

**Maciej Heneczkowski**

**Mariusz Oleksy**

**TECHNOLOGIA PRZETWÓRSTWA TWORZYW  
SZTUCZNYCH**

**(z elementami ćwiczeń laboratoryjnych)**

**Politechnika Rzeszowska**

**Skrypt opracowany w ramach projektu "Rozszerzenie i wzbogacenie oferty edukacyjnej oraz poprawa jakości kształcenia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej", Program Operacyjny Kapitał Ludzki.**

## Spis treści

<b>1. WSTĘP</b>	<b>7</b>
1.1. Podział tworzyw sztucznych ze względu na ich zachowanie się podczas przetwarzania	7
<b>2. REOLOGICZNE PODSTAWY PRZETWÓRSTWA TWORZYW SZTUCZNYCH</b>	<b>12</b>
2.1. Modele płynięcia roztworów makrocząsteczek i stopionych polimerów	12
2.2. Zastosowanie reometrii kapilarnej do wyznaczania krzywych płynięcia polimerów	14
2.3. Zastosowanie reometrów obrotowych do wyznaczania krzywych płynięcia polimerów	20
2.4. Badanie płynności tworzyw termoutwardzalnych	25
2.5. Technologiczne metody oceny płynności tworzyw sztucznych	29
2.5.1. Oznaczanie płynności metodą spirali	29
2.6. Badanie płynności mieszanek gumowych	30
2.7. Wybrane przykłady zastosowania równań reologicznych w procesach przetwórczych	33
2.8. Literatura do rozdziałów 1 i 2	37
<b>3. DODATKI STOSOWANE W PRZETWÓRSTWIE TWORZYW SZTUCZNYCH</b>	<b>39</b>
3.1. Dodatki poprawiające właściwości przetwórcze polimerów	39
3.1.1. Środki ślizgowe	39
3.1.2. Stabilizatory termiczne	39
3.1.3. Środki tiksotropowe	45
3.2. Dodatki poprawiające właściwości użytkowe polimerów	46
3.2.1. Plastyfikatory i modyfikatory udarności	46
3.2.2. Napelniacze	49
3.2.3. Nanonapelniacze	53
3.2.4. Nośniki	55
3.2.5. Barwniki i pigmenty	57
3.2.6. Antyutleniacze	61
3.2.7. Stabilizatory UV	62
3.2.8. Środki spieniające (porofory)	64
3.2.9. Środki antyelektrostatyczne (antyelektrostatyki)	66

3.2.10. Antypireny	67
3.2.11. Monomery sieciujące	68
3.2.12. Inicjatory utwardzania i przyspieszacze	68
3.2.13. Katalizatory sieciowania	69
<b>3.3. Podsumowanie</b>	<b>70</b>
<b>3.4. Literatura do rozdziału 3</b>	<b>71</b>
<b>4. WSTĘPNE PRZETWÓRSTWO TWORZYW SZTUCZNYCH</b>	<b>72</b>
<b>4.1. Przygotowanie tworzyw do przetwórstwa</b>	<b>72</b>
4.1.1. Przygotowanie tworzyw w postaci płynnej	72
4.1.2. Przygotowanie tworzyw w postaci proszkowej	76
4.1.3. Przygotowanie tworzyw w postaci stałej z wykorzystaniem stanu płynnego polimerów	78
<b>4.2. Przygotowanie tworzyw przed przetwórstwem</b>	<b>97</b>
4.2.1. Suszenie	97
4.2.2. Tabletkowanie	99
4.2.3. Rozdrabnianie	101
<b>4.3. Formowanie wstępne</b>	<b>105</b>
4.3.1. Impregnacja	105
4.3.2. Natryskiwanie	106
4.3.3. Konfekcjonowanie	107
<b>4.4. Literatura do rozdziału 4</b>	<b>109</b>
<b>5. PRZETWÓRSTWO ZASADNICZE</b>	<b>110</b>
<b>5.1. Wytłaczanie formujące</b>	<b>110</b>
<b>5.2. Wytłaczanie z rozdmuchiwaniem do formy</b>	<b>127</b>
<b>5.3. Wtryskiwanie</b>	<b>132</b>
<b>5.4. Prasowanie</b>	<b>142</b>
5.4.1. Prasowanie tłoczne	142
5.4.2. Prasowanie przetłoczne	144
5.4.3. Prasowanie płytowe	146
<b>5.5. Formowanie bezciśnieniowe</b>	<b>147</b>



5.5.1. Odlewanie	147
5.5.2. Odlewanie rotacyjne i odśrodkowe	150
5.5.3. Wylewanie	151
5.5.4. Maczanie	154
5.5.5. Powlekanie formujące	155
5.5.6. Nanoszenie płomieniowe	158
5.5.7. Nanoszenie fluidalne	159
5.5.9. Nanoszenie elektrostatyczne	160
<b>5.6. Walcowanie formujące (kalandrowanie)</b>	<b>162</b>
<b>5.6. Laminowanie</b>	<b>167</b>
5.7.1. Laminowanie (nanoszenie) ręczne	167
5.7.2. Nawijanie połączone z nasycaniem	168
5.7.3. Przeciąganie	169
5.8. Symulacja komputerowa procesów przetwórstwa tworzyw sztucznych	170
5.9. Zastosowanie symulacji komputerowej procesu w technologii wtryskiwania	171
<b>6. WTÓRNE PRZETWÓRSTWO PÓŁPRODUKTÓW Z TWORZYW SZTUCZNYCH</b>	<b>205</b>
<b>6.1. Formowanie wtórne (termoformowanie)</b>	<b>205</b>
6.1.1. Formowanie próżniowe (termoformowanie próżniowe)	206
6.1.2. Wtórne formowanie ciśnieniowe (termoformowanie ciśnieniowe)	212
6.1.3. Gięcie wyrobów z tworzyw sztucznych	214
6.1.4. Kielichowanie rur	214
<b>6.2. Spajanie</b>	<b>215</b>
6.2.1.1. Zgrzewanie płomieniowe	216
6.2.1.2. Zgrzewanie za pomocą gorącego klina i gorącej płyty	216
6.2.1.3. Zgrzewanie tarciove	217
6.2.1.4. Zgrzewanie oporowe	218
6.2.1.5. Zgrzewanie prądami wysokich częstotliwości (dielektryczne),	219
6.2.1.6. Zgrzewanie ultradźwiękowe	222
6.2.2.1. Spawanie strumieniem gorącego powietrza	223
<b>6.3. Klejenie tworzyw konstrukcyjnych</b>	<b>223</b>
<b>6.4. Obróbka i uszlachetnianie powierzchni kształtek polimerowych</b>	<b>228</b>
6.4.1. Obróbka powierzchni wyrobów z tworzyw polimerowych	229

<b>6.4.2. Lakierowanie i barwienie powierzchni wyrobów z tworzyw sztucznych</b>	230
<b>6.4.3. Metalizacja</b>	232
<b>6.4.4. Drukowanie</b>	239
<b>6.4.5. Zamszowanie</b>	242
<b>6.5. Recykling polimerów</b>	243
<b>6. 6. Literatura do rozdziału 6</b>	246
<b>7. INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ Z PRZETWÓRSTWA TWORZYW POLIMEROWYCH</b>	<b>248</b>
<b>8. WADY WYPRASEK WTRYSKOWYCH</b>	<b>356</b>

## 1. Wstęp

Przetwórstwo tworzyw sztucznych jest interdyscyplinarną gałęzią wiedzy technicznej, do poznania której niezbędne są informacje z dziedziny chemii, fizykochemii, reologii polimerów oraz mechaniki, wytrzymałości i podstaw konstrukcji wyrobów i narzędzi. Celem niniejszego skryptu jest zapoznanie Czytelników z ogólnymi podstawami, przeglądem głównych metod przetwórstwa polimerów oraz przedstawienie eksperymentów laboratoryjnych, które w sposób praktyczny pozwolą wprowadzić wykonujących je w tę ciekawą dziedzinę techniki. Autorzy opracowania zapewniają, iż sami przeszli podobną drogę, wyrażają też nadzieję, że ich doświadczenia i przemyślenia ułatwią jej pokonanie przyszłym specjalistom technologii przetwórstwa tworzyw sztucznych. Zastosowany tu termin tworzywa sztuczne (niekiedy stosowane jest precyzyjniejsze określenie - tworzywa wielkocząsteczkowe [1]) wymaga wyjaśnienia. Rzadko się zdarza, aby do przetwórstwa stosowano jedynie polimer bez żadnych dodatków, zwykle bowiem do związku wielkocząsteczkowego wprowadza się różne substancje, których zadaniem jest poprawienie jego właściwości przetwórczych (np.: zwiększenie płynności, poprawa stabilności termicznej itp.) lub użytkowych wyrobów (zwiększenie wytrzymałości, polepszenie wyglądu, zmniejszenie ceny itp.). Otrzymana mieszanina stanowiąca kompozycję polimeru z różnymi dodatkami zwana jest więc tworzywem sztucznym (polimerowym, lub wielkocząsteczkowym).

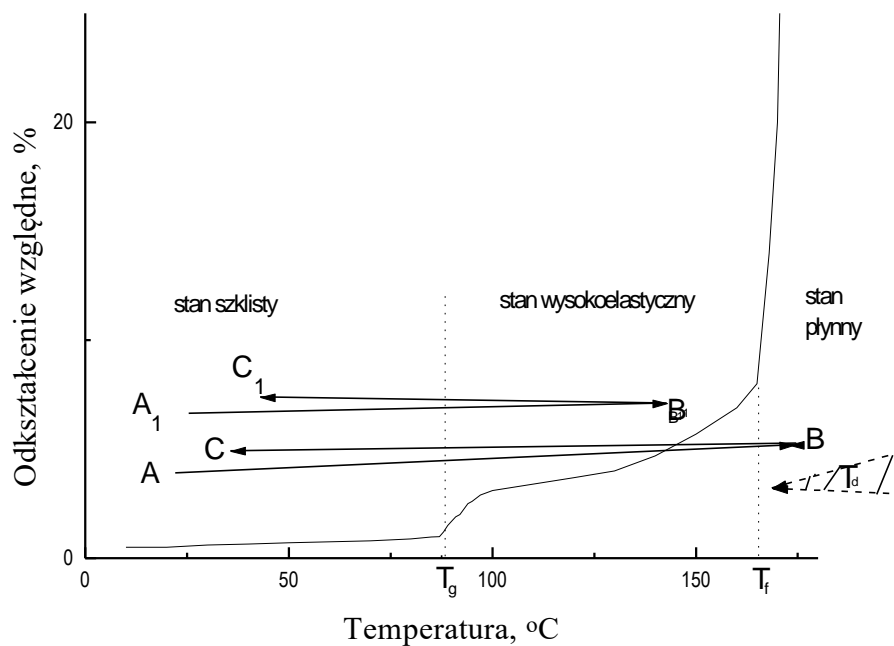
### 1.1. Podział tworzyw sztucznych ze względu na ich zachowanie się podczas przetwarzania

Ze względu na zachowanie się polimerów podczas przetwórstwa wyróżniamy następujące podstawowe typy [1, 2, 3]:

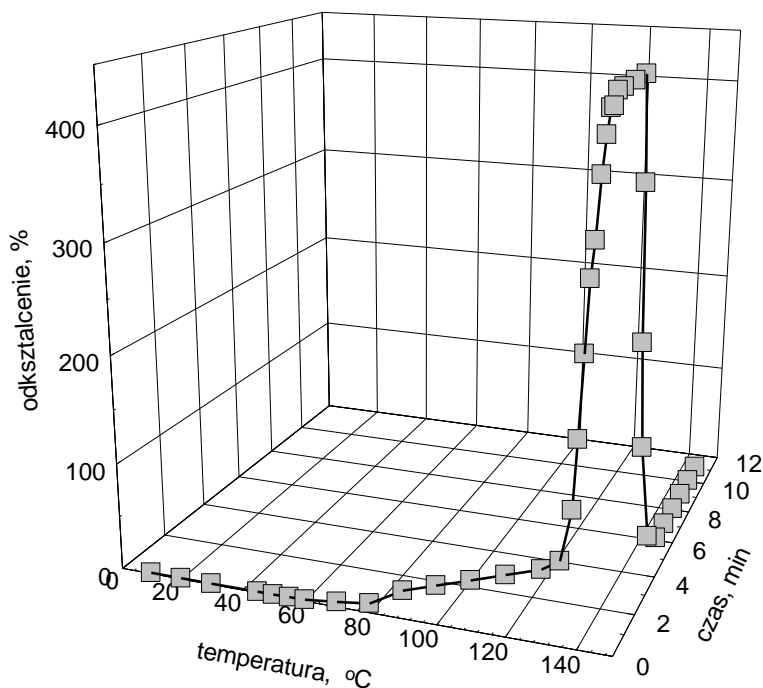
- tworzywa termoplastyczne (termoplasty) – które pod wpływem podwyższonej temperatury płyną (lub topią się) i dają się formować, a po ochłodzeniu zestalają się zachowując nadany kształt. Dzieje się tak dzięki temu, iż podczas przetwórstwa tych polimerów, przy zachowaniu odpowiednich parametrów przetwórstwa (temperatura, ciśnienie, naprężenia ścinające itp.) nie zachodzą przemiany chemiczne. Jeśli oczywiście pominiemy nieistotne przy poddaniu stopu jedno- lub dwukrotnemu cyklowi przetwórczemu procesy degradacji i termodestrukcji makrocząsteczek.
- tworzywa zdolne do sieciowania:

- tworzywa zdolne do sieciowania „na zimno” (czasami zwane chemoutwardzalnymi), tj. ulegające pod wpływem dodanych monomerów sieciujących i (lub) katalizatorów, bądź inicjatorów i przyspieszaczy reakcji tworzenia wiązań poprzecznych w temperaturze pokojowej (lub niższej), co prowadzi do zmiany ich stanu skupienia od ciekłego do zestalonego (proces utwardzania, czyli sieciowania),
- tworzywa zdolne do sieciowania „na gorąco” (zwane termoutwardzalnymi duroplastami, lub duromerami), które w miarę podwyższania temperatury początkowo przechodzą w stan płynny, a następnie ulegają sieciowaniu dając produkt nietopliwy i nierozpuszczalny. Należy zaznaczyć, że proces sieciowania może być w tym wypadku wynikiem zachodzących w podwyższonej temperaturze reakcji grup funkcyjnych zawartych w łańcuchu wyjściowej żywicy (np. sieciowanie rezolowej żywicy fenolowo-formaldehydowej wskutek polikondensacji grup hydroksymetylo-wych). Może ono też być efektem inicjowanych w podwyższonej temperaturze reakcji pewnych ugrupowań zawartych w łańcuchu polimeru z monomerem sieciującym jak to jest w przypadku nienasyconych żywic poliestrowych, styrenu (lub metakrylanu metylu) i nadtlenku p-kumenu; albo kauczuku polibutadienowego, siarki i merkaptobenzotiazolu jako przyspieszacza. Innym przykładem może być utwardzanie żywic epoksydowych diaminami aromatycznymi, bądź bezwodnikiem ftalowym lub maleinowym, które to reakcje przebiegają w podwyższonej temperaturze, zazwyczaj powyżej punktu płynięcia żywicy.

Schemat procesu formowania termoplastów i duroplastów został poglądowo przedstawiony odpowiednio na rys. 1.1 i rys. 1.2.



Rys. 1.1. Krzywa termomechaniczna bezpostaciowych termoplastów ze schematycznie zaznaczonymi warunkami ich formowania ze stopu (punkty ABC) i formowania wtórnego (punkty A<sub>1</sub>,B<sub>1</sub>,C<sub>1</sub>)  
 $T_g$  - temperatura zeszklenia,  $T_f$  - temperatura płynięcia,  $T_d$  - temperatura degradacji



Rys. 1.2. Krzywa termomechaniczna tworzyw termoutwardzalnych (w temperaturze około 145 następuje sieciowanie, utrata płynięcia i przejście do stanu szklistego)

Temperatura zeszklenia przed usieciowaniem  $\cong 75$  °C, a temperatura płynięcia przed usieciowaniem  $\cong 130$  °C

Jak łatwo można wywnioskować z powyższych schematów, przetwórstwu termoplastów towarzyszą głównie procesy o charakterze fizycznym (przemiany fazowe, płynięcie, wymiana ciepła itp.), a jeśli obrabiane polimery są wystarczająco odporne na działanie temperatury płynięcia ( $T_d \gg T_f$ ), można je przetwarzać kilkakrotnie bez obawy znacznego pogorszenia właściwości użytkowych. Polimery termoplastyczne mogą być ponadto formowane wtórnie z wykorzystaniem stanu wysokoelastycznego (rys. 1.1.). Trzeba podkreślić, że proces formowania wtórnego (rys. 1.1.) ma w dużym stopniu charakter odwracalny, to znaczy można odzyskać poprzedni kształt półwyrobu, jeśli po usunięciu naprężenia odkształcającego utrzymamy temperaturę wyższą od  $T_g$ . Proces formowania prowadzony z wykorzystaniem stanu płynnego polimeru nie ma podobnego charakteru. Jedynie zmielenie produktu i jego zawrócenie do procesu pozwala na ponowne formowanie wyrobu. Ma to szczególne znaczenie przy recyklingu materiałowym odpadów tworzyw termoplastycznych.

Przetwórstwo drugiej grupy polimerów związane jest z biegnącą chemiczną reakcją sieciowania, tj. tworzenia wiązań poprzecznych pomiędzy łańcuchami, co wiąże się z zanikiem ich płynięcia (rys.1.2.). Wykorzystanie usieciowanych produktów do ponownego przetwórstwa napotyka na poważne trudności, gdyż odzyskanie przez nie płynności wymaga zazwyczaj, przynajmniej częściowego, zniszczenia wiązań poprzecznych – czyli przeprowadzenia procesu sterowanej degradacji. Takie technologie stosowane są w recyklingu np. pianek poliuretanowych dając w efekcie półprodukty do otrzymywania PUR [4]. Podobnie zwracane są odpady mieszanek gumowych, gdyż wielosiarczkowe wiązania sieciujące są mniej odporne na działanie podwyższonej temperatury niż wiązania łańcucha polibutadienowego [5].

Przetwórstwo tworzyw polimerowych dzieli się tradycyjnie na następujące trzy grupy [2,3]:

- wstępne
- zasadnicze
- wtórne i wykańczające.

*Przetwórstwo wstępne* obejmuje techniki przygotowania tworzywa do przetwórstwa i formowanie wstępne półwyrobów. *Przetwórstwo zasadnicze* to główna gałąź przetwórstwa, w jej trakcie odbywa się proces nadania kształtu określonego produktowi. Produkt ten może być następnie poddany, w ramach *obróbki wykańczającej*, procesom formowania wtórnego, obróbki wiórowej, łączeniu z innymi elementami metodą klejenia lub zgrzewania, może także zostać dokonane uszlachetnienie jego wyglądu (np.: przez barwienie powierzchniowe, lakierowanie, zamszowanie, drukowanie, metalizację itp.). Układ niniejszego skryptu odpowiada przytoczonemu tu tradycyjnemu podziałowi.

Uwzględniając wyżej przytoczone spostrzeżenia zauważmy, iż dla przewidywania zachowania się tworzyw polimerowych w trakcie przetwórstwa istotna jest znajomość ich właściwości fizykochemicznych, reologicznych oraz podstaw procesów przenoszenia ciepła.

## 2. Reologiczne podstawy przetwórstwa tworzyw sztucznych

### 2.1. Modele płynięcia roztworów makrocząsteczek i stopionych polimerów

W trakcie procesów formowania tworzywa polimerowe występują najczęściej w postaci ciekłej: roztworów, emulsji (dyspersji), bądź stopu. Przepływ cieczy, których właściwości reologiczne nie zmieniają się w czasie wyraża równanie krzywej płynięcia wiążące naprężenie styczne ( $\tau$ ) i szybkość ścinania ( $\dot{\gamma}$ ):

$$(2.1.) \quad \tau = f(\dot{\gamma})$$

Równanie to, dla cieczy newtonowskich - o lepkości niezależnej od szybkości ścinania przybiera poniższą postać:

$$(2.2.) \quad \tau = \eta \cdot \dot{\gamma}, \text{ lub}$$

$$(2.3.) \quad \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \text{const}, \text{ jeśli temperatura i ciśnienie są stałe.}$$

Płynięcia polimerów, zarówno stopionych, jak i w postaci roztworu, bądź dyspersji nie da się opisać za pomocą powyższej prostoliniowej zależności. Nazywane są one w związku z tym cieczami nienewtonowskimi, gdyż lepkość układów polimerowych silnie zależy od szybkości ścinania. Płynięcie cieczy nienewtonowskich może być opisane różnymi zależnościami, z których do najbardziej popularnych, ze względu na prostotę i dobrą zgodność z doświadczeniem w niezbyt szerokim zakresie szybkości ścinania ( $10 < \dot{\gamma} < 10^3 \text{ s}^{-1}$ ), należy równanie potęgowe, zwane także modelem Ostwalda-de Waele [3,6]:

$$(2.4.) \quad \tau = k \dot{\gamma}^n,$$

gdzie  $k$  - współczynnik konsystencji, a  $n$  - wykładnik płynięcia.

Wielkości te są stałe dla określonej cieczy w danej temperaturze.

Inne równania stosowane w szerszym zakresie szybkości ścinania opisujące płynięcie polimerów podano poniżej [3, 6]:

- równanie Prandtl'a-Eyring'a:

$$(2.5.) \quad \dot{\gamma} = A_1 \sinh\left(\frac{\tau}{B_1}\right), \quad A_1, B_1 - \text{stałe dla danej temperatury.}$$

- równanie Carreau:



$$(2.6.) \quad \tau = \frac{A_2 \cdot \dot{\gamma}}{(1 + B_2 \dot{\gamma})^C},$$

$A_2 = \eta_0$  (dolna lepkość newtonowska - dla  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ),

$B_2, C$  - stałe dla danej temperatury,  $C = - [d(\log \eta) / d(\log \dot{\gamma})]$ .

Wadą dwóch pierwszych równań reologicznych jest wynikający z charakteru tych zależności fakt, iż dla  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  lepkość ( $\eta_0$ ) dąży do nieskończoności.

Ponieważ płynięcie polimerów w trakcie obróbki formującej odbywa się w różnych zakresach temperatury konieczna jest adaptacja przytoczonych równań do tych różnych zakresów. W tym celu najwygodniejsze jest wykorzystanie tzw. współczynnika przesunięcia temperaturowego  $a_T$ , który dla polimerów amorficznych jest określony równaniem Williamsa-Landela-Ferry'ego [3, 6, 7]:

$$(2.7.) \quad a_T = \exp \left[ - \frac{C_1 \cdot (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \right], \text{ gdzie}$$

$C_1, C_2$  - stałe dla danego polimeru,

$T_0$  - temperatura odniesienia, często przyjmuje się za nią temperaturę zeszklenia,

Dla poliolefin i wielu innych polimerów dobrze spełniana jest zależność następująca [6]:

$$(2.7a.) \quad a_T = \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \text{ gdzie}$$

$E_a$  - energia aktywacji płynięcia ( $E_\tau$  - dla ustalonego naprężenia stycznego oraz  $E_\gamma$  - dla stałej szybkości ścinania),

$R$  - stała gazowa

Po uwzględnieniu współczynnika przesunięcia wcześniej przytoczone równania reologiczne przybiorą postać uniwersalną dla różnych wartości temperatury:

$$(2.8.) \quad \tau = \left( \frac{a_T \cdot \dot{\gamma}}{k_0} \right)^{1/n},$$

$$(2.9.) \quad \tau = A_{o1} \sinh^{-1} \left[ \frac{a_T \cdot \dot{\gamma}}{B_{o1}} \right],$$

$$(2.10.) \quad \tau = \frac{A_{o2} \cdot \dot{\gamma}}{(1/a_T + B_{o2} \cdot \dot{\gamma})^{C_o}} \cdot a_T^{(1-C)}$$

Niektóre kompozycje polimerowe posiadają właściwości cieczy tiksotropowych, których lepkość zmniejsza się wraz z poddaniem ich ścinaniu, natomiast rośnie w momencie pozostawienia płynu w spoczynku [6, 8]. Szerzej zjawisko to zostanie opisane w rozdziale 3.1.3.

Dla przewidywania zachowania się polimerów w trakcie przetwórstwa konieczne jest więc wyznaczenie krzywej płynięcia, wybranie modelu i związanego z nim równania modelowego, które najlepiej przybliży dane doświadczalne, a następnie wyznaczenie jego parametrów. Do wyznaczenia równań charakteryzujących płynięcie polimerów stosuje się przyrządy zwane reometrami. Poniżej omówimy wykorzystanie reometrów kapilarnych i obrotowych do badania parametrów reologicznych układów polimerowych.

## 2.2. Zastosowanie reometrii kapilarnej do wyznaczania krzywych płynięcia polimerów

Płynięcie stopionych polimerów jest najczęściej badane za pomocą reometrów kapilarnych. Przykład prostego, obciążnikowego aparatu, tzw. plastometru przedstawiono na rys. 2.1.



Rys. 2.1. Schemat plastometru obciążnikowego stosowanego do oznaczania wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) stopionych lub upłynnionych polimerów

W przypadku przepływu przez kapilarę o przekroju kołowym, równanie krzywej płynięcia przybiera następującą, ogólną postać:

$$(2.11.) \quad (\dot{\gamma}) \equiv -\frac{dv_r}{dr} = f(\tau) ,$$

w którym  $\tau$  oznacza naprężenie styczne w punkcie określonym przez promień  $r$ , zaś  $v_r$  - liniową szybkość płynięcia w tym punkcie.

### Wyprowadzenie równania krzywej płynięcia cieczy ścinanej w kapilarze reometru spełniającej równanie potęgowe

Równowagę sił działających na elementarny cylinder cieczy płynącej w kapilarze (rys. 2.2.) można przedstawić za pomocą zależności:

$$(2.12.) \quad 2\pi \cdot r \cdot l \cdot \tau = \pi \cdot r^2 \Delta P , \quad \text{stąd:} \quad (2.13.) \quad \tau = \frac{r \Delta P}{2l}$$

gdzie:  $\tau$  - naprężenie styczne,

$l$  - długość,

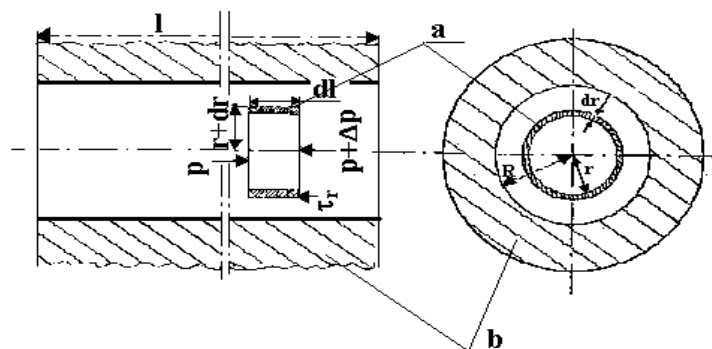
$r$  - promień,

$\Delta P$  - ciśnienie działające na elementarny cylinder płynącej cieczy.

Naprężenie styczne na ścianie kapilary ( $r=R$ ),  $\tau_w$ , wynosi:

$$(2.14.) \quad \tau_w = \frac{R \Delta P}{2l} ,$$

gdzie:  $\Delta P$  - spadek ciśnienia na długości kapilary  $l$ .



Rys. 2.2. Rozkład sił działających na lepka ciecz płynącą przez kanał o przekroju kołowym  
oznaczenia: a - fragment warstwy stopu płynącego w kapilarze (b), pozostałe symbole objaśniono w równaniach: 2.12. i 2.13.

Ponieważ na ogół nie mierzymy wartości  $\Delta P$ , wartość spadku ciśnienia oszacować można na podstawie założonego obciążenia tłoka  $G$  [N]:

$$(2.15.) \quad \tau_w = \frac{G}{2\pi R l}, \text{ ze względu na fakt, iż:}$$

$$(2.15a.) \quad \Delta P = \frac{G}{\pi R^2}$$

Uwzględniając definicję  $\dot{\gamma} \equiv \frac{dv}{dx}$ , warunki płynięcia w kapilarze o przekroju kołowym oraz zakładając, że ciecz spełnia potęgowe równanie płynięcia (2.4.), otrzymamy

$$(2.16.) \quad \dot{\gamma} = \frac{dv_r}{dr} = \left(\frac{\tau}{k}\right)^{1/n} :$$

skąd po scałkowaniu i uwzględnieniu wzoru (2.12.) uzyskamy:

$$(2.17.) \quad \int_0^{v_{\max}} dv_r = v_r = \frac{n}{n+1} \left(\frac{\Delta P}{2l \cdot k}\right)^{1/n} [R^{1+1/n} - r^{1+1/n}] \text{ oraz}$$

$$(2.18.) \quad v_{\max} = v_{r=0} = \frac{n}{n+1} \left(\frac{\tau_w}{k}\right)^{1/n} R^{1+1/n}$$

Z definicji objętościowego natężenia przepływu wynika, że

$$(2.19.) \quad Q = v_r \cdot 2\pi \cdot r dr ,$$

co po uwzględnieniu poprzednich równań prowadzi do:

$$(2.20.) \quad Q = 2\pi \cdot r \frac{n}{n+1} \left(\frac{\Delta P}{2lk}\right)^{1/n} [R^{1+1/n} - r^{1+1/n}] dr$$

$$(2.21.) \quad Q = \pi \frac{n}{3n+1} \left(\frac{R\Delta P}{2lk}\right)^{1/n} R^3$$

a po podstawieniu z równania (2.16.):

$$(2.22.) \quad Q = \frac{n}{3n+1} \pi R^3 \cdot \dot{\gamma}, \text{ zaś po przekształceniu otrzymamy:}$$

$$(2.23.) \quad \dot{\gamma} = \frac{3n+1}{n} \frac{Q}{\pi R^3},$$

co dla cieczy newtonowskiej ( $n=1$ ) upraszcza się do wzoru:

$$(2.24.) \dot{\gamma}_N = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

oraz, skoro  $Q = \frac{m}{t \cdot \rho}$ , gdzie:

$m$  - masa odcinka stopu wytłaczanego z kapilary w czasie  $t$ ,

$\rho$  - gęstość polimeru (w temperaturze ważenia)

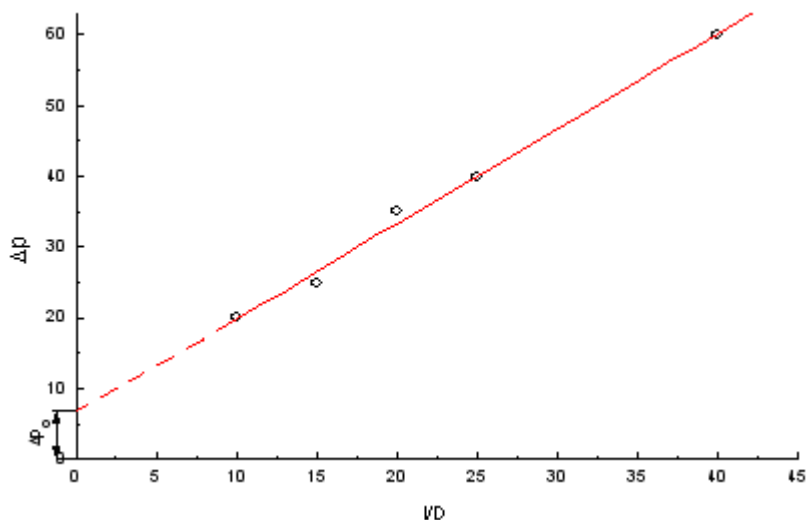
otrzymamy:

$$(2.25.) \dot{\gamma}_N = \frac{4m}{\pi R^3 \cdot t \cdot \rho} \quad \text{i}$$

$$(2.26.) \dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \cdot \dot{\gamma}_N,$$

zaś wyrażenie  $\frac{3n+1}{4n}$  nosi nazwę poprawki Rabinowitscha [6,8].

Rozważania te nie uwzględniają spadku ciśnienia na wejście stopu do kapilary, tzw. strat wlotu. Można je zaniedbać tylko jeśli kapilara jest dostatecznie długa, czyli gdy  $l/D_{\text{kapilary}} > 10$ . Jeśli zaś długość kapilary jest mniejsza trzeba zastosować poprawkę, której sposób wyznaczenia zaproponował Bagley. Metoda Bagley'a polega na wykorzystaniu faktu liniowej zależności spadku ciśnienia na pokonanie oporów płynięcia przez kapilarę o stałej średnicy od jej długości. Wystarczy zatem zastosować kilka (minimum trzy) kapilar o jednakowej średnicy i różnej długości, aby wyznaczyć zależność  $\Delta p = f(l/D)$  i ekstrapolować ją do długości równej 0. Odcięta na osi ciśnienia wartość odpowiada poprawce wlotu, inaczej zwanej poprawką Bagley'a (rys. 2.3.). Dlatego od obliczonej ze wzoru (2.15a.) wartości ciśnienia należy odjąć tę poprawkę. Modyfikację tej metody podaje Ferguson i Kembłowski [8].



Rys. 2.3. Zasada wyznaczania poprawki wlotu do kapilary (poprawka Bagley'a)

### Metodyka wyznaczania krzywej płynięcia za pomocą plastometru kapilarnego

Głównym zadaniem jest wyznaczenie współczynników równania potęgowego:  $k$  i  $n$ . Ponieważ wartość  $n$  jest nieznaną dla aktualnie badanego stopu nie można policzyć wartości  $\dot{\gamma}$  ze wzoru (2.23.). Aby na podstawie wykonanych pomiarów wyznaczyć krzywą płynięcia stopionych polimerów spełniających równanie potęgowe, należy postępować następująco:

- obliczyć naprężenie styczne  $\tau_w$  (równania: 2.14. i 2.15a.) i szybkość ścinania dla badanej cieczy, tak jakby spełniała ona prawo Newtona -  $\dot{\gamma}_N$  (2.25.),
- sporządzić zależność  $\lg \tau_w = f(\lg \dot{\gamma}_N)$ , która powinna być prostą (analitycznie: metodą najmniejszych kwadratów lub graficznie) i obliczyć wartość -  $\lg k$  oraz współczynnika nachylenia prostej -  $n$
- obliczyć poprawioną wartość szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  ( równanie 2.23.),
- obliczyć (lub wykreślić) zależność  $\lg \tau_w = f(\lg \dot{\gamma})$  i podać poprawione wartości współczynników tego równania,
- sporządzić zależność lepkości ( $\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}}$ ) od szybkości ścinania:  $\eta = f(\dot{\gamma})$ .

## Zastosowanie reometrii kapilarnej do badania właściwości przetwórczych polimerów

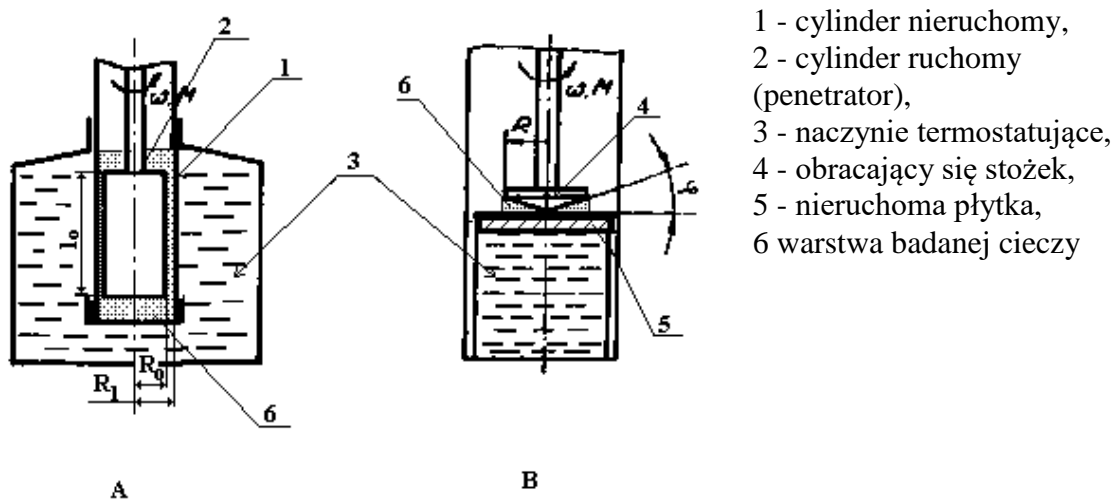
Reometry kapilarne stosowane są powszechnie do badania technologicznych właściwości stopionych termoplastów. Najważniejsze z nich to: masowy i objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia (skrót z angielskiego odpowiednio: MFR - *melt flow rate* i MVR - *melt volume rate*), krzywe płynięcia. Najbardziej rozpowszechnione są proste obciążnikowe aparaty kapilarne zwane plastometrami używane do oznaczeń MFR (rys. 2.1.). Plastometry zawdzięczają swe zastosowanie do badania stopionych polimerów takim zaletom jak: prostota budowy i obsługi, dobra powtarzalność wyników. Fakt, że próbka po zbadaniu jej płynności opuszcza aparat zapobiega przegrzewaniu się stopu i gromadzeniu w cylindrze pomiarowym produktów rozkładu. Wadami metody są:

- ◇ straty ciśnienia na pokonanie oporów wlotu stopu do kapilary, które dla krótkich kapilar wymagają uwzględnienia poprawki Bagley'a
- ◇ straty wylotu z kapilary
- ◇ poślizg na ściance, powodujący zmianę warunków brzegowych całkowania równania (2.17.). Można go oszacować oznaczając krzywe płynięcia dla kilku kapilar o równej długości i różnej średnicy.

Pomiary plastometryczne wykorzystywane są również do przeprowadzenia pewnych testów technicznych, które bywają przydatne do oceny zachowania się stopu podczas jego przetwórstwa zwłaszcza metodą wytłaczania. I tak wiele norm krajów europejskich zaleca, aby podczas badania MFR oznaczać na próbkach wytłaczanych odcinków współczynnik rozszerzenia strugi (zwany także współczynnikiem spęcznienia stopu, z angielskiego: *melt swelling ratio*),  $\beta$  ( $\beta = d_w/d_k$ , gdzie  $d_w$  oznacza średnicę wytłaczanego odcinka stopu, zaś  $d_k$  - średnicę kapilary użytej do oznaczeń). Spęcznienie stopu jest miarą lepkościowych właściwości polimeru i ma istotny wpływ na jakość wytłaczanych z niego profili [9]. Inną cechą polimeru, którą można wyznaczyć podczas badania krzywej płynięcia jest tzw. krytyczne naprężenie styczne, po przekroczeniu którego następuje uszkodzenie powierzchni wytłaczanego odcinka: efekt „skóry rekina” („*sharkskin*”) i pofałdowanie powierzchni wytłoczony („*melt fracture*”). Pojawiające się podczas wytłaczania tego typu efekty mogą radykalnie pogarszać jakość powierzchni (wzrost jej chropowatości) produkowanych wyrobów. Dlatego wyznaczenie krytycznego naprężenia stycznego (rzadziej krytycznej szybkości ścinania) podczas pomiarów plastometrycznych ma duże znaczenie technologiczne.

### 2.3. Zastosowanie reometrów obrotowych do wyznaczania krzywych płynięcia polimerów

Badanie krzywych płynięcia za pomocą reometrów obrotowych polega na pomiarze momentu obrotowego na ścianie cylindra (bądź innego elementu pomiarowego) znajdującego się wewnątrz cieczy poddawanej ścinaniu między dwoma walcami, z których wewnętrzny jest ruchomy a zewnętrzny – nieruchomy (rys. 2.4.). Możliwy jest także odwrotny układ.

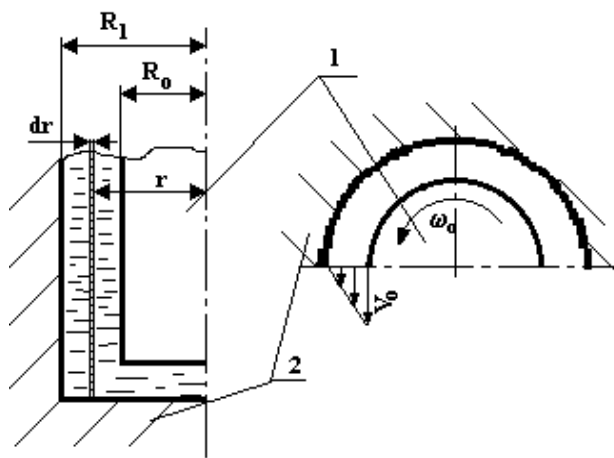


Rys. 2.4. Schemat naczynka pomiarowego w reometrze typu : A - cylinder-cylinder; oraz B - stożek-płytki

Wskutek oporu badanej substancji obrót walca jest hamowany tym bardziej im większa jest lepkość cieczy. Ruchomy cylinder wewnętrzny połączony jest z urządzeniem pomiarowym, którego wskazania są proporcjonalne do naprężenia stycznego działającego na ścinaną ciecz. Na rysunku pokazano również schemat reometru obrotowego typu stożek - płytka, w którym elementami pomiarowymi są obracający się stożek o kącie nachylenia  $\varphi$  oraz nieruchoma płytka. Inne stosowane rozwiązania to reometry płytka-płytki oraz obracający się cylinder w naczyniu o „nieskończenie” dużej średnicy (wiskozymetr Brookfielda).



## Płynięcie cieczy w reometrach typu cylinder-cylinder (ciecze newtonowskie)



1. – obrotowy cylinder, o promieniu  $R_0$
2. – nieruchomy cylinder o promieniu  $R_1$

Rys. 2.5. Rozkład liniowych prędkości płynięcia w reometrze obrotowym cylinder-cylinder

Po uwzględnieniu geometrii kanału, w którym odbywa się płynięcie szybkość ścinania jest określona poniższym wzorem:

$$(2.27.) \quad \dot{\gamma} = r \frac{d\omega}{dr},$$

zaś siła tarcia ( $F_T$ ) powodująca hamowanie obracającego się cylindra działająca na element cieczy o promieniu  $r$  - następującym:

$$(2.28.) \quad F_T = 2 \pi r l_0 \tau$$

$l_0$  - długość (wysokość) cylindra obrotowego (rys. 2.5.)

$\tau$  - naprężenie styczne działające na cylinder cieczy o promieniu  $r$ .

Z kolei moment skręcający (hamujący) ( $M_t$ ) działający na cylinder o promieniu  $r$  obliczony może być ze wzoru:

$$(2.29.) \quad M_T = F_T r = 2 \pi r^2 l_0 \tau,$$

Stąd można wyznaczyć wartość naprężenia stycznego na ścianie penetratora  $\tau_{R_0}$ :

$$(2.30.) \quad \tau_{R_0} = \frac{M_T}{2 \pi l_0 R_0^2} = z_\alpha M_T, \text{ gdzie}$$

$z_\alpha$  - stała naczynia pomiarowego przyrządu.

Przy założeniu, iż badana ciecz spełnia prawo Newtona (2.2.) oraz po uwzględnieniu równania (2.27.) uzyskamy:

$$(2.31.) \quad M_T = 2 \pi l_0 r^3 \eta \frac{d\omega}{dr},$$

które po scałkowaniu w granicach  $r = R_1 - \omega = 0$  i  $r = R_0 - \omega = \omega_0$  zostaje przekształcone w:

$$(2.32.) \quad M_T = \frac{4 \pi l_0 \eta \omega_0}{\frac{1}{R_0^2} - \frac{1}{R_1^2}},$$

A zatem lepkość polimeru można określić z wzoru uwzględniającego geometryczne parametry przyrządu:

$$(2.33.) \quad \eta = \frac{1}{4 \pi l_0} \left( \frac{1}{R_0^2} - \frac{1}{R_1^2} \right) \frac{M_T}{\omega_0} = A_\alpha \frac{M_T}{\omega_0}$$

$A_\alpha$  - stała danego układu cylindrów reometru obrotowego,

$M_T$  - mierzony moment skręcający na ścianie penetratora,

$\omega_0$  - prędkość kątowna penetratora.

Szybkość ścinania na ścianie penetratora może zostać obliczona z poniższego wzoru otrzymanego przez podstawienie do równania (2.2.) wzorów na  $\tau_{ro}$  (2.30.) i  $\eta$  (2.33.):

$$(2.34.) \quad \dot{\gamma}_N = \frac{2 \omega_0}{R_0^2 \left( \frac{1}{R_0^2} - \frac{1}{R_1^2} \right)} = \frac{4 \pi n_0}{R_0^2 \left( \frac{1}{R_0^2} - \frac{1}{R_1^2} \right)} = w_\alpha n_0,$$

gdzie:  $n_0$  - prędkość obrotowa penetratora (częstość obrotów),

$w_\alpha$  - stała naczynia pomiarowego reometru.

Po wprowadzeniu podstawienia:  $S = R_1/R_0$  równanie to sprowadza się do nieco wygodniejszej postaci:

$$(2.35.) \quad \dot{\gamma}_N = \frac{4 \pi n_0}{\left( 1 - \frac{1}{S^2} \right)}.$$

Pomiar krzywej płynięcia cieczy newtonowskiej za pomocą reometru obrotowego dla wybranego układu cylinder-cylinder sprowadza się zatem do odczytywania wskazań miernika momentu skręcającego dla zmienianych prędkości obrotowych penetratora. Następnie, dla obliczenia wartości naprężeń stycznych, szybkości ścinania i lepkości, można skorzystać ze wzorów: (2.30), (2.33) i (2.35.). W praktyce postępuje się nieco inaczej: znając, lub wyznaczając na podstawie poprzedniego badania cieczy wzorcowych o znanej lepkości, stałe naczynek pomiarowych wystarczy podstawić je do odpowiednich wzorów, co znakomicie upraszcza obliczenia.

## Wyznaczanie krzywych płynięcia cieczy nienewtonowskich za pomocą reometrów typu cylinder-cylinder

Jak to wskazano już w punkcie 2.3. niniejszego rozdziału ciecze polimerowe rzadko spełniają newtonowskie prawo lepkości, więc badanie ich właściwości za pomocą reometrów obrotowych musi uwzględnić ten fakt. W przypadku badania cieczy nienewtonowskich można skorzystać z ogólnego równania Kriegera i Marona [8], który wprowadza poprawkę do wzoru (2.35.) na szybkość ścinania:

$$(2.36.) \quad \dot{\gamma} = \frac{4 \pi n_0}{1 - \frac{1}{S^2}} \left\{ 1 = K_1 \left( \frac{1}{n'} - 1 \right) + K_2 \left[ \left( \frac{1}{n'} - 1 \right)^2 + \frac{d\left(\frac{1}{n'} - 1\right)}{d(\log M_T)} \right] \right\},$$

gdzie  $K_1$  i  $K_2$  to stałe naczyń pomiarowego określone następującymi zależnościami:

$$(2.37.) \quad K_1 = \frac{S^2 - 1}{2 S^2} \left( 1 + \frac{2}{3} \ln S \right)$$

$$(2.38.) \quad K_2 = \frac{S^2 - 1}{6 S^2} \ln S ,$$

a  $n'$  to:

$$(2.39.) \quad n' = \frac{d(\log M_T)}{d(\log n_0)}$$

Praktycznie pochodną  $n'$  wyznacza się z graficznej zależności  $M_T = f(n_0)$ . Postać poprawki ma uogólniony charakter i jest słuszna dla cieczy o dowolnym modelu reologicznym.

W przypadku cieczy polimerowych spełniających prawo potęgowe równanie (2.36.) upraszcza się do postaci:

$$(2.40.) \quad \dot{\gamma}_{\text{exp}} = \frac{4 \pi n_0}{n'_{\text{exp}} \left[ 1 - \left( \frac{1}{S} \right)^{2/n'_{\text{exp}}} \right]}, \text{ gdzie}$$

$$(2.41.) \quad n'_{\text{exp}} = \frac{d(\log \tau_R)}{d(\log \dot{\gamma}_N)}$$

jest nachyleniem krzywej zależności naprężenia stycznego od

szybkości ścinania przy założeniu, że ciecz spełnia prawo Newtona. Obliczona wartość  $n'_{\text{exp}}$

jest wykładnikiem płynięcia  $n$  z równania (2.4.), który podstawiony do wzoru (2.40.) pozwala na wyznaczenie poprawionej szybkości ścinania i lepkości cieczy spełniającej prawo potęgowe.

### **Zastosowanie reometrii obrotowej**

Reometry obrotowe różnych typów stosowane są najczęściej do badania właściwości reologicznych roztworów, dyspersji polimerów i oligomerów, również i takich, które wykazują tiksotropię. Ta ostatnia właściwość cieczy wymaga rejestracji zmian jej lepkości w czasie przy ustalonej szybkości ścinania, co jest szczególnie łatwe w przypadku reometrów obrotowych. Omawiane aparaty znajdują rzadsze zastosowanie w przypadku stopionych polimerów, do których badania tradycyjnie wykorzystywane są reometry kapilarne. Wynika to między innymi z jednej z podstawowych wad przyrządów obrotowych, tzw. błędu cieplnego i faktu długotrwałego przebywania stopu w aparacie podczas badania. Dla polimeru, który w temperaturze płynięcia może ulegać niekorzystnym procesom degradacji, przebywanie w komorze pomiarowej wraz z ewentualnymi produktami destrukcji może sprzyjać przyspieszeniu tych niekorzystnych procesów i niepowtarzalności wyników oznaczeń. Podobnie błąd cieplny, polegający na trudnościach z dokładnym wytermostatowaniem próbki polimeru w komorze, spowodowanych wydzielaniem się ciepła wskutek płynięcia i kłopotów z jego odprowadzeniem na zewnątrz, sprzyja miejscowemu przegrzewaniu się stopu i rozpoczęciu reakcji degradacji. Inne ograniczenia tej metody wynikają z popełnianych możliwych błędów towarzyszących pomiarom:

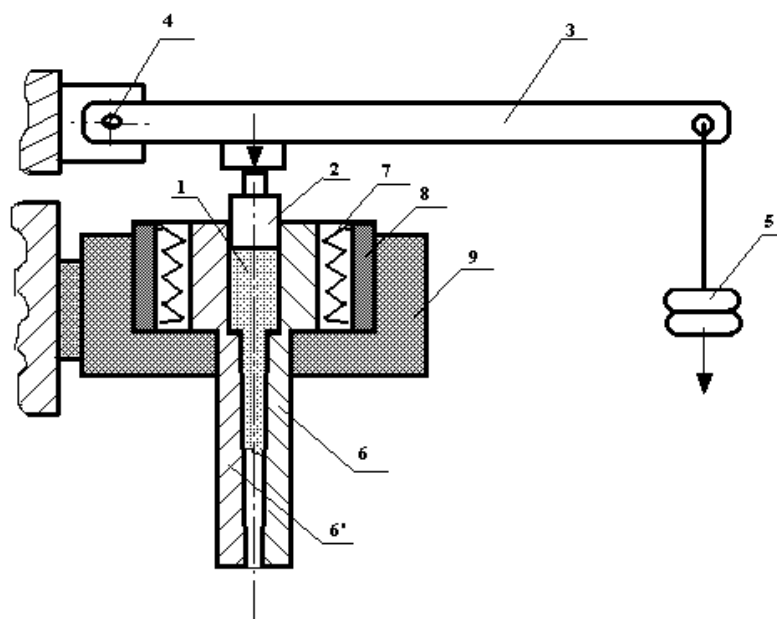
- ◇ efekty zakończenia cylindra: denny i brzegowy [9],
- ◇ poślizg cieczy na ścianie cylindrów, co zmienia profil rozkładu prędkości w szczelinie (rys. 2.5.), a zatem zmieniają się warunki brzegowe całkowania równania (2.31.). Współczynnik poślizgu można wyznaczyć przez zastosowanie kilku naczyń pomiarowych ( $\geq 3$ ) o różnym stosunku promieni cylindrów.
- ◇ zaburzenia przepływu laminarnego, które pojawiają się w przypadku dużych prędkości obrotowych cylindrów i cieczy o niewielkiej lepkości, a zatem rzadko dotyczy to roztworów polimerów [10],

## 2.4. Badanie płynności tworzyw termoutwardzalnych

Do badania płynności termoutwardzalnych mieszanek polimerowych (tłoczyw termoutwardzalnych) stosowanych jest kilka metod, z których omówimy dwie:

- Raschiga-Krahla - jedną ze starszych, typowo technologiczną, używaną do klasyfikacji tłoczyw pod względem plastyczności, a przeznaczonych głównie do prasowania tłoczego (rys. 2.6.),
- Plastograf obrotowo-osylacyjny (rys. 2.8.)

Pomiar plastyczności prasowniczej tłoczyw termoutwardzalnych metodą Raschiga-Krahla polega na prasowaniu badanej próbki w dwudzielnej formie w kształcie zwężającego się ku dołowi pręta (rys. 2.7.), otwartej w dolnej części (rys. 2.6., p. 6 i 6'). Ciśnienie prasowania wywierane jest przez nacisk obrotowo zamocowanego ramienia (rys. 2.6., p. 3 i 4) obciążonego odważnikami (rys. 2.6. p. 5). W trakcie prasowania następuje wypływ tłoczywa z części cylindrycznej do stożkowej formy aż do momentu gdy jego lepkość wzrośnie wskutek sieciowania polimeru na tyle, iż nie będzie ono w stanie pokonać zwiększających się oporów płynięcia. Długość uzyskanej wypraski (rys. 2.7.) jest miarą plastyczności tłoczywa.

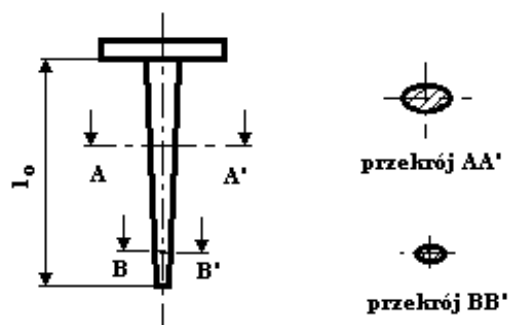


Rys. 2.6. Zasada pomiaru plastyczności prasowniczej tłoczyw termoutwardzalnych metodą Raschiga-Krahla

1 - badane tłoczywo termoutwardzalne, 2 - tłok formy, 3 - ramię obciążające, 4 - punkt obrotu ramienia, 5 - znormalizowane obciążniki, 6, 6' - dwudzielna, ogrzewana forma: lewa (6) i prawa (6'), 7 - układ termostatujący, 8 - izolacja cieplna, 9 - pierścień mocujący formę.

Tłoczywa klasyfikowane są więc na podstawie długości uzyskanych wyprasek następująco:

- ◇ < 50 mm - plastyczność niewystarczająca do prasowania tłocznego,
- ◇ 50÷90 mm - mała plastyczność,
- ◇ 90÷120 mm - średnia plastyczność,
- ◇ 120÷150 mm i powyżej - duża plastyczność.



Rys. 2.7. Wypraska uzyskiwana po badaniu plastyczności prasowniczej metodą Raschiga-Krahla. Wymiar  $l_0$  stanowi miarę plastyczności prasowniczej (płynności) tłoczywa

Dodajmy, iż pomiar plastyczności tłoczywa tą metodą daje wynik, który jest wystarczający dla oceny przydatności badanych do prasowania tłocznego, natomiast zawodzi w przypadku bardziej nowoczesnych technologii: prasowania przetłocznego i wtryskowego. Wynika to z faktu, iż na oznaczoną plastyczność ma wpływ zarówno lepkość kompozycji, jak i reaktywność żywicy. I tak: kompozycje o dużej lepkości, lecz małej reaktywności mogą dawać kształtki o stosunkowo dużej długości, więc i dużej plastyczności prasowniczej, co będzie wynikiem mylącym dla projektowania procesu wtryskiwania. Ponadto metodą Raschiga-Krahla nie można ocenić czasu przebywania tłoczywa w stanie płynnym, co jest bardzo istotne na przykład dla określenia maksymalnego czasu pozostawiania polimeru w części uplastyczniającej wtryskarki bez obawy o jego zżelowanie w cylindrze. Te problemy pozwala rozwiązać zastosowanie reometru oscylacyjno-obrotowego.

Reometr oscylacyjno-obrotowy jest aparatem przystosowanym konstrukcyjnie do oznaczania lepkości tworzyw chemo- i termoutwardzalnych (rys. 2.8.). Do tych tworzyw, ze względu na ich usieciowanie na końcu pomiaru, stosowane są najczęściej jednorazowe naczynia pomiarowe: płytki dolna i rotor górny (rys. 2.9). Próbkę polimeru, najczęściej wprowadzana jest na powierzchnię dokładnie wytermostatowanej w odpowiedniej temperaturze na dolnej płytce reometru. Potem następuje zbliżenie rotora do płytki na odległość pomiarową, np. do uzyskania grubości warstwy żywicy 1 mm. Nadmiar kompozycji jest usuwany za pomocą szpachelki, po czym rozpoczyna się pomiar właściwości reologicznych badanego materiału podczas wykonywania przez rotor oscylacji przy zadanej ich amplitudzie. Podczas pomiaru możliwa jest rejestracja zmian: modułu zachowawczego

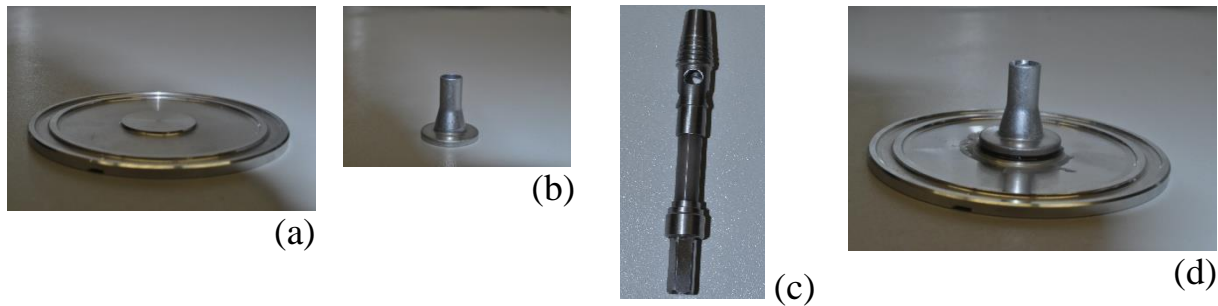
( $G'$ ), stratności ( $G''$ ), zespolonego oraz lepkości, a także warunków prowadzenia badania: temperatury, kąta oscylacji itp.



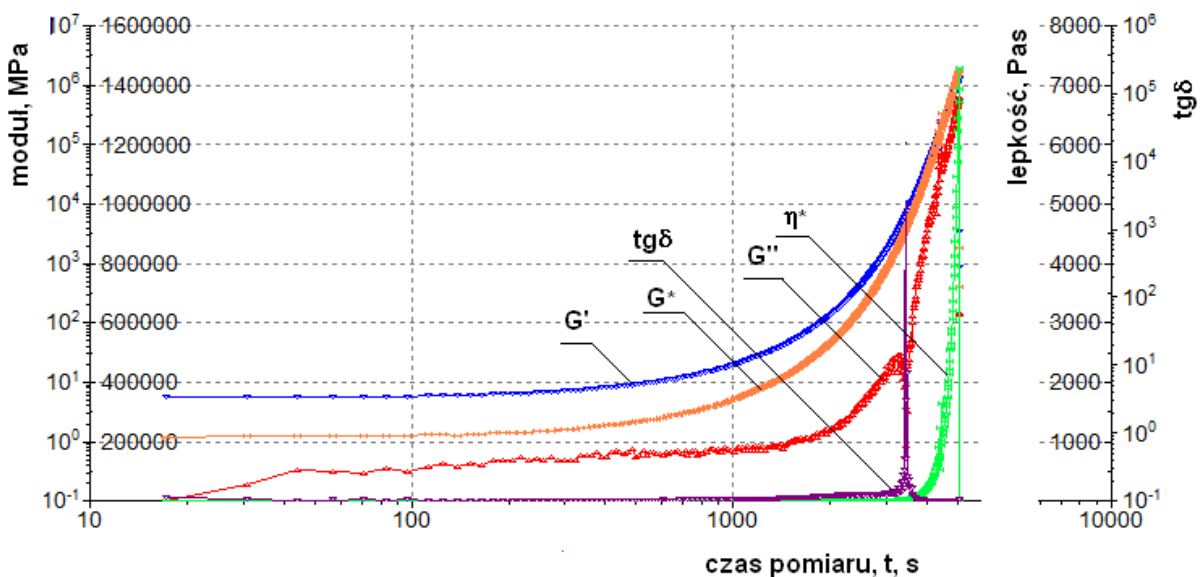
Rys. 2.8. Widok reometru oscylacyjno-obrotowego typu RheoStress 6000 przystosowanego do pomiarów reologicznych polimerów zdolnych do sieciowania

1 – układ napędowy i pomiaru momentu obrotowego, 2 – rotor (stożek lub płytkę), 3 – płytkę pomiarową, 4 – moduł termostatowania z układem Peltiera i połączeniem z systemem sterowania.

Za czas żelowania przyjmuje się moment, kiedy wartości modułu zachowawczego ( $G'$ ) i modułu stratności ( $G''$ ) zrównają się, czyli  $\text{tg } \delta = 1$  (rys. 2.10). Oznacza to bowiem, że utwardzająca się żywica przestaje traci właściwości plastyczne, a staje się ciałem sztywnym [10].



Rys. 2.9. Jednorazowe naczynie pomiarowe reometru Rheostress 6000 służące do pomiarów reologicznych tworzyw zdolnych do sieciowania: płytkę dolną (a) i wymienną końcówkę rotora (b) wraz z trzpieniem mocującym (c) oraz wygląd naczynka po usieciowaniu polimeru (d)



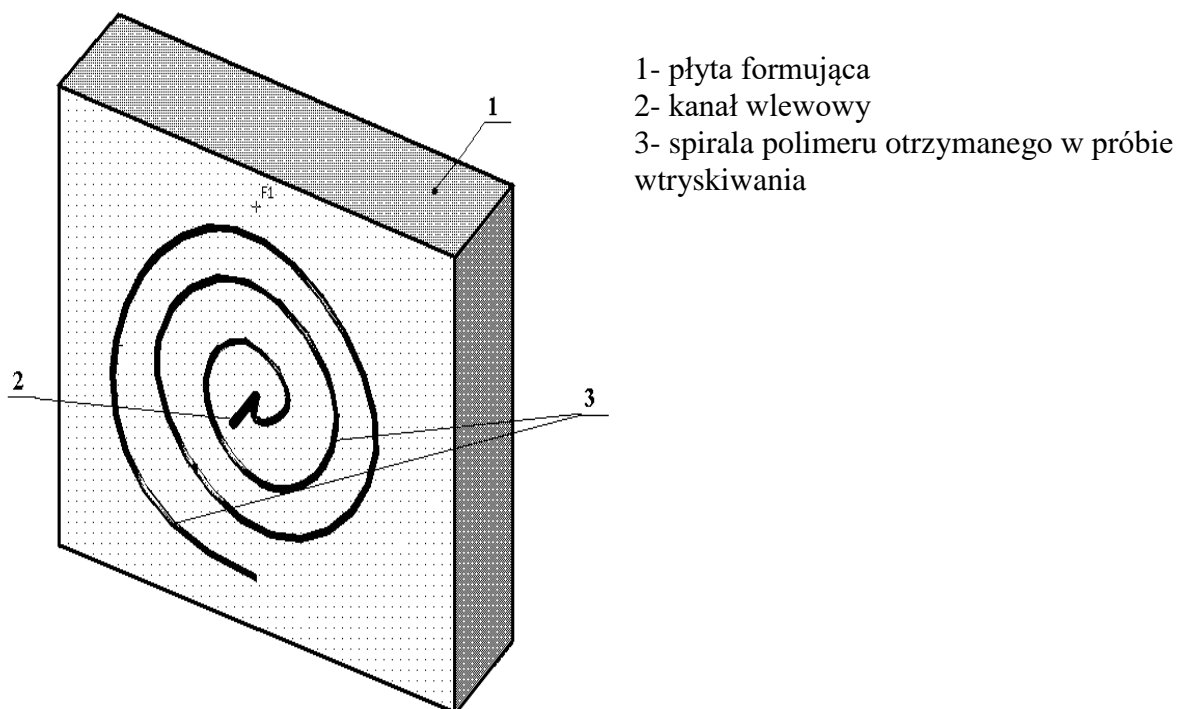
Rys. 2.10. Krzywe reologiczne żywicy epoksydowej z dodatkiem trietylenotetraminy otrzymane za pomocą reometru RheoStress 6000 w temperaturze 40 °C, oznaczenia:  $G'$  – moduł zachowawczy,  $G''$  – moduł stratności,  $G^*$  – moduł zespolony,  $\text{tg } \delta$  – tangens kąta stratności mechanicznej,  $\eta^*$  – lepkość zespolona



## **2.5. Technologiczne metody oceny płynności tworzyw sztucznych**

### **2.5.1. Oznaczanie płynności metodą spirali**

Popularnym technologicznym sposobem oznaczania płynności tworzyw, zarówno termoplastycznych jak i duroplastów, w procesie wtryskiwania lub prasowania tłoczego, bądź przetłocznego jest tzw. metoda spirali. Polega ona na wykorzystaniu w tym celu formy na spiralę, do której jest wtryskiwane, lub w której jest prasowane, badane tworzywo. Punkt wtrysku stopu do formy umieszczony jest centralnie (rys. 2.11.). Spirala ma przekrój trapezowy lub kołowy, zmniejszający się w sposób ciągły w miarę oddalania się od kanału wlewowego 35 do 5 mm<sup>2</sup>, Długość spirali waha się od 70-145 cm. Miarą płynności stopu jest w tej sytuacji długość wypełnionej tworzywem części formy, a zatem długość otrzymanej wypraski. Pomiar płynności stopu polimerowego polega na wtrysnięciu go do formy przy zadanych określonych parametrach: temperaturze stopu i formy, ciśnieniu, szybkości wtrysku, czasie docisku i zmierzeniu długości uzyskanej spirali. Miarą płynności stopu w danych warunkach jest więc długość otrzymanej kształtki, stąd często gniazdo formy ma naniesioną podziałkę w cm. Zaletą tego sposobu pomiaru płynności tworzywa jest możliwość jego zastosowania zarówno dla termoplastów [11], jak i dla duroplastów [12]. Wadą zaś to, iż test ten jest w dużym stopniu zależny od urządzenia (forma, wtryskarka, prasa), za pomocą którego wykonano go i wynikłe stąd trudności ze znormalizowaniem metody.



Rys. 2.11. Wygląd płyty formującej spiralę wraz z wypraską

### 2.5.2. Plastyczność tłoczyw zbrojonych włóknami

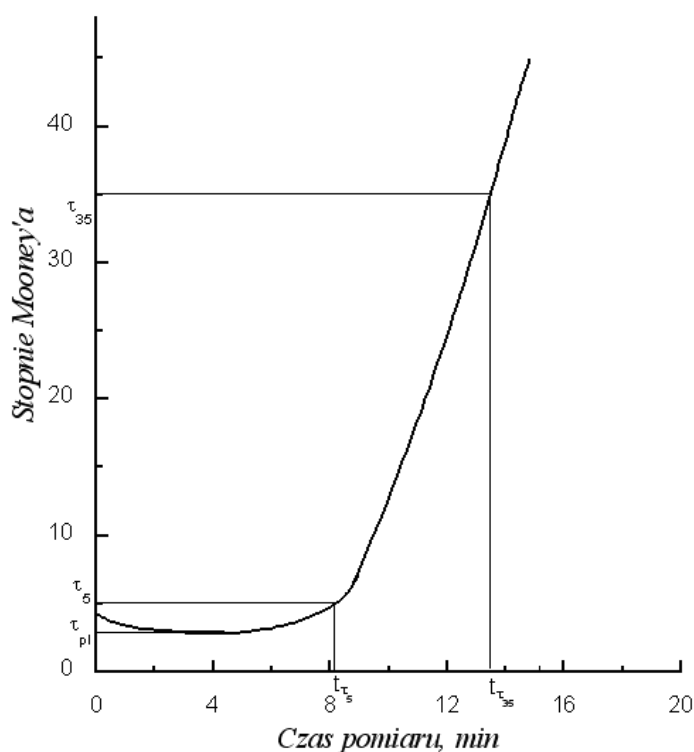
W ostatnich latach wobec rozwoju tłoczyw wzmocnionych włóknami typu: BMC (*bulk molding compound* – tłoczywa proszkowe lub pastowate) i SMC (*sheet molding compound* – tłoczywa płytowe) zaistniała konieczność opracowania metod oceny ich prasowalności. Jeden z bardziej interesujących sposobów opisano w pracy Królikowskiego i współpracowników [13], gdzie głównym elementem urządzenia jest forma wyposażona w czujniki przesuwu, ciśnienia i temperatury podłączone poprzez wzmacniacz i kartę pomiarową do komputera. W wyniku uzyskuje się przebiegi przesuwu rdzenia, zmian ciśnienia, temperatury w formie, co pozwala na ustalenie optymalnych parametrów przetwórczych dla danego tłoczywa.

## 2.6. Badanie płynności mieszanek gumowych

Zmiany właściwości reologicznych mieszanek gumowych przypominają pod wieloma względami podobne zmiany dla wyżej omówionych tłoczyw termoutwardzalnych. Najbardziej rozpowszechnione są w tym przypadku metody plastometryczne z wykorzystaniem poniższych przyrządów:

- plastografu Mooney'a
- plastografu z oscylującym rotorem.

Zasada działania plastografu Mooney'a jest zbliżona do reometru obrotowego cylinder-cylinder, w którym komorę pomiarową zbudowano tak, jak pokazano to na rys. 7.4.1. (rozd. 7). Uzyskany plastogram (rys. 2.12.) jest nieco zbliżony do wcześniej omówionego dla duroplastów.



$\tau_{pl}$  - minimalna lepkość  
mieszanki gumowej w stanie  
plastycznym  
 $\tau_5$  - lepkość mieszanki  
gumowej większa od  
minimalnej o 5 jednostek  
wskutek biegnącej reakcji  
 $\tau_{35}$  - lepkość mieszanki  
gumowej większa o 30  
jednostek Mooney'a  
 $t_{\tau_5}$  - czas podwulkanizacji

Rys. 2.12. Plastogram mieszanki gumowej otrzymany za pomocą plastografu Mooney'a ( w stałej temperaturze).

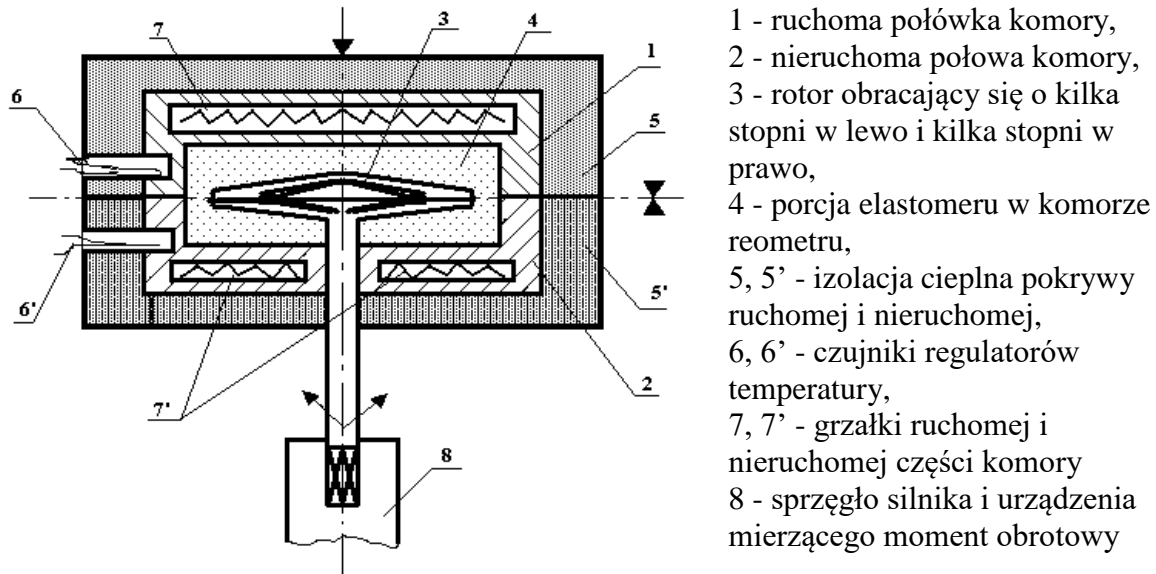
Szybkość wulkanizacji  $V_{30}$  można ocenić na podstawie wzoru zbliżonego do (2.42.)

$$(2.43.) \quad V_{30} = \frac{\tau_{35} - \tau_5}{t_{\tau_{35}} - t_{\tau_5}} = \frac{30}{t_{\tau_{35}} - t_{\tau_5}}$$

Zastosowanie plastografu Mooney'a w technologii mieszanek gumowych ograniczone jest praktycznie do wyznaczenia lepkości w stanie plastycznym i parametrów podwulkanizacji. Do wyznaczenia optymalnego czasu wulkanizacji mieszanek gumowych stosowane są reometry z oscylującym rotorem, których zasadę działania przedstawiono na rys. 2.13.

Plastograf z oscylującym rotorem, chociaż jest także typem reometru obrotowego, różni się istotnie od wcześniej opisanych przyrządów zasadą działania i konstrukcją. Rotor wykonuje częściowe obroty wokół własnej osi (zależnie od elastyczności badanej mieszanki

gumowej od 1 do 5 stopni) początkowo w kierunku zgodnym, a następnie w kierunku przeciwnym z ruchem wskazówek zegara. Sprawia to efekt oscylacji rotora. Dzięki takim ruchom rotora w trakcie badania następuje początkowo płynięcie mieszanki, a potem w miarę zaniku przez nią płynności pojawia się odkształcenie wysokoelastyczne na tyle małe, że nie prowadzące do zerwania próbki, jak to ma miejsce w przypadku plastografu Mooney'a. Przebieg typowego plastogramu został przedstawiony na rysunku 2.14.

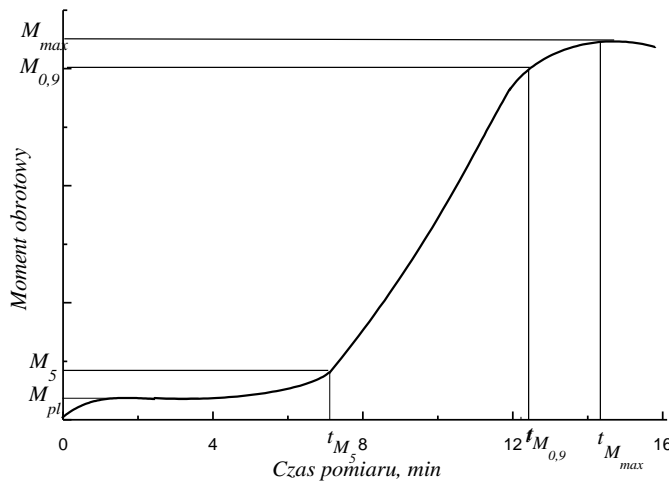


Rys. 2.13. Komora reometru z oscylującym rotorem służącego do badania właściwości reologicznych mieszanek gumowych

Otrzymany plastogram zawiera kilka charakterystycznych punktów (rys. 2.14.), z których należy wymienić:

- czas podwulkanizacji ( $t_{M5}$ ) - wskazujący na utratę płynności przez mieszankę wskutek biegnącej reakcji sieciowania, po przekroczeniu tego czasu kompozycja nie nadaje się do przetwórstwa,
- moment obrotowy równy  $0,9M_{max}$  i odpowiadający mu czas - wskazują na prawdopodobny optymalny czas wulkanizacji mieszanki. Przyjmuje się, że po osiągnięciu  $0,9M_{max}$  guma uzyskuje wystarczający stopień wulkanizacji i optymalną wytrzymałość na rozciąganie i elastyczność.
- z równania podanego przy okazji omawiania plastografu Mooney'a (2.43.) można także obliczyć szybkość wulkanizacji mieszanki gumowej,

- maksymalny moment obrotowy ( $M_{max}$ ) i odpowiadający mu czas odpowiada sytuacji, w której biegnącej reakcji sieciowania kauczuku za pomocą mostków wielosiarczkowych towarzyszy ich rozpad na krótsze, bardziej odporne termicznie, ale mniej elastyczne wiązania dwusiarczkowe. Zjawisko to zwane jest rewersją, a powoduje zmniejszenie elastyczności gumy i zwiększenie gęstości jej usieciowania. Trzeba tutaj dodać, iż nie wszystkie kompozycje wykazują odpowiednio wczesne pojawienie się  $M_{max}$  i zjawiska rewersji. Plastogramy mają wówczas w swej końcowej części płaski przebieg.



$M_{pl}$  - moment obrotowy w okresie utajonego przebiegu wulkanizacji,  
 $M_5$  - moment obrotowy odpowiadający podwulkanizacji mieszanki,  
 $M_{0,9}$  - moment obrotowy równy wartości  $0,9M_{max}$ ,  
 $M_{max}$  - maksymalny moment obrotowy,  
 $t_{M_5}$  - czas podwulkanizacji,  
 $t_{M_{0,9}}$  - optymalny czas wulkanizacji,  
 $t_{M_{max}}$  - czas rewersji

Rys. 2.14. Reogram mieszanki gumowej otrzymany za pomocą plastografu z oscylującym rotorem

## 2.7. Wybrane przykłady zastosowania równań reologicznych w procesach przetwórczych

Wcześniej podane informacje na temat płynięcia cieczy polimerycznych znajdują zastosowanie w projektowaniu różnych elementów formujących: głowice wytłaczarskie, kanały dopływowe itp., oraz do obliczania ciśnienia potrzebnego do pokonania oporów przepływu przez te elementy. Poniżej omówimy sposób obliczania strat ciśnienia przy przepływie cieczy nienewtonowskich spełniających równanie potęgowe przez kanały o wybranych przekrojach. Metodyka obliczeń polega na wprowadzeniu współczynnika oporów uwzględniającego geometrię kanału do równania uzależniającego wydajność przepływu ( $Q$ ) od niezbędnego do jej osiągnięcia nadciśnienia ( $\Delta p$ ) [14]:

$$(2.44.) \quad Q = k_g \left( \frac{\Delta p}{\eta} \right)^n, \text{ gdzie}$$

$\eta$  - lepkość cieczy dla określonej, średniej szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ ,

n - wykładnik płynięcia (porównać - równanie 2.4.)

Przepływ przez kanał cylindryczny o przekroju kołowym:

$$(2.45.) \quad k_{\text{koło}} = \frac{\pi R^{n+3}}{2^n (n+3)(L+sR)^n}$$

$$(2.46.) \quad \dot{\gamma}_{\text{koło}} = \frac{(n+3)Q}{\pi R^3},$$

oznaczenia:

L - długość kanału,

R - promień przekroju kanału,

s - współczynnik poprawki na straty wlotu do kanału (poprawka jest definiowana jako długość zastępcza: sR)

Przepływ przez kanał prostopadłościenny o przekroju prostokątnym (szczelina)

$$(2.47.) \quad k_{\text{szczel}} = \frac{w h^{n+2} F_p}{2^{n+1} (n+2)(L+sh)^n}$$

$$(2.48.) \quad \dot{\gamma}_{\text{szczel}} = \frac{2(n+2)Q}{w h^2},$$

oznaczenia:

w - szerokość szczeliny,

h- wysokość szczeliny,

L oraz s - jak wyżej,

F<sub>p</sub> - poprawka uwzględniająca skończoną szerokość kanału i wynikły stąd wpływ bocznych ścianek na profil prędkości, określona przybliżonym wzorem:

$$(2.49.) \quad F_p \cong 0,13 \left(\frac{h}{w}\right)^2 - 0,71 \left(\frac{h}{w}\right) + 1$$

Zauważmy, że gdy  $h/w \rightarrow 0$  ( $w \gg h$ ), wówczas  $F_p \rightarrow 1$

Przepływ przez kanał cylindryczny o przekroju pierścieniowym:

$$(2.50.) \quad k_{\text{pierścień}} = \frac{\pi (R_1 - R_0)^{n+2} (R_1 + R_0)}{2^{n+1} (n+2)[L + s(R_1 - R_0)]^n}$$

$$(2.51.) \quad \dot{\gamma}_{\text{pierścień}} = \frac{2(n+2)Q}{\pi (R_1^2 - R_0^2)(R_1 - R_0)},$$

oznaczenia:

R<sub>0</sub> - promień wewnętrzny przekroju pierścieniowego,

$R_1$  - promień zewnętrzny przekroju pierścieniowego,  
pozostałe oznaczenia objaśniono poprzednio.

Przepływ przez kanał stożkowy o przekroju kołowym:

Dla rozwiązania przepływu przez kanał stożkowy dzieli się go na kilkanaście kanałów cylindrycznych o jednakowej długości i stopniowo zmniejszającym się promieniu przekroju i zsumowaniu współczynnika oporów. Średnice poszczególnych cylindrów różnią się zazwyczaj od siebie o około 10%.

$$(2.52.) \quad k_{\text{stożek}} = \frac{\pi}{2^n (n + 3) f \Delta L} \left( \sum_{i=1}^f \frac{1}{R_i^{1+3/n}} \right)^{-n}$$

oznaczenia:

$f$  - liczba cylindrów, na które podzielono kanał stożkowy,

$R_i$  - promień  $i$ -tego cylindra,

$\Delta L$  - długość pojedynczego cylindra,

pozostałe oznaczenia objaśniono powyżej.

