

ELŻBIETA BOCIĄGA<sup>\*)</sup>, PAWEŁ PALUTKIEWICZ

Politechnika Częstochowska

Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją

Al. Armii Krajowej 19c, 42-201 Częstochowa

## Wpływ zawartości poroforu i warunków wtryskiwania na strukturę wyprasek z polipropylenu

**Streszczenie** — Oceniono wpływ zawartości poroforu i warunków wtryskiwania na strukturę wytwarzanych z polipropylenu wyprasek wtryskowych. Badano próbki z PP Moplen z dodatkiem 0,125–0,5 % poroforu endotermicznego Hydrocerol CF40E oraz wypraski lite. W badaniach stosowano cztery zmienne parametry wtryskiwania: zawartość poroforu ( $c$ ), temperaturę formy ( $T_f$ ), temperaturę wtryskiwania ( $T_w$ ) i prędkość wtryskiwania ( $v_w$ ). Badania prowadzono według planu badań opracowanego za pomocą oprogramowania Statistica 8.0 z modułem DOE. Stwierdzono istotny wpływ zawartości poroforu i warunków wtryskiwania na strukturę wyprasek wtryskowych. Niska temperatura wtryskiwania i niska temperatura formy oraz dodatek poroforu w ilości 0,5 % sprzyjają powstawaniu oczekiwanej, drobnokomórkowej struktury porowatej, korzystnej ze względu na właściwości wytrzymałościowe wytworu.

**Słowa kluczowe:** wtryskiwanie, porofory, porowanie, struktura.

### THE INFLUENCE OF THE BLOWING AGENT ADDITION AND INJECTION MOLDING PARAMETERS ON THE STRUCTURE OF POLYPROPYLENE MOLDINGS

**Summary** — The results of studies of the influence of the content of the applied blowing agent and injection molding parameters on the structure of polypropylene (PP) moldings have been presented. The studies were carried out on neat polypropylene (Moplen) as well as on polypropylene incorporated with 0.125–0.5 wt. % of the endothermic chemical blowing agent — Hydrocerol CF40E (Fig. 1). The experiments were carried out based on the Statistica 8.0 factorial design model with the Design of Experiments (DOE) module (Table 1, Fig. 4). Changes were made in four independent variable injection molding parameters namely: the concentration of blowing agent ( $c$ ), mold temperature ( $T_f$ ), melt temperature ( $T_w$ ) and injection velocity ( $v_w$ ). The studies confirm a vital influence of the amount of the blowing agent and injection molding parameters on the structure of the moldings (Table 2, Figs. 5–12). The expected microcellular porous structure enhancing mechanical properties was achieved by applying a low injection and mold temperature and 0.5 wt. % of the blowing agent.

**Keywords:** injection molding, blowing agents, foaming, structure.

### WPROWADZENIE

Tworzywa porowate szeroko wykorzystuje się w wielu dziedzinach, m.in. jako materiał na elementy izolujące, filtry i opakowania [1–4]. Porofory są również stosowane w charakterze modyfikatorów w procesie wtryskiwania, np. w celu zlikwidowania zapadnięć technologicznych wyprasek spowodowanych ich skurczem, bądź też redukcji masy wytworu [1]. Powstawanie oraz rozrost porów to proces złożony, zależny nie tylko od rodzaju polimeru oraz poroforu, ale także od warunków wtryskiwania, budowy kanałów przepływowych i gniazd formy wtryskowej. Zarówno wymiary porów w wyprasce, jak

i ich rozmieszczenie mają wpływ na właściwości gotowego produktu [5–10].

W pracy M. Bielińskiego [1] opisano badania strukturalne oraz wyznaczanie wskaźników wytrzymałościowych próbek litych i porowatych, wytwarzanych z polipropylenu z 0,5–2 % zawartością poroforu endotermicznego Hydrocerol CF40E. Zmianie podlegały dwa parametry wtryskiwania: temperatura formy i ciśnienie wtryskiwania. Wykazano, że wypraski uzyskiwane w warunkach niższej temperatury formy (40 °C) charakteryzowały się grubym, litym naskórkem i większą wytrzymałością na rozciąganie niż próbki o cieńszym naskórku wytwarzane w wyższej temperaturze formy (70 °C). Obserwowaną zależność tłumaczono tym, że w niższej temperaturze formy następuje szybkie ochł-

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: bociaga@ipp.pcz.pl

dzanie tworzywa z poroforem, co sprzyja tworzeniu grubego naskórka ograniczającego dyfuzję gazu w kierunku ścianki wypraski. Dodawany w ilości 0,5 % porofor przyczynia się do powstawania dużych, nielicznych porów, wykazujących działanie karbu, a to z kolei wpływa na pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie i zmniejszenie wydłużenia względnego wyprasek. Większy udział poroforu w tworzywie (1,5–2 %) powoduje powstawanie drobnej, gęstej struktury porowatej, korzystnie poprawiającej udarność wyprasek.

W publikacji [11] badano wpływ zawartości w PE-LD poroforu egzotermicznego Celogen 754-A (dodawanego w ilościach 0,4–1,6 % masy tworzywa), temperatury formy (40–85 °C), temperatury wtryskiwania (160–190 °C), ciśnienia wtryskiwania (70–142 MPa) i przeciwcisnienia (0–45 MPa), na strukturę wyprasek wtryskowych. Celem badań było ustalenie warunków wtryskiwania optymalnych do wytwarzania wyprasek o cienkim, litym naskórku i małych, gęsto i równomiernie rozłożonych porach. Wykazano, że zawartość poroforu i ciśnienie wtryskiwania mają największy wpływ na jakość struktury porowatej. Natomiast temperatura formy znacząco oddziałuje na grubość litego naskórka. Zależność pomiędzy temperaturą formy a wymiarami i gęstością porów była nieistotna. Przeciwcisnienie uplastyczniania decydowało o grubości naskórka, wielkości porów i gęstości uzyskanej struktury porowatej. Ze wzrostem przeciwcisnienia uplastyczniania zwiększała się grubość naskórka oraz wielkość porów, malała jednak ich ilość, co przyczyniało się do zwiększenia gęstości całej wypraski. Temperatura wtryskiwania miała niewielki wpływ na gęstość wyprasek. Autorzy pracy zasugerowali następujące optymalne parametry wytwarzania wyprasek z PE-LD z poroforem: dodatek poroforu 1,2 %, temperatura formy 85 °C, temperatura wtryskiwania 180 °C, ciśnienie wtryskiwania 142 MPa, przeciwcisnienie 0 MPa.

