LD + 2.0 wt. % BIH 70, b) PP + 2.0 wt. % BM 70, c) PVC + 2.0 wt. % PLC 751, magnification $50\times$

wisku analizy obrazu struktury porowatej tworzyw (rys. 10–13).

Stwierdzono zauważalny wpływ rodzaju i ilości środka porującego oraz charakteru jego działania na morfologię uzyskanych wyprasek porowatych. Na zdjęciach wyprasek z PP oraz z PE-LD, z zawartością 0,4 % mas. środka porującego (rys. 10) wyraźnie widoczna jest lita warstwa zewnętrzna, występuje też równomierny rozkład porów o zbliżonych wymiarach. W przypadku wyprasek wytworzonych z PVC z udziałem 0,4 % mas. środka porującego, stopień sporowacenia jest niewystarczający (rys. 10c). Powstały rozrzut porów może być spowodowany nierównomiernym dozowaniem do tworzywa tak małej ilości środka porującego oraz specyfiką stosowanego układu porującego o charakterze egzotermicznym.

W wypraskach z PVC, z zawartością środka porującego w ilości 0,8 % mas., rozkład porów jest bardziej równomierny, a widoczne pory mają podobne wymiary (rys. 11). W przypadku natomiast wyprasek wytworzonych z udziałem 2,0 % mas. poroforu jest widoczne duże zagęszczenie porów o różnych wymiarach (rys. 12, 13), co może prowadzić do nieciągłości zewnętrznej warstwy litej. W odniesieniu do poszczególnych zawartości środka porującego w tworzywie, zauważono zwiększanie się średnicy porów wraz ze zmianą, w kierunku rdzenia wytworu, obszaru pomiarowego. Najmniejszą średnicę porów odnotowano przy litej warstwie zewnętrznej (rys. 12b, 13b). Stopniowy wzrost wymiarów porów jest zauważany w miarę zbliżania się do jej rdzenia. Największa intensywność wzrostu wymiarów porów wystąpiła, gdy zawartość środka porującego w tworzywie przetwarzanym była najmniejsza (0,4 % mas.). Wraz ze zwiększaniem ilości dozowanego poroforu intensywność wzrostu średnicy porów była coraz mniejsza.

Zmiana ilości porów oraz ich udziału powierzchniowego w przekroju poprzecznym wyprasek może być również związana z intensywnością chłodzenia. Szybkie chłodzenie hamuje powstawanie i rozrost porów, zwłaszcza tych znajdujących się bliżej warstwy wierzchniej. Najszybciej, bezpośrednio w formie, ochłodzeniu ulega warstwa wierzchnia wypraski, dlatego w tym obszarze liczba powstałych mikroporów, ich rozmiar oraz udział powierzchniowy są mniejsze niż w obszarach bliżej rdzenia wypraski.

Zastosowanie środka porującego o egzotermicznej charakterystyce rozkładu (Hydrocerol PLC 751) prowadzi do wytworzenia wytworu z większą liczbą porów (rys. 10c, 13c) i o większym sporowaceniu. Jest to związane z charakterem działania tego środka, wytwory porowane tego rodzaju poroforami często mają nieregularną strukturę porowatą.

Struktura porowata uzyskana w przypadku zastosowania endotermicznych poroforów (BIH 70, BM 70) jest regularna, pory mają kształt kulisty lub zbliżony do kulistego. Wymiary wytworzonych porów są podobne, niezależnie od ich położenia w wytworze.

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników badań stopnia sporowacenia, komputerowej analizy obrazu struktury porowatej oraz badań mikroskopowych struktury ustalono, iż korzystna zawartość środka porującego w tworzywie powinna wynosić do 0,8 % mas., gęstość wytworu zmniejsza się wówczas aż do ok. 20 %. Taka zawartość środka porującego w tworzywie gwarantuje równomierny rozkład porów o zbliżonych wymiarach, a jednocześnie zachowanie korzystnych właściwości wytrzymałościowych wyrobów porowatych.

Wytwory wtryskowe o porowatej strukturze, wytwarzane w procesie wtryskiwania porującego, mają mniejszy ciężar, korzystne właściwości tłumiące i mniejszy skurcz przetwórczy a do ich wytworzenia potrzebna jest mniejsza ilość tworzywa (o 30, a nawet 40 %).

LITERATURA

1. Sikora J. W.: „Selected problems of polymer extrusion”, Wydawnictwo Naukowe WNGB, Lublin 2008.
2. Chen S. C., Hsu P. S., Lin Y. W.: *Int. Polym. Process.* 2011, nr 3, 275.
3. Garbacz T.: „Cellular process of polymer material. Management and control of manufacturing processes”, Lubelskie Towarzystwo Naukowe, Lublin 2011, str. 125.
4. Bieliński M.: „Techniki porowania tworzyw termoplastycznych”, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz 2004.
5. Bociąga E., Palutkiewicz P.: *Polimery* 2011, **56**, 749.
6. Bociąga E., Palutkiewicz P.: *Polimery* 2012, **57**, 38.
7. Błędzki A. i inni: *Polimery* 2006, **51**, 697.
8. Błędzki A., Faruk O.: *J. Cell. Plast.* 2006, **42**, 77.
9. Reza Barzegari M., Rodrigue D.: *Polym. Eng. Sci.* 2009, **49**, 949.
10. Gomes Estima M. M.: „A bone tissue engineering strategy based on starch scaffolds and bone marrow cells cultured in a flow perfusion bioreactor”, Universidade do Minho, Grupo 3B, 2004, **91**, 115.
11. Rachtanpun P., Selke S. E. M., Matuana L. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **93**, 364.
12. Antunes M. i inni: *Polym. Eng. Sci.* 2009, **49**, 2400.
13. Li Q., Matuana L. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**, 3139.
14. Bociąga E.: „Specjalne metody wtryskiwania tworzyw polimerowych”, WNT, Warszawa 2008.
15. Tor A.: *Eksploatacja i Niezawodność* 2005, **26**, 18.
16. Garbacz T., Tor A.: *Polimery* 2007, **52**, 47.
17. Bajer K., Stasiak A.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2010, **6**, 302.
18. Dulebová L., Greškovič F.: *Mater. Eng.* 2011, **18**, 44.
19. Sikora J. W.: *Polym. Eng. Sci.* 2008, **9**, 678.
20. Jakubowska P., Sterzyński T., Samujło B.: *Polimery* 2010, **55**, 379.
21. Klepka T., Nabiałek J.: *Composites* 2011, **3**, 273.
22. Garbacz T., Samujło B.: *Polimery* 2008, **53**, 471.

Otrzymano 22 VI 2012 r.

Nanocomposites

We would like to cordially invite you to the MoDeSt Workshop “Nanocomposites” which will be organized by the Industrial Chemistry Research Institute (ICRI) in Warsaw, Poland.

Topics

Nanostructures, Nanocomposites, Bionanocomposites:

- Properties, Processing, Applications
- Ageing, Degradation, Biodegradation
- Stabilization
- Recycling & Reuse

www.ichp.pl/MoDeSt2013

MoDeSt Workshop 2013

Warsaw, Poland • September 8–10, 2013



We look forward to seeing you in Warsaw!