Przepływ przez kanał stożkowy o przekroju pierścieniowym

Obliczenie przepływu przez taki kanał może być wykonane podobnie jak w poprzednim przypadku, z tą różnicą, iż obecnie cylindry przybliżające kanał stożkowy mają przekrój pierścieniowy o promieniu wewnętrznym  $R_{0i}$  i zewnętrznym  $R_{1i}$ :

$$(2.53.) \quad R_{1i} = R_1 + \frac{\delta_2}{2} + \frac{2(R_1 - R_0) + (\delta_1 + \delta_2)}{2f} (i - 1)$$

$$(2.54.) \quad R_{0i} = R_1 - \frac{\delta_2}{2} + \frac{2(R_1 - R_0) - (\delta_1 + \delta_2)}{2f} (i - 1)$$

$$(2.55.) \quad k_{\text{stożek - pirśc.}} = \frac{\pi}{(n + 2)(2 f \Delta L)^{n+1}} \left[ \sum_{i=1}^f \frac{1}{(R_{1i} - R_{0i})^{1+2n} (R_{1i} - R_{0i})^{1/n}} \right]^{-n}$$

oznaczenia:

$R_0$  - wewnętrzny promień pierścienia w węższej (wierzchołkowej) części stożka,

$R_1$  - zewnętrzny promień pierścienia w węższej (wierzchołkowej) części stożka

$\delta_1$  - grubość pierścienia w górnej (węższej) części stożka,

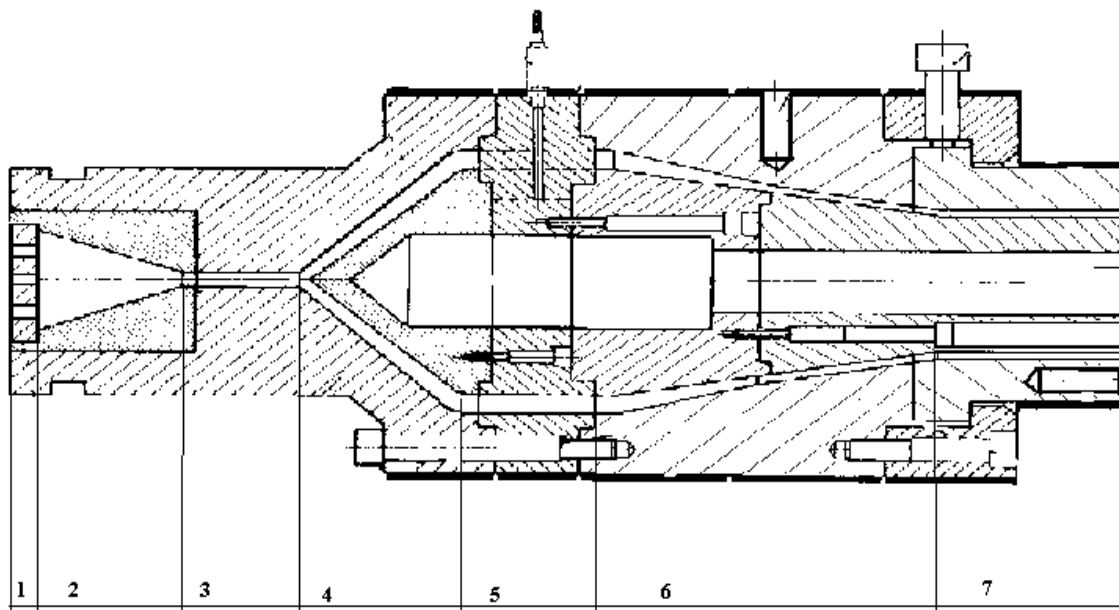
$\delta_2$  - grubość pierścienia w dolnej (szerszej) części stożka,

pozostałe oznaczenia zgodne są ze stosowanymi we wzorach dla kanału stożkowego.

Zwróćmy jeszcze uwagę, że w przypadku obu kanałów stożkowych: o przekroju kołowym i pierścieniowym, szybkości ścinania są obliczane dla odpowiednich fragmentów kanałów cylindrycznych, korzystając ze wzorów: (2.46.) i (2.51.).

#### Przepływ przez kanał o złożonym przekroju

W praktyce przetwórczej rzadko mamy do czynienia z kanałami o wcześniej opisanej, stosunkowo prostej geometrii. Głowice wylączarskie, kanały dopływowe w formach prasowniczych mają geometrię dalece odbiegającą od regularności. Dodatkowym problemem komplikującym obliczenia jest fakt nieizotermiczności przepływu i związane z nim zmiany lepkości stopu. Rozwiązanie tych trudności jest możliwe jeśli projektowane narzędzie podzielimy na fragmenty o zdefiniowanej geometrii i temperaturze płynącego stopu i dla takiego przypadku zastosujemy poznane równania. Przykład takiego rozwiązania pokazano na rysunku 2.15.



Rys. 2.15. Głowica rurowa podzielona na fragmenty kanałów do obliczenia współczynnika oporów

- 1 - kanał cylindryczny,
- 2 - kanał stożkowy
- 3 - kanał cylindryczny,
- 4 - kanał stożkowo-pierścieniowy,
- 5 - kanał cylindryczno-pierścieniowy,
- 6 - kanał stożkowo-pierścieniowy
- 7 - kanał cylindryczno-pierścieniowy

Sumaryczny współczynnik oporów takiego skomplikowanego zestawu kanałów określony jest wzorem [18]:



$$(2.56.) \quad k_{\text{sum}} = \left\{ \sum_{i=1}^f \left[ \frac{\eta_{0i}}{\eta_{01}} \left( \frac{1}{k_i} \right)^{1/n} \right] \right\}^{-n},$$

$k_{\text{sum}}$  - sumaryczny współczynnik oporów,

$f$  - liczba fragmentów, na które podzielono dane narzędzie przetwórcze (głowicę, kanały dopływowe itp.),

$k_i$  - współczynnik oporów  $i$ -tego elementu,

$\eta_{0i}$  - lepkość stopu polimeru w  $i$ -tym elemencie rozpatrywanego narzędzia,

$\eta_{01}$  - lepkość stopu polimeru w pierwszym elemencie narzędzia.

Alternatywnym rozwiązaniem jest zastosowanie metody elementów skończonych, która pozwala na podzielenie kanałów, w których odbywa się płynięcie polimeru na niewielkie elementy geometryczne, najczęściej trójkątne, i obliczenie przepływu w poszczególnych elementach, co najczęściej realizowane jest za pomocą odpowiedniego programu komputerowego. Najbardziej rozpowszechnionym i uniwersalnym tego typu programem jest ANSYS Polyflow [15, 16, 17].

## 2.8. Literatura do rozdziałów 1 i 2

[1]. Sikora R.: Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych, Wyd. Edukacyjne Żak, Warszawa, 1993

[2]. Łączyński B.: Metody przetwórstwa tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa, 1975

[3]. Knappe W., Lampl A., Heuel O.: Kunststoff-Verarbeitung u. Werkzeugbau, C.Hanser Verlag, München, Wien, 1992

[4]. Błędzki A. K. : Recykling tworzyw sztucznych, Politechnika Szczecińska, Szczecin, 1993

[5]. Menges G. Michaeli W., Bittner M.: Recycling von Kunststoffen, C. Hanser Verlag, München Wien, 1992

[6]. Winogradow G. W., Małkin A. Ja: Reologia polimerow, Izd. Chimia, Moskwa, 1977

[7]. Tadmor Z., Gogos C. G.: Teoreticzeskije osnovy pererabotki polimerow, Chimia, Moskwa, 1984

[8]. Ferguson J., Kembłowski Z.: Reologia stosowana płynów, MARCUS sc, Łódź 1995

[9]. Płochocki A., Czarnecki L.: Polymer Eng. & Sci. **12**, (6), 459-63, (1972)

[10]. Sun L., et al., J Appl. Polymer Sci., **83** (5), 1074–1083, (2002)

[11]. Smorawiński A.: Technologia wtrysku, WNT, Warszawa 1980.

[12]. Schöntaler W.: Verarbeiten härterer Kunststoffe. Düsseldorf, VDI-Verlag, 1973

- [13]. Królikowski et al.: Kompozyty i kompozycje polimerowe, Mat. Konf., Szczecin-Świnoujście, 1997, 237-8.
- [14]. Krasowskij W. N., Woskresenskij A. M.: Sbornik primerow i zadacz po technologii prerobki polimerow, Izd. Wszejszaja Szkola, Minsk, 1975
- [15]. Agassant J. F., et al.: Polymer Processing - Principles & Modeling, Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York, 1991
- [16]. Wilczyński K., Tyszkiewicz A.: Polimery, **41**, 107, (1996)
- [17]. Klein P., Fredet F., ANSYS Advantage **IV** (2), 22-24, (2010)
- [18]. Wilczyński K. :Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 2001

### 3. Dodatki stosowane w przetwórstwie tworzyw sztucznych

Jak to wskazano w rozdziale 1 przed przetwórstwem do związków wielkocząsteczkowych dodawane są środki pomocnicze, które mają za zadanie poprawę właściwości przetwórczych, wytrzymałościowych, użytkowych, odporności przeciwstarzeniowej, cieplnej, chemicznej itp. polimerów. Należy tutaj zaznaczyć, że powyższe dodatki mogą niejednokrotnie mieć działanie wielokierunkowe: np.: sadza jest dla mieszanek gumowych napełniaczem aktywnym - poprawiającym ich wytrzymałość na rozciąganie, a równocześnie działa jako stabilizator UV i czarny pigment [1]. Przykładów środków o podobnym, kompleksowym działaniu jest więcej, a ich gama stale się poszerza. Poniżej dokonamy przeglądu dodatków według ich zakresu działania.

#### 3.1. Dodatki poprawiające właściwości przetwórcze polimerów

##### 3.1.1. Środki ślizgowe

Do najczęściej stosowanych w przetwórstwie tworzyw sztucznych dodatków należą środki ślizgowe, zwane także smarnymi. Ich rola polega na zwiększeniu wzajemnego poślizgu warstw płynącego polimeru, zmniejszeniu oporów tarcia tworzywa po ściankach narzędzia (kanałach, powierzchniach formujących itp.) oraz ułatwieniu oddzielania gotowej kształtki od powierzchni formujących. Jako środki ślizgowe stosowane są zazwyczaj:

- estry kwasów tłuszczowych od  $C_{16}$ - $C_{22}$  (np.: palmitynowego i stearynowego) oraz wyższych alkoholi (od  $C_7$ - $C_{18}$ ),
- amidowe pochodne w/wym. kwasów i etoksyloowanych amin
- etoksyestry kwasów tłuszczowych od  $C_{16}$ - $C_{22}$  (estry kwasów tłuszczowych z glikolem polietylenowym),
- nierozpuszczalne sole kwasów tłuszczowych z metalami, najczęściej są to: stearyniany wapnia, magnezu lub cynku.

Fracje małocząsteczkowe zawarte w niektórych polimerach ułatwiają płynięcie w kanałach maszyn przetwórczych i są naturalnym czynnikiem smarnym.

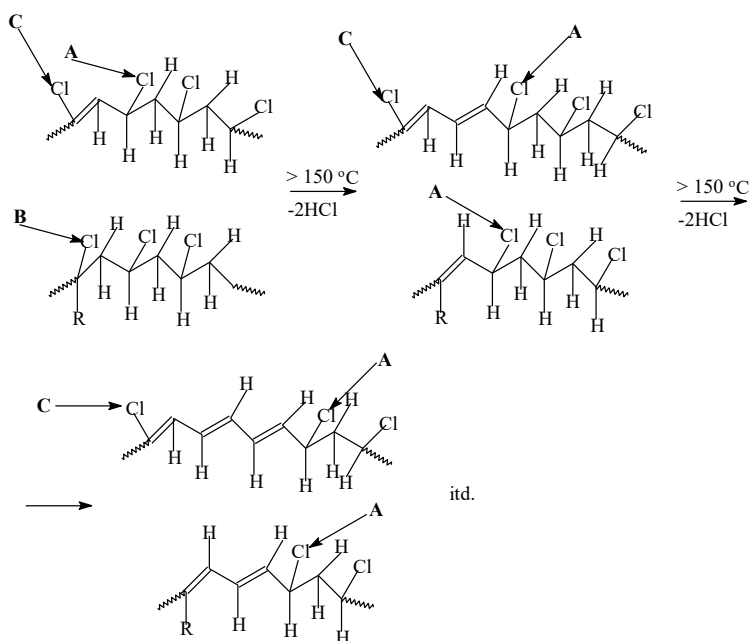
##### 3.1.2. Stabilizatory termiczne

Stabilizatorami termicznymi nazywamy środki pomocnicze, które dodawane są do polimeru w celu poprawy jego odporności termicznej, głównie w trakcie przetwórstwa ze stopu. Dodatek stabilizatorów jest niezbędny w przypadku tych polimerów, które rozkładają

się w temperaturze przetwórstwa (płynięcia). Przykładem takiego polimeru jest zwłaszcza PVC. Ze względu na rozpowszechnienie PVC rynek stabilizatorów termicznych jest zdominowany przez środki służące poprawie stabilności termicznej podczas przetwarzania tego polimeru. Dlatego w niniejszym rozdziale zajmiemy się głównie omówieniem podstaw degradacji i stabilizacji termicznej PVC.

Cechą charakterystyczną PVC (zwłaszcza PVC-U) jest to, iż temperatura płynięcia tego polimeru jest wyższa niż temperatura początku jego rozkładu. Dodatek plastyfikatora (wyjaśnienie tego pojęcia podano w p. 3.2.1.) do PVC (PVC-U) nie zapobiega na ogół procesowi degradacji termicznej polimeru pozwala jednak na obniżenie jego temperatury płynięcia. Mechanizm destrukcji termicznej PVC ma, według wielu źródeł, charakter rodnikowy i wiąże się z uwalnianiem gazowego chlorowodoru. Proces ten jest poprzedzany przez odszczepienie rodnika Cl z tzw. „słabych miejsc” znajdujących się w łańcuchu PVC. Owe słabe miejsca w polimerze to wszystkie ogniwa, w których chlor nie jest wystarczająco silnie wiązany - zazwyczaj występuje to w punktach nieregularności struktury polimeru. Do takich nieregularności można zaliczyć następujące ugrupowania:

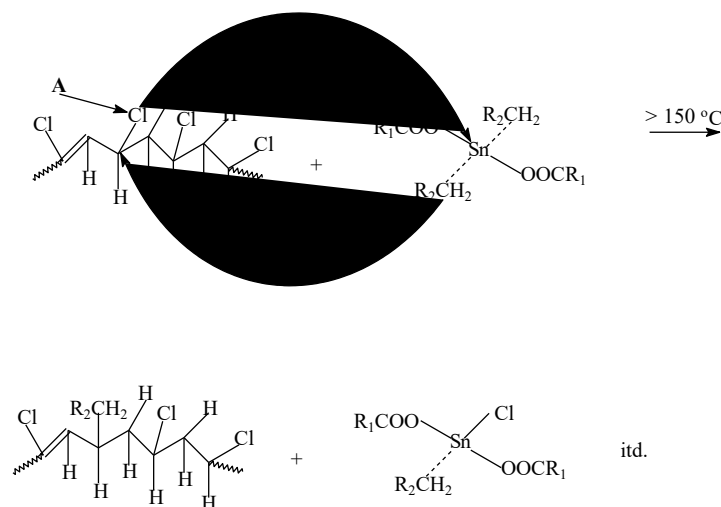
- chlor w pozycji allilowej,
- chlor przyłączony do trzeciorzędowego węgla,
- struktura „głowa do głowy”, „ogon do ogona” ,
- przyłączona do łańcucha reszta inicjatora itp.



Rys. 3.1. Schemat odszczepiania pierwszych cząsteczek chlorowodoru w tzw. „słabych miejscach” łańcucha PVC: A - chlor w położeniu allilowym, B - chlor przyłączony do trzeciorzędowego węgla, (chlor C - w położeniu winylowym jest związany bardzo silnie).

Schemat procesu odszczepienia pierwszych cząsteczek chlorowodoru podano na rys. 3.1. Jak wynika z przedstawionego schematu odłączenie się cząsteczki HCl powoduje pojawienie się chloru w pozycji allilowej, która jest bardzo labilna i przebieg dalszych etapów destrukcji jest znacznie łatwiejszy. Dlatego tak istotne znaczenie ma zapobieżenie odszczepieniu pierwszej cząsteczki HCl przez zablokowanie słabych miejsc w PVC. Najefektywniejsze stabilizatory termiczne do PVC mają takie właśnie działanie. Wyjaśnimy to na przykładzie stabilizatora cynoorganicznego - laurynianu di-butylo-cyny (II) (rys. 3.2). Wiązanie metal-węgiel pomiędzy atomem cyny a podstawnikiem alkilowym powoduje, że ten ostatni może on być łatwo wymieniony na atom chloru odszczepiony z PVC, co likwiduje dotychczasowe słabe miejsce w łańcuchu polimeru zapobiegając uwalnianiu się chlorowodoru. Jak wynika z powyższego omówienia efektem tych reakcji jest wypieranie podstawników ze związku cynoorganicznego i jego przemiana w chlorek cyny, który nie jest już produktem zdolnym do stabilizacji PVC. Według Eryła i Kadhuma [2] chlorki metali katalizują odszczepianie chlorowodoru. Ilość stabilizatora powinna zatem być tak dobrana, aby wystarczyła na przeciwdziałanie destrukcji przynajmniej dla czasu przebywania polimeru w temperaturze podczas jednokrotnego cyklu przetwórstwa (stapiania). Dlatego tak ważne w przypadku PVC jest ściśle przestrzeganie założonego dla danej mieszanki czasu przebywania w temperaturze przetwórstwa, a ponowne zawrócenie jej do procesu (np.: zawracanie

odpadów) wiąże się zazwyczaj z koniecznością uzupełnienia częściowo zużytego stabilizatora termicznego.



Rys. 3.2. Schemat działania stabilizatorów cyanoorganicznych powodującego poprawę stabilności termicznej PVC (A - chlor w położeniu allilowym)

Stabilizatory termiczne do nieplastyfikowanego PVC można uszeregować w poniższe grupy:

- cyanoorganiczne - o ogólnym wzorze  $(R_1COO)_2Sn_2$ , gdzie  $R_1COO$  oznacza resztę kwasu laurynowego, propionowego itp., a  $R$  - butyl, heksyl itp., lub odpowiednie pochodne merkaptanowe. Ważnymi cechami tych stabilizatorów jest ich duża efektywność i możliwość stosowania do otrzymywania wyrobów przezroczystych. Równocześnie jednak trzeba podkreślić fakt ich toksyczności, co ogranicza stosowanie tych dodatków do produktów nie kontaktujących się z żywnością.
- ołowiowe: pochodne ołowiuII- np.  $PbSO_4$ ,  $PbO$ ,  $Pb(C_{15}H_{31}COO)_2$ , lub mieszaniny tych związków, które zazwyczaj działają synergicznie, tj. osiągnięty efekt stabilizacji jest większy niż w przypadku stosowania obu związków pojedynczo. Zaletą tych stabilizatorów jest duża efektywność działania, porównywalna z poprzednio omówionymi - cyanoorganicznymi. Toksyczność tych stabilizatorów jest ograniczona dzięki małej rozpuszczalności tych związków ołowiu w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Jednakże ze względu na obecność tego toksycznego metalu ciężkiego są one eliminowane z mieszanek polichlorowinylowych i zastępowane przez stabilizatory wapniowo-cynkowe.
- barowo-wapniowe - najczęściej stearyniany baru i wapnia, które wypierają stosowane jeszcze chętnie w latach osiemdziesiątych stabilizatory barowo-kadmowe. Ze względu na

znaczną toksyczność związków kadmu, te ostatnie są eliminowane z przemysłu tworzyw sztucznych. Związki barowo-wapniowe dają efekt stabilizacji PVC gorszy niż związki ołowiu.

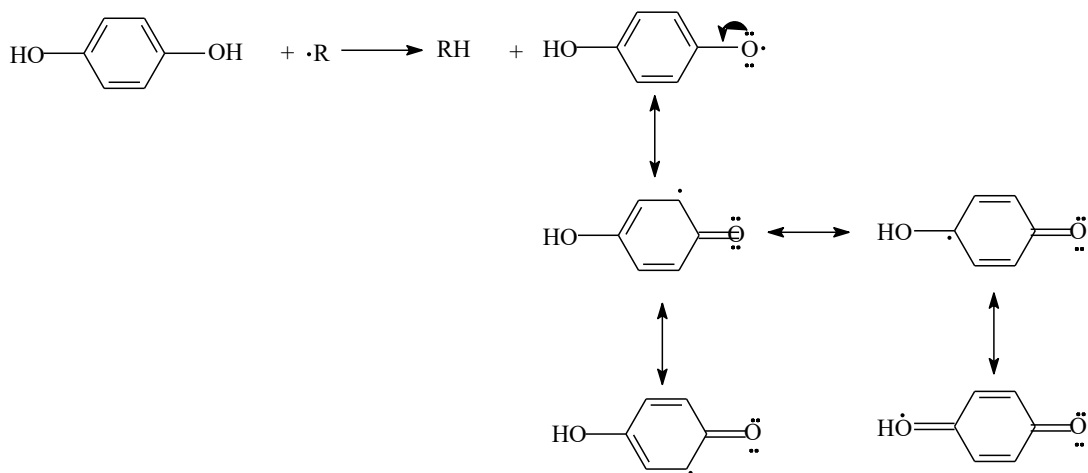
- wapniowo-cynkowe - najczęściej stearyniany wapnia i cynku. Są to stabilizatory klasyfikowane jako praktycznie nietoksyczne i ze względu na to znajdują zastosowanie głównie tam, gdzie wymagana jest od mieszanki polimerowej ta cecha: wyroby do kontaktu z żywnością, lekami itp. Wpływają one na poprawę stabilności PVC w stopniu niższym niż wcześniej omówione.

Istnieją także stabilizatory o innym mechanizmie działania, polegającym na wychwytywaniu uwolnionego wskutek degradacji termicznej chlorowodoru. Obecny w otoczeniu makrocząsteczek chlorowodor przyspiesza rozkład PVC zmieniając mechanizm tej reakcji. Działanie tych stabilizatorów polega więc na niedopuszczeniu do opisanego katalitycznego oddziaływania HCl. Do wymienionej grupy stabilizatorów należą związki z ugrupowaniami epoksydowymi lub aminowymi. Są one stosowane do stabilizacji zmiękczonego PVC, który nie wymaga dodatku tak efektywnych środków pomocniczych, lub jako dodatek wspomagający wcześniej omówione grupy stabilizatorów. W wielu przypadkach występuje wówczas efekt synergiczny. Jako przykłady tej grupy dodatków można wymienić:

- epoksydowane oleje: sojowy, rzepakowy, słonecznikowy,
- etery bis-glicydowe
- melaminę, mocznik itd.

Dodatkową zaletą epoksydowanych olejów jest ich nietoksyczność oraz fakt, iż mogą one być stosowane jako plastyfikatory mające równocześnie działanie stabilizatorów termicznych.

Stabilizacja termiczna zdecydowanej większości pozostałych termoplastów polega na wprowadzeniu do mieszaniny związków, które wychwytyją i dezaktywują wolne rodniki powstające w wyniku procesów degradacji termicznej. Jako tego typu stabilizatory można więc stosować inhibitory, które reagując z tworzącymi się wolnymi rodnikami dają mało aktywne, stabilizowane mezomerycznie rodniki (rys. 3.3).



Rys. 3.3. Schemat dezaktywacji wolnych rodników tworzących się podczas przetwórstwa i eksploatacji polimerów

Jako przykład tego typu dodatków można wymienić poniższe grupy związków:

- wielowodorotlenowe fenole: hydrochinon, alkilohydrochinony (2-butylo- lub 2,4dibutylohydrochinon), t-butylo-p-krezol, pochodne  $\beta$ -naftolu
- aminy aromatyczne: pochodne p-fenylenodiaminy, N-fenylo- $\beta$ -naftyloaminy.



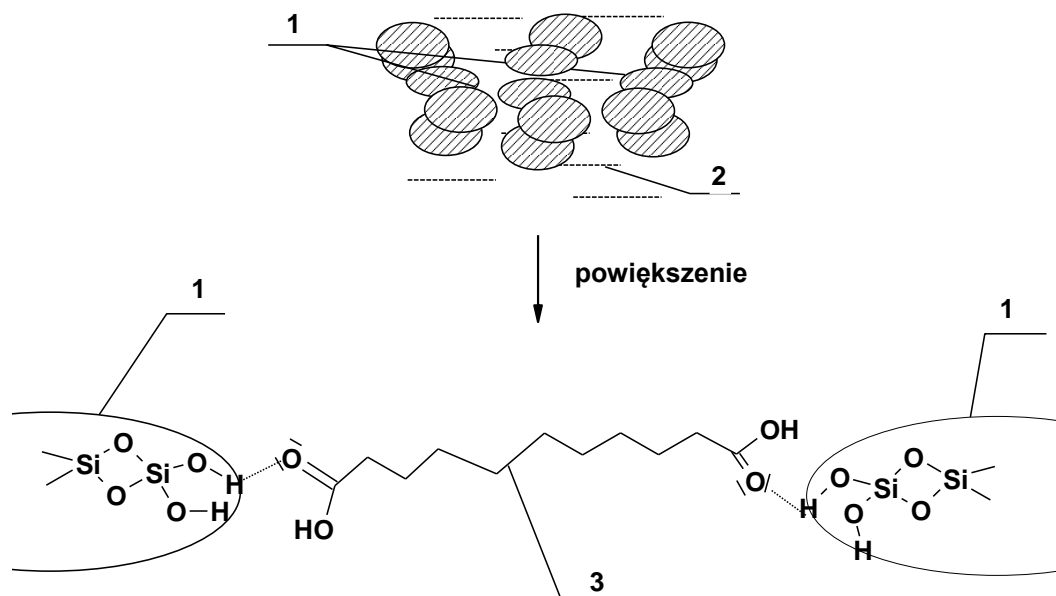
### 3.1.3. Środki tiksotropowe

Środki tiksotropowe to grupa dodatków, które wprowadzone do mieszanki nadają jej właściwości tiksotropowe, tj. efekt zmniejszenia lepkości w trakcie ścinania (płynięcia) pomimo zachowania stałej temperatury i szybkości ścinania. Oznacza to, że w momencie ustania działania naprężeń stycznych na mieszaninę (np.: zaprzestanie mieszania, malowania, płynięcia itp.) następuje samoistny wzrost jej lepkości. Ma to duże znaczenie praktyczne, zwłaszcza w technologii farb, lakierów, mas tynkarskich, kitów, ponieważ właściwości tiksotropowe produktu zapewniają jego dobre właściwości przetwórcze - stosunkowo małą lepkość w trakcie nakładania, przy równoczesnym braku spływania kompozycji z pionowych ścian wskutek przyrostu lepkości „spoczynkowej”. Z powyższych względów ta dziedzina środków pomocniczych przeżywa od pewnego czasu widoczny rozwój. Mechanizm zjawiska tiksotropii, który schematycznie przedstawiono na rys. 3.4., polega na powstaniu struktury żelu w wyniku utworzenia słabych wiązań wodorowych pomiędzy ziarnami dodatku z ewentualnym udziałem promotorów tiksotropii (związków zawierających przynajmniej 2 grupy zdolne do utworzenia z ziarnami dodatku wiązania wodorowe), lub spełniających tę rolę cząsteczkami polimeru. Ze względu na to, iż tak utworzone „międzyziarnowe” wiązania wodorowe są stosunkowo słabe, a siły ścinające wywołujące przepływ niszczą je prowadząc do zmniejszenia oddziaływań między cząstkami dodatku tiksotropowego, a więc i zmniejszenia lepkości mieszaniny. W wyniku zaprzestania ścinania następuje odbudowa struktury żelu i zwiększenie lepkości układu. W zależności od rodzaju polimeru i zastosowanych dodatków procesy oraz szybkości ścinania procesy te będą szybciej lub wolniej, a czas odbudowy struktury tiksotropowej, czy też jej zniszczenia może być krótszy lub dłuższy.

A oto przykłady środków tiksotropowych używanych w przetwórstwie tworzyw polimerowych:

- etery celulozy (metyloceluloza, hydroksyetyloceluloza, itp.) - stosowane są do polimerów rozpuszczalnych w wodzie i wodnych dyspersji polimerów,
- smektyty - gliny o budowie smektycznej - warstwowej (bentonit, hektorit, monymoryllonit itp.) - zakres stosowania jak wyżej
- krzemionka koloidalna (najczęściej jest produktem pirolizy kwasu polikrzemowego nazwy handlowe: Aerosil, HDK, Cab-O-sil) - stosowana jako dodatek do układów niewodnych

- smektyty modyfikowane czwartorzędowymi solami amoniowymi, lub alkilo- arylo-sulfonianami - zakres zastosowań podobny jak poprzedniczki,
- polimery syntetyczne - najczęściej poliuretany lub epoksydy - przeważnie stosowane są do wybranych grup polimerów.



Rys. 3.4. Schemat wyjaśniający mechanizm powstawania struktury tiksotropowej w wyniku tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy ziarnami środka tiksotropowego, 1 – ziarna krzemionki koloidalnej, 2 – faza ciekłego polimeru, 3 – promotor tiksotropii.

### 3.2. Dodatki poprawiające właściwości użytkowe polimerów

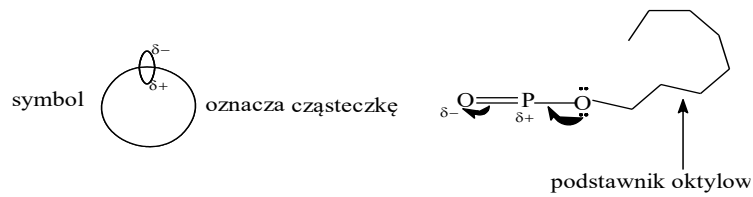
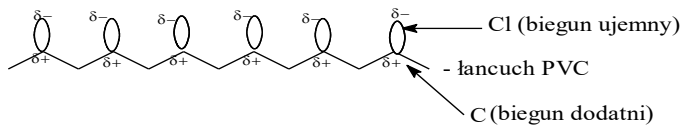
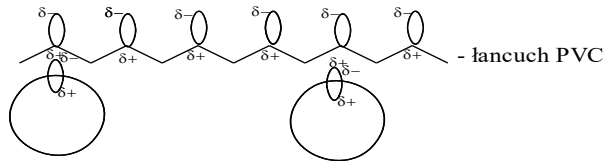
Do tej grupy środków pomocniczych należy bardzo wiele dodatków o różnej funkcji, mechanizmie działania i celu wprowadzenia do polimeru. Często zdarza się, że poszczególne środki mają wielokierunkowe działanie i wprowadzone do mieszaniny z zamiarem poprawienia jej właściwości użytkowych polepszają także właściwości przetwórcze. Przykłady środków poprawiających użytkowe właściwości polimerów zostaną przytoczone w dalszej części tego opracowania.

#### 3.2.1. Plastyfikatory i modyfikatory udarności

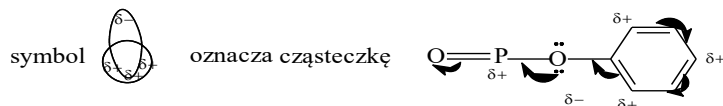
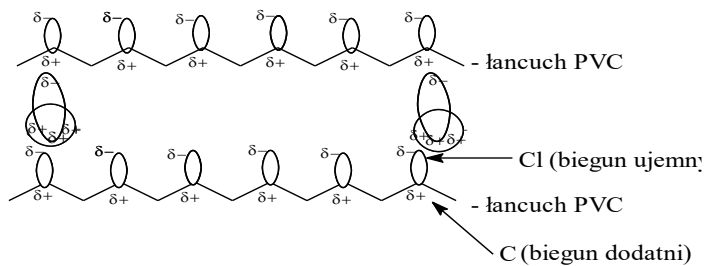
Plastyfikatory (zmiękczacze) są to substancje wprowadzane do polimeru w celu obniżenia jego temperatury zeszklenia, często znacznie poniżej temperatury pokojowej. Dzięki temu zmodyfikowany polimer może być używany w stanie wysokoelastycznym w o wiele niższej temperaturze, co sprawia, że rozszerza się zakres jego zastosowań. Mechanizm działania małowcząsteczkowych plastyfikatorów schematycznie przedstawiono na przykładzie PVC na

rysunku 3.5. Ogólnie można stwierdzić, iż w wyniku zmniejszenia oddziaływania łańcuch - łańcuch zostają zastąpione przez słabsze oddziaływania łańcuch - zmiękcacz - łańcuch, przez co stan wysokoelastyczny plastyfikatu przesuwają się do niższej temperatury. Ze względu na mechanizm działania, środki te dzielą się na plastyfikatory:

- A. o działaniu osłaniającym: sebacyniany, adypiniany alkilowe
- B. o działaniu zawiasowym: fosforany(III) lub fosforany(V) arylowe
- C. o działaniu mieszanym: ftalany alkilowe



A - plastyfikator o działaniu osłaniającym - fosforan (III) oktylu



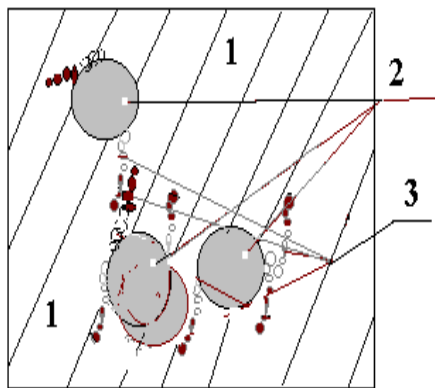
B - plastyfikator o działaniu zawiasowym - fosforan (III) fenylu

Rys. 3.5. Schemat ilustrujący różne mechanizmy działania plastyfikatorów do PVC

Plastyfikatory o działaniu mieszanym zawierają grupy alkilowe - zdolne do osłaniania trwałego dipolu – C=O w grupie estrowej ftalanu i pierścień benzenowy, który może przenieść jej ładunek wskutek wytworzenia dipolu indukowanego.

Zmiękczacze o działaniu zawiasowym mają dobry efekt plastyfikacji, a ze względu na swą chemiczną budowę są odporne na działanie niepolarnych rozpuszczalników, w niewielkim stopniu ulegają wypacaniu, jednakże plastyfikaty uzyskane z ich udziałem wykazują małą mrozoodporność. Zmiękczacze „osłaniające” z kolei, dając produkt o lepszej mrozoodporności, łatwiej ulegają wypacaniu i wykazują mniejszą odporność na ługowanie niepolarnymi rozpuszczalnikami. Plastyfikatory o mieszanym mechanizmie działania łączą w sobie zalety przedstawicieli zmiękczaczy o jednym i drugim mechanizmie działania.

Zmiękczacze wykorzystywane są często także jako modyfikatory udarności. W tym celu stosowane są najczęściej oligomery lub polimery. Mechanizm działania jest zależny od ich mieszalności z modyfikowanym polimerem. Możemy tu mieć bowiem do czynienia z roztworem (stopem) polimerów (dotyczy to wąskiej grupy polimerów, zwykle o podobnej strukturze chemicznej i najczęściej o niewielkim ciężarze cząsteczkowym) i wówczas działanie polimeru modyfikującego można przyrównać do wyżej omówionego działania plastyfikatorów małowcząsteczkowych. Takie mieszaniny zwane są inaczej stopami (z angielskiego alloys [3]). Przykładem takich układów są między innymi: PVC modyfikowany elastomerami PUR lub poliestrowymi. W przypadku gdy składniki są wzajemnie niemieszalne, a jest to przypadek najczęstszy, uzyskujemy układ dwu (lub więcej) - fazowy zwany mieszanką niemieszalnych polimerów (*immiscible blend* [3]). Wtedy mechanizm działania modyfikatora jest inny, a udarność mieszanki nie jest funkcją jedynie elastyczności polimeru-modyfikatora, ale przede wszystkim jego zdyspergowania - wielkości cząstek, ich rozproszczenia w polimerze-matrycy i wzajemnego oddziaływania między fazami. W celu zwiększenia tych oddziaływań wprowadzane są często tzw. kompatybilizatory, czyli środki poprawiające wzajemną mieszalność przetwarzanych polimerów. Są to najczęściej kopolimery szczepione złożone z merów, które mogą reagować z grupami funkcyjnymi homopolimerów używanych do sporządzenia mieszanki, lub mają podobną budowę chemiczną (tab. 3.1.). Wprowadzenie kompatybilizatorów modyfikuje powierzchnię międzyfazową mieszanki powodując lepszą mieszalność wzajemną faz. Mieszanka uzyskuje dzięki temu lepsze właściwości, które zbliżają ją do układów typu *miscible blend* [3]. Zasadę działania kompatybilizatorów pokazano na rys.3.6.



1. faza ciągła polimeru 1 (matryca, zwana także osnową)
2. faza rozproszona polimeru 2
3. polimer - kompatybilizator zawierający grupy oddziaływujące chemicznie bądź fizycznie z polimerem 1 i 2

Rys. 3.6. Działanie kompatybilizatorów poprawiające wzajemną mieszalność składników mieszaniny

Tabela 3.1. Wybrane kompatybilizatory stosowane do sporządzania mieszanek trudno mieszalnych polimerów [4]

Lp	Rodzaj merów obecnych w kompatybilizatorze	Zastosowanie do poprawy mieszalności następujących polimerów
1	styren - bezwodnik maleinowy	styrenowe + jonomery, PVC
2	etylen - bezwodnik maleinowy	PE. + PA, PET, PBT, jonomery
3	etylen - kwas metakrylowy	poliolefiny + poliestry nasycone
4	etylen - kwas akrylowy	poliolefiny + NBR, PA
5	propylen - kwas akrylowy	poliolefiny + NBR, PA
6	PE-graft- kwas akrylowy	poliolefiny + polarne elastomery

### 3.2.2. Napełniacze

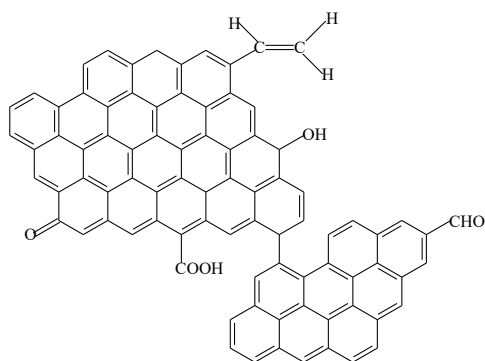
Napełniacze stosowane w przetwórstwie tworzyw sztucznych są to stałe związki nieorganiczne lub organiczne, zazwyczaj trudno rozpuszczalne w wodzie, odpowiednio rozdrobnione, których wprowadzenie do mieszanki uzasadnione jest:

- obniżeniem kosztu
- zmniejszeniem skurczu
- często także poprawą pewnych właściwości (twardości, odporności cieplnej, zmniejszeniem palności, czy przewodnictwa cieplnego)
- a w odniesieniu do napełniaczy aktywnych także wyraźną poprawę wytrzymałości

Przegląd napełniaczy, ich podział ze względu na fizyczną postać oraz przewidywany wpływ na właściwości kompozycji polimerowych przedstawiony został w tabeli 3.2.

Ze względu na technologiczne znaczenie napełniaczy aktywnych istotne jest wyjaśnienie działania wzmacniającego ich działania. Przykładem takiego środka jest sadza

jako składnik mieszanki gumowej [5]. Wprowadzenie sadzy do kauczuku powoduje wzmocnienie mieszanki i przyrost jej wytrzymałości na rozciąganie o około 150%. Aby wyjaśnić ten efekt należy przypomnieć budowę sadzy, która jest, jak wiadomo, produktem powstającym podczas niepełnego spalania węglowodorów lub węgla. Chemicznie jest ona bliska strukturze grafitu, zawiera całe fragmenty jego krystalitów, ale w pierścieniach aromatycznych, w przeciwieństwie do tej alotropowej odmiany węgla, pojawiają się grupy funkcyjne pochodzące od częściowego utlenienia substratu:  $>C=O$ ,  $-COOH$ ,  $-CH_2OH$ ,  $>C=C<$  itp (rys. 3.7). Obecność tej ostatniej grupy sprawia, iż ziarna napełniacza mogą łączyć się w wyniku reakcji z wulkanizatorami (siarką lub innymi) z podwójnymi wiązaniami kauczuku. Pozostałe grupy mogą utworzyć wiązania wodorowe z polimerem oraz spowodować zwiększenie sił międzycząsteczkowych pomiędzy ziarnami sadzy i łańcuchami kauczuku. Dzięki temu następuje wbudowanie łańcuchów polimeru w strukturę krystaliczną napełniacza i wzmocnienie polimerowej matrycy.

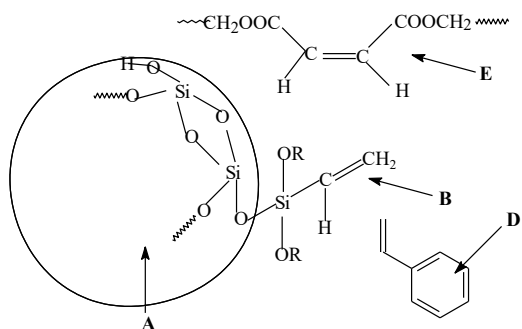


Rys. 3.7. Schemat chemicznej budowy sadzy – widoczny charakterystyczny dla grafitu układ pierścieni aromatycznych oraz grupy funkcyjne – typowe dla niepełnej grafityzacji

W przypadku napełniaczy niemających charakteru aktywnych utworzenie takich wiązań jest niemożliwe, albo utrudnione ze względu na brak odpowiednich grup funkcyjnych, czy znacznych różnic chemicznych w budowie składników. W efekcie uzyskanie wzmocnienia polimeru takim napełniaczem jest praktycznie niemożliwe. Napełniacze można jednak zaktywować przez modyfikację ich powierzchni za pomocą środków proadhezyjnych, które zawierają dwa rodzaje ugrupowań:

- jedne - zdolne do utworzenia wiązań chemicznych lub silnych oddziaływań fizycznych z ziarnami napełniacza
- drugie - zdolne do podobnych oddziaływań z łańcuchami polimeru

Wyjaśnienie działania takiego dodatku na przykładzie trialkoksy-winylosilanu, napełniacza kwarcowego i żywicy poliestrowej przedstawiono na rys. 3.8. Dzięki takiej preparacji możliwa jest kopolimeryzacja grup winylowych obecnych w silanie i UP, a przez to ułatwione może być wprowadzenie większej ilości taniego napełniacza do kompozycji polimerowej bez pogorszenia jej właściwości wytrzymałościowych.



Rys. 3.8. Działanie promotora adhezji na przykładzie tri-alkoksy-winylosilanu (B) wobec ziarna kwarcu (A) i UP stanowiącej roztwór alkidu maleinowo-ftalowo-glikolowego (E) w styrenie (D).

Tabela 3.2. Przegląd wpływu dodatku napełniaczy i nośników na wybrane właściwości polimerów [6]

Rodzaj dodatku →	Włókna szklane	Wolasto-,nit <sup>*)</sup>	Włókna węglowe	Whisker-sy	Włókna syntetyczne	Celuloza	Mika	Talk	Grafit	Sadza	Piasek/mączka kwarc.	Kaolin	Kulki szklane	Węglan wapnia (kreda)	Tlenki metali
↓Właściwość	napełniacze włókniste i nośniki						płytkowe				napełniacze sferyczne				
Wytrzymałość na rozciąganie	++		++	++			+	0					+		
Wytrzymałość na ściskanie	+							+			+		+	+	
Moduł sprężystości	++	++	++	+			++	+		+	+		+	+	+
Udarność	--	-	-	-	++	+	--	-		+	-	-	-	--	-
Zmniejszenie współczynnika rozszerzalności cieplnej	+			+			+	+			+	+			+
Zmniejszenie skurczu	+	+	+				+	+	+	+	+	+	+	+	+
Przewodnictwo cieplne		+	+					+	+	+	+			+	
Odporność cieplna	++	+	++				+	+				+		+	+
Przewodnictwo elektryczne			+						+	+					
Odporność na napięcie elektryczne		+					++	+				++			+
Odporność chemiczna		+					+	0	+			+	+		
Ścieralność			+				+	+	+			+			
Szybkość wytłaczania	--						+					+		+	
Zużycie części	-		-	0	0	0		0	0	0	-		0	0	
Zmniejszenie ceny	--	+	-	-		+	+	+	+		++	+	+	++	

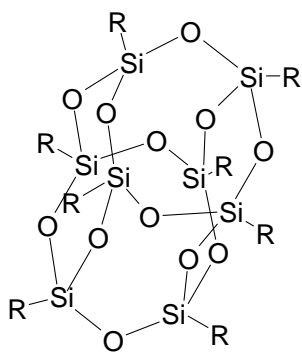
<sup>\*)</sup> minerał krzemianu wapnia Oznaczenia: „-” pogorszenie, „+” nieznaczna poprawa, „++” znaczna poprawa, „0” brak wpływu na właściwości



### 3.2.3. Nanonapełniacze

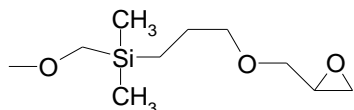
Nanonapełniacze [7] to takie dodatki, które są rozproszone w kompozycie polimerowym do cząstek o rozmiarach nanometrycznych ( $10^{-9}$  m). Ze względu na rodzaj tych cząstek wyróżnia się następujące rodzaje nanonapełniaczy:

1. o ziarnach nanometrycznych w 3 wymiarach – na przykład: nanokrzemionka, poliedryczne silseskwioksany, sferyczne krzemiany, nanotlenki metali,

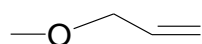
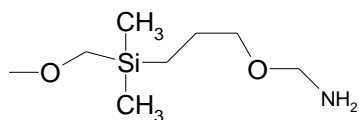


gdzie R – oznacza grupę funkcyjną zdolną do poprawy mieszalności z

wybrany polimerem, np.:



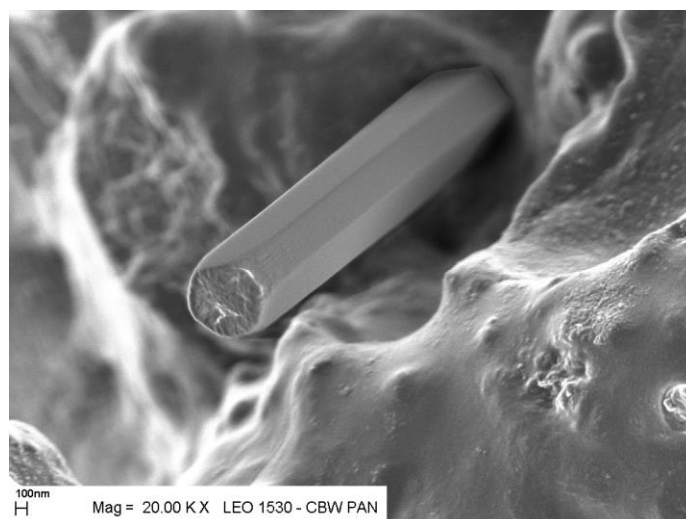
do żywic epoksydowych, poliamidów lub poliestrów nasyconych



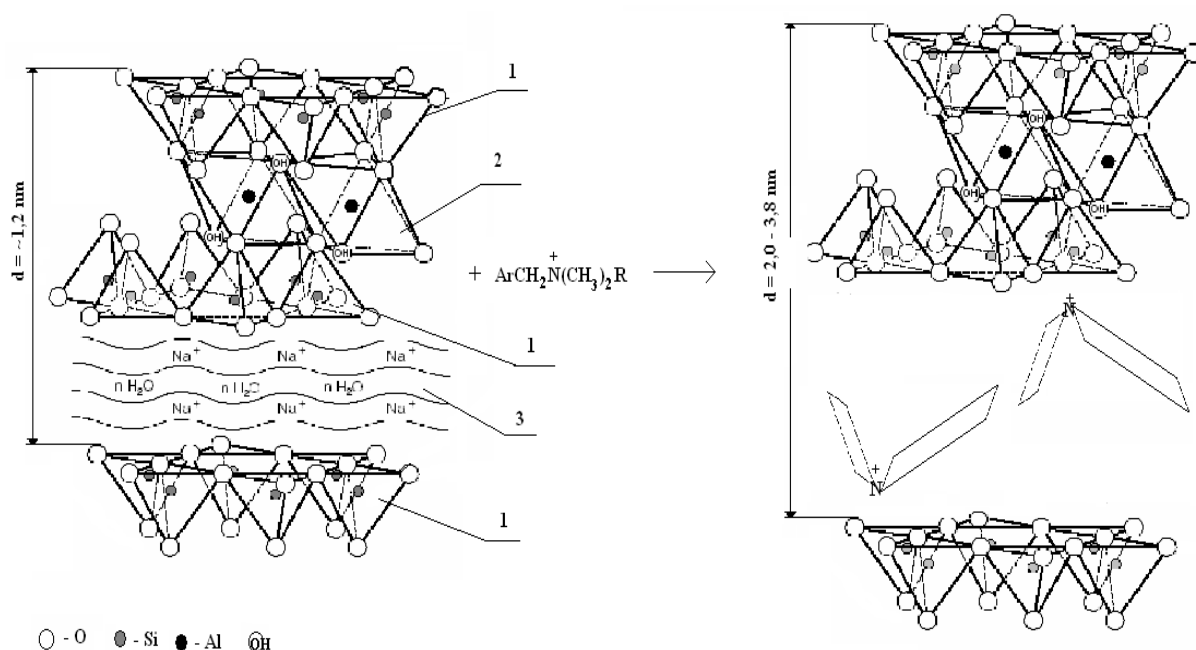
do nienasyconych poliestrów, polimerów z wiązaniami podwójnymi

;

2. o ziarnach nanometrycznych w 2 wymiarach – na przykład: nanowłókna (rys. 3.9.)
3. o ziarnach nanometrycznych tylko w jednym wymiarze – na przykład: warstwowe glinokrzemiany, w których jedynie grubość płytek (warstw) ma wymiar rzędu kilkunastu nanometrów, podczas gdy ich szerokość i długość mają wymiary mikrometryczne (rys.3.10.).



Rys. 3.9. Zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego kompozytu polimeru z bemitem (AlO(OH)) modyfikowanego dietylofosforanem – przykład nanonapełniacza o dwóch wymiarach nanometrycznych. Zdjęcie udostępnione dzięki uprzejmości prof. Z. Florjańczyka z Politechniki Warszawskiej



Rys. 3.10. Schemat budowy głównego składnika bentonitu (montmoryllonitu) (A) oraz produktu jego modyfikacji za pomocą IV-rzędowej soli amoniowej (chlorku alkilo-benzylodimetyloamoniowego).

Oznaczenia:

1 – warstwa tetraedryczna (SiO<sub>2</sub>), 2 – warstwa oktaedryczna (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),

3 – przestrzeń międzyplótkowa, w której przed modyfikacją mieszczą się jony metali oraz cząsteczki wody,

d – odległość pomiędzy plótkami przed i po modyfikacji.

Tabela 3.3. Właściwości termiczne i mechaniczne PA6 i jego kompozytów z glinami  
(wg LeBaron P. C.: Appl. Clay Sci. 15, 11-29 (1999))

Rodzaj kompozytu	Zawartość gliny, % mas.	Naprężenie zrywające, MPa	Moduł Younga, MPa	Udarność, kJ/m <sup>2</sup>	HDT (1,85 MPa), °C
Nano	4,2	107	2,1	2,8	145
Mikro	5,0	61	1,0	2,2	89
Nienapełniony polimer	0,0	69	1,1	2,3	65

Dobłą ilustracją korzyści wynikłych ze stosowania nanonapełniaczy do mieszanek polimerowych są wyniki oznaczeń właściwości wytrzymałościowych kompozytów poliamidowych (tabela 3.3.). Wynika z nich że nanokompozyt ma wyraźnie lepszą od nienapełnionej żywicy wytrzymałość na rozciąganie, sztywność (którą charakteryzuje moduł Younga) i odporność cieplna, podczas gdy dla mikrokompozytu następuje pogorszenie wytrzymałości.

#### 3.2.4. Nośniki

Nośniki to dodatki o charakterze wzmacniającym, zwane także zbrojeniem lub wzmocnieniem. Są to najczęściej włókna (tab. 3.3., poz. 1-7) lub monokryształy tzw. wiskery (tab. 3.3., poz. 8-10), których zadaniem jest utworzenie kompozytu, gdzie polimer spełnia rolę spoiwa, a nośnik przejmuje praktycznie całe obciążenie powodując, iż taki układ uzyskuje kilku- lub nawet kilkunastokrotnie większą wytrzymałość niż wyjściowy związek wielkocząsteczkowy. Jedną z teorii wzmocnienia, tzw. teoria mieszanin [8], pozwala na sformułowanie poniższego wzoru (3.1.) uzależniającego wytrzymałość kompozytu od jego składu i wytrzymałości jego składników:

$$(3.1.) \sigma_c = \sigma_p \phi_p + \sigma_f \phi_f \varepsilon_1 \varepsilon_0, \text{ gdzie}$$

$\sigma_c$ ,  $\sigma_p$ ,  $\sigma_f$  - wytrzymałość na rozciąganie, odpowiednio: kompozytu, matrycy polimerowej (osnowy), włókna (wzmocnienia),

$\phi_p$ ,  $\phi_f$  - ułamek objętościowy, odpowiednio: polimeru i włókna,

$\varepsilon_1$ , - współczynnik wzmocnienia zależny od orientacji włókien,

$\varepsilon_0$  - współczynnik wzmocnienia zależny od przyczepności polimeru do włókna i długości włókna.

Ponieważ  $\sigma_f \gg \sigma_p$  (por. tabela 3.3.) o wytrzymałości kompozytu decyduje wytrzymałość i zawartość włókna wzmacniającego. Aby wystąpił efekt wzmocnienia kompozytu przez

wprowadzone do polimeru włókno, musi ono mieć jednak długość większą niż  $L_{kr}$  określoną poniższym wzorem [8]:

$$(3.2.) L_{kr} \cong \sigma_f D / 2 \sigma_{12}, \text{ gdzie}$$

$D$  - średnica włókna,

$\sigma_{12}$  - naprężenie działające na granicy włókno - matryca polimerowa

Inne teorie wzmocnienia kompozytów podają między innymi prace [9,10].

Włókna wprowadzane są do polimeru w różnej postaci, jako:

- roving,
- cięty roving
- mata
- tkanina

Tabela 3.4. Podstawowe rodzaje i właściwości środków wzmacniających polimery [10]

Lp	Rodzaj wzmacniacza	Gęstość, kg/m <sup>3</sup>	Średnica, μm	Moduł Younga, GPa	Wytrzymałość na rozciąganie, GPa
1.	włókno szklane E	2540	12	72,4-76,0	3,6
2.	włókno borowe	2600	100	420	3,1-4,1
3.	włókno węglowe	1770	-	220-392	2,8-4,5
4.	włókno aramidowe <sup>1)</sup>	1450	12,0	77-125	2,8-3,6
5.	włókno PE gel-spun	960	-	119-175	2,6-3,5
6.	włókno tlenku gliniku	3950	20-150	220-379	1,38-2,0
7.	włókno SiC	3000	78-143	330-400	2,9-3,8
8.	wiskery SiC	3400	0,6	689	6,89
9.	wiskery SiC	3400	0,05-0,2	689	6,89
10.	wiskery Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-	0,2-0,5	245	5,6
A. <sup>2)</sup>	PA 6	1130	-	1,6	0,065
B. <sup>2)</sup>	PET	1380	-	2,8	0,081

<sup>1)</sup>- włókno z poliamidów aromatycznych typu Kevlar

<sup>2)</sup>- dla porównania podano podobne właściwości dwóch konstrukcyjnych termoplastów

Włókna w postaci rovingu są to długie (rzędu kilku i więcej tysięcy metrów) wiązki pojedynczych włókienek ułożone bez skręcenia z naniesioną na ich powierzchnię apreturą

włókienniczą, lepiszczem i środkiem proadhezyjnym (por. opis do rys. 3.8.), poprawiającym przyczepność żywicy. Czynnikiem charakteryzującym właściwości rovingu jest masa wiązki o długości 1000 m, tzw. Tex. Ta postać służy do produkcji kompozytów wzmocnianych długimi włóknami, często o właściwościach anizotropowych. Przeznaczona ona jest głównie do otrzymywania laminatów z tworzyw zdolnych do sieciowania oraz do wzmocniania termoplastów przetwarzanych specjalnymi metodami. Z rovingu wykonywane jest włókno cięte o długości od kilku do kilkunastu mm, przeważnie służące do wzmocniania wtryskowych termoplastów, maty oraz tkaniny rovingowe.

Maty stanowią zlepione za pomocą odpowiednich substancji (emulsje wodne kopolimerów winylowych i/lub akrylowych, bądź klejów termoplastycznych) odcinki rovingu, przy czym ułożenie poszczególnych ciętych włókien jest statystycznie bezładne, co zapewnia uzyskanie kompozytu o właściwościach w przybliżeniu jednakowych we wszystkich kierunkach (izotropowych). Postać ta używana jest niemal wyłącznie do wytwarzania laminatów ze spoiwami z żywic chemoutwardzalnych. Właściwości mat charakteryzowane są przez ich tzw. gramaturę, tj. masę  $1\text{m}^2$  produktu.

Tkanina jest to produkt powstały przez utkanie włókien rovingowych lub wiązek otrzymanych przez skręcenie włókienek elementarnych. W zależności od tego tkaniny dzielą się na otrzymane z rovingu lub z przędzy. Wzmocnienie kompozytu przez tkaninę jest zazwyczaj różne w kierunku osnowy i wątku. Wynika to z samej geometrii tkaniny, w której liczba włókien w kierunku osnowy jest zwykle różna od podobnej liczby w kierunku wątku. Oznacza to, iż w tym przypadku podczas laminowania otrzymany zostanie kompozyt właściwościami innymi w kierunku osnowy i w kierunku wątku. Zaletą stosowania tkanin jest możliwość zmiany ukierunkowania właściwości laminatu przez odpowiednie ułożenie osnowy zbrojenia w formie.

### **3.2.5. Barwniki i pigmenty**

Dodatki z tej grupy wprowadzane są do mieszaniny polimerowej w celu nadania jej odpowiedniej barwy, przez co uzyskuje się poprawę właściwości użytkowych. Główny podział na barwniki i pigmenty bierze się stąd, że te pierwsze pozostawiają przezroczystość mieszaniny (tzw. barwa transparentna), zaś te drugie nadają nieprzezroczystą barwę (tzw. barwę krytą). Efekt przezroczystości uzyskuje się dzięki rozpuszczalności dodatku barwiącego w polimerze, zaś nieprzezroczystość jest wynikiem nierozpuszczalności pigmentu w mieszaninie. Inną ważną różnicą jest ilość dodawanego środka barwiącego - w

przypadku barwnika wynosi ona zazwyczaj 2÷4 %mas., a w wypadku pigmentu 0,4÷1,2 %mas. Środki barwiące wprowadzone są do polimeru najczęściej:

- bezpośrednio po polimeryzacji, jeśli jest ona prowadzona w stopie,
- w fazie otrzymywania granulatu (wytlaczanie mieszające),
- w trakcie przygotowywania proszkowej mieszanki PVC-U („dry blend”) podczas mieszania fluidalnego,
- przed obróbką formującą (wytlaczanie formujące, wtryskiwanie itp.), jeśli dysponujemy koncentratem barwnym, tj. stężoną zawiesiną substancji barwnej w wosku lub małowcząsteczkowym polimerze (stężenie kilkunasto-, kilkudziesięciokrotnie większe niż to, które wystarcza do zabarwienia mieszanki).

Ze względu na swą strukturę chemiczną środki barwiące dzielą się na nieorganiczne, organiczne oraz kompleksy metali z ligandami organicznymi. Przegląd tych dodatków zaczniemy od barwników organicznych, gdyż z uwagi na budowę polimerów praktycznie nie spotyka się barwników nieorganicznych. Cechą charakterystyczną barwników organicznych jest obecność w ich strukturze tzw. grup chromoforowych, to jest takich, które zapewniają związkowi barwę. Do głównych grup chromoforowych należą:  $-N=N-$ ,  $>C=O$ ,  $>C=N-$ ,  $-N=O$ ,  $(-Ar)_x$ ,  $(-HC=CH-)_n$ . Dodatkowymi ugrupowaniami, które mogą zmienić odcień barwy pogłębiając go są tzw. grupy auksochromowe:  $-OH$ ,  $-Cl$ ,  $-COOH$  itp. Barwniki organiczne należą do kilku grup wywodzących swe nazwy od wchodzących w ich skład grup chromoforowych (np. barwniki azowe, antrachinonowe itp.) lub od nazwiska odkrywcy (fuksyny), czy od źródła pochodzenia (np. indygowe). Barwniki organiczne dzielą się więc na grupy, których przykłady zebrano w tabeli 3.4.

Pigmenty nieorganiczne to barwne, zazwyczaj trudno rozpuszczalne w wodzie, sole lub tlenki niektórych metali: Cr, Fe, Ti, Pb, Zn. Nazwy pigmentów pochodzą od metali, które odpowiedzialne są za ich barwę. Poniżej przytoczymy przykłady ważniejszych grup pigmentów nieorganicznych, stosowanych do barwienia polimerów:

- tytanowe: biel ( $TiO_2$  - odmiana o dużej zawartości rutyłu - biały pigment o bardzo dużej zdolności krycia i odporności na kwasy i ługi), oraz tytaniany o różnych barwach: żółtej i pomarańczowej (sól baru lub niklu), brązowej (sól manganu), niebieskiej i zielonej;
- żelazowe: mieszaniny tlenków żelaza poddane prażeniu w różnych temperaturach dające produkty o różnych barwach: żółcień, czerwień, brąz lub czerń. Są to dość tanie pigmenty

o średniej żywości barw, dobrej zdolności krycia i dobrej odporności na ługi lecz średniej na kwasy;

- chromowe – zielone: głównie tlenki chromu oraz żółte i pomarańczowe (chromiany np.: ołowiu);
- cynkowe: biel (ZnO - tani pigment o średniej zdolności krycia, odporności na kwasy i alkalia oraz średniej białości. Innym produktem z tej grupy mającym lepsze właściwości jest litopon stanowiący mieszaninę siarczku cynku i siarczanu baru);
- kadmowe - do niedawna stosowano często żółcień kadmową (siarczek kadmu), która ostatnio jest jednak całkowicie wycofywana ze względu na dużą toksyczność tego pierwiastka.

Pigmenty organiczne reprezentują podobne grupy co barwniki różniąc się od nich tym, iż ze względu na obecność pewnych grup funkcyjnych, nie są rozpuszczalne w polimerze. Można więc i tu podać podobne, główne grupy pigmentów: azowe, antrachinonowe, ftalocyjaninowe, diokaszynowe, chinakrydynowe.

Pigmenty będące kompleksami barwników organicznych z metalami to najczęściej chelaty metali: miedzi, glinu, niklu, kobaltu, manganu, wapnia, cynku z ligandami pochodnych diazowych, fenolowych, chinonowych itp.

Do głównych pigmentów stosowanych do barwienia poliolefin należą: pochodne naftolowe, diooksazyn, antrachinonu, diazowe, ftalocyjaninowe, sadza oraz nieorganiczne: biel tytanowa, tytaniany, żelazowe, chromowe. Do polichloru winylu używane są pigmenty azowe, antrachinonowe, ftalocyjaninowe, anilinowe, z nieorganicznych niezalecane są biel cynkowa i chromian cynku. Zaś tworzywa styrenowe barwione są zazwyczaj za pomocą: pochodnych arylometanowych, naftolowe, azowych. Polimery akrylowe barwi się głównie związkami: azowymi, ftalocyjaninowymi, naftolowymi. Kolor żywicom poliestrowym nadawany jest za pomocą pigmentów: antrachinonowych, azowe, ftalocyjaninowe, podobne grupy związków stosowane są także do barwienia poliamidów, poliuretanów i żywic epoksydowych.

Następujących pigmentów nieorganicznych nie zaleca się stosować do niżej wymienionych tworzyw:

siarczek cynku - polimery fluorowe, tworzywa celulozowe

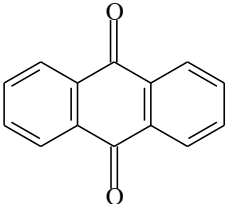
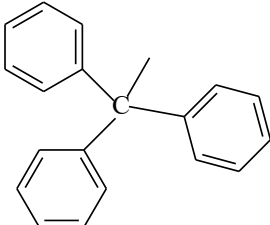
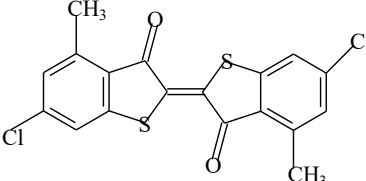
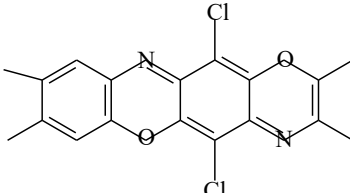
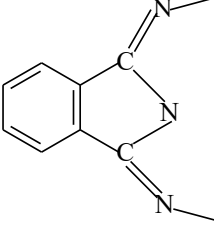
molibdenianowe (orańż) - poliakrylany, poliamidy, polimery fluorowe, silikony,

chromianowe (orańż, żółcień) - poliakrylany, poliamidy, polimery fluorowe, silikony,

żelazowe (tlenkowe) - poliamidy, fluoroplasty, polipropylen,

chromowe (tlenkowe - zieleń) - poliamidy, tworzywa celulozowe, fluorowe, poliolefiny, nieplastyfikowany polichlorek winylu.

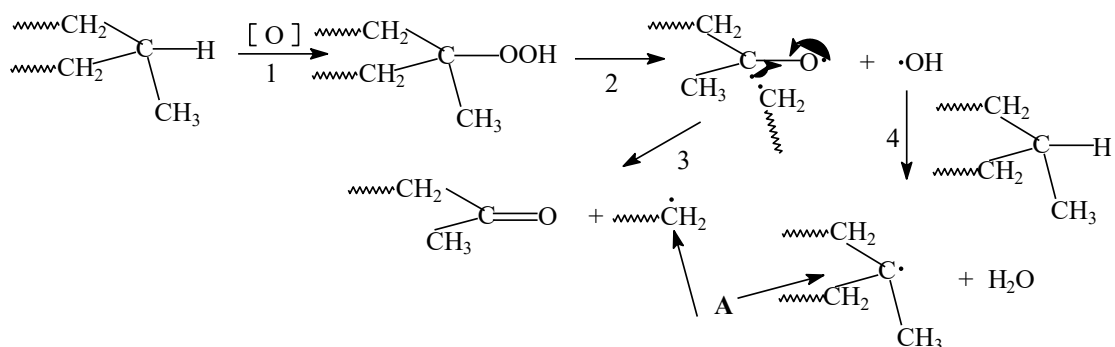
Tabela 3.5. Grupy związków stosowane do barwienia polimerów

Nazwa grupy barwników	Charakterystyczne ugrupowanie	Zakres barw
azowe (diazowe)	Ar-N=N-Ar	pełny
antrachinonowe		pełny, w tym zwłaszcza jasnoczerwone i niebieskie
trifenylometanowe		zieleń -fiolet - niebieskie
indygowe		niebieskie
dioksazynowe		niebieskie
ftalocyjaninowe		zielone, niebieskie
azometynowe	-N=CH-	pełny



### 3.2.6. Antyutleniacze

Antyutleniacze to środki, które dodawane są do polimeru w celu podniesienia jego odporności na utlenianie. Aby objaśnić działanie tych dodatków musimy zastanowić się nad destrukcyjnym działaniem tlenu na makrocząsteczki. Tlen, a właściwie jego aktywne formy występujące w atmosferze: tlen atomowy,  $\bullet\text{OH}$ , czy ozon, powoduje utlenianie wiązania C—H prowadzące do wytworzenia nietrwałego wiązania wodoronadtlenkowego, które łatwo rozpada się dając wolne rodniki i inicjując procesy dalszej degradacji zgodnie z poniższym schematem:



A - nowopowstałe wolne rodniki inicjujące dalsze procesy rozpadu.

W wyniku otrzymujemy polimer o mniejszym ciężarze cząsteczkowym (reakcja 3) i zawierający nowe grupy funkcyjne: karbonylowe, hydroksylowe lub nawet karboksylowe, które można łatwo zaobserwować metodą spektroskopii w podczerwieni. Możliwa jest również rekombinacja makrorodników prowadząca do rozgałęziania i sieciowania makrocząsteczek.

Antyutleniacze dzielą się ze względu na swój mechanizm działania na dwie grupy:

1. środki działające jako wychwytywacze i dezaktywatory wolnych rodników tworzących się w trakcie stosowania polimerów. Działanie tego typu antyutleniaczy zostało omówione w punkcie 3.1.2., rys. 3.3.
2. dodatki reagujące z aktywnymi formami tlenu zaadsorbowanymi lub zaabsorbowanymi w powierzchniowej, najbardziej narażonej na destrukcję oksydacyjną, warstwie polimeru.

Do tej drugiej grupy antyutleniaczy należą:

- pochodne kwasu tio-dipropionowego:  $\text{ROOCCH}_2\text{CH}_2\text{—S—CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$  - tio-dipropionian laurylu (DLTP) lub stearylu (DSTP),
- niektóre merkaptany,
- fosforany (III) alkoholi lub fenoli.

Antyutleniające działanie pochodnych DSTP polega prawdopodobnie na utlenianiu siarki wchodzącej w skład tego środka, co jest reakcją konkurencyjną i zapewne szybszą od reakcji tlenu z łańcuchem makrocząsteczki. O takim mechanizmie świadczy zaobserwowana podczas badań obecność SO<sub>2</sub> w polimerze poddanym procesowi termooksydacji i zawierającym DSTP. Stwierdzono również, że SO<sub>2</sub> wykazuje dużą skuteczność w rozkładzie nadtlenków obecnych w środowisku reakcji.

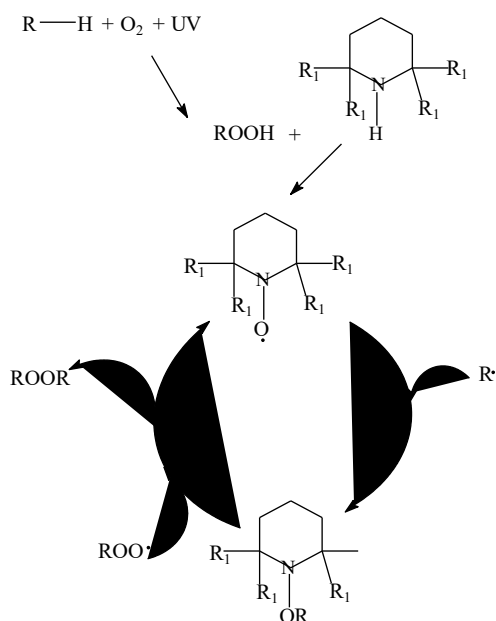
W tym miejscu wypada ponownie wspomnieć o zjawisku synergizmu, tzn. wielokrotnym zwiększeniu efektywności działania stabilizatorów o różnym mechanizmie antyutleniania stosowanych wspólnie – w stosunku do sumy ich efektywności gdy wprowadzone są oddzielnie do mieszaniny.

### **3.2.7. Stabilizatory UV**

Zadaniem dodatków o tej nazwie jest zablokowanie procesów degradacji polimeru spowodowanej działaniem promieniowania UV. Stabilizatory UV należą do następujących głównych grup:

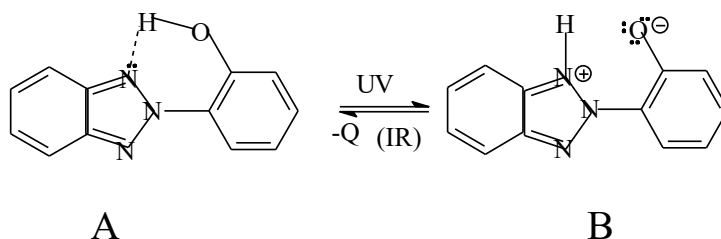
1. małowcząsteczkowych HALS - skrót HALS oznacza Hindered Amine Light Stabilizers (stabilizatory UV na bazie amin heterocyklicznych, zazwyczaj są to pochodne piperidyny)
2. polimerycznych HALS
3. pochodnych benzotriazolu
4. pochodnych hydroksybenzofenonu
5. cyjanoakrylanów
6. pochodnych kwasu cynamonowego
7. salicylanów
8. sadz

Mechanizm działania stabilizatorów z pierwszych dwóch grup można ogólnie określić jako wychwytywanie i dezaktywowanie wolnych rodników, co przedstawiono na poniższym schemacie (rys. 3.11.):



Rys. 3.11. Schemat działania stabilizatorów z grupy HALS

Mechanizm działania stabilizatorów z grup 3-8 polega z kolei na absorpcji promieni UV przez cząsteczkę związku, a następnie wypromieniowaniu zaabsorbowanej energii na sposób ciepła. Mechanizm ten ilustruje poniższy schemat pokazany na przykładzie hydroksy-benzotriazolu (rys. 3.12.):



Rys. 3.12. Schemat działania stabilizatora UV o charakterze absorberów tego promieniowania:

A - forma podstawowa, B - forma wzbudzona - stabilizowana mezomerycznie

Podkreślmy tutaj, iż przedstawiona równowaga tautomeryczna jest możliwa wówczas jeśli grupa hydroksylowa pochodnej benzotriazolu znajduje się w pozycji gwarantującej uzyskanie struktury chinoidowej (czyli w pozycji orto i para). Gdyby zaś nie było grupy hydroksylowej, wówczas benzotriazol mógłby rozpaść się pod działaniem promieniowania UV na wolne rodniki i działać wręcz przeciwnie, tj. inicjować reakcje rodnikowe. Jako przykład można tu także przytoczyć benzofenon, który jest fotoinicjatorem reakcji rodnikowych, zaś jego hydroksy pochodna: 2-hydroksy-benzofenon - znanym stabilizatorem UV.

Polimeryczne stabilizatory UV typu HALS, ze względu na swą nietożność, a przez to mniejszą toksyczność, i łatwiejszą mieszalność z wybranymi rodzajami polimerów, są

ostatnio chętniej stosowane niż małowcząsteczkowe aminy. Równoczesne stosowanie stabilizatorów o wyżej omówionych, różnych mechanizmach stabilizacji (np.: z grupy HALS i grup 3-8) prowadzi do uzyskania efektu synergicznego, czyli wzajemnego zwiększenia efektywności działania wprowadzonych dodatków.

### **3.2.8. Środki spieniające (porofory)**

Porofory to dodatki, które wprowadzone do polimeru prowadzą w trakcie formowania do otrzymania wyrobu o strukturze spienionej z porami zamkniętymi (pianki izolacyjne) lub otwartymi. Efekt spienienia uzyskuje się zazwyczaj przez:

1. rozkład dodatku pod wpływem temperatury przetwórstwa z wydzieleniem gazów (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O itp.)
2. odparowanie podczas przetwórstwa niskowrzącej cieczy, którą nasycony (spęczniony) został wstępnie polimer
3. rozkład niewielkiej ilości jednego z monomerów podczas sieciowania z wydzieleniem substancji gazowych pod wpływem dodatku małowcząsteczkowego związku, np. w trakcie produkcji pianek PUR:  $-NCO + H_2O \rightarrow --NH_2 + CO_2 \uparrow$

Do pierwszej grupy poroforów należą substancje organiczne i nieorganiczne zebrane w tabeli 3.5. Dobór poroforu z tej grupy polega więc na wytypowaniu dodatku o punkcie rozkładu zbliżonym do temperatury przetwórstwa (płynięcia lub sieciowania) tworzywa i takiego związku, który nie powoduje pogorszenia właściwości polimeru.

Tabela 3.6. Porofory stosowane w przetwórstwie tworzyw sztucznych [11]

Grupa / rodzaj poroforu	Temperatura rozkładu, °C	Objętość odszczepionego gazu, ml/g	Zastosowanie (grupa polimerów)	Uwalniany gaz
Związki azowe: diamidy kwasów dikarboksylowych	205-215	220	PVC, PE, PP, ABS, PS, PA, PPO, TPE	N <sub>2</sub> , CO (NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> )
jw. + aktywator	155-215	155-220	jw. + EPDM, NBR, SBR, CR, IR	N <sub>2</sub> , CO (NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> )
Pochodne hydrazyny: p-toluenosulfohydrazyd	105-110	115	EVA, IR, EPDM, SBR, CR, NBR	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
Pochodne hydrazyny: 2,4,6- trihydrazyno-1,3,5- triazyna	245-285	185-210	ABS, PE, PP, PA, PET, PPO	N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
Sulfonylosemikarbazydy: p-toluenosulfonylosemi- karbazyd	226-235	120-140	PP,ABS, PE-HD, PVC-U., PS-HI	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
Tetrazole: 5-fenylotetrazol	240-250	190-210	ABS, PPE, PC, PA, PBT, LCP	N <sub>2</sub>
Pochodne N-nitrozo: dinitrozopentametyleno- tetramina	195	190-220	NR, SBR, CR, BR, PS-HI, PVC-P	N <sub>2</sub> , (NH <sub>3</sub> ) HCHO
Węglany: NaHCO <sub>3</sub> + kwas cytrynowy	150-230	140-185	PS, ABS, PA, PE PP, PVC-U	CO <sub>2</sub>

Do drugiej grupy poroforów należą między innymi:

- freony (fluorochlorowęgłowodory) - szczególnie często stosowane w technologii otrzymywania pianek PUR, ze względu na możliwość otrzymania pianek o stosunkowo dużej liczbie zamkniętych porów przy małej gęstości, co daje bardzo dobre właściwości termoizolacyjne. **Z uwagi na zauważony przez badaczy atmosfery ziemskiej fakt niszczenia powłoki ozonowej ziemi przez te związki, są one stopniowo eliminowane z zastosowań technologicznych i zastępowane innymi.**
- pentany, cyklopentan, to dodatki zastępujące w technologii PUR freony i niewiele im ustępujące. Stosowane one są również w procesie spieniania polistyrenu (→styropian). Wprowadza się je zazwyczaj w trakcie suspensyjnej polimeryzacji styrenu, którego „perełki” są spęczniane. W wyniku ogrzewania spęcznionych „perełek” w zamkniętych formach otrzymuje się spieniony produkt. Zaletą tych poroforów w porównaniu do freonów jest brak destrukcyjnego wpływu na ziemską powłokę ozonową, a główną wadą - palność.

### 3.2.9. Środki antyelektrostatyczne (antyelektrostatyki)

Polimery, ze względu na swój znaczny opór właściwy, elektryzują się stosunkowo łatwo i trwale w wyniku ocierania się wzajemnego powierzchni wyrobu o elementy z tworzyw wielkocząsteczkowych, naturalnych, cząstki kurzu zawarte w powietrzu lub samo powietrze. Zgromadzony na powierzchni kształtki ładunek elektryczny przyciąga naładowane cząstki kurzu powodując szybkie brudzenie produktu, może także spowodować przeskok iskry elektrycznej, jeśli nastąpi zbliżenie przedmiotu naładowanego przeciwnie lub uziemionego przewodnika elektrycznego. Ten przypadek grozi jeszcze poważniejszymi konsekwencjami, zwłaszcza gdy ów przeskok iskry nastąpi w atmosferze grożącej wybuchem, np.: w kopalniach węgla, zakładach chemicznych itp. Aby zapobiec takim zjawiskom stosuje się dodatki zwane antyelektrostatykami, których działanie polega na zmniejszeniu trwałego elektryzowania się tworzywa. Można to osiągnąć dwoma metodami - wprowadzając dodatek do mieszanki polimerowej lub powlekając nim powierzchnię wyrobu.

Dlatego też omawianie tych dodatków podzielimy na dwie części. Pierwsza grupa dodatków to takie, które wprowadzone do mieszanki przeznaczonej do przetwórstwa zmniejszają rezystywność polimeru od  $10^{14}$ - $10^{17}$   $\Omega\text{cm}$  poniżej  $10^8$ - $10^6$   $\Omega\text{cm}$ . Uzyskanie takiego oporu gwarantuje stosunkowo szybkie i bezpieczne samoistne obniżenie ładunku elektrostatycznego. Osiąga się to zazwyczaj przez wprowadzenie do mieszanki polimerowej organicznych związków o budowie jonowej lub przewodzących sadz. Do głównych środków antyelektrostatycznych z tej grupy należą:

- czwartorzędowe sole amoniowe
- sole fosfoniowe
- alkilo lub arylosulfoniany
- przewodzące sadze
- grafit

Do drugiej grupy – powierzchniowych antyelektrostatyków, których działanie polega głównie na hydrofilizacji wyrobu i rozładowaniu ładunku elektrostatycznego w wyniku utworzenia przewodzącej warstewki zaadsorbowanej wilgoci, można zaliczyć:

- homopolimery lub kopolimery tlenku etylenu, czy propylenu
- sole amoniowe podstawione przynajmniej dużym podstawnikiem przy azocie
- alkilo lub arylosulfoniany sodu , czy też potasu.

Antyelektrostatyki z omawianej grupy nanoszone są zazwyczaj na powierzchnię wyrobu jako emulsja, albo roztwór wodny.

### 3.2.10. Antypireny

Ważną, ze względu na praktyczne stosowanie tworzyw konstrukcyjnych, grupą środków pomocniczych stanowią antypireny, czyli związki zmniejszające palność wyrobów [12]. Tworzywa sztuczne wytwarzane są z udziałem makrocząstek w zdecydowanej większości zbudowanych z palnych pierwiastków: węgla i wodoru. Dlatego dla zdecydowanej większości zastosowań konstrukcyjnych polimerów konieczna jest wyraźna redukcja ich palności. Znane są metody zmniejszenia palności polimerów, opisywane w etapie ich syntezy, polegające na wprowadzeniu komonomerów zawierających chlorowce, azot lub fosfor, czy też przeprowadzenie modyfikacji łańcucha w wyniku reakcji ze związkami zawierającymi wcześniej wymienione heteroatomy. W procesie przetwórstwa poprawę odporności mieszanki na płomień można osiągnąć przez dodanie związków, które nie podtrzymują palenia, albo ograniczają dostęp tlenu do palącej się cząsteczki. Takimi dodatkami są między innymi:

- chlorowane alkany, które często mają równocześnie właściwości plastyfikujące,
- fosforany (V) lub fosforany (III) arylowe (także alkilowe), podobnie jak poprzednie używane także jako zmiękczacze,
- bromo- lub chloropochodne związków aromatycznych,
- pochodne s-triazyny (fosforany melaminy, izocyjanurany itp),
- bromowane polimery (np. polistyren),
- wodorotlenek glinu (ATH) – cenny ze względu na powodowanie niewielkiej toksyczności i małej zawartości dymu w spalinach,
- fosforany(V) lub polifosforany amonu, melaminy lub glinu,
- wodorotlenek magnezu, węglan magnezu,
- borany metali, np. cynku,
- cyniany, np. cynku
- tritlenek antymonu - szczególnie skuteczny jeśli w kompozycji polimerowej występują chlor lub brom. Ostatnio, ze względu na jego toksyczność, chętnie zastępowany jest przez ZnS,
- często używa się również monomerów sieciujących zawierających w swych cząsteczkach heteroatomy, np. : tri-bromostyren (do UP), bromowane poliiole, (do PUR), bezwodnik tetra-bromoftalowy, bezwodnik tetra-chloroftalowy (do EP)

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że użycie pewnych typów antypirenów (pochodnych fluorowców) powoduje wyraźne zmniejszenie palności modyfikowanego produktu, lecz równocześnie wywołuje powstanie silnie toksycznych gazów i zwiększenie zawartości dymów w produktach spalania, co ma duże znaczenie dla określonych zastosowań polimerów (wyposażenie wnętrz, elementy statków, samolotów, samochodów itp.) Z tego względu do oceny skuteczności omawianego dodatku należy dołączyć dwa wyżej wspomniane elementy. Z tego też powodu w krajach Unii Europejskiej obowiązuje dyrektywa ograniczająca użycie halogenowych antypirenów do otrzymywania mieszanek polimerowych stosowanych do wyrobów dla środków transportu, kabli.

### **3.2.11. Monomery sieciujące i utwardzacze**

Monomery sieciujące to związki, zazwyczaj małowartościowe lub oligomeryczne, które dodawane są do żywicy polimerowej [13] w celu jej chemicznego usieciowania. Można tu wymienić poniższe przykłady:

- nienasycone żywice poliestrowe są sieciowane za pomocą: styrenu, metakrylanu metylu, ftalanu diallilu lub cyjanuranu triallilu;
- żywice epoksydowe sieciuje się w wyniku reakcji z diaminami: trietylenotetramina, m-fenylendiamina, lub kwasami dwukarboksylowymi, a częściej ich bezwodnikami: ftalowym, maleinowym, piromelitowym, tetrahydroftalowym, tetrachloro- lub tetrabromoftalowym.

