

Ocena efektywności wybranych środków porujących w procesie wtryskiwania wyprasek z tworzyw termoplastycznych

Paweł Palutkiewicz^{1),*}, Tomasz Garbacz²⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.447](https://doi.org/10.14314/polimery.2017.447)

Streszczenie: Zbadano efektywność porowania chemicznego, realizowanego przy użyciu różnych poroforów, w procesie wtryskiwania polietylenu dużej gęstości (HDPE). Wykorzystano sześć rodzajów poroforów – cztery endotermiczne oraz dwa egzotermiczne. Wypraski wytwarzano z zastosowaniem ciśnienia docisku, a także bez niego. Oceniano masę, gęstość, stabilność wymiarową, stan powierzchni oraz strukturę uzyskanych wyprasek, a także przetwarzalność mieszaniny uplastycznionego tworzywa z poroforem na podstawie jej przepływu przez formę wtryskową wyposażoną w gniazdo spiralne specjalnej konstrukcji. Z wykorzystaniem stanowiska badawczego własnej konstrukcji zbadano rozrost porów, oznaczono też masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) mieszaniny tworzywa z poroforami.

Słowa kluczowe: wtryskiwanie, porowanie chemiczne, porofory, właściwości fizyczne, forma spiralna.

Assessment of the effectiveness of selected blowing agents in the injection molding of thermoplastic materials

Abstract: The aim of this work was to evaluate the effectiveness of chemical blowing by using various blowing agents in the process of high density polyethylene (HDPE) injection molding. Six types of blowing agents were used, including four endothermic and two exothermic ones. The parts were molded either with or without holding pressure. The mass, density, dimensional stability, surface state and structure of molded parts were assessed. Also, the processability of the mixture of plasticized HDPE with blowing agent was evaluated on the basis of its flow into the injection mold with spiral cavity. The growth of pores and mass flow rate (*MFR*) of the plastic-blowing agent mixture were investigated using a self-designed test stand.

Keywords: injection molding, chemical blowing, blowing agents, physical properties, spiral mold.

Strukturę porowatą wyprasek wtryskowych uzyskuje się w wyniku dodania do tworzywa chemicznego środka porującego (poroforu chemicznego) lub wprowadzenia gazu obojętnego (poroforu fizycznego) do tworzywa uplastycznionego w układzie uplastyczniającym wtryskarki lub bezpośrednio do gniazda formującego. W procesie wtryskiwania porującego struktura porowata powstaje na drodze rozkładu poroforu lub jego reakcji z tworzywem uplastycznionym w temperaturze przetwórstwa, wydzieleniu się gazowych produktów rozkładu i zmieszaniu się ich z uplastycznionym two-

rzywem. Porofory, dodawane w takim procesie do tworzywa w ilości 0,5–3,0 % mas., są łatwopalnymi substancjami chlorowanymi lub środkami chemicznymi, które podczas rozkładu wydzielają: azot, wodór, ditlenek oraz tlenek węgla [1]. W procesie wtryskiwania najczęściej stosuje się mieszaniny wodorowęglanu sodu i pochodnych kwasu cytrynowego [2, 3].

Wybór poroforu zależy od rodzaju wtryskiwanego tworzywa, ceny środka porującego, dogodności i bezpieczeństwa jego stosowania, rodzaju i ilości gazu powstającego w wyniku rozkładu, a także od typu reakcji przebiegającej podczas procesu (egzotermiczna lub endotermiczna). Porofory egzotermiczne to substancje pochodzenia organicznego, rozkładające się z uwolnieniem azotu. Podczas ich rozkładu wydzielają się ciepło, czego skutkiem jest wzrost temperatury tworzywa oraz ciśnienia gazu. Porofory endotermiczne natomiast to substancje pochodzenia nieorganicznego, rozkładające się z wydzieleniem ditlenku węgla. Użycie poroforów endo-

¹⁾ Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Instytut Technologii Mechanicznych, Zakład Przetwórstwa Polimerów, al. Armii Krajowej 19c, 42-201 Częstochowa.

²⁾ Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Procesów Polimerowych, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin.

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: palutkiewicz@ipp.pcz.pl

termicznych wpływa na przyspieszenie chłodzenia wypraski oraz zmniejszenie ciśnienia gazu w jej wnętrzu, co umożliwia skrócenie fazy ochładzania, a w konsekwencji czasu całego cyklu wtryskiwania [3, 4]. Zastosowanie poroforów endotermicznych umożliwia uzyskanie struktury porowatej o mniejszych wymiarach porów, dobrej jakości powierzchni wypraski oraz jej właściwości mechanicznych korzystniejszych niż w wypadku użycia poroforów egzotermicznych.

Proces obejmujący powstawanie oraz rozrost porów jest procesem złożonym, zależnym nie tylko od typu polimeru i zastosowanego gazu, ale także od warunków wtryskiwania i grubości wytwarzanej wypraski oraz rodzaju dodatkowo użytych napełniaczy. Wymiary oraz rozłożenie porów w tworzywie mają wpływ na właściwości wyprasek. Rosnące ciśnienie występujące w gnieździe formującym podczas jego wypełniania uplastycznionym tworzywem sprzyja powstawaniu dużych gazowych porów w rdzeniu wypraski i w obszarach położonych w większej odległości od przewężki, przy czym wymiary tych porów zmniejszają się stopniowo w kierunku warstwy litej. Otrzymane w ten sposób wytwory są lekkie, mają kształt i wymiary lepiej odwzorowujące gniazdo formujące, ale charakteryzują się mniejszą niż wytwory lite wytrzymałością mechaniczną. W ostatnich latach z powodzeniem stosuje się porofory chemiczne, modyfikujące strukturę tworzyw konstrukcyjnych i pogarszające ich wytrzymałość mechaniczną – w stosunku do wytworów litych – nie więcej niż o 10 %. W szczególności dotyczy to tworzyw napełnionych włóknami, przetwarzanych metodą wtryskiwania [5, 6]. Jedynie w wypadku wytłaczania uzyskuje się wytłoczyny, które rzeczywiście charakteryzują się gorszymi właściwościami mechanicznymi niż wytłoczyny lite, ponieważ liczba i wymiary porów otrzymanych tą metodą są znacznie większe niż otrzymane w procesie wtryskiwania.

Znany jest również proces wtryskiwania mikroporującego (MuCell, ErgoCell, Optifoam, Cellmould), polegający na wprowadzeniu gazu porującego w stanie nadkrytycznym do tworzywa uplastycznionego w układzie uplastyczniającym wtryskarki lub w specjalnej głowicy, umieszczonej pomiędzy układem uplastyczniającym a formą wtryskową, i wytworzeniu roztworu wtryskiwanego następnie do formy [7–17]. W wyniku gwałtownego i dużego zmniejszenia ciśnienia w gnieździe przebiega proces nukleacji dużej liczby zarodków, przyczyniających się do powstawania mikroporów. Rozrastanie mikroporów jest zależne od warunków prowadzenia procesu wtryskiwania, głównie ciśnienia i temperatury tworzywa oraz formy wtryskowej. Do ostatecznego uformowania wypraski dochodzi w gnieździe formującym, przy czym rolę ciśnienia docisku przejmuje ciśnienie gazu wewnątrz powiększających się porów. Właściwości mechaniczne wyprasek mikroporowatych są tylko nieznacznie gorsze od właściwości mechanicznych wyprasek litych z tego samego tworzywa, jednak taki proces musi być realizowany z zastosowaniem wtryskarek wy-

posażonych w kosztowne, specjalne oprzyrządowanie do dozowania gazu porującego. Wypraski uzyskiwane w technologii mikroporowania gazem obojętnym wykazują niewielkie pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu sprężystości wzdłużnej w porównaniu z wartościami odpowiadającymi wypraskom litym. Podobne efekty można uzyskać z wykorzystaniem poroforów chemicznych, a proces wtryskiwania jest wówczas możliwy do przeprowadzenia przy użyciu konwencjonalnych wtryskarek, co jest szczególnie istotne ze względów ekonomicznych.