Wyniki licznych badań wpływu parametrów przetwórstwa na właściwości i strukturę wyprasek uzyskanych z polipropylenu napełnionego włóknami drzewnymi z dodatkiem poroforów chemicznych przedstawili w swoich pracach A. K. Błędzki i O. Faruk [12–15]. W pracy [14] zamieszczono wyniki badań właściwości i struktury wyprasek litych wytworzonych z polipropylenu z dodatkiem włókien drzewnych (w ilościach 30 lub 50 % masy granulatu) z kompatybilizatorem (bezwodnikiem kwasu maleinowego) oraz porowatych, otrzymanych po dodaniu do tworzywa 2–5 % egzotermicznego poroforu chemicznego (Hydrocerol 530). Porofor wpływał na zmniejszenie masy wyprasek maksymalnie o 30 %, nie powodując przy tym znacznego spadku wytrzymałości na rozciąganie. W pracy [12] wykazano ponadto, że w przypadku takich samych wyprasek, zwiększenie temperatury formy z 80 do 110 °C, skutkowało zmniejszeniem chropowatości ich powierzchni o 70 %. Stwierdzono, że zawartość 2 % poroforu pozwala na uzyskanie drobnej, mikroporowatej struktury. Badano również właściwości wyprasek wytworzonych z polipropylenu

z napełniaczem w postaci włókien drzewnych (w ilości 30 % w stosunku do masy tworzywa) i z zawartością 4 % poroforu endotermicznego ESC 5313 [13]. Wykazano, że najbardziej korzystna dla uzyskania drobnej, mikroporowatej struktury temperatura przetwórstwa mieszaniny z poroforem wynosi 160 °C. Badania strukturalne zaś dowiodły, że w obszarach wypraski położonych blisko miejsca doprowadzania tworzywa do gniazda formującego występują równomiernie rozłożone, liczne pory, podczas gdy w obszarach odległych od tego miejsca porów jest mniej; zjawisko to jest przyczyną odmiennych właściwości mechanicznych różnych części wypraski.

Hornsby P. E. i współpr. [16] badali wpływ budowy gniazda formującego formy wtryskowej oraz sposobu doprowadzania tworzywa do gniazda, na właściwości mechaniczne i strukturę wyprasek z polipropylenu z zawartością 30 % włókna szklanego i 0,07 lub 0,35 % poroforu egzotermicznego Genitron EPB. Posłużono się formami doświadczalnymi z gniazdami o różnej wysokości (6–20 mm), a próbki wytwarzano stosując dwie różne długości czasów wtrysku (1,2 i 3,1 s), co przekładało się na dwie różne prędkości wtryskiwania. Wykazano, że stosunek grubości rdzenia do naskórka wyprasek jest jednakowy w całej wyprasce, jedynie w narożach występuje większy udział struktury litej. W wypraskach o dużej grubości zaobserwowano większy udział struktury porowatej.

Wykorzystanie wtryskiwania porującego z poroforem chemicznym w inżynierii biomedycznej, do wytwarzania biodegradowalnych rusztowań tkankowych przedstawiono w pracach [17, 18]. Autorzy [18] zbadali dwie biodegradowalne mieszaniny polimerowe, mianowicie: skrobię restrukturyzowaną z zawartością 50 % poli(etylenu-co-alkoholu winylowego) SEVA-C i skrobię restrukturyzowaną z zawartością 70 % polilaktydu [poli(kwasu mlekowego)] SPLA. Jako poroforu użyto azodikarbonamidu dodawanego w ilościach 0,1–0,3 %. W badaniach strukturalnych wykazano podobne struktury obu mieszanin, podobną wielkość i kształt porów. Stwierdzono, że wielkością porów i rodzajem otrzymanej struktury porowatej łatwiej sterować w procesie wtryskiwania skrobi i SPLA, aniżeli skrobi i SEVA-C.

Rozkład ciśnienia i temperatury występujący w formie wtryskowej sprzyja powstawaniu większych porów w środku wypraski i w obszarach położonych dalej od przewężki, przy czym ich wymiary zmniejszają się stopniowo w kierunku warstwy litej. Takie wypraski są lżejsze niż lite, a ich kształt i wymiary dokładnie odwzorowują gniazdo formujące, są pozbawione skurczu przetwórczego i zapadnięć, lecz charakteryzują się małą wytrzymałością mechaniczną [2, 4, 6]. W praktyce przemysłowej niekiedy podejmuje się próby likwidacji widocznych zapadnięć wyprasek, bez pogorszenia ich właściwości wytrzymałościowych, w wyniku dodania do tworzywa wtryskiwanego niewielkiej ilości poroforu, są to jednak tylko próby, nieoparte badaniami. Stąd też w ramach niniejszej pracy oceniano strukturę wyprasek

z tworzywa z niewielką zawartością poroforu, mającej decydujący wpływ na ich właściwości.

Celem badań było określenie wpływu zawartości poroforu oraz warunków wtryskiwania [temperatury wtryskiwania ( $T_w$ ), temperatury formy ( $T_f$ ) i prędkości wtryskiwania ( $v_w$ )] na strukturę wyprasek wtryskowych z polipropylenu.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

— W badaniach wykorzystano polipropylen o nazwie handlowej Moplen HP648T firmy Basell Polyolefins, o temperaturze mięknięcia wg Vicata wynoszącej 154 °C, wyznaczonej metodą A50 (50 °C/h, 10 N) i 95 °C metodą B50 (50 °C/h, 50 N) oraz masowym wskaźniku szybkości płynięcia ( $MFR$ ) równym 53 g/10 min (wyznaczonym w temp. 230 °C i przy obciążeniu 2,16 kg).

— Strukturę porowatą wyprasek uzyskano w wyniku dodania do polipropylenu poroforu Hydrocerol CF firmy Clariant w postaci proszku, o endotermicznym przebiegu rozkładu i temperaturze początku rozkładu równej 150 °C. Proszkowy porofor stosowano, aby wyeliminować wpływ nośnika polimerowego na właściwości wyprasek. Hydrocerol CF dodawano w ilości 0,125 %, 0,25 %, 0,375 % lub 0,5 % masy granulatu.

— W celu zbadania wpływu poroforu na kolor wyprasek, do PP dodano również 2 % zielonego barwnika Green 47145F PE firmy Lifocolor.

### Metodyka badań

Polipropylen mieszano z poroforem przed procesem uplastyczniania. Próbki do statycznej próby rozciągania wg PN-EN ISO 527-2:1998, w postaci wiosełek o grubości 4 mm, wytwarzano przy użyciu wtryskarki KM65-160 C4 firmy Krauss-Maffei, o sile zamykania 650 kN.

Badania prowadzono według planu badań opracowanego za pomocą oprogramowania Statistica 8.0 firmy StatSoft. Wykorzystane w planie wartości zmiennych niezależnych (zawartość poroforu i warunki wtryskiwania) ustalono na podstawie badań wstępnych tak, aby uzyskiwane wypraski charakteryzowały się dobrą jakością, tzn. nie miały przypaleń, zapadnięć itp. Wytworzenie jakościowo poprawnych wyprasek porowatych wymagało zastosowania ciśnienia docisku, o stosunkowo małej wartości, wynoszącej 20 MPa. Pozostałe warunki wtryskiwania w całym cyklu badań były następujące:

- czas wtrysku 0,2–3,2 s (zależnie od prędkości wtryskiwania),
- czas docisku 30 s,
- czas chłodzenia 6 s.