### **3.2.12. Inicjatory utwardzania i przyspieszacze**

Dla zainicjowania reakcji sieciowania, dotyczy to zwłaszcza kopolimeryzacji rodnikowej, niezbędne jest wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej inicjatora tego procesu, tj. związku, który w warunkach przetwórstwa rozkłada się na wolne rodniki reagujące z monomerem sieciującym lub makrocząsteczką. Przykładem takich inicjatorów [14] są wodoronadtlenki (np.: wodoronadtlenek cykloheksanonu, wodoronadtlenek kumenu itp.), nadtlenki organiczne (np.: nadtlenek bezoilu, nadtlenek tert-butyli itp.) lub nieorganiczne (nadtlenek wodoru) - te ostatnie używane są raczej do dyspersji wodnych żywic syntetycznych. Jednakże aby zainicjować reakcję sieciowania w temperaturze pokojowej, co jest często wymagane w technologii laminowania, czy odlewania, należy użyć przyspieszaczy, które spowodują obniżenie temperatury rozkładu nadtlenków przekraczającej zazwyczaj dla większości wodoronadtlenków temperaturę 45 °C, a dla nadtlenków nawet 70 °C. Można byłoby oczywiście zastosować inicjatory o niższej temperaturze rozpadu na rodniki, ale wówczas natrafimy na technologiczne trudności związane z przechowywaniem takich pochodnych,



gdyż wspomniana reakcja mogłaby przebiec już w trakcie magazynowania, w temperaturze otoczenia. Dlatego niewątpliwie bezpieczniejszy jest wybór odpowiedniego przyspieszacza, który zapoczątkuje rozkład inicjatora dopiero po wprowadzeniu go do kompozycji. Przykładowe układy inicjujące to:

wodoronadtlenek cykloheksanonu—sole  $\text{Co}^{2+}$  (np.: naftenian, oktenian)

wodoronadtlenek kumenu—sole  $\text{Co}^{2+}$  (jak wyżej)

wodoronadtlenek cykloheksanonu— $\text{V}_2\text{O}_5$

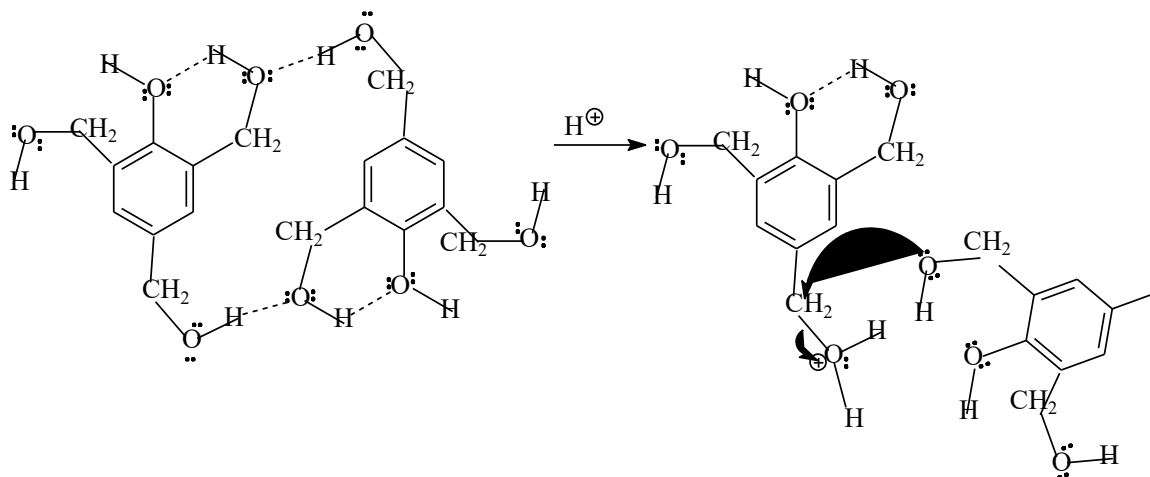
nadtlenek benzoilu – N,N - di-metyloanilina.

Wadą układów z przyspieszaczami kobaltowymi jest ich dezaktywacja w obecności wilgoci, co sprawia, że napełniacze dodawane do kompozycji polimerowej muszą być wysuszone. Wady tej nie mają układy z aminami, ale one z kolei charakteryzują się mniejszą reaktywnością i powodują intensywniejsze zabarwienie utwardzanej żywicy. Dodajmy, iż opracowane, krajowe UP [13] nie wymagają dodawania przyspieszacza do przetwarzanej mieszaniny, gdyż w etapie syntezy zostaje on wcześniej wbudowany w strukturę alkidu. Rozwiązanie to dotyczy zarówno soli  $\text{Co}^{2+}$ , jak i przyspieszacza aminowego.

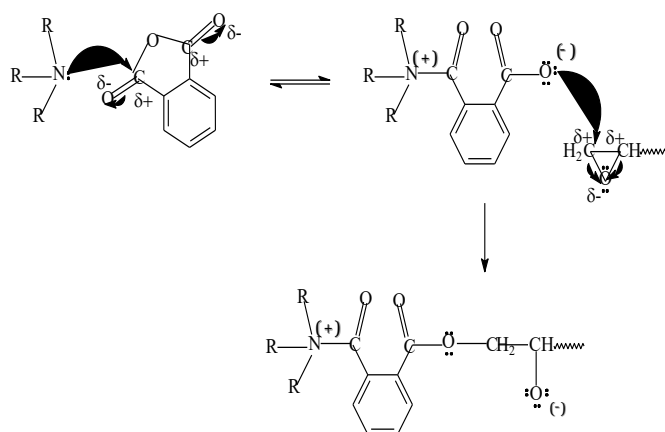
### 3.2.13. Katalizatory sieciowania

Katalizatory sieciowania tym różnią się od wcześniej omówionych inicjatorów, że nie wbudowują się w strukturę usieciowanego polimeru, lecz po zakończeniu reakcji odtwarzają się pozostając w gotowym wyrobie, co nie zawsze jest korzystne. Przykładami takich katalizatorów sieciowania są między innymi:

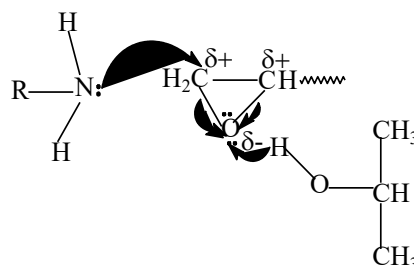
- kwasy np.: benzenosulfonowy, p-toluenosulfonowy, stosowane do żywic kondensacyjnych: fenolowo-formaldehydowych (typu rezolowego), melaminowo-formaldehydowych. Działanie tych katalizatorów polega na reakcji z grupami hydroksymetylowymi żywicy i zniszczeniu wiązań wodorowych stabilizujących je, a przez to przyspieszeniu ich wzajemnej kondensacji, zgodnie z poniższym schematem:



- trzeciorzędowe aminy podczas sieciowania żywic epoksydowych bezwodnikami, powodujące uaktywnienie bezwodnika w wyniku elektrodonorowego oddziaływania azotu na węgiel pierścienia bezwodnika [12]:



- alkohole, gdy żywice epoksydowe sieciowane są za pomocą diamin. Działanie tych katalizatorów polega na ataku wodoru z grupy alkoholowej na tlen pierścienia epoksydowego, jego otwarciu, co z kolei ułatwia przyłączenie azotu do dodatnio naładowanego węgla:



- związki cynoorganiczne lub aminy trzeciorzędowe (trietanoloaminy itp.), używane w technologii PUR

### 3.3. Podsumowanie

Opisane tutaj, chociaż w niektórych przypadkach dość szczegółowo, środki pomocnicze nie wyczerpują bogactwa dodatków stosowanych w przetwórstwie tworzyw polimerowych. W trakcie opracowywania składu mieszanek dla określonych zastosowań, o wymaganych właściwościach przetwórczych, bądź użytkowych, czytelnik niniejszego skryptu spotka się z pewnością z koniecznością znalezienia specjalnych dodatków, często o wąskim

zakresie działania, które z uwagi na ogólniejszy charakter tego opracowania w nim się nie znalazły. W takiej sytuacji można polecić wydawnictwa monograficzne, omawiające bardziej kompleksowo rodzaje środków pomocniczych, ich działanie i dostępność na rynku [5, 14-17].

### 3.4. Literatura do rozdziału 3

- [1]. Praca zbiorowa: Poradnik Guma, WNT, Warszawa 1973,
- [2]. Eryl D. O., Kadhum J. M.: J. Polymer Sci. Polymer. Chem., **27** (2) 399 (1989)
- [3]. Utracki L. A.: Polymer Alloys and Blends, C. Hanser Verlag, Munich, 1990
- [4]. Menges G. Michaeli W., Bittner M.: Recycling von Kunststoffen, C. Hanser Verlag, München Wien, 1992
- [5]. Żarczyński A., Dmowska A.: Napelniacze mieszanek gumowych, WNT, Warszawa, 1970
- [6]. Hohenberger W.: Kunststoffe, **86**,(7), 973, 1996
- [7] Kurzydłowski K., Lewandowska M.: Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne, PWN Warszawa, 2011
- [8]. Królikowski W.: Polimerowe kompozyty konstrukcyjne, PWN, Warszawa 2012
- [9]. Żuchowska D.: Polimery konstrukcyjne. WNT, Warszawa, 2007
- [10]. Wilczyński A.: Włókniste kompozyty polimerowe, WNT, Warszawa, 1996
- [11]. Hurnik H., Facklam T.: Kunststoffe, **86** (7), 997, 1996
- [12]. Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A, Palność polimerów i materiałów polimerowych, WNT Warszawa, 2007
- [13]. Galina H., Groszek G. i inni : Patent polski PL183013, *Nienasycona żywica poliestrowa z barwnym wskaźnikiem utwardzania*
- [14]. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: Chemia i technologia żywic epoksydowych, WNT, Warszawa, 2002
- [15]. Zweifel H., Maier R. D., Schiller M.: Plastics Additives Handbook, C. Hanser Verlag, Munich, 2009
- [16]. Gächter R., Müller H.: Plastics Additives Handbook, C. Hanser Verlag, Munich Vienna, 1990
- [17]. Garda C., Kacprzak F.: Barwienie tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa, 1972

## 4. Wstępne przetwórstwo tworzyw sztucznych

Wstępne przetwórstwo obejmuje procesy przygotowania tworzywa do przerobu, tj. otrzymanie mieszaniny związku wielkocząsteczkowego z odpowiednimi środkami pomocniczymi, a następnie nadanie jej postaci (cieczy, proszku, granulatu, tabletki) i cech fizycznych (pozbawienie wilgoci, ogrzanie itp.) odpowiednich dla danej metody oraz polimeru. Następnym etapem jest wstępne formowanie półwyrobów, a zatem nadanie im postaci, czy kształtu, które będą następnie poddawane dalszej obróbce formującej.

### 4.1. Przygotowanie tworzyw do przetwórstwa

Przygotowanie polimeru do przetwórstwa przedstawimy omawiając kolejno:

- przygotowanie mieszanek w postaci:
  - ◊ płynnej (roztworu, emulsji i zawiesiny),
  - ◊ stałej (mieszanie polimeru z dodatkami w postaci stałej),
  - ◊ stałej z wykorzystaniem stanu płynnego (ugniatanie, wyłaczanie mieszające, walcowanie mieszające),
- suszenie,
- tabletkowanie,
- rozdrabnianie.

#### 4.1.1. Przygotowanie tworzyw w postaci płynnej

Roztwory polimerów stosowane są przeważnie jako kleje, lakiery, impregnaty lub substrat do otrzymywania folii metodą wylewania, a w tych zastosowaniach od składnika wielkocząsteczkowego wymagany jest zazwyczaj duży ciężar cząsteczkowy, gwarantujący możliwie dużą wytrzymałość na rozciąganie i przyczepność do podłoża. Dlatego, wydawałoby się najprostsza, metoda przygotowania tej postaci upłynnionego polimeru w wyniku rodnikowej polimeryzacji monomeru w roztworze nie gwarantuje odpowiednich właściwości produktu, gdyż makrocząsteczka ma zwykle niewielki ciężar cząsteczkowy z uwagi na efekt rozcieńczenia reagenta i możliwą reakcję przeniesienia łańcucha polimeryzacji na rozpuszczalnik.

Z tego względu przygotowanie roztworu polega zwykle na rozpuszczeniu gotowego polimeru, często otrzymanego metodą emulsyjną lub suspensyjną, w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku. Rozpuszczalnik ten powinien obok dobrego rozpuszczania polimeru spełniać jak najwięcej z poniższych cech, ułatwiających jego zastosowania technologiczne:

niepalność, nietoksyczność, mała lepkość, niezbyt duża lotność, brak właściwości wybuchowych oraz przykrego zapachu. Wstępnym kryterium pozwalającym na dobranie rozpuszczalnika dla danego polimeru (lub kopolimeru) jest bliskość parametrów rozpuszczalności Hildebrandt'a: makrocząsteczki  $\delta_p$  i rozpuszczalnika  $\delta_r$ , aby współczynnik oddziaływania  $\chi_{rp}$  był w przybliżeniu równy zeru:

$$(4.1.) \chi_{rp} = \frac{V_r}{RT} \cdot (\delta_r - \delta_p)^2, \quad \text{gdzie}$$

$V_r$  - objętość molowa rozpuszczalnika

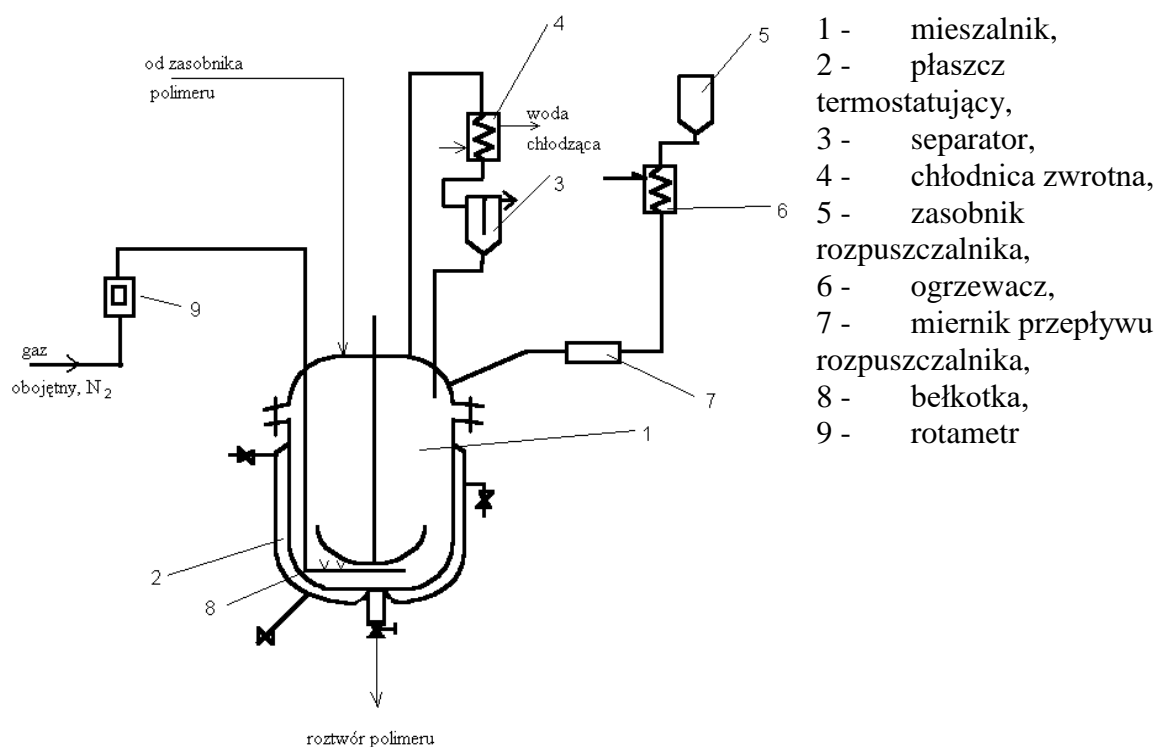
$R$  - uniwersalna stała gazowa,

$T$  - temperatura bezwzględna

$$(4.2.) \delta_i = \sqrt{\frac{L_i}{V_i}},$$

$L_i$  - ciepło parowania odpowiednio: rozpuszczalnika i polimeru (dla polimeru obliczone addytywnie z udziałów molowych pierwiastków i grup funkcyjnych),

$V_i$  - objętość molowa odpowiednio: rozpuszczalnika i polimeru.



Rys. 4.1. Schemat aparatury do otrzymywania roztworów polimerów

Typową aparaturę do rozpuszczania polimerów zamieszczono na rysunku 4.1. Proces rozpuszczania związków wielkocząsteczkowych jest długotrwały i dlatego chcąc go przyspieszyć podwyższa się temperaturę rozpuszczalnika, a następnie przy uruchomionym mieszadle dozuje się polimer. Po częściowym spęcznieniu ziaren polimeru podnosi się nieco

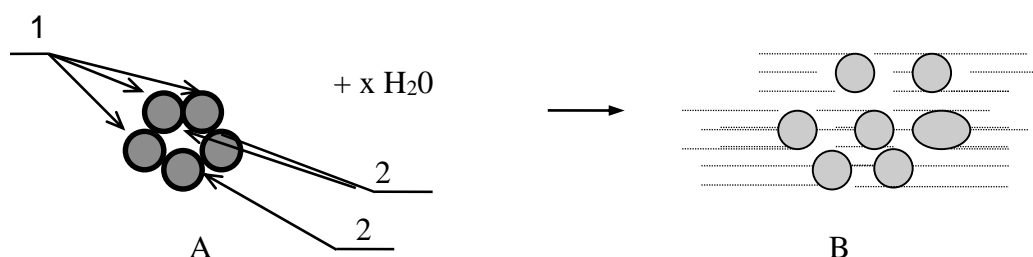
temperaturę i miesza zawartość do całkowitego wyklarowania roztworu. Gotowy roztwór schładza się wstępnie, sączy, a potem dalej obniża temperaturę aż do osiągnięcia pokojowej. Taki roztwór stanowi półprodukt do produkcji klejów, impregnatów, i folii (wytwarzanych metodą wylewania). Zaletą tej postaci przetwórczej jest dobra szczelność, połysk, właściwości mechaniczne uzyskanych z nich powłok oraz dobra przyczepność do podłoża. Podstawową wadą roztworów jest ich stosunkowo duża lepkość przy niewielkiej wagowej zawartości polimeru (<20-25%), konieczność odparowania dużej ilości nie zawsze taniego rozpuszczalnika w trakcie przetwórstwa oraz fakt, iż ten rozpuszczalnik w znacznym stopniu zanieczyszcza środowisko pracy. Z tych względów korzystniejsze jest stosowanie upłynnionych polimerów w innych postaciach: z dodatkiem rozcieńczalników aktywnych, jako emulsje i zawiesiny.

**Emulsje polimerowe** otrzymywane są najczęściej w etapie syntezy polimeru metodą polimeryzacji emulsyjnej. Do zadania przetwórcy należy wówczas wprowadzenie odpowiednich dodatków poprawiających właściwości przetwórcze emulsji i użytkowe przyszłej powłoki polimerowej. W trakcie mieszania w mieszalniku zetowym lub planetarnym dodawane są wtedy do emulsji, zależnie od przeznaczenia przyszłego wyrobu, następujące środki pomocnicze: zagęstniki, napelniacze, pasty pigmentowe, substancje przeciwdziałające spienianiu kompozycji (najczęściej pochodne olejów silikonowych), środki grzybobójcze, środki tiksotropowe, stabilizatory pH, dodatki koalescencyjne (substancje ułatwiające łączenie się poszczególnych micell polimeru podczas wysychania powłoki i tworzenie jednolitego, niespękanego filmu - jest to szczególnie istotne dla produktów lakierowych i folii), stabilizatory UV itp. Należy przy tym pamiętać, aby wprowadzanie powyższych specyfików odbywało się przy stale rosnącej i bez znacznych jej fluktuacji lepkości mieszaniny. Dla ułatwienia mieszalności niektórych dodatków z emulsją polimerową może okazać się konieczne przeprowadzenie ich w postaci pasty, lub wymieszanie z substancjami zwilżającymi.

**Emulsje otrzymywane z polimerów redispersyjnych** to sposób otrzymywania układów dyspersyjnych ze sproszkowanych polimerów. Eliminuje on pewne niedogodności gotowych emulsji, które są, ze względu na obecną w nich wodę, nieodporne na ujemne temperatury magazynowania. Ogranicza to możliwość ich transportu w okresie zimowym i wymaga przechowywania w ogrzewanych magazynach. Gotowe emulsje nie mogą też być dodawane do sypkich produktów chemii budowlanej zawierających cement, wapno lub gips, takich jak kleje, szpachlówki, tynki itp. Omawiane polimery redispersyjne nie mają takich ograniczeń. Polimery redispersyjne (polioctan winylu i jego kopolimery, kopolimery

akrylowe i akrylowo-wynylowe) otrzymywane są zazwyczaj metodą rodnikowej polimeryzacji emulsyjnej, przy czym specjalnie dobrany koloid ochronny i sposób suszenia produktu pozwala na otrzymanie pojedynczych micell otoczonych rozpuszczalnym w wodzie koloidem ochronnym.

Koloid ochronny zabezpiecza poszczególne micelle przed zlepianiem się i zamykaniem emulgatora we wnętrzu ziaren. Tak przygotowane ziarna polimeru mogą być transportowane jak produkt sypki i tym różnią się od ziaren zwykłego polimeru emulsyjnego, że po dodaniu wody na stanowisku przetwórczym następuje rozpuszczenie otoczki koloidu ochronnego i odtworzenie emulsji, zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 4.2. Taka emulsja może być dalej uszlachetniana podobnie jak to wcześniej opisano.

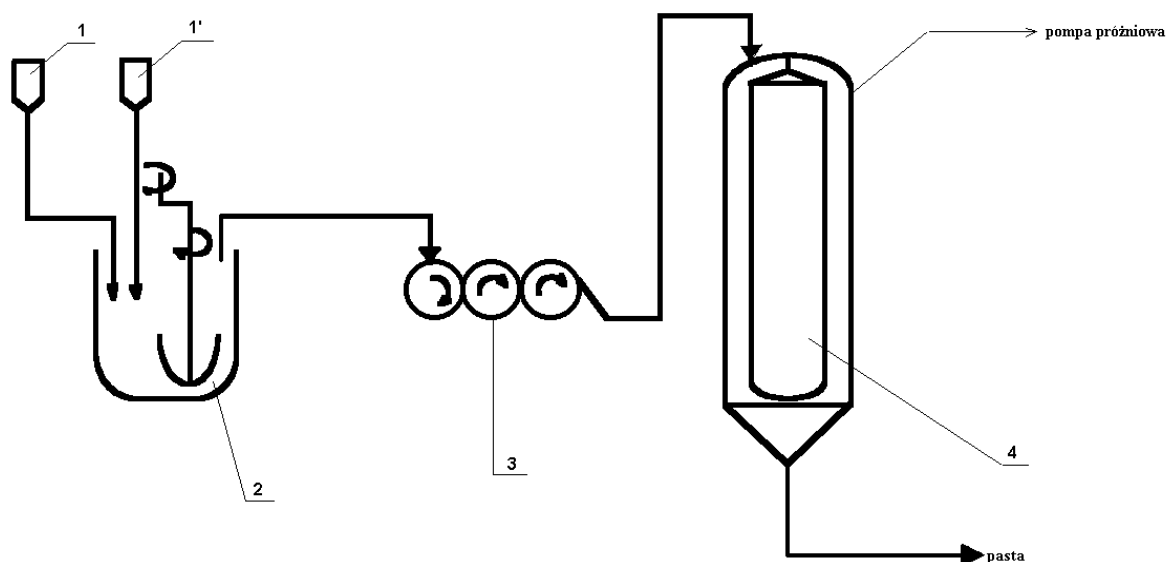


Rys. 4.2. Schemat otrzymywania emulsji z redispersyjnego polimeru

A - micelle (1) otoczone koloidem ochronnym (2) tworzące ziarna wysuszonego proszku polimerowego

B - emulsja polimeru - stan po rozpuszczeniu otoczki koloidu - odtworzony układ micellarny

**Zawiesiny polimerów:** pasty, kity, szpachlówki\_otrzymywane są w mieszalnikach zetowych lub planetarnych. Schemat odpowiedniej aparatury do przygotowywania past PVC z plastyfikatorem pokazano na rysunku 4.3. Zasadniczy proces mieszania pasty odbywa się w mieszalniku planetarnym, potem produkt przenoszony jest na walce trójwalcarki w celu roztarcia ewentualnych grudek - aglomeratów ziaren PVC. Kolejną częścią aparatury jest kolumna, gdzie pod próżnią następuje odpowietrzenie spływającej po ścianie cienką warstwą pasty. Tak przygotowana pasta jest gotowa do formowania metodą maczania, wylewania itp.



Rys. 4.3. Schemat aparatury do produkcji past PVC z plastyfikatorem  
 1 - pojemnik z polimerem (PVC), stabilizatorem termicznym, 1' - zasobnik ze zmiękczaczem,  
 2 - mieszalnik planetarny, 3 - trójwalcarka, 4 - kolumna do odpowietrzania pasty

#### 4.1.2. Przygotowanie tworzyw w postaci proszkowej

Do przygotowania polimerów w postaci sproszkowanej wykorzystywane są aparaty, które schematycznie przedstawiono w tabeli 4.1. Kryterium decydującym o tym jaka siła dominuje w procesie mieszania sproszkowanego polimeru z dodatkami jest niemianowana liczba Froude'a (Fr).

$$(4.3.) Fr = R \omega^2 / g ;$$

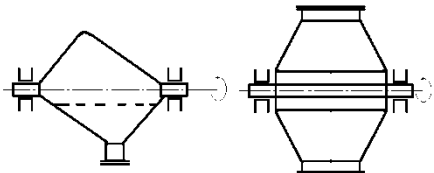
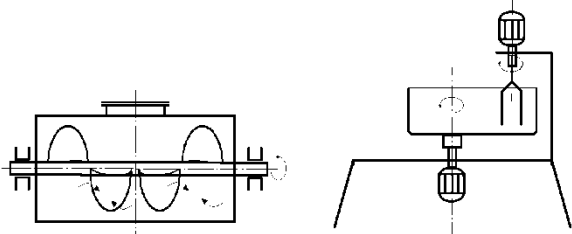
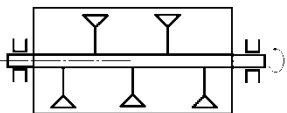
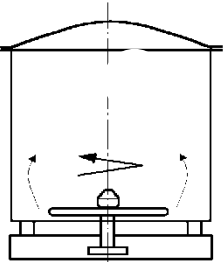
- R - liniowy wymiar aparatu (promień)
- $\omega$  - prędkość kątowna elementów mieszających
- g - przyspieszenie ziemskie

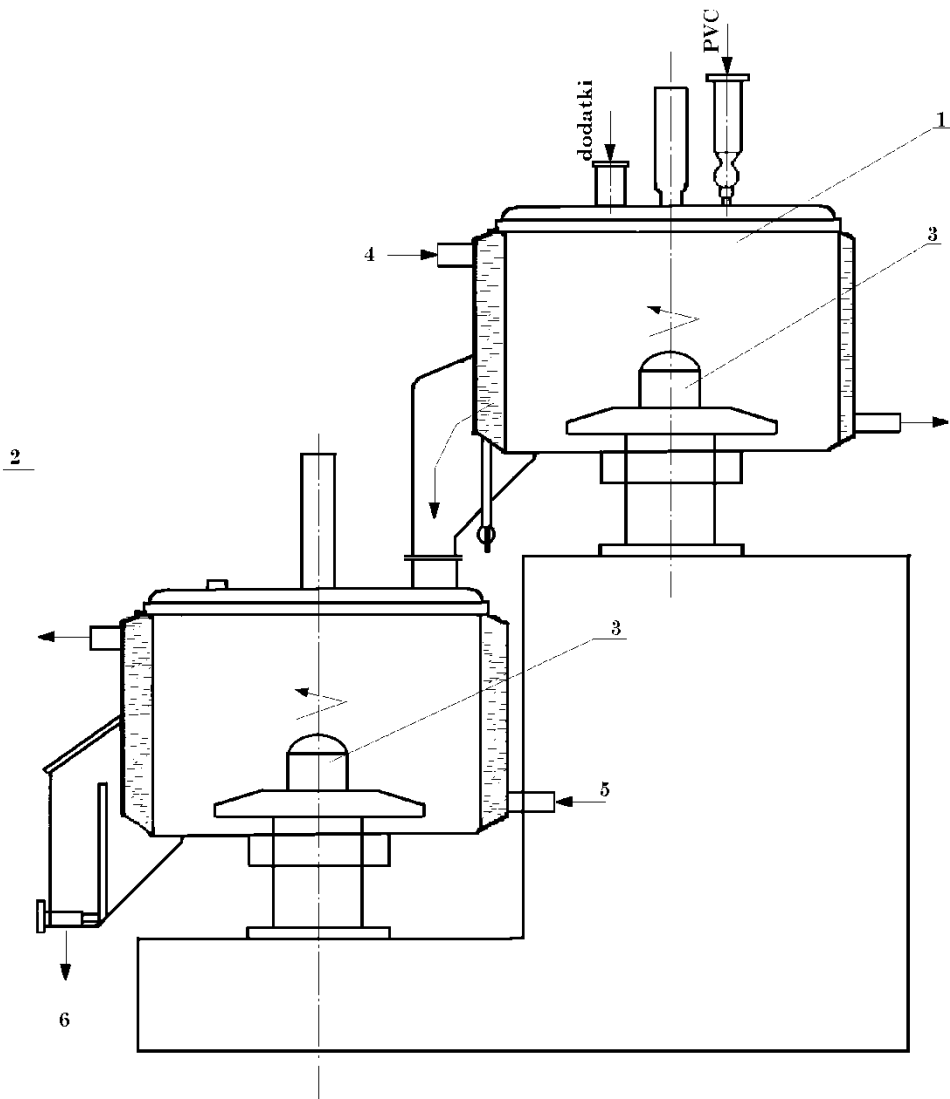
Spośród tych urządzeń na szczególne omówienie zasługuje fluidalny mieszalnik zimno-gorący (rys. 4.4.), w którym przygotowywane są mieszanki z PVC typu „dry blend” (po polsku : suche mieszanki). Nazwa pochodzi od tego, że pomimo dodatku kilkunastu procent ciekłego plastyfikatora kompozycja ma postać proszku. Istotną cechą tego urządzenia jest fakt, iż mieszanie odbywa się w podwyższonej temperaturze 90-120°C, co powoduje stopienie środków smarnych i stabilizatorów termicznych oraz otoczenie ziaren tego niestabilnego termicznie polimeru cienką warstewką utworzoną ze wspomnianych dodatków. Zastosowana temperatura jest jednak na tyle niska, że nie powoduje rozkładu PVC, ani jego upłynnienia, sprzyjając wnikaniu dodanych, ciekłych plastyfikatorów do wnętrza ziaren i proces mieszania odbywa się w sproszkowanym złożu. Utworzona powłoka ochronna wokół ziarna PVC, dzięki zawartości środka smarnego, pełni rolę warstwy poślizgowej podczas



późniejszego upłynniania polimeru w trakcie obróbki formującej (wyłaczanie, wtryskiwanie itp.), zaś obecność w niej stabilizatora termicznego przeciwdziała zapoczątkowaniu termodestrukcji makrocząsteczek (odszczepieniu chlorowodoru). Zhomogenizowana mieszanka musi zostać schłodzona w „zimnej” części mieszalnika, aby ziarna nie uległy zlepianiu i dopiero w takim stanie produkt przekazywany jest do zbiornika magazynowego.

Tabela 4.1. Rodzaje aparatów stosowanych do otrzymywania proszkowych mieszanek polimerowych [1]

Typ aparatu	Rodzaj działającej siły	Fr	Wielkość aparatu, m <sup>3</sup>	Zainstalowana moc aparatu, kW
	opadanie swobodne	< 1	< 2	< 1-2
	ściananie	< 1	< 30 lub < 8	< 3-10
	ściananie + siła odśrodkowa	> 1	< 30	20
	siła odśrodkowa	>> 1	< 1,5	< 500 (gorący) 20 (zimny)



Rys. 4.4. Fluidalny mieszalnik „zimno-gorący” do przygotowywania mieszanek typu „dry blend” z PVC

1 - ogrzewana komora mieszalnika, 2 - chłodzona komora mieszalnika, 3 - szybkoobrotowe mieszadło, 4 - medium grzejne, 5 - medium chłodzące, 6 - miejsce odbioru mieszanki.

#### 4.1.3. Przygotowanie tworzyw w postaci stałej z wykorzystaniem stanu płynnego polimerów

Przygotowanie tworzyw w postaci stałej z wykorzystaniem stanu płynnego polimerów odbywa się zazwyczaj jedną z poniższych metod:

- ugniatania
- wytłaczania mieszającego
- walcowania mieszającego

Wszystkie powyższe metody wykorzystują stan płynny polimerów w procesie mieszania ich z

wprowadzonymi dodatkami i homogenizacji całej mieszaniny. Na otrzymanie ostatecznej mieszanki polimerowej składa się kilka etapów elementarnych:

- rozpad aglomeratów ziaren,
- przesycenie ziaren napelniacza stopionym polimerem,
- pełne zdyspergowanie wprowadzonych dodatków i homogenizacja mieszanki.

Rozpad aglomeratów napelniacza i innych stałych dodatków zachodzi wskutek sił ścinających działających na mieszaninę podczas płynięcia. Rozpadowi temu sprzyja fakt, że naprężenia styczne przypadające na ciało stałe ( $\tau_t$ ) są około 2,5 raza większe niż naprężenia panujące w cieczy (stopiony polimer, plastyfikator) ( $\tau_l$ ). A zatem dla możliwie skutecznego rozbicia skupisk ziaren napelniacza, co poprawia właściwości wytrzymałościowe gotowego wyrobu, konieczne jest stosowanie odpowiednio dużych sił ścinających. Należy tutaj dodać, iż ze względu na znaczną twardość nie ulegających stopieniu dodatków (napelniacze) konieczne jest wprowadzenie ich do urządzenia przetwórczego w miejscu lub w czasie, gdy polimer uległ już upłynnieniu (stopieniu). Stopiony polimer spełnia wtedy w stosunku do ziaren napelniacza rolę środka poślizgowego, przez co zmniejsza się zużycie elementów mieszających (ślimaki, rotory, walce). Podczas mieszania na produkty działają obok naprężeń stycznych również naprężenia ściskające i rozrywające. Okazuje się, że te ostatnie są bardziej skuteczne jako czynniki sprzyjające homogenizacji składników przy podobnym lub nawet nieco mniejszym zużyciu energii niż siły ścinające.

Czas ( $t_n$ ) potrzebny do przesycenia kapilar znajdujących się wewnątrz ziaren napelniacza upłynnionym polimerem można oszacować ze wzoru Washborne'a [2]:

$$(4.4.) \quad t_n = 2 \frac{k^2 l^2 \eta}{r \gamma_z \cos \vartheta} \quad , \quad \text{gdzie}$$

k - współczynnik charakteryzujący geometrię kapilary,

l - długość (głębokość) kapilary,

$\eta$  - lepkość upłynnionego polimeru,

r - promień kapilary,

$\gamma_z$  - napięcie powierzchniowe na granicy faz polimer-napelniacz,

$\vartheta$  - kąt zwilżania napelniacza przez polimer.

Z powyższego wzoru wynika, że aby skrócić czas przesycania ziaren napelniacza należy obniżyć lepkość polimeru (podwyższyć temperaturę mieszania) oraz ułatwić wnikanie cieczy przez zwiększenie zwilżalności napelniacza przez zastosowanie odpowiednich środków proadhezyjnych.

Kolejny etap to dalsze mieszanie mające na celu wyrównanie stężeń, temperatur i ciśnień w poszczególnych przekrojach aparatu, czyli możliwie pełna homogenizacja kompozycji.

**Ugniatarki (knetery)** to zazwyczaj dwukomorowe mieszalniki wyposażone w dwa rotory umieszczone równolegle względem siebie obracające się w przeciwnych kierunkach. Oba rotory mają nacięte przynajmniej dwie linie śrubowe o różnym kącie pochylenia i różnej długości. Dłuższy grzebień (o długości  $l_d$ ) ma kąt wzniosu linii śrubowej około  $30^\circ$ , krótszy (o długości  $l_k$ ) -  $\geq 45^\circ$ . Kąt skręcenia linii śrubowej każdego zwoju wynosi  $\approx 90^\circ$ . Z tej geometrii wynika, że krótsza część zwoju, o większym kącie wzniosu, ma około 0,35 długości całego rotora, a dłuższa - 0,65. Dla zwiększenia intensywności mieszania rotory ułożone są w komorze tak, aby dłuższy grzebień jednego rotora wypadał naprzeciw krótszego drugiego mieszaka. Dzięki temu, wzajemnie przeciwnym kierunkom obrotów oraz frykcji - różnicy prędkości obrotowej obu mieszadeł - uzyskuje się zintensyfikowanie mieszania kompozycji przez pojawienie się obok ścinania również naprężeń rozrywających i ściskających. Mieszanie w tego typu aparatach jest bardzo efektywne, często ma charakter zbliżony do adiabatycznego, ale wymaga zainstalowania dużej mocy do napędu rotorów: 0,2 - 0,35 kW/kg kompozycji. Ugniatarki (knetery) stosowane są głównie do przygotowywania mieszanek gumowych i zmiękczonego PVC. Główną wadą tych urządzeń, obok dużego zużycia energii, jest postać otrzymywanej mieszanki - nieokreślona masa, którą trzeba następnie przekształcić w innym aparacie (walcarka, wyłaczarka) we wstęgę, żyłkę, czy granulę.

Moc potrzebną do napędu rotorów ( $N_{knet}$ ) można oszacować na podstawie poniższego przybliżonego wzoru [3]:

$$(4.5.) N_{knet} = 2 \eta (\pi n_o)^{n+1} \{ [l_d (0,5^{n+1} + 0,865^{n+1}) + 2l_k 0,75^{n+1}] F + (D/h_o)^{n+1} h_o \partial (l_d + l_k) \} ,$$

$$(4.6.) F = \sum_{i=1}^m (D_k / h_i - 2)^{n+1} f_i$$

F - jest funkcją geometrii komory podzielonej na m elementów,

$D_k$ ,  $h_i$ ,  $f_i$  - wymiary komory mieszania w i-tym elemencie, odpowiednio: średnica komory, wysokość szczeliny między rotorem a ścianką komory, przekrój szczeliny,

$\eta$  - lepkość przetwarzanej mieszanki,

n - wykładnik płynięcia mieszanki w równaniu potęgowym,

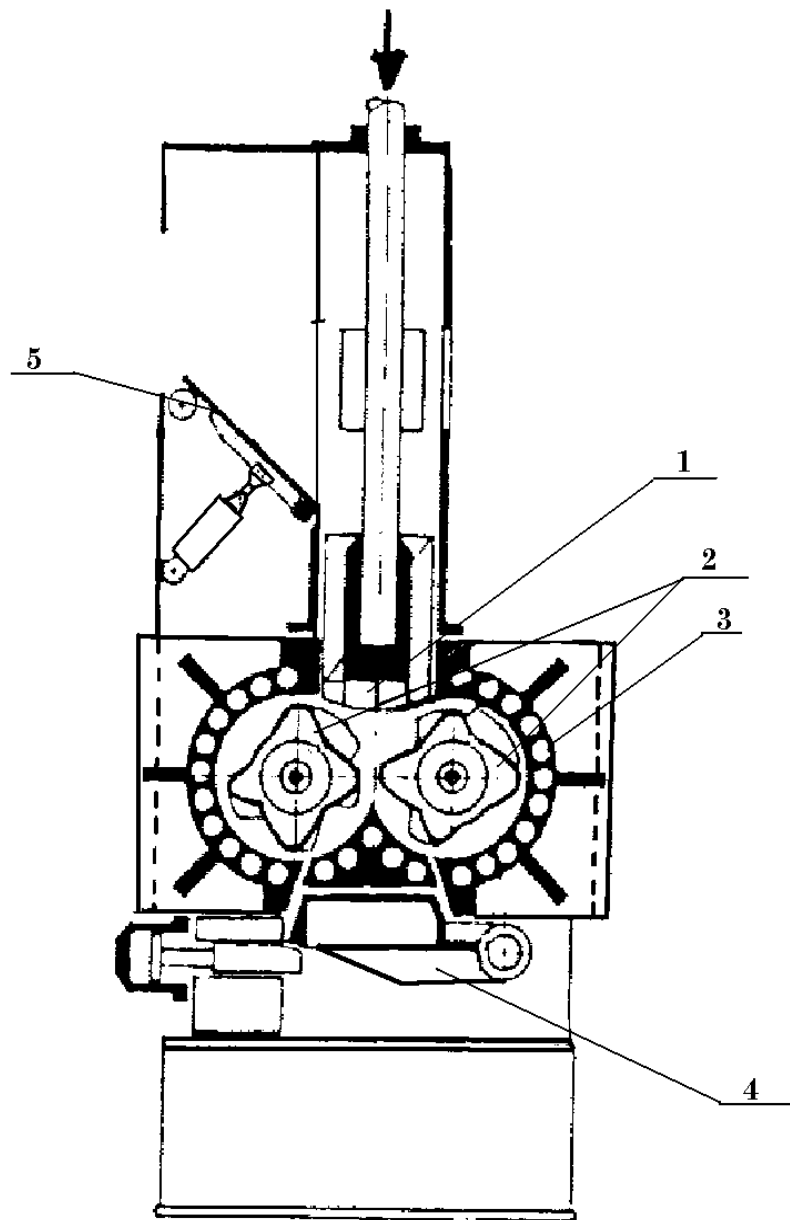
$n_o$  - prędkość obrotowa mieszaków (średnia),

$l_d$ ,  $l_k$  - długość grzebieni rotorów, odpowiednio: długiej i krótkiej,

$D$  - średnica rotora ( $D = D_k - 2h_o$ ),

$h_o$  - minimalna wysokość szczeliny między rotorem a komorą,

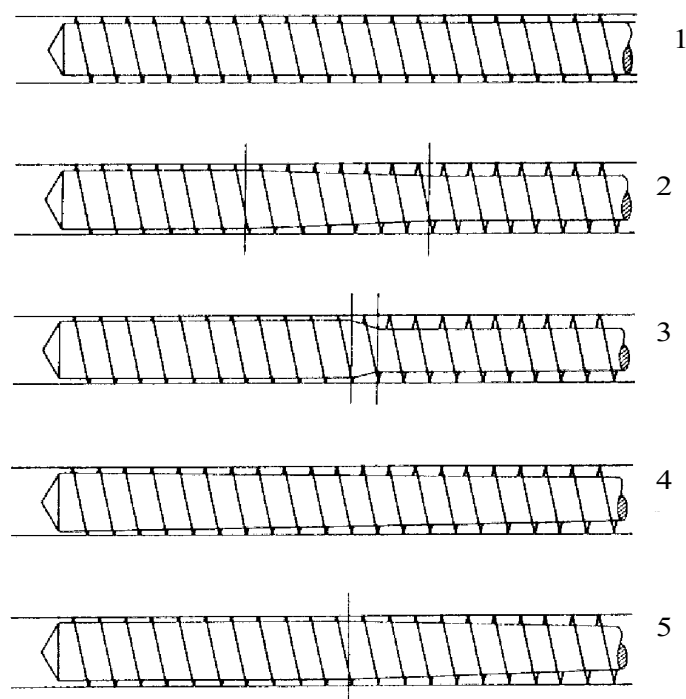
$\delta$  - szerokość szczeliny między rotorem a komorą.



Rys. 4.5. Ugniatarka służąca do przygotowywania mieszanek gumowych i PVC plast.  
1 - górny tłok zamykający komorę, 2 - rotory, 3 - termostatowana obudowa mieszarka,  
4 - dolna pokrywa zamykająca, 5 - górna pokrywa zamykająca.

**Wytłaczanie mieszające** wykonywane jest zazwyczaj za pomocą wytłaczarek ślimakowych. Istotą procesu wytłaczania jest przeciskanie upłynnionego polimeru przez dyszę o określonym przekroju: kołowym, pierścieniowym, prostokąta o niewielkiej szerokości

i znacznej długości (szczelina). Wynika stąd zatem, że proces uplastyczniania polimeru, odbywający się w cylindrze maszyny przed dyszą, może być realizowany za pomocą różnych narzędzi. Stąd znane są obok ślimakowych również wylączarki dyskowe i walcowe. Jednakże najważniejsze znaczenie dla omawianego procesu mają maszyny ze ślimakiem jako narzędziem uplastyczniającym. Wynika to z licznych zalet, które te urządzenia posiadają. Najważniejszą z nich jest dobry efekt mieszania, który można jeszcze poprawić przez odpowiednią konstrukcję ślimaka.



Rys. 4.5. Rodzaje ślimaków stosowanych w wylączarkach jednoślimakowych

- 1 - ślimak o stałej wysokości kanałów (bez sprężania - brak wydzielonych konstrukcyjnie stref),
- 2 - trójstrefowy ślimak o krótkiej strefie sprężania przeznaczony do wylączania polimerów bezpostaciowych, o dużej lepkości w stanie stopionym,
- 3 - trójstrefowy ślimak o długiej strefie sprężania przeznaczony do tworzyw o dużej płynności, silnie krystalicznych, o dobrej stabilności termicznej,
- 4 - ślimak stale sprężający - głównie do przetwórstwa nieplastyfikowanego PVC - tworzywa bezpostaciowego o bardzo małej stabilności termicznej i bardzo dużej lepkości,
- 5 - ślimak dwustrefowy - bez wydzielonej strefy zasilania.

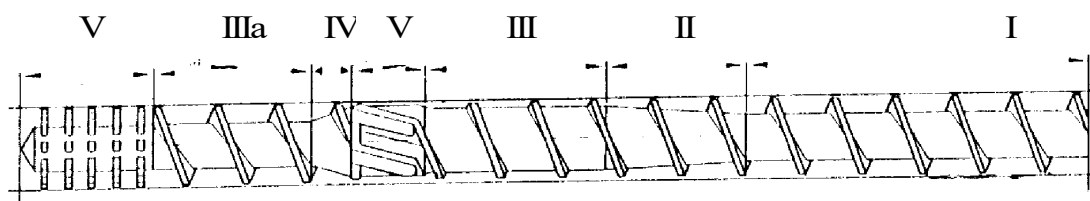
Obecnie najistotniejsze znaczenie technologiczne mają wylączarki jedno i dwuślimakowe. Te drugie są chętniej stosowane jako maszyny mieszające ze względu na lepszy efekt mieszania oraz w przetwórstwie tworzyw o małej stabilności termicznej z uwagi na krótszy czas przebywania stopu w temperaturze płynięcia.

Zajmiemy się pokrótce istotą tzw. plastyfikacji ślimakowej, czyli procesu stapiania i

płynięcia polimeru w kanale wylączarki. Nim omówimy to zagadnienie musimy zapoznać się z konstrukcją ślimaka. Zauważmy więc, iż typowy ślimak wylączarkowy podzielony jest na 3 lub 4 strefy różniące się wysokością kanału ślimakowego lub skokiem linii śrubowej. W ten sposób powstają strefy (licząc od leja zasypowego wylączarki):

- ◇ zasilania - o stałej, stosunkowo dużej wysokości (głębokości) kanału ,
- ◇ sprężania - o wysokości kanału zmieniającej się od dużej do niewielkiej,
- ◇ dozowania - o stosunkowo niewielkiej głębokości kanału.
- ◇ czwarta, w której głębokość kanału zwiększa się dla ułatwienia odgazowania stopu, stosowana jest zwłaszcza dla wylączarek mieszających nazywa się strefą dekompresji. Ta strefa mieści się pomiędzy strefami sprężania i dozowania (rys. 4.6.).

Długość stref i wysokość kanału winna być dostosowana do cech przetwórczych danego surowca. Przykłady różnych typów ślimaków pokazano na.(rys. 4.5. ślimaki a, b, c).

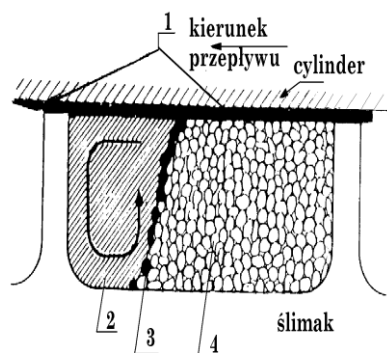


Rys. 4.6. Czterostrefowy ślimak z elementami zwiększającymi jego efektywność mieszania I - strefa zasilania, II - strefa sprężania, III - pierwsza strefa dozowania, IIIa - druga strefa dozowania (homogenizacji), IV - strefa dekompresji, V - elementy ułatwiające homogenizację: pierwszy - rozcierający, drugi - zaburzający przepływ.

Rola i funkcja poszczególnych stref ślimaka w procesie uplastyczniania i mieszania polimeru w wylączarce.

Strefa zasilania ma za zadanie pobrać z leja zasypowego tworzywo w postaci granulatu lub proszku, ogrzać go do temperatury bliskiej płynięcia i przekazać go do strefy sprężania. Polimer znajduje się więc w tej strefie w postaci nieuplastycznionej, a jego przemieszczanie odbywa się w wyniku obrotów ślimaka i wlezonego przepływu tłokowego, który jest efektem różnic między ścianką ślimaka, tworzywem a ścianką cylindra. Wraz z przesuwaniami się tworzywa do przodu następuje jego zagęszczanie, niewielkie sprężanie i odgazowanie, a powierzchnia próbki stykająca się ze ścianką cylindra ogrzewa się od niej tworząc ciekłą warstwę stopionego polimeru. Grubość tej warstwy stopniowo rośnie aż do osiągnięcia wartości luzu pomiędzy zwojem ślimaka a cylindrem, wówczas obracający się ślimak zaczyna zgarniać nadmiar płynnego filmu i wciska stop do wnętrza kanału

zapoczątkowując proces plastyfikacji w kanale i tworząc pierwszą kroplę nowej (ciekłej) fazy (rys.4.8.). Koncepcję tę przedstawił Tadmor [4] w latach siedemdziesiątych i chociaż obecnie zdarzają się poglądy podające inne możliwości tworzenia „oczka stopu” - np. od strony ścianki ślimaka [1, 5, 6,], to jest nadal uważana za najbliższą rzeczywistości i wykorzystywana do symulacji uplastyczniania polimeru w wylączarce. Ten przekrój jest rzeczywistym (technologicznym) końcem strefy zasilania i początkiem strefy sprężania.



- 1 - film stopu tworzący się na gorącej ścianie cylindra,
- 2 - tworząca się faza stopiona,
- 3 - powierzchnia granicy faz,
- 4 - zwarta faza niestopionego granulatu.

Rys. 4.7. Model stapiania polimeru w kanale ślimakowym wylączarki wg Tadmora

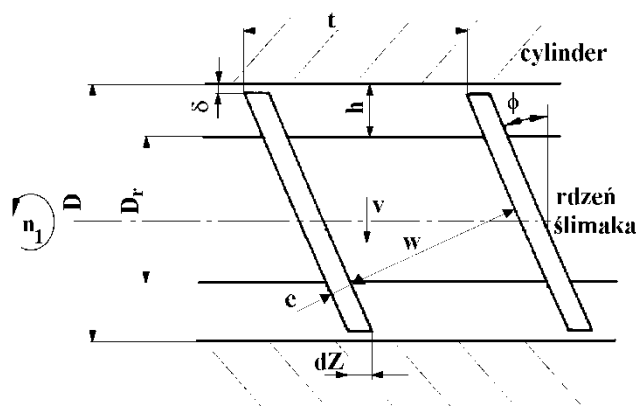
Strefa sprężania to inaczej strefa plastyfikacji, gdyż jej zadaniem jest upłynnienie i kompresja polimeru. Konstrukcyjnie różni się ona od pozostałych stref zmniejszającą się objętością kanału ślimakowego, co jest osiągnięte przez zmniejszenie skoku linii śrubowej albo głębokości tego kanału. W wyniku zmniejszania się głębokości kanału następuje zagęszczenie mieszanki oraz zgarnianie kolejnych warstw płynnego filmu i stopniowe powiększanie się objętości zajętej przez ciecz, kosztem zmniejszenia udziału i ściśnięcia jeszcze nie upłynnionej mieszanki, przy czym są to wciąż odrębne fazy. Po osiągnięciu szerokości warstwy fazy upłynnionej równej około 0,8-0,9 szerokości kanału następuje rozbitcie zwartej dotąd fazy stałej i utworzenie fazy stopionego polimeru z zatopionymi w niej aglomeratami granulek lub ziaren. Od tego momentu mieszanka zachowuje się jak ciecz i jest to rzeczywiste zakończenie strefy sprężania oraz początek strefy dozowania.

Strefa dozowania, w której odbywa się dalsze uplastycznianie ma za zadanie całkowite stopienie polimeru, wyrównanie temperatur, ciśnień i stężeń wszystkich dodatków w masie przetwarzanej kompozycji. W tej strefie odbywa się najintensywniejsze mieszanie w wyniku działającego skomplikowanego płynięcia wypadkowego powstałego z nałożenia się następujących składowych strumieni: wleczonego, ciśnieniowego i poprzecznego. W początkowej części tej strefy temperatura mieszanki jest bliska  $T_f$ . W trakcie dalszego płynięcia temperatura kompozycji rośnie głównie w wyniku ciepła wydzielanego wskutek tarcia przesuwających się warstw o siebie i o ścianki ślimaka oraz cylindra. W tej strefie



proces jest w dużej mierze autotermiczny, niekiedy wymagane jest nawet chłodzenie cylindra, aby zapobiec przegrzaniu i degradacji makrocząstek. Strefa ta w znacznym stopniu decyduje o jakości wymieszania (homogenizacji) produktu. Płynięcie i mieszanie w tej strefie jest szeroko opisane w literaturze [1, 3-7].

Płynięcie ślimakowe ma złożony charakter, gdyż na przepływ wleczony, którego źródłem jest ruch obrotowy ślimaka, nakłada się przeciwnie do niego skierowany przepływ wynikający z ciśnienia spiętrzającego, panującego przed ślimakiem. Ciśnienie spiętrzające sprzyja zagęszczeniu kompozycji, jej odgazowaniu, jest również niezbędne dla pokonania oporów przepływu stopu przez znajdującą się w końcowej części maszyny głowicę. Przepływ ciśnieniowy ma również istotny wpływ na stopień homogenizacji stopu. Drugim czynnikiem zwiększającym stopień wymieszania w wylączarce jest tzw. przepływ poprzeczny - składowa prostopadła do zwoju ślimaka przepływu wywołanego obrotem ślimaka (rys. 4.8 i 4.9.). Dla pełnego obrazu przepływu ślimakowego należy uwzględnić jeszcze przepływ odbywający się w szczelinie pomiędzy zwojem ślimaka a ścianką cylindra - przepływ przeciekowy. Ten przepływ nie ma istotnego wpływu na homogenizację próbki, powoduje natomiast zmniejszenie wydajności wylączania. Trzeba podkreślić w tym miejscu, że udział tego przepływu rośnie w trakcie pracy maszyny wskutek zwiększającego się luzu pomiędzy zwojem ślimaka a cylindrem.



Rys. 4.8. Wymiary ślimaka wylączarki (objaśnienia wymiarów znajdują się w opisie wzorów 4.9-4.11)

Ogólny wzór na wydajność wylączarki ślimakowej przedstawia się następująco:

$$(4.7)..Q = Q_w - Q_p - Q_s, \text{ gdzie}$$

$Q$ ,  $Q_w$ ,  $Q_p$ ,  $Q_s$  - wydajności przepływu, odpowiednio: sumarycznego, wlezonego, ciśnieniowego i przeciekowego.

Po uwzględnieniu wzorów na poszczególne składowe przepływu otrzymamy:

$$(4.8.) \quad Q = \alpha F_d n_o - \frac{\beta F_p}{\eta_k} \frac{\Delta p}{L} - \frac{\gamma_\delta}{\eta} \frac{\Delta p}{L}$$

$$(4.9.) \quad \alpha = \frac{\pi^2 D h (t - i e) \cos \varphi \sin \varphi}{2}$$

$$(4.10.) \quad \beta = \frac{\pi h^3 \sin \varphi (t - i e)}{12}$$

$$(4.11.) \quad \gamma_\delta = \frac{\pi^2 D^2 \delta^3 \operatorname{tg} \varphi}{12 e}$$

oznaczenia:

$n_o$  - szybkość obrotowa ślimaka ,

$D$  - średnica ślimaka,

$h$  - wysokość (głębokość) kanału ślimakowego,

$t$  - skok linii śrubowej,

$e$  - szerokość zwoju ślimaka,

$i$  - krotność naciętej linii śrubowej (najczęściej 1 lub 2) ,

$\varphi$  - kąt pochylenia linii śrubowej ślimaka,

$L$  - długość ślimaka,

$\Delta p$  - różnica ciśnień powodująca przepływ,

$\delta$  - wielkość luzu między ślimakiem (zwojem) a cylindrem,

$F_d, F_p$  - funkcje korekcyjne uwzględniające efekt ścianek bocznych kanału dla przepływu odpowiednio: wleczonego i ciśnieniowego

$$(4.12.) \quad F_d \cong 0,125 (h/w)^2 - 0,625 (h/w) + 1$$

$$(4.13.) \quad F_p \cong 0,13 (h/w)^2 - 0,71 (h/w) + 1 ,$$

$$(4.14.) \quad w = (t - e) - \text{szerokość kanału ślimakowego.}$$

Łatwo zauważyć, że jeśli  $(h/w) \cong 0$ , to wartości tych funkcji korekcyjnych dążą do jedności.

$\eta_k$  - lepkość stopu w kanale ślimakowym,

$\eta_\delta$  - lepkość stopu w szczelinie między zwojem ślimaka a cylindrem.

Przytoczony wzór jest słuszny przy następujących głównych założeniach:

- ◇ izotermiczność przepływu (lub podstawienia za średniej lepkości we wzorze),
- ◇ ustalony i uwarstwiony (laminarny) charakter przepływu,
- ◇ niezmiennosc geometrii ślimaka (jeśli wymiary te się zmieniają, to w przybliżeniu można wprowadzić średnie ich wartości dla danego odcinka ślimaka).

Moc potrzebna do wytłaczania mieszanki określona jest następującym wzorem ogólnym:

$$(4.15.) N_{\text{extr}} = N_{\mu} + Q \Delta p_g + N_f + N_c ,$$

gdzie poszczególne człony oznaczają moc:

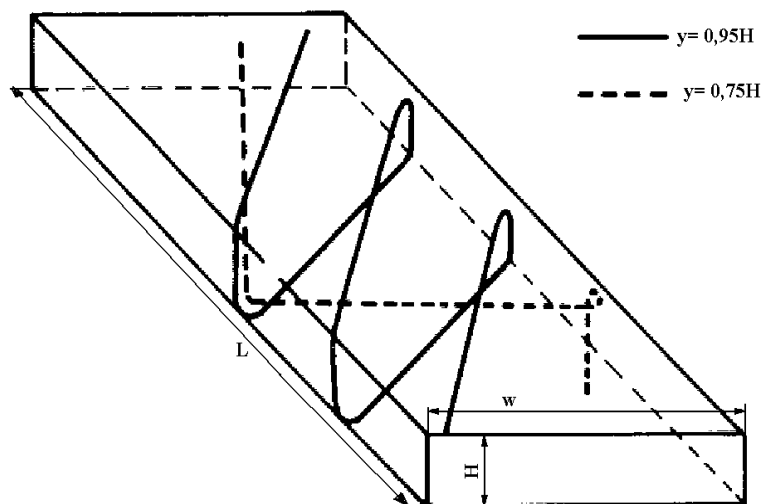
$N_{\mu}$  - w strefie dozowania

$Q \Delta p_g$  - zużywaną na przepływ przez głowicę ( $\Delta p_g$ - ciśnienie u wlotu do głowicy)

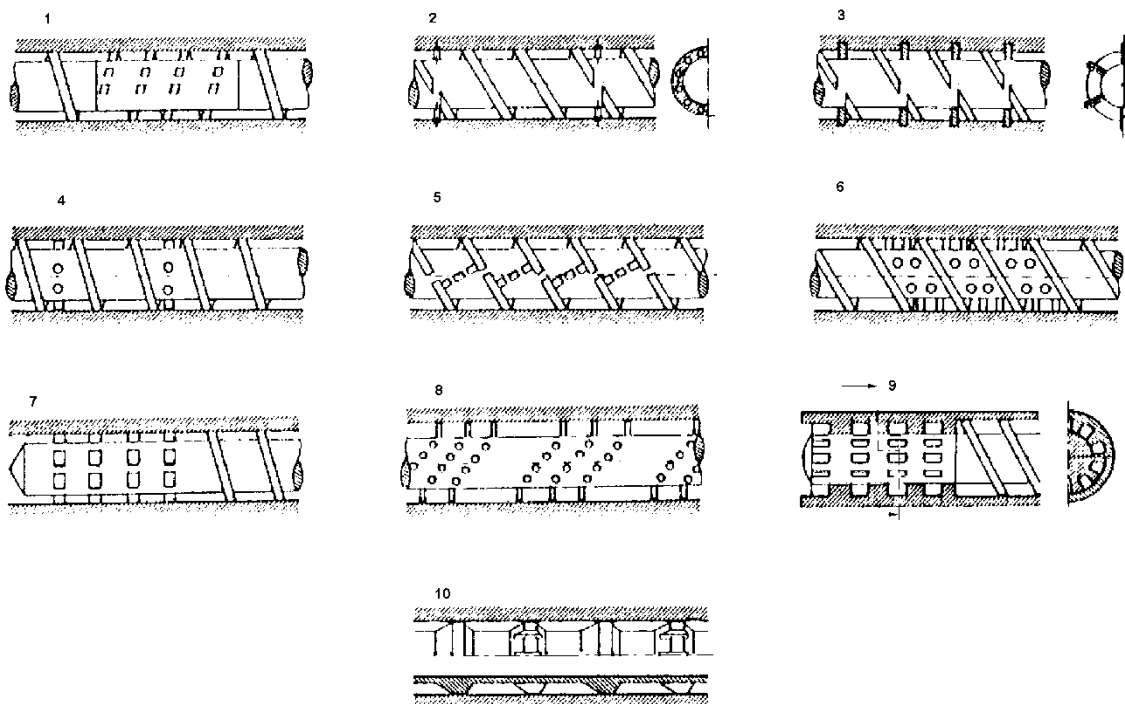
$N_f$  - w strefie zasilania,

$N_c$  - w strefie sprężania.

Dla polepszenia homogenizacji podczas wytłaczania wprowadzane są różne zmiany konstrukcyjne w ślimakach zmierzające do rozbicia strumieni płynącego stopu na mniejsze i zaburzenie przepływu (rys. 4.10.)













Rys. 4.9. Tory warstwek stopu ilustrujący efekt mieszający podczas przepływu w kanale ślimakowym (H- wysokość, L- długość, w- szerokość kanału ślimakowego)



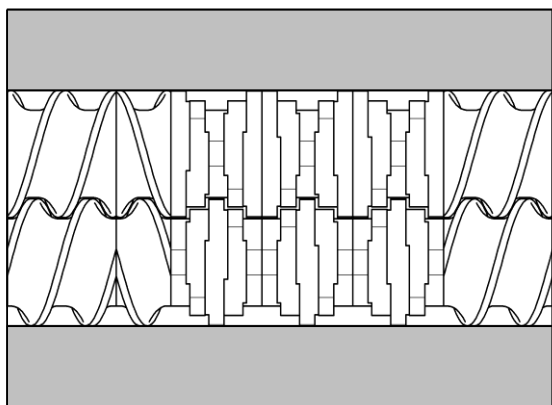
Rys. 4.10. Przykłady rozwiązań konstrukcyjnych zwiększających efekt mieszający ślimaków [1]

1- zwoje z przerwami, 2 - pierścienie z otworami, 3 - kołki umieszczone w ścianie cylindra, 4, 5, 6 - kołki osadzone w ścianie ślimaka, 7 - końcówka z zębami, 8 - kołki ułożone na linii śrubowej, 9 - wypusty umieszczone na ślimaku i w cylindrze, 10 - pierścieniowe elementy mieszające

## Wytłaczanie dwuślimakowe

ułożenie ślimaków		kanal	przeciwbieżne	współbieżne
zazębiające się	całkowicie	wzdłużnie i poprzecznie zamknięty		teoretycznie niemożliwe
		wzdłużnie otwarty i poprzecznie zamknięty	teoretycznie niemożliwe	
		wzdłużnie i poprzecznie otwarty	teoretycznie możliwe, ale praktycznie niezrealizowane	
	częściowo	wzdłużnie otwarty i poprzecznie zamknięty		teoretycznie niemożliwe
		wzdłużnie i poprzecznie otwarty		
				
nie zazębiające się	nie zazębiające się	wzdłużnie i poprzecznie otwarty		

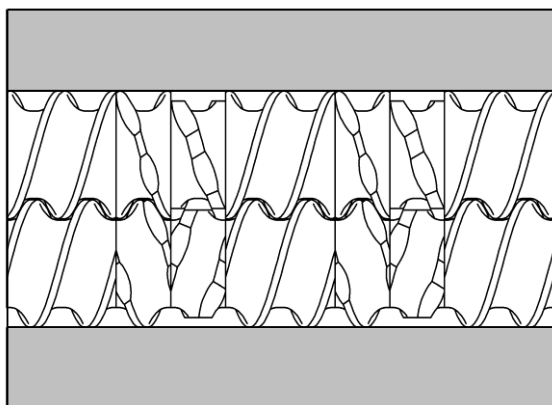
mieszaki kulakowe



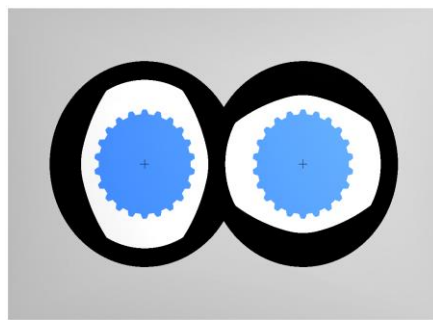
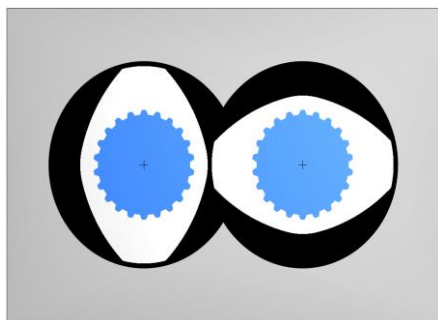
kierunek ruchu



mieszaki wielokrotne



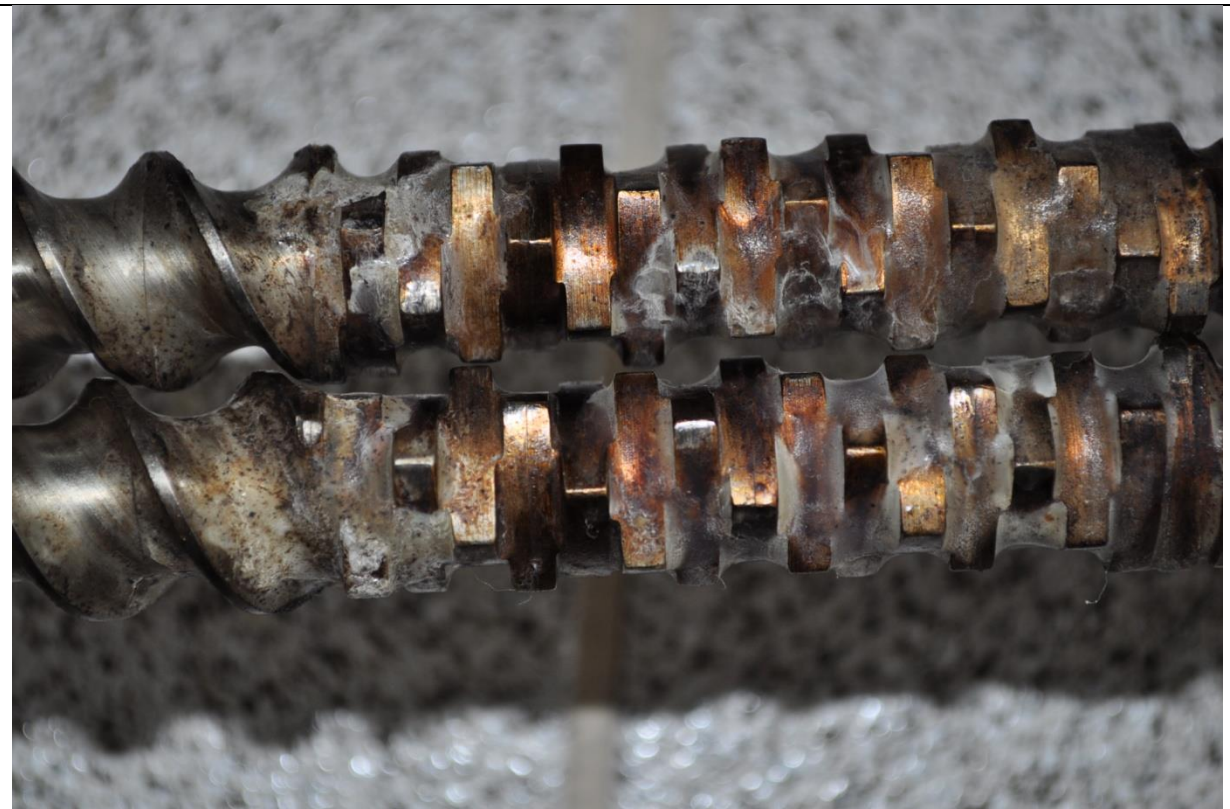
kierunek ruchu



Rys. 4.11. Przykłady segmentów mieszających do ślimaków wytłaczarskich



A



B

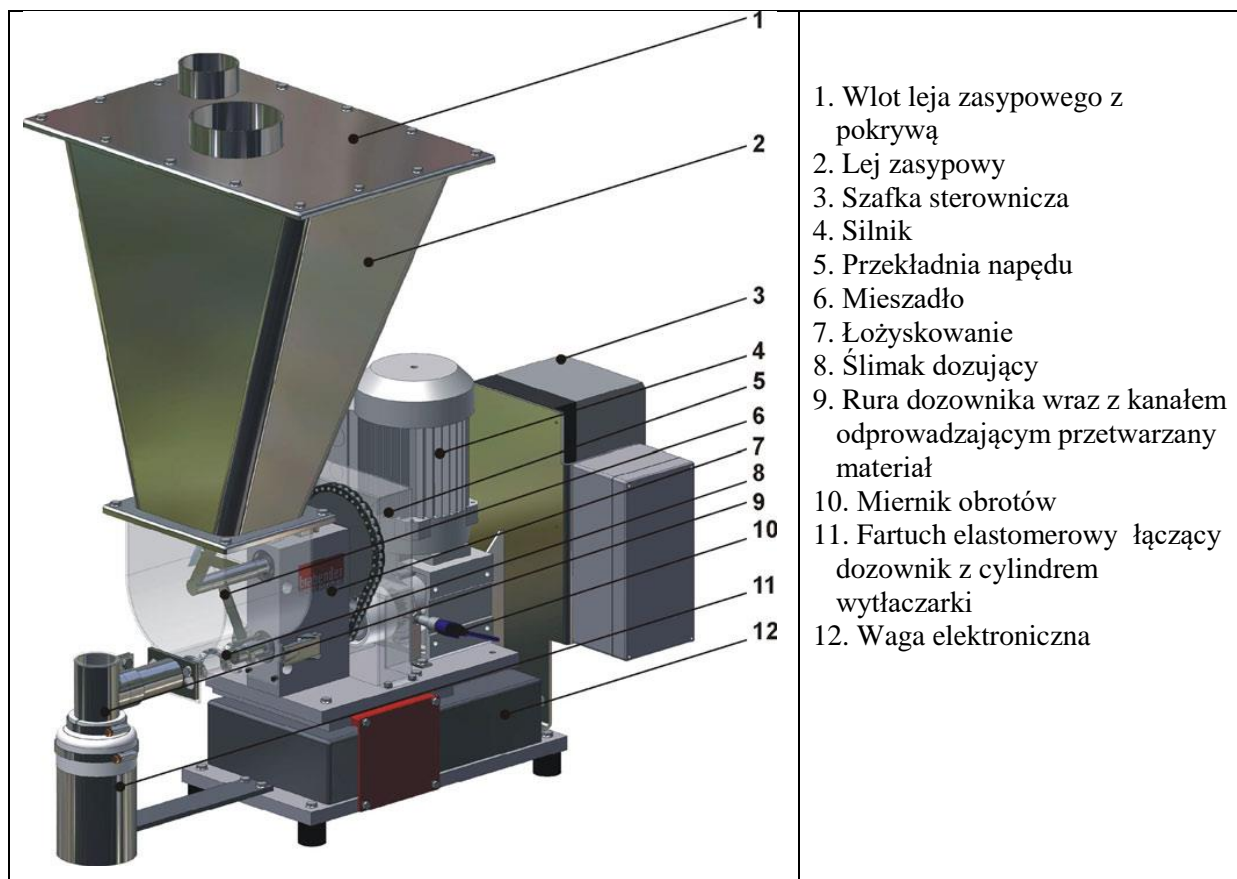
Rys. 4.12 A – współbieżne ślimaki mieszające do wylączarki ZSK18 (produkcji firmy Coperion), B – powiększenie fragmentu ślimaków z segmentami mieszającymi





Rys. 4.13 Widok dwuślimakowej wylączarki mieszającej typu ZSK18 wraz z dozownikami grawimetrycznymi (1 – główny, 2 – boczny), otworem odgazowania próżniowego (4), głowicą prętową (5), wanną chłodzącą (6) i ekranem dotykowym panelu sterowania (3)





Rys. 4.14. Dozownik grawimetryczny firmy Brabender zastosowany wylączarce ZSK18

Wylączanie mieszające, zwłaszcza dwuślimakowe, jest często stosowane do przygotowania granulatów, mieszanek różnych polimerów, bywa także stosowane do prowadzenia reakcji polimeryzacji lub degradacji polimerów. Wymieńmy kilka przykładów tych zastosowań:

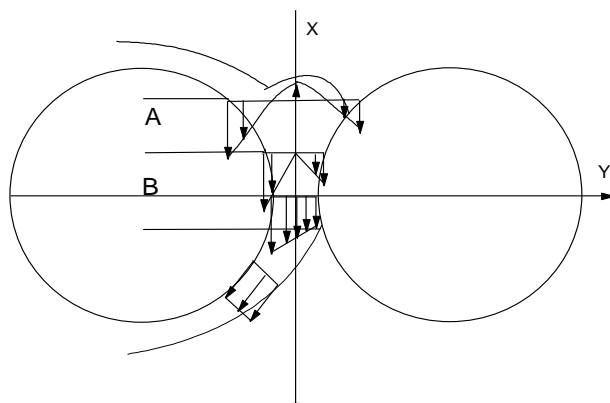
- ◇ otrzymywanie kompozycji zmiękzonego PVC z napelniaczami i pigmentami przeznaczone do wtryskiwania i wylączania formującego,
- ◇ barwienie w masie tworzyw sztucznych (PMMA, ABS, PA, PC itp.) oraz otrzymywanie koncentratów barwników na bazie wosków i różnych polimerów,
- ◇ produkcja tłoczyw termoutwardzalnych tzw. metodą suchą: tłoczywa fenolowo-formaldehydowe, epoksydowe, poliestrowe,
- ◇ sporządzanie mieszanek polimerów, tzw. „blend”: ABS+PC, PS+PPO, PS+TPE i bardzo wiele innych przykładów [8],
- ◇ prowadzenie ukierunkowanej destrukcji polimerów: degradacja odpadów folii PE do wosku polietylenowego (temperatura  $>280^{\circ}\text{C}$ , niewielki dodatek nadtlenków), degradacja odpadów usieciowanych, lanych elastomerów i pianek PUR zachodząca w temperaturze

220 - 260°C, dająca w efekcie oligomeryczne diole - półprodukty do ponownej syntezy PUR. Wykorzystuje się tutaj niewielką stabilność termiczną sieciujących wiązań alofanianowych, które rozpadają się już w temperaturze wyższej niż 150 - 180 °C. Wiązania uretanowe wytrzymują temperaturę około 220 -230 °C. Podobnie można postępować z odpadami użytkowymi zawilgoconego PET, którego estrowe wiązania łańcucha głównego łatwo hydrolizują w temperaturze płynięcia dając produkt o małym ciężarze cząsteczkowym [9].

- ◇ polimeryzacja jonowa trioksanu możliwa do opanowania dzięki zastosowaniu wylączarki dwuślimakowej jako ciągłego reaktora, w którym ślimaki pełnią funkcję początkowo mieszadeł, a na końcu wylączarki, w miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego polimeru narzędzi mieszająco-plastyfikujących [10].

**Walcowanie mieszające** to jedna z najstarszych technologii przetwórczych. Polega ona na uplastycznieniu tworzywa na powierzchni leżących równolegle obok siebie i obracających się w przeciwnych kierunkach walców oraz wymieszanie go wskutek płynięcia stopu głównie w szczelinie międzywalcowej. Dla zwiększenia efektu mieszającego obydwa walce obracają się z różną prędkością, czyli mają frykcję. W trakcie walcowania zachodzą głównie procesy natury fizycznej (wzrost temperatury, zwiększanie się odległości między łańcuchami, intensywne ścinanie połączone z orientacją łańcuchów w kierunku płynięcia, wcieranie i nawilżanie stałych składników mieszanki płynnymi), aczkolwiek nie można wykluczyć, zwłaszcza w początkowej fazie, gdy polimer nie osiągnął jeszcze temperatury płynięcia, i procesów chemicznej natury (destrukcja natury mechanochemicznej i termooksydacyjnej, która może prowadzić do powstawania wolnych rodników, rozgałęziania się i utleniania makrocząsteczek, szczepienia lub zmniejszania się ich ciężaru cząsteczkowego) [1]. Orientacja makrocząsteczek podczas walcowania jest stosunkowo duża ze względu na dużą wartość i praktycznie jednakowy kierunek ścinających. Płynięcie w szczelinie międzywalcowej można podzielić na dwie strefy: A i B (rys. 4.15.). W strefie A następuje wypychanie mieszanki znajdującej się w centralnej części strumienia, co sprawia, że materiał cyrkuluje i miesza się z wpływającymi do wnętrza szczeliny warstwami przyściennymi. Efekt mieszania intensyfikuje się w wyniku istniejącej frykcji. Pomimo tego sam proces mieszania odbywa się właściwie tylko na niewielkiej powierzchni walców - w okolicy szczeliny. Można zatem zauważyć, że walcarki nie są urządzeniami gwarantującymi szybkie osiągnięcie pożądanego indeksu mieszania kompozycji. Poprzednio omówione metody są pod tym względem bardziej efektywne. Dla poprawienia efektywności

homogenizacji podczas walcowania okresowego dochodzi do ingerencji operatora maszyny. Jego działanie polega na przecinaniu walcowanej „skóry” i przekładaniu jej końców z jednego skraju walca na drugi w płaszczyźnie prostopadłej do wektora prędkości liniowej walca. Co pewien czas „skóra” zwijana jest w rulon, który następnie dozowany jest do szczeliny międzywalcowej. W metodzie walcowania ciągłego zasilanie maszyny kompozycją następuje albo w środkowej części długości walca, albo w jednym jego końcu, a w drugim końcu odcinana jest walcowana „skóra” pokonując uprzednio trasę od punktu zasilania do odbioru.



Rys. 4.15. Rozkład prędkości liniowych w rejonie szczeliny międzywalcowej

Moc potrzebną do napędu walców można obliczyć z poniższego, przybliżonego wzoru:

$$(4.16.) N_{walc} = 2 L (1 + f) n_1 \eta \left( \frac{n_1}{h_0} \right)^n \sqrt{2 R h_0} \Phi$$

$\Phi$  jest bezwymiarową funkcją obrazującą zmiany naprężenia stycznego w szczelinie międzywalcowej. Można ją obliczyć za pomocą przybliżonego wzoru, który pomimo swej prostoty daje zadowalające oszacowanie wspomnianej funkcji:

$$(4.17.) \Phi = 4,67 \xi_1 + 8,06 n + 4,09 n^2.$$

L - długość robocza walca,

R - promień walca,

$2h_0$  - minimalna grubość szczeliny międzywalcowej,

f - frykcja ( $f = n_1/n_2$ ),

$n_1$  - prędkość obrotowa wolniejszego walca,

$\eta$  - średnia lepkość w szczelinie międzywalcowej

$\xi_1$  - wartość bezwymiarowej współrzędnej szczeliny dla maksymalnej wartości naprężenia stycznego.

$$(4.18.) \xi_1 = \frac{x_1}{\sqrt{2Rh_0}} ; x_1 - \text{współrzędna długości szczeliny, dla której naprężenie styczne}$$

osiąga wartość maksymalną.

Technologia walcowania mieszającego była stosowana od dawna (około 150 lat) do produkcji kompozycji gumowych i ze zmiękczonego PVC. Obecnie walcarki mieszające, ze względu na małą wydajność i efektywność tej technologii, są używane raczej jako urządzenia towarzyszące ugniatakom, aby nadać przetwarzanemu tworzywu wygodny dla przetwórstwa kształt taśmy lub folii.