Celem przedstawionych badań była ocena efektywności procesu porowania przy użyciu różnych środków porujących (poroforów chemicznych) oraz ich wpływu na wybrane właściwości wyprasek wtryskowych z polietyleny dużej gęstości HDPE. Oznaczano zmianę masy i gęstości wyprasek, ich grubość oraz jakość powierzchni (połysk, barwa). Badano także właściwości reologiczne wtryskiwanego tworzywa, jego masowy wskaźnik szybkości płynięcia i zdolność do płynięcia w specjalnej formie spiralnej, porównano też intensywność porowania z zastosowaniem różnych poroforów w specjalnym przyrządzie własnej konstrukcji. Na podstawie obserwacji mikroskopowych powierzchni przekrojów oceniano strukturę uzyskanych próbek porowatych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach stosowano polietylen dużej gęstości HDPE o nazwie handlowej Hostalen GC 7260 (Basell Polyolefins), o naturalnej białej barwie, temperaturze mięknienia wg Vicata równej 154 °C i masowym wskaźniku szybkości płynięcia (*MFR*) wynoszącym 8 g/10 min (wyznaczonym w temperaturze 190 °C i przy obciążeniu 2,16 kg). W procesie wytwarzania próbek do HDPE nie dodawano barwników i pigmentów. Strukturę porowatą wyprasek uzyskano w wyniku dodania do tworzywa 2 % mas. poroforu. Charakterystykę zastosowanych środków porujących przedstawiono w tabeli 1. Ilość dodanego poroforu określano na podstawie wyników wcześniejszych badań [6], gdzie wykazano, że użycie 2 % mas. poroforu pozwala na uzyskanie wyprasek o dużej dokładności wymiarowej, bez zapadnięć i o dostatecznie dobrych właściwościach mechanicznych.

Przygotowanie próbek do badań

Wypraski w postaci wiosełek do statycznej próby rozciągania, typu 1A o grubości 4 mm, wytwarzano zgodnie z normą PN-EN ISO 527-2:2012 z zastosowaniem formy dwugniazdowej przy użyciu wtryskarki firmy Krauss-Maffei KM65-160 C4. Wtryskarka wyposażona była w konwencjonalny układ uplastyczniający z dyszą otwartą. Próbki wykonano za pomocą formy dwugniazdowej z równoległym układem kanałów doprowadzają-

T a b e l a 1. Charakterystyka porofoforów zastosowanych w badaniach

T a b l e 1. Characteristics of blowing agents used in the investigations

Właściwości	Porofofor					
	Hostatron P 1941	ADCOL-blow PE-0XB-X1020	Prisma 91085	Hydrocerol CF40S	Hydrocerol CF40E	Hydrocerol PLC-751
Producent	Clariant	Colex	Dystrybutor Granulat Sp.j.	Clariant	Clariant	Clariant
Typ	endotermiczny	egzotermiczny	endotermiczny	endotermiczny	endotermiczny	egzotermiczny
Temperatura rozkładu, °C	110	135	120	150	150	150
Postać	granulat (50 % substancji czynnej, 50 % nośnik LDPE)	granulat (40 % substancji czynnej, 60 % nośnik LLDPE)	granulat (50 % substancji czynnej, 50 % nośnik LDPE)	granulat (40 % substancji czynnej, 60 % nośnik LDPE)	granulat (40 % substancji czynnej, 60 % nośnik LDPE)	granulat (40 % substancji czynnej, 60 % nośnik LDPE)

cych. Czynniki stałymi w przeprowadzonych badaniach były:

- temperatura wtryskiwania 210 °C (strefy: I – 50 °C, II – 150 °C, III – 175 °C, IV – 190 °C, V – 210 °C, VI – 200 °C);
- temperatura formy 25 °C;
- ciśnienie wtryskiwania 80 MPa;
- prędkość wtryskiwania 65 mm/s;
- czas wtrysku 0,85 s.

Czynniki zmiennymi były natomiast:

- ciśnienie docisku 50 MPa (wypraski lite i porowate), 0 MPa (wypraski porowate);
- czas docisku 20 s (wypraski lite), 5 s i 0 s (wypraski porowate);
- czas chłodzenia 20 s.

Zestawienie stosowanych warunków wtryskiwania zawiera tabela 2.

Dobrano je doświadczalnie tak, aby uzyskiwane wypraski były pozbawione wad w postaci zapadnięć i niedolewów. Wytworzono wypraski zarówno lite (bez po-

roforu), jak i porowate. Zastosowanie jednakowych warunków wtryskiwania wyprasek przy użyciu różnych porofoforów miało na celu wyeliminowanie wpływu pozostałych parametrów przetwórstwa na otrzymywaną strukturę porowatą. W wypadku wyprasek z dodatkiem porofoforu można było nie stosować dodatkowo ciśnienia docisku, gdyż proces rozkładu porofoforu skutkował efektem podobnym do wywoływanego w fazie docisku w konwencjonalnym procesie wtryskiwania. Pozwoliło to ponadto na skrócenie całego cyklu wtryskiwania. W celu określenia wpływu ciśnienia docisku na powstawanie struktury porowatej dodatkowo wytworzono wypraski porowate z zastosowaniem ciśnienia docisku 50 MPa i czasu docisku 5 s. Ze względu na fakt, że nie udało się uzyskać poprawnie wykonanych próbek wyprasek litych bez użycia ciśnienia docisku, próbki także wykonywano z zastosowaniem ciśnienia docisku 50 MPa w czasie 5 s i 20 s.

Metody badań

– Masę wyprasek określano w odniesieniu do wyprasek z jednego gniazda formy, a z uzyskanych wyników obliczono średnią arytmetyczną. Masę wyprasek wyznaczano z dokładnością $\pm 0,1$ mg, przy użyciu wagi laboratoryjnej typu CP225 firmy Sartorius z zamkniętą przestrzenią pomiarową.

– Gęstość wyprasek wyznaczano metodą piknometryczną z wykorzystaniem analitycznej wagi laboratoryjnej AS 220.3Y firmy Radwag z zestawem do wyznaczania gęstości ciał stałych i cieczy.

– Grubość wypraski mierzono w jej środkowej części za pomocą mikrometru cyfrowego, z dokładnością $\pm 0,01$ mm. Wysokość gniazda formującego wynosiła 4,1 mm.