Wykorzystując moduł planowania doświadczeń DOE wykonano plan badań o centralnym układzie kompozycyjnym, zawierający 18 wariantów (tabela 1). Współczynnik ortogonalności planu ( $\alpha$ ) wynosił 2.

### T a b e l a 1. Wartości zmiennych niezależnych zastosowane w planie badań

### T a b l e 1. Values of the independent variables applied in planning the studies

Wariant planu badań	Procentowa zawartość poroforu $c$ , %	Temperatura formy $T_f$ , °C	Temperatura wtryskiwania $T_w$ , °C	Prędkość wtryskiwania $v_w$ , mm/s
1	0,375	57,5	247,5	41,25
2	0,375	57,5	222,5	41,25
3	0,375	32,5	247,5	93,75
4	0,125	57,5	222,5	93,75
5	0,375	32,5	222,5	93,75
6	0,125	32,5	247,5	41,25
7	0,125	57,5	247,5	93,75
8	0,125	32,5	222,5	41,25
9	0,250	45,0	235,0	67,50
10	0,000	45,0	235,0	67,50
11	0,500	45,0	235,0	67,50
12	0,250	20,0	235,0	67,50
13	0,250	70,0	235,0	67,50
14	0,250	45,0	210,0	67,50
15	0,250	45,0	260,0	67,50
16	0,250	45,0	235,0	15,00
17	0,250	45,0	235,0	120,00
18	0,250	45,0	235,0	67,50

Dokonano analizy regresji umożliwiającej przedstawienie zależności pomiędzy zmienną zależną  $x$  — badaną wielkością (przewidywaną odpowiedzią) a zmiennymi niezależnymi (wielkościami wejściowymi, tj. zawartością poroforu oraz warunkami wtryskiwania, por. tabela 1). Zależność tę przedstawiono za pomocą równania modelowego (1):

$$x = \beta_0 + \beta_1 c + \beta_2 T_f + \beta_3 T_w + \beta_4 v_w + \beta_{11} c^2 + \beta_{22} T_f^2 + \beta_{33} T_w^2 + \beta_{44} v_w^2 + \beta_{12} c T_f + \beta_{13} c T_w + \beta_{14} c v_w + \beta_{23} T_f T_w + \beta_{24} T_f v_w + \beta_{34} T_w v_w \quad (1)$$

gdzie:  $\beta_n$  — współczynniki równania modelowego.

Analiza wyników badań za pomocą oprogramowania Statistica pozwoliła na sporządzenie wykresów Pareto i ocenę wpływu parametrów wejściowych na strukturę wyprasek.

Strukturę wyprasek porowatych oceniano mikroskopowo stosując komputerową analizę obrazu.

Za pomocą oprogramowania komputerowego mikroskopu Nikon Eclipse E200 uzyskano obrazy struktur w 24-bitowej palecie koloru, które przekształcono na obrazy 1-bitowe (czarno-białe), przy użyciu programu Paint Shop Pro Photo X2 firmy Corel. Następnie, wykorzystując oprogramowanie Image Pro Plus 7 firmy Media Cybernetics, wykonano następujące pomiary:

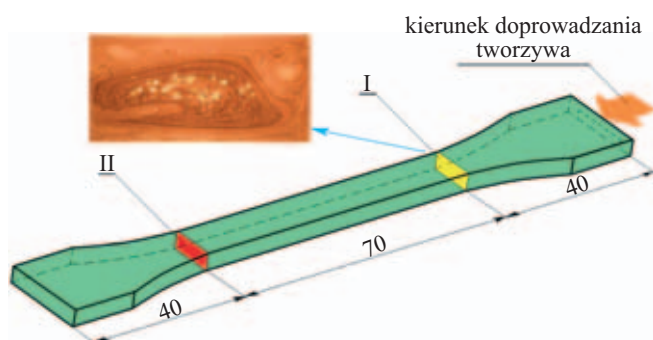
- liczby porów w przekroju poprzecznym wypraski ( $n_c$ ),
- średniej powierzchni porów w danym przekroju poprzecznym wypraski ( $A_{sr}$ , mm<sup>2</sup>),
- średnicy maksymalnej pora ( $d_{maks.}$ , mm),
- średnicy minimalnej pora ( $d_{min.}$ , mm),
- średniej średnicy porów ( $d_{sr}$ , mm),
- średniego jednostkowego obwodu pora ( $Obw_{sr}$ , mm),
- współczynnika kształtu ( $K$ ) gdzie:

$$K = \frac{(Obw)^2}{4\pi(A)} \quad (2)$$

Dla koła współczynnik kształtu osiąga wartość minimalną i równą 1, dla kwadratu:  $K = 4/\pi > 1$ ,

- udziału powierzchni porów w przekroju poprzecznym wypraski ( $U$ , %).

Próbki do badań mikroskopowych otrzymywano z wiosełek do statycznej próby rozciągania, wycinając z nich za pomocą mikrotomu rotacyjnego, ścinki o grubości 25  $\mu$ m. Ścinki wycinano z dwóch miejsc wypraski (rys. 1): z obszaru oddalonego o 40 mm (I) oraz o 110 mm



Rys. 1. Miejsca uzyskiwania próbek do badań strukturalnych; obszar wypraski oddalony od przewężki o (I) – 40 mm, oraz (II) – 110 mm

Fig. 1. Positions from where specimens were taken for microscopic analysis: (I) – 40 mm, (II) – 110 mm from the gate

(II) od przewężki, prostopadłe do kierunku przepływu tworzywa w gnieździe.

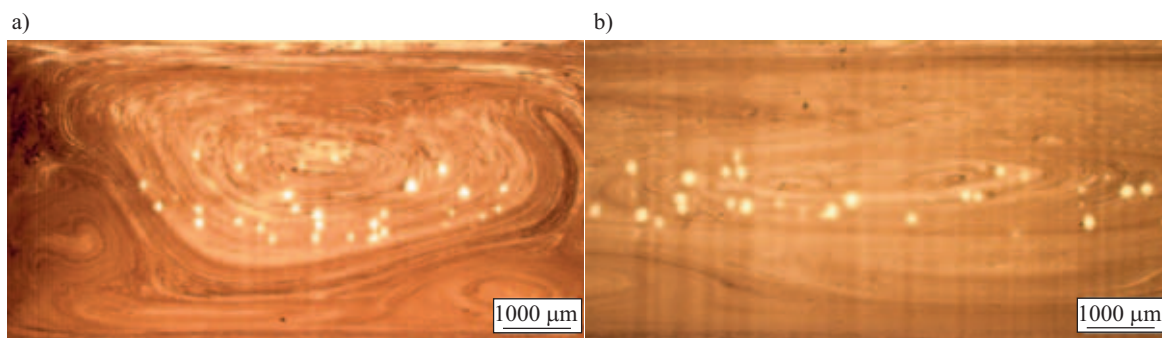
## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Mikroskopowa ocena struktury porowatej wyprasek

Obserwacje mikroskopowe wyprasek wykazały pewną różnicę w strukturach próbek pobranych z miejsc I i II. Próbki uzyskane z obszaru oznaczonego symbolem I charakteryzowały się większą, o ok. 10 %, liczbą porów niż uzyskane z obszaru II (rys. 2).