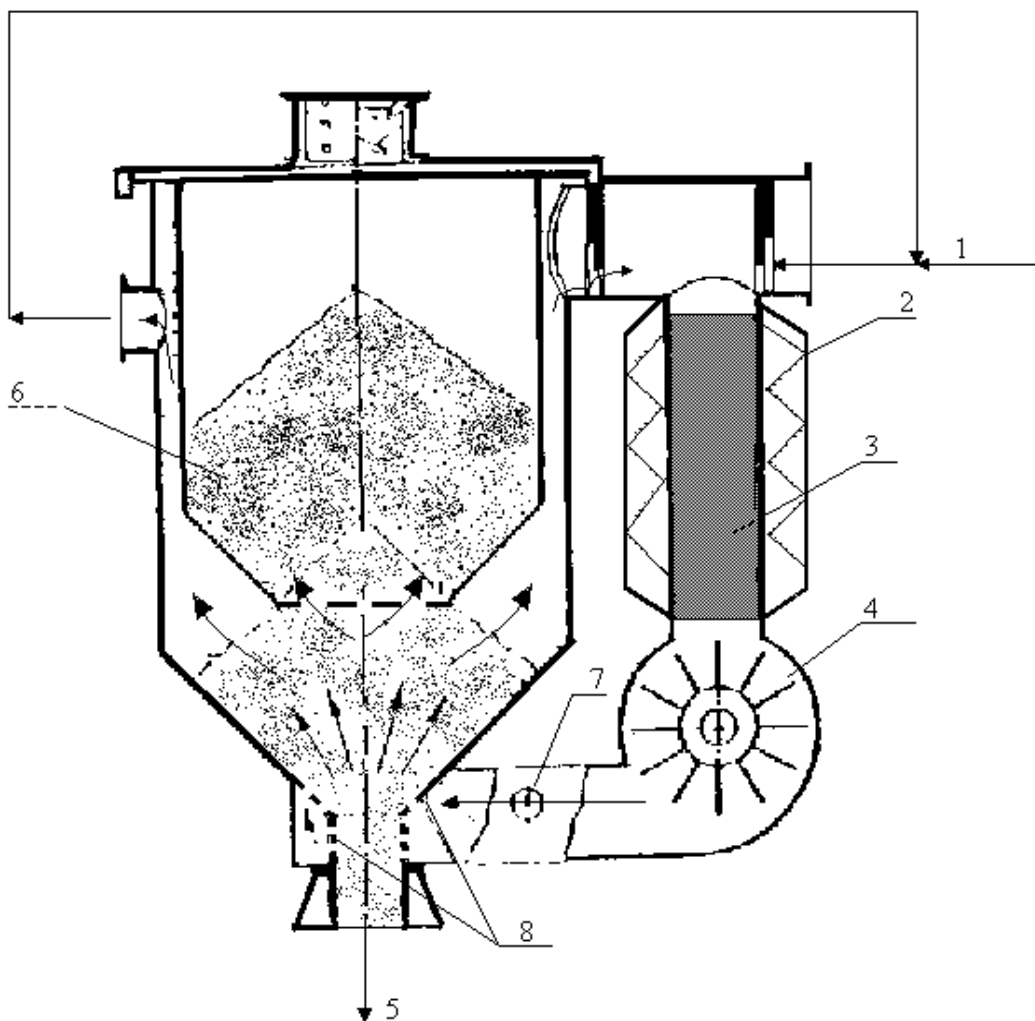
## 4.2. Przygotowanie tworzyw przed przetwórstwem

Użycie tworzyw do przetwórstwa wymaga niekiedy poddania ich dodatkowym procesom, które spowodują usunięcie zeń wilgoci (suszenie), zanieczyszczeń (oddzielenie opiłków metali, odmycie kurzu itp.), czy rozdrobnienie odpadów. Dlatego obecnie omówione zostaną technologie tzw. przygotowania mieszanek do przetwórstwa.

### 4.2.1. Suszenie

Suszenie to operacja często nieodzowna dla niektórych tworzyw jako przygotowanie do obróbki formującej. Dotyczy to polimerów chłonących wodę, a z drugiej strony nieodpornych na działanie wilgoci w temperaturze płynięcia. Obecność nadmiaru wilgoci w stopie polimeru powoduje ponadto spienienie kształtki oraz ślady tzw. „srebrnej łuski” na powierzchni wypraski. Do suszenia kompozycji polimerowych stosowane mogą być zarówno:

- ◇ zwykłe suszarki komorowe z wymuszonym obiegiem powietrza - dla polimerów mniej chłonących wodę (ABS, SAN, PMMA),
- ◇ aparaty z dosuszaniem obiegowego powietrza za pomocą sit molekularnych (rys. 4.12.) przeznaczone do tworzyw higroskopijnych i takich, które wymagają wysuszenia próbek do niewielkiej zawartości wilgoci ( $< 0,05\%$  wag.). Do takich polimerów należą: PET, PBT, PC, PUR, PA, PSU. Dla wspomnianych tworzyw suszarki takie montowane są bezpośrednio na wtryskarkach jako ogrzewane leje zasypowe, aby zapobiec zawilgoceniu materiału przetwarzanego podczas oczekiwania pobranie go przez ślimak,
- ◇ suszarki próżniowe - ze względu na konieczność utrzymania próżni używane przez przetwórców raczej rzadko, tylko do polimerów higroskopijnych silnie wiążących jak PA, PC, PSU, PET itp



Rys. 4.12. Schemat urządzenia z dosuszaniem powietrza za pomocą sit molekularnych  
 1 - powietrze (uzupełnienie), 2 - grzałki termostatujące, 3 - kolumna z pakietem sit molekularnych, 4 - wentylator, 5 - otwór do układu zasilania maszyny, 6 - suszony granulat, 7 - termometr kontrolny, 8 - dno sitowe

Ilość wilgoci uwolnionej z suszonych ziaren polimeru i czas suszenia można obliczyć ze wzoru [6]:

$$(4.19.) \frac{m_t}{m_o} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp \left( - \pi^2 n^2 D_x \frac{t}{r^2} \right) ; \text{oznaczenia:}$$

$m_t$  - zawartość wilgoci w tworzywie po czasie suszenia  $t$ ,

$m_o$  - początkowa zawartość wilgoci w suszonym tworzywie ( $t = 0$ ),

$t$  - czas suszenia,

$r$  - promień  $n$ -tej granulki (ziarna) suszonego surowca,

$D_x$  - współczynnik dyfuzji.

Z powyższego wzoru wynika, że dla kulistych ziaren o różnej wielkości ( $r_1$  i  $r_2$ ) dla osiągnięcia równomiernego stopnia wysuszenia materiału należy zmodyfikować czas tej

operacji zgodnie z poniższą zależnością:

$$(4.20.) t_1 = t_2 (r_1^2/r_2^2) .$$

#### 4.2.2. Tabletkowanie

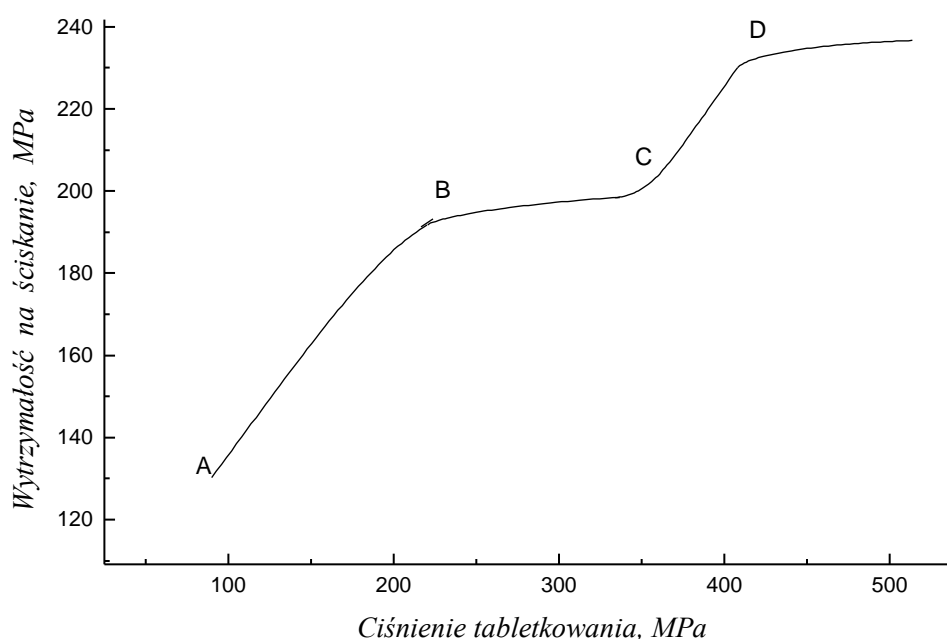
Tabletkowanie stosowane jest często w przetwórstwie sproszkowanych tłoczyw termoutwardzalnych, odpadów mielonych folii z poliolefin w celu ich zagęszczenia, zmniejszenia zapylenia i ułatwienia pobierania przez ślimak z leja zasypowego maszyny. W porównaniu z przetwórstwem sproszkowanych duromerów dodatkową korzyścią jest zmniejszenie zawartości powietrza, które wprowadzone z polimerem do aparatów przetwórczych jest w nich ogrzewane powodując niepotrzebne straty ciepła. Tabletkowanie prowadzi się na zimno przez sprasowanie proszkowej kompozycji w formie. Kształt tabletek jest różny, dostosowany do potrzeb określonej technologii obróbki formującej. Zależnie od sposobu wytworzenia siły, tabletkarki (maszyny do otrzymywania tabletek) dzielą się na:

rotacyjne,

mimośrodowe,

hydrauliczne.

Tabletkarki rotacyjne to urządzenia o największej szybkości działania (60-600 cykli/min), wolniejsze od nich są kolejno: mimośrodowe (15-40 cykli/min) i hydrauliczne (4,5-35 cykil.min).



Rys. 4.13. Zależność wytrzymałości na ściskanie tabletek z tłoczywa melaminowo-

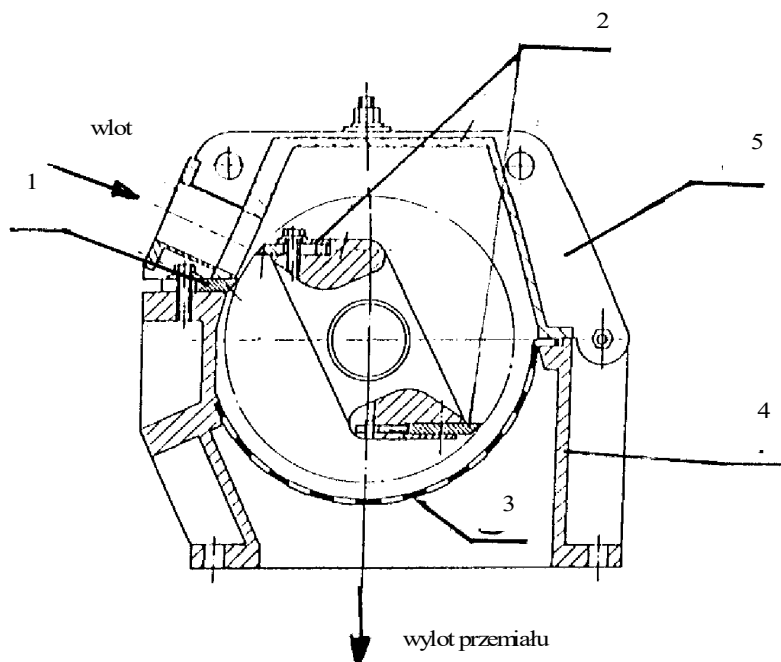
formaldehydowego od ciśnienia tabletkowania (objaśnienia w tekście)

Obecnie omówimy czynniki wpływające na wytrzymałość tabletek na ściskanie, która jest miarą ich jakości. Najważniejszym z tych parametrów jest ciśnienie tabletkowania (rys. 4.13.). Jak to wynika z przedstawionego wykresu funkcja ta ma początkowo charakter rosnący (AB), potem osiąga plateau (BC), by następnie, już dla bardzo dużych ciśnień, stać się krzywą rosnącą (CD). Początkowy przyrost wytrzymałości (odcinek AB) jest związany z zagęszczaniem kompozycji i wypieraniem z niej powietrza. Następny fragment spłaszczenia krzywej (BC) wynika z niewielkiej już możliwości zagęszczenia tabletki, co skutkuje brakiem przyrostu wytrzymałości. Kolejny odcinek przyrostu wytrzymałości (CD) bierze się z plastycznego odkształcania ziaren polimeru wskutek działania znacznego ciśnienia. Oczywiście w warunkach technologicznych pracujemy w zakresie AB. Inne czynniki powodujące zwiększenie wytrzymałości tabletek na ściskanie to wzrost temperatury, wilgotności mieszanki. Zwiększenie średnicy ziaren tłoczywa oraz szybkości tabletkowania działają w kierunku zmniejszenia tej wytrzymałości. Na poprawę łatwości tabletkowania wpływa również dwustronne prasowanie.

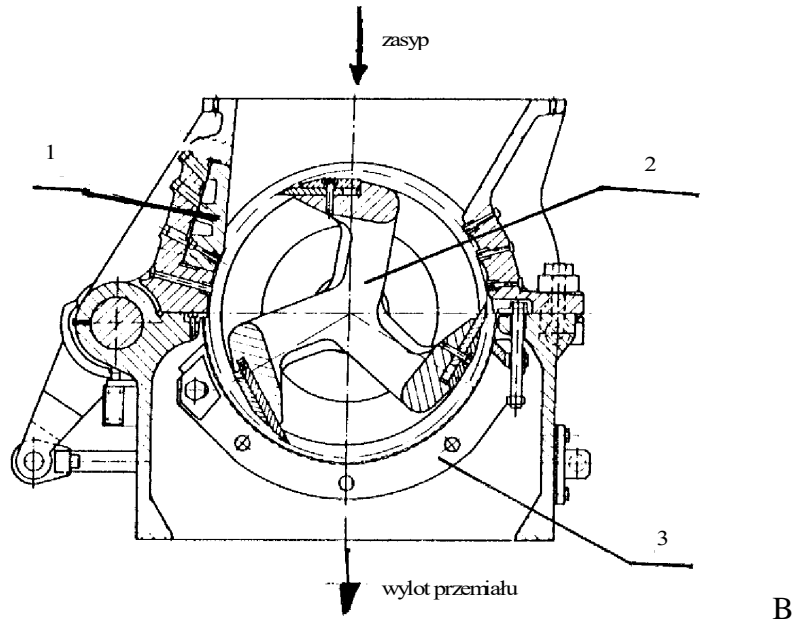


### 4.2.3. Rozdrabnianie

Rozdrabnianie jest technologią bardzo pożyteczną przy zawracaniu technologicznych i poużytkowych odpadów z tworzyw sztucznych. Ważne znaczenie ma ona również podczas otrzymywania granulatów polimerowych metodą wytłaczania. Młyny do rozdrabniania tworzyw sztucznych dobierane są tak, aby wykorzystać cechy tych materiałów: do produktów o małej udarności - młynki udarowe, dla polimerów o znacznej elastyczności - rozdrabniacze z ostrzami tnącymi (wypraski cienkościenne, płyty) (rys. 4.14.) lub tnąco - szarpiącymi (folie). Wspólną cechą młynków do termoplastów jest zapewnienie częściom trącym i tnącym intensywnego chłodzenia, a przez odpowiednią konstrukcję ułatwienie ich działania podobnego do wirników wentylatorów. Dno komory rozdrabniającej jest zazwyczaj zakończone sitem, co pozwala uniknąć konieczności przesiewania przemiału.



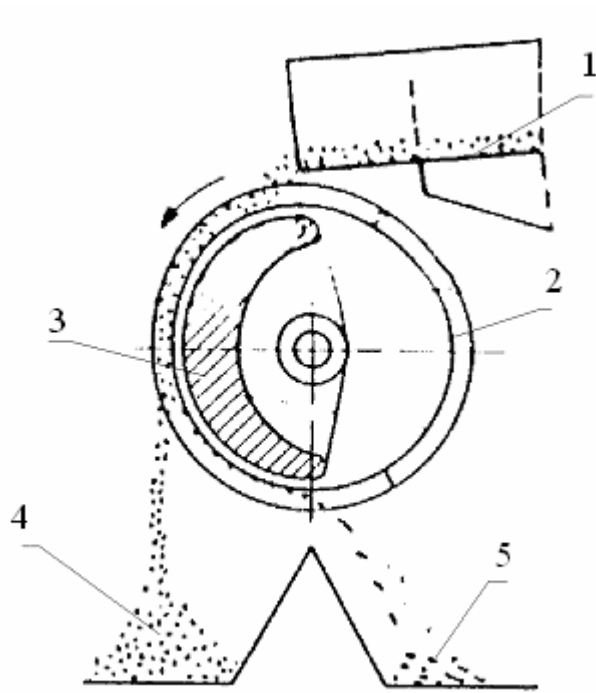
A



Rys. 4.14. Młynki nożowe do rozdrabniania: A - folii z poliolefin, B - cienkościennych odpadów wtryskowych

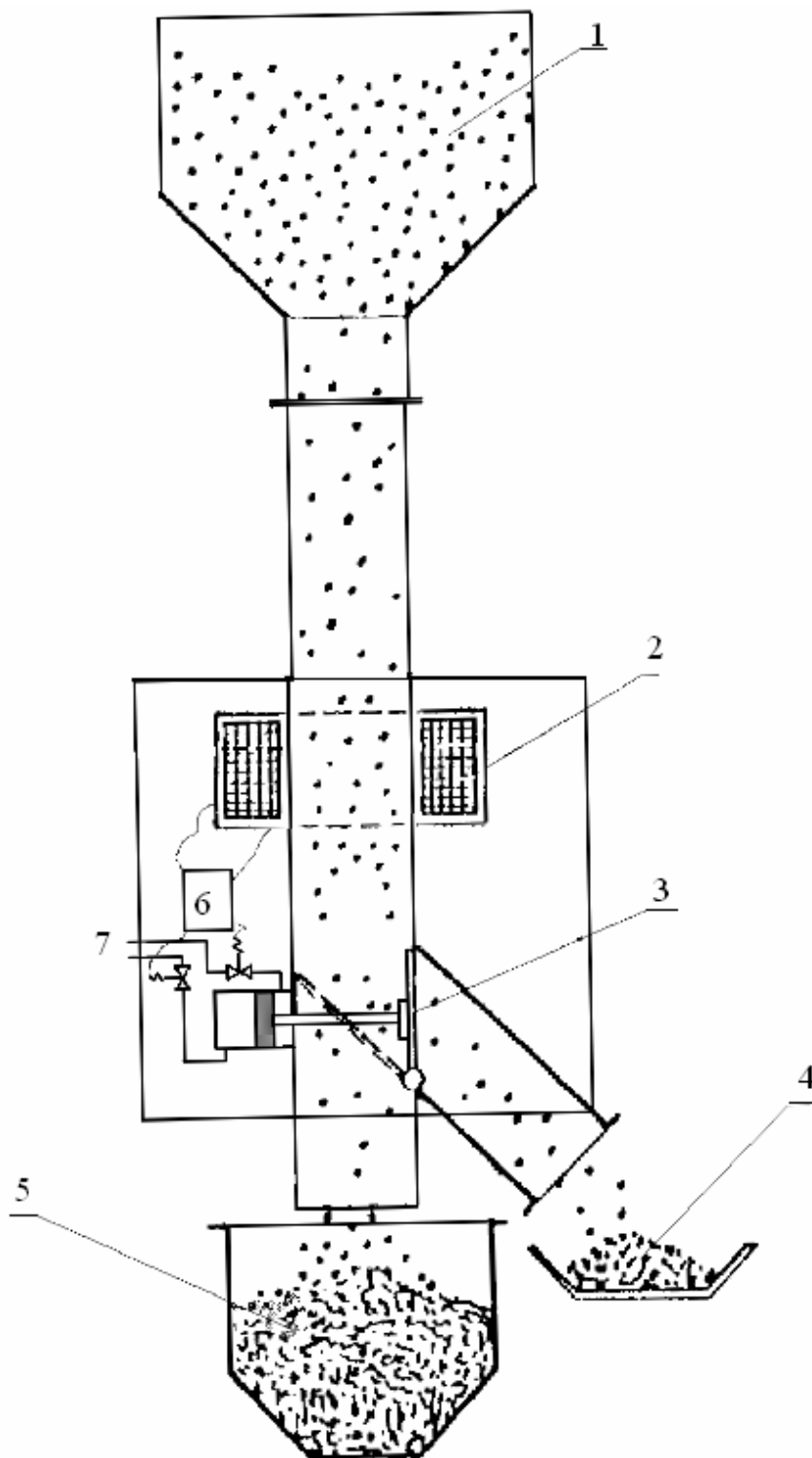
1 - noże nieruchome, 2 - rotor z osadzonymi nożami, 3 - sito z osłoną mocującą, 4 - korpus dolny, 5 - otwierana pokrywa górna.

Zwróćmy jeszcze uwagę na to, że po rozdrabnianiu przemiał może zawierać odpady metalowe - opiłki z młynka lub z innych urządzeń. Takie twarde materiały obecne w mieszance podczas obróbki formującej mogłyby doprowadzić do bardzo poważnych awarii ślimaków wylączarki, czy wtryskarki, albo uszkodzenia powierzchni walców. Z tego względu od otrzymanego przemiału należy oddzielić wszelkie zanieczyszczenia zwłaszcza ferromagnetyczne. Schemat takiego separatora magnetycznego pokazano na rys. 4.15., a separatora metali .na rys. 4.16.



- 1 - zanieczyszczony ferromagnetykami  
przebieg tworzywa,
- 2 - obrotowy walec,
- 3 - elektromagnes,
- 4 - oczyszczony przebieg,
- 5 - odpady zawierające ferromagnetyki

Rys. 4.15. Separator zanieczyszczeń ferromagnetycznych



- 1 - lej zasypowy  
przemiału  
zanieczyszczonego  
metalami,
- 2 - elektroniczny  
wykrywacz metali,
- 3 - ruchoma pokrywa  
otwierana za pomocą  
siłownika pneu-  
macyjnego jeśli w  
mieszance pojawi się  
metal,
- 4 - odpady metali z  
przemiałem tworzywa,
- 5 - oczyszczony przemiał,
- 6 - moduł sterujący  
siłownikiem  
pneumatycznym,
- 7 - zasilanie sprężonym  
powietrzem

Rys. 4.16. Elektroniczny separator metali

### 4.3. Formowanie wstępne

Technologie formowania wstępnego to operacje prowadzące do nadania produktowi początkowego kształtu, który będzie ostatecznie zmodyfikowany w trakcie obróbki formującej. Formowanie wstępne jest stosowane zwłaszcza do otrzymywania wyrobów z materiałów kompozytowych, gdyż proces ich przetwórstwa jest złożony, wymaga wstępnego przesylenia nośnika, wysuszenia (lub utwardzenia) warstwy żywicy oraz nadania wyrobowi kształtu. Dlatego rozdzielanie tych operacji jest celowe zarówno ze względów ekonomicznych, gdyż przyspiesza i ułatwia proces, jak i wytrzymałościowych, ponieważ pozwala na nakładanie kolejnych warstw z preimpregnatów o różnym kącie ułożenia włókien i zbudowanych z żywicy o właściwościach dostosowanych do roli poszczególnych elementów wyrobu: twarda, sztywna powłoka na wierzchu oraz elastyczna, wytrzymała na uderzenia pod nią.

Jako przykłady tych technologii wymienimy:

- ◇ impregnację
- ◇ produkcję preimpregnatów kompozytowych metodą natrysku żywicy
- ◇ konfekcjonowanie

#### 4.3.1. Impregnacja

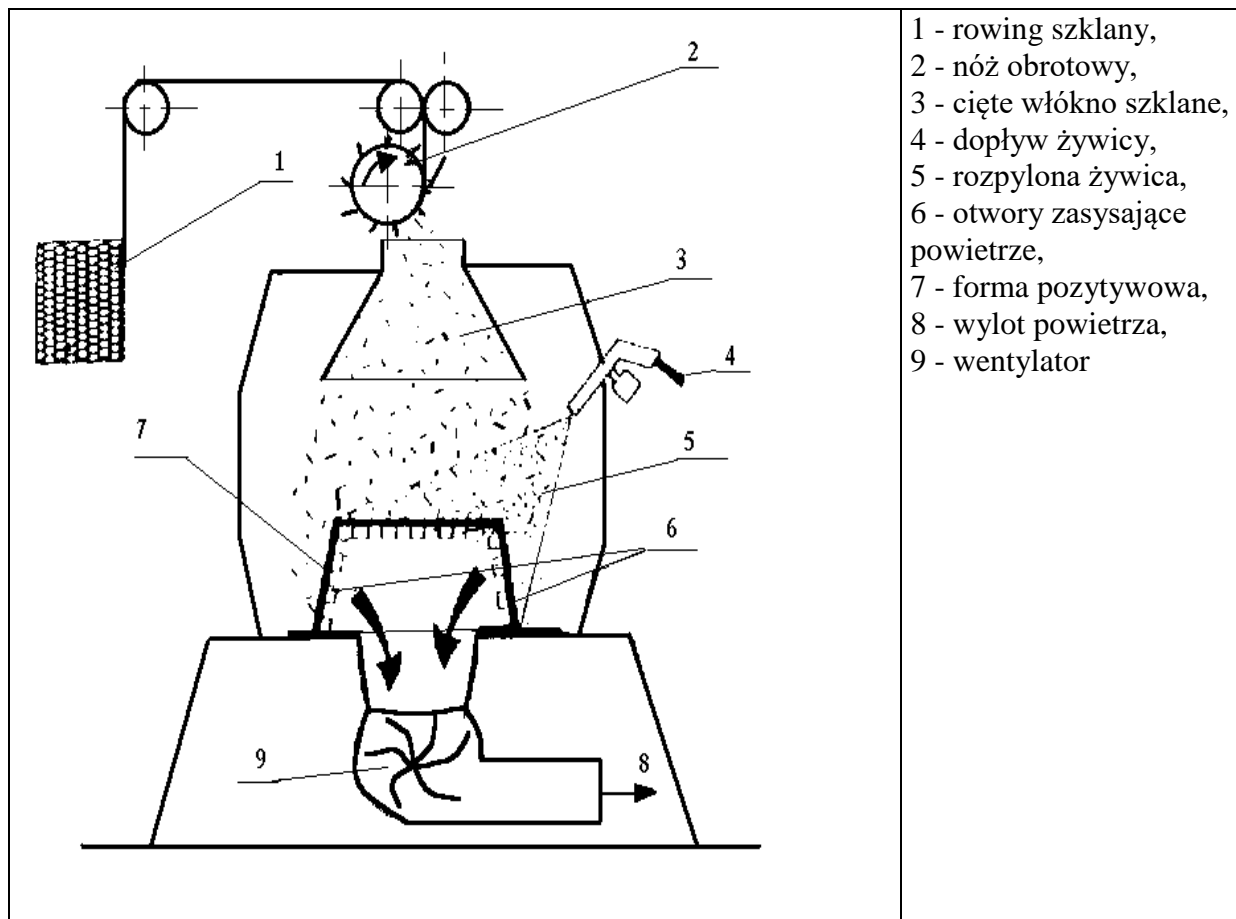
Impregnacja stosowana jest do otrzymywania papierów nasycanych żywicami syntetycznymi używanych następnie do produkcji laminatów papierowo-polimerowych. Podobnie otrzymywane są półprodukty do tłoczyw poliestrowo-szklanych, epoksydowo-szklanych, fenolowo-formaldehydowo-szklanych. Proces ten realizowany jest w kilku etapach:

- ◇ nasycanie nośnika w wannie zawierającej upłynnioną (najczęściej roztwór) żywicę ,
- ◇ odcisnięcie nadmiaru żywicy z nośnika,
- ◇ wysuszenie wstęgi przesyconego żywicą nośnika przez odparowanie rozpuszczalnika lub /i częściowe usieciowanie żywicy. Etap ten odbywa się w długim tunelu z nadmuchem ciepłego powietrza, podzielonym na kilka stref o różnej temperaturze. Temperatura w tunelu rośnie stopniowo, tak aby doprowadzić do powolnego odparowania rozpuszczalnika bez spienienia warstwy żywicy.
- ◇ schłodzenie wstęgi impregnatu do temperatury otoczenia i nawinięcie jej na walec po wprowadzeniu folii przekładkowej lub papieru silikonowanego.

### 4.3.2. Natryskiwanie

Metodę natryskową omówimy na przykładzie produkcji preimpregnatów z wstępnym ich formowaniem podciśnieniowym w formie pozytywowej (rys. 4.17). W metodzie tej cięte włókno nośnika (2, 3) dostaje się do komory, z której przez otwory (6) w pozytywowej formie jest podciśnieniowo zasysane i opada na powierzchnię rdzenia formującego. Forma obraca się powoli, a na powierzchnię włókna natrykiwana jest żywica z pistoletu (4). Po osiągnięciu przez preimpregnat odpowiedniej grubości żywicę poddaje się suszeniu (żelowaniu), a otrzymaną kształtkę zdejmuje z formy i przeznaczają do dalszej obróbki formującej - prasowanie. Ostatnio proces ten został zmodyfikowany przez zastosowanie pistoletu natryskowego, do którego obok ciekłej żywicy doprowadzane jest ciągle włókno zbrojenia. Wewnątrz pistoletu znajdują się obrotowe noże tnące włókno na krótsze odcinki. Mieszanka ciętego włókna i żywicy wyrzucana jest następnie za pomocą sprężonego powietrza z wnętrza pistoletu na powierzchnię formy.

Podobnie można otrzymać preimpregnaty o określonej orientacji włókien nośnika. Proces różni się od wyżej opisanego tym, iż włókna są wprowadzane w postaci tkaniny, maty układanej pod różnymi kątami, pomiędzy poszczególnymi warstwami nośnika umieszczane jest dodatkowo cięte włókno wzmacniające.

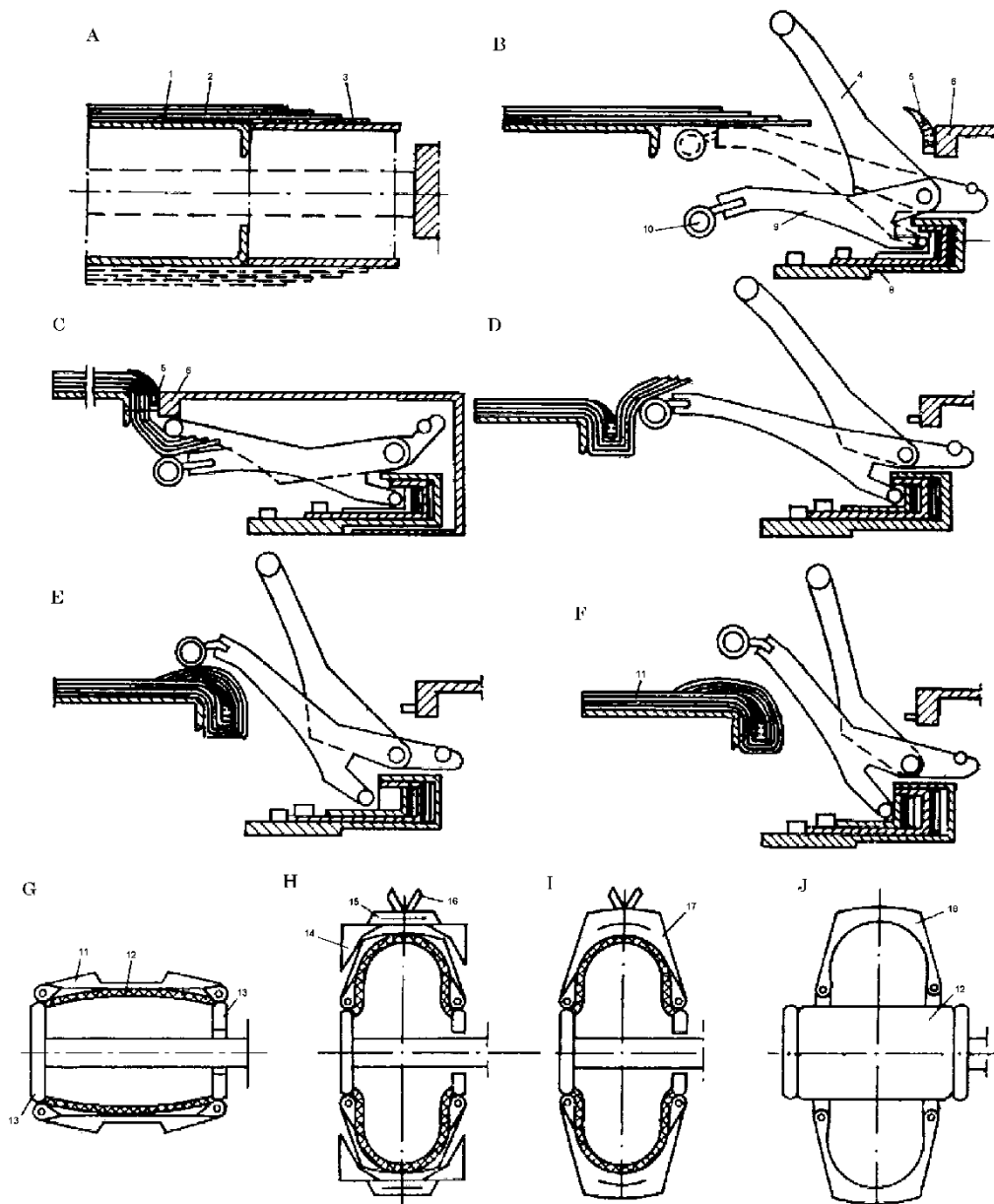


Rys. 4.17. Formowanie wstępne laminatów polimerowo-szklanych

### 4.3.3. Konfekcjonowanie

Konfekcjonowanie to operacja polegająca na ręcznym lub mechanicznym łączeniu różnych elementów kompozytu polimerowo-włóknistego i wstępnym ich formowaniu do postaci zbliżonej do kształtu wyrobu końcowego. Jako przykłady tych procesów można wymienić wstępne formowanie opon samochodowych z kordu gumowego, czy układanie pakietów preimpregnatów kompozytowych służących do prasowania hełmów ochronnych lub przygotowywanie pakietów papierów impregnowanych z kilku rodzajów żywic: melaminowo-formaldehydowych (na elementy licowe) i fenolowo-formaldehydowych (na warstwy konstrukcyjne i spodnie) do późniejszego prasowania.

Procesy te omówimy na przykładzie konfekcjonowania opon samochodowych (rys. 4.18.). Wytwarzane one są z kilku różnych rodzajów półfabrykatów gumowych: kordu (kompozytu z mieszanki gumowej i włókna stalowego, polestrowego, lub innego), stanowiącego główny materiał konstrukcyjny na tzw. opasanie, mieszanki gumowej o możliwie małej ścieralności na protektor, drutu stalowego powlekanego mieszanką gumową na późniejsza obręcz. Kord gumowy produkowany jest w postaci wstęgi gumowej wzmocnionej włóknami ułożonymi pod odpowiednimi kątami, zaś opona ma kształt krzywej zamkniętej (koła). Celem tej operacji jest odcięcie i połączenie końców wstęgi kordu, aby utworzyć koło, a także takie ich umieszczenie, aby uzyskać odpowiedni kąt ułożenia włókna zbrojenia. Gdy zostanie utworzona warstwa konstrukcyjna półproduktu jest on następnie kształtowany, tak aby przybrał on postać zbliżoną do przyszłej opony. Wówczas doklejany jest bieżnik, wzmocnienie brzegów i nadawany kształt surowej opony, która przekazywana jest do obróbki formującej (prasowanie). Jak można łatwo wywnioskować z powyższego omówienia ten etap przetwórstwa, chociaż nie ma ostatecznego wpływu na wygląd gotowego wyrobu, w głównej mierze decyduje o wytrzymałości i jakości opony.



Rys. 4.18. Schemat dwuetapowego procesu konfekcjonowania radialnych opon samochodowych: I etap: A - F, II etap: G - J

1 - walec do formowania opasania, 2 - kord gumowy, 3 - dodatkowy walec formujący, 4 - dźwignia dociskowa, 5 - wzmocnienie brzegów opony, 6 - szablon do formowania boków opony, 7, 8 - krzywki sterujące ustawieniem dźwigni, 9 - dźwignia dociskowa, 10 - rolka sprężynująca, 11 - uformowane opasanie opony, 12 - walec z elementem sprężystym, 13 - przesuwne boczne ścianki sprężystego walca, 14 - szablon do uformowania kształtu protektora, 15 - pierścień protektora, 16 - rolki dociskowe, 17 - uformowana opona na sprężystym walcu, 18 - uformowana opona zdjęta z powierzchni sprężystego walca.



#### 4.4. Literatura do rozdziału 4

- [1]. Knappe W., Lampl A., Heuel O.: Kunststoff-Verarbeitung u. Werkzeugbau, C.Hanser Verlag, München, Wien, 1992
- [2]. Bogdanow W. W., Metelkin W. I., Sawwateew S. G.: Osnovy technologii smeszenia polimerow, Izd. Leningradskogo Uniwersiteta, Leningrad, 1984
- [3]. Krasowskij W. N., Woskresenskij A. M.: Sbornik primerow i zadacz po technologii prerobki polimerow, Izd. Wszejszaja Szkoła, Minsk, 1975
- [4]. Tadmor Z., Gogos C. G.: Teoreticzeskie osnovy prerobki polimerow, Izd. Chimia, Moskwa, 1984
- [5]. Torner R. W.: Teoreticzeskie osnovy prerobki polimerow, Izd. Chimia, Moskwa, 1977
- [6]. Agassant J. F., et al.: Polymer Processing - Principles & Modeling, Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York, 1991
- [7]. Sikora R.: Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych, PWN, Warszawa, 1987
- [8]. Utracki L. A.: Polymer Alloys and Blends, C. Hanser Verlag, Munich, 1990
- [9]. Błędzki A. K. : Recykling tworzyw sztucznych, Politechnika Szczecińska, Szczecin, 1993
- [10]. Stasiński J., Krzyżanowski P., Cieślak J.: Polimery **42** (5), 312 (1997)

## 5. Przetwórstwo zasadnicze

Przetwórstwo zasadnicze zwane także obróbką formującą obejmuje największą liczbę operacji technologicznych i dostarcza wyroby, które po niewielkich często modyfikacjach, jak np. usuwanie nadlewów, wykonanie nadruku itp. są gotowe do użytku. W niniejszym rozdziale zajmiemy się następującymi procesami reprezentującymi tę gałąź przetwórstwa:

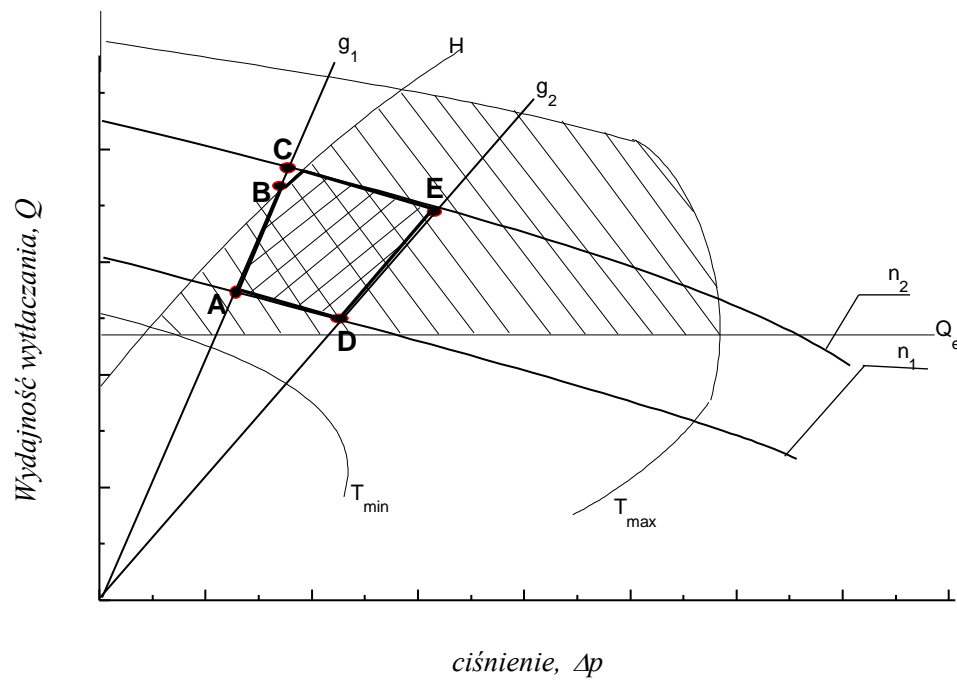
- wytłaczaniem formującym
- wytłaczaniem z rozdmuchiwaniem do formy,
- wtryskiwaniem
- prasowaniem:  
tłocznym,  
przetłocznym,
- laminowaniem ręcznym
- nawijaniem połączonym z nasycaniem
- przeciąganiem
- formowaniem bezciśnieniowym:  
odlewaniem bezciśnieniowym,  
odlewaniem rotacyjnym i odśrodkowym,  
maczaniem
- powlekaniem,
- nanoszeniem płomieniowym, fluidalnym i elektrostatycznym,
- walcowaniem formującym (kalandrowaniem)

### 5.1. Wytłaczanie formujące

Wytłaczanie formujące to przeciskanie upłynnionego polimeru przez dyszę o określonym przekroju, a następnie utrwalenie nadanego kształtu w wyniku ochłodzenia (dla przetwórstwa termoplastów), albo dalszego ogrzewania w celu usieciowania makrocząsteczek (podczas przeróbki tworzyw zdolnych do sieciowania). Do upłynnienia polimeru stosowane są zazwyczaj, podobnie jak dla technologii wytłaczania mieszającego, wytłaczarki jedno i dwuślimakowe. Rodzaje ślimaków używanych w tych maszynach opisano we wcześniejszym rozdziale (Wytłaczanie mieszające), zaś w tabeli 5.1. zebrano parametry procesu i dane konstrukcyjne narzędzi podczas wytłaczania wybranych produktów z kilku rodzajów polimerów. W zależności od przekroju dyszy, zwanej głowicą, mogą być w ten sposób

produkowane: rury, węże, pręty o dowolnym przekroju (kołowym, kwadratu, prostokąta i innych często o skomplikowanej geometrii dotyczy to zwłaszcza gumowych pasów uszczelniających), płyty, folie, można także tą metodą nakładać izolację elektryczną na druty miedziane, lub aluminiowe wytwarzając kable elektryczne. Ze względu na możliwość wykonywania różnorodnych produktów i z uwagi na swą znaczną wydajność metoda wytłaczania formującego jest technologią, która dostarcza największej pod względem tonażu ilości wyrobów z tworzyw polimerowych.

Z technologicznego punktu widzenia podstawowym dla wytłaczania zagadnieniem jest znalezienie optymalnego zakresu współpracy ślimaka i głowicy. Problem może być zarysowany na przykład w ten sposób: mamy do dyspozycji 2 głowice o różnych oporach płynięcia ( $g_1$  i  $g_2$ ), a charakterystyka wytłaczarki określona jest przez minimalną ( $n_1$ ) i maksymalną prędkość ( $n_2$ ) obrotową ślimaka. Czy zatem wybrać głowicę o mniejszych oporach płynięcia gwarantującą większą wydajność, czy drugą głowicę, dzięki której można oczekiwać lepszej homogenizacji stopu, ale i mniejszej wydajności. Propozycję graficznego rozwiązania tego problemu zaproponowaną po raz pierwszy przez Schenkela [4] przedstawiono na rys. 5.1. Zgodnie z tą koncepcją po naszkicowaniu charakterystyk wytłaczarki i głowic nanosi się wartość minimalnej opłacalnej wydajności procesu ( $Q_e$ ), poniżej której wykluczona jest ekonomiczna produkcja. Równocześnie podano zależność granicznej wydajności właściwej homogenizacji stopu od ciśnienia (krzywa H). Dla wydajności wytłaczania wykraczających ponad krzywą H próbki stopu mogą wykazywać objawy niedostatecznego ujednorodnienia: wtrącenia niedokładnie uplastycznionego polimeru. Na te niekorzystne właściwości stopu nakładają się efekty znane jako „sharkskin” (efekt skóry rekina) - chropowatość powierzchni wytłaczanego odcinka - występujące po przekroczeniu pewnego krytycznego naprężenia stycznego. Na powyższe wykresy nakładane są jeszcze dwie zależności: izotermy minimalnej (temperatury płynięcia polimeru) i maksymalnej temperatury (temperatury degradacji) wytłaczania. Z tego omówienia wynika, iż optymalne warunki wytłaczania winny zawierać się wewnątrz obszaru ograniczonego krzywymi (pole zakreskowane pod kątem  $45^\circ$ ). Stąd można wyznaczyć pole zakreskowane na krzyż, w którym zawierają się charakterystyki posiadanych głowic i wytłaczarki. Dla głowicy  $g_1$  jest to fragment jej charakterystyki oznaczony literami AB, a dla głowicy  $g_2$  cały zakres DE. Do technologa należy zatem wybór głowicy, przy czym zdecydowanie się na głowicę o mniejszym oporze oznacza pracę w trudniejszym obszarze technologicznym - możliwość pojawienia się niezbyt dobrze zhomogenizowanej próbki.



Rys. 5.1. Wybór optymalnego punktu współpracy głowicy i ślimaka wylączarki  
 $n_1$ ,  $n_2$  - charakterystyka wylączarki dla szybkości obrotowej ślimaka odpowiednio:  $n_1$  i  $n_2$ ,  
 $g_1$ ,  $g_2$  - charakterystyki reologiczne dwóch głowic,  
 $Q_e$  - ekonomiczna wydajność procesu,  
 $H$  - krzywa właściwej homogeniczności próbki,  
 $T_{min}$ ,  $T_{max}$  - krzywe granicznych izoterm wytłaczania: minimalnej i maksymalnej

Tabela 5.1. Parametry wytłaczania najważniejszych tworzyw polimerowych

Rodzaj tworzywa	Stopień sprężania	Temperatura ścianki w strefie, °C			
		zasilania	sprężania	dozowania	głowicy
PE LD	3,5	170	180	185	190
PE LLD	3,5	150	165	185	210
PE HD	3,0	170	195	205	205
PP	3,0	190	210	220	220
PA 6	3,9	215	240	250	260
PA 66	3,9	275	280	285	280-5
PET	3,0	250-270	270-290	290-300	280-300
PBT	2,5	235-245	250-265	255-265	255-265
POM	3,6	205	200	205	210
TPUR	3,0	165	180	195	195
PS	3,0	170-180	200-210	225-238	225-235
PS HI	2,5	180-190	205-215	230-240	235-245
ABS	2,75	205	220	230	240
PMMA	1,8	180	205	220	230
PC	2,25	175-195	210-235	225-245	235-265
PSU	2,5	290	315	345	345
PVC-P	2,5	120-140	135-150	135-160	160-170
PVC-U	2,5	145-150	165-175	175-185	175-185
Noryl® (PPO/PS)	2,1	230	250	265	265
Ultem® (PEI)	2,1	315	340	355	355

Omawianie tej techniki przetwórczej podzielimy na kilka części, w których zreferowane będą szczegóły wytłaczania różnych profili.

**Wytłaczanie rur** (profilu o przekroju pierścieniowym) prowadzone jest za pomocą aparatury przedstawionej na rys. 5.2. i najczęściej głowicy rurowej prostej (rys. 5.3.).

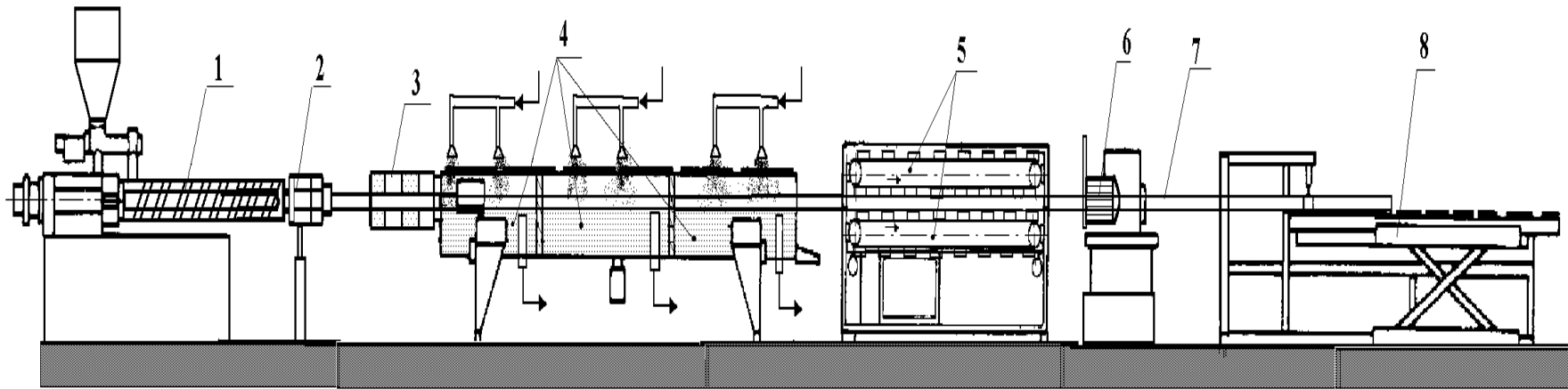
Opis tych urządzeń zaczniemy od głowicy, która składa się z kilku zasadniczych elementów: korpusu, dwudzielnego rdzenia z otworem zapowietrzającym i ustnika, tj. części nadającej ostateczny kształt wytłaczanemu profilowi. Długość części kształtującej winna być wielokrotnością ( $5 \div 20x$ ) grubości rury. Zaletą tego typu głowicy jest brak znacznych zmian kierunku płynącego strumienia, co ułatwia obsługę narzędzia, zapobiega powstawaniu różnic

grubości ścianek rury i zaleganiu stopu. Wadą zaś takiej głowicy jest niejednakowa wytrzymałość w całym przekroju rury, tzn. osłabienie w miejscu szwu powstałego w wyniku złączenia się strumieni opływających żebra podtrzymujące rdzeń. Eliminacja tej wady jest możliwa przez zastosowanie głowicy krzyżowej (stop płynie w niej prostopadle w stosunku do osi ślimaka), albo przez takie konstrukcyjne rozwiązanie rdzenia i żeber, że spowoduje ono zakrzywienie toru płynących strug i ułatwi ich wzajemne przenikanie, co poprawi wytrzymałość powstającego połączenia.

Głowica montowana jest do wylączarki za pomocą złącza bagnetowego poprzez pierścień ustalający zapewniający współosiowość ustawienia obu części. Pomiędzy głowicą a wylączarką znajduje się jeszcze jeden bardzo istotny element - sitko. Sito spełnia kilka bardzo ważnych funkcji:

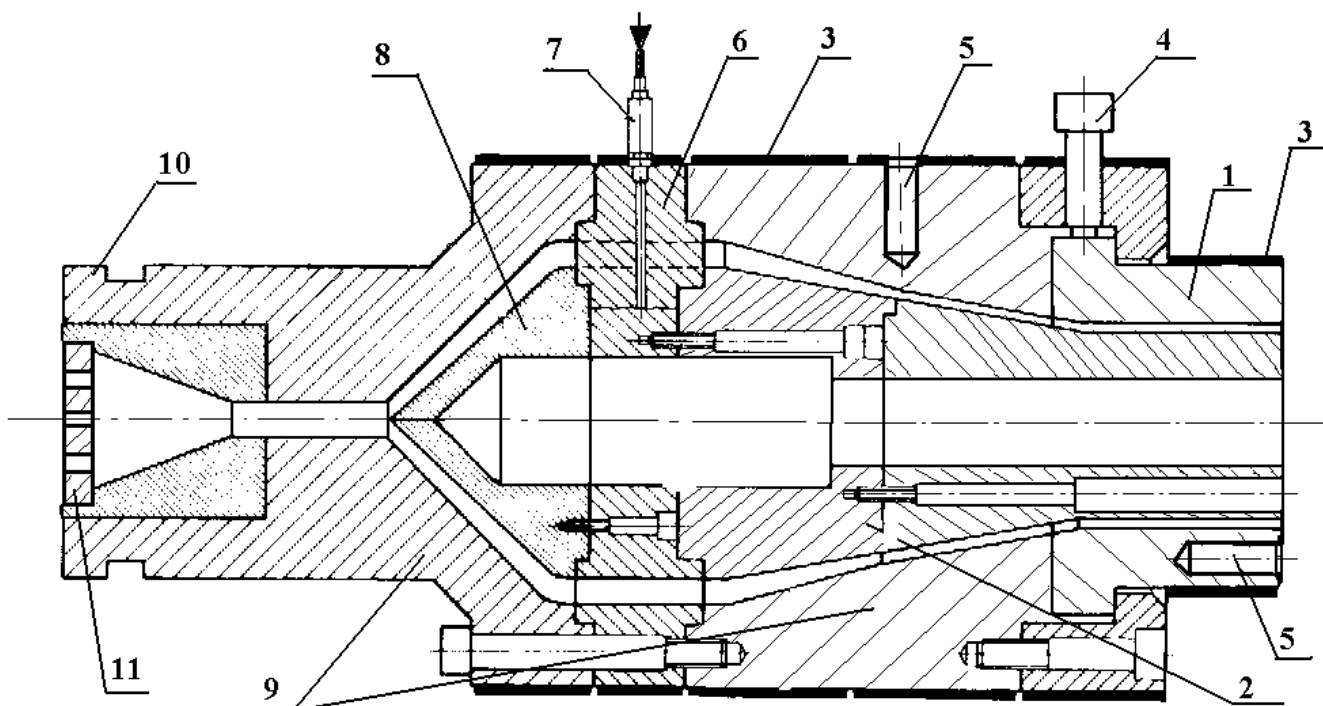
- wyrównuje profil prędkości liniowej stopu,
- stanowi rodzaj filtru dla płynącej mieszanki,
- jest przesłoną spiętrzającą ciśnienie przed wlotem polimeru do głowicy.

Pierwsza z wymienionych funkcji pozwala na zmianę charakteru przepływu, który z uwagi na geometrię kanału ślimakowego odbywał się po spirali, a w głowicy profil prędkości musi zostać wyrównany, aby stop mógł równomiernie pokonywać opory płynięcia pomiędzy rdzeniem a korpusem. Sito spełnia też rolę filtru, zwłaszcza ważną jeśli mamy do czynienia z przetwórstwem mieszanki napełnionej minerałami, czy też w przypadku wylączania tworzyw poddawanych recyklingowi. Ze względu na to otworki sit ulegają zatykaniu (zazwyczaj jest to narastająca warstwa napełniacza mineralnego) i sita wymagają wówczas wymiany. W chwili obecnej wylączarki wyposażane są w sterowane elektronicznie mechaniczno-hydrauliczne zmieniacze sit pozwalające na ich wymianę bez zdejmowania głowicy i bez przerywania wylączania. Powodują one wymianę sit jeśli ciśnienie spiętrzające przekroczy założoną wartość, lub jeśli wzrośnie moc pobierana przez ślimak zapewniający określoną wydajność przepływu.



Rys. 5.2. Schemat technologiczny linii do wytłaczania rur (na przykładzie nieplastyfikowanego PVC)

1 - wytłaczarka dwuślimakowa, 2 - głowica rurowa prosta, 3 - kalibrator próżniowy, 4 - wanna chłodząca z trzema strefami chłodzenia (strzałkami zaznaczono obieg wody chłodzącej), 5 - odciąg gąsienicowy, 6 - piła tarczowa, 7 - wytłaczana rura, 8 - rynna odchylana (urządzenie odbierające).

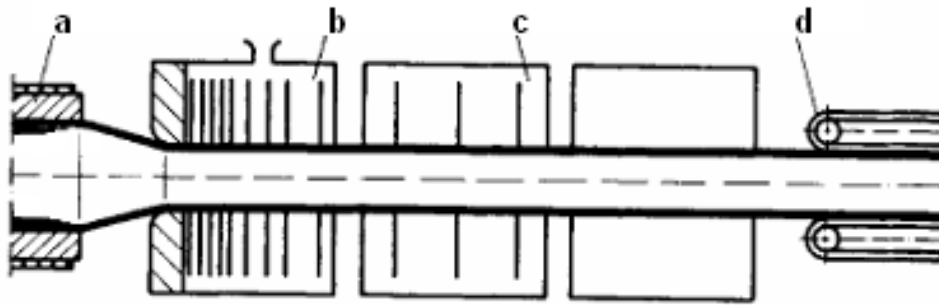


Rys. 5.3. Schemat głowicy rurowej prostej

1 - ustnik, 2 - dzielony rdzeń, 3 - grzałki, 4 - śruby regulacyjne zapewniające równomierny rozkład grubości ścianki rury, 5 - otwory pod termoelementy kontrolne, 6 - żebra mocujące rdzeń do korpusu, 7 - otwór zapowietrzający (lub doprowadzający sprężone powietrze), 8 - tylna część rdzenia (torpedo), 9 - korpus głowicy, 10 - złącze bagnetowe, 11 - sitko.

Linia technologiczna do wytłaczania rur składa się z kilku zasadniczych części, których funkcje kolejno omówimy. Pierwszym za głowicą składnikiem linii technologicznej jest kalibrator bliżej przedstawiony na rys. 5.4. Kalibrator spełnia rolę narzędzia korygującego nadany w głowicy kształt wytłaczanego profilu z równoczesnym wstępnym chłodzeniem wyrobu. Wskutek znanego z reologii zjawiska spęcznienia stopu, zwanego inaczej efektem Barrusa, wypływająca z ustnika głowicy struga zwiększa swój przekrój. Omówiony efekt zależy od wielu czynników: szybkości ścinania, działających na stop u wylotu z głowicy naprężeń normalnych długości kształtującej części ustnika, właściwości lepkosprężystych stopu. Wprowadzenie skutecznej poprawki na wymiar ustnika zapewniającej stałość kształtu profilu jest w związku z tym utrudnione. Z tego względu rolę tę spełnia kalibrator ustalając liniowe wymiary kształtki z równoczesnym ich utrwaleniem wskutek chłodzenia stopu. Kalibratory stosowane podczas wytłaczania rur dzielą się na: wewnętrzne i zewnętrzne, a te ostatnie na ciśnieniowe i podciśnieniowe.





Rys. 5.4. Schemat kalibratora podciśnieniowego (próżniowego) do rur  
 a – głowica rurowa, b – komora próżniowa z pierścieniami kalibrującymi, c – wanna chłodząca (kilkustrefowa), d – odciąg gąsienicowy

Na rys. 5.4. przedstawiono działanie kalibratora podciśnieniowego (próżniowego) do rur. Na rysunku tym mamy do czynienia z ustalaniem za pomocą kalibratora próżniowego zewnętrznej średnicy rury (tzw. kalibracją zewnętrzną). Podciśnienie wytwarzane w kilku komorach kalibratora i wywierane poprzez otwory w ścianie narzędzia powoduje dociśnięcie do niej tworzywa i odwzorowanie wymiaru pierścienia przez który przechodzi wytłaczana rura. Znajdujące się po sekcjach, w których panuje obniżone ciśnienie komory wypełnione wodą chłodzącą powodują utrwalanie korygowanego wymiaru i wygładzanie zewnętrznej powierzchni wytłaczanego profilu. Równocześnie, dzięki umieszczeniu korka (5) dokonywana jest kalibracja wewnętrzna - wewnętrznej ścianki rury. Trzeba dodać, że korek ten musi być zamocowany do rdzenia głowicy, gdyż inaczej wytłaczana rura pociągnęłaby go za sobą i nie spełniłby swojej roli kalibratora wewnętrznego. W przypadku zewnętrznej kalibracji ciśnieniowej spełnia on bardzo istotną rolę, ponieważ wtedy do wnętrza rury dostarczane jest powietrze, które dzięki temu może być utrzymywane pod odpowiednim ciśnieniem i powodować dociskanie wytłaczanej rury do ścianki kalibratora. Kalibrator ten nie musi wtedy posiadać komór próżniowych, może mieć jedynie sekcje chłodzące. Podsumowując te rozważania można stwierdzić, że kalibracja próżniowa jest jednak dokładniejsza i wygodniejsza technologicznie niż ciśnieniowa.

Kolejnym składnikiem linii technologicznej jest wanna chłodząca. Jej rolę wystarczająco tłumaczy nazwa. W wannie chłodzącej następuje ostateczne utrwalenie kształtu nadanego w głowicy i skorygowanego w kalibratorze. Zwróćmy uwagę na fakt, iż właściwe działanie wanny ma znaczny wpływ na jakość: wytrzymałość i gładkość powierzchni wyrobu. Po pierwsze zauważmy, że zastosowanie czynnika chłodzącego o temperaturze znacznie niższej niż temperatura wytłaczanego stopu spowoduje szybkie jego schładzanie, a co za tym idzie:

- ◇ otrzymanie, przynajmniej w części przyściennej, polimeru bezpostaciowego - bardziej elastycznego, ale o mniejszej wytrzymałości na rozciąganie i twardości,

- ◇ dużą różnicę temperatur między ścianką zewnętrzną (chłodzoną bezprzeponowo) i ścianką wewnętrzną chłodzoną znacznie wolniej, co wywołuje powstanie naprężeń wewnętrznych w kształtce,
- ◇ pogorszenie wyglądu powierzchni wytłoczki - zmniejszenie połysku, zwiększenie chropowatości.

Z tych względów wanna dzielona jest na kilka stref (3-4) zasilanych wodą o stopniowo malejącej temperaturze (od 70-80 °C do temperatury otoczenia). Długość wanny wynosi od kilku do kilkunastu metrów, zależnie od średnicy i grubości wytłaczanej rury.

W przypadku wytłaczania rur (węży) z tworzyw zdolnych do sieciowania, np. mieszanek gumowych, utrwalanie nadanego w głowicy kształtu odbywa się w wyniku biegnącej w podwyższonej temperaturze reakcji sieciowania. Wanna wypełniona jest wówczas medium grzejnym pozwalającym na utrzymanie w niej temperatury sieciowania (wulkanizacji). Jako media grzejne stosowane są: gorące powietrze, nieorganiczne sole, piasek, rzadziej olej. Długość wanny uzależniona jest wtedy od szybkości biegnącej reakcji.

Za wanną ustawiony jest tzw. odciąg - urządzenie powodujące wyciąganie wytłaczanego profilu z kalibratora i wanny chłodzącej. Aby rura przeszła przez kalibrator muszą zostać pokonane znaczne opory tarcia. Stop polimeru popychany kolejnymi warstwami wpływającymi z głowicy nie mógłby pokonać tych oporów ze względu na swą plastyczność, mógłby on spływać raczej w dół, dlatego niezbędne jest urządzenie wywierające siłę wyciągającą kształtkę. Tę funkcję spełnia odciąg. Obok tej ważnej technologicznie roli odciąg może być wykorzystany do wstępnej orientacji wytłaczanych wyrobów. Odbywa się to dzięki nadaniu większej liniowej prędkości odciągania niż prędkość wytłaczania. Orientacja wyrobu w kierunku wytłaczania powoduje zwiększenie jego wytrzymałości w tej osi i zmniejszenie wydłużenia (wzrost sztywności). Dla niektórych rodzajów produktów ma to istotne znaczenie: żyłki, pręty itp. W przypadku rur zmianę szybkości odciągania można wykorzystać do zmiany grubości ścianki. Ma to zastosowanie w przypadku tzw. rur kielichowanych, gdyż kielichy formowane są w wyniku wtórnej obróbki wytłoczonych kształtki. Kształtowanie kielicha związane jest ze zwiększeniem początkowej średnicy rury. Gdyby więc ścianka rury na całej jej długości była jednakowa w miejscu kielicha nastąpiłoby jej pocienienie, a co za tym idzie jej osłabienie w tym miejscu. Możliwość zastosowania programowanej szybkości odciągania, tj. zmniejszenia jej w miejscu gdzie będzie przyszły kielich, a zwiększenia w pozostałej części rury, powoduje powstanie odpowiednio wyprofilowanej grubości ścianki.

Stosowane do produkcji różnych wyrobów odciągi dzielą się na następujące typy:

- ◇ gąsienicowy - stosowany głównie do produkcji rur i węży,

- ◇ rolkowy - używany podczas wytwarzania płyt, folii, prętów, kabli,
- ◇ taśmowy - przydatny do otrzymywania różnych rodzajów wyrobów.

Kolejnym elementem linii wytłaczania są urządzenia służące do cięcia produktu na odcinki o określonej długości. Wytłaczanie jest technologią, która może dać produkt o praktycznie nieograniczonej długości. Nie jest to jednakże technicznie ani potrzebne ani uzasadnione. Niektóre tworzywa są sztywne, wyroby z nich nie mogą być nawijane na walec odbierający, muszą być cięte na odcinki o długości dogodnej do transportu. Dobrą ilustracją tego przypadku są rury z nieplastyfikowanego PVC, czy płyty z tego samego polimeru lub tworzyw styrenowych. Produkty z tworzyw bardziej elastycznych, nawijane na walce odbierające, są także cięte, chociaż na bardzo długie odcinki. Jako przykład wymienimy w tym miejscu folie i rury z PE czy folie i węże z PA. Do cięcia wytłaczanych profili stosowane są poniższe urządzenia:

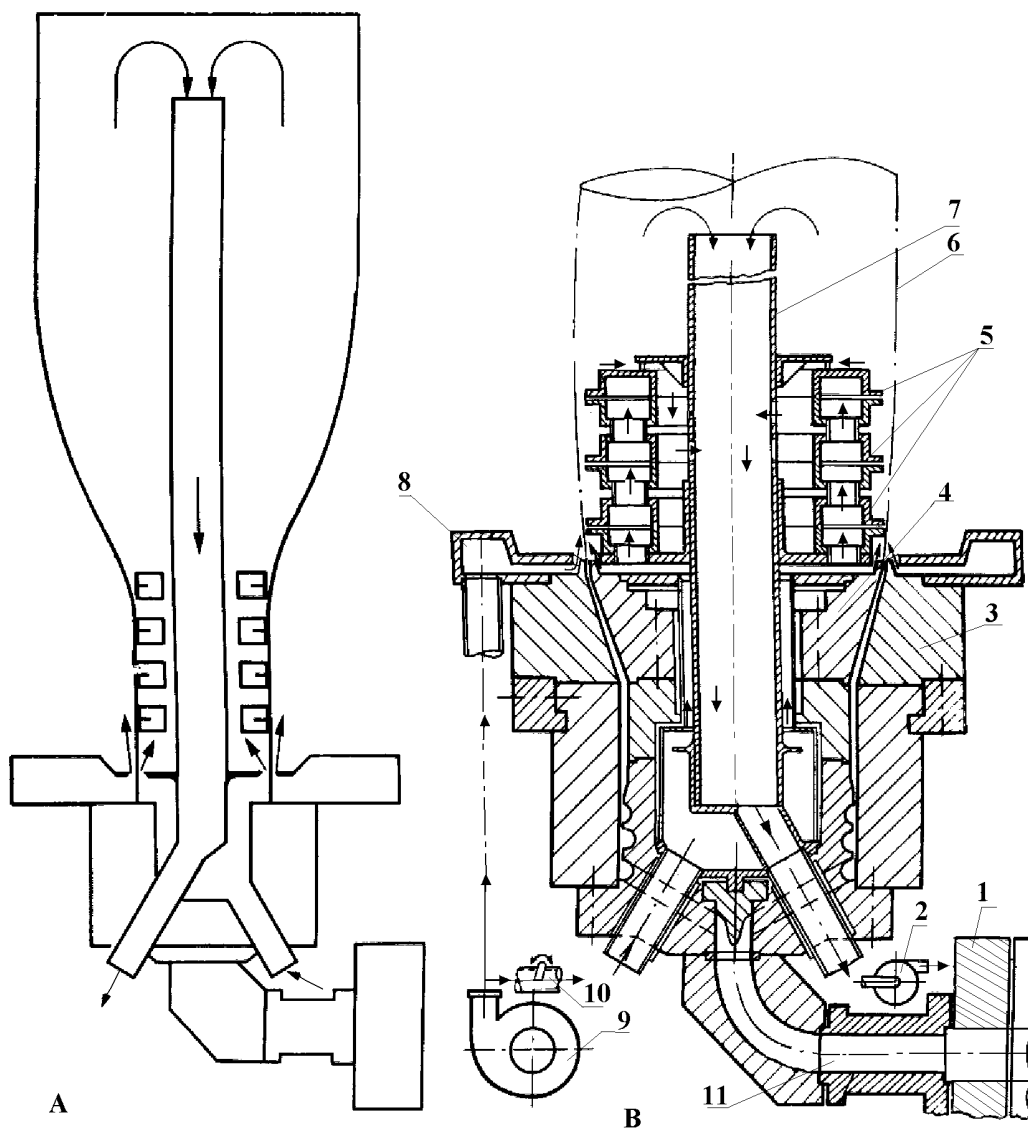
- ◇ do folii - noże, noże krążkowe, palnik gazowy (cieciem płomieniem palącego się gazu),
- ◇ do płyt - nożyce gilotynowe lub piły tarczowe,
- ◇ do rur, węży i prętów - piły tarczowe.

Na końcu każdej linii wytłaczania znajdują się urządzenia odbierające, których zadaniem jest przejęcie produktu i przekazanie go do magazynowania i transportu w wygodnej formie. Dla wielu wytłaczanych produktów (folie, węże, elastyczne pręty i rury, kable) takimi urządzeniami są nawijarki bębnowe. Dla wyrobów sztywnych (płyty, rury) są to stoły lub rynnny z odchylaną boczną ścianką pozwalające na osuwanie się gotowych odcinków profili na stertę wcześniej wykonanych detali. Do odbierania płyt często bywają używane przyssawki gumowe lub podciśnieniowe zamontowane na ruchomym ramieniu przenoszącym produkt z linii wytłaczania na stertę magazynową.

Zaznaczmy w tym miejscu, iż na końcu niektórych technologicznych linii wytłaczania montowane są także urządzenia służące do obróbki wtórnej produktu. W przypadku rur z PVC jest to aparatura do kielichowania, co później ułatwia ich montaż na placu budowy. W odniesieniu do folii mamy często do czynienia z jej zgrzewaniem na torby, czy drukowaniem. I chociaż urządzenia te włączone są do linii wytłaczania, to reprezentują one techniki zupełnie inne i będą omówione w rozdziale dotyczącym obróbki wtórnej.

**Wytłaczanie folii rękawowej (wytłaczanie z rozdmuchiwaniami)** polega na produkcji folii w postaci rękawa, który powstaje przez rozciągnięcie za pomocą sprężonego powietrza wytłaczanej przez głowicę krzyżową rury (rys. 5.5.)

Zasadniczym składnikiem linii technologicznej służącej do wytłaczania folii rękawowej jest głowica krzyżowa. Ta zaś (rys. 5.5.) różni się od głowicy rurowej (rys. 5.3.) głównie kształtem ustnika oraz posiadaniem doprowadzenia i odprowadzenia z wnętrza rdzenia sprężonego powietrza. Ustnik głowicy ma mniejszą długość części formującej niż dla wytłaczania rur, a jego część końcowa jest zbliżona kształtem do ściętego stożka rozszerzającego się u wylotu. Ma to ułatwić rozdmuchiwanie (zwiększenie średnicy) wytłaczanej rury. Rdzeń formujący jest także często obracany, co zapewnia utrzymanie ściśle jednakowej grubości ścianki na całym obwodzie wytłaczanego profilu. Ma to istotne znaczenie, gdyż zbyt duży rozrzut grubości mógłby spowodować zrywanie rękawa podczas jego późniejszego rozciągania. Sprężone powietrze służy do rozciągnięcia wytłaczanego rękawa, pocienienia jego ścianek i schłodzenie wewnętrznej powierzchni folii. Umieszczone na obwodzie korpusu głowicy szczeliny wylotowe wentylatora kierując drugi strumień powietrza wzdłuż zewnętrznej powierzchni folii prowadzą do jej obustronnego schłodzenia. Bieg tych strumieni powietrza można prześledzić na omawianym rysunku.



Rys. 5.5. Budowa głowicy krzyżowej do wytłaczania folii rękawowej

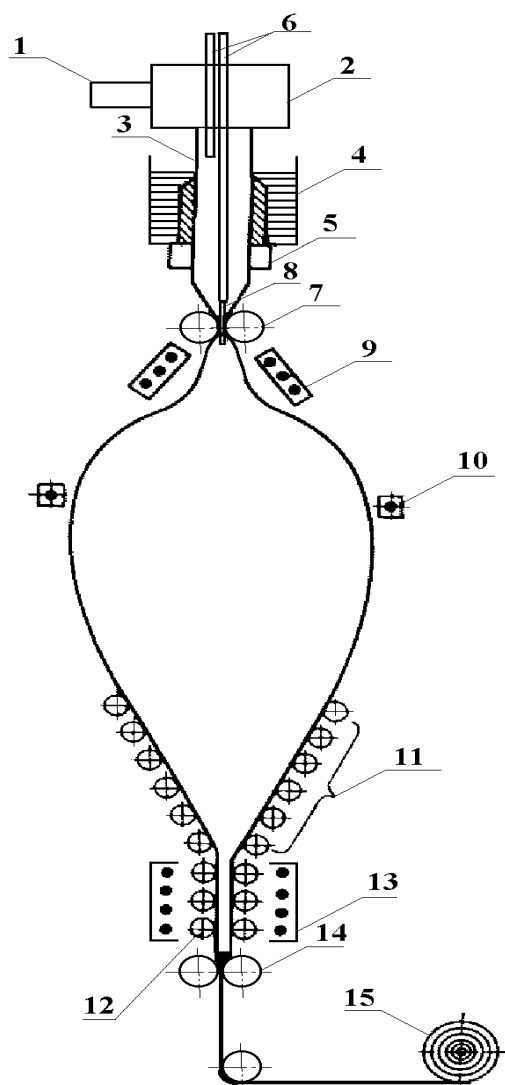
A - obieg powietrza w głowicy i rękawie, B - przekrój głowicy

1 - wytłaczarka, 2 - wentylator odbierający, 3 - korpus głowicy, 4 - rdzeń,

5 - kierownica wewnętrzna 6 - rękaw folii, 7 - kolektor wewnętrzny,

8 - kierownica zewnętrzna, 9 - wentylator zasilający, 10 - rozdzielacz powietrza:

wewnątrz rękawa – na zewnątrz rękawa, 11 - łącznik głowicy z wytłaczarką



- 1 - wlot stopu do głowicy,
- 2 - głowica krzyżowa,
- 3 - wytłaczany rękaw,
- 4 - kąpiel chłodząca,
- 5 - uszczelnienie,
- 6 - rurki doprowadzająca sprężone powietrze,
- 7 - rolki odciągające,
- 8 - kapilara doprowadzająca powietrze w szczelinie międzywałkowej,
- 9, 10 - promienniki podczerwieni,
- 11 - rolki kierujące,
- 12 - rolki ustawione równolegle do kierunku wytłaczania,
- 13 - nagrzewnica (promienniki podczerwieni),
- 14 - rolki odciągające,
- 15 - walec nawojowy

Rys. 5.6. Technologiczny schemat wytłaczania orientowanej folii rękawowej z PP

Pokazany na rys. 5.6. sposób produkcji folii orientowanych pozwala na otrzymanie wyrobów o większej wytrzymałości, lub termokurczliwych. Uzyskuje się to rozciągając wieloosiowo wstępnie schłodzony poniżej temperatury płynięcia rękaw folii za pomocą sprężonego powietrza. Wytłaczanie rękawa folii może się odbywać w górę, lub tak jak to pokazano na rysunku - w dół. Ten pierwszy sposób praktykowany jest dla polimerów o większej lepkości (PE LD, PP), zaś drugi - dla tworzyw o znacznej płynności (PA6), gdyż kierowanie takiego stopu w górę spowodowałoby ściekanie go na powierzchnię głowicy i trudności technologiczne z otrzymaniem produktu. Do rozciągania wytłaczanego rękawa

używane jest sprężone powietrze. Dla poszczególnych tworzyw zalecane są poniższe wartości jego ciśnienia ( w zależności od wskaźnika szybkości płynięcia stopu):

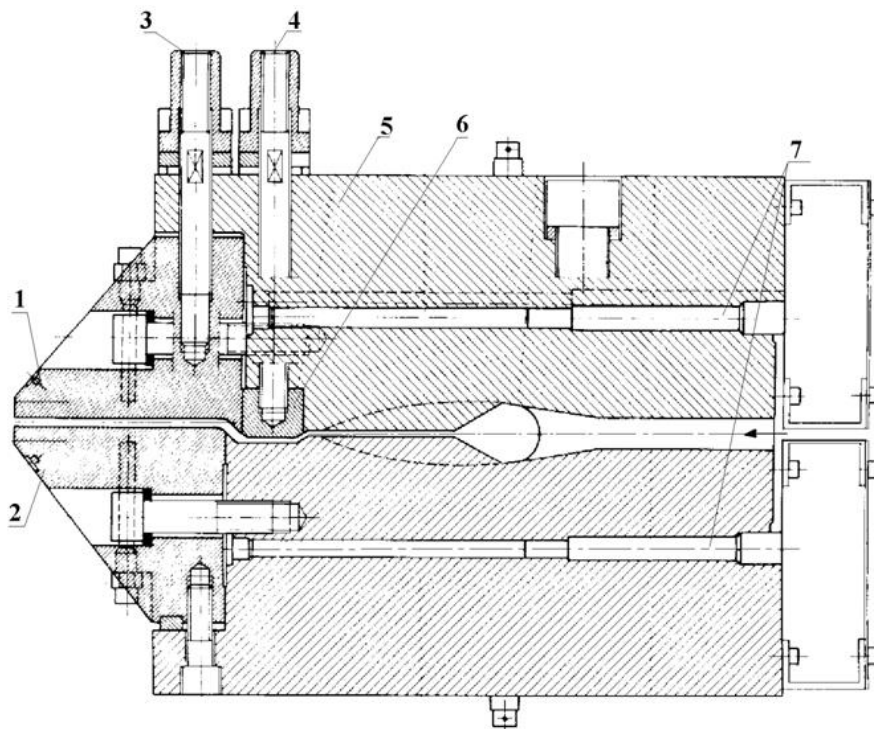
PE LD - 0,5 ÷ 1,2 MPa i 1,0 ÷ 1,5 MPa

PE HD 0,8 ÷ 1,5 MPa oraz 1,3 ÷ 1,9 MPa

PP 1,0 ÷ 2,0 MPa i 1,5 ÷ 2,0 MPa

Osiągane średnice rękawów wytłaczanych folii wynoszą od jednego do kilku metrów, zaś wysokość potrzebna do schłodzenia produktu wynosi od kilku do kilkunastu metrów. Stopień rozdmuchu mierzony stosunkiem średnicy rękawa folii do zewnętrznej średnicy pierścieniowego kanału dyszy osiąga wartość 4÷6. Wytłaczanie z rozdmuchiwaniem, ze względu na niezbyt skomplikowaną aparaturę i dużą efektywność, jest bardzo często stosowane do otrzymywania folii opakowaniowych, głównie z poliolefin.

Wytłaczanie płyt i folii za pomocą głowicy szczelinowej.



- 1 - górna płyta ustnika,
- 2 - dolna płyta ustnika,
- 3 - śruby regulacyjne (regulacja grubości płyty),
- 4 - śruby regulacyjne twy spiętrzającej),
- 5 - korpus głowicy,
- 6 - listwa spiętrzająca,
- 7 - grzałki patronowe.

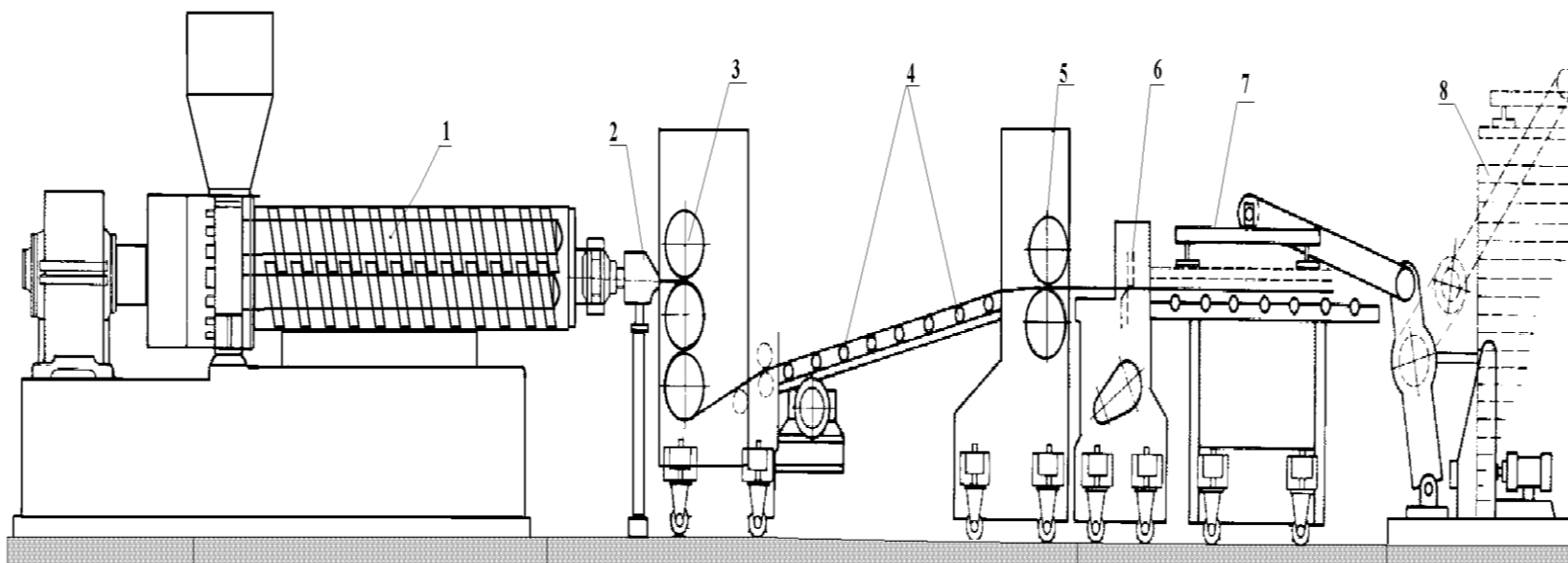
Rys. 5.7. Przekrój głowicy szczelinowej

Za pomocą głowicy szczelinowej wytłaczane są płyty z PVC-U, kopolimerów styrenowych i bardzo cienkie folie z poliolefin (często folie otrzymane tą metodą nazywane są płaskimi). Jest to metoda, w odniesieniu do produkcji folii, konkurencyjna w stosunku do poprzednio omówionego wytłaczania z rozdmuchiwaniem. Jest ona niewątpliwie droższa pod względem aparaturowym i trudniejsza technologicznie niż poprzednia, ale w przypadku produkcji folii bardzo cienkiej (poniżej  $5\mu\text{m}$ ) o wymaganym niewielkim rozrzucie jej grubości jest korzystniejsza. Dlatego znajduje ona zastosowanie tam gdzie zawodzi wytłaczanie z rozdmuchiwaniem. Zasadniczą trudnością technologiczną jest wyrównanie liniowych prędkości w całym przekroju szczeliny. Trudność zaś wynika stąd, że w głowicy zmienia się znacznie przekrój dostępny dla płynącego stopu: z kołowego staje się on zbliżony do płaskiej płyty o niewielkiej grubości (od ułamka do kilku milimetrów) i dużej szerokości (do kilkudziesięciu centymetrów). Nie wyrównana szybkość płynięcia w przekroju szczeliny spowodowałaby powstanie różnic grubości wytłaczanej folii (płyty), naprężeń wewnętrznych między poszczególnymi fragmentami wyrobu. Rozprowadzenie mieszanki w kanale głowicy ułatwia pokazana na rys. 5.7. listwa spiętrzająca z umieszczonymi ponad nią śrubami regulacyjnymi. Pozwala ona przez odpowiednie jej przysunięcie do sąsiedniej ścianki na przydławienie przepływu w miejscach, gdzie jest on łatwiejszy (oś głowicy). Odsunięcie z



kolei listwy od ścianki i zwiększenie grubości szczeliny, zwłaszcza przy jej brzegach, pozwala na zmniejszenie oporów i ułatwienie przepływu stopu w tych miejscach. Uzyskujemy w efekcie wyrównanie prędkości strumieni i zachowanie jednakowych właściwości w przekroju próbki.