– Barwę wyprasek oceniano za pomocą kolorymetru SP60 firmy X-rite, na bazie przestrzeni barw CIELab, obejmującej w przybliżeniu zakres barw postrzeganych przez oko ludzkie. Wyniki przedstawiono w postaci współrzędnych a , b oraz L . Wartość a określa zmianę barwy od zielonej (wartość ujemna) do czerwonej (wartość dodatnia), b – od niebieskiej (wartość ujemna) do żółtej (wartość dodatnia), natomiast L oznacza luminancję wy-

T a b e l a 2. Zastosowane w badaniach warunki wtryskiwania

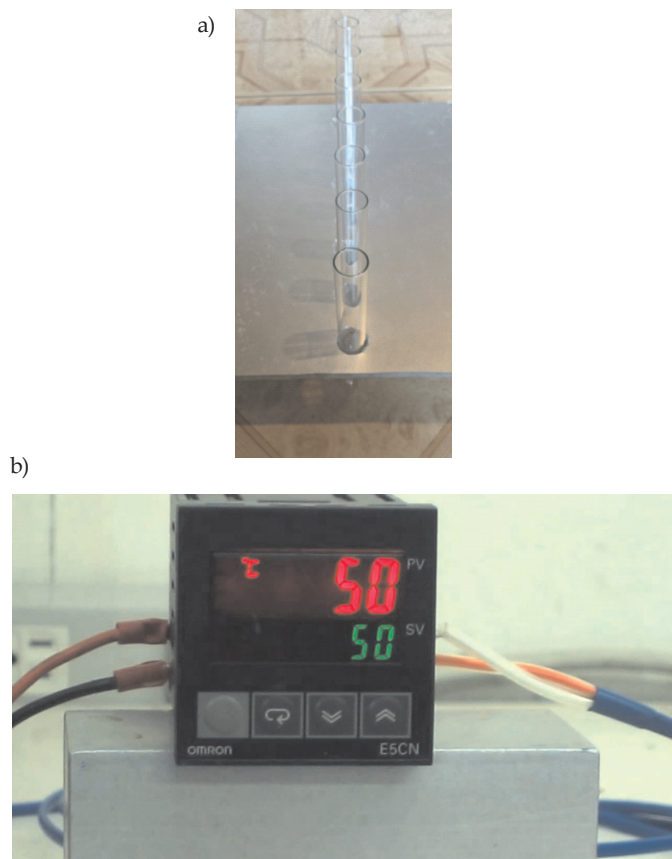
T a b l e 2. Injection molding conditions used in the investigations

Polimer	Środek porujący	Zawartość porofoforu % mas.	Ciśnienie docisku MPa	Czas docisku s
HDPE	–	0	50	20
		0	50	5
HDPE	Hostatron P 1941	2	50	5
		2	0	0
HDPE	ADCOL-blow PE-0XB-X1020	2	50	5
		2	0	0
HDPE	Prisma 91085	2	50	5
		2	0	0
HDPE	Hydrocerol CF40S	2	50	5
		2	0	0
HDPE	Hydrocerol CF40E	2	50	5
		2	0	0
HDPE	Hydrocerol PLC-751	2	50	5
		2	0	0

rażoną w cd/m^2 . Dla zerowych wartości a i b , L określa zmianę barwy od czarnej ($L = 0$) do białej ($L = 100$). Zmiany koloru oceniano na powierzchni środkowej części wypraski.

– Badanie połysku prowadzono przy użyciu połyskomierza 406L firmy Elcometer. Pomiar polegał na zmierzeniu intensywności światła odbitego i rozproszonego w wąskim zakresie kąta odbicia. Intensywność światła odbitego zależy od materiału i kąta padania światła. Wyniki wyrażono w jednostkach połysku GU (ang. *Gloss Units*). Duża wartość GU (do 100) charakteryzuje wysoki połysk, natomiast mała wartość GU wskazuje na matowość powierzchni (brak połysku). Pomiar prowadzono przy kącie padania światła 60° (α_{60°), na powierzchni środkowej części wypraski.

– Wydajność rozrostu porów w tworzywie badano w celu obserwacji procesu porowania w kontrolowanych warunkach, przy stałym dopływie strumienia energii cieplnej do tworzywa. Na potrzeby badań skonstruowano specjalne autorskie stanowisko (rys. 1) do podgrzewania próbek, składające się ze statywu z otworami i umieszczonymi w nich próbkami laboratoryjnymi oraz grzałek z termoregulatorem. Do próbek wsypywano określoną, równą ilość granulatu tworzywa z dodatkiem 2 % mas. poszczególnych poroforów. Następnie podgrzewano je do

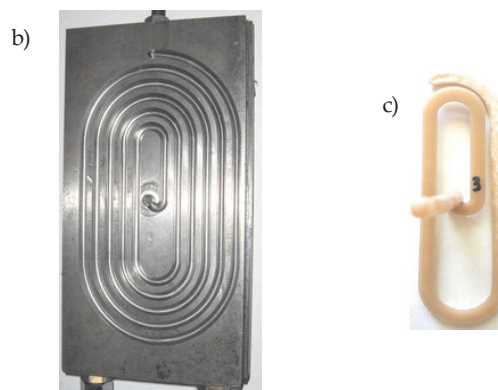
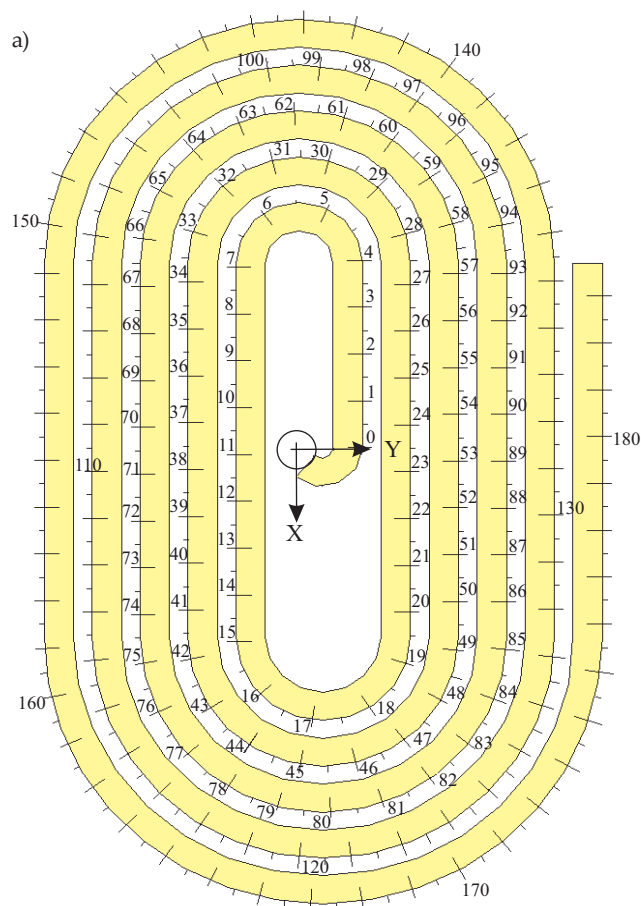


Rys. 1. Autorskie stanowisko badawcze do badania wzrostu porów: a) statyw podgrzewany z próbkami laboratoryjnymi, b) termoregulatorem

Fig. 1. View of the author's stand for testing the growth of pores: a) rack with heated tubes, b) temperature controller

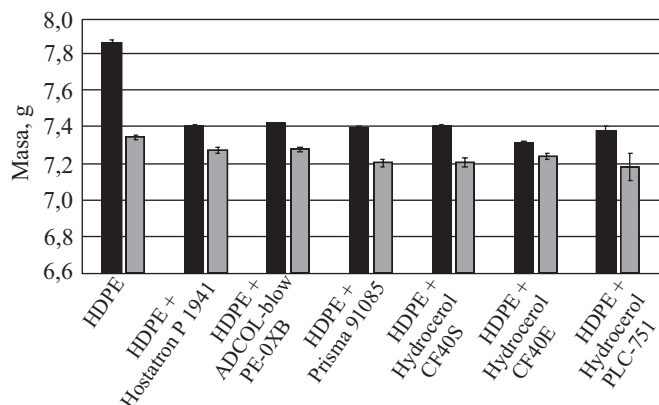
temp. 200°C . Po podgrzaniu i ustaniu reakcji porowania mierzono wysokość słupa tworzywa w próbkach.