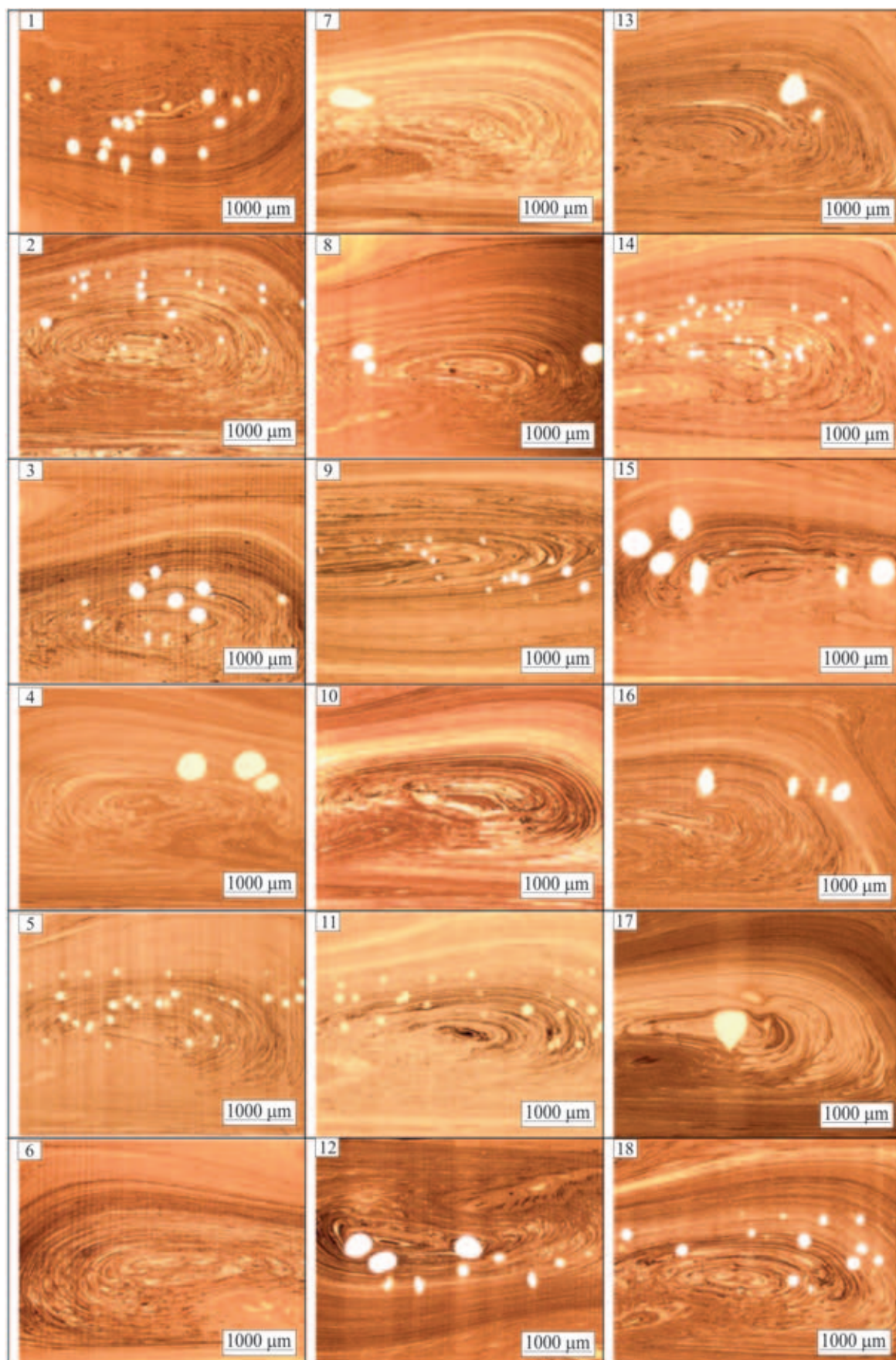
Na rysunku 3 porównano morfologię wyprasek wytworzonych w warunkach wtryskiwania określonych planem badań (por. tabela 1) (próbki pobrano z miejsca I). Analiza uzyskanych obrazów umożliwiła określenie położenia porów i stopnia sporowacenia wyprasek. We wszystkich próbkach, w których nastąpił proces porowania zaobserwowano porowaty rdzeń i litą warstwę przypowierzchniową o grubości ok. 1 mm. W wypraskach otrzymanych w wariantach 2, 5, 11 i 14 występowały małe, gęsto rozłożone pory o regularnym, okrągłym kształcie i zbliżonych wymiarach, korzystne ze względu na właściwości wytrzymałościowe wytworu. Zastosowano w tych przypadkach niższe wartości temperatury wtryskiwania (210–235 °C) i dodatek poroforu w ilości 0,25–0,5 %, w takich warunkach proces porowania trwa wówczas krócej, nie dochodzi więc do nadmiernego rozrostu i łączenia się porów. Pozwala to na uzyskanie korzystnej, drobnoporowatej struktury wyprasek. Wyższa temperatura wtryskiwania (247,5 °C, warianty 1, 3) w procesie przetwarzania polipropylenu z zawartością 0,375 % poroforu spowodowała bardziej intensywne porowanie, prowadzące do łączenia się porów w wyniku ich rozrostu.

W przypadku małej zawartości poroforu w tworzywie (0,125 %, warianty 4, 7, 8) obserwuje się obecność nielicznych porów, o stosunkowo dużych wymiarach. W wypraskach otrzymanych w wariantach 4 i 7, rozrostowi porów sprzyja wyższa temperatura formy oraz