Ważnym składnikiem linii wytłaczania płyt jest kalander (rys. 5.8.) spełniający rolę kalibratora i odciągu. W szczelinie międzywalcowej dokonuje się bowiem nadanie ostatecznej grubości płycie lub folii. Jeśli prędkość obwodowa walców jest większa niż liniowa prędkość wytłaczania, a jest to praktykowane zwłaszcza podczas produkcji folii, następuje pocienienie otrzymywanej wstęgi i uzyskanie folii o niewielkiej grubości ( $<5 \mu\text{m}$ ). W ten sposób produkowane są folie do celów elektroizolacyjnych (kondensatorowe) i bardzo cienkie folie opakowaniowe stanowiące substytut papieru.



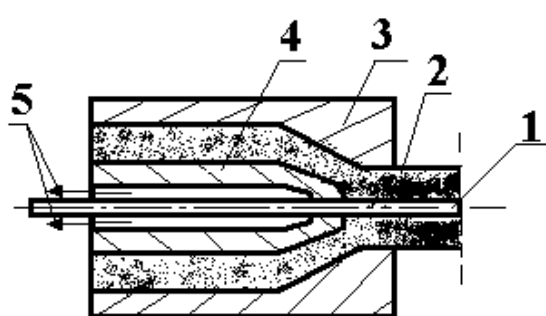
Rys. 5.8. Linia technologiczna służąca do produkcji płyt metodą wytłaczania przez głowicę szczelinową

- 1 - wytłaczarka dwuślimakowa, 2 - głowica szczelinowa, 3 - kalander , 4 zestaw rolek chłodzących, 5 - wałki odciągowe,  
6 - nożyce gilotynowe, 7 - ramię odbierające, 8 - sterta magazynowa gotowych płyt

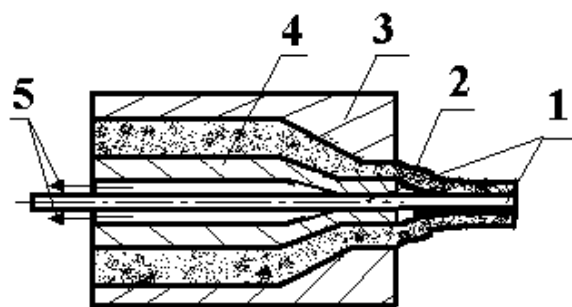
**Wytłaczanie kabli** , czyli nakładanie izolacji z kompozycji polimerowych na drut miedziany odbywa się za pomocą głowicy krzyżowej, lub kątovej. Drut podawany jest w osi rdzenia, w miejscu otworu zapowietrzającego (rys. 5.9.). Mamy tu do czynienia z dwoma typami głowic:

- ◇ pierwszy, w którym nakładanie izolacji na drut odbywa się we wnętrzu ustnika (A),
- ◇ drugi - mieszanka wytłaczana jest z ustnika i oblepia drut już poza głowicą (B).

Pierwsze rozwiązanie daje powłokę lepiej przylegającą do metalu, a więc i dokładniejszą izolację, głowica taka jest jednak bardziej zawodna w działaniu ze względu na możliwe zacieranie się drutu w tulejce prowadzącej.



- A**
- A - głowica z nakładaniem izolacji w ustniku,
  - B - głowica z nakładaniem izolacji poza ustnikiem,
  - 1 - drut miedziany,
  - 2 - wytłaczany stop,
  - 3 - ustnik głowicy,
  - 4 - rdzeń głowicy,
  - 5 - podłączenie próżni.



**B**

Rys. 5.9. Typy głowic wytłaczarskich do produkcji kabli (część ustnikowa)

## 5.2. Wytłaczanie z rozdmuchiwaniami do formy

Wytłaczanie z rozdmuchiwaniami do formy jest to metoda, która stanowi połączenie technologii wytłaczania z prasowaniem za pomocą sprężonego powietrza i służy najczęściej do produkcji wyrobów wewnątrz pustych: butelek, kanistrów, beczek itp. Podczas projektowania technologii należy zsynchronizować dwa różne w swej naturze procesy: ciągły - wytłaczania i periodyczny - kształtowania w formie. Najczęściej realizowane jest to w ten sposób, że wytłaczarka obsługuje przynajmniej 2 formy - gdy w pierwszej dokonuje się rozdmuchiwanie rury, chłodzenie kształtki (rys. 5.10., faza C i D), do drugiej, otwartej, wytłaczana jest rura, która później będzie poddana formowaniu (rys. 5.10, faza A). Z tego

względę zasadnicze znaczenie ma oszacowanie czasu formowania kształtki, gdyż on decyduje o możliwości skoordynowania obu procesów. Na sumaryczny czas formowania składają się następujące składowe:

(5.4.1.)  $\tau_c = \tau_z + \tau_p + \tau_{ch} + \tau_o$  , gdzie

$\tau_z$  - czas zamykania formy należy oszacować na podstawie pracy konkretnego urządzenia,

$\tau_o$  - czas otwierania i opróżniania formy, jw.

$\tau_p$  - czas wydmuchu sprężonego powietrza, obliczony z poniższego wzoru:

$$(5.4.2.) \quad \tau_p = \frac{V}{v_p} \left( 1 - \frac{p_1 - p_o}{p_1} \right),$$

V - objętość gniazda formującego,

$v_p$  - szybkość przepływu powietrza,

$p_1$  - ciśnienie wlotowe powietrza,

$p_o$  - ciśnienie powietrza w formie.

$\tau_{ch}$  - czas chłodzenia uformowanej butelki, obliczany z następującego wzoru, dla nieustalonego przepływu ciepła i wypraski w kształcie cylindra o średniej grubości  $\delta_w$ :

$$(5.4.3.) \quad \tau_{ch} = \frac{4 \delta_w}{\pi^2 a} \ln \left| \frac{T_r - T_f}{T_w - T_f} \right| ,$$

, a poszczególne symbole oznaczają:

$a = \lambda / c_p \rho$  - współczynnik przewodnictwa temperaturowego (dyfuzyjność cieplna),

$\lambda$  - współczynnik przewodnictwa cieplnego polimeru,  $c_p$  - ciepło właściwe polimeru,

$\rho$  - gęstość polimeru,

$T_r$  - temperatura wytłaczanej rury,

$T_w$  - końcowa temperatura otrzymanego wyrobu,

$T_f$  - temperatura formy.

Kolejną czynnością jest obliczenie czasu wytłaczania rury o długości, zapewniającej uformowanie z niej pożądanego wyrobu. Ogólnie można przyjąć, że ta długość ( $L_r$ ) powinna być średnio o 15% większa niż odpowiedni wymiar wyrobu ( $L_w$ ):  $L_r = 1,15 L_w$ . Czas wytłaczania ( $\tau_w = \tau_{ch}$ ) jest równy:

$$(5.4.4.) \quad \tau_w = L_r / v_r ,$$

$v_r$  – z obliczonej liniowej szybkości wytłaczania rury można obliczyć z poniższego wzoru odpowiednią wydajność wytłaczania (Q):

$$(5.4.5.) \quad Q = \frac{L}{r} \frac{\pi \delta_r}{\tau_w} (D_{zr} - 2\delta_r)$$

, gdzie

$\delta_r$  - grubość wytłaczanej rury,

$D_{zr}$  - zewnętrzna średnica wytłaczanej rury.

Pozostaje więc do obliczenia grubość ścianki wytłaczanej rury niezbędna do uzyskania kształtki o określonej na podstawie projektu wyrobu geometrii. W tym celu posłużymy się poniższymi zależnościami. Zdefiniujemy współczynnik rozdmuchu  $\varepsilon_r$ :

$$(5.4.6) \quad \varepsilon_r = D_{zw}/D_{\min}$$

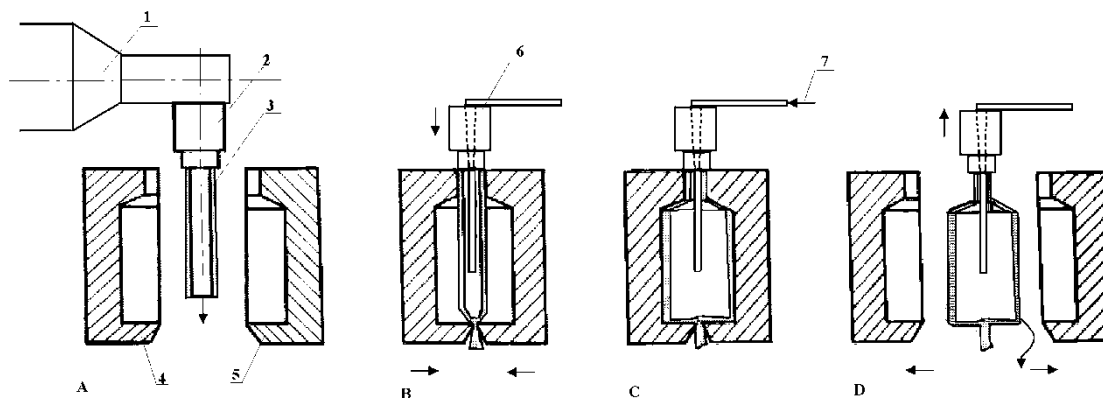
$D_{zw}$  - maksymalna, zewnętrzna średnica wyrobu (cylindrycznej butelki),

$D_{\min}$  - minimalna zewnętrzna średnica wyrobu (dla butelki jest to średnica szyjki).

Wtedy pożądaną grubość ścianki rury obliczymy ze wzoru:

$$(5.4.7.) \quad \delta_r = \frac{0,6 D_{zw} - \sqrt{D_{zw}^2 + 4\delta_w^2 \varepsilon_r - 4 D_{zr} \delta_w \varepsilon_r}}{\varepsilon_r}$$

$\delta_w$  - średnia grubość ścianki wyrobu.



Rys. 5.10. Schemat procesu wytłaczania z rozdmuchem butelek z tworzyw sztucznych  
 A - wytłaczanie rury za pomocą głowicy krzyżowej, B - zamknięcie formy i wsunięcie do wnętrza wytłaczanej rury kolektora doprowadzającego sprężone powietrze, C - otwarcie zaworu, formowanie butelki i schłodzenie kształtki, D - otwarcie formy, wypchnięcie kształtki i oczyszczenie formy.

1 - wytłaczarka, 2 - głowica krzyżowa, 3 - wytłaczana rura, 4, 5 - dwudzielna forma, 6 - kolektor doprowadzający sprężone powietrze, 7 - wlot powietrza.

Osobny problem technologiczny stanowi fakt rozciągania się i pocieniania wytłaczanej rury pod wpływem własnego ciężaru. Ogranicza to długość produkowanych wyrobów, a maksymalna, krytyczna długość może być obliczona z empirycznego wzoru [5]:

(5.4.8.)  $(L_r)_{kr} = (K_1/MFR)^{0,5}$ , gdzie

MFR - wskaźnik szybkości płynięcia, g/10min,

$K_1$  - stała dla danego tworzywa, temperatury i szybkości wytłaczania (dla PE LD w 190°C jest ona równa 875).

Z powyższego wzoru wynika, że MFR, będący miarą ciężaru cząsteczkowego, ma istotny wpływ na krytyczną długość wyrobu. Jest to związane z faktem rosnącej wytrzymałości polimeru na rozciąganie wraz ze zwiększeniem się jego ciężaru cząsteczkowego (zmniejszeniem się wskaźnika szybkości płynięcia). Fridman [5] podaje również poprawiony wzór uwzględniający korzystny wpływ szybkości wytłaczania ( $v_r$ ) na krytyczną długość:

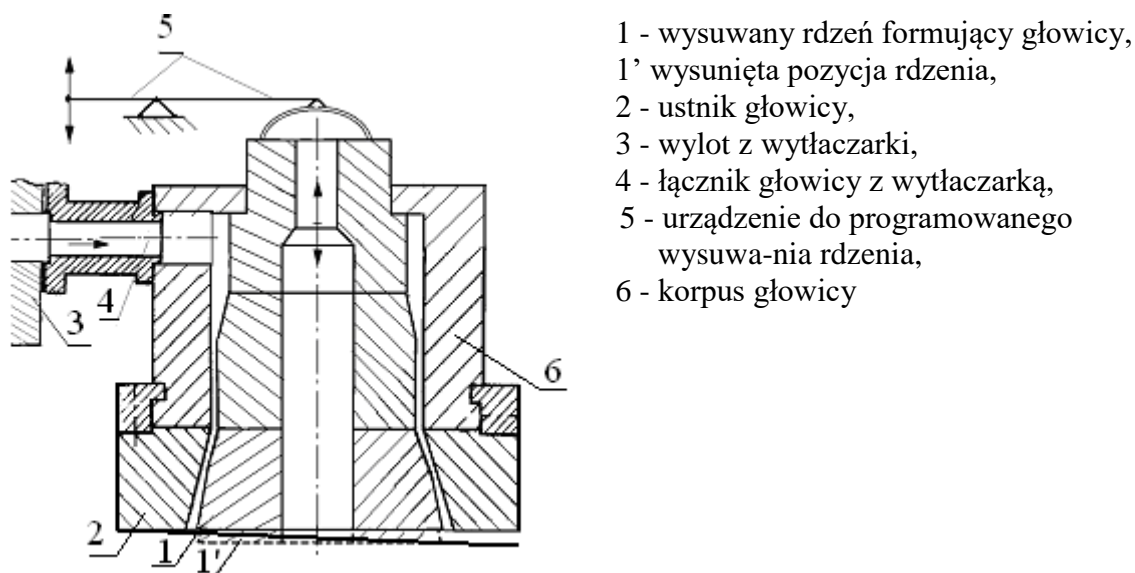
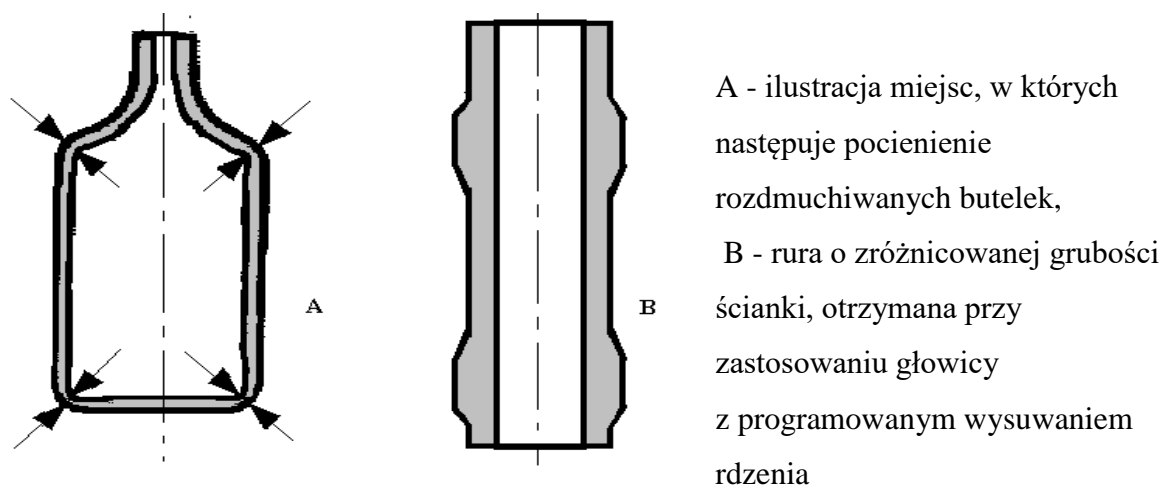
(5.4.9.)  $(L_r)_{kr} = (K_2 v_r / MFR)^{0,5}$

Wszystkie te informacje pozwalają na skompletowanie tabeli (tab. 5.2.) uwzględniającej parametry procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniami.

Tab. 5.2. Parametry wytłaczania z rozdmuchiwaniami wyrobów z poliolefin

Rodzaj tworzywa	MFR, g/10min	Temperatura wytłaczania cylinder/głowica, °C	Ciśnienie powietrza, MPa	Możliwy zakres objętości kształtek, l
PE LD	0,5	140-150/160-165	0,20 - 0,25	0,5 - 5,0
	2,0	120-130/130-135	0,15 - 0,20	0,05 - 0,5
PE HD	0,5	150-170/180-185	0,35 - 0,40	30 - 200
	≥ 2,0	140-165/170-180	0,20 - 0,30	0,2 - 3,0
PP	0,2 - 0,5	190-215/225-235	0,30 - 0,35	10 - 50
	0,7 - 1,2	180-200/210-215	0,20 - 0,30	1,0 - 2,0

Podstawową sprawą, która ogranicza stosowanie tej techniki w niektórych dziedzinach jest zbyt duży rozrzut grubości ścianek formowanego wyrobu i ich pocienienie zwłaszcza w narożach denka. Wynika to z faktu jednakowej grubości wytłaczanej rury i różnego stopnia rozdmuchu w rozmaitych fragmentach butelki. W przypadku butelki pokazanej na rys. 5.11. należy się liczyć ze znacznym pocienieniem jej ścianek w narożach dna, gdzie odległość pomiędzy wytłaczaną rurą a powierzchnią formy jest największa. W połowie swej wysokości butelka będzie miała za to z podobnego powodu znacznie większą grubość ścianki. Aby zmniejszyć ten rozrzut grubości można zastosować rozwiązanie zaprezentowane na rysunku 5.21., które zapewnia możliwość programowanego wysunięcia rdzenia, a przez to pogrubienia rury w tym momencie. Pogrubienie to musi być dobrane do kształtu butelki, aby wystąpiło w takim miejscu, które jest narażone na większe odkształcenie.



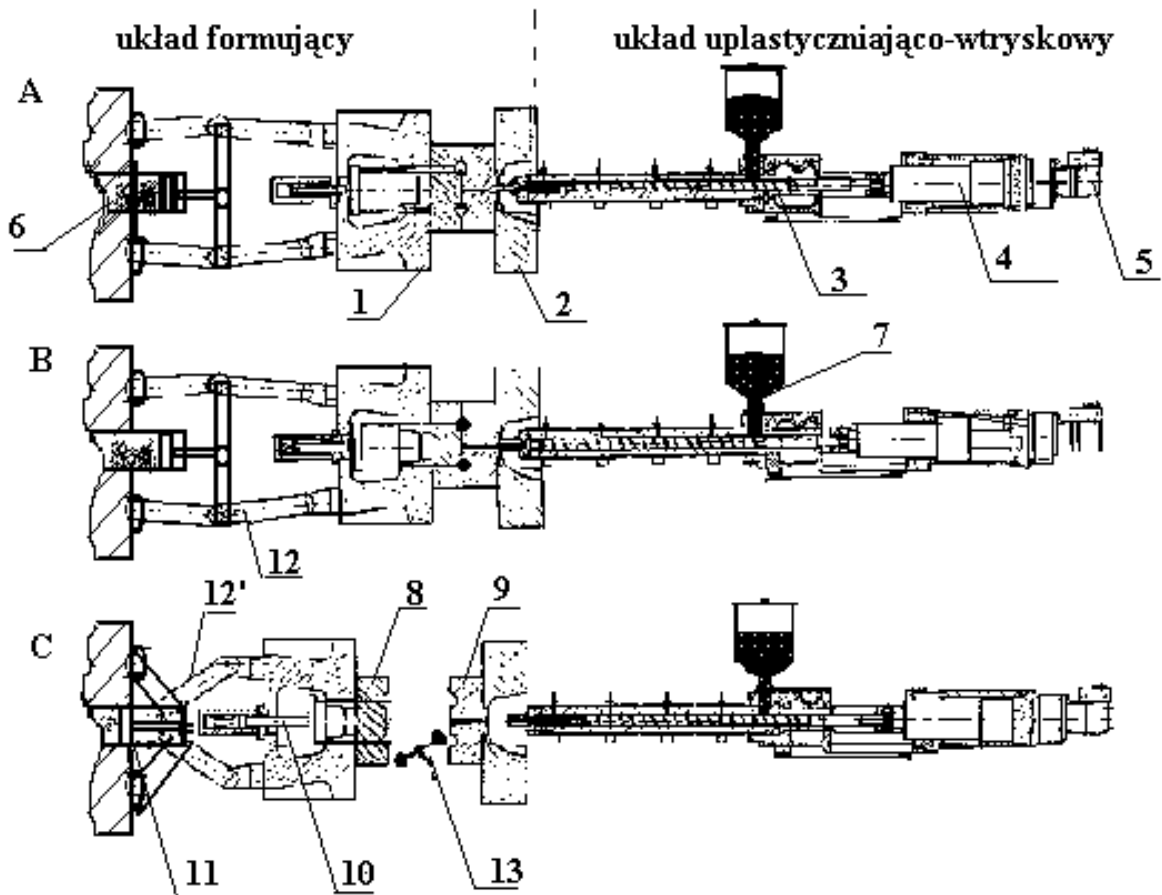
Rys. 5.11. Schemat głowicy z wysuwaniem w sposób programowany rdzeniem i efekt jej zastosowania podczas produkcji butelki o przedstawionym kształcie

Inną wadą tej techniki przetwórczej jest stosunkowo duży technologiczny odpad tworzywa biorący się stąd, iż dla uzyskania dna kształtki rura musi zostać zgrzana w trakcie zamykania i docisku formy. Aby to było możliwe powinien być pozostawiony pewien nadmiar tworzywa (około 15%), który potem staje się odpadem. Spoina, będąca śladem po zgrzaniu ścianek rury pozostaje na dnie kształtki świadcząc, że została ona wykonana omawianą tu metodą.

### 5.3. Wtryskiwanie

Wtryskiwanie (zwane niekiedy prasowaniem wtryskowym) to jedna z najszerszej rozpowszechnionych w przemyśle tworzyw sztucznych technik przetwórczych. Wtryskiwanie jest metodą na tyle uniwersalną, iż służy do otrzymywania wyrobów zarówno z termoplastów, duroplastów, jak i mieszanek gumowych. Cykl wtryskiwania termoplastów przedstawiono na rys. 5.12. Cykl wtryskiwania tworzyw zdolnych do sieciowania różni się od poprzedniego momentem dozowania nowej porcji tworzywa, który jest bezpośrednio przed fazą wtrysku, tak aby nie narażać polimeru na przebywanie zbyt długo w wysokiej temperaturze dyszy. Różnice aparaturowe dotyczą przede wszystkim konstrukcji ślimaka i jego końcówki (rys. 5.13. i rys. 5.14.) oraz sposobu termostatowania cylindra. W przypadku wtrysku duroplastów jest on ogrzewany zazwyczaj za pomocą płynnych nośników ciepła gwarantujących mniejszą bezwładność cieplną, a w momencie przegrzania, lub zapoczątkowania sieciowania polimeru w cylindrze - szybkie jego schłodzenie. Dla wtryskarek do termoplastów wystarczające jest użycie elektrycznych grzałek otokowych. Do przetwarzania duroplastów nie nadają się wtryskarki tłokowe (jednocylindrowe). Ze względu na znaczne różnice temperatur pomiędzy ścianką cylindra a wnętrzem stopu, wynikające z braku powodującego mieszanie ruchu obrotowego narzędzia, wtryskarki tłokowe nadają się wyłącznie do przetwórstwa termoplastów o dobrej stabilności termicznej. Tworzywa zdolne do sieciowania podczas wtryskiwania przetwarzane są zazwyczaj za pomocą wtryskarek ślimakowych. Możliwe jest także stosowanie maszyn dwucylindrowych. Wówczas w jednym cylindrze odbywa się uplastycznianie ślimakowe, a w drugim, do którego stop jest przetłaczany - wtryskiwanie za pomocą tłoka.





Rys. 5.12. Cykl wtryskiwania termoplastów

A - zamknięcie formy, dojazd układu wtryskowego (cylindra) i faza wtryskiwania - przesuw ślimaka w kierunku formy,

B - faza docisku (postój ślimaka w położeniu przednim), a następnie odjazd układu wtryskowego, wycofanie ślimaka ruchem obrotowym z równoczesnym zadozowaniem nowej porcji tworzywa do cylindra, i trwające w tym samym czasie chłodzenie wypraski w formie,

C - otwarcie formy i wypchnięcie wypraski.

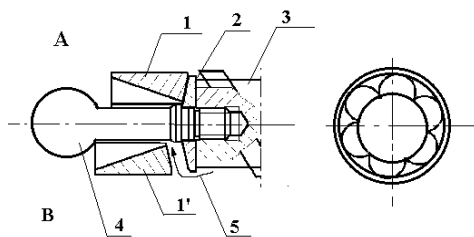
1 - ruchoma płyta mocująca wtryskarki, 2 - nieruchoma płyta mocująca wtryskarki, 3 - ślimak wtryskowy w cylindrze uplastyczniającym, 4 - hydrauliczny cylinder wtrysku, 5 - hydrauliczny cylinder dojazdu / odjazdu układu wtryskowego, 6 - hydrauliczny cylinder otwierania / zamykania formy, 7 - lej zasypowy, 8 - ruchoma „połówka” formy (matryca), 9 - ruchoma „połówka” formy, 10 - hydrauliczny wypychacz wypraski, 11 - płyta oporowa wtryskarki, 12 - kolanowy układ zamykania formy (stan dla formy zamkniętej), 12' - stan dla formy otwartej), 13 - gotowa wypraska.

Końcówka z tulejką przeznaczona jest do wtryskiwania tworzyw o dobrej stabilności termicznej i niezbyt dużej lepkości stopu, dzięki swej konstrukcji zapewnia zablokowanie przepływu wstecznego polimeru wzdłuż linii śrubowej ślimaka w fazie wtrysku i docisku (rys. 5.14. pozycja A). W trakcie pobierania nowej porcji tworzywa do cylindra pierścieniowa tulejka przesuwa się do przodu ślimaka otwierając kanał dla przepływu stopu (rys. 5.14. pozycja B). Taka konstrukcja końcówki ślimaka stwarza możliwość zalegania tworzywa w jej

wnętrzu, może spowodować przegrzewanie stopu w trakcie jego przepływu w momencie dozowania jego nowej porcji. W związku z powyższym nie nadaje się ona do przetwórstwa tworzyw termoutwardzalnych, oraz termoplastów o dużej lepkości i małej stabilności termicznej (PVC-U). Do tego rodzaju tworzyw używane są końcówki o konstrukcji zbliżonej do tej przedstawionej na rys. 5.13.

- A - pozycja ślimaka podczas pobierania stopu,
- B - pozycja ślimaka w końcowej fazie wtryskiwania,
- 1, 1' - wymienna końcówka w pozycji, odpowiednio: tylnej (A) i przedniej (B),
- 2 - dysza wtryskarki,
- 3 - ślimak wtryskowy,
- 4 - cylinder wtryskowy.

Rys. 5.13. Końcówka ślimaka wtryskowego do tworzyw o małej stabilności termicznej (tworzywa termoutwardzalne i termoplasty o małej stabilności termicznej np.: PVC-U)



- A - pozycja ślimaka w końcowej fazie wtryskiwania
- B - pozycja ślimaka podczas pobierania stopu,
- 1, 1' - tulejka w pozycji, odpowiednio: wtryskiwania (A) i pobierania nowej porcji stopu (B),
- 2 - pierścień dociskowy (uszczelniający),
- 3 - ślimak wtryskowy,
- 4 - trzpień mocujący zakończony kuliście,
- 5 - kierunek ruchu stopu w momencie dozowania nowej jego porcji.

Rys. 5.14. Końcówka ślimaka z tulejką - przeznaczona do wtryskiwania tworzyw stabilnych termicznie i o dobrej płynności

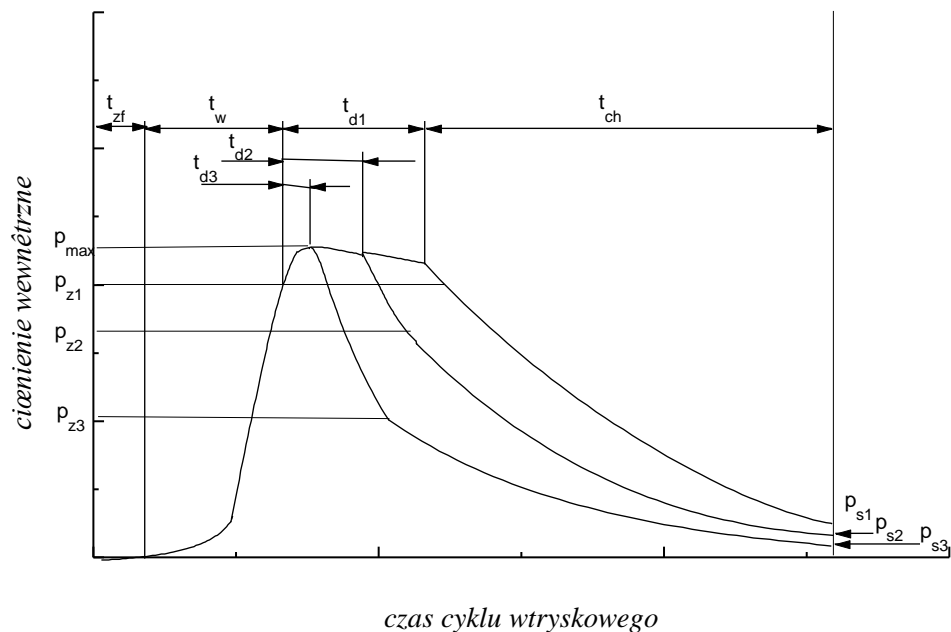
Przebieg cyklu wtryskiwania może być również przedstawiony na wykresie zależności ciśnienia wewnętrznego (ciśnienia panującego w gnieździe formującym) od czasu (rys. 5.15.). Na wykresie tym przedstawiono dodatkowo wpływ czasu docisku, tj. czasu przebywania ślimaka-tłoka w położeniu przednim, pozwalającym na utrzymywanie znajdującej się w gnieździe formującym stopu pod ciśnieniem. Ta faza zapewnia dopełnienie gniazda w trakcie rozpoczętego schładzania kształtki i uzupełnienie ubytku jej objętości spowodowanego skurczem. Jak to wynika z omawianego rysunku po odjeździe układu wtryskowego następuje gwałtowne zmniejszanie się ciśnienia wewnętrznego. Jest to w swej pierwszej części spowodowane faktem odblokowania kanału wtryskowego, którego już nie zamyka dysza wtryskarki, i wypływem stopu z gniazda formującego i kanału wtryskowego. Przyczyną tego wstecznego wypływu jest różnica ciśnień, która obecnie jest skierowana przeciwnie.

Ciśnienie w formie jest w tym momencie znacznie większe niż barometryczne, które panuje przed formą. Wpływ wsteczny powoduje:

- ◇ szybkie zmniejszenie ciśnienia w formie,
- ◇ zmniejszenie objętości (masy) tworzywa znajdującego się w gnieździe formującym,
- ◇ skurczenie się, często nierównomierne (powstawanie zapadnięć), wypraski.

Ów wsteczny wpływ jest więc zjawiskiem niekorzystnym, powodującym powstawanie wad wyprasek wtryskowych: zapadnięć, jam skurczowych, pogorszenie dokładności wymiarowej. Wpływ stopu ustaje w chwili, gdy ciśnienie wewnętrzne osiągnie wartość ciśnienia zasklepiającego. Wartość ta jest charakterystyczna dla określonego tworzywa i danej przewężki, w której wskutek schładzania stopu następuje przyrost jego lepkości, a panujące w tym momencie ciśnienie wewnętrzne nie może już pokonać oporów wpływu i następuje zablokowanie tego kanału. Jak to wynika z rysunku 5.15. wartość ciśnienia zasklepiającego rośnie wraz z wydłużeniem czasu docisku. Oznacza to zatem, że wydłużenie czasu docisku jest z tego punktu widzenia działaniem korzystnym.

Równocześnie jednak, patrząc na drugą część wykresu Gilmore'a - Spencera, należy zwrócić uwagę na zwiększenie się ciśnienia szczątkowego wraz z wydłużeniem czasu docisku (rys. 5.15.) Ciśnienie szczątkowe jest miarą naprężeń wewnętrznych, wynikłych z obkurczania się kształtki na rdzeniach formujących, lub wcześniej zestalonych fragmentach wypraski. Jak więc wynika z tych rozważań wydłużenie czasu docisku spowoduje zwiększenie naprężeń wewnętrznych obecnych w wyprasce, a ten fakt ma niewątpliwie niekorzystny wpływ na wytrzymałość otrzymanych kształtek. Można więc sądzić, że konieczna jest optymalizacja czasu docisku, prowadząca do uzyskania kształtki bez widocznych zapadnięć, a równocześnie o dobrej wytrzymałości. Do tego celu służą albo próby laboratoryjne, albo komputerowa symulacja wtryskiwania, skurczu i paczenia się wyprasek (porównaj rozdział 5.7.).



Rys. 5.15. Wykres ciśnienia panującego w gnieździe formującym podczas cyklu wtryskowego przy zmienianym czasie docisku

$p_{\max}$  - maksymalne ciśnienie wtrysku

$t_z$  - czas zamykania formy,

$t_w$  - czas przesuwu tłoka do przodu,

$t_{d1}$ ,  $t_{d2}$ ,  $t_{d3}$  - zmieniany czas docisku,

$p_{z1}$ ,  $p_{z2}$ ,  $p_{z3}$  - ciśnienie zasklepiające dla czasów docisku, odpowiednio:  $t_{d1}$ ,  $t_{d2}$ ,  $t_{d3}$ ,

$p_{s1}$ ,  $p_{s2}$ ,  $p_{s3}$  - ciśnienie szczątkowe dla czasów docisku, odpowiednio:  $t_{d1}$ ,  $t_{d2}$ ,  $t_{d3}$ ,

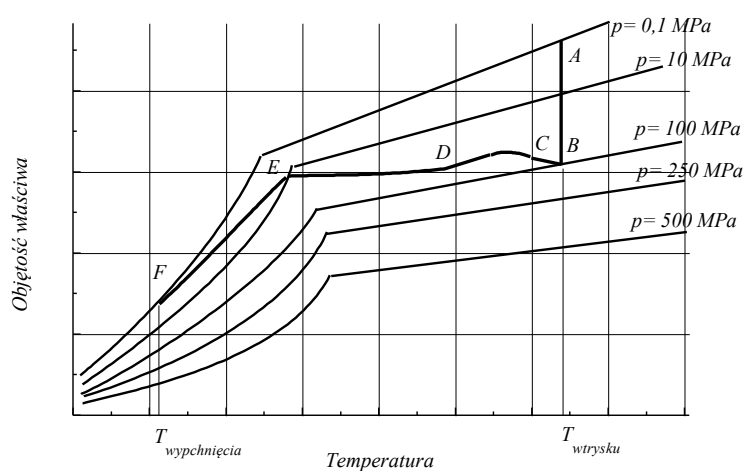
Inny sposób podejścia do zagadnienia optymalizacji wtryskiwania przedstawiono na rysunkach 5.16 i 5.17, gdzie na wykres  $pVT$  naniesiono przebieg cyklu wtryskiwania termoplastów. Pierwszy z wykresów wykonany jest dla wtryskarki, która nie ma możliwości kontroli i regulacji ciśnienia wewnętrznego. W wyniku tego zmiany objętości właściwej podczas fazy docisku i chłodzenia odbywają się w sposób niecałkowicie kontrolowany, a końcowy punkt cyklu wtryskowego (F) osiągniany jest dość przypadkowo. Koncepcję optymalizacji cyklu wtryskowego podają między innymi Michaeli i Lauterbach [6] (rys. 5.17.). Istotą tej metody stanowi kontrolowany przebieg cyklu dzięki wykorzystaniu wykresów stanu  $pVT$  i odpowiedniej regulacji ciśnienia wewnętrznego, tak aby wszystkie przemiany odbywały się po liniach: AB - izotermy, BC - izobary, CD - izochory oraz DE - izobary. Najtrudniejsze jest zachowanie izochoryczności odcinka CD, co wymaga takiego dopasowywania ciśnienia wewnętrznego, aby objętość właściwa kształtki była stała. Do tego celu mogą być użyte prasy wtryskowe, które zapewniają z jednej strony pomiar ciśnienia w formie, z drugiej płynną zmianę ciśnienia docisku. Obecnie produkowane wtryskarki

wyposażone w mikroprocesorowe czujniki i proporcjonalne zawory hydrauliczne oraz dostępność komputerowych programów służących do modelowania i optymalizacji procesu [6] pozwalają zrealizować tę koncepcję. W ten sposób otrzymywane są kształtki wymagające dużej dokładności wymiarowej: koła zębate, pierścienie łożysk itp. Uzyskany liniowy, pierwotny skurcz prasowniczy, określony jest wzorem (5.7.1).

$$(5.5.1) S_p = (L_f - L_w) 100 / L_f \quad [\%], \text{ gdzie}$$

$L_f$  - wybrany liniowy wymiar formy,

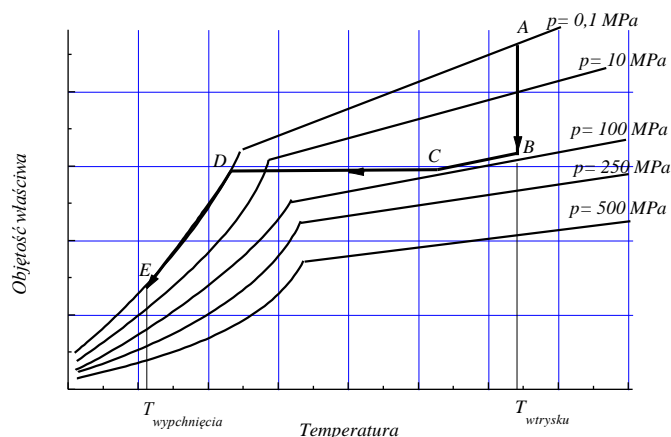
$L_w$  - odpowiadający  $L_f$  wymiar wypraski po jej wyjęciu z formy i schłodzeniu do temperatury pokojowej.



Rys. 5.16. Przedstawienie przemian zachodzących podczas cyklu wtryskowego na wykresie pVT, dla wtryskarki nie posiadającej regulacji ciśnienia wewnętrznego (bez optymalizacji). A-B - wtrysk stopu do formy, B-C - faza docisku, C-D - faza wyładowania stopu z gniazda (po odjeździe cylindra), D-E-F - schłodzenie wypraski w formie (po zasklepieniu wlewka)

W przypadku prowadzenia procesu zgodnie z zasadami podanymi na rys. 5.17. skurcz ma wartość wynikającą z przebiegu wykresu pVT, co pozwala na uwzględnienie go w konstrukcji wymiarów gniazda formującego. Dodajmy, że podczas wtryskiwania pojawia się także wtórny skurcz prasowniczy. Definiowany on jest podobnym wzorem jak skurcz pierwotny, jedynie pomiar wypraski odbywa się po dłuższym czasie sezonowania. Skurcz ten ma swe źródło w niedokończonych po wyjęciu z formy i schłodzeniu kształtki procesach:

- ◇ relaksacji naprężeń wewnętrznych obecnych po uformowaniu,
- ◇ krystalizacji polimeru, która jest utrudniona wskutek szybkiego chłodzenia kształtki w gnieździe,
- ◇ zmniejszenie orientacji makrocząsteczek, cząstek napełniacza w kierunku płynięcia.



Rys. 5.17. Przedstawienie przemian zachodzących podczas cyklu wtryskowego na wykresie pVT dla wtryskarek z regulowanym ciśnieniem wewnętrznym - po optymalizacji  
 A-B - wtrysk stopu do formy, B-C - faza docisku (izobaryczna), C-D - chłodzenie ciekłej wypraski w formie (przemiana izochoryczna), D-E - schłodzenie wypraski w formie - przemiana izobaryczna (po zasklepieniu wlewka)

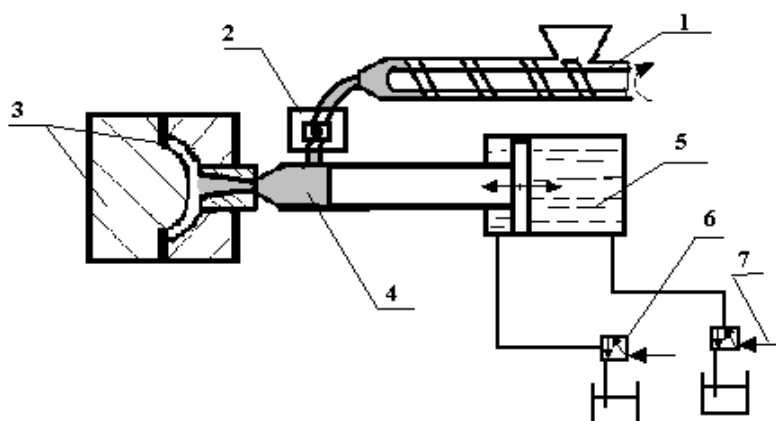
Uwolnienie tych naprężeń i wzrost stopnia krystaliczności może nastąpić w trakcie wygrzewania gotowej wypraski w temperaturze bliskiej temperaturze zeszklenia polimeru. Relaksacja naprężeń powoduje zmniejszenie odkształcenia i co za tym idzie wymiarów próbki. Podobnie: swobodna krystalizacja makrocząsteczek powoduje ich większe upakowanie i zmniejszenie wymiarów liniowych. Trzeba podkreślić, iż procesy te mogą zachodzić, jednakże bardzo wolno, w trakcie użytkowania (eksploatacji) wyprasek. Objawia się to często niekorzystnymi zmianami ich wyglądu: paczeniem się, lub nawet pękaniem, zwłaszcza jeśli kształtki współpracują z elementami metalowymi. Symulację odkształcania i paczenia wyprasek pod wpływem skurczu prasowniczego można przeprowadzić za pomocą wielu dostępnych programów komputerowych. W dalszej części niniejszego rozdziału omówimy to zagadnienie bardziej szczegółowo.

## Modyfikacje techniki wtryskiwania

### Wtryskiwanie niskociśnieniowe

Wtryskiwanie niskociśnieniowe, zwane często wtryskiwaniem reaktywnym, lub z angielskiego RIM (**R**eaction **I**njection **M**oulding) tym różni się od tradycyjnej technologii, iż w tym przypadku do przetwórstwa używany jest zazwyczaj ciekły oligomer o niewielkiej lepkości, który w fazie zestalania w gnieździe formującym ulega homo-, lub kopolimeryzacji (poliaddycji) dając gotową kształtkę. W ten sposób przetwarzane są poliamidy, poliestry nasycone, poliuretany. Mieszanka do wtrysku jest zazwyczaj złożona z dwóch składników:

oligomeru z dodatkami oraz przedłużacza łańcucha. W ten sposób można otrzymywać grubościennie kształtki stosując niewielkie ciśnienia prasowania i unikając typowych w tym przypadku wad tradycyjnego wtryskiwania - zapadnięć, dużych odchyłek wymiarów formowanych kształtek. Wadą tej metody jest konieczność stosowania zupełnie innych tworzyw i maszyn do wtrysku, oraz trudności wynikłe z możliwego zastygania mieszanki w elastycznych przewodach zasilających poszczególne części maszyny stopionym polimerem (oligomerem) podczas jej postoju. Schemat tej techniki został przedstawiony na rys. 5.18.



Rys. 5.18. Schemat urządzenia do niskociśnieniowego wtryskiwania

1 - cylinder uplastyczniający ze ślimakiem, 2 - zawór odcinający, 3 - forma wtryskowa, 4 - cylinder z umieszczonym wewnątrz tłokiem wtryskowym, 5 - hydrauliczny (lub pneumatyczny) cylinder wtrysku i powrotu tłoka, 6 - zawór sterujący powrotem tłoka, 7 - zawór sterujący ruchem do przodu tłoka (wtryskiem), (strzałkami oznaczono dopływ oleju lub powietrza)

### Wtryskiwanie wyprasek typu sandwich

Wypraski typu sandwich, których nazwa pochodzi od angielskiego słowa „kanapka”, tym różnią się od tradycyjnych kształtek wtryskowych, iż zbudowane są z co najmniej 2 składników:

rdzenia wykonanego zazwyczaj ze spienionego polimeru,

warstwy naskórka zbudowanego z litego materiału wielkocząsteczkowego.

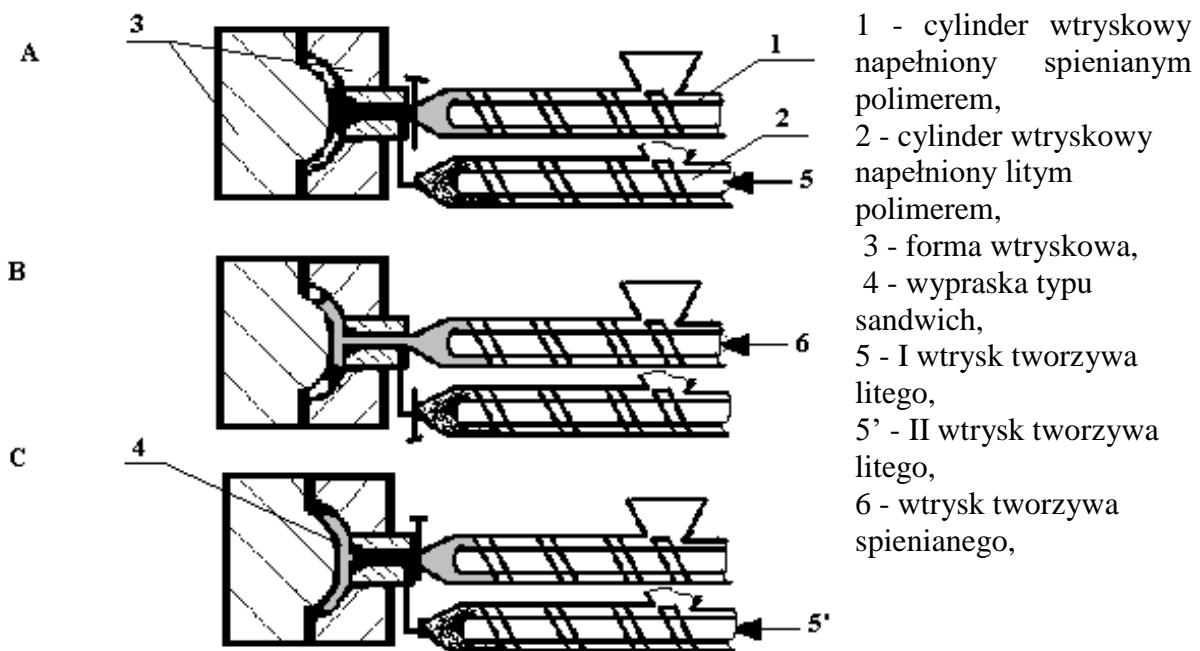
Dzięki takiej konstrukcji wypraski typu sandwich są lżejsze i tańsze od tradycyjnych, nie pogarszając, przy właściwym doborze obu składników, swych właściwości użytkowych. Schemat procesu wtryskiwania tego typu wyprasek przedstawiono na rys. 5.19.

Pewną modyfikacją tego systemu jest tzw. wtryskiwanie wieloskładnikowe (multicomponent moulding injection). Wtryskiwanie wieloskładnikowe różni się od

poprzednio omówionej technologii tym, że wtrysk kolejnych składników odbywa się do różnych gniazd, zgodnie z poniższym schematem:

- ◇ wtrysk I składnika do I gniazda formującego (otrzymujemy I wypraskę),
- ◇ obrót I wypraski i umieszczenie jej w II gnieździe formującym,
- ◇ wtrysk II składnika do II gniazda formującego (otrzymujemy II wypraskę),
- ◇ obrót II wypraski i umieszczenie jej w III gnieździe formującym,
- ◇ wtrysk I (lub III)składnika do III gniazda formującego (otrzymujemy III wypraskę),
- ◇ wypchnięcie gotowego wyrobu z gniazda formującego.

System wtryskiwania wieloskładnikowego pozwala na otrzymanie gotowych wyrobów, złożonych z kilku wyprasek z różnych tworzyw w ciągu cyklu prasowniczego nie wymagając montażu. Przy odpowiednim doborze tworzyw, co do ich wzajemnej niemieszalności i dużych różnic skurczu, można w ten sposób otrzymywać wypraski złożone z obrotowo połączonych części (zawiasy, lalki itp.), które są niejako „montowane” w fazie wtryskiwania. Technika ta ma duże znaczenie podczas produkcji różnego typu wyrobów powszechnego użytku, jak: klawisze do kalkulatorów, komputerów, zabawki itp.



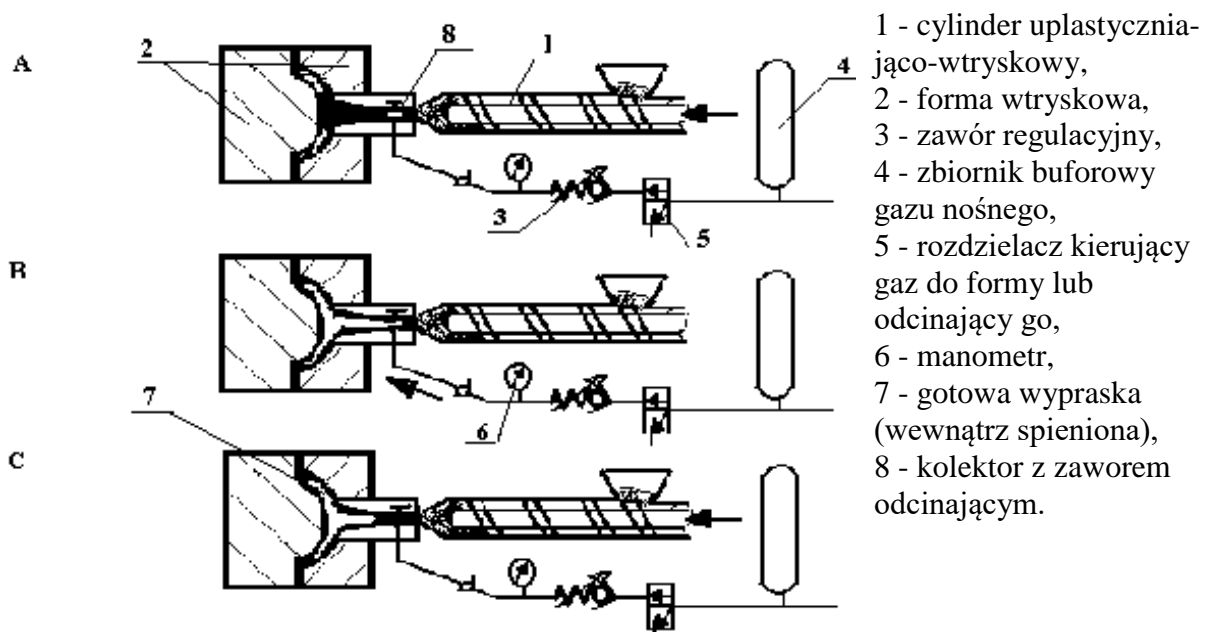
Rys. 5.19. Cykl wtryskiwania wyprasek typu sandwich (spieniony rdzeń - lita ścianka zewnętrzna) A - faza wtrysku tworzywa litego, B - faza wtrysku spienionego termoplastu, C - dodatkowy wtrysk litego termoplastu,

#### Wtryskiwanie z tłokiem gazowym (Gas Assisted Injection Moulding)

Wtryskiwanie z użyciem tłoka gazowego, którego schemat przedstawiono na rys. 5.20., reprezentuje kilka różniących się szczegółowymi rozwiązaniami systemów: Cinpres I i



Cinpres II (firmy Cinpres), Gasmelt (firmy Engel), Gain (firmy Gain Technologies), GID, Airmould (firmy Battenfeld), GIT (firm Bayer i Schade). Cykl wtryskowy podzielony jest na kilka etapów, z których najważniejszy jest wybór momentu włączenia zaworu doprowadzającego gaz pod ciśnieniem. Ilość wprowadzonego do formy w fazie A (rys. 5.20.) stopu nie może bowiem być zbyt mała, aby nie nastąpiło przerwanie ścianki wypraski przez gaz, ani zbyt duża, bo wówczas gaz nie spełniłby swej roli. Dla odpowiedniego zaprojektowania tego etapu procesu stosowane jest często modelowanie komputerowe [M-Flow, I-DEAS-MF, C-Mold]. Przełączenie na ponowny wtrysk stopu do formy (faza C, rys. 5.20.) pozwala na uzupełnienie formy tworzywem i nim zamknięcie otworu - śladu po wprowadzanym gazie. Jako gaz często stosowany jest azot, który ma tę zaletę, iż jest czynnikiem inertnym wobec stopionego polimeru i nie powoduje jego destrukcji, co mogłoby się zdarzyć w przypadku użycia sprężonego powietrza. Firma Batenfeld opracowała również kombinację tego sposobu wtryskiwania z wtryskiem wieloskładnikowym, pod nazwą Multifoam.



Rys. 5.20. Wtryskiwanie z tłokiem gazowym (Gas Assisted Injection Moulding)

A - faza pierwszego wtrysku tworzywa do formy, B - faza wtrysku sprężonego gazu, C - faza drugiego wtrysku tworzywa do formy (dopełnianie),

Zaletą procesu z użyciem sprężonego gazu, w porównaniu z tradycyjnym wtryskiwaniem wyprasek, jest zmniejszenie zużycia surowca, mniejsza możliwość powstawania zapadnięć na powierzchni kształtek oraz skrócenie czasu cyklu.; stosowanie tylko jednego materiału polimerowego (wobec co najmniej dwóch dla wyprasek typu

sandwich, co jest niekorzystne ze względu na późniejszy recykling tworzywa), prostsza konstrukcja maszyny i formy. Niektóre źródła literaturowe podają, iż zapewnia to potaniecie kosztów produkcji kształtek wtryskowych o około 20÷30%.

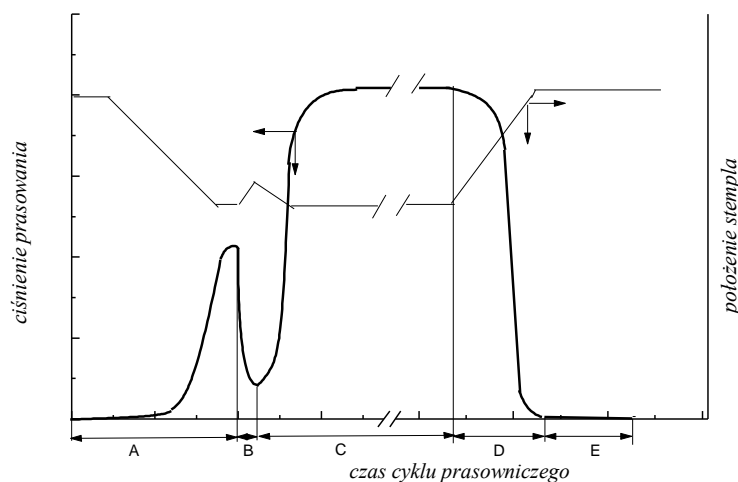
## **5.4. Prasowanie**

### **5.4.1. Prasowanie tłoczne**

Prasowanie tłoczne to jedna z najstarszych technik przetwórczych, polegająca na umieszczeniu tworzywa w formie, jego uplastycznieniu (najczęściej pod wpływem podwyższenia temperatury) w niej, nadaniu kształtu pod ciśnieniem i następnie jego utrwaleniu przez usieciowanie polimeru w podwyższonej temperaturze (w przypadku tworzyw zdolnych do sieciowania), lub w wyniku ochłodzenia, jeśli przetwarzane są termoplasty (rys. 5.21., 5.22.). Jak wynika z tej charakterystyki procesu wszystkie operacje: uplastycznienia, kształtowania i utrwalenia kształtu odbywają się w formie. Nie jest to więc proces zbyt wydajny, a w odniesieniu do termoplastów jest praktycznie nieopłacalny, gdyż forma musiałaby być najpierw ogrzewana powyżej temperatury płynięcia polimeru, a później schładzana poniżej temperatury jego zestalania, by w chwilę po wyjęciu wypraski rozpocząć na nowo powyższy cykl.

Z tych względów omówimy poniżej prasowanie tłoczne do otrzymywania wyrobów z tworzyw termoutwardzalnych. Tworzywa takie dostarczane są do przetwórcy w postaci sproszkowanego, granulowanego, włóknistego lub ciastowatego tłoczywa, czyli mieszaniny związku wielkocząsteczkowego z dodatkami: utwardzaczami, wypełniaczami, środkami smarnymi itp. Proces rozpoczyna się w momencie zadozowania porcji tłoczywa do formy i jej zamknięcia. Ponieważ wprowadzone tłoczywo zawiera sporo powietrza, ponadto podczas reakcji sieciowania (w przypadku polikondensacji) wydzielają się małowcząsteczkowe, lotne produkty (woda, formaldehyd, amoniak, alkohol itp.), konieczne bywa niewielkie podniesienie stempla (otwarcie formy), zwane odgazowaniem. Zapobiega to zamykaniu pęcherzyków gazu wewnątrz wypraski i poprawia jej wygląd zewnętrzny oraz właściwości wytrzymałościowe. Zwróćmy jeszcze uwagę na fakt, iż w pierwszej fazie prasowania (prasowanie wstępne) ciśnienie jest utrzymywane na znacznie mniejszym poziomie, a w drugiej fazie (prasowanie zasadnicze) osiąga wartość zalecaną dla przetwórstwa danego tłoczywa. Na początku cyklu ciśnienie powinno być mniejsze ze względu na znacznie mniejszą lepkość tłoczywa w tym momencie. Dopiero biegnąca reakcja powodująca

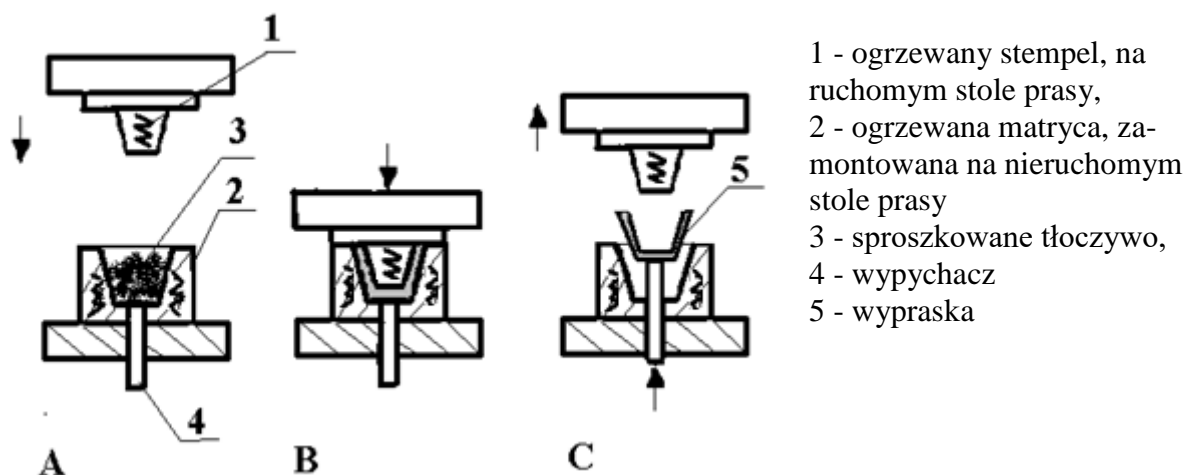
sieciowanie polimeru i przyrost lepkości tłoczywa wymaga zastosowania większego ciśnienia w drugiej fazie, podczas prasowania zasadniczego.



Rys. 5.21. Zmiany ciśnienia i położenia tłoka w gnieździe formującym w trakcie cyklu prasowania tłoczego

A - zamykanie formy i prasowanie wstępne, B - odgazowanie, C - prasowanie zasadnicze, D - otwarcie formy i wypchnięcie wypraski, E - oczyszczenie gniazda formującego.

Najważniejszymi parametrami procesu są: temperatura, ciśnienie i czas prasowania. Istotnym zagadnieniem jest ustalenie optymalnego ich zakresu gwarantującego otrzymanie wyprasek o najlepszych właściwościach użytkowych. Temperatura prasowania jest parametrem silnie sprzężonym z czasem prasowania. Podwyższenie jej daje możliwość skrócenia czasu i zwiększenia wydajności. Jednakże zbyt wysoka temperatura formy może spowodować przedwczesne utwardzenie żywicy, jeszcze przed wytworzeniem jednolitej wypraski. W efekcie uzyskana kształtka będzie zawierała zmatowienia i będzie miała kiepską wytrzymałość. Wydłużenie zaś czasu podraża proces, gdyż zmniejsza jego wydajność. Nadmierne jego przekroczenie powoduje zwiększenie stopnia usieciowania polimeru ponad wartość optymalną, możliwość częściowej destrukcji makrocząsteczki, wydzielanie się gazowych produktów rozkładu i w efekcie pogorszenie wyglądu powierzchni oraz wytrzymałości kształtek. Zbyt duże usieciowanie polimeru daje makrocząsteczkę bardzo sztywną, gdyż skraca się odległość między węzłami sieci, powstają naprężenia kątów wiązań, to zaś wywołuje powstanie naprężeń wewnętrznych i zdecydowane pogorszenie przede wszystkim udarności. Dlatego wyznaczenie optymalnego zakresu kombinacji parametrów: temperatura - czas prasowania ma tak istotne znaczenie dla prawidłowego zrealizowania prasowania tłoczego.



Rys. 5.22. Schemat cyklu prasowania tłoczego

A - dozowanie porcji tłoczywa, zamykanie formy (ruch stempla w dół),

B - prasowanie - zamknięcie formy, odpowietrzenie, utrzymywanie tłoczywa pod ciśnieniem,

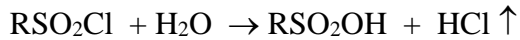
C - otwarcie formy i wypchnięcie wypraski.

#### 5.4.2. Prasowanie przetłoczne

Prasowanie przetłoczne różni się od poprzedniego tym, że proces uplastycznienia jest oddzielony od formowania. Pierwszy z nich odbywa się w cylindrze przetłocznym, a kształtowanie i utwalenie go realizowane jest w formie (rys. 5.23.). Dzięki temu można stosować również szybkoreaktywne tłoczywa, które w poprzedniej metodzie mogłyby ulec usieciowaniu jeszcze przed całkowitym wypełnieniem gniazda uplastycznioną kompozycją. Daje to wyraźne skrócenie cyklu prasowniczego i zwiększenie wydajności procesu, gdyż etap utwardzania jest podczas prasowania tworzyw termoutwardzalnych najdłuższy.

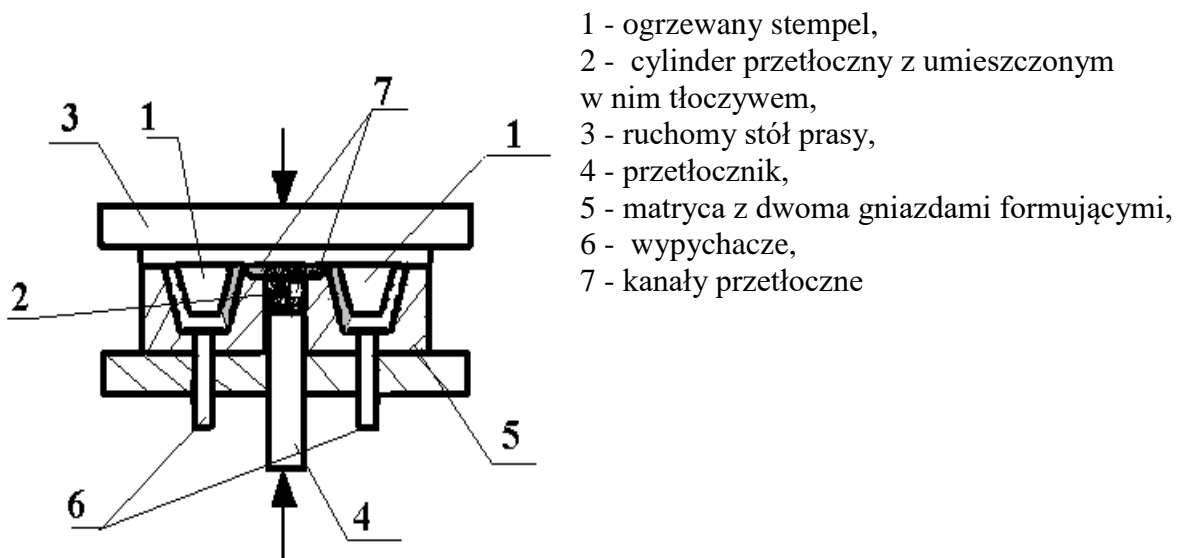
Jako tłoczywa do prasowania przetłocznego stosowane są zwłaszcza mieszanki z tzw. katalizatorami lub utwardzaczami utajonymi, inaczej zwanymi latentami. Działanie latentów polega na tym, iż uaktywniają się one dopiero w podwyższonej temperaturze, najczęściej parędziesiąt stopni powyżej płynięcia, powodując przyspieszenia reakcji sieciowania. W trakcie prasowania przetłocznego uplastycznianie następuje w cylindrze i może on być nagrany do niższej temperatury niż ta, w której uaktywnia się katalizator. W gnieździe formy, gdzie po szybkim ich wypełnieniu następuje sieciowanie może panować już wyższa temperatura, w której zaczyna działać katalizator utajony. Przykładami katalizatorów utajonych są chlorki kwasowe ( $RSO_2Cl$ ) lub sulfonamidy ( $RSO_2NH_2$ ) dla rezolowych tłoczyw fenolowo-formaldehydowych, lub tłoczyw melaminowo-formaldehydowych. Pod wpływem temperatury  $> 110^\circ C$  następuje kondensacja tych żywic z wydzieleniem wody, która

powoduje hydrolizę w/w. związków z wydzieleniem kwasów sulfonowych silnie przyspieszających proces dalszej kondensacji (sieciowania):



W odniesieniu do średniocząsteczkowych żywic epoksydowych jako latentne utwardzacze, wbudowujące się w strukturę sieciowanego polimeru, mogą być stosowane bezwodniki kwasowe (bezwodnik ftalowy), które reagują z grupami epoksydowymi dopiero w temperaturze  $> 110\text{-}120\text{ }^\circ\text{C}$ , a zatem w temperaturze znacznie wyższej od punktu płynięcia polimeru ( $60\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ ). Dlatego powyższe kompozycje mogą być skutecznie stosowane do prasowania przetłocznego.

Do oceny przetwarzalności tłoczyw służy omówiony w rozdziale 1.2.6. plastograf Kanawca.



- 1 - ogrzewany stempel,
- 2 - cylinder przetłoczny z umieszczonym w nim tłoczywem,
- 3 - ruchomy stół prasy,
- 4 - przetłocznik,
- 5 - matryca z dwoma gniazdami formującymi,
- 6 - wypychacze,
- 7 - kanały przetłoczne

Rys. 5.23. Faza wypełniania gniazd formujących podczas prasowania przetłocznego

Porównując oba rodzaje prasowania wymienimy zalety obydwu:

A) prasowanie tłoczne:

- łatwiejsze formowanie dużych, grubościennych części,
- mniejsza orientacja napelnacza (zwłaszcza włóknistego), łatwiejsze otrzymanie kształtek izotropowych
- brak technologicznego odpadu kanału dopływowego

B) prasowanie przetłoczne:

- większa wydajność procesu

- lepsze wymieszanie, uplastycznienie i ogrzanie tłoczywa w cylindrze i kanałach przetłocznych. Pozwala to na otrzymanie wyprasek cienkościennych o bardziej skomplikowanym kształcie,
- łatwiejsze uwolnienie gazowych produktów polikondensacji,
- większa dokładność wymiarowa (masa wypraski w mniejszym stopniu zależy od porcji dozowanego tłoczywa,
- możliwość otrzymywania cienkościennych kształtek, zwłaszcza z zapraskami metalowymi,
- lepsze działanie wielogniazdowej formy, ze względu na bardziej równomierny rozkład ciśnienia w poszczególnych gniazdach,
- mniejszy, pod warunkiem dobrego wykonania formy rąbek prasowniczy (grat) i łatwiejsze mechaniczne jego usuwanie.

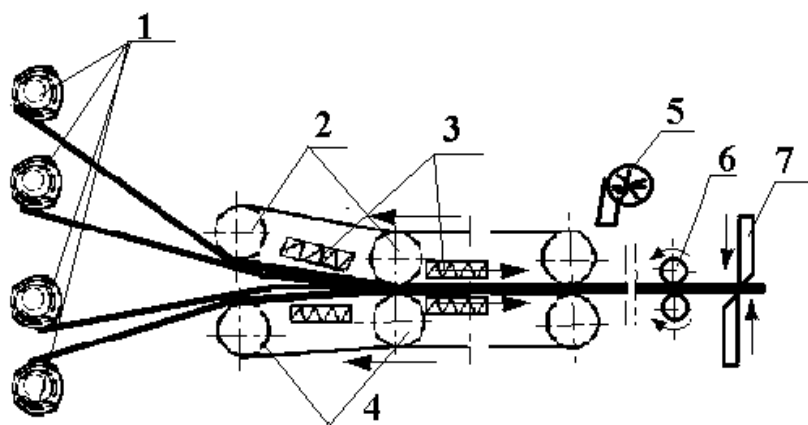
#### **5.4.3. Prasowanie płytowe**

Prasowanie płytowe może być realizowane metodą periodyczną albo ciągłą.

Prasowanie płytowe okresowe jest podobne do prasowania tłoczego. Różnice między tymi procesami sprowadzają się do następujących spraw: postaci stosowanego tłoczywa (przeważnie arkusze preimpregnatu), kształtu otrzymywanego wyrobu i konstrukcji formy, która zazwyczaj nie ma bocznych ścianek, a górną i dolną ściankę stanowią polerowane, stalowe płyty. Dla lepszego wykorzystania przestrzeni roboczej prasy podzielona ona jest na kilka (kilkanaście) półek, pomiędzy które wkładane są pakiety preimpregnatów przedzielane stalowymi płytami formującymi. Do najważniejszych wyrobów otrzymywanych tą metodą należą:

- ◇ płyty laminatów papierowo-polimerowych,
- ◇ płyty z kompozytów polimerowo-włóknistych

Prasowanie płytowe ciągłe stosowane jest głównie do otrzymywania płyt z laminatów, które nie wymagają zbyt dużych nacisków, ponieważ źródłem ciśnienia jest tutaj docisk stalowej taśmy transportera (rys. 5.24.). Wywierane naciski są przynajmniej dziesięciokrotnie mniejsze niż w przypadku pras hydraulicznych i metody periodycznej.



Rys. 5.24. Schemat technologiczny procesu ciągłego prasowania płytowego  
 1 - bobiny preimpregnatu, 2 - górna taśma prasownicza, 3 - układ grzewczy, 4 - dolna taśma prasownicza, 5 - schładzanie wyprasowanej wstęgi, 6 - rolki ciągnące, 7 - nożyce gilotynowe

## 5.5. Formowanie bezciśnieniowe

### 5.5.1. Odlewanie

**Technologia odlewania bezciśnieniowego** jest jedną z najprostszych i najstarszych technik otrzymywania wyrobów z syntetycznych żywic. Wykorzystuje ona równocześnie charakterystyczne cechy polimerów, które mogą od cieczy o stosunkowo niewielkiej lepkości, łatwo wypełniającej gniazdo formujące, przejść do postaci ciała stałego o znacznej twardości i sztywności. Odlewanie bezciśnieniowe polega na wypełnieniu formy upłynnionym polimerem lub oligomerem (pod działaniem ciśnienia hydrostatycznego), a następnie utrwalenia odwzorowanego kształtu w wyniku przeprowadzenia reakcji polimeryzacji, lub sieciowania, albo zżelowania pasty PVC. Metoda ta może także służyć do zalewania i hermetyzacji różnych elementów (układów) elektrycznych i elektronicznych. A oto wybrane przykłady zastosowania tej techniki:

- ◇ odlewanie płyt z PMMA o grubości 0.3÷kilku centymetrów polimeryzacji blokowej. Wstępnie przeprowadza się prepolimeryzację metakrylanu metylu inicjowaną nadtlenkami w reaktorze z mieszadłem do osiągnięcia ciężaru cząsteczkowego  $\sim 10\ 000$ . Uzyskany prepolimer sączy się i przelewa do form o przekroju odpowiadającym kształtowi przyszłej płyty. Formy wykonane są zazwyczaj z grubego szkła albo polerowanej blachy stalowej,

otoczone płaszczem grzejno - chłodzącym. Dalsza polimeryzacja biegnie w formach, których temperatura jest regulowana zgodnie z ustalonym dla danej grubości kształtki programem. Początkowo, gdy monomeru jest stosunkowo dużo, temperatura jest utrzymywana na niskim poziomie 45÷50°C. W miarę wyczerpywania się monomeru lepkość mieszaniny rośnie a szybkość się zmniejsza, wówczas temperaturę ścianki formy stopniowo należy podnieść do 170÷190°C. Z kolei, po zakończeniu polimeryzacji gotowa płyta jest schładzana o kilkanaście stopni poniżej temperatury zeszklenia PMMA i, po otwarciu formy, wyjmowana z niej. Program regulacji temperatury w trakcie biegnącej polimeryzacji jest dostosowywany do grubości płyty i reaktywności układu, aby zapewnić idealną przezroczystość wyrobu, brak miejscowych przegrzań i pęcherzyków powietrza. Powyższe płyty stosowane są głównie do celów optycznych (szyby „nietłukące się” dla lotnictwa) - stąd takie wymagania w stosunku do ich klarowności.

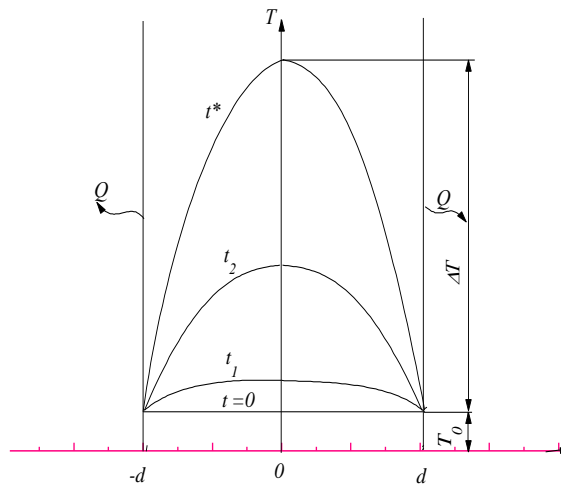
- ◇ odlewanie szkieł optycznych - obecnie głównymi monomerami wykorzystywanymi do tych celów są addukty metakrylanu metylu z eterami bis glicydowymi dianu, albo diwęglan diallilowy glikolu etylenowego. Zaletą tych monomerów jest ich znacznie mniejszy niż dla dawniej używanego metakrylanu metylu skurcz odlewniczy (9% wobec około 20% poprzednika) i usieciowany charakter otrzymanych produktów, co zapewnia lepszą twardość, łatwość polerowania itp. Oczywiście problemy z prowadzeniem polimeryzacji w formach pozostają podobne jak wcześniej opisane, stąd zależnie od grubości soczewki proces może trwać od kilkudziesięciu minut do kilkunastu (kilkudziesięciu) godzin.
- ◇ produkcja różnych elementów technicznych lub ozdobnych z lanych nienasyconych żywic poliestrowych, bądź epoksydowych. Do kompozycji odlewniczych używane są podobne żywice jak omówione wcześniej do laminowania.
- ◇ odlewanie past PVC z plastyfikatorami (plastizoli) i późniejsze żelowanie pasty w temperaturze 150 ÷ 180 °C

Maksymalną temperaturę w osi odlewanej płyty można określić za pomocą wzoru (5.2.1.):

$$(5.2.1.) \Delta T = T_{1/2} - T_0 = \Delta H_g d^2 / 2\lambda$$



$T_{1/2}$  - temperatura panująca w osi płyty  
 $\lambda$  - współczynnik przewodnictwa cieplnego żywicy  
 $\Delta H_g$  - szybkość wydzielania ciepła podczas sieciowania żywicy  
 $\Delta H_g \sim t_g$ , gdzie  $t_g$  oznacza czas niezbędny do usieciowania żywicy  
 $T_0$  - temperatura osiągnięta na granicy płyta-ścianka formy w stanie stacjonarnym ( $t \geq t^*$ )  
 $d$  - połowa grubości płyty



Rys. 5.25. Rozkład temperatur w ściance odlewanej żywicy

Uwzględniając powyższą charakterystykę metody wymieńmy cechy, które powinna wykazywać żywica odlewnicza:

- ◇ wystarczająco mała lepkość kompozycji
- ◇ brak w kompozycji substancji lotnych, toksycznych i wybuchowych,
- ◇ niewielki skurcz odlewniczy
- ◇ niewielki efekt cieplny polimeryzacji

Nadmierna lepkość kompozycji zmniejszana jest często przez dodatek rozpuszczalników i rozcieńczalników aktywnych. Przykładem tych pierwszych są monomery sieciujące nienasycone poliestry: styren, metakrylan metylu itp. Jako rozcieńczalniki aktywne stosowane do zwiększania płynności kompozycji epoksydowych można zaś wymienić etery bisglicydowe, glicydol. Użycie rozcieńczalników nieaktywnych jest w przypadku żywic odlewniczych niewskazane, ponieważ w trakcie sieciowania żywic i po jego zakończeniu mogłyby one odparowywać z kompozycji, co zwiększałoby skurcz i spowodowałoby pogorszenie wytrzymałości kompozycji.

Zmniejszenie skurczu kompozycji, dla których jest on zbyt duży, np. UP, realizowane jest przez dodatek termoplastu. Działanie takich dodatków tłumaczy się separacją fazową i częściowym zapełnianiem powstających jam skurczowych, różnicy rozszerzalności cieplnej termoplastu i żelowanej żywicy [1]. Efekt powyższy jest osiągnięty w wyniku działania np.: polihydroksyeterów aromatycznych, kopolimerów octanu winylu lub styrenu z ftalanem allilu [1]. Dla żywic akrylowych jest to realizowane przez zastosowanie monomeru o większej

masie molowej - adduktów kwasu metakrylowego (lub homologów) ze związkami epoksydowymi (np.: z tlenkiem etylenu powstaje dimetakrylan glikolu etylenowego)

Zmniejszenie efektu cieplnego sieciowania jest trudniejsze do osiągnięcia, gdyż wymaga często zmiany monomeru sieciującego, to zaś wiąże się często z pogorszeniem wytrzymałości odlewu i zwiększeniem czasu żelowania oraz ceny kompozycji. W przypadku UP jako monomer o mniejszej reaktywności do żywic przeznaczonych na grubościennie odlewy stosowany jest  $\alpha$ -metylo-styren.

### 5.5.2. Odlewanie rotacyjne i odśrodkowe

**Odlewanie rotacyjne** jest modyfikacją poprzednio opisanego procesu. Metodę tę stosuje się zazwyczaj do wyrobów wklęsłych, wewnątrz pustych. Materiał formowany wprowadzany jest do formy odlewniczej, która wolno ( $1\div 6$  1/min) obraca się wokół osi prostopadłej do jej podstawy. Jeśli przetwarzany jest termoplast - wówczas ścianki formy są wstępnie ogrzewane, a sproszkowany polimer doprowadzany rurą do wnętrza powoli spieka się tworząc jednolitą powłokę, po schłodzeniu jej i otwarciu matrycy otrzymuje się gotowy odlew. W przypadku odlewania tworzyw chemoutwardzalnych forma nie wymaga zazwyczaj ogrzewania, jedynie może się okazać konieczne jej chłodzenie, aby odebrać ciepło uwalniające się w wyniku biegnącej reakcji sieciowania. Zalety odlewania rotacyjnego w porównaniu z odlewaniem bezciśnieniowym i innymi technikami przetwórczymi prowadzącymi do otrzymania wyrobów podobnego rodzaju są następujące:

- ◇ możliwość otrzymania odlewów o dokładniejszych wymiarach (mniejszy rozrzut grubości ścianki) i o bardziej skomplikowanym kształcie (podcięcia, zmiany promienia itp.),
- ◇ stosunkowo niewysokie koszty aparatury,
- ◇ możliwość otrzymywania pojemników wewnątrz pustych, często zbiorników o dość dużej pojemności (od 100 - 1000 l),
- ◇ brak nadlewów technologicznych (wlewków),
- ◇ brak, lub nieznaczne naprężenia wewnętrzne.

Wady odlewania rotacyjnego, które ograniczają jego zastosowanie w pewnych przypadkach to:

- ◇ duży udział pracy ręcznej,
- ◇ niezbyt duża wydajność
- ◇ trudności z uzyskaniem wyrobów o niewielkiej grubości ( $< 1,5$  mm),
- ◇ ograniczony zasób tworzyw nadających się do tej metody,

◇ nienajlepsza gładkość wewnętrznej powierzchni formowanych wyrobów.

Odlewanie rotacyjne służy do otrzymywania dużych pojemników z poliolefin (PE LD, PE HD, PP), lub żywic chemoutwardzalnych (UP).

**Odlewanie odśrodkowe** jest odmianą odlewania rotacyjnego. Istotną różnicą między tymi technikami jest rola jaką odgrywa w nich siła odśrodkowa powstająca podczas obrotów formy. W odlewaniu rotacyjnym siła odśrodkowa jest pomijalnie mała, a obroty nadawane są po to, by ułatwić wypełnienie gniazda. W odlewaniu odśrodkowym siła powstająca przy obrotach układu służy do lepszego odwzorowania powierzchni i „dociśnięcia” przetwarzanej żywicy do ścianek gniazda. Ze względu na to, że dla uzyskania siły wywierającej znaczny nacisk na formowane powierzchnie konieczne jest nadanie formy dużej prędkości obrotowej, zależnie od średnicy wyrobu od kilkudziesięciu do nawet kilkuset obrotów na minutę. To oczywiście ogranicza wykorzystywanie metody do mniejszych kształtek. Przy większych wyrobach działająca siła jest odpowiednio większa, co rzutuje na konieczność zastosowania solidniejszego zamocowania obracającej się formy. Mogłoby to spowodować podrożenie kosztów urządzenia ponad uzasadnione ekonomiczne. Dlatego metoda odlewania odśrodkowego używana jest do produkcji wyrobów precyzyjnych i drobnych, jak np.:

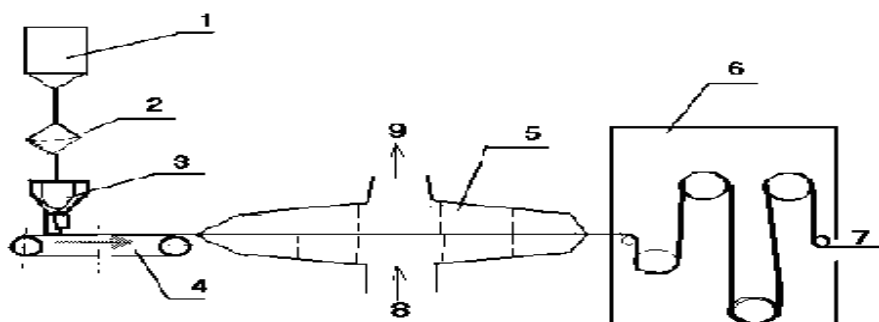
- ◇ szkła optyczne (soczewki, szkła kontaktowe itp.) z monomerów akrylowo-epoksydowych, diwęglan dialilowy glikolu etylenowego,
- ◇ drobne części z żywic chemoutwardzalnych (PUR, EP).