– Wskaźnik szybkości płynięcia tworzywa (*MFR – Melt Flow Rate*) wyznaczano zarówno w wypadku HDPE pierwotnego, jak i zmieszanego z badanymi poroforami (2 % mas.). Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem plastometru obciążnikowego D4003DE firmy Dynisco. Badanie prowadzono metodą A w temp. 190°C przy obciążeniu 2,16 kg.



Rys. 2. Forma spiralna do badania zdolności przepływu tworzywa: a) szkic gniazda z naniesionymi punktami pomiarowymi, b) wkładka formująca formy wtryskowej, c) przykład uzyskanej wypraski

Fig. 2. Spiral mold for testing the ability of the plastic to flow: a) sketch of cavity with marked measuring points, b) mold insert, c) example of a molded part



Rys. 3. Masa wyprasek z HDPE: litych i z dodatkiem różnych poroforów, wytworzonych: ■ – z zastosowaniem ciśnienia docisku, □ – bez ciśnienia docisku

Fig. 3. Mass of molded parts (from solid HDPE and HDPE with addition of various blowing agents) produced: ■ – with holding pressure, □ – without holding pressure

– Przetwarzalność tworzywa HDPE oznaczano w celu oceny zmiany przetwarzalności (wtryskiwalności, zdolności tworzywa do przepływu w formie) HDPE po dodaniu różnych poroforów. Badania prowadzono w warunkach stałego czasu wtrysku, wynoszącego 0,2 s, w temperaturze formy 95 °C oraz bez ciśnienia docisku. Zastosowano formę z gniazdem spiralnym (rys. 2). Przetwarzalność oceniano na podstawie długości (l) spirali tworzywa zestalonego w formie.

– Badania struktury wyprasek prowadzono z zastosowaniem inspekcyjnego mikroskopu stereoskopowego SMZ80 firmy Nikon z kamerą cyfrową Nikon Digital Sight DS-5M. Obserwowano powierzchnię próbek przeciętych w środkowej części do statycznej próby rozciągania, prostopadle do kierunku przepływu tworzywa. W celu łatwiejszego zobrazowania porowatej struktury powierzchni przecięć użyto penetrantu w postaci atramentu.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

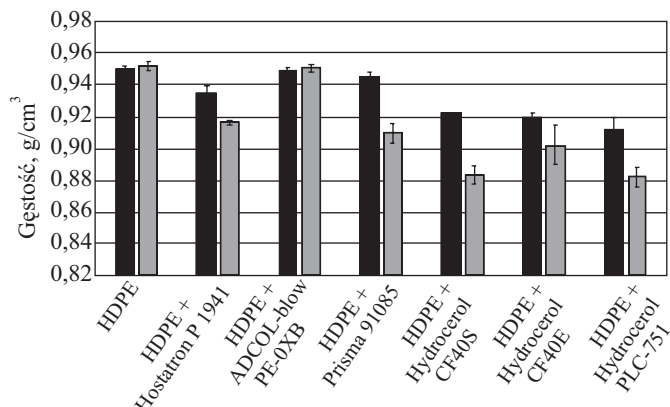
Masa wyprasek

Dodanie poroforu do przetwarzanego tworzywa generalnie wpłynęło na zmniejszenie masy uzyskiwanych wyprasek w porównaniu z masą wytworów litych, mimo stałej gramatury wtrysku (rys. 3).

Zaobserwowano także zmniejszenie masy i gęstości próbek otrzymanych bez docisku (rys. 3 i 4). Świadczą o tym niewielkie wartości odchylenia standardowego. Różnice masy wyprasek uzyskiwanych z zastosowaniem różnych środków porujących były nieznaczne.

Gęstość wyprasek

Badanie zmiany masy całych wyprasek nie pozwala na rozróżnienie wpływu na nią porowania i braku ciśnienia



Rys. 4. Gęstość wyprasek z HDPE: litych i z dodatkiem różnych poroforów, wytworzonych: ■ – z zastosowaniem ciśnienia docisku, □ – bez ciśnienia docisku

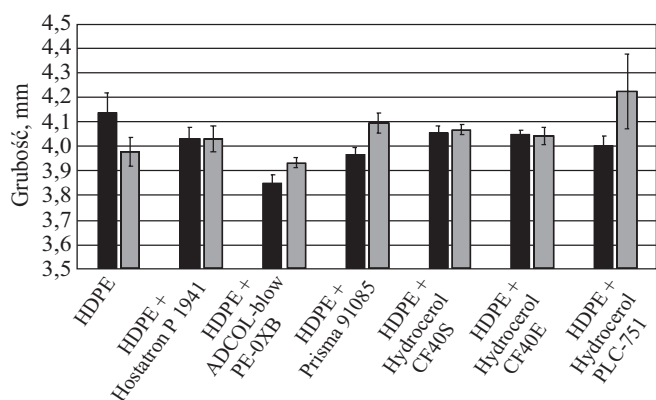
Fig. 4. Density of molded parts (from solid HDPE and HDPE with addition of different blowing agents) produced: ■ – with holding pressure, □ – without holding pressure

docisku. Ciśnienie docisku może ograniczać rozrost porów, a jego brak – działać korzystnie na ich rozrost.

Na podstawie otrzymanych wyników (rys. 4) można stwierdzić, że dodanie poroforu do przetwarzanego tworzywa wpłynęło na istotne zmniejszenie gęstości uzyskanych wyprasek, co jest oczywiste. Próbkę wytwarzaną bez zastosowania docisku miały mniejszą gęstość niż wytwarzane z dociskiem, co świadczy o intensywniejszym procesie porowania w osnowie polietylenowej w warunkach niskiego ciśnienia tworzywa w gnieździe. Gęstość wyprasek z HDPE z poroforem egzotermicznym ADCOL-blow PE-0XB-X1020 była największa, zbliżona do gęstości wyprasek litych. Proces porowania tego tworzywa był mało intensywny, co obrazują przedstawione w dalszej części pracy badania mikroskopowe. Można zauważyć występujące korelacje pomiędzy gęstością wyprasek a temperaturą rozkładu poszczególnych poroforów. Najmniejszą gęstość wykazywały wypraski otrzymane z udziałem poroforów serii Hydrocerol (CF40S, CF40E i PLC-751). Temperatura rozkładu tych poroforów była wyższa niż pozostałych i wynosiła 150 °C. Porofory Hostatron P 1941, ADCOL-blow PE-0XB-X1020 i Prisma 91085 charakteryzowały się niższą temperaturą rozkładu, a uzyskane z ich udziałem wypraski miały większą gęstość. Można zatem stwierdzić, że wyższa temperatura rozkładu poroforu sprzyja wytworzeniu korzystnej, ze względu na zmniejszenie gęstości, struktury porowatej.