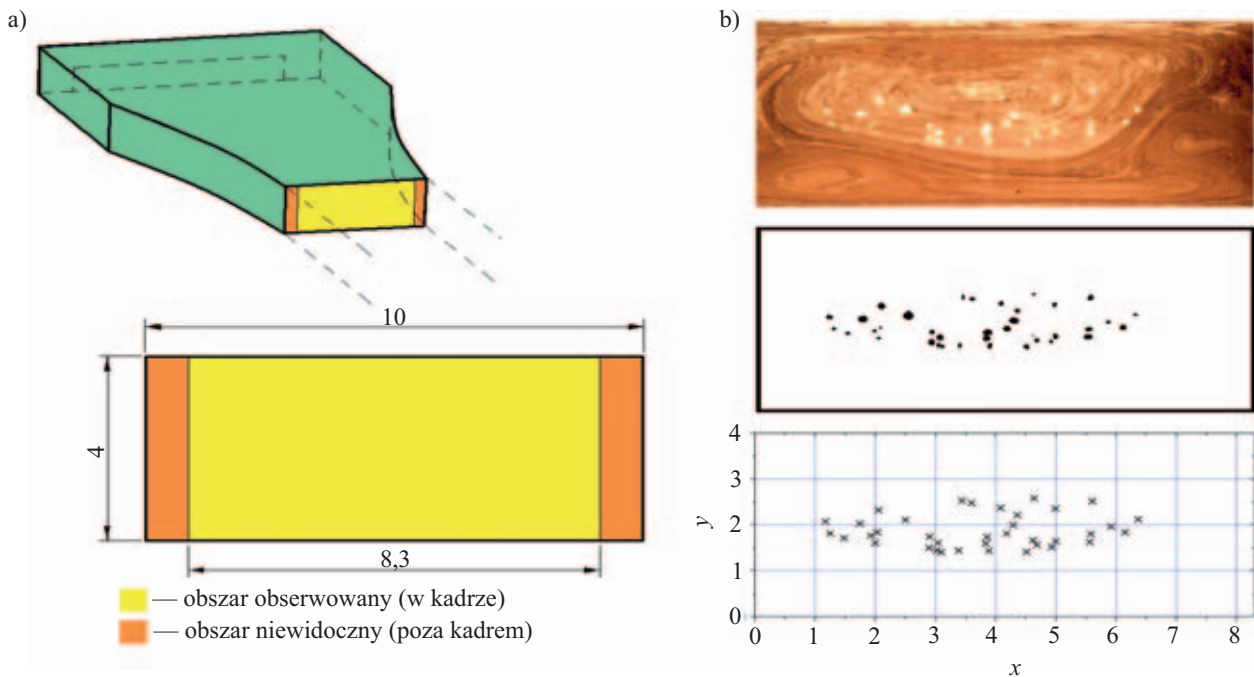
Rys. 2. Morfologia wyprasek wytworzonych z polipropylenu z poroforem: a) próbka wycięta z miejsca (I); b) próbka wycięta z miejsca (II) (na przykładzie wypraski z 2 wariantu planu badań)

Fig. 2. The morphology of the molded parts of polypropylene incorporated with the blowing agent: a) sample taken from position (I), b) sample taken from position (II) (on the basis of the molded parts from the second experimental plan)



Rys. 3. Morfologia wyprasek z polipropylenu z poroforem otrzymanych wg 18 wariantów planu badań, próbki pobrane z miejsca (I) wypraski

Fig. 3. The morphology of polypropylene specimens taken from position (I) with and without the blowing agent for 18 points of DOE



Rys. 4. Wymiary analizowanego obszaru — (a) i schemat określania współrzędnych porów za pomocą analizy komputerowej (na przykładzie próbki z wariantu 2 planu badań) — (b)

Fig. 4. Dimensions of the analysis section — (a), and the procedure for determining the pore coordinates with the aid of computer analysis (on the basis of samples from the second test plan variant) — (b)

duża prędkość wtryskiwania. Duże pory, o niejednakowych wymiarach są widoczne również w wypraskach z wariantów 13, 15 i 17. Strukturę taką uzyskano stosując dużą prędkość wtryskiwania (wariant 17), wyższą temperaturę wtryskiwania (wariant 15) i wyższą temperaturę formy (wariant 13). Brak porów stwierdzono natomiast w wypraskach uzyskanych wg wariantów 6 i 10. Na strukturę wyprasek z wariantu 6 niekorzystnie wpłynęła mała zawartość poroforu (0,125 %), wypraski zaś z wariantu 10 wytworzono z polipropylenu bez udziału poroforu.

### Ocena ilościowa struktury porowatej za pomocą komputerowej analizy obrazu mikroskopowego

W celu ilościowej oceny wymiarów i rozkładu porów w strukturze wypraski dokonano komputerowej analizy uzyskanych obrazów mikroskopowych.

Miejsce uzyskiwania próbek do oceny ilościowej struktury porowatej oraz wymiary analizowanego obrazu przedstawiono na rys. 4a, natomiast etapy obróbki uzyskanych obrazów mikroskopowych na rys. 4b.

Analiza obrazów umożliwiła ilościową ocenę struktury porowatej wypraski w zależności od zawartości poroforu i warunków wtryskiwania (tabela 2).

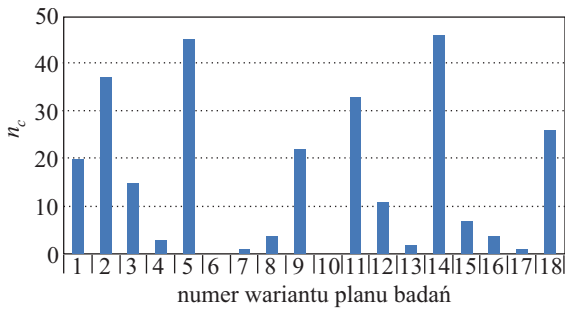
Liczbę porów  $n_c$  w przekroju poprzecznym wyprasek we wszystkich wariantach planu badań przedstawiono na rys. 5, na rys. 6 zaś zamieszczono wyniki analizy Pareto pozwalające na określenie wpływu poszczególnych wielkości wejściowych na liczbę porów  $n_c$  przy uwzględnieniu liniowych i kwadratowych członów równa-

nia modelowego. Wartości  $n_c$  w największym stopniu zależą od temperatury wtryskiwania ( $T_w$ ) i zawartości poroforu ( $c$ ), wraz ze wzrostem zawartości poroforu oraz spadkiem temperatury wtryskiwania liczba porów w wyprasce rośnie (rys. 7).

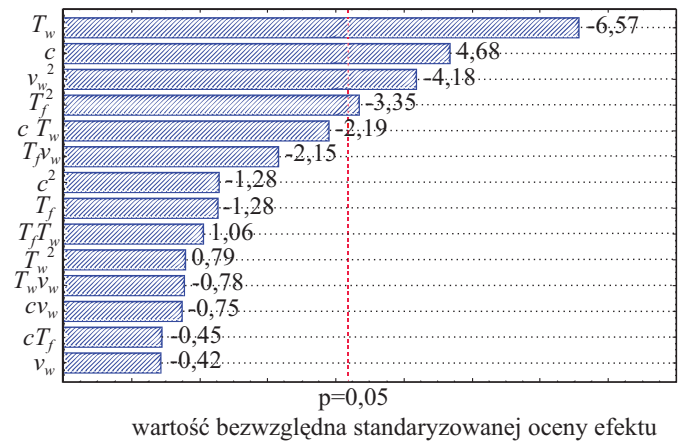
T a b e l a 2. Wyniki pomiarów struktur porowatych