### 5.5.3. Wylewanie

**Technologia wylewania** jest stosowana do produkcji folii z roztworów lub dyspersji polimerów, używana jest również do wytwarzania lanych pianek PUR. Istota metody polega na wylaniu na przesuwającą się taśmę transportera upłynnionego polimeru, a następnie zestalenie go w wyniku odparowania rozpuszczalnika (w przypadku roztworu i dyspersji) lub usieciowania polimeru (w przypadku oligomerów PUR). Ze względu na konieczność odparowania rozpuszczalnika nie jest to metoda zbyt nowoczesna, ponieważ wymaga to dostarczenia ciepła, a potem, aby nie zanieczyszczać środowiska pracy i poprawić opłacalność procesu, trzeba przewidzieć urządzenia do odzyskiwania i zawracania odparowanego związku do przygotowania roztworu. Zaletą tego sposobu otrzymywania folii jest jego łatwość i możliwość przeróbki polimerów, których nie można przetwarzać metodą wytłaczania ze względu na ich zbyt dużą lepkość, lub brak temperatury płynięcia jak to jest w przypadku PTFE, albo trioctanu celulozy. Dla wspomnianych polimerów oraz dla innych o dużych ciężarach cząsteczkowych jest to właściwie jedyna metoda otrzymywania folii.

Zaznaczmy tutaj, iż ciężar cząsteczkowy ma decydujący wpływ na główną użytkową właściwość folii jaką jest wytrzymałość na rozciąganie. Z tego powodu trudno wyeliminować zastosowanie wylewania do produkcji pewnych specjalnych rodzajów folii.

Przebieg procesu polega na wprowadzeniu roztworu polimeru (dyspersji w przypadku PTFE) do głowicy wylewającej, z której wydostaje się na powierzchnię wypolerowanej taśmy stalowej przesuwanej w wyniku obrotów bębna transportera (rys. 5.2.). Taśma może być dodatkowo powleczona lakierem antyadhezyjnych. Wylewany roztwór musi być dokładnie przefiltrowany, klarowny, nie może zawierać mikrożeli, musi mieć stałe, ściśle określone stężenie, gdyż, obok poziomu wylanej cieczy, decyduje o grubości uzyskiwanej folii. Taśma znajduje się w komorze termostatujującej, gdzie przy zastosowaniu nadmuchu powietrza następuje stopniowe odparowywanie rozpuszczalnika i zestalanie warstwy polimeru. Komora jest podzielona na kilka stref o powoli rosnącej temperaturze. Taki rozkład temperatury zapewnia umiarkowaną szybkość odparowania rozpuszczalnika gwarantującą brak spienienia i zmatowienia wytwarzanej folii. Kolejnym urządzeniem w omawianej linii technologicznej jest suszarnia pętlicowa, w której następuje odpędzenie zaabsorbowanego przez makrocząsteczki resztek rozpuszczalnika. Po schłodzeniu folia jest odbierana i nawijana na bęben odbierający.



Rys. 5.26. Schemat urządzeń do produkcji folii metodą wylewania z roztworu  
1 - zbiornik roztworu polimeru, 2 - filtr, 3 - głowica wylewająca, 4 - taśma stalowa z transporterem, 5 - tunel termostatujujący, 6 - suszarnia pętlicowa, 7 - folia (gotowy produkt), 8 - wlot powietrza, 9 - wylot gazów do odzysku rozpuszczalnika

W przypadku wylewania PUR taka suszarka nie wchodzi w skład linii produkcyjnej, gdyż te pianki zestalane są w wyniku biegnącej w wyjściowej mieszance oligomerów reakcji sieciowania polioli za pomocą diizocyjanianów. W tej aparaturze występuje jeszcze kilka modyfikacji:

- ◇ 2÷3 zbiorniki z oligomerami: składnikiem A - poliolem z niezbędnymi dodatkami (katalizatorami, środkiem spieniającym, pigmentem itp.); składnikiem B - diizocyjanianem, lub prepolimerem zakończonym dwoma grupami izocyjanianowymi,
- ◇ pompy dozujące określone w recepturze ilości poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej,
- ◇ konstrukcja głowicy wylewającej jest wzbogacona o elementy mieszające: szybkoobrotowe mieszadło, albo ustawione naprzeciwko siebie dysze ułatwiające mieszanie dozowanych pod dużym ciśnieniem (10 MPa) składników,
- ◇ w tunelu termostatującym utrzymywana jest zazwyczaj jednakowa temperatura około 50 °C, na końcu tunelu znajdują się: nóż odcinający i urządzenia odbierające.

Podsumowując ten opis wymieńmy najistotniejsze z punktu widzenia jakości uzyskiwanej folii parametry procesu:

- ◇ stałość stężenia wylewanego roztworu,
- ◇ jednakowa szybkość wylewania,
- ◇ równa wysokość cieczy na taśmie,
- ◇ odpowiednia, umiarkowana szybkość odparowania rozpuszczalnika zależna głównie od profilu temperatury w tunelu i stosowanego wydatku nadmuchiwanego powietrza.

A oto przykłady zastosowania metody wylewania:

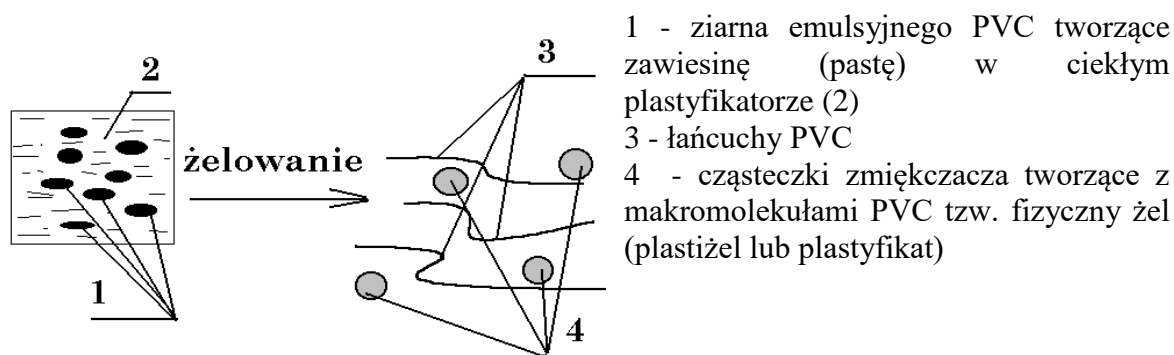
- ◇ folie z trójoctanu celulozy wylewane z 10-15% roztworu alkoholowo-acetonowego,
- ◇ folie poliwęglanowe produkowane z 20-25% roztworu w chlorku metylenu,
- ◇ folie poliarylanowe wytwarzane z 20-25% roztworu w chlorku metylenu
- ◇ folie z PTFE wyrabiane z dyspersji tego polimeru w wodzie, lub rozpuszczalnikach chlorowanych. Ta metoda jest właściwie jedyną techniką prowadzącą do otrzymania folii PTFE z uwagi na fakt, iż polimer ten ani nie topi się, ani nie rozpuszcza w lotnych, łatwych do odpędzenia rozpuszczalnikach (znanym rozpuszczalnikiem PTFE jest roztwór amidku sodowego w ciekłym amoniaku). Ze względu na unikalne właściwości PTFE - jego bardzo dobrą odporność chemiczną i właściwości antyadhezyjne - folie z niego otrzymane pomimo znacznej ceny zajmują ważne miejsce na rynku tworzyw specjalnych.

Konieczne jest również wspomnienie o pewnej modyfikacji omawianej techniki o tzw. wylewaniu do kąpeli koagulacyjnej. W ten sposób produkowane są niektóre włókna sztuczne (sztuczny jedwab) i syntetyczne (poliarylany), albo folie celulozowe (celofan, tomofan). Technologia ta polega na wprowadzeniu do kąpeli koagulacyjnej (którą stanowi

nierozpuszczalnik polimeru) roztworu związku wielkocząsteczkowego. Działanie nierozpuszczalnika powoduje wytrącenie polimeru, a powstające jego nitki lub cienkie taśmy pochwytywane są przez rolki ciągnące i po odcisnięciu rozpuszczalników, płukaniu i wysuszeniu stanowią gotowy produkt.

#### 5.5.4. Maczanie

**Maczanie** jest technika typową dla przetwórstwa polimerów w postaci past, emulsji itp. Polega ono na zanurzeniu uprzednio nagrzanego przedmiotu - pozytywowej formy - w kąpeli upłynnionego tworzywa i następnie zestaleniu utworzonej warstewki przez usieciowanie makrocząsteczek (w przypadku lateksu kauczukowego) lub w wyniku, jeśli rzecz dotyczy pasty PVC z plastyfikatorem - żelowania pasty. Wyjaśnienia wymaga ten ostatni proces, gdyż żelowanie oznacza w tym przypadku przemianę natury fizykochemicznej. Polega ona na wnikięciu, tworzącego dotąd odrębną ciekłą fazę, w której zawieszono są ziarna PVC, plastyfikatora do wnętrza ziaren i utworzeniu struktury fizycznego żelu, tj. układu łańcuchów polimeru przedzielonych cząsteczkami zmiękczacza i powiązanych z nimi siłami międzycząsteczkowego przyciągania (rys. 5.27.). W omawiany sposób wyrabiane są rękawice ochronne, balony, ale można też tak wytwarzać powłoki ochronne na różnych przedmiotach zarówno zdzieralne, jak i trwałe.



Rys. 5.27. Schemat ilustrujący istotę procesu żelowania past PVC

Poniżej przytoczymy skład mieszanin przeznaczonych do wytwarzania wyrobów metodą maczania:

1. na podstawie kauczuku:

- ◇ lateks kauczuku naturalnego (o stężeniu 60% kauczuku) - 100 cz. wag.
- ◇ aktywator ZnO - 1,2 cz. wag.
- ◇ przyspieszcz wulkanizacji (dietyloditiokarbaminian cynku) - 1,0 cz. wag.
- ◇ wulkanizator (siarka) - 1,0 cz. wag.
- ◇ przeciwutleniacz - 1,0 cz. wag.
- ◇ stabilizator pH (KOH) - 1,0 cz. wag.

◇ środek smarny i plastyfikator (olej parafinowy) - 3,0 cz. wag.

2. past PVC z plastyfikatorem:

◇ PVC emulsyjny o liczbie Fikkentschera 70 - 100 cz. wag.

◇ plastyfikator (ftalan di-2-etylo-heksylowy) - 90 cz. wag.

◇ chlorowane parafiny (plastyfikator II-rzędowy dodany dla zmniejszenia lepkości pasty) - 20,0 cz. wag.

◇ stabilizator termiczny (stearynian barowo-cynkowy) - 2,0 cz. wag.

◇ środek smarny (stearynian wapnia) - 1,0 cz. wag.

◇ ewentualnie dodatkowo napełniacz (kreda, talk lub tym podobne).

Proces technologiczny produkcji wyrobów lateksowych (na bazie kauczuku naturalnego, lub syntetycznych) składa się z kilku poniższych operacji:

◇ zanurzenie modelu (pozytywowej formy) w wannie z kąpielą lateksową i naniesienie warstwy lateksu,

◇ wyjęcie formy z kąpeli i pozostawienie w tej pozycji w celu odcieknięcia nadmiaru płynu,

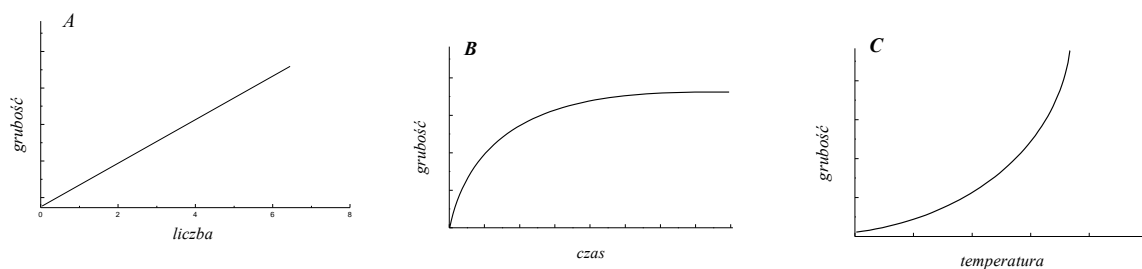
◇ suszenie naniesionej błony kauczukowej w temperaturze od 40 do 80°C,

◇ wulkanizacja wysuszonej błonki w temperaturze 120-140 °C,

◇ schłodzenie wyrobu i zdjęcie go z formy,

◇ talkowanie wyrobu i pakowanie.

W przypadku past PVC nie jest konieczne wykonanie etapu suszenia (brak rozpuszczalnika), a proces żelowania prowadzony jest w temperaturze 150-190 °C. Na przedstawionych na rys. 5.28. wykresach pokazany jest wpływ wybranych parametrów procesu na grubość uzyskanej warstwy powłoki.



Rys. 5.28. . Wpływ wybranych parametrów maczania past PVC na grubość uzyskanych warstw:

A - krotność zanurzania formy w kąpeli

B - czas trwania zanurzenia formy w kąpeli

C - temperatura formy

### 5.5.5. Powlekanie formujące

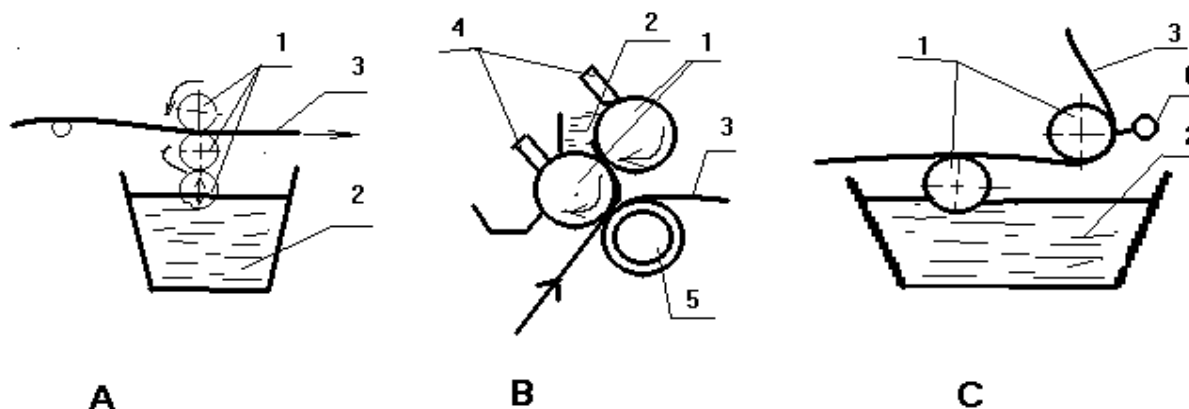
**Powlekanie formujące** polega na nałożeniu na powierzchnię przesuwanego się wolno nośnika warstwy upłynnionego polimeru, który w następnej części aparatury jest zestalany w wyniku: odparowania rozpuszczalnika, albo przeprowadzenia reakcji sieciowania, albo procesu żelowania pasty PVC. Końcowymi operacjami jest gładzenie i moletowanie powierzchni tworzywa dla uzyskania odpowiedniej faktury.

Otrzymywane są w ten sposób między innymi następujące wyroby:

- tkaniny impregnowane zmięczonym PVC: tkaniny plandekowe, materiały skóropodobne, wykładziny PVC na osnowie tkaninowej,
- ◇ tkaniny podgumowane - powlekane lateksem kauczukowym,
- ◇ tkaniny filtracyjne - tkaniny bawełniane, lniane powlekane wybranymi polimerami w celu zwiększenia ich odporności chemicznej na sączone media,
- ◇ papier laminowany wybranymi termoplastami (PE LD) - stosowany do celów poligraficznych,
- ◇ papier termozgrzewalny - produkt powlekania papieru emulsjami kopolimerów akrylowych, które mają zastosowanie do otrzymywania hermetycznych opakowań jednorazowych.

Do powlekania stosuje się aparaturę podobną do urządzeń stosowanych do produkcji folii metodą wylewania. Różnica polega na innej konstrukcji narzędzia służącego do nakładania warstwy polimeru na nośnik. Ze względu na stosowane narzędzie istnieją dwie metody powlekania:

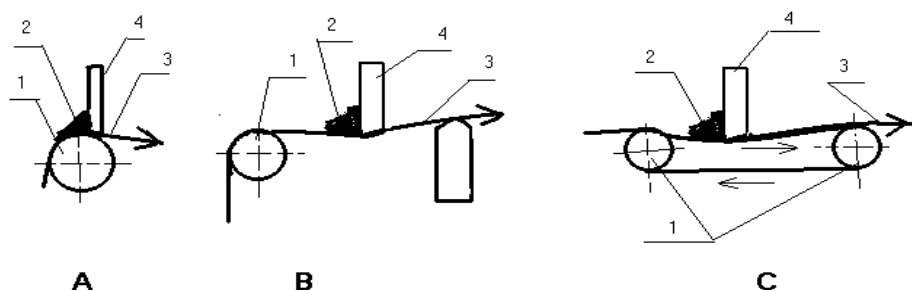
- ◇ za pomocą walca (rys. 5.29.),
- ◇ za pomocą rakli (rys. 5.30.).



Rys. 5.29. Zasada powlekania nośnika za pomocą walców:  
 A - zasilanie w szczelinę międzywalcową, B - powlekanie za pomocą odwróconego walca (reverse-roll-coating), C - za pomocą zwilżanego walca



1- walce stalowe, 2 roztwór (dyspersja) powlekająca, 3 - wstęga powlekanego nośnika, 4 - rakla zgarniająca, 5 - walec stalowy z pierścieniem gumowym, 6 - zgarniak nadmiaru cieczy w powlekanej warstwie.



Rys. 5.30. Zasada powlekania nośnika za pomocą rakli:

A - rakla współpracująca z walcem, B - rakla „powietrzna”, C - rakla współpracująca z taśmą gumową transportera

- 1 - walce metalowe (stal, glin),
- 2 - roztwór (dyspersja) powlekająca,
- 3 - wstęga powlekanego nośnika,
- 4 - rakla powlekająca

Do obliczenia parametrów procesu powlekania za pomocą walców przydatne są poniższe wzory:

$$(5.2.2) \quad F/L \cong 2,6 \eta_0 v R / H_0 ,$$

$$(5.2.3.) \quad F_z = 5,4 L \eta_0 v (R / H_0)^{1/2} , \text{ gdzie:}$$

$F/L$  - siła rozpierająca działająca na jednostkę długości walca powlekającego,

$F_z$  - siła rozciągająca działająca na wstęgę powlekanego nośnika

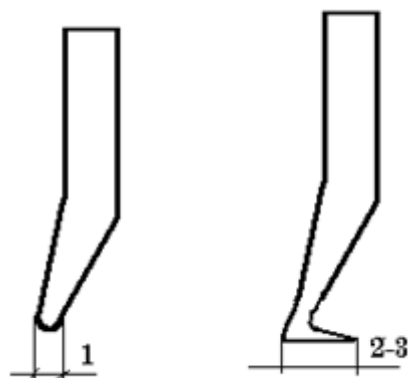
$\eta_0$  - lepkość roztworu użytego do powlekania,

$v$  - liniowa szybkość obwodowa walca,

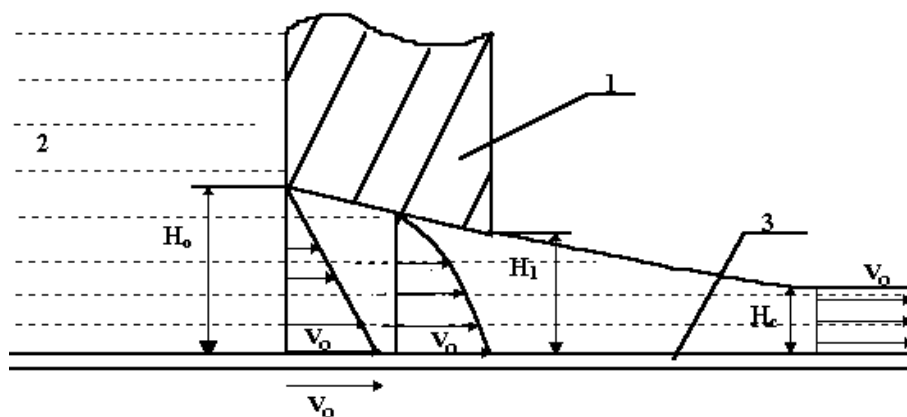
$R$  - średnica walca powlekającego,

$H_0$  - szerokość szczeliny międzywalcowej.

Rakle stosowane do powlekania mają kształt stopy przedstawiony na 5.31.



5.31. Kształt i wymiary stóp rakli stosowanych do powlekania - wymiary podano w mm.  
(Używane są również rakle o większej szerokości stóp: 5mm i 10 - 15 mm.)



Rys. 5.32. Profil prędkości w szczelinie powlekarzki: pomiędzy rakłą a nośnikiem  
1 - rakla, 2 - roztwór (dyspersja) powlekańca, 3 - wstęga powlekanego nośnika

Do obliczenia odległości rakli od powlekanego nośnika ( $H_0$  i  $H_1$ ) (rys. 5.32) przy założonej grubości warstwy nakładanej kompozycji polimerowej ( $H_c$ ) mogą posłużyć poniższe wzory:

$$(5.2.4.) H_c = H_0 H_1 / (H_0 + H_1) ,$$

a jeśli mamy do czynienia z równoboczną rakłą, wówczas:

$$(5.2.5.) H_0 = H_1, \text{ a } H_c = 0,5 H_0$$

### 5.5.6. Nanoszenie płomieniowe

**Technologia nanoszenia płomieniowego** jest metodą wykorzystującą fakt stapania się polimerów wskutek ogrzania ich do niezbyt wysokiej temperatury. Zasadniczą częścią aparatury jest pierścieniowy palnik gazowy zasilany inżektorowo w swojej osi sproszkowaną mieszkanką. W wyniku ogrzania tej mieszkanki ciepłem wydzielonym w trakcie spalania gazu następuje stopienie się polimery, zaś strumień spalin powoduje zanieśenie stopu aż do

powierzchni pokrywanej kształtki i pokrycie jej warstwą powłoki. Powłokę tę wystarczy schłodzić, aby uzyskać gotowy produkt. Technika ta ma zastosowanie ograniczone trudnościami z dokładną regulacją parametrów procesu (głównie temperatury) i z tego względu nadaje się do polimerów o dobrej stabilności termicznej: PE, PP.

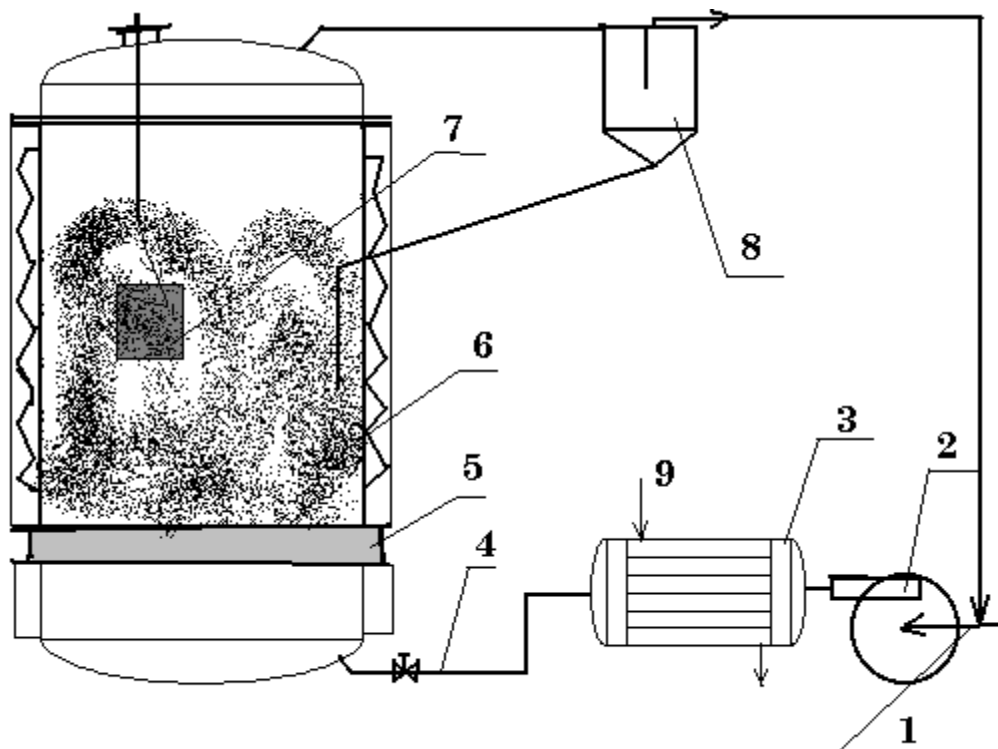
### 5.5.7. Nanoszenie fluidalne

**Nanoszenie fluidalne** to metoda pokrywania najczęściej metali i ich stopów powłokami dekoracyjnymi, antykorozyjnymi, lub antyadhezyjnymi z tworzyw sztucznych. Proces odbywa się w fluidalnie mieszanym gorącym powietrzem, albo gazem obojętnym (np. azotem) złożu kompozycji polimerowej (rys. 5.33.). Aby zwiększyć przyczepność polimeru, powierzchnia przedmiotu przeznaczona do pokrycia powinna być wstępnie dokładnie odłuszczona i szorstkowana, Sam zaś przedmiot powinien być ogrzany powyżej temperatury płynięcia polimeru, podczas gdy temperatura powietrza w kolumnie fluidyzacyjnej nie może przekroczyć tej wielkości. W trakcie operacji technologicznej następuje oblepianie metalu przez ziarna polimeru, jego stopienie i utworzenie szczelnej powłoki. Po odpowiednim czasie przedmiot jest wyjmowany i w przypadku pokrywania go termoplastami schładzany, a w przypadku duroplastów - ogrzewany do usieciowania kompozycji.

Poniżej podane są przykłady przetwórstwa wybranych mieszanek tą metodą:

Rodzaj polimeru	Temperatura przedmiotu, °C	Przeznaczenie powłoki
PE LD	220 - 300	antykorozyjne, dekoracyjne
PE HD	250 - 340	antykorozyjne, antyadhezyjne
PA6	350 - 390	antyadhezyjne, dekoracyjne
PTFE	370 - 450	antykorozyjne, antyadhezyjne
EP + bezwodnik ftalowy	160 - 180	antykorozyjne
UP	120 -150	antykorozyjne, dekoracyjne

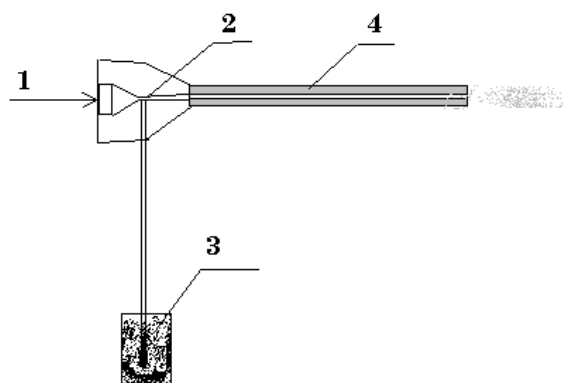
Zasadniczą wadą stosowanej metody jest fakt gorszego pokrycia powierzchni w pobliżu miejsca zawieszenia kształtki oraz konieczność przestrzegania odpowiedniej konstrukcji wyrobów pokrywanych: unikanie ostrych krawędzi i głębokich otworów o niewielkiej średnicy.



Rys. 5.33. Schemat aparatury do fluidalnego nanoszenia powłok z tworzyw sztucznych  
 1 - wlot gazu (powietrze lub azot), 2 - wentylator, 3 - wymiennik ciepła, 4 - zawór wlotowy,  
 5 - porowate dno (spiek ceramiczny), 6 - kolumna fluidyzacyjna z umieszczonym wewnątrz sproszkowanym polimerem otoczona płaszczem izolacyjno- termostatującym, 7 - przedmiot metalowy przeznaczony do pokrycia powłoką, 8 - odpylacz, 9 - czynniki grzejny

### 5.5.9. Nanoszenie elektrostatyczne

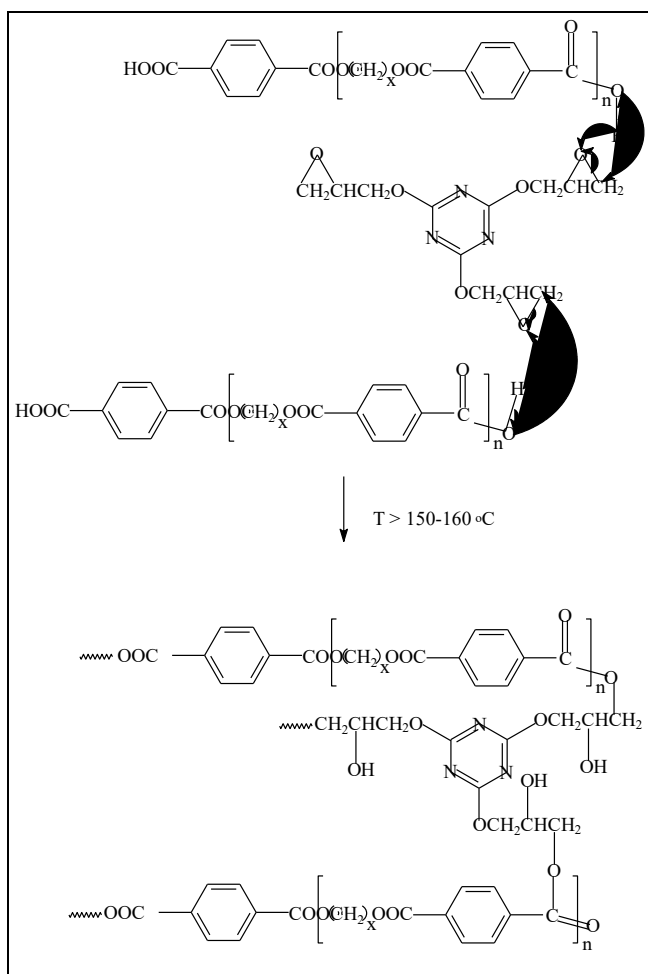
Nanoszenie elektrostatyczne stosowane ostatnio szczególnie często zwłaszcza do tzw. farb proszkowych polega na natrysku pylistej kompozycji z pistoletu, w którym jest ona intensywnie ładowana elektrostatycznie, na powierzchnię metalowego przedmiotu o przeciwnym ładunku elektrycznym (rys. 5.34.). Dalsza operacja to przeprowadzenie usieciowania kompozycji termoutwardzalnej w piecu i utwardzenie powłoki. Dzięki takiemu przebiegowi procesu straty kompozycji lakierniczej są minimalne. Elektrostatyczne naładowanie ziaren polimeru osiągnięte jest dzięki odpowiedniej konstrukcji pistoletu natryskowego, którego zasadniczą częścią jest długa lufa z PTFE o stosunkowo niewielkiej średnicy zapewniająca intensywne tarcie ziaren o powierzchnię lufy. Ze względu na to, że PTFE znajduje się u szczytu tzw. szeregu tryboelektrycznego [2] przejmuje on elektrony, ładując inne polimery dodatkowo.



- 1 - wlot powietrza,
- 2 - inżektorowe zassanie proszkowej mieszanki,
- 3 - zasobnik farby proszkowej,
- 4 - rura z PTFE stanowiąca lufę pistoletu

Rys. 5.34. Schemat pistoletu do natrysku elektrostatycznego farb proszkowych

Przykładem farb proszkowych są produkty otrzymywane z nasyconych żywic poliestrowych na bazie kwasu tereftalowego lub/i bezwodnika pirodimelitowego i glikoli (glikol etylenowy, propylenowy lub glikol neopentyłowy), dla których monomerem sieciującym jest cyjanuran triglicydyłu, a jako katalizator bywają stosowane między innymi pochodne imidazolu. Sieciowanie kompozycji polega na addycji wolnych grup karboksylowych znajdujących się na końcu łańcucha poliestru do pierścieni oksiranowych cyjanuranu:



gdzie  $x = 2-4$ , mogą być także użyte inne glikole (propylenowy, neopentylowy ...)

Jako inne czynniki sieciujące używane są żywice epoksydowe o średnim ciężarze cząsteczkowym (farby epoksy-estrowe), albo oligomery poliuretanowe zakończone grupami izocyjanianowymi (często ze względu na ich nieodporność na wilgoć są one blokowane za pomocą fenoli) - dla tych ostatnich sieciowanie odbywa się dzięki reakcji grup izocyjanianowych z hydroksylowymi poliestru (farby uretano-estrowe).

## 5.6. Walcowanie formujące (kalandrowanie)

Walcowanie formujące, zwane inaczej kalandrowaniem, jest to nadanie uplastycznionemu polimerowi kształtu folii, lub płyty (o powierzchni moletowanej, czy też gładkiej) w wyniku przejścia przez szczelinę międzywalcową. Proces utrwalania nadanego kształtu wyrobu odbywa się poza walcarką przez chłodzenie (dla termoplastów), albo dalsze ogrzewanie (w przypadku sieciowania mieszanek gumowych). Jako kalandry stosowane są walcarki przeważnie kilkuwałowe ( $\geq 3$ ), z których pierwsze mają frykcję, zaś ostatnie dwa mają jednakową prędkość obrotową (brak frykcji), co zapewnia odpowiednio gładki wygląd formowanej powierzchni. Ostatni wałek często jest moletowany, aby nadać kalandrowanej folii pożądaną fakturę.

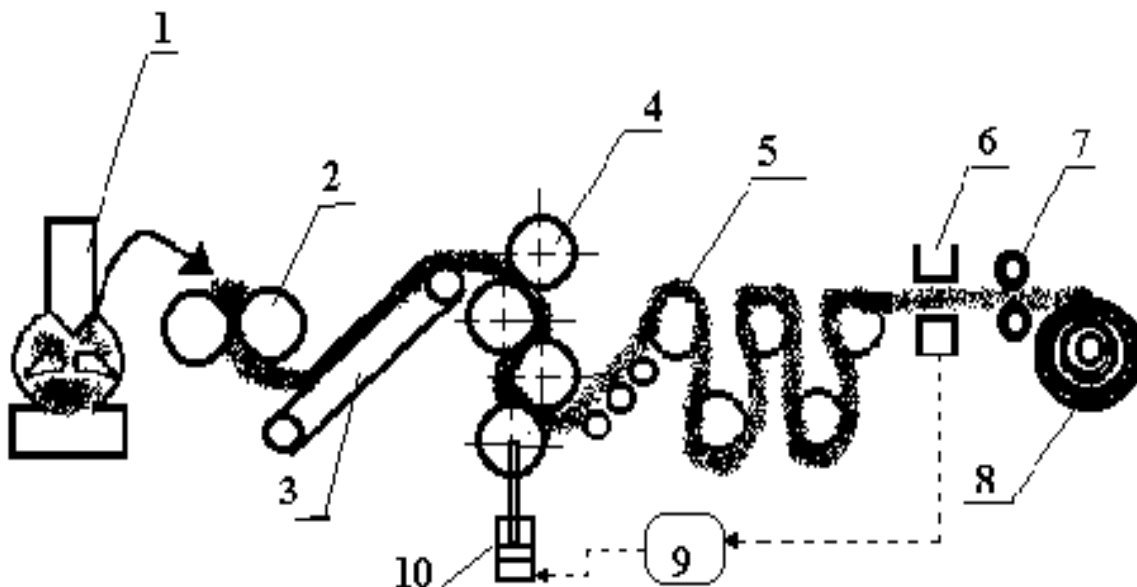
Kalandrowanie jest stosowane w przemyśle gumowym, głównie do produkcji kordu gumowego, tkanin podgumowanych, a także w przetwórstwie plastomerów do otrzymywania płyt, folii, tkanin powlekanych polimerami. Kalander wchodzi w skład linii technologicznej, w której jest poprzedzany aparatami służącymi do przygotowania mieszanki, a jako następne składniki występują urządzenia chłodzące, odciągające i obcinające produkowany wyrób (rys. 5.35.).

W przetwórstwie mieszanek gumowych stosuje się kalandry o poniższym układzie walców jako (5.36.):

- uniwersalne: a-b,
- profilowe: a, b, f,
- przecierające: a, b, d,
- do zdwajania wstęg: b.

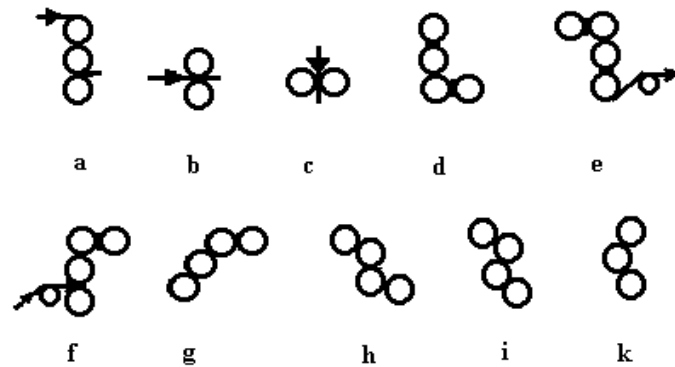
Podczas kalandrowania plastomerów stosowane są maszyny o poniższym układzie walców jako (rys. 5.36.):

- uniwersalne, do płyt i folii (zazwyczaj 3 i więcej walcowe): a, d-i,
- moletujące (do nadawania powierzchni płyt faktury): b,c,
- zdwajające (zgrzewanie, lub łączenie płyt z tworzyw niezbrojonych, albo wzmacnianych): a, e, d, h, i,
- wygładzające: b, c,
- wyżymające (dla odciśnięcia nadmiaru żywicy z kalandrowanych płyt): b, c, k



Rys. 5.35. Technologiczny schemat kalandrowania płyt ze zmiękzonego PVC

1 - mieszalnik (kneter), 2- walcarka mieszająca, 3 - przenośnik taśmowy, 4 - kalander 4-wałowy, 5 - walce chłodzące, 6 - grubościomierz, 7 - rolkowe noże obcinające, 8 walec odbierający, 9 - elektroniczny układ przetwarzający, 10 - siłownik sterowany układem (9), ustalający wielkość szczeliny międzywalcowej



Rys. 5.36. Przykładowe rodzaje kalandrów stosowanych w przetwórstwie tworzyw sztucznych

Kalander zbudowany jest zazwyczaj z 3-4 walców (wałów). Walce ustawione są najczęściej w kształcie litery L (rys. 5.36., d), albo Z (rys. 5.36., h, i), często położone są także wzdłuż osi (rys. 5.36., a-e). Napęd walców pochodzi od indywidualnych silników (często prądu stałego) i przekazywany jest przez sprzęgło Cardana, które zapewnia możliwość swobodnej zmiany wielkości szczeliny międzywalcowej oraz niezależnego przesuwania poszczególnych wałów. Walce wykonane są ze stali narzędziowej, wewnątrz nich umieszczone są kanały grzejno-chłodzące. Warstwa powierzchniowa jest szlifowana, polerowana

i ulepszana cieplnie, aby zapewnić jej znaczną twardość - powyżej 52-54 HRC. Może ona być również pokrywana elektrochemicznie powłoką chromową, bądź powlekana materiałami ceramicznymi o dużej gładkości i twardości. Wygląd powierzchni walca decyduje bowiem w dużym stopniu o jakości otrzymanego wyrobu, z tego względu powinna ona być odpowiednio gładka, a dzięki dużej twardości może być zapewnione zachowanie tej gładkości przez długi czas. Jako medium grzejno chłodzące najczęściej jest używana para wodna i woda. Liniowe szybkości na obwodzie walców wahają się od 15 do 400 m/min, a maksymalne ciśnienie w szczelinie międzywalcowej osiąga  $7,0 \div 70,0$  MPa.

Do kontroli grubości kalandrowanych płyt i folii stosowane są poniższe typy mierników:

A. kontaktowych



- ◇ mechanicznych
- ◇ elektrycznych
- B. bezkontaktowe
- ◇ pneumatyczne
- ◇ pojemnościowe
- ◇ radiacyjne

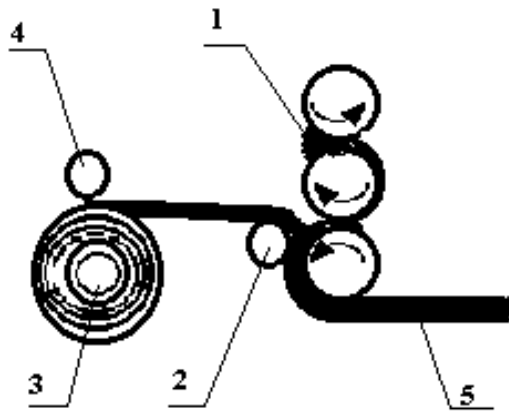
Dokładność mierników z pierwszej grupy (A) wynosi  $10 \div 25 \mu\text{m}$ , zaś z drugiej (B) -  $10 \div 2 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}$ .

Kalandrowanie najczęściej jest używane do produkcji folii i płyt z polichlorku winylu - głównie tzw. „twardego” (o zawartości plastyfikatora  $\leq 6 \%$  mas.) i folii z plastyfikowanego PVC. W przypadku innych plastomerów (tworzywa styrenowe, akrylowe, poliolefiny) kalandry często zasilane są formowaną w wylączarce wstęgą polimeru, a na walcach odbywa się proces jej kalibracji, moletowania i wstępnego schładzania wyrobu.

W przetwórstwie mieszanek gumowych kalandrowanie stosowane jest głównie do produkcji płyt o grubości  $0,2 \div 1,5 \text{ mm}$  i kordu gumowego (wcieranie mieszanki gumowej w tkaninę wzmacniającą. Proces ten prowadzi się za pomocą kalandrów 3÷5-walcowych, przy czym pierwsze dwa walce różnią się prędkością obrotową (mają frykcję), a ostatnie są bezfrykcyjne. Płyty o większej grubości ( $> 1,5 \text{ mm}$ ) otrzymuje się przez zdwajanie cieńszych wstęg. Postępowanie takie wynika z trudności z usunięciem pęcherzyków powietrza ze szczeliny międzywalcowej podczas walcowania zbyt grubych płyt. Istnieje kilka sposobów łączenia płyt podczas kalandrowania:

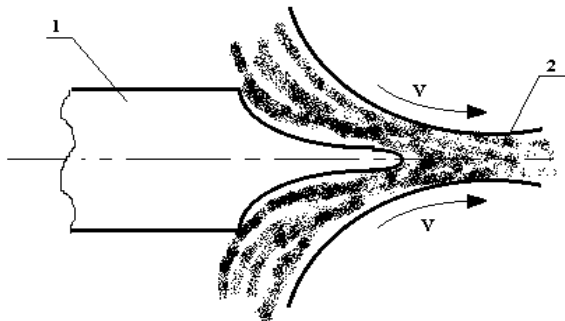
- łączenie z gumową rolką dociskającą (rys. 5.37.)
- łączenie za pomocą cylindra, na który nawalcowywana jest płyta do określonej grubości. Cylinder jest ogrzewany do temperatury płynięcia mieszanki gumowej ( $> 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Po osiągnięciu założonej grubości przez kalandrowaną krepę rozcina się ją wzdłuż tworzącej cylindra uzyskując płytę o szerokości równej jego długości i długości równej jego obwodowi.

Innym sposobem prowadzącym do otrzymania płyt grubości  $5 \div 7 \text{ mm}$  jest użycie klina umieszczonego u wlotu do szczeliny międzywalcowej (rys. 5.38.). Zamontowanie klina w takim miejscu pozwala na zwiększenie ciśnienia wewnątrz szczeliny, co ułatwia usunięcie pęcherzyków powietrza z przetwarzanej mieszanki.



- 1 - zasilanie kalandra w szczelinie międzywalcowej
- 2 - rolka dociskająca
- 3 - zwój płyty gumowej, przekładkowy (przeciw przyczepny,
- 4 - rolka odbierająca materiał
- 5 - gotowa płyta powstała przez złączenie dwóch cieńszych

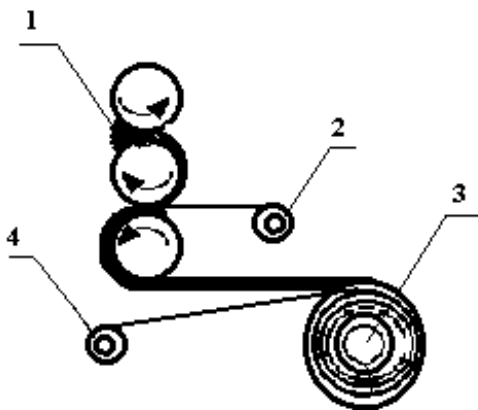
Rys. 5.37. Zasada otrzymywania grubych płyt gumowych metodą kalandrowania przez łączenie z użyciem rolki dociskającej



- 1 - klin dociskowy,
- 2 - szczelina międzywalcowa

Rys. 5.38. Kalandrowanie grubych płyt gumowych z zastosowaniem klina dociskowego

Schemat przesycania tkanin mieszanką gumową pokazano na rys. 5.39.



- 1 - kalander zasilany w szczelinę międzywalcową,
- 2 - tkanina do nasycania,
- 3 - tkanina powleczona mieszanką gumową,
- 4 - folia (lub tkanina) antyadhezyjna.

Rys. 5.39. Ilustracja zastosowania kalandra do przesycania tkaniny mieszanką gumową

## 5.7. Laminowanie

### 5.7.1. Laminowanie (nanoszenie) ręczne

Laminowanie (nanoszenie) ręczne, inaczej zwane metodą kontaktową, to operacja prowadząca do ręcznego otrzymywania wyrobów z materiałów kompozytowych. Operacja ta odbywa się w formach pozytywowych lub negatywowych wykonanych z aluminium, gipsu, innych kompozytów itp. i jest realizowana w kilku etapach:

1. powleczenie powierzchni formujących warstewką środka antyadhezyjnego - najczęściej jest to roztwór wosków w niskowrzących rozpuszczalnikach organicznych albo dyspersje wodne wosków lub olejów silikonowych, praktykowane jest także stosowanie folii oddzielających (tomofan, celofan)
2. nałożenie warstwy maty z włókna szklanego (lub z innych materiałów),
3. naniesienie porcji żywicy na powierzchnię maty, równomierne jej rozprowadzenie,
4. wałkowanie powierzchni maty w celu ułatwienia jej przesycenia żywicą i usunięcia pęcherzyków powietrza zalegających pomiędzy włókienkami,
5. pozostawienie układu do czasu zżelowania polimeru,
6. nałożenie kolejnej warstwy nośnika na niepłynną, ale jeszcze klejącą się żywicę i powtórzenie czynności 3-5,
7. ewentualne powtórzenie operacji wg, punktów 3-5 aż do uzyskania żądanej dla danej kształtki liczby warstw nośnika grubości,
8. jako ostatnia nakładana jest warstwa zewnętrzna - licowa, tzw. żelkot (od angielskiego „gel coat”), która jest kompozycją żywicy z napełniaczem i zapewnia produktowi odpowiednią gładkość, twardość oraz odporność na czynniki zewnętrzne. Niekiedy, zależnie od przeznaczenia i konstrukcji wyrobu, żelkot bywa nakładany jako pierwsza lub jako pierwsza i ostatnia warstwa.

Fakt, że laminowanie prowadzi się przez nakładanie kolejnych warstw można wykorzystać do modyfikacji ich właściwości przez zastosowanie żywic mających różne cechy użytkowe. W ten sposób można wbudować jako licową - warstwę na bazie żywicy sztywnej i twardej po usieciowaniu, jako międzywarstwę zastosować żywicę bardziej elastyczną działającą jak kompensator uderzeń, czy drgań.

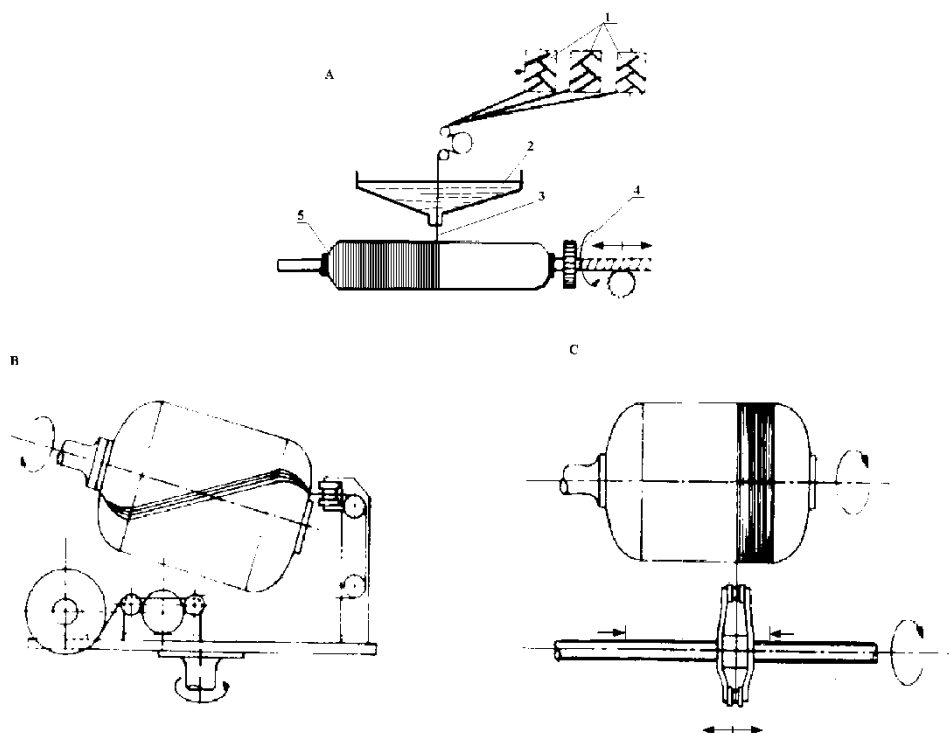
Żywice używane do laminowania to najczęściej nienasycone żywice poliestrowe (na bazie bezwodnika maleinowego, ftalowego i glikoli, ze styrenem jako monomerem sieciującym), żywice winyloestrowe (ŻWE) będące adduktami kwasu akrylowego (lub metakrylowego) do małocząsteczkowych żywic epoksydowych rozpuszczonymi w styrenie,

żywice epoksydowe, albo - do specjalnych laminatów - żywice poliestroimidowe. Jako środki sieciujące do UP i ŻWE używane są głównie układy wodoronadtlenkowe z naftenianem kobaltu. Żywice epoksydowe utwardzane są zazwyczaj aminami alifatycznymi („na zimno”) lub bezwodnikami kwasowymi („na gorąco”). Ze względu na sporą lepkość tych żywic w skład kompozycji do laminowania wchodzi zwykle jeszcze rozcieńczalniki aktywne - etery bis-glicydowe małowcząsteczkowych glikoli (glikolu etylenowego). Ze względu na obecność pierścienia oksiranowego mogą one wbudowywać się w makrocząsteczkę reagując z utwardzaczem i nie wymagają usuwania ze środowiska reakcji przez odparowanie. Żywice poliestroamidowe to zazwyczaj roztwory związku wielkocząsteczkowego, który po odparowaniu rozpuszczalnika została się, a przez wygrzewanie w temperaturze  $> 240\text{ }^{\circ}\text{C}$  ulega imidyzacji dając polimidy o bardzo dobrej odporności cieplnej.

Dodatkami często stosowanymi w kompozycjach do laminowania są środki tiksotropowe, ułatwiające płynięcie żywicy w momencie wałkowania, a zapobiegające spływaniu jej po powierzchni formy w chwili spoczynku. Dla zwiększenia twardości i zagęszczenia mieszaniny wprowadza się napełniacze:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , dolomity (do UP), mączkę kwarcową (do EP).

### 5.7.2. Nawijanie połączone z nasycaniem

Jedną z głównych metod otrzymywania zbiorników z włóknistych kompozytów polimerowych jest nawijanie. Schemat technologiczny głównego etapu tego procesu przedstawiono na rys. 5.40. Istota metody polega na przemieszczaniu włókna, stanowiącego wzmocnienie kompozytu, przez kąpiel żywicy, przesycenie nią włókna, a następnie nawijaniu go na powierzchnię pozytywowej formy połączonym z ewentualnym natryskiem żywicy i jej usieciowaniem. Po utwardzeniu żywicy „na zimno” często prowadzone jest dodatkowe jej sieciowanie w podwyższonej temperaturze przez umieszczenie zbiornika w ogrzewanym autoklawie. Przedstawione na rys. 5.40. sposoby prowadzenia nawijanego włókna pod różnymi kątami pozwalają na uzyskanie kompozytu o różnym ułożeniu włókien, co zapewnia jego wzmocnienie w wielu kierunkach. Ma to istotne znaczenie, zwłaszcza dla wyrobów, w których magazynowane są pod ciśnieniem, lub transportowane płyny.



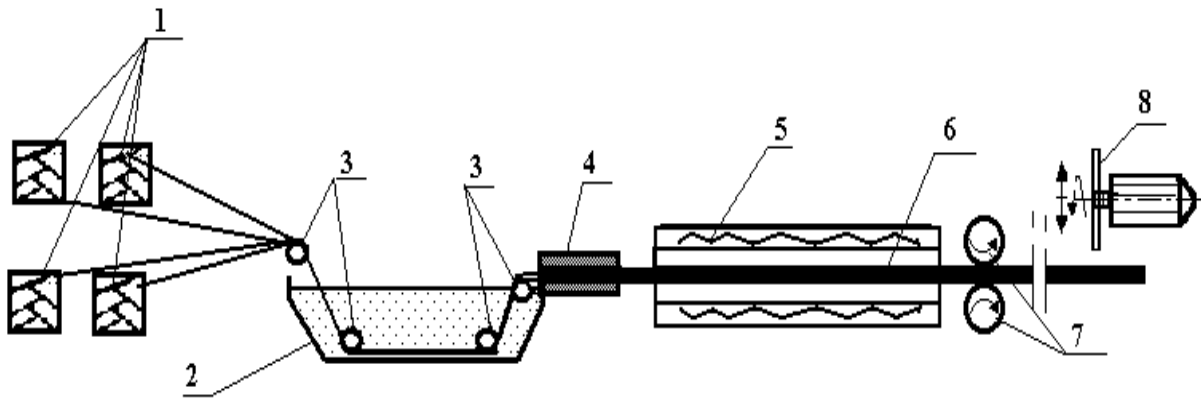
Rys. 5.40. Proces otrzymywania zbiorników z kompozytów polimerowo - włóknistych metodą nawijania.

(Na kolejnych rysunkach przedstawiono sposoby rozwiązania prowadzenia włókien rovingu, dające różny kąt ich ułożenia: A - obrót i przesuw poosiowy formowanego zbiornika, B - obrót zbiornika wokół jego osi i osi do niego prostopadłej, C - obrót zbiornika wokół jego osi i narzędzia prowadzącego włókno wokół własnej osi i jego poosiowy przesuw.)

1 - bobiny rovingu, 2 - wanna z żywicą używaną do nasycenia włókna, 3 - włókno przesycone żywicą, 4 - mechanizm przesuwania formowanego zbiornika, 5 - cylinder - pozytywna forma, na której prowadzi się nawijanie włókna.

### 5.7.3. Przeciąganie

Przeciąganie /pultruzja/ jest to sposób produkcji wyrobów kompozytowych polegający na przeciągnięciu wstępnie przesyconych w kąpeli płynnej żywicy termoutwardzalnej włókien zbrojenia przez ogrzewaną dyszę (rys. 5.41. p. 4). Po przejściu przez dyszę wyrób jest wygrzewany dla przeprowadzenia pełnego usieciowania żywicy, a następnie schładzany i cięty na odcinki o odpowiedniej długości. W ten sposób mogą być wytwarzane pręty, płyty itp. wyroby z kompozytów poliestrowo- lub epoksydowo-szklanych.



Rys. 5.41. Schemat otrzymywania prętów lub z kompozytów metodą przeciągania  
 1- nawoje rovingu włókna wzmacniającego, 2- wanna z żywicą termoutwardzalną, 3- rolki prowadzące włókno, 4- dysza formująca, 5- ogrzewana dysza, 6- produkowany wyrób (pręt, płyta itp.), 7- rolki ciągnące, 8- piła tarczowa.

## 5.8. Symulacja komputerowa procesów przetwórstwa tworzyw sztucznych

W ostatnich kilkunastu latach rozwinęła się na bardzo dużą skalę pokaźna grupa programów o ogólnej nazwie CAE (Computer Aided Engineering), których przeznaczeniem jest komputerowe wspomaganie prac inżynierskich. Do tej grupy należą programy wspomagające projektowanie kształtek pod względem wytrzymałościowym (CAD - Computer Aided Design) i ich optymalizację prowadzącą do takiej zmiany konstrukcji wyrobu, aby dla założonych obciążeń uzyskać pogrubienie w miejscach narażonych na działanie większych naprężeń, a pocienienie w przekrojach mniej odpowiedzialnych. Pozwala to na minimalizację masy kształtki, a przez to na zmniejszenie zużycia tworzywa. Kolejną grupą programów są takie, które pozwalają na wspomaganie procesów wytwarzania (CAM - Computer Aided Manufacturing). Te programy dają możliwość symulacji różnych procesów technologicznych przy założonym ich modelu. W ten sposób z interesującej nas dziedziny przetwórstwa tworzyw sztucznych wymienić szereg technik, które w różnym stopniu zostały ujęte w tych programach:

- ◇ wytłaczanie jedno- i dwuślimakowe (proces uplastyczniania ślimakowego i płynięcia w głowicy), systemy: ANSYS® POLYFLOW®,
- ◇ wtryskiwanie termoplastów (proces wypełniania gniazda, chłodzenia formy, paczenia się i skurczu wypraski po wyjęciu z formy), programy: Autodesk Moldflow Insight (AMI), CADMOULD, Moldex3D, SIGMASOFT,

- ◇ wtryskiwanie tworzyw zdolnych do sieciowania (duropplastów i elastomerów), programy: Autodesk Moldflow Insight, CADMOULD, Moldex3D
- ◇ wtryskiwanie z tłokiem gazowym, systemy: Autodesk Moldflow Insight, CADMOULD, Moldex3D, SIGMASOFT
- ◇ projektowanie i otrzymywanie kompozytów, pakiety: NX, CATIA.

Ogólnie można stwierdzić, że wszystkie te programy podczas symulacji procesów wykorzystują założony model zachowania się tworzywa w trakcie przetwórstwa oraz metodę elementów skończonych jako przybliżony sposób realizacji obliczeń. Część programów CAE jest skierowana na symulację określonego procesu technologicznego. Inne, zintegrowane, dają możliwość połączenia w jednym systemie projektowania, obciążania modelu, symulacji procesu przetwórczego, bezpośredniego uwzględnienia wyników tej symulacji w korekcie projektu kształtki i sterowania wykonania za pomocą obrabiarek numerycznych modelu lub narzędzi (formy wtryskowej, wkładki gniazda formującego itp.). Ostatnio obserwuje się pełną integrację tego typu programów: połączenie wyników symulacji procesu z budową narzędzia (formy wtryskowej) w programie CAD. Przykładem mogą tu służyć: AMI wraz z rozbudowanymi o konstrukcję form wtryskowych modułami programu Autodesk Inventor. Podobna integracja dokonuje się pomiędzy produktem firmy CoreTech – Moldex3D a programem CAD firmy Siemens PLM Software – NX.

### **5.9. Zastosowanie symulacji komputerowej procesu w technologii wtryskiwania (Programy Moldflow Plastic Insight oraz Moldex3D/eDesign)**

Szybki rozwój informatyki w ostatnich kilkunastu latach spowodował, iż wkroczyła ona nie tylko do sterowania maszynami i procesami technologicznymi, ale i, w powiązaniu z innymi dziedzinami techniki, do tzw. symulacji procesowej. Dzięki temu radykalnie został uproszczony i przyspieszony etap projektowania nowych wyrobów (*Computer Aided Design*) oraz badania i wytwarzania ich prototypów (*Computer Aided Engineering, Rapid Technology* - np.: stereolitografia itp.), a także produkcji oprzyrządowania (*Computer Aided Machining*). Ważną rolę w tych zastosowaniach informatyki odgrywają procesy przetwórstwa tworzyw polimerowych, a wśród nich wytłaczanie i wtryskiwanie. Ze względu na rozpowszechnienie wtryskiwania i dużą różnorodność produktów otrzymywanych z wielu typów i rodzajów przetwarzanych tworzyw, a co za tym idzie trudności ze skutecznym projektowaniem wyprasek i form pozbawionych wad konstrukcyjnych pojawiło się wiele różnych programów do symulacji tego procesu. Stopniowo, w wyniku rywalizacji pomiędzy producentami tych programów następowała eliminacja lub wchłanianie produktów mniej konkurencyjnych, bądź

słabszych ekonomicznie partnerów. W ten sposób na przykład firma Moldflow wykupiła producenta wyspecjalizowanego w dziedzinie symulacji wtryskiwania programu C-Mold (produkt ten zniknął z rynku). W przypadku producentów bardziej kompleksowych programów CAD/CAE, nastąpiło wyeliminowanie ich modułów symulacji wtryskiwania i włączenie w to miejsce produktów firmy Moldflow: MPA i AMI (dotyczy to na przykład firmy EDS i programu I-DEAS). W wyniku tych procesów na rynku pozostało praktycznie kilka programów: Moldflow (firma Moldflow Ltd – Australia, USA), Cadmould (firmy Simcon - Niemcy, USA, Kanada) i Moldex3D (firmy CoreTech System Co., Ltd - Tajwan). Spośród nich najbardziej rozpowszechnione i oferujące symulację różnych modyfikacji techniki wtryskiwania są programy firmy Moldflow. Ta firma jako pierwsza w 1978 wprowadziła na rynek oprogramowania system o nazwie Moldflow, pozwalający na symulację płynięcia tworzyw polimerowych w formie wtryskowej.

Spośród obecnych na rynku programów komputerowych służących do symulacji wtryskiwania tworzyw polimerowych najstarszymi i najbardziej rozpowszechnionymi systemami są produkty firmy Moldflow Ltd. Produktami tej firmy są programy: *Moldflow Part Adviser* (MPA) i *Moldflow Mold Adviser* (MMA), które pozwalają na wspomaganie projektowania wyprasek i form wtryskowych. Są one jednak dość uproszczone i ograniczone do symulacji procesu tradycyjnego wtryskiwania termoplastów.

Zdecydowanie bardziej zaawansowanym i rozbudowanym systemem jest pakiet *Autodesk Moldflow Insight* (AMI), który pozwala na symulację procesową wielu modyfikacji tej technologii, takich jak:

- wtryskiwanie termoplastów oraz duroplastów,
- wtryskiwanie wspomagane gazem,
- wtryskiwanie dwukomponentowe,
- wtryskiwanie wyprasek mikroporowatych (MU-Cell)
- technikę RIM,
- enkapsulację

AMI stosowany jest także do wspomaganie i optymalizacji konstrukcji wyprasek, gniazd formujących i układów wlewowych, doboru optymalnych parametrów przetwórstwa, określenia skali wpływu różnych parametrów technologicznych na prawidłowy przebieg procesu.

Od kilkunastu lat dostępny jest także na rynku oprogramowania program Moldex3D (produkcji firmy CoreTech System Co., Ltd – Tajwan, lata 1989-1995), który oferuje



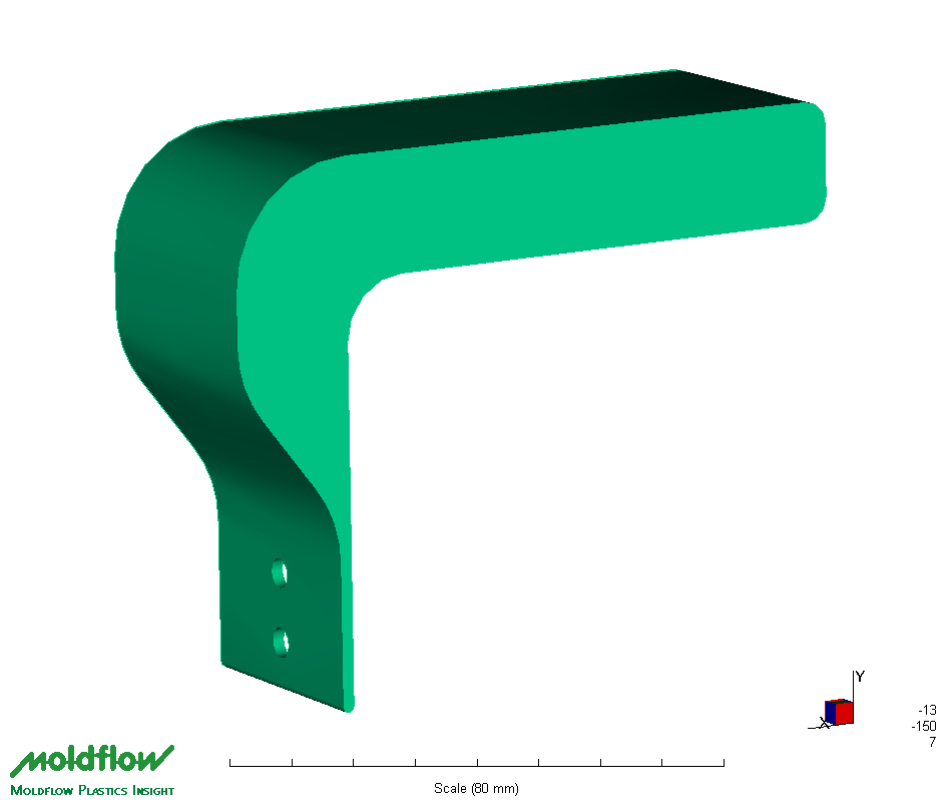
symulację komputerową wtryskiwania w dwóch wersjach: Moldex3D/eDesign oraz Moldex3D/Solid. Są to programy, które pozwalają na symulację wypełniania formy, jej chłodzenia oraz paczenia powtryskowego wyprasek wykorzystując do tego celu modele trójwymiarowe. Programy te pozwalają na symulację wtryskiwania termoplastów, duroplastów oraz hermetyzacji microchipów.

W obecnym wykładzie omówione zostaną oba konkurencyjne programy, co pozwoli zapoznać się z efektami ich działania. Obydwa programy opierają się na analizie MES (w przypadku programu Moldex3D jest to metoda objętości skończonych) oraz fizycznych i matematycznych modelach właściwości tworzyw polimerowych oraz procesów. Są bardzo pomocne we wspomaganiu pracy konstruktora i/lub technologa, ale należy sobie zdawać sprawę, że nie uwzględniają one wszystkich możliwych elementów pracy maszyny i formy.

#### 5.9.1. Sposób wykonania symulacji wtryskiwania za pomocą programu AMI

##### 5.9.1.1. Budowa i/lub zaimportowanie modelu kształtki do symulacji

Pierwszą czynnością przed wykonaniem symulacji wtryskiwania jest zbudowanie wirtualnego modelu projektowanej kształtki. Czynność ta jest wykonywana najczęściej w wyspecjalizowanych programach do budowy geometrii modeli: CATIA, Unigraphics, I-DEAS, ParaSolid, ProEngineer itp. Wykonane modele mogą być przeniesione do programu AMI, podobnie jak w przypadku MPA lub MMA, w wielu różnych formatach stosowanych przez systemy CAD: STL, IGES oraz formaty charakterystyczne dla wybranych programów CAD. W ten sposób można zaimportować bryłę modelu (pliki typu STL lub IGES) lub modelowaną kształtkę wraz z naniesioną siatką elementów skończonych wraz układem wlewowym i chłodzącym (pliki importowane z wybranych programów CAD: I-DEAS - \*.unv, CATIA V5 – \*.catpart, ProEngineer – \*.prt, SolidWorks – \*.sldprt itp.). Do wykonania symulacji niezbędne jest pokrycie zaimportowanych modeli siatką elementów skończonych.

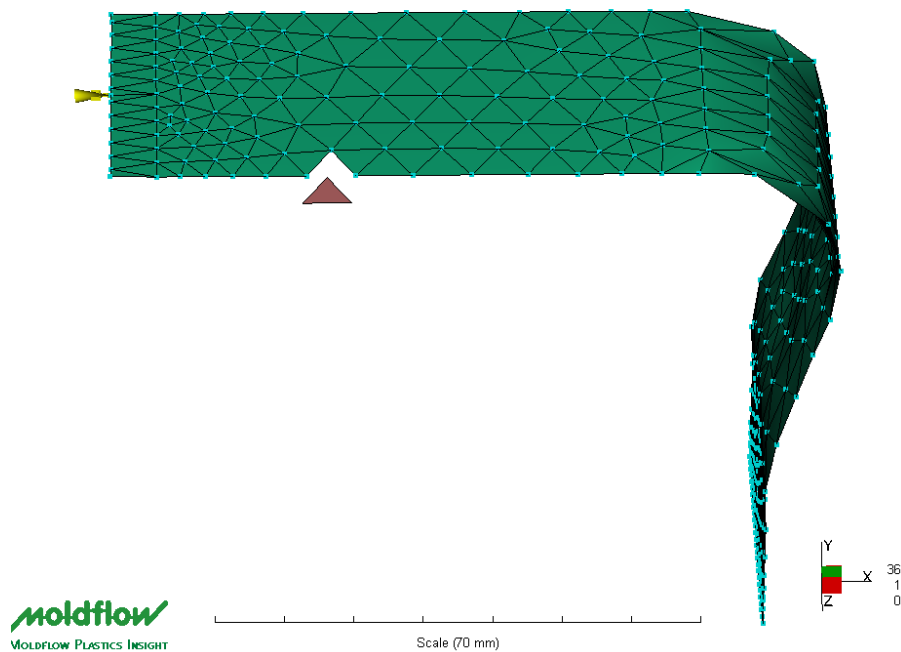


Rys. 5.42. Model STL („stereolitograficzny”) podpórki zaimportowany do programu AMI

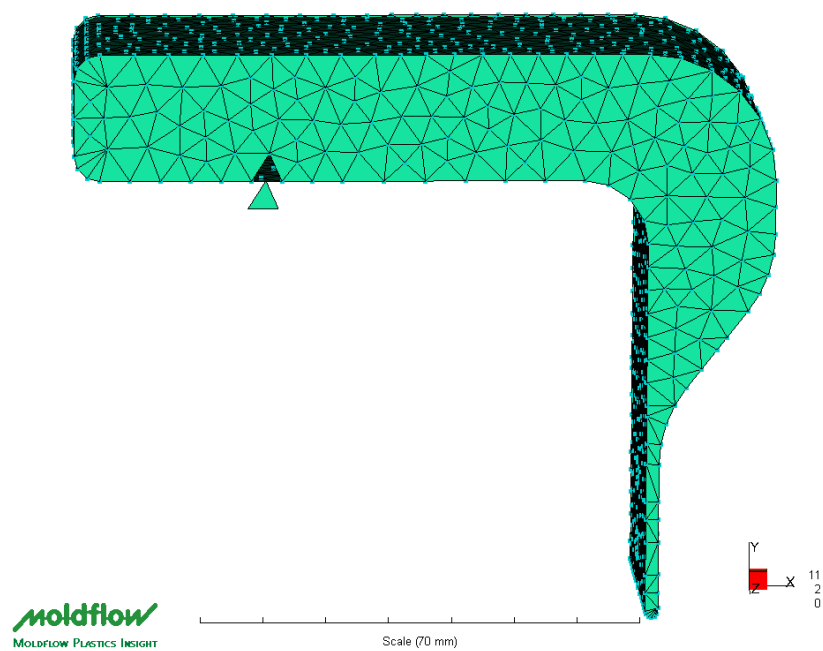
Program AMI pozwala na nałożenie dwóch rodzajów siatki płaskiej (elementy są dwuwymiarowe – trójkątne – rys. 5.43., 5.44 i 5.46. A, C, E):

dla modelu midsurface (rys. 5.43.) – wówczas model ma wygenerowaną powierzchnię środkową z grubością odpowiadającą geometrii kształtki. Na powierzchnię tę nakładane są elementy skończone.

siatka typu *DUAL DOMAIN* (rys. 5.44. oraz 5.46. A, C, E) nakładana na powierzchnię modelu bez konieczności utworzenia powierzchni środkowej, co jest niekiedy trudne, zwłaszcza dla wyprasek o złożonej geometrii.



Rys. 5.43. Model *Midplane* podpórki

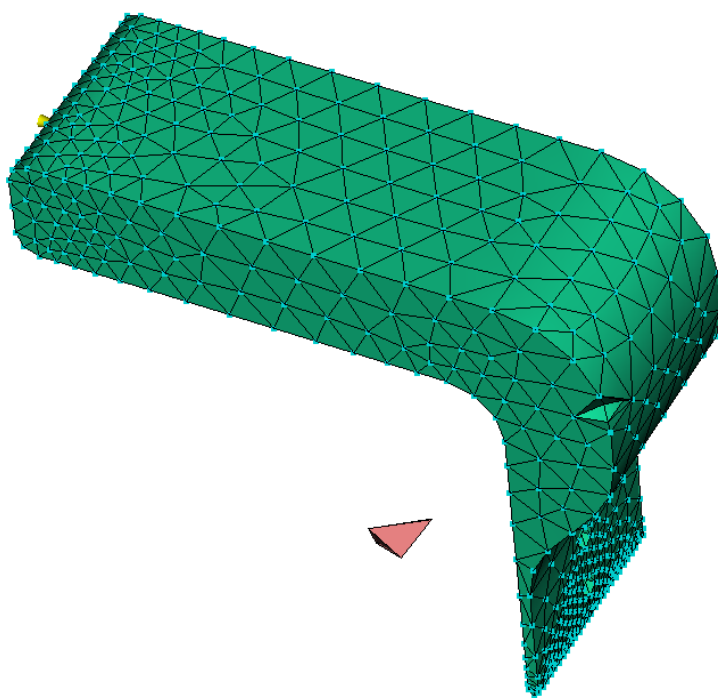


Rys. 5.44. Model siatki *Dual Domain* dla podpórki

Wytworzone oba typy płaskich siatek pozwalają na symulację płynięcia stopu polimerowego w gnieździe formującym według modelu Hele'go-Shaw'a, tzw. 2,5D lub quasi-3D. Taki model płynięcia jest przydatny do symulacji wtryskiwania wyprasek cienkościennych, zawodzi natomiast w przypadku kształtek grubościennych. Dlatego w ostatnich latach opracowane zostały narzędzia do rozwiązywania problemu trójwymiarowego płynięcia stopu, tzw. model 3D. Dla wykonania tej symulacji konieczne jest wytworzenie trójwymiarowej

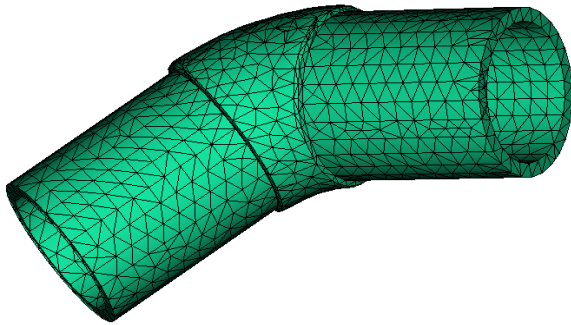
siatki elementów skończonych przez nałożenie na bryłę analizowanej kształtki elementów tetraedrycznych (rys. 5.45., 5.46. B, D, F) lub bryły innego typu, w tym przypadku sześciany, tak jak to pokazano dla programu Moldex 3D na rys. 5.47.

Po zaimportowaniu geometrii kształtki program wymaga weryfikacji siatki elementów skończonych (MES) i ewentualnego jej naprawienia, bądź zmiany jej gęstości (zmianę wymiarów elementów skończonych). AMI ma wbudowane odpowiednie narzędzia do tzw. diagnostyki i naprawy siatki MES. Za pomocą tych narzędzi wykrywane są i usuwane ewentualne dziury w zaimportowanej siatce, zbyt duże zniekształcenia elementów, elementy nakładające się na siebie itp. Pozwala to w konsekwencji na optymalizację siatki MES dla uzyskania obarczonych możliwie najmniejszymi błędami wyników symulacji. Z punktu widzenia dokładności obliczeń najlepiej przyjąć jak największą gęstość siatki MES – elementy o możliwie małych wymiarach. To zaś skutkuje dużą liczbą elementów skończonych (ES) i znacznym wydłużeniem czasu obliczeń. Dla przykładu podam, że wykonanie symulacji chłodzenia, wypełniania i paczenia (*Cool, Flow, Warp*) dla siatki MES 3D niewielkiego modelu złożonego z 13 118 elementów zajęło naszemu komputerowi (z procesorem Pentium 4, 1,8 GHz o pamięci RAM 512 MB) około 32 min. Dla tego samego modelu pokrytego gęstszą siatką, złożoną z 22 306 ES, przy założeniu identycznych parametrów analizy obliczenia trwały prawie 69 min.

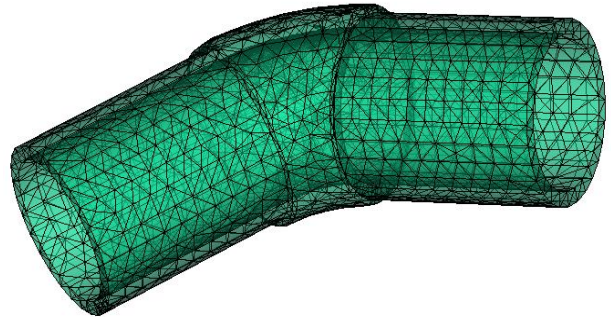


Rys. 5.45. Model 3D z naniesioną siatką zbudowaną z elementów tetraedrycznych

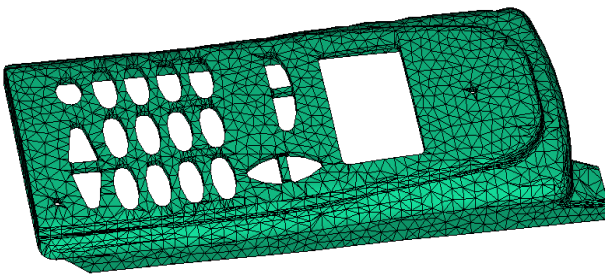
A)



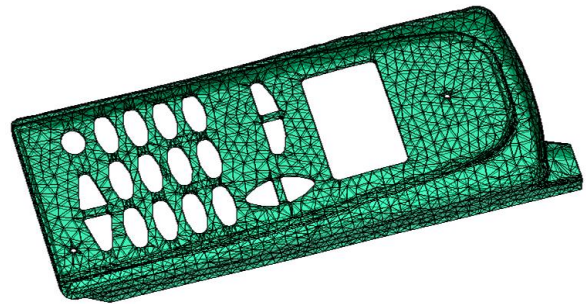
B)



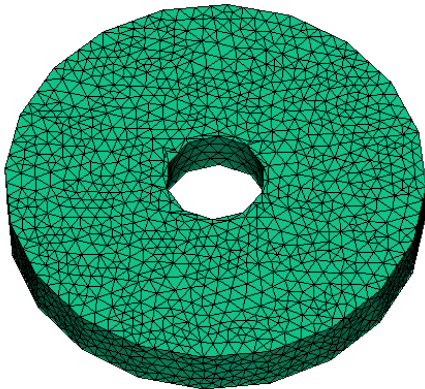
C)



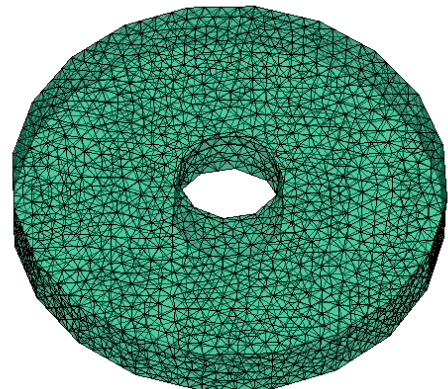
D)



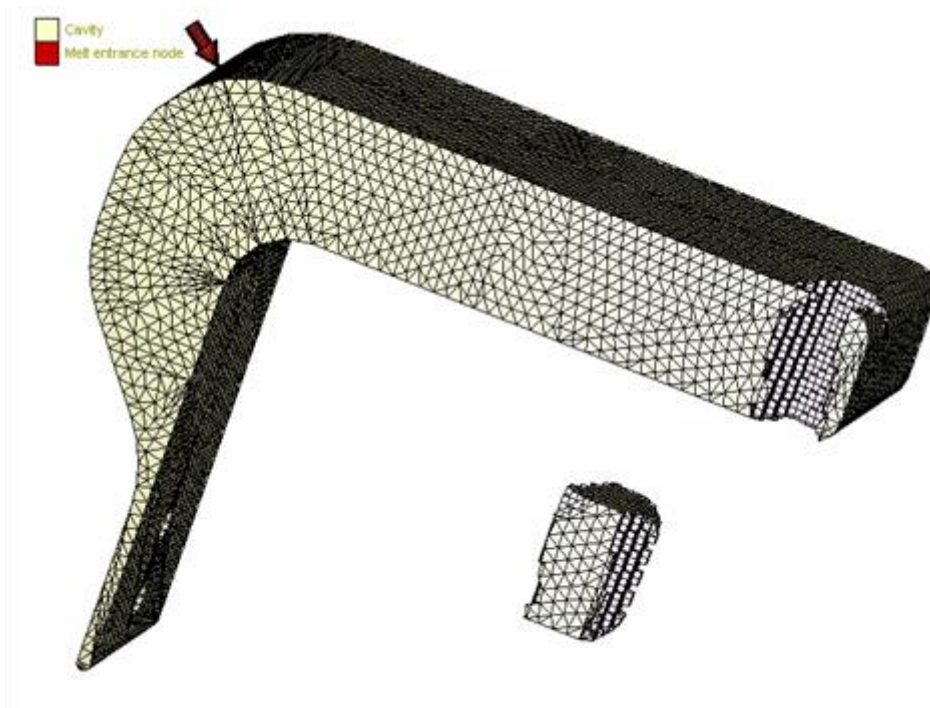
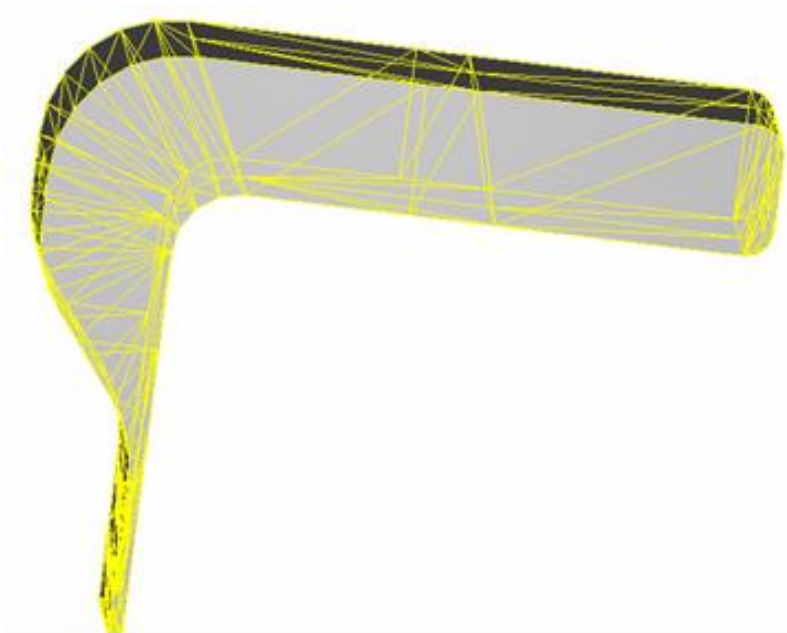
E)



F)



Rys. 5.46. Modele wyprasek zaimportowane do programu AMI z naniesioną siatką elementów skończonych: płaskich (trójkąty) – siatka typu *Dual Domain* (A, C, E) i przestrzennych (tetraedry) – siatka typu 3D (B, D, F)



Rys. 5.47. Model STL („stereolitograficzny”) kształtki zaimportowany do programu Moldex3D/R9.1 Designer oraz ten model z nałożoną siatką objętości skończonych MES



### **5.9.1. PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA SYMULACJI KOMPUTEROWEJ PROCESU W TECHNOLOGII WTRYSKIWANIA**

W obecnym skrypcie omówione zostaną dwa konkurencyjne programy, co pozwoli zapoznać się z efektami ich działania. Obydwa programy opierają się na analizie MES (w przypadku programu Moldex3D jest to metoda objętości skończonych) oraz fizycznych i matematycznych modelach właściwości tworzyw polimerowych oraz procesów. Są bardzo pomocne we wspomaganianiu pracy konstruktora i/lub technologa, ale należy sobie zdawać sprawę, że nie uwzględniają one wszystkich możliwych elementów pracy maszyny i formy.