Grubość wyprasek

W wypadku wytwarzania wyprasek porowatych, mimo skrócenia cyklu wtryskiwania o czas docisku, zachowuje się dokładność wymiarową wytworów (rys. 5). Wypraski otrzymane przy udziale poroforu egzotermicznego Hydrocerol PLC-751 wykazywały grubość większą niż wysokość gniazda formującego, co świadczy o wy-



Rys. 5. Grubość wyprasek z HDPE: litej i z dodatkiem różnych poroforów, wytworzonych: ■ – z zastosowaniem ciśnienia docisku, □ – bez ciśnienia docisku

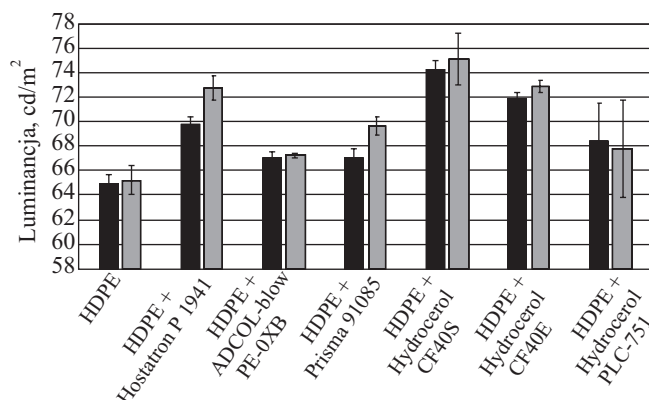
Fig. 5. Thickness of molded parts (from solid HDPE and HDPE with addition of different blowing agents) produced: ■ – with holding pressure, □ – without holding pressure

stępowaniu zjawiska rozrostu porów w niezakrzepniętym rdzeniu próbki po opuszczeniu gniazda formującego (ang. *post blow*) i o konieczności wydłużenia czasu chłodzenia. Stabilność wymiarowa jest jednym z kryteriów oceny procesu porowania, jej miernikiem może być odchylenie standardowe pomiarów grubości. Wszystkie wytworzone próbki, z wyjątkiem wyprasek uzyskanych bez docisku z dodatkiem Hydrocerolu PLC-751, charakteryzowały się stabilnością wymiarów zbliżoną do stabilności wymiarowej wyprasek litych. W wypadku wyprasek wytwarzanych bez docisku z udziałem poroforu egzotermicznego Hydrocerol PLC-751 zaobserwowano duży rozrzut grubości, co potwierdza, że proces porowania z wykorzystaniem poroforów egzotermicznych przebiega w sposób mniej powtarzalny.

Powierzchnia wyprasek

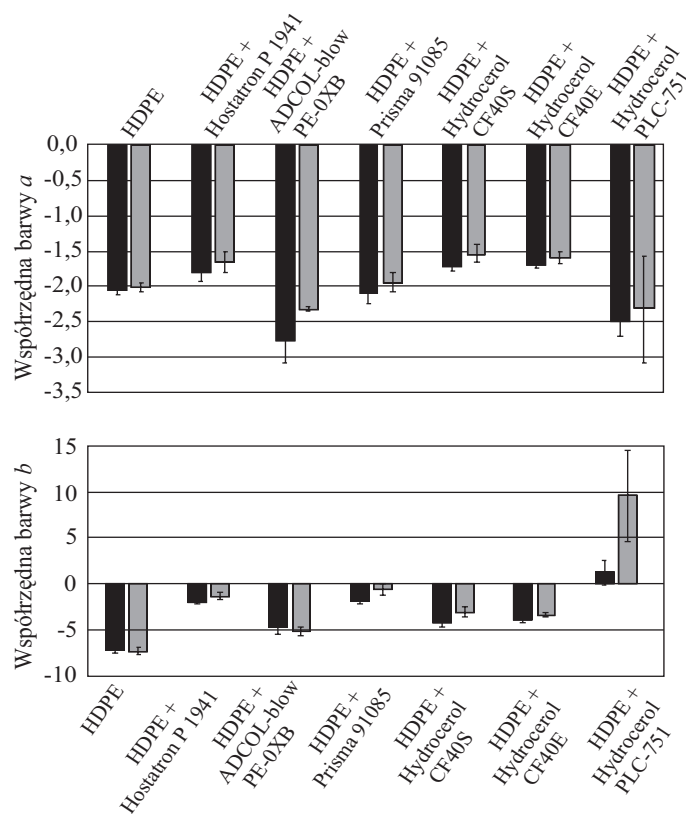
Badanie stanu powierzchni wyprasek obejmowało pomiary barwy oraz połysku. Wyniki przedstawiono na rys. 6 i 7.

Dodanie do tworzywa poroforu w istotnym stopniu wpływa na zwiększenie luminancji, oznaczające zmianę barwy wyprasek porowatych w kierunku barwy białej. Dodanie do tworzywa poroforu prowadzi do zmiany wartości współrzędnych a i b , przy czym wartości te są zazwyczaj różne w odniesieniu do poszczególnych poroforów (rys. 7), co odpowiada różnym odcieniom barwy wyprasek. Zastosowanie fazy docisku w procesie wytwarzania wyprasek porowatych wpływa na zmianę ich współrzędnych L , a i b , a tym samym ich barwy. W wypraskach porowatych wytworzonych w procesie z fazą docisku występuje większe upakowanie tworzywa w gnieździe (większe upakowanie makrocząsteczek) i mniejszy udział struktury porowatej niż w wypraskach wytworzonych bez docisku. Różny odcień barwy związany z różną strukturą porowatą jest dobrze widoczny dzięki półprzezroczystości HDPE.



Rys. 6. Luminancja wyprasek z HDPE: litej i z dodatkiem różnych poroforów, wytworzonych: ■ – z zastosowaniem ciśnienia docisku, □ – bez ciśnienia docisku

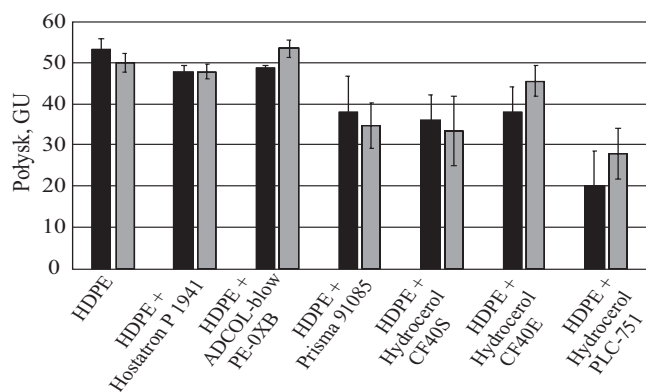
Fig. 6. Luminance of molded parts (from solid HDPE and HDPE with addition of different blowing agents) produced: ■ – with holding pressure, □ – without holding pressure



Rys. 7. Współrzędne barwy a i b wyprasek z HDPE: litej i z dodatkiem różnych poroforów, wytworzonych: ■ – z zastosowaniem ciśnienia docisku, □ – bez ciśnienia docisku

Fig. 7. Color coordinates a and b of molded parts (from solid HDPE and HDPE with addition of different blowing agents) produced: ■ – with holding pressure, □ – without holding pressure

Stwierdzono, że dodanie poroforu do przetwarzanego tworzywa powoduje zmniejszenie wartości połysku (rys. 8). Występujące na powierzchni wypraski smugi i wysrebrzenia, ze względów jakościowych są niekorzystne, jednak charakterystyczne dla większości wyprasek porowatych, uzyskiwanych w formach wtryskowych o temperaturze ścian gniazd formujących zbliżonej do temperatury otoczenia.