T a b l e 2. Results of measurements of the porous structure

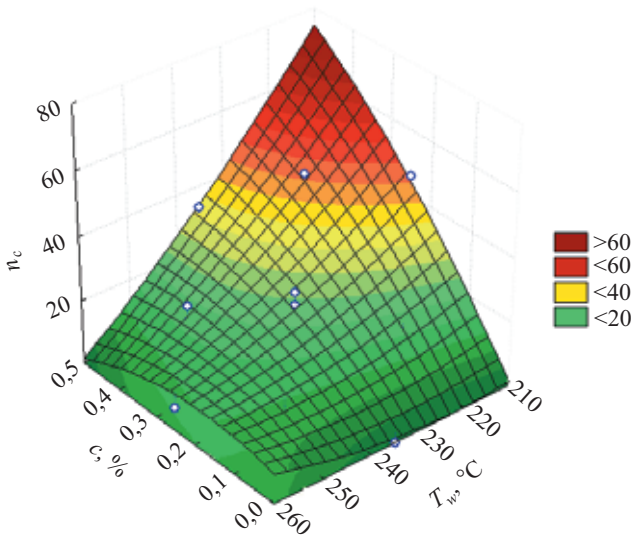
Wariant planu badań	$n_c$	$A_{sr}$ mm <sup>2</sup>	$d_{maks.}$ mm	$d_{min}$ mm	$d_{sr}$ mm	$Obw_{sr}$ mm	K	U %
1	20	0,024	0,189	0,148	0,167	0,545	1,038	1,445
2	37	0,008	0,106	0,082	0,094	0,311	1,040	0,903
3	15	0,022	0,167	0,134	0,149	0,491	1,050	1,010
4	3	0,120	0,423	0,340	0,382	1,253	1,070	1,080
5	45	0,007	1,936	0,096	0,075	0,085	1,024	0,921
6	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
7	1	0,129	0,619	0,265	0,388	1,513	1,408	0,004
8	4	0,057	0,285	0,240	0,262	0,842	1,017	0,686
9	22	0,011	0,104	0,840	0,106	0,304	1,029	0,906
10	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	—	0,000
11	33	0,007	0,096	0,076	0,086	0,285	1,039	0,689
12	11	0,044	0,242	0,177	0,207	0,679	1,066	1,440
13	2	0,071	0,319	0,228	0,272	0,929	1,176	0,424
14	46	0,010	0,111	0,092	0,100	0,328	1,032	1,341
15	7	0,092	0,384	0,266	0,314	1,065	1,152	1,918
16	4	0,052	0,325	0,189	0,243	0,863	1,225	0,618
17	1	0,186	0,524	0,453	0,477	1,615	1,113	0,006
18	26	0,013	0,118	0,100	0,109	0,355	1,022	0,988



Rys. 5. Liczba porów  $n_c$  w przekroju poprzecznym wyprasek wytworzonych we wszystkich wariantach planu badań  
 Fig. 5. The number of pores ( $n_c$ ) in the cross-sectional area of the molded parts from all points of DOE



Rys. 6. Wyniki analizy Pareto w odniesieniu do liczby porów  $n_c$   
 Fig. 6. The Pareto analysis results in relation to the number of pores ( $n_c$ )



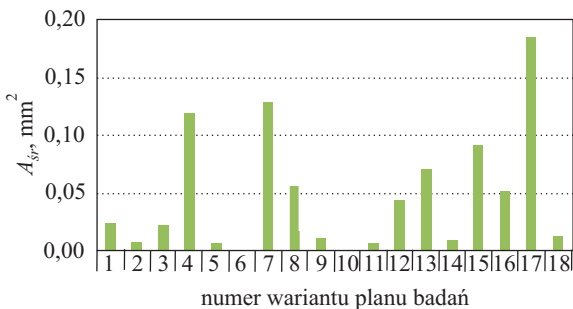
Rys. 7. Zmiana liczby porów  $n_c$  w funkcji zawartości poroforu  $c$  i temperatury wtryskiwania  $T_w$  ( $T_f = 45$  °C,  $v_w = 67,5$  mm/s)  
 Fig. 7. The change in the number of pores ( $n_c$ ) as a function of the amount of blowing agent ( $c$ ) and melt temperature ( $T_w$ ) ( $T_f = 45$  °C,  $v_w = 67,5$  mm/s)

Można to wytłumaczyć tym, że w niższej temperaturze wtryskiwania rozrost porów trwa krócej i są one mniejsze. W wyższej temperaturze zaś proces porowania zachodzi bardziej intensywnie, następuje gwałtowny wzrost wielkości porów i jest możliwe ich łączenie. W strukturze takiej wypraski obserwuje się mniejszą liczbę porów o większych wymiarach.

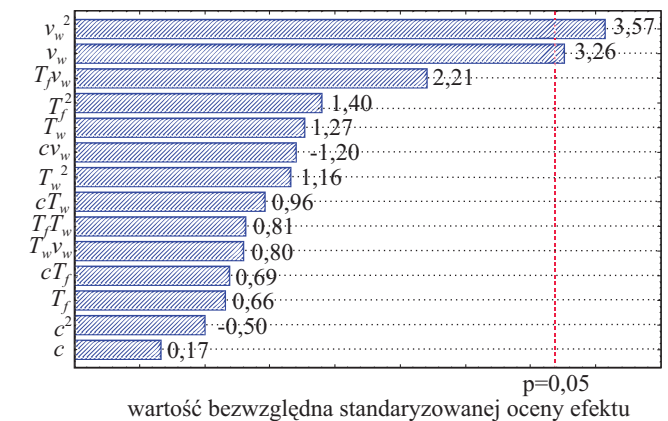
Wpływ zawartości poroforu i warunków wtryskiwania na średnią powierzchnię porów ( $A_{sr}$ ) w próbkach wytworzonych we wszystkich wariantach planu badań obrazują rys. 8 i 9.

Można zauważyć, że średnia powierzchnia porów najwyraźniej zależy od prędkości wtryskiwania. Ze wzrostem  $v_w$  a w mniejszym stopniu także ze wzrostem temperatury zwiększa się pole powierzchni porów (rys. 10). Na wymiary i liczbę porów może wpływać także tarcie wewnętrzne w mieszaninie tworzywa i poroforu oraz tarcie tworzywa o ścianki gniazda formy.