#### **Sposób wykonania symulacji wtryskiwania za pomocą programu AMI**

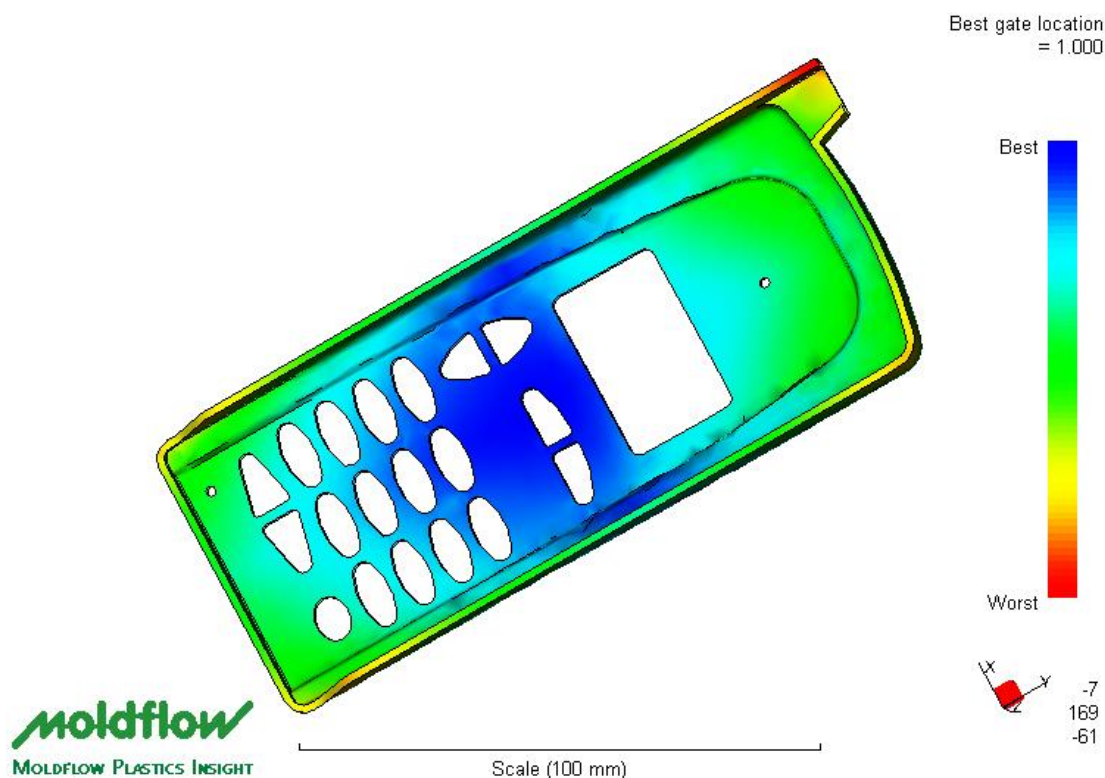
Budowa i/lub zaimportowanie modelu kształtki do symulacji

Pierwszą czynnością przed wykonaniem symulacji wtryskiwania jest zbudowanie wirtualnego modelu projektowanej kształtki. Czynność ta jest wykonywana najczęściej w wyspecjalizowanych programach do budowy geometrii modeli: CATIA, Unigraphics, I-DEAS, ParaSolid, ProEngineer itp. Wykonane modele mogą być przeniesione do programu AMI, podobnie jak w przypadku MPA lub MMA, w wielu różnych formatach stosowanych przez systemy CAD: STL, IGES oraz formaty charakterystyczne dla wybranych programów CAD. W ten sposób można zaimportować bryłę modelu (pliki typu STL lub IGES) lub modelowaną kształtkę wraz z naniesioną siatką elementów skończonych wraz układem wlewowym i chłodzącym (pliki importowane z wybranych programów CAD: I-DEAS - \*.unv, CATIA V5 – \*catpart, ProEngineer – \*.prt, SolidWorks – \*.sldprt itp.). Do wykonania symulacji niezbędne jest pokrycie zaimportowanych modeli siatką elementów skończonych.

Wytworzone oba typy płaskich siatek pozwalają na symulację płynięcia stopu polimerowego w gnieździe formującym według modelu Hele'go-Shaw'a, tzw. 2,5D lub quasi-3D. Taki model płynięcia jest przydatny do symulacji wtryskiwania wyprasek cienkościennych, zawodzi natomiast w przypadku kształtek grubościennych. Dlatego w ostatnich latach opracowane zostały narzędzia do rozwiązywania problemu trójwymiarowego płynięcia stopu, tzw. model 3D. Dla wykonania tej symulacji konieczne jest wytworzenie trójwymiarowej siatki elementów skończonych przez nałożenie na bryłę analizowanej kształtki elementów tetraedrycznych.

## Optimalizacja umieszczenia punktu wtrysku (wlewka)

Zazwyczaj pierwszą wykonywaną analizą jest, podobnie jak w przypadku poprzednich programów: MPA i MMA, optymalizacja umieszczenia punktu wtrysku. Można łatwo zauważyć, że uzyskany wynik tej analizy (rys. 5.48) jest identyczny z wynikiem otrzymanym w tamtych programach. Analizę przeprowadzono dla tworzywa ABS o wskaźniku szybkości płynięcia (MFR) 4,2 g/10min.



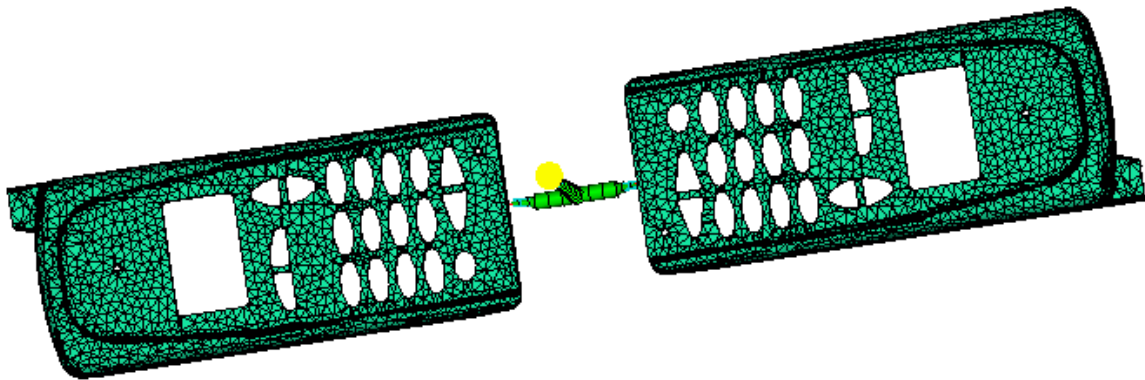
Rys. 5.48. Wynik analizy umieszczenia punktu wtrysku: kolor niebieski – najlepsze miejsce (*Best*), kolor czerwony – najgorsze (*Worst*)

Określenie zakresu optymalnych parametrów wtryskiwania (*Molding Window lub Design of Experiment*) [13].

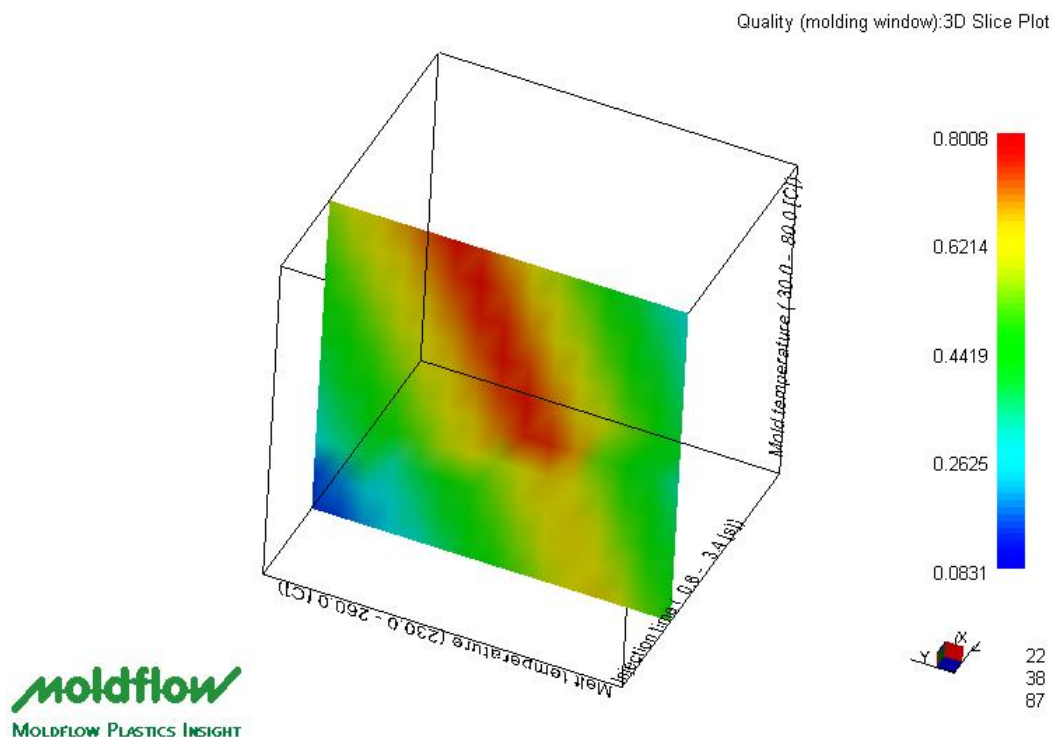
AMI, w wersji analizy *Midplane* lub *Dual Domain*, pozwala na znacznie pełniejszą ocenę wpływu różnych parametrów wtryskiwania na jakość uzyskanej wypraski. Taki zagregowany współczynnik jakości formowania otrzymywany jest na podstawie wyników obliczeń minimum temperatury czoła płynącego stopu, maksimum czasu chłodzenia, maksimum szybkości ścinania i naprężenia stycznego działającego na płynący stop. Większa wartość tego współczynnika oznacza, że proces może być prowadzony przy mniej drastycznych parametrach technologicznych (mniejsze ciśnienie wtrysku, większa wartość minimum temperatury czoła stopu, mniejsza szybkość ścinania i naprężenie styczne oraz



krótszy czas chłodzenia). Wyniki otrzymane dla kształtki pokazanej na rys. 5.49 przedstawiono w postaci trójwymiarowego wykresu na rys. 5.50. Uzyskany wykres pozwala na określenie optymalnego zakresu głównych parametrów wypełniania: czasu wtrysku, temperatury formy i temperatury wtrysku, gwarantujących uzyskanie wyprasek najlepszej jakości. Jest to obszar zaznaczony czerwonym kolorem na płaszczyźnie przecinającej przestrzeń wykresu dla czasu wtrysku 1,0 s. Dla tego czasu optymalny zakres parametrów jest dość rozległy i zawiera się pomiędzy następującymi wartościami temperatury wtrysku: 240 a 255 °C oraz temperatury formy: 45 a 80 °C.



Rys. 5.49. Dwugniazdowy układ wtryskiwania górnej obudowy telefonu komórkowego przygotowany do analizy *DoE*



Rys. 5.50. Przewidywana jakość wypraski jako funkcja temperatury wtrysku: 230-260 °C (*Melt temperature*), temperatury formy: 30-80 °C (*Mold temperature*) i czasu wtrysku: 0,6-3,4 s (*Injection time*). Czerwonym kolorem zaznaczone jest pole parametrów pozwalających na otrzymanie kształtki o optymalnej jakości.

Ta wersja programu AMI pozwala także na wykonanie ocenę wagi wpływu wybranych parametrów na określone cechy wypraski: skurcz objętościowy, wielkość zapadnięć, masa, jakość oraz na parametry procesu: ciśnienie wtrysku, siłę rozwierającą formę, naprężenie styczne, szybkość ścinania i temperaturę czoła płynącego stopu (tzw. analiza *Design of Experiment – DoE*). Wyniki przeprowadzonej analizy *DoE* dla dwukrotnej formy na obudowę telefonu komórkowego z ABS przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 5.2. Symulacja istotności wpływu wybranych parametrów wtryskiwania na analizowane właściwości kształtek oraz warunki procesu formowania dla dwóch typów ABS

Właściwość		Waga wpływu parametru na wymienioną właściwość, %					
		$T_i$	$T_m$	$t_i$	$t_p$	$\Delta g$	$\Delta p_p$
Temperatura czoła płynącego stopu	A <sub>1</sub>	30,3	14,3	52,9	0,3	1,4	0,6
	A <sub>2</sub>	76,9	6,0	14,5	0,3	0,9	1,1
Napężenie styczne	A <sub>1</sub>	14,7	5,2	75,3	0,0	0,1	2,9
	A <sub>2</sub>	14,9	13,6	29,5	0,6	20,9	20,0
Wewnętrzne ciśnienie wtrysku	A <sub>1</sub>	28,9	28,9	30,4	2,7	3,2	3,2
	A <sub>2</sub>	21,1	1,0	61,3	0,0	14,3	2,1
Siła rozwierająca formę	A <sub>1</sub>	0,9	0,1	81,7	0,8	1,5	14,9
	A <sub>2</sub>	15,8	3,4	1,9	0,1	25,1	53,1
Skurecz objętościowy	A <sub>1</sub>	3,6	31,8	20,1	41,2	0,0	3,4
	A <sub>2</sub>	1,9	3,4	48,5	27,9	2,8	0,7
Współczynnik zapadnięć	A <sub>1</sub>	0,1	5,7	9,2	73,2	1,5	0,1
	A <sub>2</sub>	41,7	2,1	1,7	47,4	6,6	0,3
Masa kształtki	A <sub>1</sub>	0,1	2,8	4,0	3,4	78,9	10,8
	A <sub>2</sub>	1,5	2,0	5,6	3,6	86,6	0,0
Czas cyklu wtryskowego	A <sub>1</sub>	9,6	0,2	0,5	80,0	10,0	0,3
	A <sub>2</sub>	0,3	35,5	4,3	23,9	35,5	0,3
Ogólne kryterium jakości wypraski	A <sub>1</sub>	0,0	4,5	35,1	49,6	5,7	0,3
	A <sub>2</sub>	0,7	3,3	63,4	0,3	6,5	23,2

Zakres zmienności analizowanych parametrów wtryskiwania:

- temperatura wtrysku ( $T_i$ ): 225, 245, 265 °C;
- temperatura formy ( $T_m$ ): 35, 55, 75 °C
- czas wtrysku ( $t_i$ ): 0,1; 1,0; 1,9 s;
- czas docisku ( $t_p$ ): 0,6; 6,0; 11,4 s;
- mnożnik nominalnej grubości wypraski ( $\Delta g$ ): 0,95; 1,00; 1,05;
- mnożnik profilu ciśnienia docisku ( $\Delta p_p$ ): 0,9; 1,0; 1,1.

A<sub>1</sub> – ABS o wskaźniku płynięcia 4,2 g/10min

A<sub>2</sub> – ABS o wskaźniku płynięcia 33 g/10min

Uzyskane dla dwóch typów ABS wyraźnie różniących się płynnością wyniki symulacji (Tabela 5.2.) pozwalają stwierdzić, że:

- dla tworzywa o małej płynności (A<sub>1</sub>) na temperaturę czoła płynącego stopu największy wpływ ma czas wtrysku, podczas gdy dla A<sub>2</sub> duża płynność tego polimeru sprawia, że decydującym parametrem jest temperatura wtrysku. Podobnie ma się rzecz z napężeniem stycznym, na które dla tworzywa A<sub>1</sub> decydujący miał również czasu wtrysku. Długi czas – to mała szybkość wypełniania gniazda i większe schłodzenie czoła stopu, co przy dużej lepkości polimeru wywołuje znaczny wzrost napężenia stycznego.
- na wielkość zapadnięć największy wpływ dla polimeru A<sub>1</sub> ma czas docisku, zapewniający dobre wypełnienie gniazda tworzywem o większej lepkości. W przypadku A<sub>2</sub> wpływ

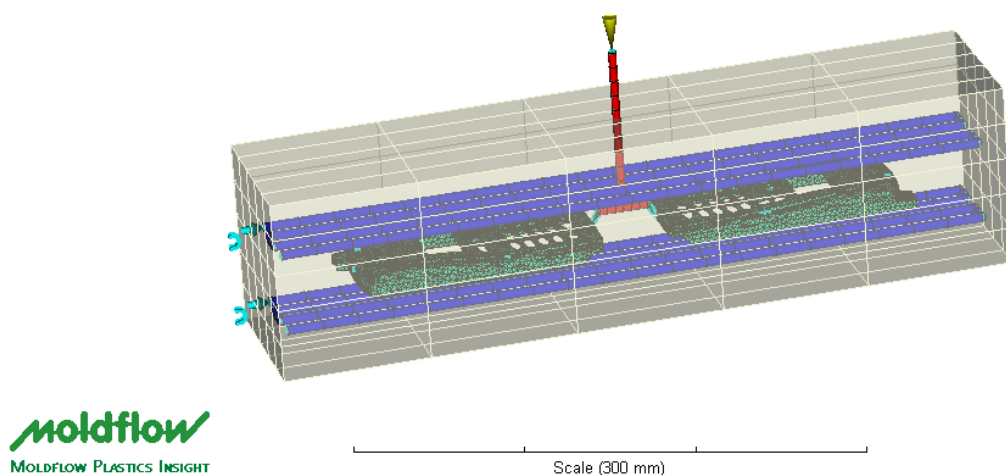
rozkłada się mniej więcej jednakowo pomiędzy temperaturę wtrysku i czas docisku. Nieco podobnie jak poprzednio przedstawia się wpływ czasu docisku na skurcz objętościowy wyprasek.

- podobnie można wytłumaczyć zmianę decydującego wpływu czasu wtrysku na ogólne kryterium jakości wypraski dla tworzywa A<sub>1</sub> na niemal zrównoważony wpływ czasu docisku i czasu wtrysku dla ABS A<sub>2</sub>.

Dokładna interpretacja otrzymanych wyników symulacji pozwala na świadomy i ułatwiony dobór parametrów przetwórczych wtryskiwania dla wybranej kształtki, konstrukcji formy i rodzaju tworzywa.

### Analiza wtryskiwania

Analizę wtryskiwania wybranej kształtki - prototypowej lub istniejącej – oraz układu formującego poprzedza zbudowanie ich geometrii (rys. 5.51.).



Rys. 5.51. Model dwugniazdowej formy na górną obudowę telefonu komórkowego przygotowany do analizy wtryskiwania (nałożone ES typu *Dual Domain*)

Analizę wtryskiwania za pomocą programu AMI dla siatki typu *Midplane* lub *Dual Domain*, poza omówionymi w poprzednich punktach 2.3. i 2.4. elementami, można przeprowadzić według następujących opcji i sekwencji:

- S1. zrównoważenie płynięcia w kanałach dopływowych (*Runner Balance*) – szczególnie istotne w przypadku szeregowego ułożenia gniazd wtryskowych lub w przypadku tzw. form rodzinnych
- S2. wypełnianie (*Fill*)
- S3. wypełnianie i docisk (*Fill + Pack*)
- S4. chłodzenie (*Cool*)
- S5. chłodzenie, wypełnianie i docisk (*Cool, Fill + Pack*)
- S6. chłodzenie, wypełnianie, docisk i paczenie (*Cool, Fill + Pack, Warp*)
- S7. wypełnianie, chłodzenie, wypełnianie + docisk i paczenie (*Fill, Cool, Flow, Warp*)
- S8. wypełnianie + docisk, chłodzenie, wypełnianie + docisk i paczenie (*Flow, Cool, Flow, Warp*)
- S9. chłodzenie, wypełnianie, docisk i skurcz (*Cool, Fill + Pack, Shrink*)
- S10. wypełnianie, chłodzenie, wypełnianie + docisk i skurcz (*Flow, Cool, Flow, Shrink*)
- S11. optymalizacja procesu wypełniania (*Proces Optimization (Fill)*)

## S12. optymalizacja wypełniania i docisku (*Proces Optimization (Fill + Pack)*)

Dla modelu płynięcia 3D (siatka tetraedrycznych ES) dostępne są następujące analizy:

3D-1. wypełnianie (*Fill*)

3D-2. wypełnianie i docisk (*Fill + Pack*)

3D-3. chłodzenie (*Cool*)

3D-4. docisk (*Packing standalone*)

3D-5. chłodzenie, wypełnianie i docisk (*Cool, Fill + Pack*)

3D-6. chłodzenie, wypełnianie, docisk i paczenie (*Cool, Fill + Pack, Warp*)

3D-7. wypełnianie, docisk i paczenie (*Fill + Pack, Warp*)

Ze względu na konieczność zwięzłego omówienia możliwości programu AMI przedstawimy tutaj wyniki analizy typu S8 i 3D-6 dla symulacji wtryskiwania kształtki dla dwukrotnej formy o geometrii pokazanej na rys. 5.

### 2.5. Analiza wypełniania z dociskiem, chłodzenia i paczenia (*Flow, Cool, Flow, Warp*) – model dla siatki ES typu *Dual Domain*

Do analizy wtryskiwania wybrano tworzywo ABS o nazwie Cicolac G364 i małej płynności (MFR = 4,2 g/10 min). Założono następujące parametry przetwórcze:

- temperatura wtrysku 245 °C
- temperatura formy 55 °C
- czas wtrysku – 0,8 s
- programowana szybkość wtrysku:

skok ślimaka, %	szybkość wtrysku, % maksymalnej
0,0	20,0
20,0	60,0
40,0	100,0
60,0	100,0
80,0	90,0
100,0	20,0

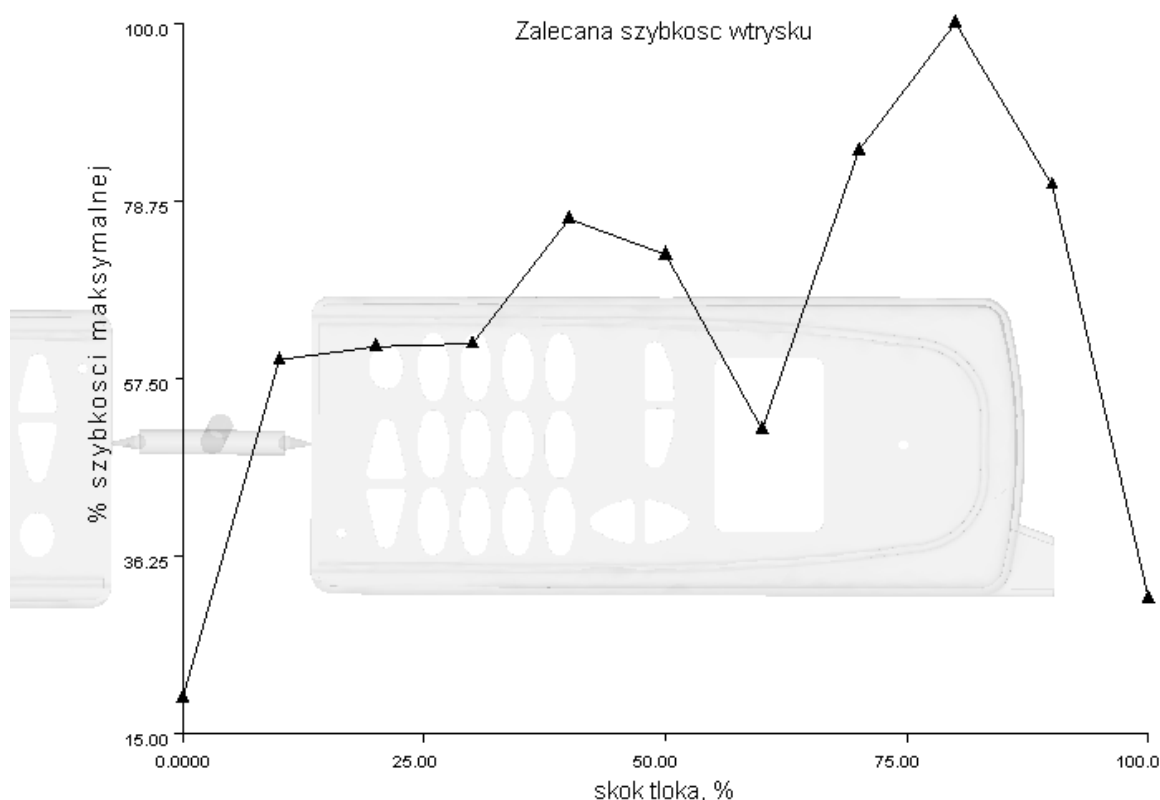
- moment przełączenia z wtrysku na docisk – po osiągnięciu 99 % wypełnienia gniazd formy
- ciśnienie docisku zmienne w czasie zgodnie z poniższą tabelą:

czas docisku, s	ciśnienie docisku, %ciśnienia wtrysku
0,0	95
1,0	90
1,0	85
1,0	75
1,0	50
2,0	20

- czas chłodzenia – określany przez program na podstawie kryterium: temperatura wypraski – 93 °C, zawartość frakcji zestalonej – 95 %

### 2.5.1. Wyniki symulacji wypełniania gniazd z dociskiem ( $Flow = Fill + Pack$ )

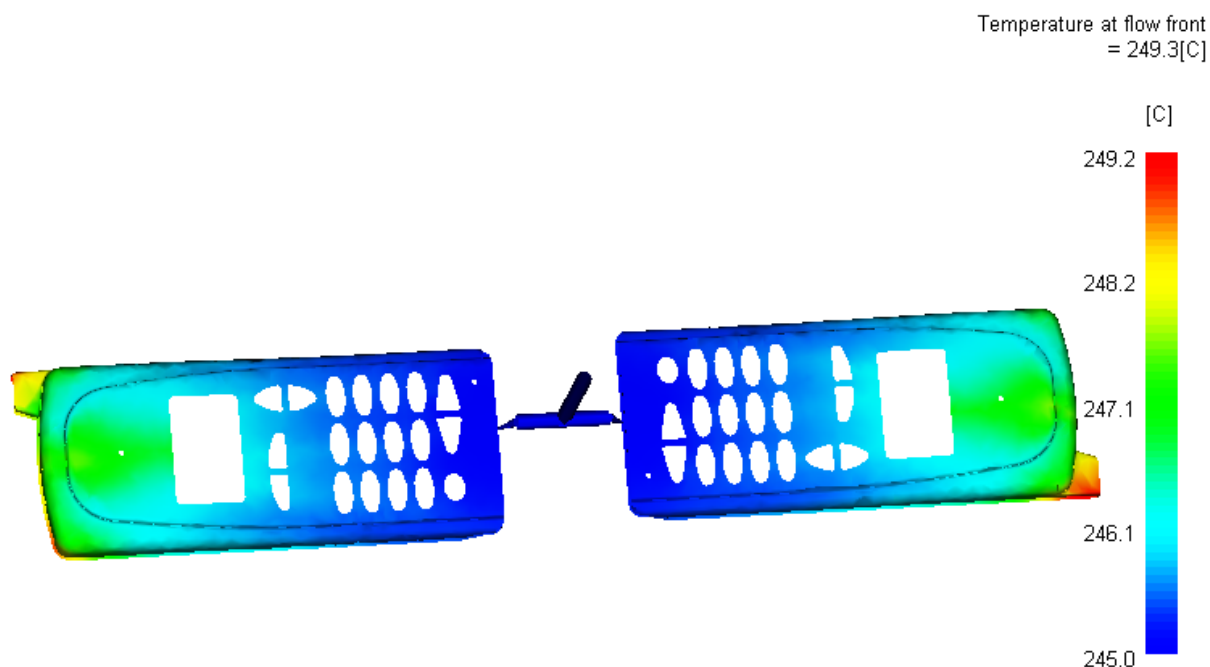
Wykonane za pomocą AMI symulacje wypełniania gniazd stopem polimerowym wraz z dociskiem pozwalają na prześledzenie wpływu parametrów wtryskiwania na tę fazę procesu. Jako pierwszy wynik tej symulacji prezentowana jest zależność zalecanej szybkości wtrysku od skoku tłoka wtryskowego (rys. 5.52). Uzyskany wykres pozwala na takie nastawienie programu szybkości wtrysku, aby zapewnić równomierne wypełnianie gniazd formujących.



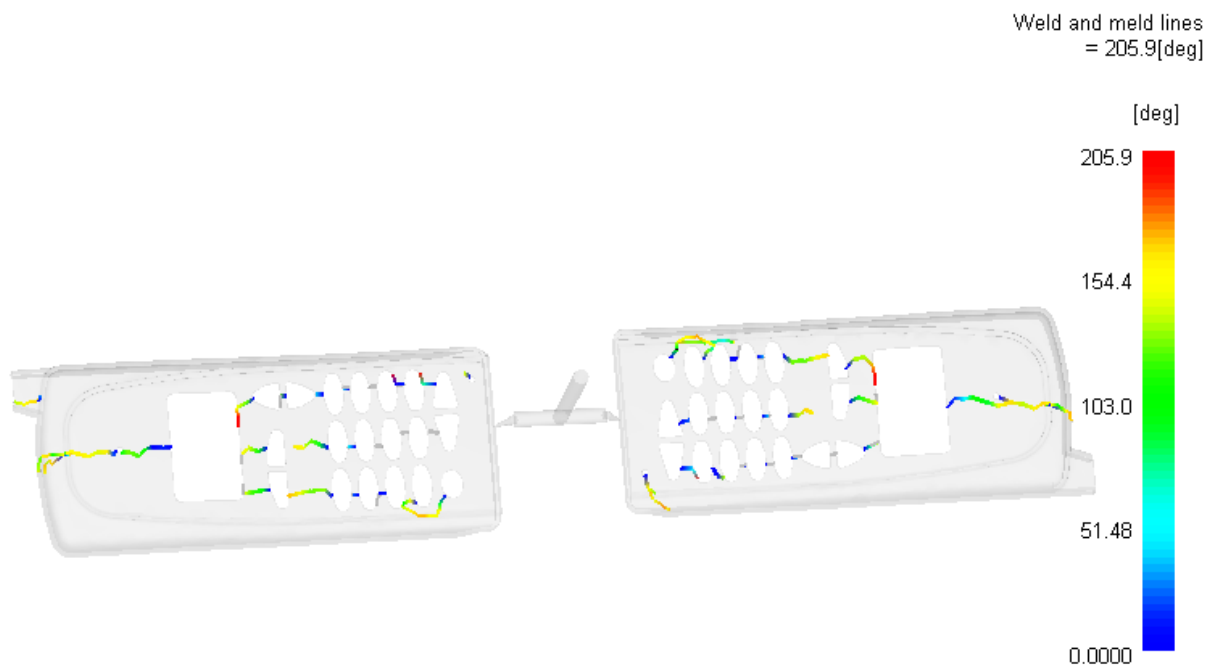
Rys. 5.52. Zalecana szybkość wtrysku w zależności od skoku tłoka wtryskarki (jako tło umieszczono kształt wypraski)

Przedstawiony na rys. 5.53. rozkład temperatury czoła stopu wypełniającego gniazda formujące pozwala zauważyć, że w dla wybranego tworzywa oraz czasu wtrysku nie następuje ani zbytne schłodzenie, ani przegrzanie (o około  $4^{\circ}\text{C}$ ) polimeru w trakcie tej fazy procesu. Najwyższą temperaturę osiąga czoło stopu za dużym prostokątnym otworem, co jest korzystne, ze względu na fakt tworzenia się w tym obszarze linii łączenia typu „weld” (rys. 8 i 9). Linie łączenia typu *weld* powstają w wyniku czołowego spotkania strumieni (kąt pomiędzy strumieniem a linią łączenia  $< 135^{\circ}$ ), podczas gdy linie typu „meld” tworzą wskutek połączenia niemal równoległe płynących strumieni (kąt pomiędzy strumieniem a

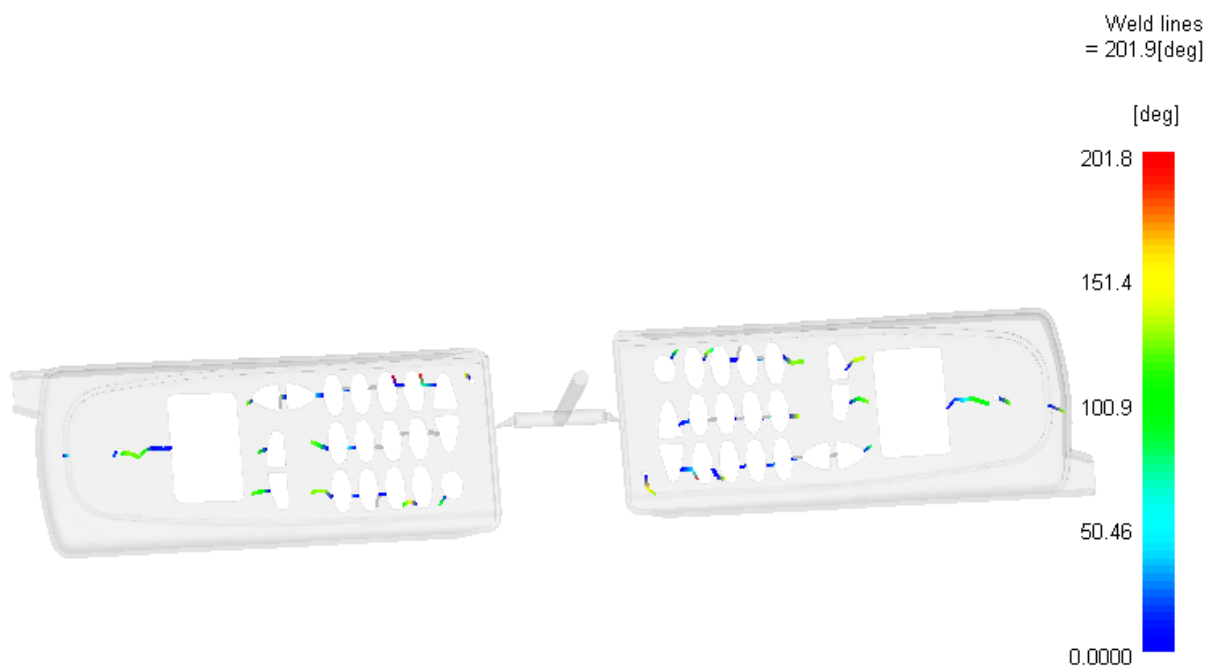
linią łączenia  $> 135^\circ$ ). Linie typu *weld* stanowią większe osłabienie wypraski niż linie typu *meld* (rys. 10). Obie wymagają jednak, aby łączące się strumienie nie były schłodzone więcej niż  $10 - 20^\circ\text{C}$  w stosunku do temperatury wtrysku. W rozpatrywanym przypadku nie mamy więc do czynienia z takim efektem.



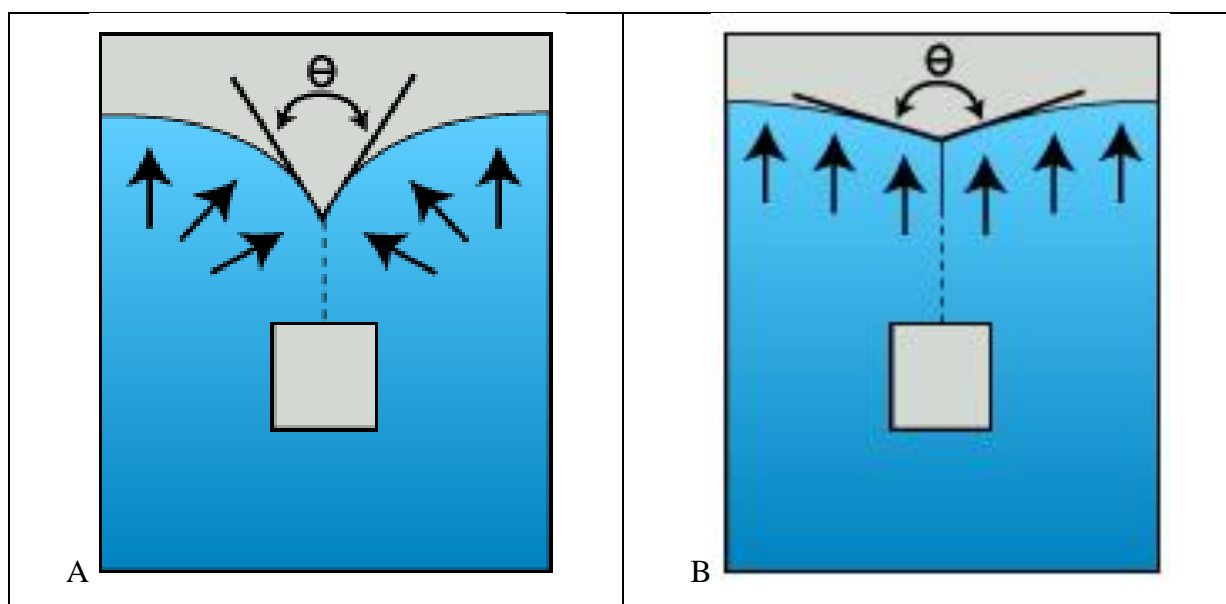
Rys. 5.53. Temperatura czoła płynącego stopu podczas wypełniania gniazd formujących



Rys. 5.54. Wykres dwóch typów linii łączenia strumieni stopu (*weld lines* i *meld lines*)

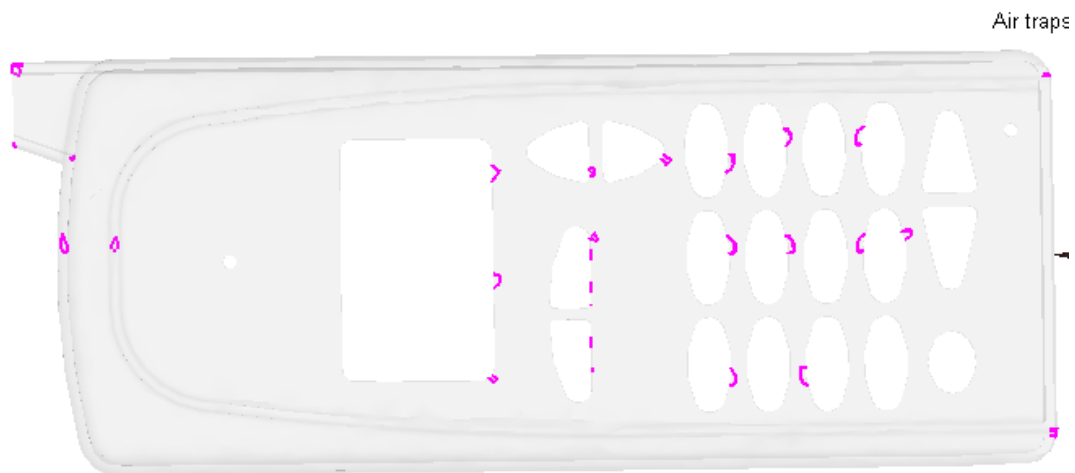


Rys. 5.55. Wykres linii łączenia strumieni stopu typu „weld”



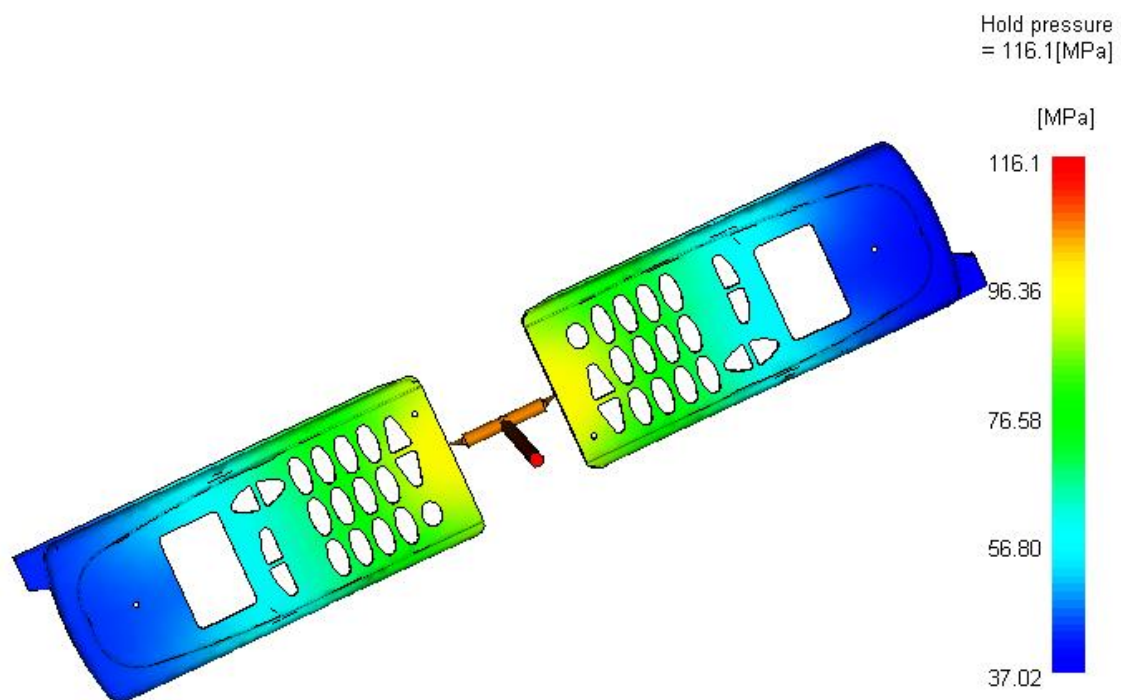
Rys. 5.56. Ilustracja osłabienia wypraski spowodowane efektem czołowego łączenia płynących strumieni stopu („weld” -A) oraz zlewania się strumieni („meld” - B). Rysunek według zakładki *Help* programu AMI



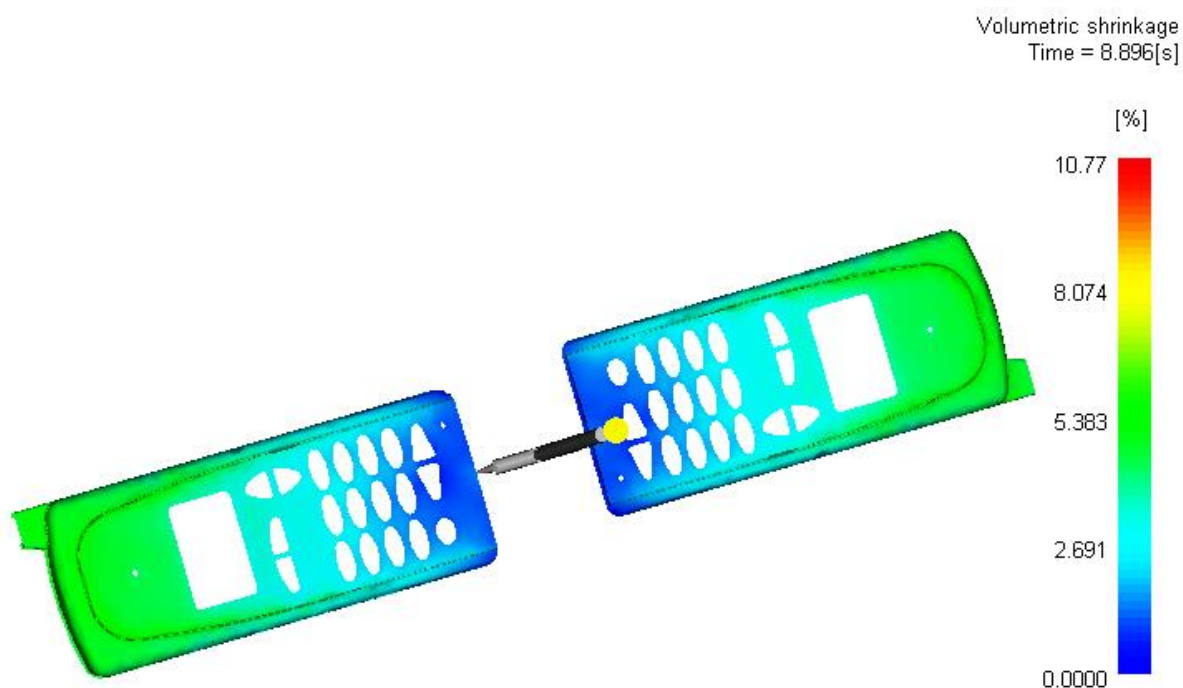


Rys. 5.57. Miejsca zamykania pęcherzyków powietrza w gnieździe formującym

Na rys. 5.57 pokazano miejsca, w których mogą być zamykane w gnieździe pęcherzyki powietrza i gdzie powinny być umieszczone kanały odpowietrzające formę.

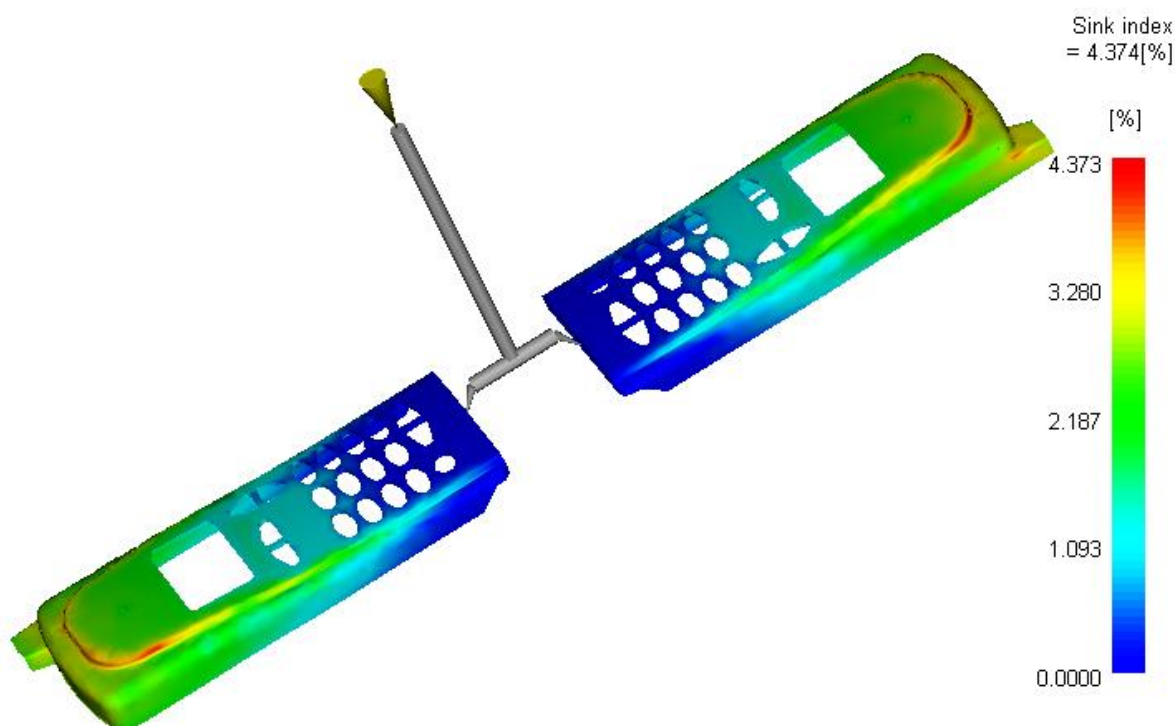


Rys. 5.58. Rozkład ciśnienia podczas fazy docisku



Rys. 5.59. Rozkład skurczu objętościowego we wtryskiwanych wypraskach

Na rys. 5.58. przedstawiono rozkład ciśnienia w gnieździe formującym w fazie docisku. Rozkład ten nie jest równomierny, co wynika z samej geometrii analizowanej kształtki. W części gniazda bliższej wlewka panuje ciśnienie około 100 MPa, podczas gdy w przeciwległej części wynosi ono zaledwie około 40 MPa. Ma to istotny wpływ na objętościowy skurcz oraz zapadnięcia na powierzchni wypraski (rys. 5.59. i 5.60), ponieważ te właściwości bardzo silnie zależą od ciśnienia docisku. Dlatego też można łatwo zauważyć, że większy skurcz i zapadnięcia powstają w części wypraski, gdzie podczas docisku panuje mniejsze ciśnienie (por. rys. 12 oraz 13 i 14). Odpowiednie wymodelowanie kształtu wypraski może zapobiec nadmiernym zapadnięciom już na etapie projektowania wyrobu i/lub formy.

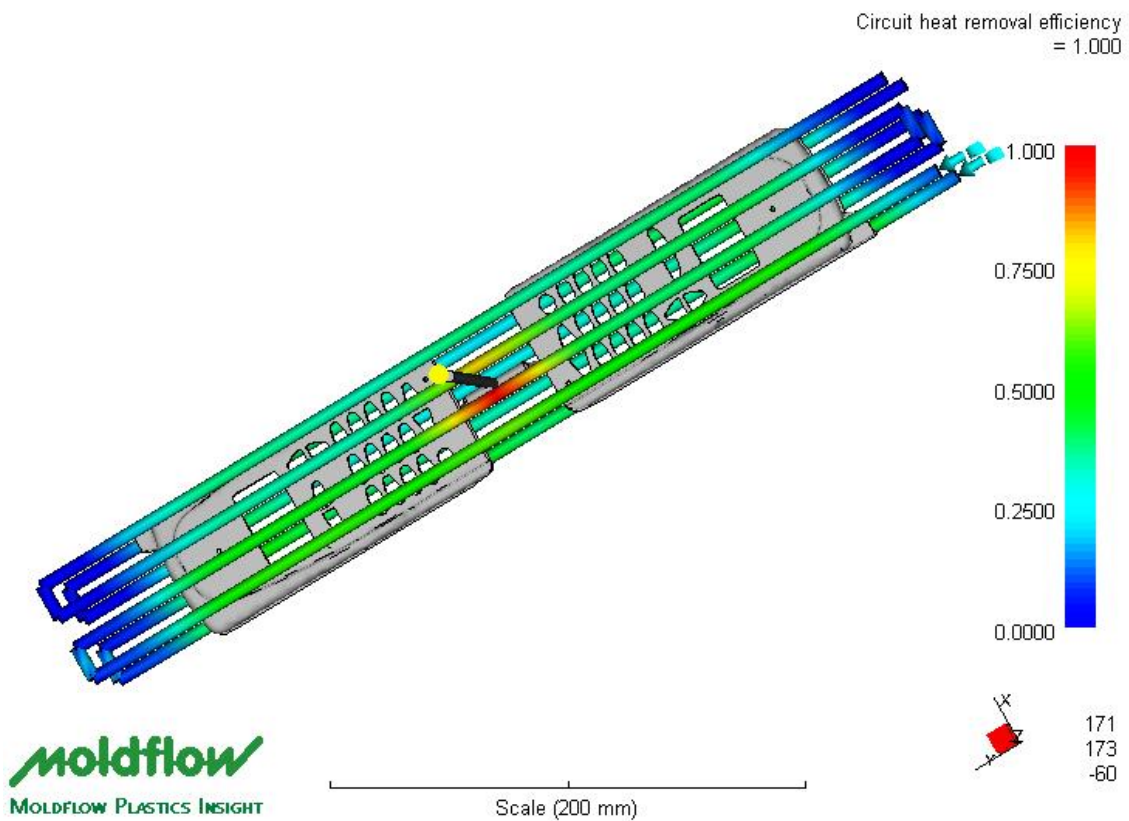


Rys. 5.60. Rozkład współczynnika zapadnięć we wtryskiwanych wypraskach

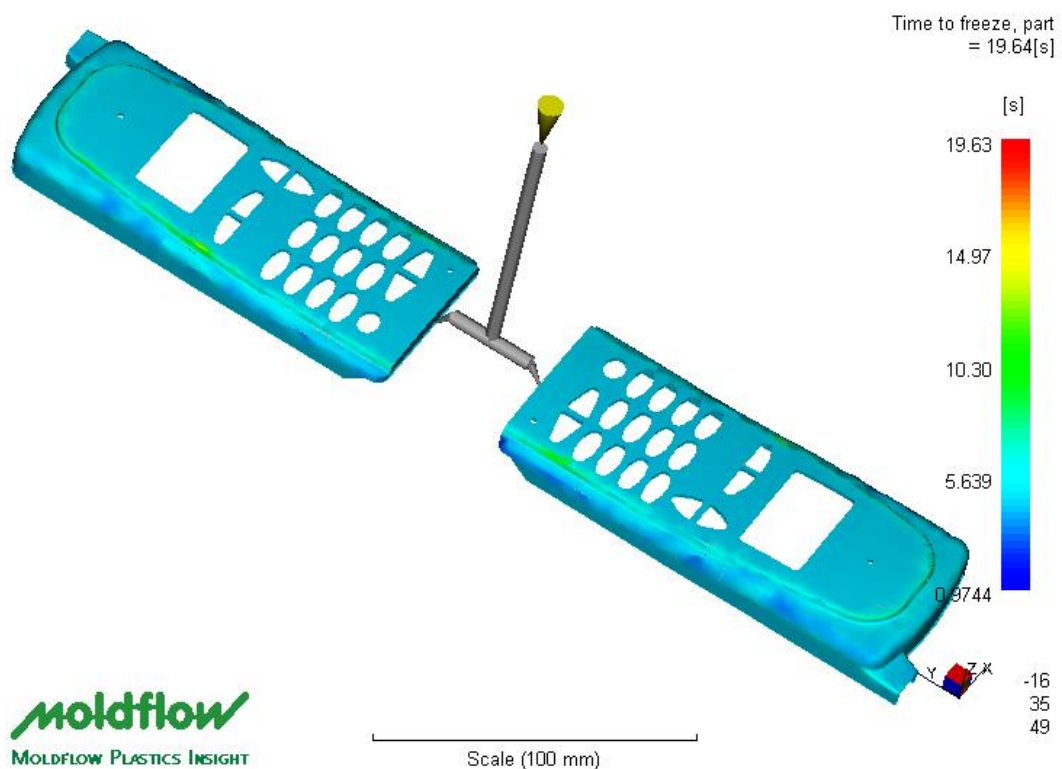
#### Wyniki analizy chłodzenia wyprasek w formie (*Mold Cooling*)

Wyniki tej analizy pozwalają na optymalizację rozmieszczenia kanałów chłodzących, przez co można skrócić czas chłodzenia wypraski w formie. Czas ten ma zazwyczaj największy udział w sumarycznym czasie cyklu wtryskowego, dlatego jego skrócenie ma decydujący wpływ na wydajność procesu. W tej części przedstawimy przykładowo wykresy:

- efektywności odprowadzania ciepła przez zaprojektowany układ chłodzący formę (wizualizacja ta wskazuje na wyraźnie większy odbiór ciepła w części bliskiej tulejki wtryskowej – rys. 5.61)
- czas zestalania wypraski w gnieździe formującym ( $t_s$ ) (rys. 5.62.). Wartości  $t_s$  różnią się dla różnych części kształtki dość znacznie od 6 do około 20 s. Te najdłuższe czasy dotyczą pogrubionej – żebrowanej części wypraski.



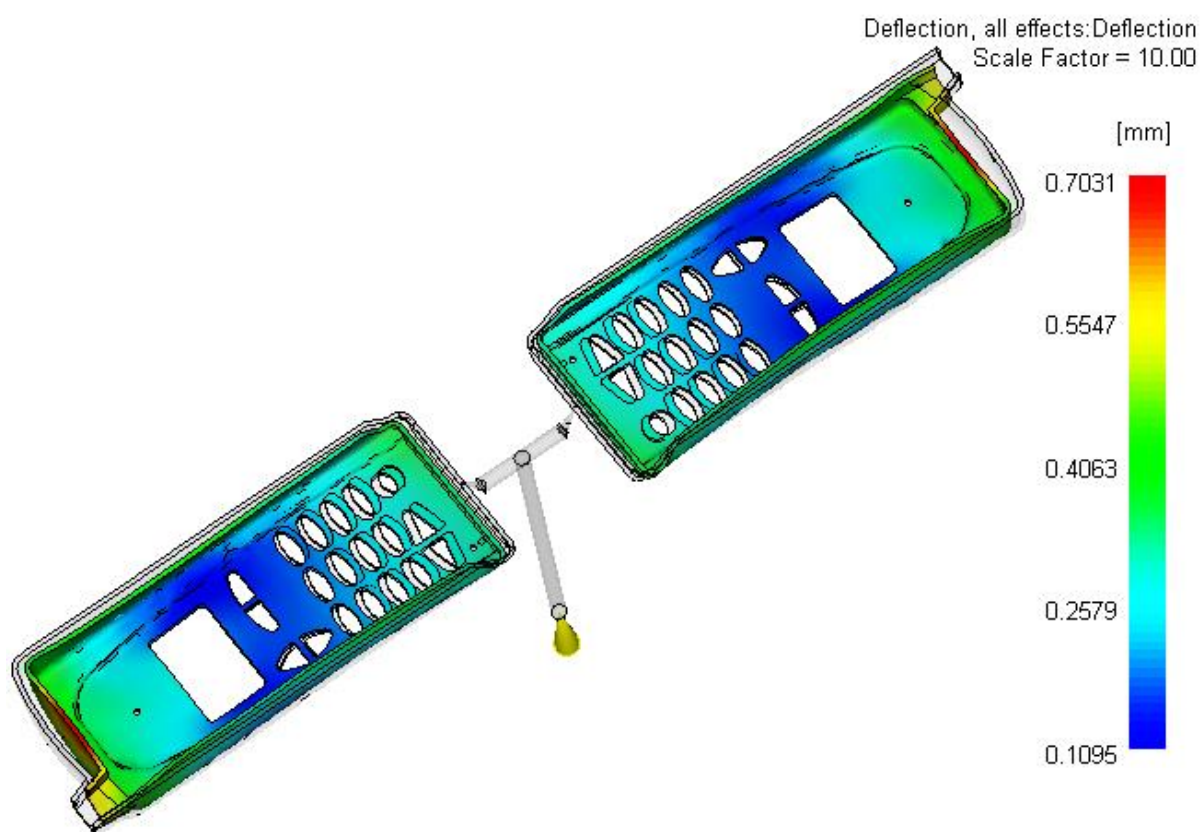
Rys. 5.61. Efektywność odprowadzania ciepła przez układ chłodzący formę



Rys. 5.62. Czas zestalania tworzywa w gniazdach formujących

## Wyniki analizy powtryskowego paczenia wyprasek (*Warp*)

Symulacja powtryskowego paczenia wyprasek jest analizą bardzo przydatną w projektowaniu wyrobów z tworzyw polimerowych. Pozwala ona przewidzieć zmiany wymiarów wtryskiwanych wyprasek, co ważne jest zwłaszcza gdy są one pasowane i montowane z innymi detalami. Dotyczy to także analizowanej kształtki. Na rysunkach 5.63. i 5.64. przedstawiono wyniki tej symulacji dla analizowanego rozwiązania. Głównym źródłem paczenia wyprasek jest: nierównomierny skurcz wypraski, nierównomierne chłodzenie gniazda i różna orientacja polimeru i/lub napelnacza w kierunku płynięcia i w kierunku poprzecznym do niego. W omawianym przypadku odkształcenie powtryskowe wynosi 0,1 – 0,7 mm (rys. 16), zaś największy udział w nim ma nierównomierny skurcz, który powoduje powstanie deformacji na poziomie 0,1 – 0,5 mm (rys. 5.64).



Rys. 5.63. Wyniki symulacji powtryskowego odkształcenia kształtki. Obok wypraski odkształconej pokazany jest kontur wyjściowego modelu

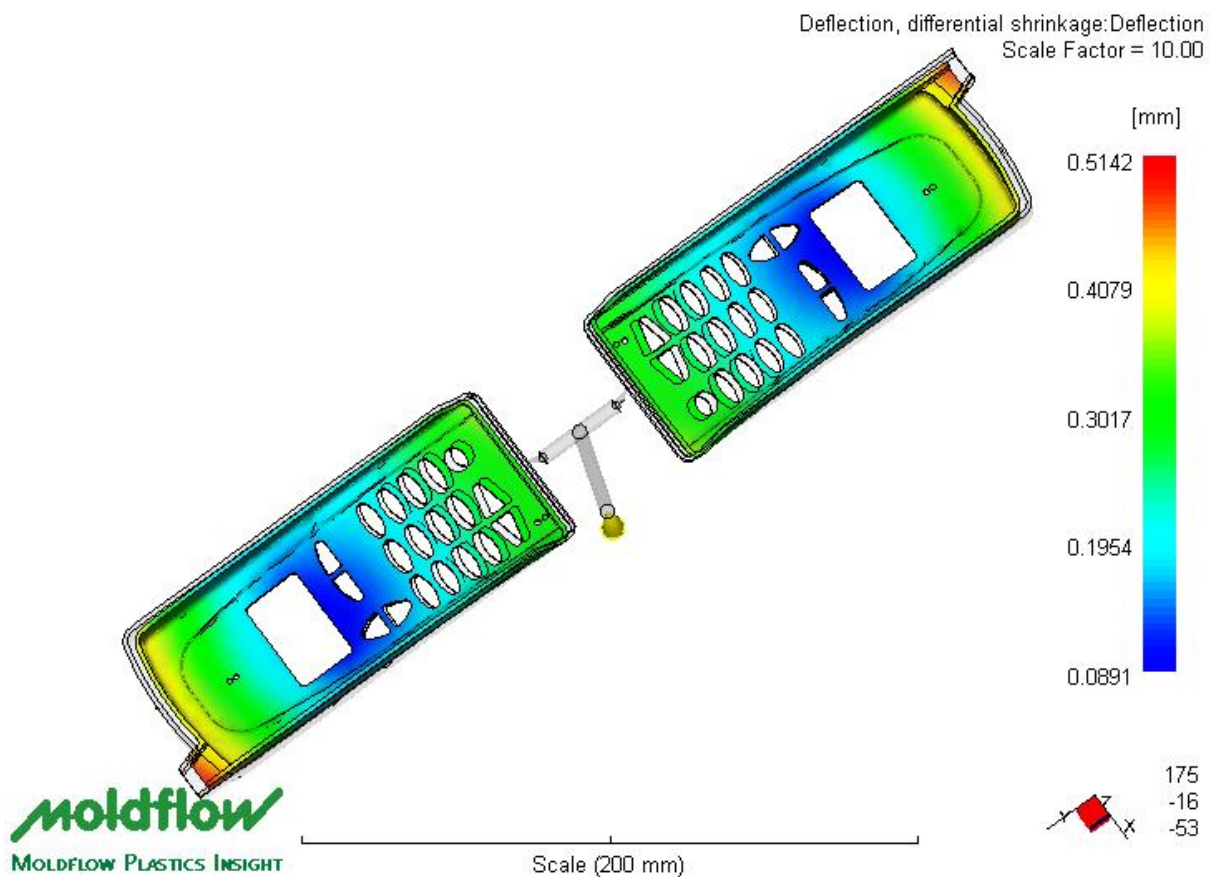
Zmniejszenie tego efektu można osiągnąć przez:

- zastosowanie innego tworzywa o mniejszym skurczu prasowniczym i większej płynności
- odpowiednie dobranie parametrów wtryskiwania: programowane ciśnienie docisku, szybkość wtrysku, zróżnicowanie temperatury stempla i matrycy



- zapewnienie równomiernego wypełniania gniazda formującego przez dobór liczby i przekroju przewęzek
- zamaskowanie deformacji przez odpowiednią konstrukcję kształtki (wprowadzenie soczewkowego dna lub ścian bocznych).

Wszystkie te działania można zaprogramować i prześledzić za pomocą programu AMI. Przykładowo: dla analizowanej kształtki w wyniku dobrania odpowiednich parametrów wtryskiwania: zastosowanie programowanego ciśnienia docisku udało się zmniejszyć paczenie o około 25 %, tj. do wartości odkształcenia: 0,1 – 0,5 mm.



Rys. 5.64. Wyniki symulacji powtryskowego odkształcenia kształtki – składowa wynikająca z nierównomiernego skurczu wypraski. Obok wypraski odkształconej pokazany jest kontur wyjściowego modelu

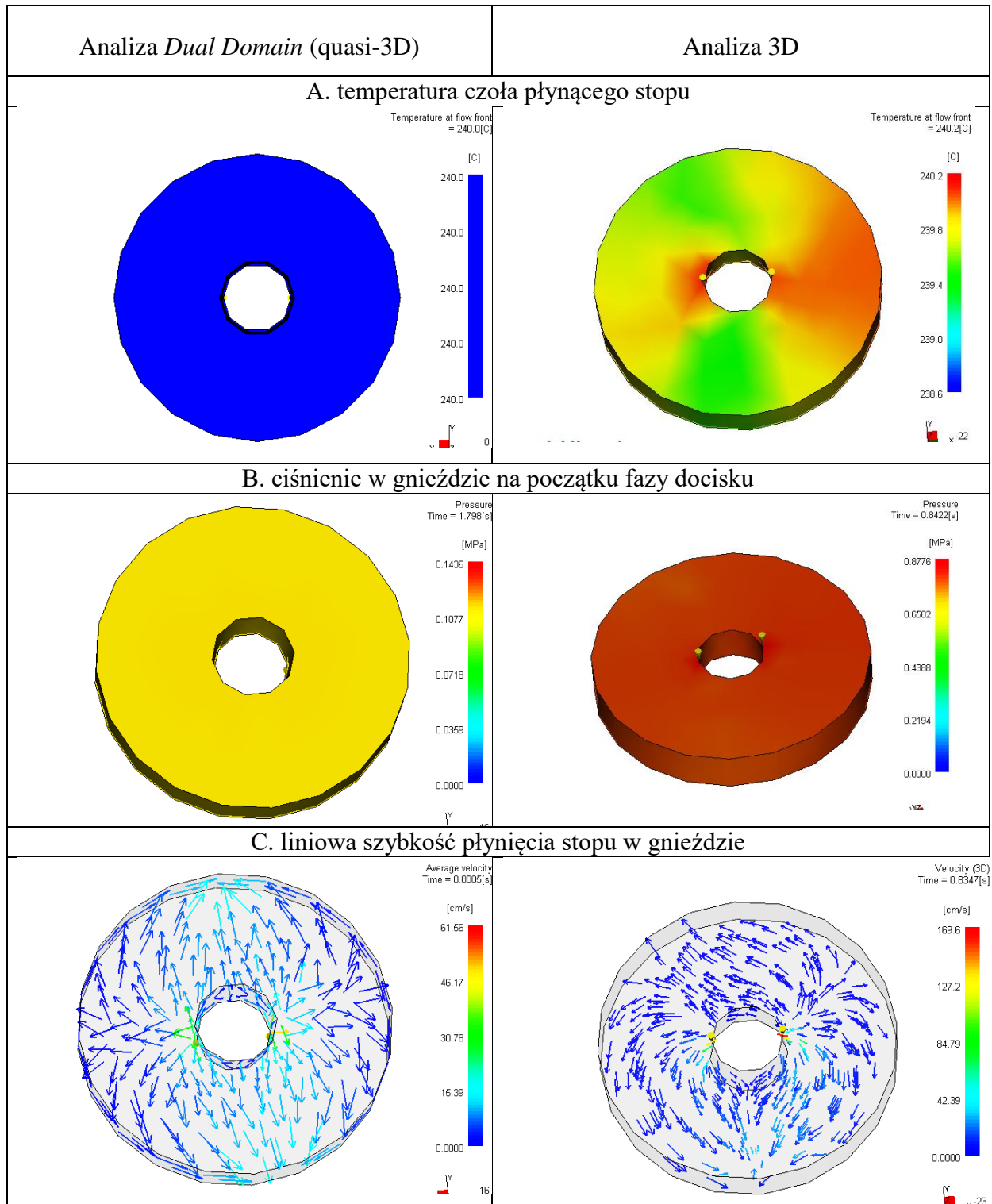
Analiza wypełniania gniazd z dociskiem, chłodzenia i paczenia (*Flow, Cool, Warp*) – model dla siatki ES typu 3D

Analiza płynięcia dla modelu 3D jest bardziej czasochłonna i pozwala na uzyskanie mniejszej liczby parametrów, ale zapewnia większą dokładność, zwłaszcza dla wyprasek grubościennych. Dlatego wyniki tych symulacji pokażemy na przykładzie innej wypraski:

tulei o średnicy 110 mm i grubości 15 mm, z otworem o średnicy 25 mm. Analizę wykonano dla polipropylenu typu Moplen EP240H (o MFR = 15 g/10 min)

Analiza wypełniania gniazd z dociskiem (*Flow*)

Tabela 5.3. Porównanie wyników analizy wypełniania i docisku wypraski grubościennnej

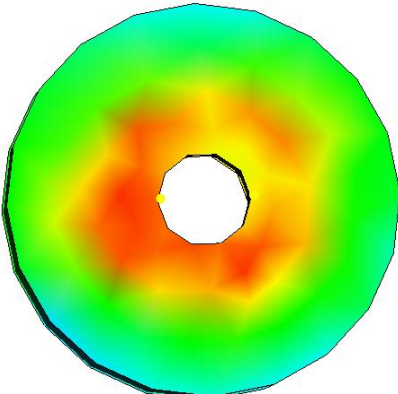
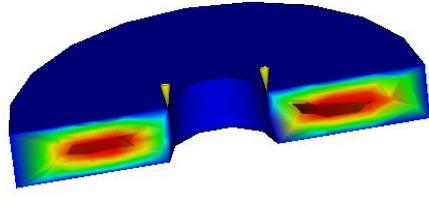
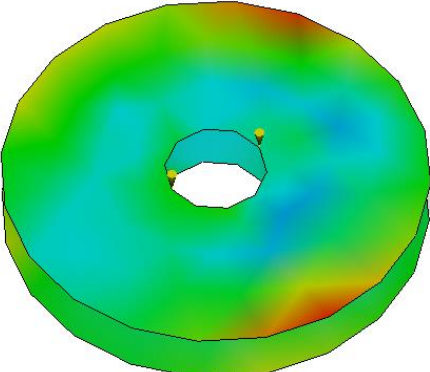
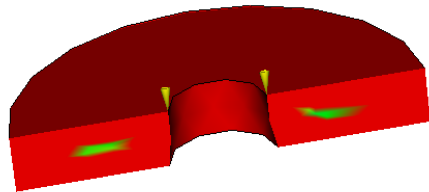
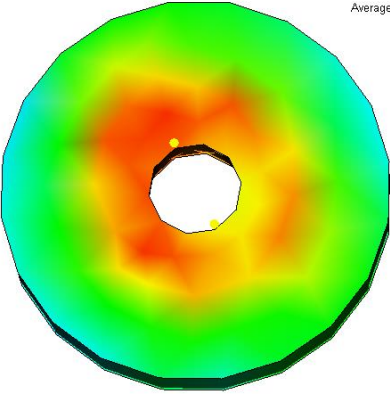
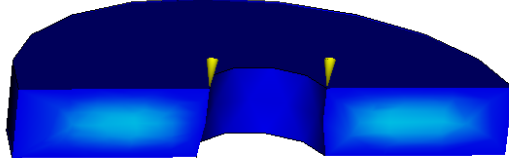


Jak to widać na podstawie tabeli 5.3. analiza 3D wyniki symulacji płynięcia polimeru w gnieździe na grubościenną tuleję dość wyraźnie się różnią co do wartości. Dotyczy to szczególnie ciśnienia docisku (dla analizy 3D jest ono około 4-krotnie większe niż w przypadku analizy modelu *Dual Domain*) i liniowej szybkości płynięcia (jest ona około 3-krotnie większa w przypadku analizy 3D)



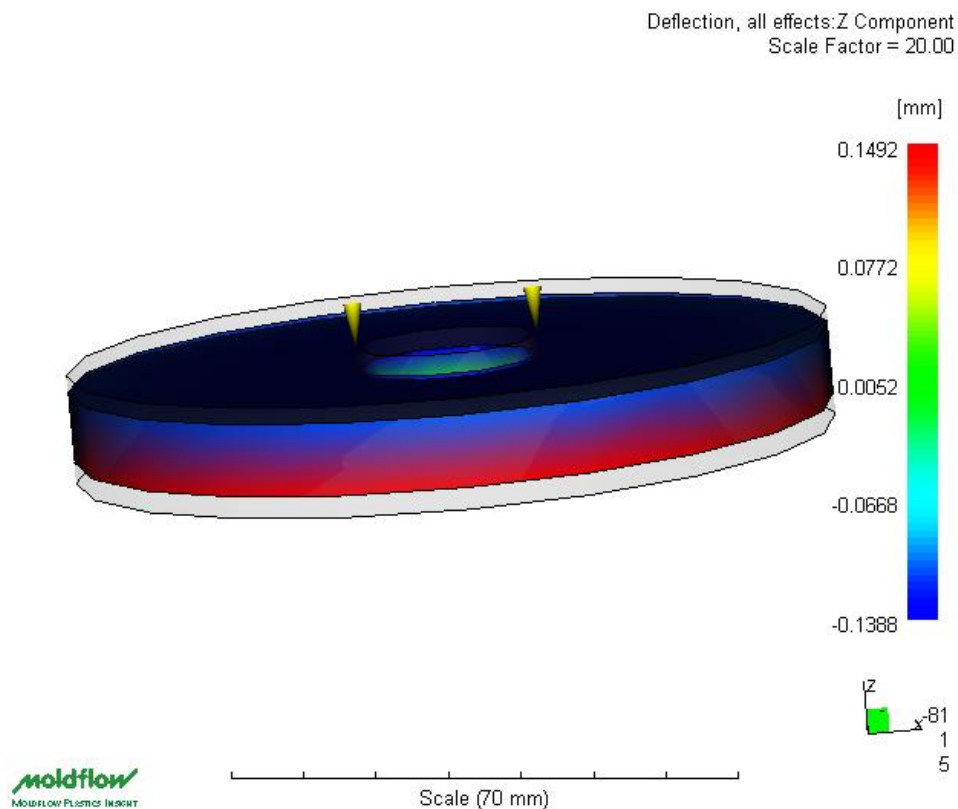
Analiza chłodzenia (*Cool*) i powtryskowego paczenia wyprasek (*Warp*)

Tabela 5.4. Porównanie wyników analizy chłodzenia wypraski grubościowej

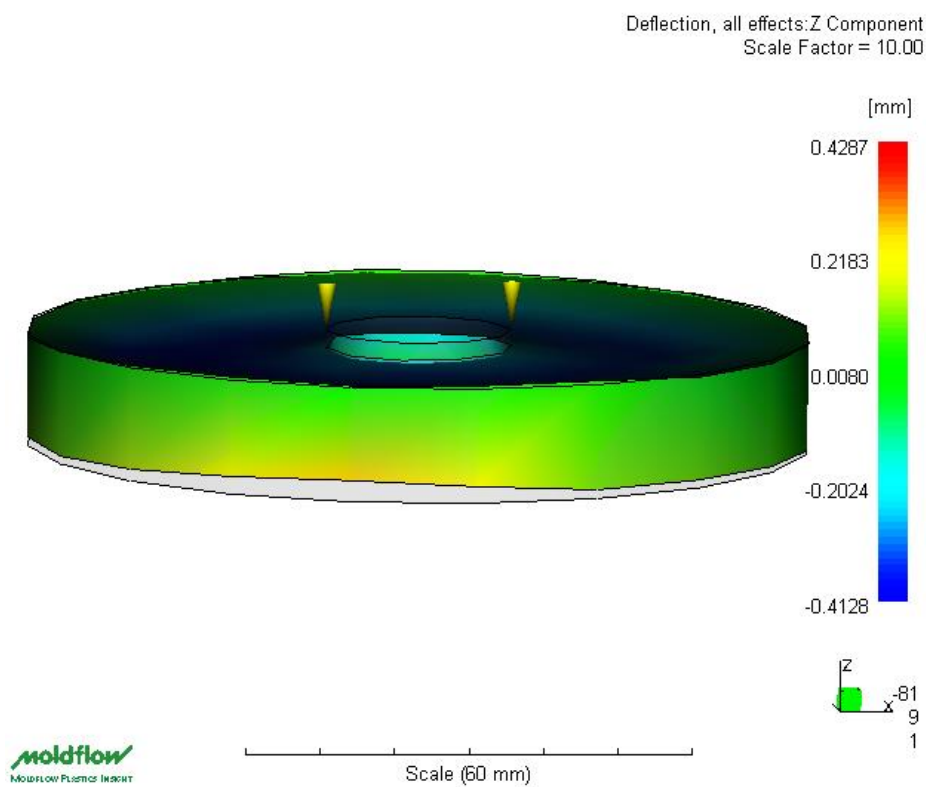
Analiza <i>Dual Domain</i> (quasi-3D)	Analiza 3D (przekrój przez grubość kształtki)
<b>A. czas zestalania tworzywa w gnieździe (zalecany czas chłodzenia)</b>	
 <p>Time to freeze, part = 648.0[s]</p> <p>[s]</p> <p>648.0 645.9 643.8 641.7 639.7</p> <p>-175</p>	 <p>Time to freeze, part (3D) Time = 721.3[s]</p> <p>[s]</p> <p>719.6 539.7 359.8 179.9 0.0000</p> <p>iz</p>
<b>B. zawartość zestalonego tworzywa po czasie chłodzenia</b>	
 <p>Percentage frozen layer (bottom), part = 34.53</p> <p>[%]</p> <p>34.53 34.40 34.26 34.13 33.99</p> <p>x-33</p>	 <p>Percentage frozen layer (3D) Time = 721.3[s]</p> <p>[%]</p> <p>100.0 75.00 50.00 25.00 0.0000</p>
<b>C. temperatura wypraski po czasie chłodzenia</b>	
 <p>Average temperature, part = 54.06[C]</p> <p>[C]</p> <p>54.06 53.82 53.58 53.34 53.10</p> <p>vx</p>	 <p>Temperature, part Time = 721.3[s]</p> <p>[C]</p> <p>240.0 186.5 132.9 79.39 25.85</p>

Podobnie jak poprzednie różnią się wyniki analiz 3D i quasi-3D chłodzenia i paczenia. Dodatkową korzyścią analizy 3D jest możliwość pokazania rozkładu czasu chłodzenia (tabela 5.4. p. A), zestalania (tabela 5.4. p. B) i temperatury (tabela 5.4. p. C) w przekroju przez grubość kształtki. W przypadku analizy quasi-3D podobne zależności dotyczą całej kształtki, a zmianę temperatury można uzyskać przez włączenie widoku poszczególnych warstw, na które dzielona jest podczas analizy grubość wypraski.

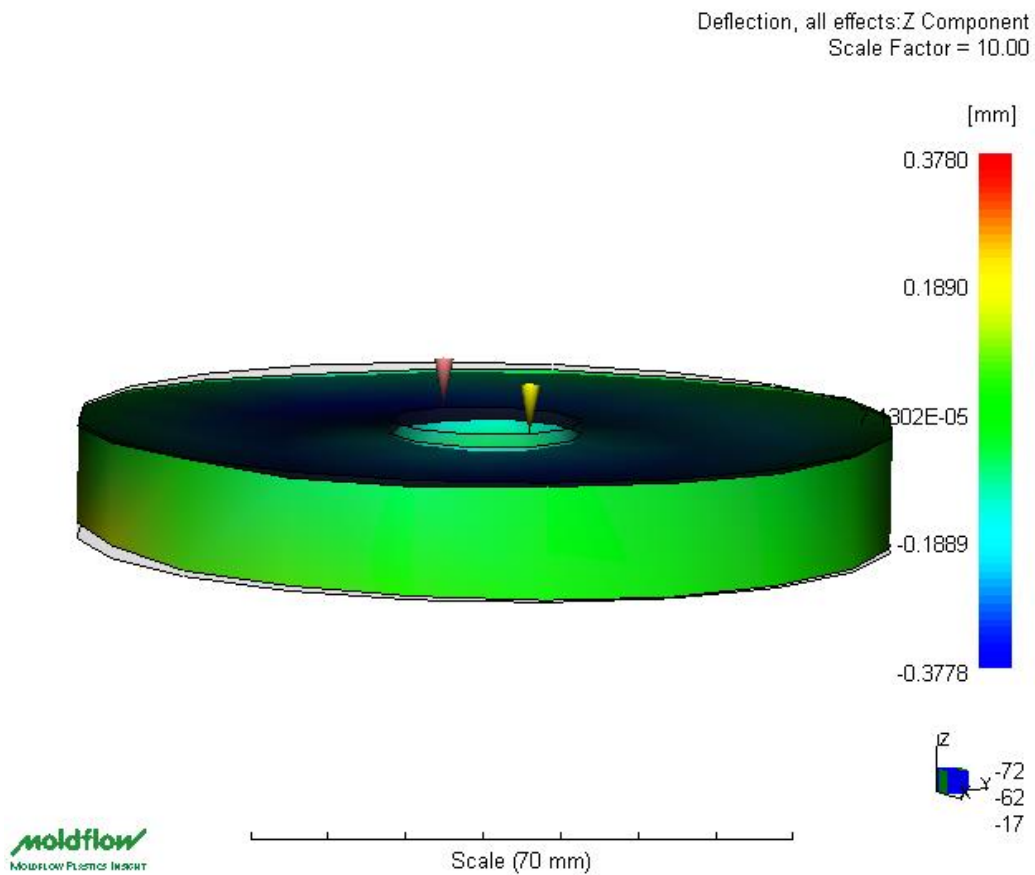
Powtryskowe paczenie kształtki w kierunku osi Z jest w przypadku analizy quasi-3D również wyraźnie mniejsze (rys. 5.65) niż to uzyskane dla analizy 3D przy założeniu analogicznych parametrów wtryskiwania (rys. 5.66.). Dlatego na kolejnych rysunkach (rys. 5.67 i 5.68.) pokazano tylko wyniki dalszych symulacji dla analiz typu 3D. Celem analiz było zmniejszenie deformacji kształtki. Uzyskano to tylko przez modyfikację parametrów przetwórczych – bez zmian konstrukcyjnych kształtki i/lub formy. Przez poprawę docisku osiągnięto zmniejszenie tego odkształcenia z (0,43) – (-0,41) mm do (0,38) – (-0,38) mm – rys. 5.67. Dodatkowe wydłużenie czasu wtrysku sprawia, że odkształcenie to zmniejsza się do (0,35) – (-0,37) – rys. 5.68. Zaproponowane podejście nie wyczerpuje oczywiście możliwości wprowadzania zmian wspomaganych przez program AMI prowadzących do minimalizacji tego niekorzystnego zjawiska jakim jest paczenie wyprasek.