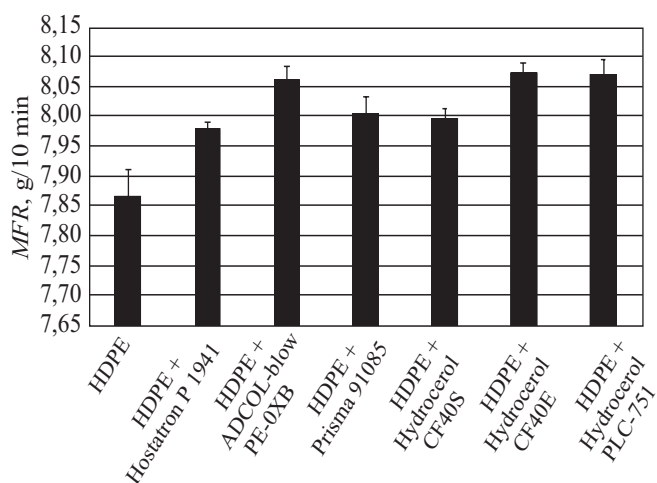


Rys. 8. Połysk mierzony przy kącie padania światła 60° wyprasek z HDPE: litej i z dodatkiem różnych poroforów, wytworzonych: ■ – z zastosowaniem ciśnienia docisku, □ – bez ciśnienia docisku

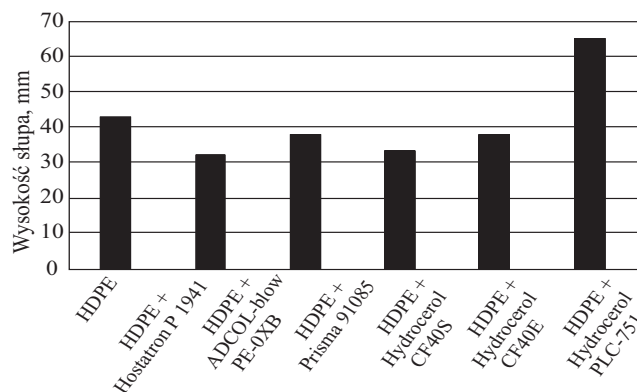
Fig. 8. Gloss measured at an angle of incidence of 60° for molded parts (from solid HDPE and HDPE with addition of different blowing agents) produced: ■ – with holding pressure, □ – without holding pressure

Wydajność rozrostu porów w tworzywie

Rozkład poroforu egzotermicznego Hydrocerol PLC-751 następował najszybciej, a reakcja rozrostu porów przy jego użyciu była najintensywniejsza (uzyskano największą objętość tworzywa porowatego w próbce) (rys. 9), co wskazuje na mniejszą energochłonność procesów przetwórstwa z wykorzystaniem tego egzotermicznego poroforu. Intensywne porowanie pozwala na skrócenie czasu tworzenia się struktury porowatej. Z kolei rozkład również egzotermicznego poroforu ADCOL-blow PE-0XB-X1020 charakteryzował się najmniejszą intensywnością. Procesy rozkładu pozostałych, endotermicznych środków porujących przebiegały podobnie, z mniej intensywnym rozrostem porów niż w wypadku poroforu egzotermicznego Hydrocerol PLC-751.



Rys. 10. Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) tworzywa HDPE bez dodatku poroforu lub z dodatkiem różnych poroforów
Fig. 10. Melt flow rate (MFR) of HDPE without addition of blowing agent and with addition of various blowing agents



Rys. 9. Wysokość słupa (w szklanej próbce laboratoryjnej) uplastycznionego tworzywa HDPE litego i tworzywa z dodatkiem różnych poroforów

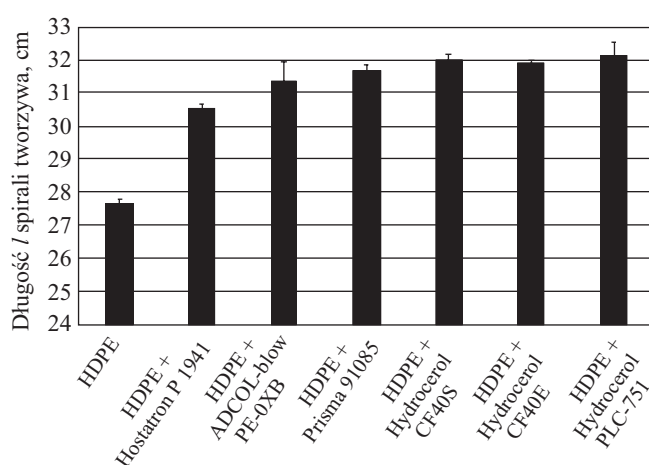
Fig. 9. Volume (in a glass tube) of plasticized HDPE, solid and with addition of various blowing agents

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia

Wartości masowych wskaźników szybkości płynięcia (MFR) badanych stopów HDPE z poroforami są nieznacznie większe niż masowy wskaźnik szybkości płynięcia tworzywa litego (rys. 10), co jest potwierdzeniem wyników znanych z literatury [18]. Tworzywo z poroforem powinno więc z mniejszym oporem wypełniać gniazda formy wtryskowej niż tworzywo lite. W celu weryfikacji tych założeń wykonano badania przetwarzalności tworzywa z poroforem z wykorzystaniem formy ze spiralnym gniazdem.

Przetwarzalność tworzywa HDPE z udziałem poroforów

Długość spirali zestalonego tworzywa jest większa w wypadku tworzyw porowatych, co świadczy o lepszej ich przetwarzalności (rys. 11). Może to wynikać z intensywnego rozrostu porów w warunkach niskiego ciśnienia podczas przepływu tworzywa w gnieździe