W warunkach dużej prędkości wtryskiwania na skutek tarcia zachodzi intensywne wydzielanie ciepła powo-

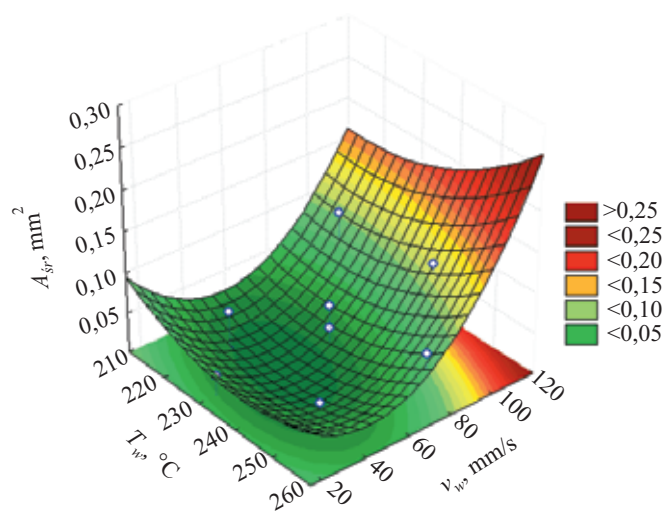


Rys. 8. Średnia powierzchnia porów  $A_{sr}$  w przekroju poprzecznym wyprasek otrzymanych we wszystkich wariantach planu badań  
 Fig. 8. The average surface area of pores ( $A_{sr}$ ) in the cross-sectional area of the molded parts from all points of DOE



Rys. 9. Wyniki analizy Pareto w odniesieniu do średniej powierzchni porów  $A_{sr}$   
 Fig. 9. The results of the Pareto analysis in relation to the average surface area of the pores  $A_{sr}$

Największą liczbę porów uzyskano w wypraskach wytwarzanych w niższej temperaturze wtryskiwania (210–235 °C), w wariantach planu badań 2, 5, 11 i 14.

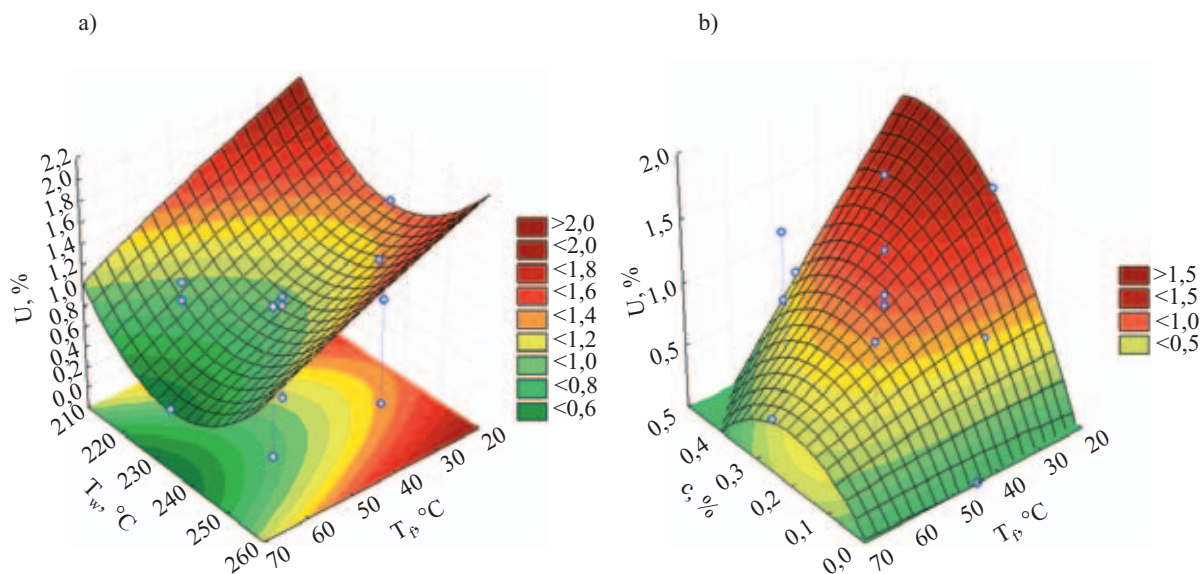


Rys. 10. Zmiana średniej powierzchni porów  $A_{sr}$  w funkcji temperatury wtryskiwania  $T_w$  i prędkości wtryskiwania  $v_w$  ( $c = 0,25\%$ ,  $T_f = 45\text{ °C}$ )

Fig. 10. The changes in the average surface area ( $A_{sr}$ ) of the pores as a function of the melt temperature  $T_w$  and injection velocity  $v_w$  ( $c = 0.25\%$ ;  $T_f = 45\text{ °C}$ )

Rysunek 11 przedstawia zależność procentowego udziału powierzchni porów  $U$  w przekroju poprzecznym próbek, w funkcji zawartości poroforu, temperatury formy i temperatury wtryskiwania. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem zawartości poroforu ( $c$ ) zwiększa się udział procentowy powierzchni porów w wypraskach. Dużą wartość  $U$  można zaobserwować w przypadku skrajnej temperatury wtryskiwania. W niższej temperaturze wtryskiwania ( $210\text{ °C}$ ) uzyskuje się dużą liczbę drobnych porów, natomiast w wyższej ( $T_w = 260\text{ °C}$ ) tworzą się nieliczne pory o dużej średnicy. Za pomocą oprogramowania Statistica 8 wykonano histogramy rozkładu liczby porów we wszystkich wypraskach z 18 wariantów planu badań, wraz z dopasowanymi krzywymi rozkładu. Rozkład liczby porów wzdłuż szerokości próbki ( $8,3\text{ mm}$ ) ilustruje rys. 12a, wzdłuż wysokości ( $4\text{ mm}$ ) natomiast rys. 12b.

Analiza histogramów prowadzi do wniosku, że najintensywniejsze porowanie zachodziło w środkowej części przekroju poprzecznego wyprasek, wraz ze wzrostem odległości od środka przekroju poprzecznego wypraski



Rys. 11. Zmiana procentowego udziału powierzchni porów  $U$  w przekroju poprzecznym wypraski, w funkcji: a) temperatury formy  $T_f$  i temperatury wtryskiwania  $T_w$  ( $c = 0,25\%$ ,  $v_w = 67,5\text{ mm/s}$ ); b) zawartości poroforu  $c$  i temperatury formy  $T_f$  ( $T_w = 235\text{ °C}$ ,  $v_w = 67,5\text{ mm/s}$ )

Fig. 11. Changes in the percentage of pore surface area ( $U$ ) in the cross-sectional area of the molded parts as a function of: a) mold temperature  $T_f$  and melt temperature  $T_w$  ( $c = 0.25\%$ ;  $v_w = 67.5\text{ mm/s}$ ), b) the mold temperature  $T_f$  and the weight percentage ( $c$ ) of the blowing agent ( $T_w = 235\text{ °C}$ ,  $v_w = 67.5\text{ mm/s}$ )