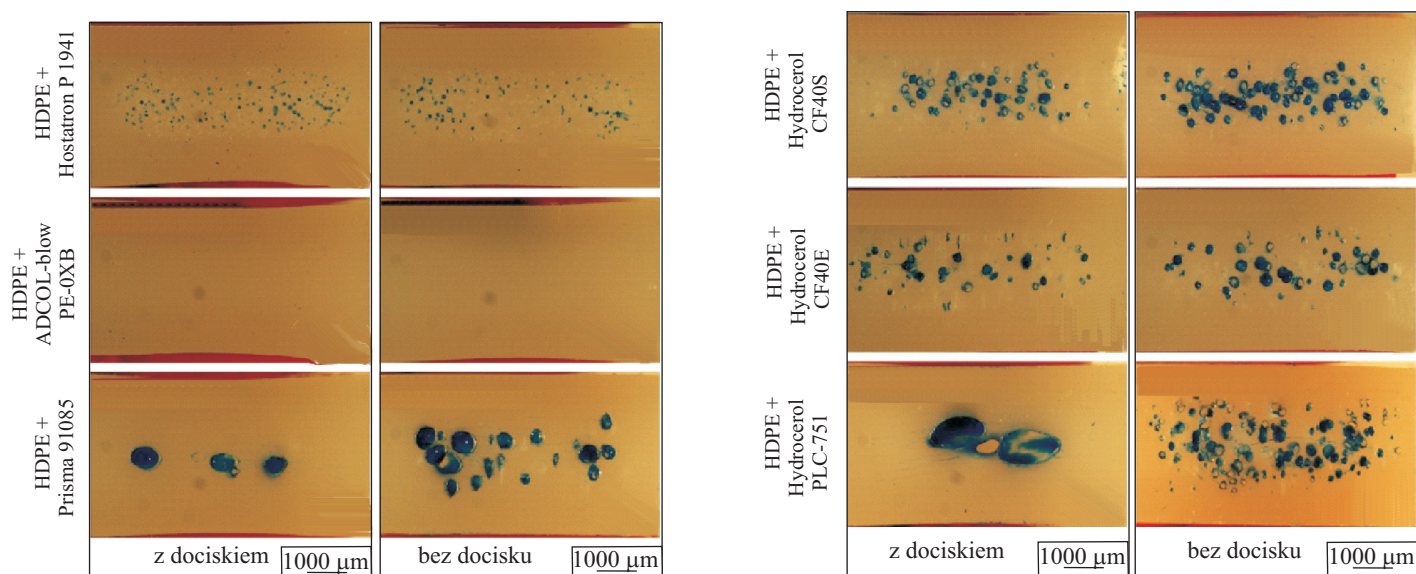
Rys. 11. Długość l spirali zestalonego tworzywa HDPE litego i tworzywa z dodatkiem różnych poroforów
Fig. 11. Length l of the spiral of solidified HDPE, solid and with addition of various blowing agents

formującym. Ponadto, duża szybkość ścinania podczas przepływu tworzywa w gnieździe wpływa na wzrost jego temperatury, co może się przyczynić do zmiany intensywności porowania. W wyniku spadku ciśnienia w kanałach doprowadzających powstaje porowaty strumień tworzywa, zestalający się szybciej niż strumień lity. Dlatego też wypraski porowate często mają inną strukturę w obszarach przy przewężce i na końcu drogi przepływu [19]. Różnice te można zauważyć na powierzchni wypraski (rys. 2c). W projektowaniu form wtryskowych do przetwórstwa tworzyw porowatych należy więc uwzględnić krótkie kanały doprowadzające tworzywo do gniazd [3].

Struktura wyprasek

W zależności od rodzaju porofoaru dodanego do przetwarzanego tworzywa uzyskano różne struktury powierzchni przekrojów wytworzonych wyprasek (rys. 12). Ze względów użytkowych (właściwości mechaniczne, stabilność wymiarowa) korzystna jest struktura o drobnych, równomiernie rozłożonych porach. Duże pory mogą wpływać na pogorszenie właściwości mechanicznych wyprasek w wyniku działania zblizzonego do oddziaływania karbu. Z kolei struktura o dużych, licznych porach może być korzystna w zastosowaniach, gdzie głównym kryterium przydatności jest mała masa wyprasek lub dobra izolacyjność cieplna bądź akustyczna, natomiast mniej istotne są właściwości wytrzymałościowe. Zastosowanie w procesie wytwarzania ciśnienia docisku w sposób istotny wpływa na powstawanie struktury porowatej. W warunkach wysokiego ciśnienia uplastycznionego tworzywa w gnieździe formy pory mają ograniczoną możliwość rozrastania, więc stosowanie docisku

w wypadku otrzymywania wyprasek porowatych jest niekorzystne. Wykazano, że w zastosowanych warunkach wtryskiwania HDPE najdrobniejsze pory można uzyskać przy użyciu porofoaru Hostatron P 1941. W wypadku użycia porofoaru ADCOL-blow PE-0XB-X1020 wypraska wykazywała strukturę o bardzo nielicznych, pojedynczych porach. Przyczyną mogły być zbyt długie kanały doprowadzające tworzywo do gniazda formy, w których podczas przepływu na skutek reakcji egzotermicznej tworzywo z porofoarem zbyt szybko się schładzało. Mógł też nastąpić szybki rozkład porofoarów (temperatura rozkładu porofoaru 135 °C), jeszcze w układzie uplastyczniającym wtryskarki lub w kanałach doprowadzających formy wtryskowej. Ponadto ilość tego porofoaru, potrzebna do prowadzenia efektywnego procesu porowania w wybranych warunkach wtryskiwania, mogła być zbyt mała. Przypuszczenia te może potwierdzać fakt, że w badaniach wydajności rozrostu porów, wskaźnika *MFR* i przetwarzalności zaobserwowano reakcję porowania tworzywa HDPE z dodatkiem tego chemicznego modyfikatora. Z zastosowaniem porofoarów Hydrocerol CF40E, CF40S i PLC-751, i przy braku docisku, wytworzono wypraski o dość podobnej strukturze, z porami o małych i średnich wymiarach. Użycie porofoaru Prisma 91085 o temperaturze rozkładu 120 °C przyczyniło się do uzyskania wyprasek o dużych, mniej licznych porach. Duże i nieliczne pory wskazują na ich szybką nukleację, być może jeszcze w układzie uplastyczniającym i rozrost w gnieździe już tylko nielicznych, pozostałych po przejściu przez przewężkę. Struktura wyprasek porowatych może być także różna w miejscach o różnej odległości od miejsca wtrysku. Wyniki badań strukturalnych zarówno w kierunku prostopadłym, jak i równoległym do miejsca doprowadzania tworzywa przedstawiono w pracy [19].



Rys. 12. Struktura wyprasek wtryskowych z HDPE z dodatkiem środków porujących wytworzonych z zastosowaniem ciśnienia docisku lub bez niego, powiększenie 10x

Fig. 12. Structure of injection molded parts produced from HDPE with addition of blowing agents, with and without holding pressure; magnification 10x

PODSUMOWANIE

Wykazano, że dodatek poroforów do przetwarzanego tworzywa pozwala w istotnym stopniu skrócić czas cyklu wtryskiwania w wyniku ograniczenia lub wyeliminowania fazy docisku, bez wyraźnego wpływu na grubość wyprasek i liczbę zapadnięć powierzchni. Stwierdzono, że rolę docisku skutecznie przejął uwalniający się w reakcji rozkładu poroforu gaz, rozprężający się w niezakrzepniętym tworzywie. Uzyskane w ten sposób wypraski charakteryzowały się dobrym odwzorowaniem gniazda formującego. Wypraski porowate wykazują jednak gorszy stan powierzchni (połysk, barwa). Wadę tę można skutecznie ograniczyć lub wyeliminować w wyniku podwyższenia temperatury formy wtryskowej w całym cyklu lub tylko w fazie wtrysku (technologia szybkiego grzania i chłodzenia, np. *Rapid Heat Cycle Molding*). Efekt zmiany barwy wyprasek, z udziałem określonego rodzaju poroforu można zminimalizować za pomocą barwników.

Stwierdzono występowanie istotnych różnic w strukturze porowatej wyprasek wytworzonych z wykorzystaniem różnych środków porujących. Dobór środka porującego zależy od oczekiwanych efektów, np. małej masy i dużych licznych porów wypraski, lub jej korzystnych właściwości mechanicznych i małych, drobnych porów. Głównym kryterium wyboru jest jednak odpowiednia relacja między temperaturą uplastycznienia tworzywa a temperaturą najbardziej intensywnego rozkładu poroforów.

Tworzywo z poroforem charakteryzuje się odmiennymi niż tworzywo lite właściwościami reologicznymi. Wskaźnik szybkości płynięcia tworzywa z udziałem poroforów był nieznacznie większy od *MFR* tworzywa litego.

Proces wtryskiwania z użyciem poroforów egzotermicznych jest trudniejszy niż proces z udziałem poroforów endotermicznych, co wynika z faktu wydzielania się ciepła w reakcji rozkładu środka porującego. Z tego względu porofory egzotermiczne są coraz rzadziej stosowane. W wypadku poroforu ADCOL-blow PE-0XB-X1020 uzyskano wypraskę o strukturze z bardzo nielicznymi, pojedynczymi porami, natomiast porowanie tworzywa z użyciem Hydrocerolu PLC-751 w tych samych warunkach procesowych było bardzo intensywne.

Dodatek do tworzywa HDPE poroforów o endotermicznej charakterystyce rozkładu pozwoliło na uzyskanie wyprasek o strukturze charakteryzującej się zarówno licznymi, gęsto rozłożonymi porami o małej średnicy (Hostatron P 1941), jak i pojedynczymi, dużymi porami gazowymi (Prisma 91085). W wypadku zastosowania Hydroceroli CF40S i CF40E otrzymano wypraski HDPE o strukturze porowatej z licznymi porami o małej i dużej średnicy.

Działanie poroforów zależy od wielu czynników, m.in. od parametrów przetwórstwa, zastosowanego tworzywa oraz rodzaju napęniaczy (np. talk może przyczynić

się do nukleacji porów [3]). Ponadto na proces porowania wpływają też takie parametry jak przeciwciśnienie uplastyczniania i poduszka masy [20]. Porównywanie efektywności procesu porowania różnych poroforów o temperaturze rozkładu 110–150 °C w jednych, wybranych warunkach przetwórstwa jest zatem zagadnieniem trudnym, dlatego też w praktyce dla każdego poroforu ustala się warunki optymalne.

LITERATURA

- [1] Sikora R.: „Przetwórstwo Tworzyw Wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1993.
- [2] Garbacz T., Palutkiewicz P.: *Cellular Polymers* 2015, 34, 189.
- [3] Bieliński M.: „Techniki porowania tworzyw termoplastycznych”, Wyd. Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz 2004.
- [4] Osswald T.A., Turng L.-S., Gramann P.J.: “Injection Molding Handbook”, Carl Hanser Publishers, Munich, Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati 2001.
- [5] Sykutera D.: Rozprawy 169, Wyd. Uczelniane UTP, Bydgoszcz 2013.
- [6] Palutkiewicz P.: Praca doktorska „Badanie zjawisk w procesie wytwarzania wyprasek wtryskowych z tworzyw termoplastycznych z poroforem”, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2011.
- [7] Hwang S.S., Chen S.Ch., Chung M.H.: “Study on the Mechanical Properties of Microcellular Injection Molded Parts”, mat. konf. ANTEC 2005, str. 776.
- [8] Bociąga E.: „Specjalne metody wtryskiwania tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 2008.
- [9] Błędzki A.K., Faruk O., Kirschling H. i in.: *Polimery* 2006, 51, 697.
- [10] Bravo V.L., Hrymak A.N.: *International Polymer Processing* 2005, 20, 149.
<http://dx.doi.org/10.3139/217.1879>
- [11] Park Ch.B.: “The Fundamentals of Microcellular Foaming in Injection Molding”, mat. konf. “The Polymer Processing Society Eighteenth Annual Meeting”, Guimaraes 2002, str. 532.
- [12] Lin Ch.K., Chen S.H., Liou H.Y., Tian Ch.Ch.: “Study on Mechanical Properties of ABS Parts in Microcellular Injection Molding Process”, mat. konf. ANTEC 2005, str. 708.
- [13] Kramschuster A., Cavitt R., Ermer D. i in.: *Polymer Engineering & Science* 2005, 10, 1408.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.20410>
- [14] Gong S., Yuan M., Chandra A. i in.: *International Polymer Processing* 2005, 20, 202.
<http://dx.doi.org/10.3139/217.1883>
- [15] Bociąga E.: „Wtryskiwanie mikroporujące (MuCell)”, w „Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych” (red. Koszul J., Bociąga E.), Częstochowskie Wydawnictwo Archidiec. Regina Poloniae, Częstochowa 2006, str. 36.

- [16] Błędzki A.K., Kirschling H., Kühn J.: *Czasopismo Techniczne, Mechanika* **2006**, z. 6-M, 47. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.602>
- [17] Foam-Injection Molding the Flexible Way, http://www.sulzer.com/el/-/media/Documents/Cross_Division/STR/2004/2004_02_10_habibi_e.pdf (data dostępu 29.07.2016).
- [18] Sykutera D., Bieliński M.: *Polimery* **2014**, 59, 602.
- [19] Bociąga E., Palutkiewicz P.: *Cellular Polymers* **2013**, 32, 257.
- [20] Palutkiewicz P., Wawrzyniak J.: *Przetwórstwo Tworzyw* **2012**, 149, 489.

Otrzymano 8 VII 2016 r.

INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW
w TORUNIU

ODDZIAŁ FARB I TWORZYW w GLIWICACH

zaprasza do udziału

w XII Międzynarodowej Konferencji

ADVANCES IN PLASTICS TECHNOLOGY

(POSTĘPY W TECHNOLOGII TWORZYW POLIMEROWYCH)

Sosnowiec, 14–16 listopada 2017 r.

Tematyka Konferencji:

- **Nowości w zakresie bazy surowcowej do produkcji tworzyw:** materiały polimerowe (żywice, mieszanki do formowania, polimery biodegradowalne, nanopolimery), kompozyty i nanokompozyty polimerowe, pigmenty i barwniki, koncentraty polimerowe, napelniacze i dodatki wzmacniające, środki pomocnicze i modyfikatory
- **Osiągnięcia w zakresie przetwórstwa tworzyw i ich stosowania**
- **Nowoczesne rozwiązania dotyczące maszyn i oprzyrządowania w przetwórstwie tworzyw**
- **Ochrona środowiska naturalnego, recykling, regulacje prawne**
- **Zagadnienia badawcze i rozwojowe oraz kontrolno-pomiarowe**
- **Trendy rynkowe**

Język konferencji: angielski i polski (symultaniczne tłumaczenie).

Czas prezentacji referatu – 25 min. (wraz z dyskusją).

Oплата konferencyjna: 1050 zł + 23 % VAT.

Termin przysłania tytułu referatu lub plakatu (w j. angielskim i polskim), skrótów (do 120 słów) oraz biografii autora (do 50 słów) – **30 czerwca 2017 r.**

Termin przysłania pełnych tekstów wystąpienia (do 10 stron formatu A4 w j. angielskim) – **31 sierpnia 2017 r.**

Jest możliwość promocji firmy w formie wkładki reklamowej, plakatu lub stanowiska promocyjnego podczas konferencji.

Informacje: mgr inż. Anna Pająk, Maria Błach, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników Oddział Farb i Tworzyw, ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice, tel. +48 (32) 231 9043; fax: +48 (32) 231 2674; e-mail: a.pajak@impib.pl

www.impib.pl