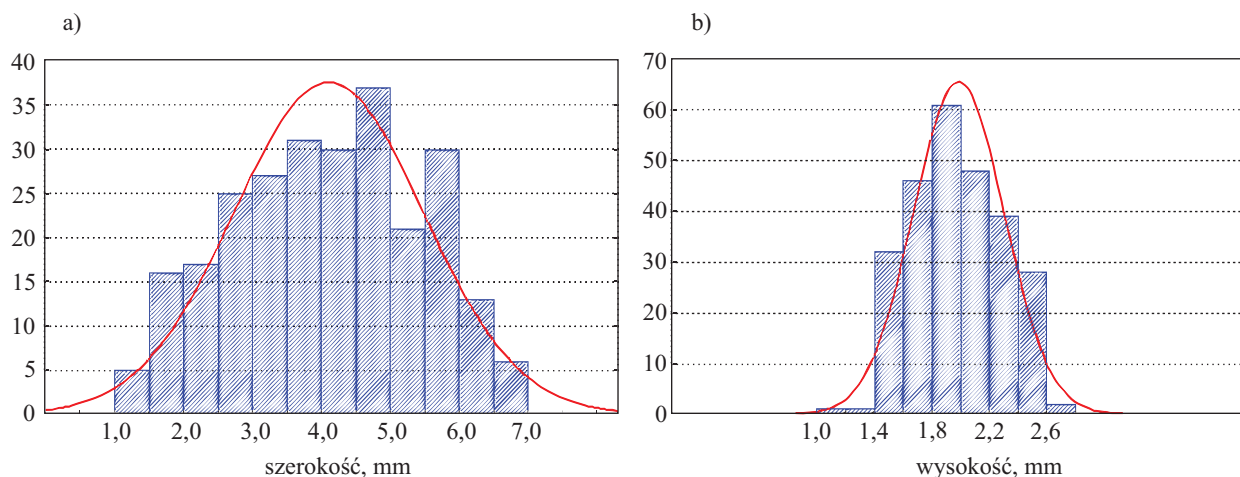
dujące wzrost temperatury tworzywa przepływającego w kanałach i gnieździe formy wtryskowej, sprzyjający rozrostowi porów. Jednocześnie, występują większe naprężenia styczne prowadzące do ścinania porów i do zmniejszania ich liczby. Najkorzystniejszą strukturę porowatą uzyskano stosując mniejsze wartości temperatury wtryskiwania ( $210\text{--}235\text{ °C}$ ) i średnie prędkości wtryskiwania ( $15\text{--}67,5\text{ mm/s}$ ) (por. rys. 3).

liczba porów maleje. Nie stwierdzono natomiast występowania porów w warstwie wierzchniej wyprasek. Grubość warstwy litej wynosiła ok.  $1\text{ mm}$ .

#### PODSUMOWANIE

Dodatek poroforu do wtryskiwanego tworzywa w sposób istotny wpływa na strukturę wytwarzanych





Rys. 12. Rozkład liczby porów (histogram i dopasowana krzywa rozkładu) wzdłuż szerokości — (a) i wzdłuż wysokości próbki — (b)  
 Fig. 12. Distribution of pores at: (a) sample width and (b) sample height; histogram and fitted distribution curve

wyprasek, a działanie poroforu zależy od warunków przetwarzania tworzywa. Wykazano, że liczba porów w wypraskach zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości poroforu. Duży wpływ na strukturę wyprasek ma temperatura formy oraz temperatura wtryskiwania. Większe wartości temperatury zarówno formy, jak i wtryskiwania wiążą się z dłuższym czasem chłodzenia wyprasek, a zatem i dłuższym czasem porowania, w wypraskach powstają wówczas nieliczne, ale duże pory. Stosując niższą temperaturę formy uzyskuje się korzystniejszą strukturę wyprasek z drobnymi, licznymi porami. Mniejszy wpływ na strukturę wytworzonych wyprasek ma prędkość wtryskiwania. Wraz z jej wzrostem, w niewielkim stopniu rośnie średnia powierzchnia porów, co jest zjawiskiem niekorzystnym. W celu uniknięcia nadmiernego nagrzania tworzywa podczas jego przepływu w kanałach doprowadzających i w gnieździe formy, powodującego rozrost porów, należy unikać dużych prędkości wtryskiwania.

Na podstawie przeprowadzonych badań określono optymalną zawartość poroforu oraz warunki wtryskiwania umożliwiające otrzymanie wyprasek porowatych z polipropylenu, o korzystnej, drobnoporowatej strukturze, mianowicie:

- zawartość poroforu  $c = 0,5\%$ ,
- temperatura formy  $T_f = 32,5 - 57,5\text{ }^\circ\text{C}$ ,
- temperatura wtryskiwania  $T_w = 210\text{ }^\circ\text{C}$ ,
- prędkość wtryskiwania  $v_w = 41,25 - 67,5\text{ mm/s}$ .

Struktura wyprasek porowatych decyduje o ich właściwościach mechanicznych, a także o stanie powierzchni, dokładności odwzorowania kształtu i wymiarach. Zagadnienia te będą tematem kolejnego artykułu.

Pracę wykonano w ramach grantu: „Badania zjawisk występujących w procesie wytwarzania wyprasek wtryskowych z tworzywa zawierających porofor”, projekt badawczy nr N N508 470734, realizowany w latach 2008–2011, finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

## LITERATURA

1. Bieliński M.: „Techniki porowania tworzyw termoplastycznych”, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz 2004.
2. Bociąga E.: „Specjalne metody wtryskiwania tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 2008.
3. Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1993.
4. Osswald T. A., Turng L.-S., Gramann P. J.: „Injection Molding Handbook”, Hanser Publisher, Munich, Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati 2001.
5. Błędzki A. K., Faruk O., Kirschling H., Kühn J.: *Polimery* 2007, 52, 3.
6. Michaeli W., Habibi-Naini S.: *ANTEC* 2004, 1, 812.
7. Gong S., Yuan M., Chandra A., Kharbas H., Osorio A., Turng L. S.: *Int. Polym. Process.* 2005, 2, 202.
8. Kramschuster A., Cavitt R., Ermer D., Chen Z.: *Polym. Eng. Sci.* 2005, 45, 1408.
9. Chen S., Lin C., Liou H. Tian, C.: *ANTEC* 2005, 2, 270.
10. Habibi-Naini S., Schlummer Ch.: *ANTEC* 2005, 2, 54.
11. Reza Barzegari M., Rodrigue D.: *Polym. Eng. Sci.* 2009, 49, 949.
12. Błędzki A. K., Faruk O.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 97, 1090.
13. Błędzki A. K., Faruk O.: *Macromol. Mater. Eng.* 2006, 291, 1226.
14. Błędzki A. K., Faruk O.: *J. Cell. Plast.* 2006, 42, 63.
15. Błędzki A. K., Faruk O.: *J. Cell. Plast.* 2006, 42, 77.
16. Hornsby P. R., Head I. R., Rusell D. A. M.: *J. Mater. Sci.* 1986, 21, 3279.
17. Gomes M. E., Ribeiro A. S., Malafaya P. B., Reis R. L.: *Biomaterials* 2001, 22, 883.
18. Neves Nuno M., Kouyumdzhiev A., Rui Reis L.: *Mater. Sci. Eng., C* 2005, 25, 195.

Otrzymano 29 XI 2010 r.