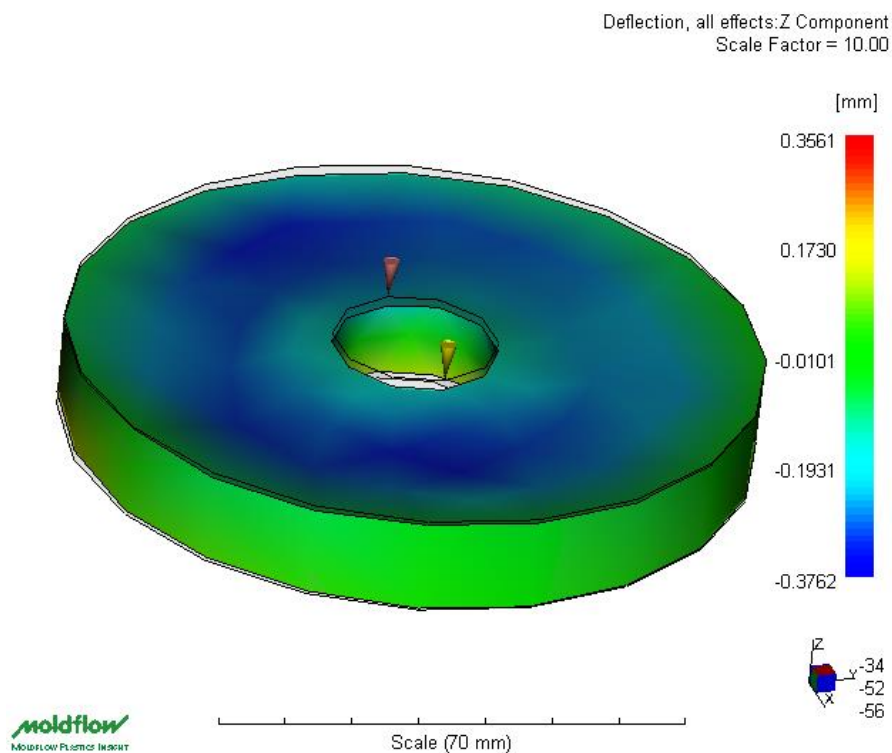
Rys. 5.65. Wizualizacja deformacji w kierunku osi Z w wyniku powtryskowego paczenia tulei otrzymane dla modelu *Dual Domain*



Rys. 5.66. Wizualizacja deformacji w kierunku osi Z w wyniku powtryskowego paczenia tulei otrzymane dla modelu *3D*

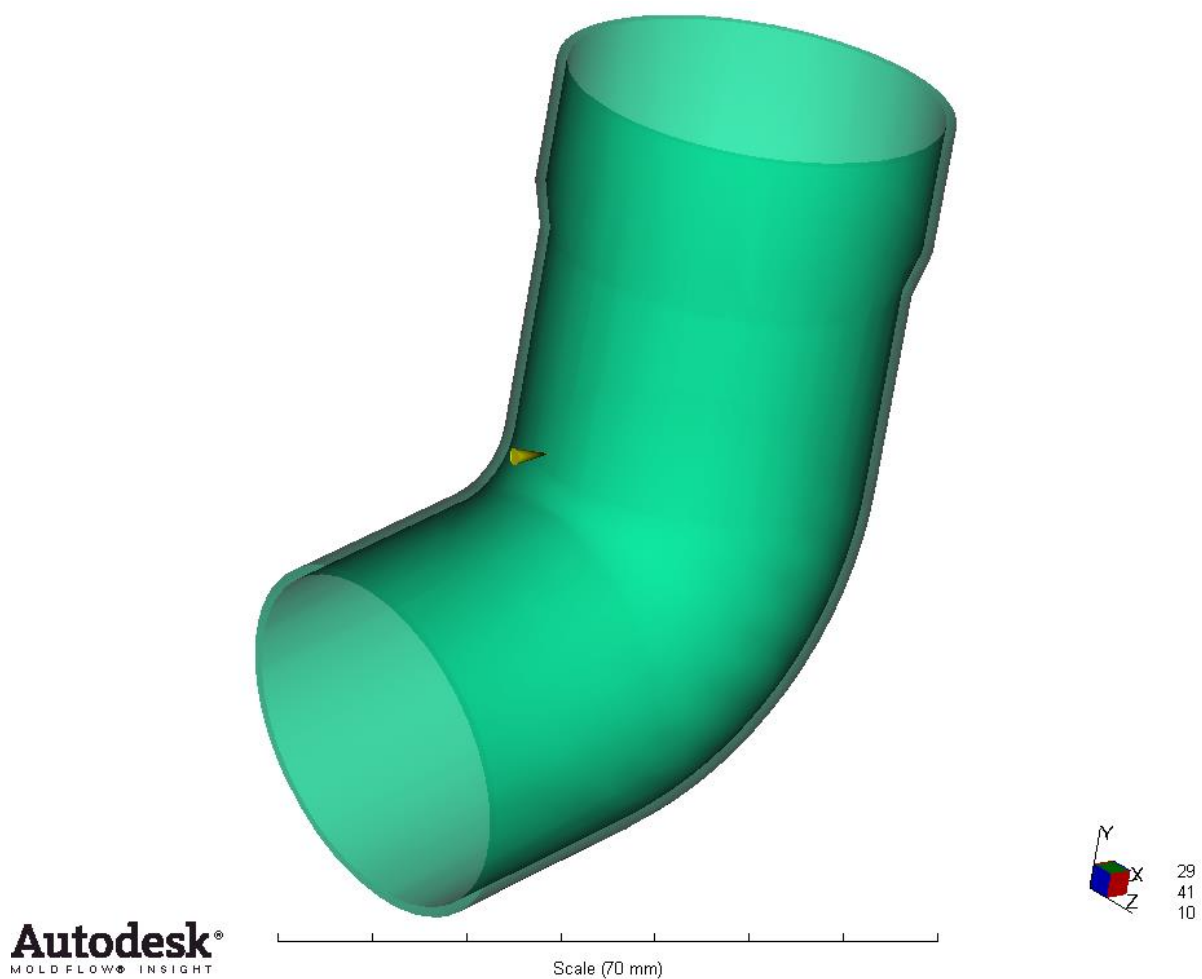


Rys. 5.67. Wizualizacja deformacji w kierunku osi Z w wyniku powtryskowego paczenia tulei otrzymane dla modelu 3D (zwiększone ciśnienie docisku)



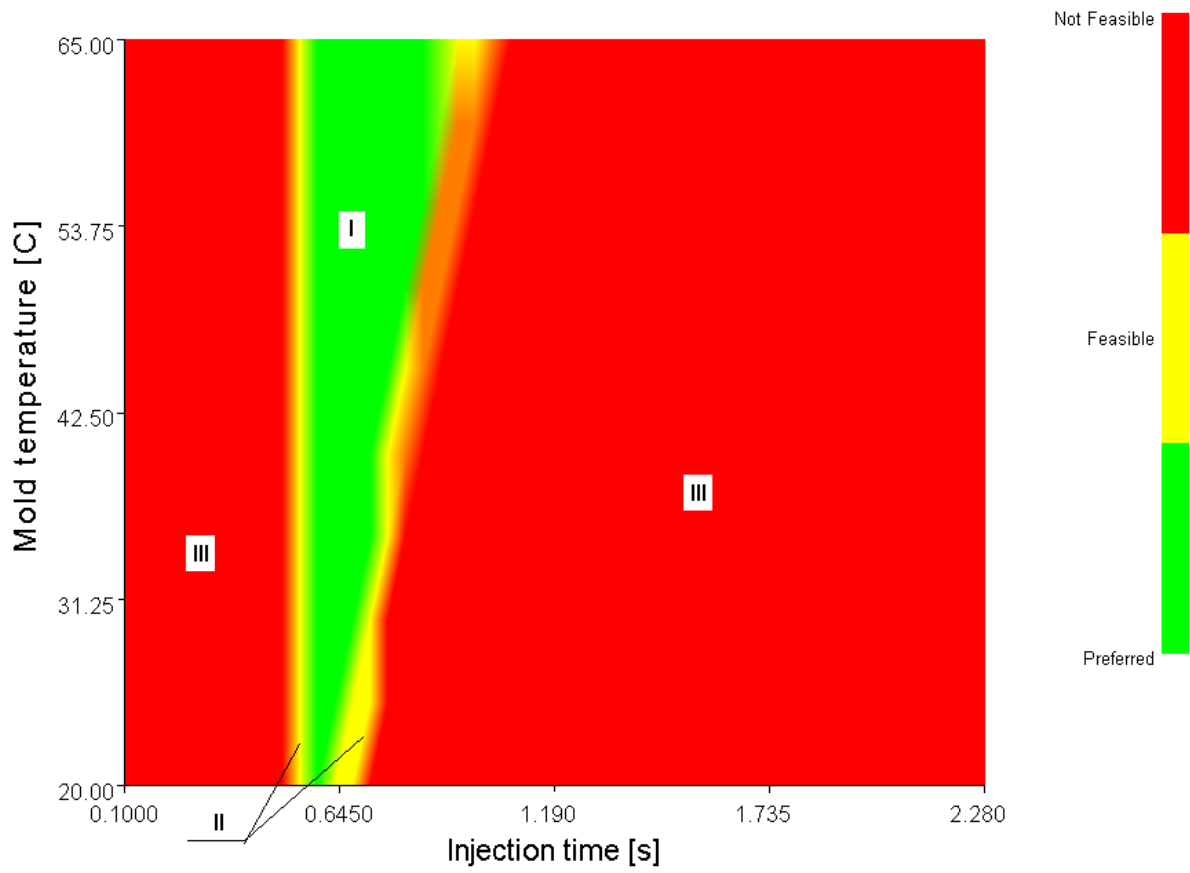
Rys. 5.68. Wizualizacja deformacji w kierunku osi Z w wyniku powtryskowego paczenia tulei otrzymane dla modelu 3D (wydłużony czas wtrysku i zwiększone ciśnienie docisku)

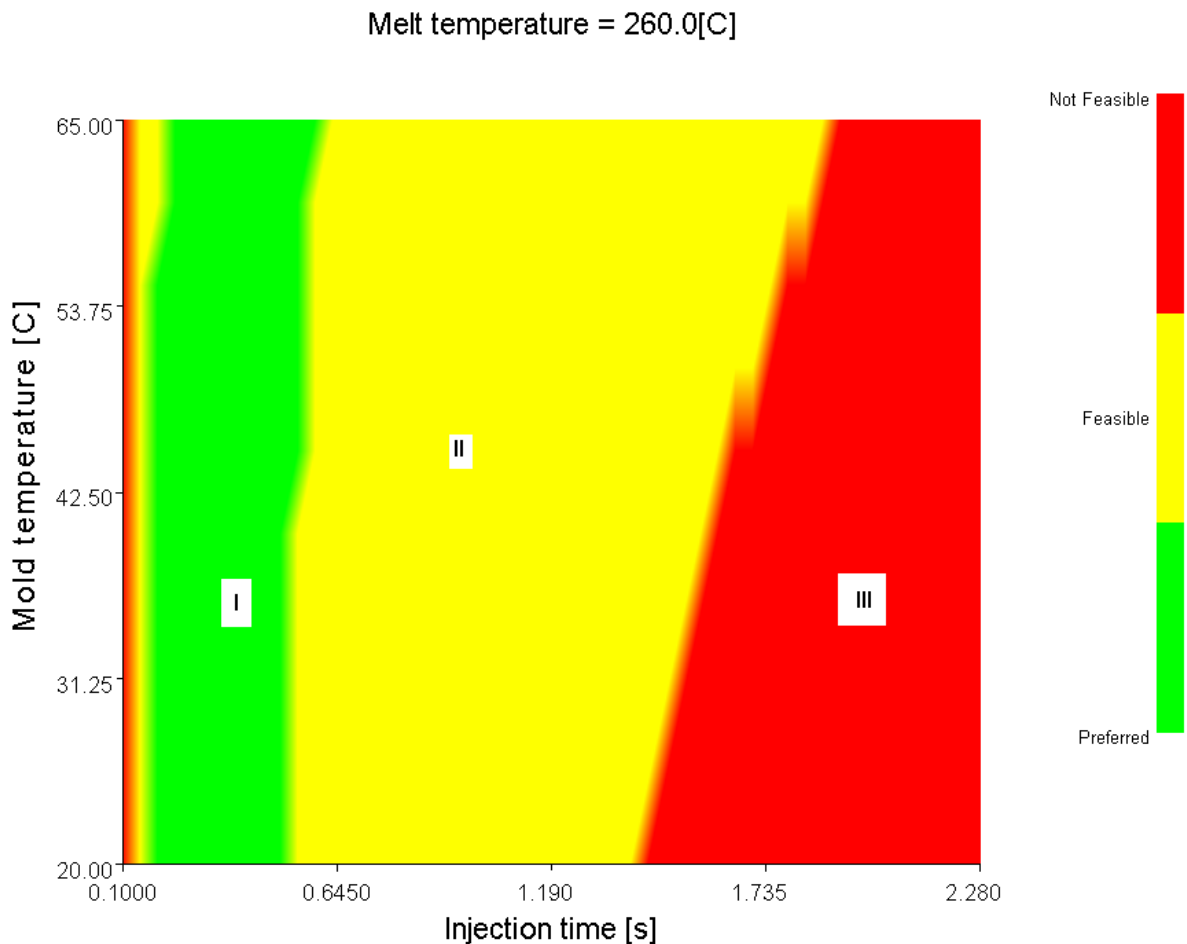
Przykład wyboru optymalnego okna wtrysku dla wybranej wypraski technicznej (kolanka z terpolimeru ABS, rys. 5.69) dzięki symulacji za pomocą programu AMI.



Rys. 5.69. Model kolanka użyty do wytypowania optymalnego okna wtrysku przy użyciu analizy *Molding Window*, programu AMI. Analizę wykonano dla terpolimeru ABS o nazwie handlowej Lustran ABS 248 (o wskaźniku płynięcia 5 g/10 min)

Melt temperature = 230.0[C]





Rys. 5.70. Okno wtrysku dla symulacji wtryskiwania kształtki z rys. 5.69. dla temperatury stopu: A – 230 °C i B – 260 °C otrzymane dzięki przeprowadzonej analizie za pomocą programu AMI

Oznaczenia zakresów parametrów: I – zalecany, II – dopuszczalny, III – niemożliwy do uzyskania wyprasek. Na osi poziomej diagramu uwidoczniony jest czas wtrysku, a na pionowej – temperatura ścianki formy.

#### Podsumowanie

Przedstawiona w tym opracowaniu prezentacja programów AMI pozwala na zapoznanie się z możliwościami ich zastosowania do projektowania wyprasek i gniazd formujących oraz doboru tworzyw o właściwościach (płynność, stabilność termiczna itp.) gwarantujących uzyskanie dobrych kształtek. Przeanalizowana metodyka pozwala na szybsze i wygodniejsze określenie optymalnego zakresu technologicznych parametrów wtryskiwania z wykorzystaniem opisanych programów symulacyjnych, w zależności od geometrii kształtki: w tym uwzględnieniu wyboru odpowiedniego typu siatki elementów skończonych (o

elementach płaskich – siatka typu Midplane lub Dual Domain, czy elementach przestrzennych, tetraedrycznych – siatka typu 3D).

Takie podejście do procesu wtryskiwania pozwala na uniknięcie wielu błędów konstrukcyjnych i technologicznych, które mogą się zdarzyć zwłaszcza w przypadku uruchamiania produkcji nowych wyrobów. Pozwala ono także na uniknięcie kosztownego usuwania usterek form, wyprasek czy doboru parametrów przetwórczych metodą „prób i błędów” stosowaną powszechnie do momentu, gdy symulacja komputerowa procesów była niedostępna. Niewątpliwą korzyścią stosowania tego typu programów jest znaczne przyspieszenie wdrażania nowych wyrobów oraz uniknięcie pracochłonnych, kosztownych, a często niezbędnych poprawek w konstrukcji gniazd formujących lub wyprasek projektowanych tradycyjną metodą.

## Literatura do rozdziału 5

- [1]. Królikowski W., Pawlak M. Polimery 24 (11-12), 395, 1979
- [2]. Szczerba J. et al., Polimery 42 (2), 100, 1997
- [3]. Torner R. W.: Teoreticzeskie osnovy pererabotki polimerow, Izd. Chimia, Moskwa, 1977
- [4]. Schenkel G.: Kunststoff-Extrudertechnik, VDI-Verlag, Dusseldorf, 1963
- [5]. Fridman M. L.: Technologia pererabotki kristaliczeskich poliolefinow Izd. Chimia, Moskwa, 1977
- [6]. Michaeli W., Lauterbach M.: Kunststoffe 79, (9), 852, 1989
- [7]. Wilczyński K. (red.): Wybrane zagadnienia przetwórstwa tworzyw sztucznych, Ofic. Wydaw. Politech. Warsz., Warszawa 2011.
- [8]. Snyder M. R.: Mod. Plastics Int., 25 (7), 58, 1995
- [9]. Shoemaker J.: Moldflow Design Guide, Hanser Publ. Munich, Cincinnati, 2006
- [10]. Wilczyński K., Tyszkiewicz A.: Projektowanie i eksploatacja elementów maszyn i urządzeń z tworzyw sztucznych, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 1996
- [11]. Grabowiecki et al.: Projektowanie i eksploatacja elementów maszyn i urządzeń z tworzyw sztucznych, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 1996
- [12]. Krywult B., Heneczkowski M.: Kompozyty i kompozycje polimerowe, Mat. Konf., Szczecin-Świnoujście, 1997, 159-63
- [13] Zestawienie instrukcji do program Moldflow Insight Standart, *Theory and Concepts for release 2010*, Autodesk EMPIMETH Consult (2010).



## 6. Wtórne przetwórstwo półproduktów z tworzyw sztucznych

Wtórne przetwórstwo obejmuje technologie związane z wtórnym formowaniem wyrobów z uprzednio wykonanych półproduktów, ich łączeniem oraz obróbką wykańczającą i uszlachetniającą.

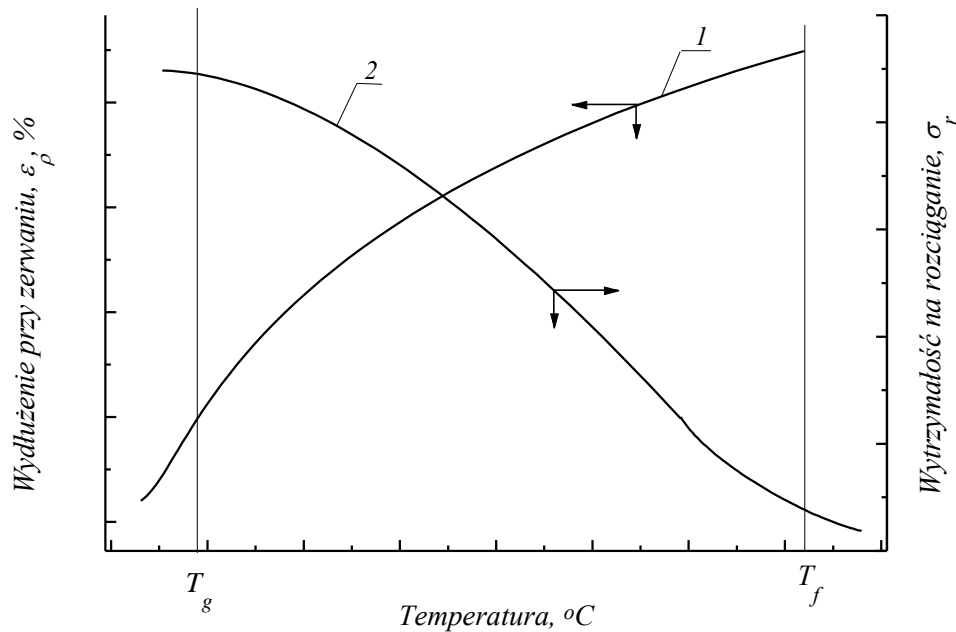
### 6.1. Formowanie wtórne (termoformowanie)

Podczas wtórnego formowania wyrobów z tworzyw wykorzystywany jest stan wysokoelastyczny polimerów, a zatem próbka poddawana działaniu naprężeń odkształca się, a stan tego odkształcenia jest utrwalany przez ochłodzenie kształtki poniżej temperatury zeszklenia (zamrożenie istniejącego stanu naprężeń, rys.1.1., Rozdział 1). Na proces wtórnego formowania istotny wpływ mają wytrzymałość na rozciąganie (lub zginanie) oraz maksymalne wydłużenie przy zerwaniu w temperaturze kształtowania. Z punktu widzenia łatwości formowania najkorzystniejsza byłaby możliwie duża wartość tej drugiej wielkości, co wiązałoby się ze stosowaniem odpowiednio wysokiej temperatury (rys. 6.1.), ale to oznacza wyraźne pogorszenie wytrzymałości tworzywa i możliwość zniszczenia kształtki podczas przetwórstwa. Ta ostatnia ewentualność jest niedopuszczalna i w związku z tym zachodzi konieczność wyznaczenia optymalnego zakresu temperatury, który zapewni odpowiednie warunki formowania. Z samej istoty odkształcenia wysokoelastycznego wynika, że kształt nadany jest odwracalnie, tzn. po ponownym ogrzaniu przedmiotu powyżej temperatury zeszklenia i usunięciu naprężeń zewnętrznych nastąpi poodkształceniowy powrót i odzyskanie pierwotnych rozmiarów kształtki.

Jako przykłady technologii reprezentujące formowanie wtórne można wymienić:

- tłoczenie (formowanie próżniowe lub ciśnieniowe),
- gięcie,
- zwijanie,
- spęczanie (kielichowanie).

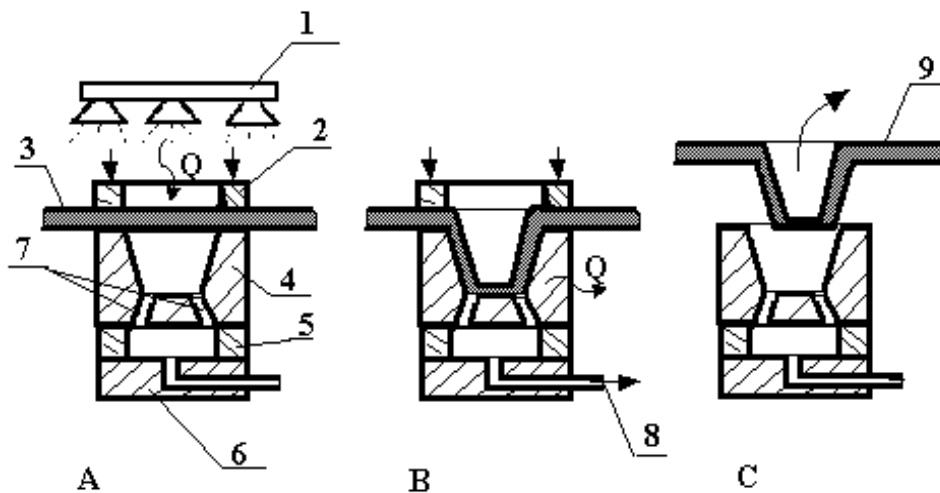
Obecnie omówimy rozwiązania reprezentujące wyżej wymienione techniki przetwórcze.



Rys. 6.1. Wpływ temperatury na wydłużenie przy zerwaniu (1) i wytrzymałość na rozciąganie (2) termoplastów

### 6.1.1. Formowanie próżniowe (termoformowanie próżniowe)

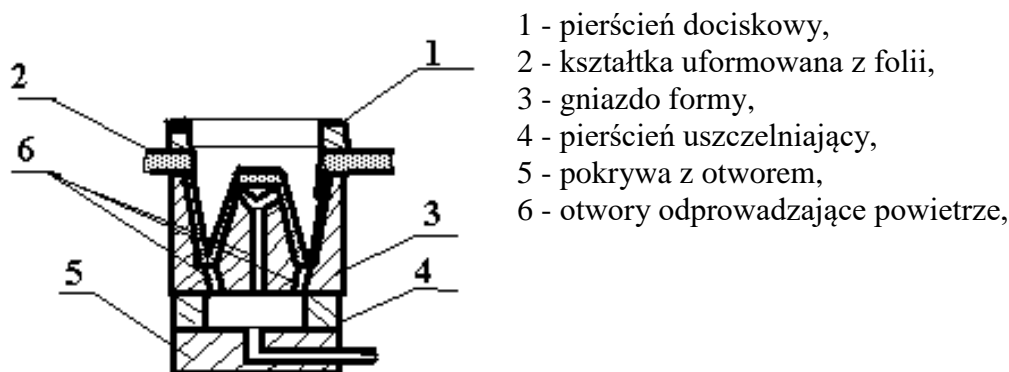
Schemat procesu formowania próżniowego przedstawiono na rys. 6.2.



Rys. 6.2. Etapy procesu formowania próżniowego kształtek z folii (płyt) polimerowych  
 A - umieszczenie folii nad gniazdem formy, ogrzewanie folii, B - formowanie (włączenie próżni) i utrwalenie uzyskanego kształtu (chłodzenie), C - wyjęcie kształtki z formy,  
 1 - promiennik podczerwieni, 2 - pierścień dociskowy, 3 - folia, 4 - gniazdo formy,  
 5 - pierścień uszczelniający, 6 - pokrywa z otworem, 7 - otwory odprowadzające powietrze,  
 8 - włączenie podciśnienia, 9 - uformowana kształtka

Formowanie wtórne może się odbywać zarówno w formach negatywnych (rys. 6.2.), jak i pozytywnych (rys. 6.3.). Wadą tego sposobu formowania jest znaczne, zwłaszcza dla

długich kształtek (gdy stosunek długości do średnicy formowanej kształtki przekracza 1,0), zróżnicowanie grubości wyrobów. W przypadku form negatywowych następuje pocienienie naroży dna, a w odniesieniu do form pozytywowych - górnych ścianek wytłoczki. Wynika to z samej „geometrii procesu” i jest związane z tym, iż największemu rozciągnięciu ulega ta część folii, która pokonuje największą odległość od położenia początkowego do najbardziej oddalonego punktu formy znajdującego się po przekątnej. Minimalną grubość formowanej kształtki, mającej postać stożka ściętego, można obliczyć ze wzoru (6.1.1.).



Rys. 6.3. Budowa pozytywowej formy do kształtowania wtórnego tworzyw sztucznych

$$\delta = 0,5 m k_u \delta_o \left( 1 + \frac{L}{R} \cos \alpha \right)^{2 + k_{of}} \quad (6.1.1), \text{ gdzie}$$

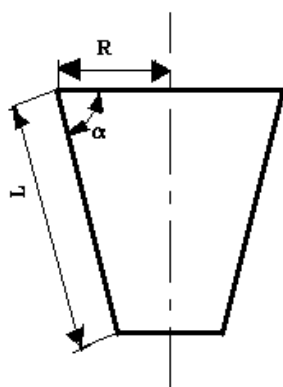
$\delta$  - grubość kształtki w odległości  $L$  od płaszczyzny podstawy ściętego stożka mierzona wzdłuż tworzącej (rys. 6.4.),

$\delta_o$  - początkowa grubość folii, z której formowany jest wyrób,

$\alpha$  - kąt pochylenia tworzącej stożka (rys. 6.4.),

$R$  - promień podstawy formowanego stożka,

$k_u$  - współczynnik rozciągnięcia folii (wykres 6.6.),

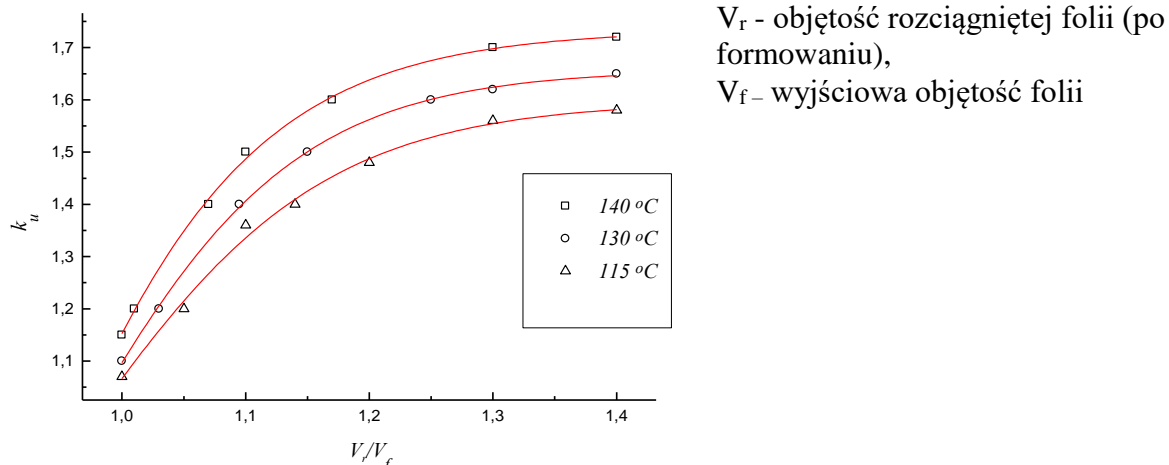


Rys. 6.4. Wymiary formowanej kształtki (stożka ściętego)

$$f = \frac{\sin^2 \alpha}{(1 - \cos \alpha) \cos \alpha} \quad (6.1.2.)$$

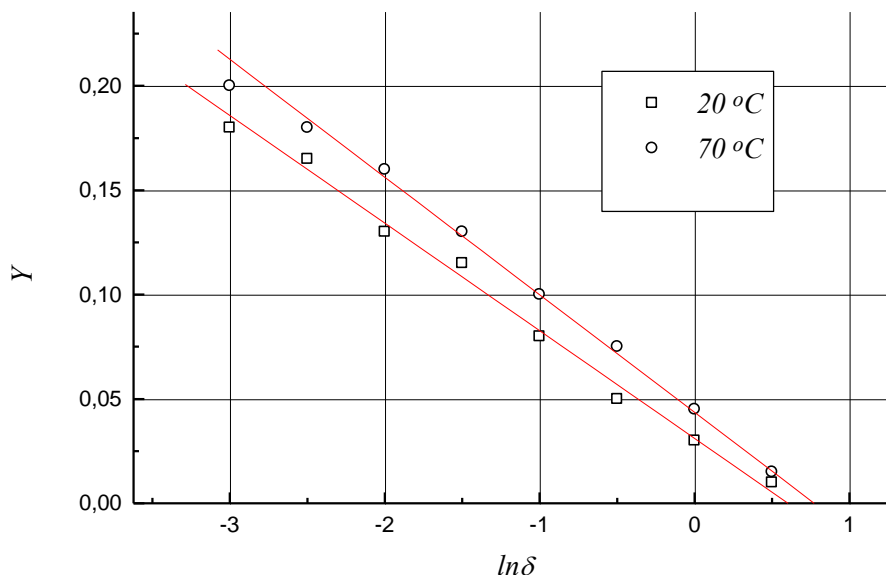
$$m = f \cdot \cos \alpha \quad (6.1.3.) \quad ,$$

zaś  $k_0$  wyznaczyć można ze wzoru (6.1.4.) i wykresu (rys. 6.6.):



Rys. 6.5. Wykres zależności współczynnika  $k_u$  od stosunku objętości rozciąganej folii z PS HI dla kilku temperatur wtórnego formowania.

$$Y = \ln \left( 1 - \frac{L}{R} \cos \alpha \right) = \frac{\ln \delta}{k_0 f - 2} - \frac{\ln (0,5 m k_u \delta_0)}{k_0 f - 2} \quad (6.1.4.)$$



Rys. 6.6. Zależność pozwalająca na wyznaczenie współczynnika  $k_0$  (równanie 6.1.4.) dla PSHI i formy  $\alpha$  temperaturze: 20 i 70 °C

Dla uproszczonego przypadku, gdy formowaną kształtkę można zastąpić przez cylinder ( $\alpha = \pi/2$ ), można stosować wzór (6.1.5.) w postaci:

$$\delta = 0,5 k_u \delta_0 \exp\left(-\frac{H k_o}{R}\right) \quad (6.1.5.) \quad ,$$

H - wysokość walca, zaś R - jego promień,

w przypadku gdy ów cylinder ma podstawę eliptyczną wykorzystany może być poniższy przybliżony wzór (6.1.6.):

$$\delta = \frac{k_u \delta_0 a}{\sqrt{2 a^2 + b^2}} \exp\left(-\frac{H k_o}{b}\right) \quad (6.1.6.) \quad ,$$

a i b - półosie elipsy, odpowiednio: duża i mała,  
pozostałe symbole jak w poprzednich wzorach.

#### Obliczenia cieplne procesu.

Do najważniejszych zagadnień odnośnie obliczeń technologicznych procesu należą sprawy dotyczące oszacowania niezbędnego strumienia ciepła dostarczanego do nagrzewanej folii i czasu jej nagrzewania do temperatury formowania. Do tego celu służą niżej przytoczone zależności.

Zakładając, że ciepło przenoszone jest od promiennika do próbki folii głównie wskutek promieniowania, można zastosować poniższy wzór na wyemitowany w kierunku krążka folii strumień ciepła (q):

$$q = \sigma_o F_f (T_1^4 - T_2^4) \quad (6.1.7.) \quad ,$$

$\sigma_o$  - stała Stefana-Bolzmana, ( $\sigma_o = 3,65 \cdot 10^{-4} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$ ),

$F_f$  - współczynnik przepuszczalności promieniowania:

$$F_f = \frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 + \varepsilon_2} \quad (6.1.8.) \quad ,$$

$\varepsilon_1$  - emisyjność promiennika,

$\varepsilon_2$  - emisyjność nagrzewanej folii,

$T_1$  i  $T_2$  - temperatura, odpowiednio: promiennika i nagrzewanej folii.

Strumień ciepła płynący od promiennika nagrzewa wierzchnią stronę folii do wyższej temperatury ( $T_{\max}$ ), a spodnią powierzchnię do wynikłej ze strat przewodzenia przez warstwę tworzywa niższej temperatury ( $T_{\min}$ ):

$$T_{\max} = T_o + \frac{q \delta_0}{\lambda} \left[ F_o + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-\pi^2 n^2 F_o) \right] \quad (6.1.9.)$$

$$T_{\min} = T_o + \frac{q \delta_o}{\lambda} \left[ Fo - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp(-\pi^2 n^2 Fo) \right] \quad (6.1.10) ,$$

a bezwymiarowa temperatura  $\theta$  określona wzorem (6.1.11) jest związana z liczbą Fo zależnością (6.1.12):

$$\theta = \frac{T_{\max} - T_o}{T_{\min} - T_o} \quad (6.1.11.)$$

$$\theta = \frac{Fo + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-\pi^2 n^2 Fo)}{Fo - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp(-\pi^2 n^2 Fo)} \quad (6.1.12.) ,$$

$T_o$  - początkowa temperatura folii,

$n$  - liczba naturalna,

$\pi$  - stała Pitagorasa

$Fo$  - liczba Fouriera, dla rozpatrywanego przypadku - płyty - liczba Fo jest określona następującym wzorem:

$$Fo = \frac{a t}{\delta_o^2} \quad (6.1.13.) ,$$

$a$  - współczynnik przewodnictwa temperaturowego (niekiedy zwany dyfuzyjnością cieplną),

$$a = \lambda / c_p \rho ,$$

$\lambda$  - współczynnik przewodnictwa cieplnego folii,

$c_p$  - ciepło właściwe polimeru,

$\rho$  - gęstość folii,

$t$  - czas nagrzewania folii,

$\delta_o$  - początkowa grubość przetwarzanej folii.

Równanie (6.1.12.) w połączeniu z (6.1.13) umożliwia obliczenie czasu niezbędnego do nagrzania formowanej folii do założonej, optymalnej temperatury formowania, a po uwzględnieniu poprzednich równań pozwala na wyznaczenie różnicy pomiędzy temperaturami obu stron przetwarzanego krążka.

Czas chłodzenia kształtki w formie jest, ze względu na jej niewielką grubość bardzo krótki, a jego oszacowanie oparte jest na wzorze Fouriera dotyczącym nieustalonego przewodzenia ciepła przez ściankę folii do powierzchni gniazda:

$$\theta_1 = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} Fo\right) \quad (6.1.14.) ,$$

gdzie  $\theta_1 = \frac{T_{of} - T_s}{T_{kf} - T_s}$ , poszczególne wartości temperatur oznaczają:

$T_{of}$  - średnią, początkową temperaturę folii,

$T_{kf}$  - średnią, końcową temperaturę wyrobu (temperatura ta powinna gwarantować wyjęcie z formy niezdeformowanej kształtki),

$T_s$  - temperatura ścianki formy (przyjmuje się ją jako stałą),

we wzorze na liczbę Fo w miejsce grubości podstawia się grubość kształtki.

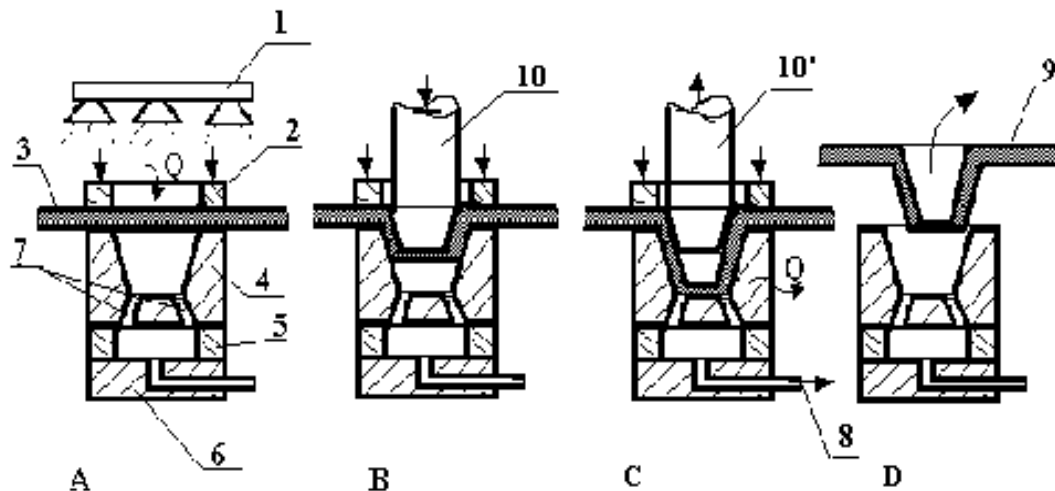
Ze względu na uwikłany charakter funkcji, czas chłodzenia kształtki (6.1.14.), podobnie jak czas ogrzewania (6.1.12.) oblicza się zazwyczaj, metodą prób i błędów.

### Modyfikacje techniki formowania próżniowego

Jak zaznaczyliśmy wcześniej jedną z głównych wad próżniowego formowania wyrobów z folii (płyt) jest nierównomierny rozkład grubości kształtek. Można to poprawić przez zastosowanie :

wstępnego rozciągania folii za pomocą stempla (rys. 6.7.)

wstępnego rozciągania za pomocą sprężonego powietrza (rys. 6.8.)



Rys. 6.7. Fazy formowania próżniowego kształtek z folii (płyt) polimerowych ze wstępnym rozciąganiem za pomocą ruchomego stempla

A - umieszczenie folii nad gniazdem formy, ogrzewanie folii, B - wstępne rozciąganie folii ruchomym stemplem, C - formowanie (włączenie próżni) i utrwalenie uzyskanego kształtu (chłodzenie), D - wyjęcie kształtki z formy,

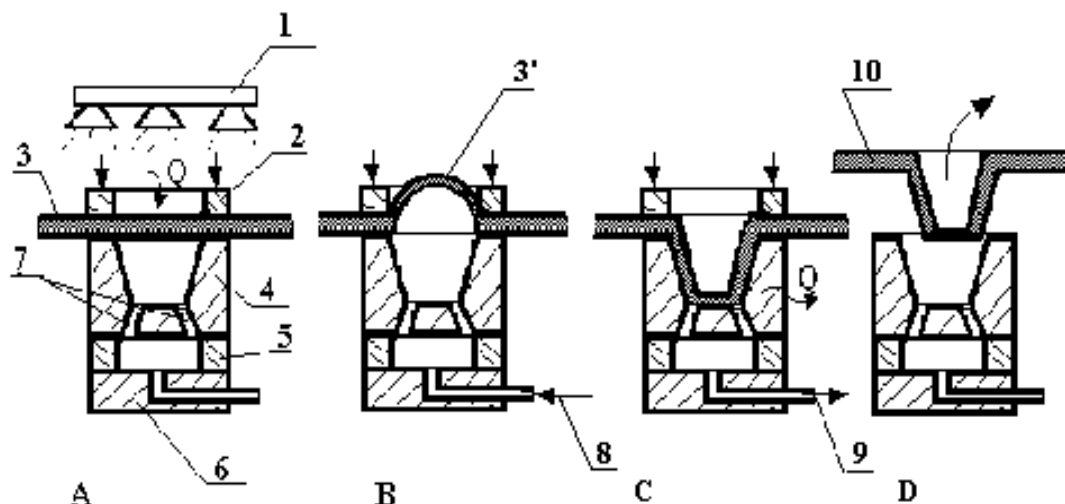
1 - promiennik podczerwieni, 2 - pierścień dociskowy, 3 - folia, 4 - gniazdo formy,

5 - pierścień uszczelniający, 6 - pokrywa z otworem, 7 - otwory odprowadzające powietrze,

8 - włączenie podciśnienia, 9 - uformowana kształtka, 10 - ruchomy stempel (10 - ruch w dół,

10' - ruch w górę)

Wstępne rozciąganie folii za pomocą sprężonego powietrza daje lepszy efekt wyrównania grubości ścianki produkowanego naczynia z uwagi na bardziej równomierne odkształcenie folii - przypomina ona nadmuchany balon. Stempel rozciąga silniej odcinki folii znajdujące się pomiędzy jego czołem a pierścieniem dociskowym formy. Niewątpliwym utrudnieniem tych systemów jest dodatkowa komplikacja procesu, która może okazać się jednak konieczna dla wytłoczek o długości formowania (stosunku długości do średnicy)  $>1,0$  ÷  $1,2$  i dla takich, od których wymagany jest niewielki rozrzut grubości ścianki.



Rys. 6.8. Fazy formowania próżniowego wyrobów z folii (płyt) polimerowych ze wstępnym rozciąganiem za sprężonego powietrza

A - umieszczenie folii nad gniazdem formy, ogrzewanie folii, B - wstępne rozciąganie folii za pomocą sprężonego powietrza, C - formowanie (włączenie próżni) i utrwalenie uzyskanego kształtu (chłodzenie), D - wyjęcie kształtki z formy,

1 - promiennik podczerwieni, 2 - pierścień dociskowy, 3 - folia, 3'' - folia wstępnie rozciągnięta sprężonym powietrzem 4 - gniazdo formy, 5 - pierścień uszczelniający, 6 - pokrywa z otworem, 7 - otwory do- i odprowadzające powietrze, 8 - doprowadzenie sprężonego powietrza, 9 - włączenie podciśnienia, 10 - uformowana kształtka.

### 6.1.2. Wtórne formowanie ciśnieniowe (termoformowanie ciśnieniowe)

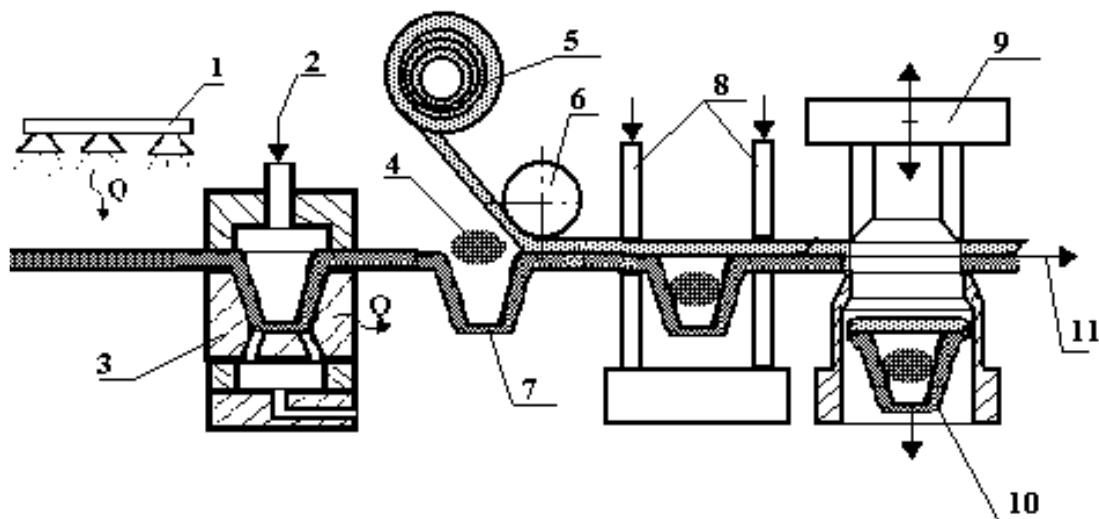
Często podczas wtórnego formowania podciśnienie zastępowane jest przez sprężone powietrze. Formowanie odbywa się wtedy pod naciskiem powietrza o ciśnieniu od 0,2 - 0,6 MPa działającego na ogrzaną powyżej temperatury zeszklenia folię. Takie rozwiązanie zapewnia większe naciski podczas kształtowania niż w przypadku podciśnienia, wymaga uszczelnienia połączenia pomiędzy pierścieniem dociskowym (rys. 6.8. poz. 2) a doprowadzeniem powietrza. Pozostałe informacje podane przy okazji omawiania procesu formowania próżniowego: wzory dotyczące rozkładu grubości kształtki, obliczenia cieplne



itp., obowiązują i dla tego sposobu kształtowania. Należy dodać, iż ze względu na dostępność sprężonego powietrza w instalacjach przemysłowych oraz większy nacisk podczas kształtowania powyższa metoda jest częściej stosowana szczególnie do pakowania różnych drobnych wyrobów (tabletki, wkręty, produkty spożywcze itp.). W tym celu wykorzystywane są linie technologiczne, których przykładowy schemat pokazano na rys. 6.9. Zaprezentowany system pakowania jest bardzo wydajny, a przy zastosowaniu odpowiedniego materiału na przykrycie (folia aluminiowa pokryta warstwą termozgrzewalną, folia polimerowa), uzyskane opakowanie może być hermetyczne oraz estetyczne. Trzeba jednak zwrócić uwagę na jeden bardzo istotny fakt - jeśli materiał użyty jako warstwa wierzchnia jest inny niż materiał, z którego wykonano kształtkę, to takie opakowanie jest bardzo trudne do recyklingu. Dotyczy to zwłaszcza takich połączeń jak polimer-aluminium, polimer-papier itp. Wtórne zagospodarowanie odpadów tych opakowań, lub pozostałości po wycięciu ich z taśmy (rys. 6.9., poz.11) wymaga rozłączenia obu materiałów i oddzielnego ich recyklingu. Nie jest to łatwe, gdyż dla uzyskania trwałego opakowania materiał niepolimerowy pokrywany jest specjalną warstwą ułatwiającą zgrzewanie i poprawiającą wzajemną adhezję obu łączonych tworzyw. Dlatego obecnie stosowane są inne konstrukcje, które, jeśli hermetyczność opakowania nie jest konieczna, nie wymagają zgrzewania obu części. Zamknięcie opakowania uzyskuje się wówczas przez wsunięcie kartonowej płytki w zagięcie kształtki polimerowej, a otwarcie i rozdzielenie obu materiałów przez jej wyjęcie. Należy zatem dążyć, mając na względzie recykling odpadów produkcyjnych, czy użytkowych, do stosowania do opakowań hermetycznych tych samych gatunków tworzyw, starając się eliminować trwałe połączenia różnych materiałów.

Inne rozwiązania linii opakowaniowych polegają na wykorzystaniu obrotowego walca, na którego powierzchni wykonane są gniazda formujące, a kształtowanie, umieszczenie pakowanych przedmiotów, zgrzewanie odbywa się w kolejnych fazach obrotów cylindra.

Do wtórnego formowania stosowane są zazwyczaj folie z polimerów wykazujących odpowiednią sztywność: PS HI, PVC-U., PMMA, PP, a także PC. Na przezroczyste opakowania stosowane są folie z PVC-U., stosuje się także gatunki PP o zwiększonej przezroczystości, których synteza została opracowana w ostatnich latach - polimer o zmniejszonym stopniu krystaliczności (np. PP metalocenowy).



Rys. 6.9. Schemat linii służącej do pakowania wyrobów we wtórnie formowane z folii polimerowej kształtki

1 - promiennik, 2 - doprowadzenie sprężonego powietrza, 3 - forma do wtórnego kształtowania folii za pomocą sprężonego powietrza, 4 - pakowany produkt (tabletki lub tp. produkt), 5 - rulon folii wierzchniej, 6 - rolka dociskowa, 7 - uformowana kształtka, 8 - zgrzewarka impulsowa, 9 - wykrojnik, 10 - gotowe opakowanie, 11 - odpad pozostały po wycięciu kształtki, tzw. ażur (przeważnie zwijany w rolkę).

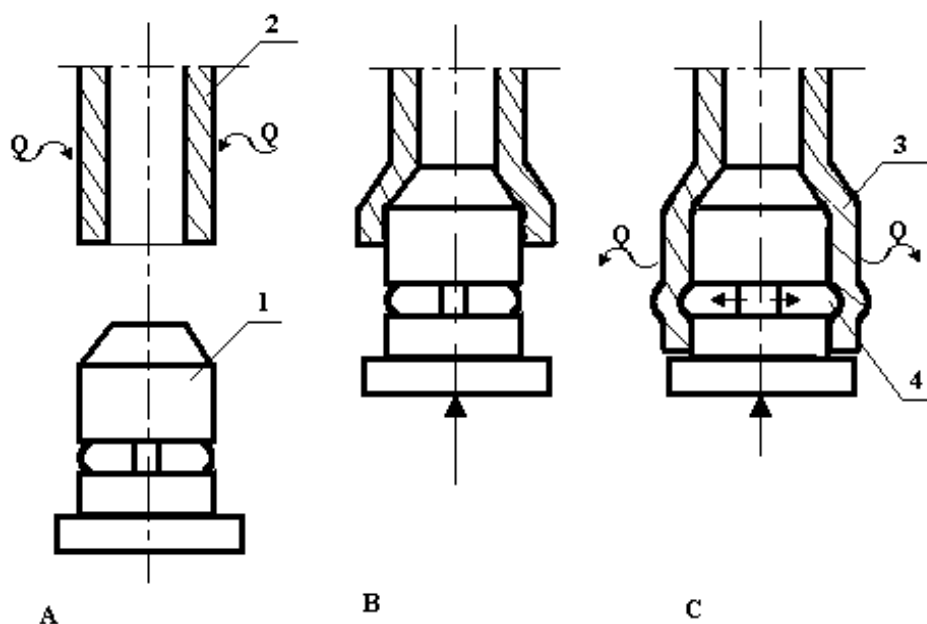
### 6.1.3. Gięcie wyrobów z tworzyw sztucznych

Gięcie wyrobów z tworzyw sztucznych dotyczy najczęściej rur i prętów. Jest ono często stosowane zastępując konieczność używania specjalnych kształtek wtryskiwanych w trakcie wykonywania rurociągów z tworzyw sztucznych. Metoda ta polega na ogrzaniu półwyrobu powyżej temperatury zeszklenia polimeru, zadziałaniu naprężeniem zginającym, które spowoduje odkształcenie prefabrykatu, a następnie schłodzeniu go poniżej wymienionej temperatury przy zachowaniu działającego nacisku. Gięcie rur, szczególnie tych o dużych średnicach, prowadzi się wsypując do ich wnętrza piasek lub jemu podobny materiał. Zabezpiecza to rurę przed jej spłaszczeniem (zbliżeniem się ścianki wewnętrznej do zewnętrznej łuku) w trakcie zginania.

### 6.1.4. Kielichowanie rur

Kielichowanie to spęczanie półfabrykatów z tworzyw sztucznych (najczęściej rur), które prowadzi do zwiększenia średnicy kształtki (rys. 6.10.). Operacja kielichowania jest zazwyczaj włączana do linii wytłaczania i prowadzi do otrzymania rur tzw. kielichowanych,

które dzięki temu są łatwe w montażu rurociągów na placu budowy. Kielichowanie odbywa się pod wpływem stempli dociskanych za pomocą siłowników pneumatycznych. Przypomnijmy, iż aby utrzymać jednakową grubość ścianki rury w części kielichowanej w stosunku do odcinka prostego, część poddana formowaniu musi mieć początkowo większą grubość. Uzyskuje się to dzięki odpowiedniemu sterowaniu szybkością odciągania rury przy wytłaczaniu.



Rys. 6.10. Schemat kielichowania rur PVC-U: A - ogrzewanie rury, B - ruch trzpienia w głąb rury, C - schładzanie uformowanego kielicha

1 - trzpień kształtujący, 2 - rura z PVC-U, 3 - uformowany kielich, 4 - trzpień kształtujące miejsce pod uszczelkę rurociągu

## 6.2. Spajanie

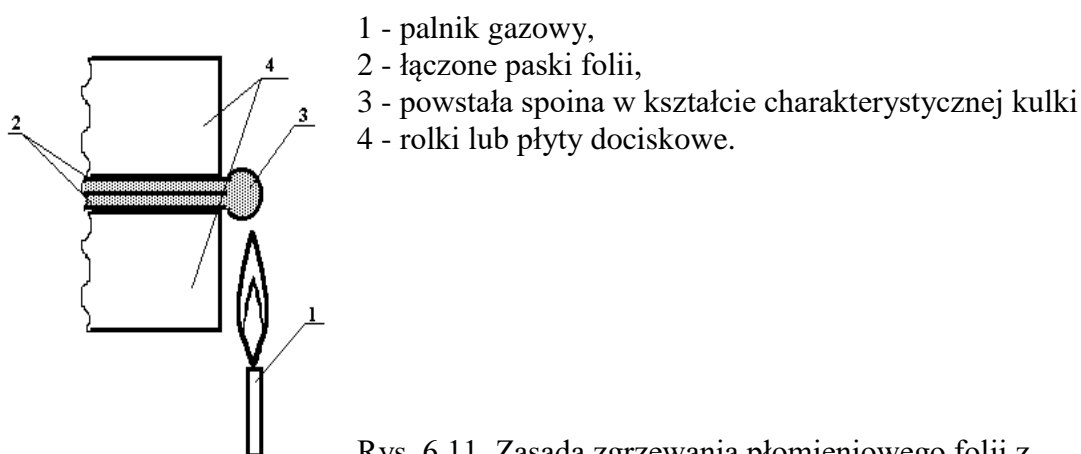
Spajanie polega na uzyskaniu trwałego połączenia co najmniej dwóch elementów (folii, prętów, rur itp.) z tworzyw termoplastycznych po uplastycznieniu łączonego fragmentu, a następnie dociśnięciu i ochłodzeniu spoiny pod naciskiem. Spajanie dzieli się na zgrzewanie i spawanie. W przypadku zgrzewania łączenie obu elementów odbywa się bez dodatku spoiwa. Zaś w przypadku spawania spoina powstaje dzięki zastosowaniu dodatkowego materiału - spoiwa. Ze względu na sposób uzyskania ciepła niezbędnego do ogrzania łączonych elementów wyróżnia się następujące typy spajania:

- płomieniowe,
- strumieniem gorącego powietrza,
- za pomocą gorącego klina,

- za pomocą gorącej płyty,
- tarciove,
- oporowe (ogrzewanie elektryczne),
- prądami wysokich częstotliwości (dielektryczne),
- ultradźwiękowe.

### 6.2.1.1. Zgrzewanie płomieniowe

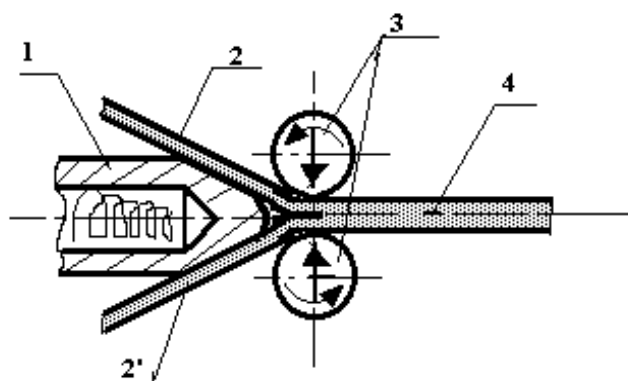
Ten sposób zgrzewania stosowany jest do otrzymywania połączeń płyt i folii z tworzyw o dobrej odporności termicznej (PE, PP itp.) i znacznej grubości (>1mm). Nie nadaje się ona do PVC, gdyż ten polimer, ze względu na swą niewielką odporność termiczną, wymaga precyzyjnej regulacji temperatury zgrzewania, a tego nie gwarantuje płomień palącego się gazu. Urządzenia do zgrzewania płomieniowego często wchodzi w skład linii technologicznej wytłaczania folii rękawowej (lub płaskiej). Ze względu na swą prostotę włączenie ich do linii technologicznej nie następuje trudności, gdyż główną ich częścią jest palnik gazowy skierowany w stronę zgrzewanych powierzchni i rolki (płyty) dociskowe, które pozwalają na utrwalenie połączenia (rys. 6.11.).



Rys. 6.11. Zasada zgrzewania płomieniowego folii z termoplastów

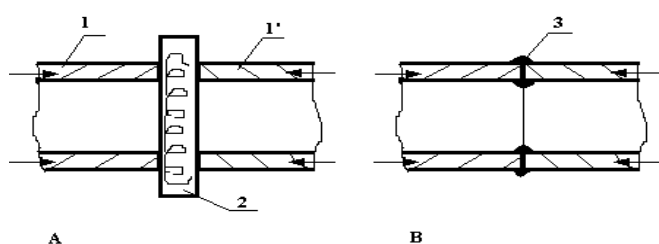
### 6.2.1.2. Zgrzewanie za pomocą gorącego klina i gorącej płyty

Obie metody używane są do zgrzewania takich wyrobów jak płyty i rury. Schemat tego systemu zgrzewania przedstawiono na rys. 6. 13. i 6.14.



- 1 - ogrzewany klin,
- 2, 2'' - zgrzewane folie (płyty),
- 3 - rolki odciągająco-dociskające,
- 4 - zgrzana folia (płyta)

Rys. 6.13. Schemat procesu zgrzewania folii (płyt) za pomocą gorącego klina



- A - ogrzewanie powierzchni czołowych rur z równoczesnym dociskiem,
- B - chłodzenie spoiny z równoczesnym dociskiem
- 1, 1' - zgrzewane rury,
- 2 - ogrzewana elektrycznie płyta,
- 3 - charakterystyczna spoina.

Rys. 6.14. Schemat metody zgrzewania rur za pomocą rozgrzanej płyty

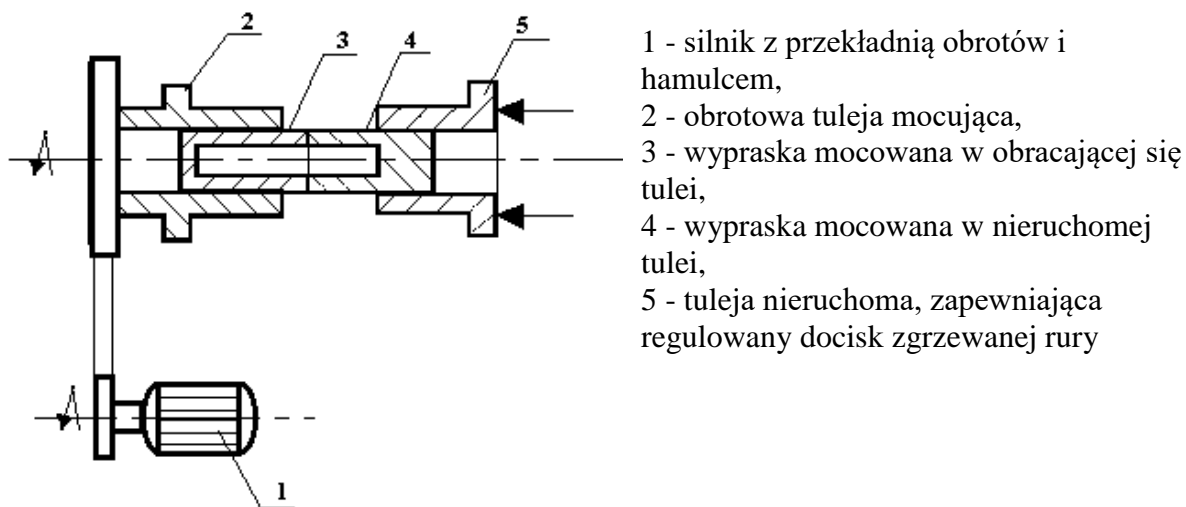
Zgrzewanie czołowe rur (rys. 6.14.) jest możliwe tylko w przypadku tworzyw, które dają odpowiednio wytrzymałe tego typu spoiny (PE LD, PE HD, PP). Metoda ta zupełnie nie nadaje się do otrzymywania połączeń z rur polichlorowinyłowych, głównie ze względu na małą wytrzymałość spoin spowodowaną rozkładem termicznym nieplastifikowanego PVC w trakcie działania temperatury niezbędnej do zgrzewania na ten polimer. Otrzymanie połączenia czołowego wymaga dokładnego splanowania (uzyskania płaskiego ich kształtu) powierzchni łączonych i zapewnienia równoległego ich ustawienia.

### 6.2.1.3. Zgrzewanie tarciove

Zgrzewanie tarciove jest metodą dość prostą, której zastosowanie może zapewnić wykonanie bardziej skomplikowanych kształtek w dwóch etapach - przez łączenie dwóch wcześniej wtryskiwanych wyprasek (rys. 6.15.). Zalety tego sposobu zgrzewania są następujące:

- ◇ niewielkie straty ciepła wynikłe stąd, iż jest ono generowane w miejscu zgrzewania,
- ◇ stosunkowo krótki czas cyklu i łatwość jego mechanizacji,

- ◇ nieznaczny szew powstały podczas zgrzewania,
- ◇ stosunkowo duża pewność wykonania dobrego połączenia



- 1 - silnik z przekładnią obrotów i hamulcem,
- 2 - obrotowa tuleja mocująca,
- 3 - wypraska mocowana w obracającej się tulei,
- 4 - wypraska mocowana w nieruchomej tulei,
- 5 - tuleja nieruchoma, zapewniająca regulowany docisk zgrzewanej rury

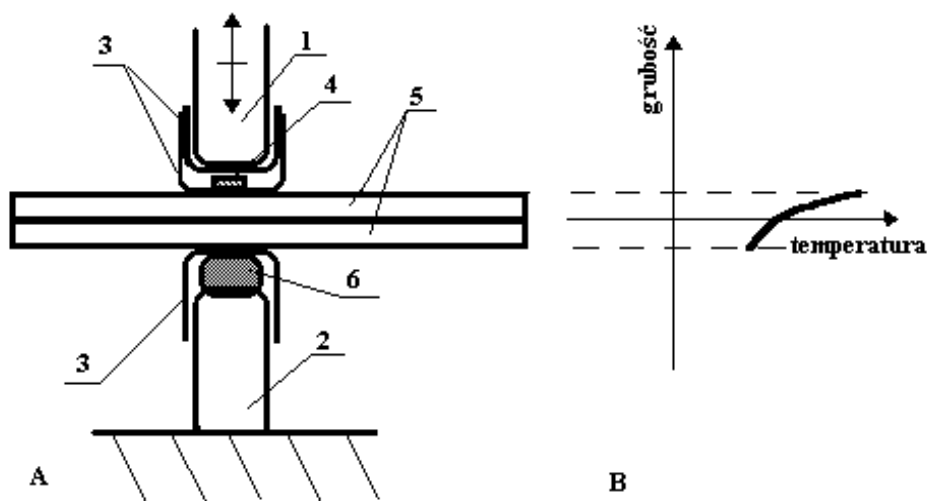
Rys. 6.15. Schemat stanowiska do zgrzewania tarcowego wyprasek

W ostatnich latach opracowano systemy zgrzewania tarcowego, w których łączone kształtki przesuwają liniowo lub obracają się o pewien kąt wykonując oscylacje o częstotliwości 100-250 Hz i wytwarzając w ten sposób ciepło. Dzięki temu możliwe jest również zgrzewanie niesymetrycznych brył.

#### 6.2.1.4. Zgrzewanie oporowe

Zgrzewanie oporowe polega na łączeniu półwyrobów z tworzyw termoplastycznych w wyniku nacisku wywieranego na nie przez ogrzewaną impulsem prądu elektrycznego elektrodę, której budowę pokazano na rys. 6.15. Po ustaniu impulsu elektroda podczas trwającego wciąż docisku łączonych folii musi zostać schłodzona poniżej temperatury zgrzewania (temperatury płynięcia polimeru). Element konstrukcyjny takiej elektrody, najczęściej płaskownik aluminiowy, jest odizolowany elektrycznie od taśmy oporowej, wykonanej ze stopu o dużej oporności elektrycznej (np.: nikielina itp.), folią o wysokiej odporności termicznej. Drugi arkusz folii umieszczany jest jako zewnętrzne okrycie taśmy oporowej. Ta warstwa ma działanie antyadhezyjne, przeciwdziałając przylepianiu się upłynnionej zgrzewanej folii do powierzchni elektrody. Na tę antyadhezyjną warstwę wybierana jest taśma politetrafluoroetylenowa, ze względu na brak przyczepności tego

polimeru do zdecydowanej większości termoplastów, jego bardzo wysoką odporność termiczną i dobre właściwości elektroizolacyjne.



Rys. 6.16. Przekrój przez elektrody służące do zgrzewania oporowo-impulsowego folii z tworzyw sztucznych (A), oraz rozkład temperatury w spoinie (B)  
 1 - płaskownik elektrody górnej (ogrzewanej), 2 - płaskownik elektrody dolnej, dociskowej (nieogrzewanej), 3 - folia antyadhezyjna (spełniająca również rolę izolacji elektrycznej), 4 - oporowa taśma grzejna, 5 - zgrzewana folia, 6 - pasek gumy.

Przedstawione na rys. 6.16. urządzenie do zgrzewania oporowego jest wyposażone w jedną ogrzewaną elektrodę, co powoduje, że temperatura zgrzewanych folii jest różna i w miejscu łączenia znacznie niższa niż na powierzchni stykającej się z elektrodą (rys.6.16. wykres B). Sprawia to, iż tą metodą nie można zgrzewać zbyt grubych folii (w zależności od rodzaju polimeru od kilkunastu do 200  $\mu\text{m}$ ), gdyż straty ciepła na pokonanie oporów przewodzenia przez taką warstwę polimeru byłyby zbyt duże. Żeby uzyskać odpowiednią temperaturę w miejscu spajania jej wartość na powierzchni ogrzewanej mogłaby przekroczyć odporność termiczną przetwarzanego tworzywa. Z tych samych względów zgrzewanie oporowe nie powinno być stosowane do łączenia folii z polimerów o niezbyt dużej odporności termicznej, których temperatura zgrzewania (płynięcia) jest bliska temperatury rozkładu. Profil temperatury w zgrzewanej folii można nieco poprawić przez zastosowanie obu ogrzewanych elektrod, wówczas stanie się on bardziej symetryczny.

#### 6.2.1.5. Zgrzewanie prądami wysokich częstotliwości (dielektryczne),

Zgrzewanie prądami wysokich częstotliwości różni się od wcześniej opisanej metody sposobem i mechanizmem wytworzenia ciepła niezbędnego do upłynnienia spajanej folii. Przykładanie do powierzchni folii wykonanej z polarnego polimeru szybkozmiennej pola

elektrycznego powoduje orientację dipoli makrocząsteczek w kierunku odpowiedniego biegunu. Ponieważ zmiany kierunku działania pola następują szybko, a poszczególne dipole łańcucha starając się zmienić swą orientację pokonują lepkościowy opór swego otoczenia, wydziela się energia, która w konsekwencji powoduje stopniowe podwyższenie temperatury folii (wzór 6.2.1.). Może to, po dobraniu odpowiedniej częstości prądu, doprowadzić do uzyskania temperatury płynięcia polimeru, niezbędnej do rozpoczęcia procesu zgrzewania.

$$N_r = U^2 \nu C \operatorname{tg} \delta \quad (6.2.1.) \quad ; \text{ gdzie}$$

$N_r$  - wydzielona wskutek przyłożonego pola elektrycznego w jednostce czasu energia,

$U$  - przyłożone napięcie,

$\nu$  - częstotliwość przyłożonego prądu,

$C$  - pojemność dielektryczna utworzonego ze zgrzewanej folii kondensatora,

$\operatorname{tg} \delta$  - tangens kąta stratności dielektrycznej zgrzewanej folii.

Co prowadzi do następującej zależności, w której uwzględniono geometrię spoiny, przy założeniu, iż do zgrzewania użyte będą folie o jednakowej grubości i z tego samego polimeru:

$$N_{rd} = U^2 \nu \frac{\epsilon_0 \epsilon_f \operatorname{tg} \delta}{d^2} \quad (6.2.2.) \quad ;$$

$N_{rd}$  - energia wydzielona w jednostce czasu na jednostkę grubości folii,

$\epsilon_0$  stała dielektryczna powietrza,

$\epsilon_f$  stała dielektryczna folii polimerowej,

$d$  - grubość folii.

Zaś zmiana temperatury podczas działania pola elektrycznego ( $\partial T / \partial t$ ) w środku spoiny jest określona zależnością (6.2.3.).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{N_{rf}}{c \rho} \quad (6.2.3.) \quad , \text{ a rozkład temperatury wzdłuż grubości folii wzorem (6.2.4.):}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{N_{rf}}{c \rho} \quad (6.2.4.) \quad , \text{ gdzie}$$

$a$  - współczynnik przewodnictwa temperaturowego folii (dyfuzyjność cieplna)  $a = \lambda / c \rho$ ,

$\lambda$  - współczynnik przewodnictwa cieplnego folii,



$c$  - ciepło właściwe polimeru,

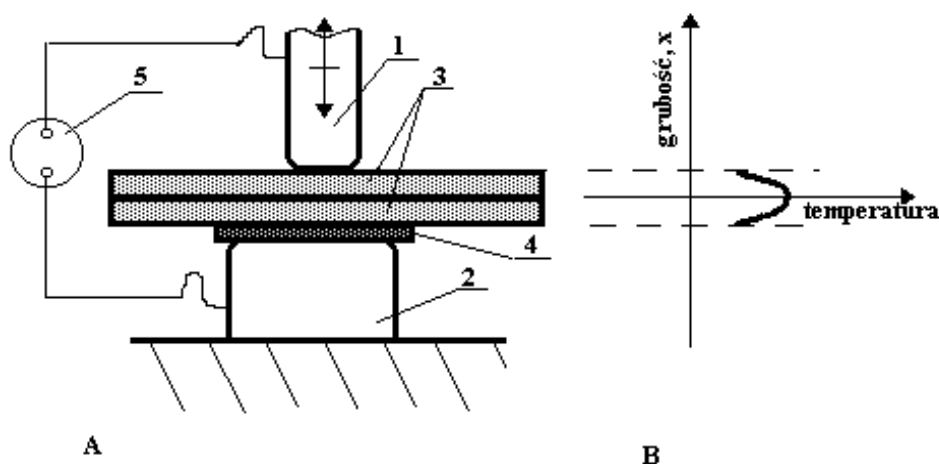
$\rho$  - gęstość folii,

$x$  - współrzędna prostokątna skierowana wzdłuż grubości zgrzewanej folii.

Istotnym ograniczeniem omawianej metody jest możliwość stosowania jej jedynie do polimerów o odpowiedniej polarności, którą na potrzeby tej techniki dobrze charakteryzuje tangens kąta stratności dielektrycznej. Przyjmuje się, że wartość  $\text{tg } \delta$  winna być większa od 0,01 (przy  $\nu = 1 \text{ MHz}$ ). W związku z powyższym nie mogą być zgrzewane w ten sposób polimery niepolarne, między innymi poliolefiny, polistyren. Metoda ta nie może być także stosowana do zbyt cienkich folii, ponieważ elektrody są tutaj dużo chłodniejsze niż miejsce spajania, co może doprowadzić do zbyt dużego odprowadzania ciepła (rys. 6.16.). W efekcie przetwarzana, zbyt cienka folia, nie zdoła osiągnąć temperatury zgrzewania (płynięcia polimeru).

Niewątpliwymi zaś zaletami zgrzewania dielektrycznego są:

- ◇ możliwość zgrzewania tworzyw o gorszej stabilności termicznej (patrz rozkład temperatury w spoinie, rys. 6.16., B),
- ◇ łatwość zgrzewania stosunkowo grubych folii (powyżej  $250 \mu\text{m}$ ) - ze względu na korzystny rozkład temperatury w zgrzewanej folii (rys. 6.17., B),
- ◇ prosta budowa elektrod (rys. 6.17., A) - brak folii przekładkowych, elementów grzejnych, co umożliwia otrzymanie spoin o skomplikowanych kształtach. Spoiny mogą być ozdobne.



Rys. 6.17. Przekrój przez elektrody służące do zgrzewania dielektrycznego folii z tworzyw sztucznych (A), oraz rozkład temperatury w spoinie (B)

1 - elektroda ruchoma, 2 - elektroda doła (nieruchoma), 3 - zgrzewana folia, 4 - przekładka elektroizolacyjna, 5 - generator prądów wysokiej częstotliwości.

Szczególnie duże zastosowanie ma ta technika przy zgrzewaniu folii ze zmiękzonego PVC (podczas produkcji zabawek, obwolut na książki itp.). Zgrzewarki dielektryczne wykorzystują zazwyczaj prąd o napięciu 24 V i częstotliwości 25÷100 MHz. Elektrody o dużej powierzchni zgrzewania, w urządzeniach o dużej wydajności muszą zawierać kanały chłodzące, zapewniające możliwość odbierania ciepła od spoiny po jej wykonaniu i w trakcie jej zestalania.

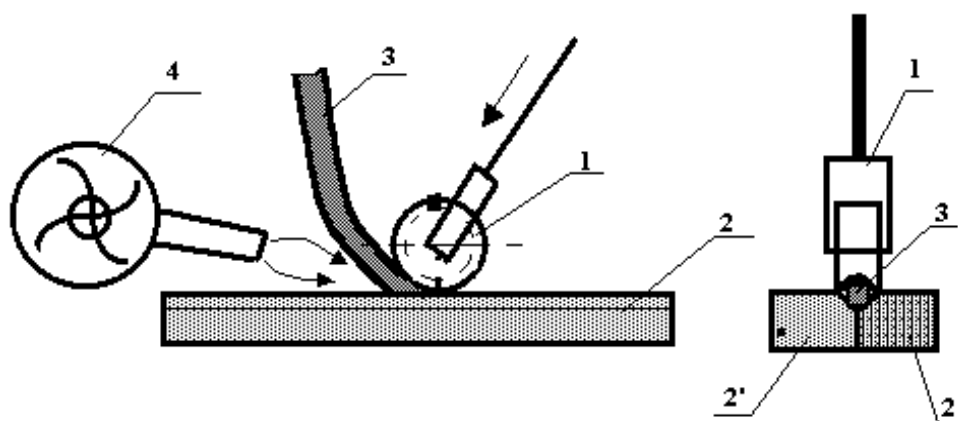
#### **6.2.1.6. Zgrzewanie ultradźwiękowe**

Zgrzewanie ultradźwiękowe to jedna z najnowszych w omawianej grupie technologii metoda. Wytworzenie ciepła odbywa się tutaj wskutek przyłożenia do zgrzewanego elementu stojącej fali dźwiękowej o dużej częstotliwości (20÷25 kHz) za pomocą sztywnego elementu zwanego sonotrodą. Ilość wydzielonej energii zależy od właściwości pochłaniania energii mechanicznej przez polimer (charakteryzują je : lepkość, moduł stratności i współczynnik stratności mechanicznej), stosowana częstota drgań fali akustycznej oraz nacisk wywierany przez sonotrodę. Przyłożona do powierzchni zgrzewanego tworzywa sonotroda powoduje poprzez wykonywane podłużne drgania ściskanie i rozciąganie próbki. To cykliczne odkształcanie kształtki polimerowej wywołuje odpowiednie deformacje elementów strukturalnych polimeru: krystalitów, obszarów amorficznych, co powoduje ich wzajemne przemieszczanie, a w konsekwencji wydzielanie się ciepła i podnoszenie temperatury ciała aż do osiągnięcia warunków odpowiednich dla zgrzewania (temperatura płynięcia polimeru). Wówczas pod naciskiem sonotrody następuje wzajemne przenikanie łączonych elementów, a po schłodzeniu utworzenie spoiny.

Ważną zaletą tej metody jest, w przeciwieństwie do metody zgrzewania dielektrycznego, brak ograniczeń łączonych materiałów, co do ich chemicznej struktury (polarności), jak to było w przypadku zgrzewania dielektrycznego. Innym czynnikiem mającym wpływ na przydatność tej metody jest podobny jak na rys . 6.17., B rozkład temperatury w zgrzewanej spoinie, co pozwala na łączenie nie tylko grubych folii, ale i wyprasek wtryskowych. W prasach z pneumatycznych, przez zastosowanie sonotrod o odpowiednim kształcie, można stosować tę metodę do montażu kształtek za pomocą nitów polimerowych, które pod wpływem wytworzonego ciepła upłynniają się i pod naciskiem ulegają spłaszczeniu.

### 6.2.2.1. Spawanie strumieniem gorącego powietrza

Spawanie strumieniem gorącego powietrza stosowane jest do łączenia płyt i folii z tworzyw, które wymagają precyzyjniejszej regulacji temperatury niż to gwarantuje zgrzewanie płomieniowe. Do tego sposobu spawania można zaliczyć łączenie z wykorzystaniem pręta spawalniczego - metodę często używaną do spajania płyt i wykładzin z PVC (rys. 6.12.). Pręt spawalniczy (rys. 6.11., poz. 3) powinien być wykonany z kompozycji polimerowej zbliżonej składem do mieszanki, z której wykonane są płyty. W przypadku łączenia wykładzin podłogowych ze zmiękczonego PVC pręt jest otrzymywany zazwyczaj z mieszanki PVC z plastyfikatorem bez dodatku, lub z niewielką zawartością, napęlniacza. Podczas zgrzewania płyt z twardego PVC kompozycja, z której wykonywany jest pręt zawiera nieco więcej plastyfikatora niż surowiec na płyty. Dodajmy, że zarówno docisk, jak i przesuw rolki może być realizowany przez urządzenie samoczynne.



Rys. 6.12. Zasada spawania strumieniem gorącego gazu (powietrza) za pomocą pręta  
1 - rolka dociskowa, 2, 2' - zgrzewane płyty, 3 - pręt spawalniczy, 4 - nagrzewnica powietrza skierowana wylotem w kierunku łączonych powierzchni.

### 6.3. Klejenie tworzyw konstrukcyjnych

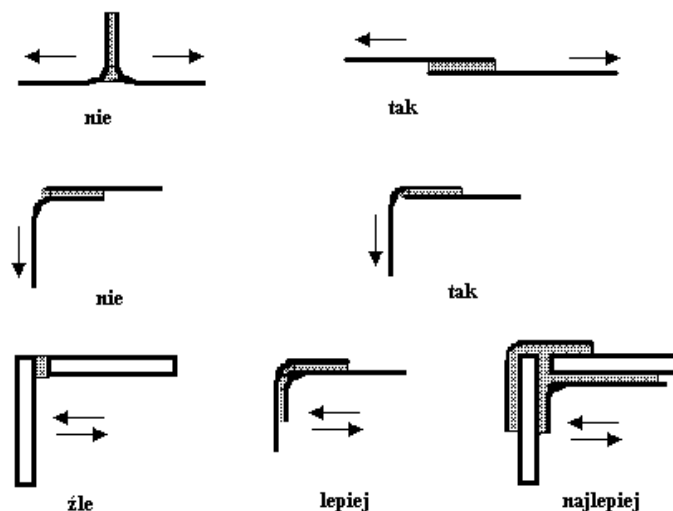
Klejenie jest metodą pozwalającą na łączenie materiałów różnych typu: metali, drewna, szkła, ceramiki z tworzywami polimerowymi oraz poszczególne tworzywa między sobą. Odbywa się to dzięki zastosowaniu kleju, czyli materiału adhezyjnego posiadającego dobrą przyczepność do łączonych tworzyw. Burzliwy rozwój technologii tworzyw sztucznych, odkrycie wielu polimerów, które wykazują dobrą przyczepność do licznych materiałów konstrukcyjnych, łatwość otrzymania spoiny klejowej na podstawie związków wielkocząsteczkowych spowodowały, że klejenie znalazło bardzo wiele różnych zastosowań

w wielu dziedzinach techniki. Wymieńmy poniżej najważniejsze korzyści wynikające z zastosowania klejenia w technice:

- ◇ kompozycje klejowe są materiałami o niewielkiej (w porównaniu z metalami i ceramiką) gęstości, a powstałe złącza nie powodują powstawania koncentracji naprężeń, tak jak to może się dziać w przypadku połączeń śrubowych czy nitowanych osłabiających dodatkowo kształtkę wierconymi otworami,
- ◇ ułatwienie technologii produkcji elementów o nietypowych i skomplikowanych kształtach,
- ◇ możliwość łączenia trudno dostępnych powierzchni i uszczelniania połączeń,
- ◇ możliwość łatwej mechanizacji i automatyzacji procesu łączenia,
- ◇ łatwość modyfikacji właściwości spoiny, zależnie od potrzeb, poprzez zmodyfikowanie kompozycji klejowej np.: nadanie jej właściwości elastycznych (umożliwia to kompensację wydłużeń termicznych łączonych materiałów), izolacji cieplnej, elektrycznej, bądź właściwości przewodzących prąd,
- ◇ możliwe uzyskanie spoiny o kolorze, fakturze i wyglądzie zbliżonym do tworzyw klejonych.

Dla pełnego obrazu wymieńmy również wady połączeń klejowych, które ograniczają niektóre ich zastosowania:

- ◇ mniejsza odporność cieplna klejów polimerowych w porównaniu z większością tworzyw metalowych, czy ceramiki,
- ◇ konieczność dokładnego przygotowania powierzchni materiału klejonego przez: oczyszczenie, odtłuszczenie, szorstkowanie, pozbawienie wilgoci, a czasami powleczenie środkiem proadhezyjnym,
- ◇ trudności z właściwym zaprojektowaniem złączy - naprężenia powinny działać w kierunku maksymalnej wytrzymałości połączenia. Ogólnie wiadomo bowiem, że wytrzymałość na ścinanie spoin klejowych jest znacznie większa niż ich wytrzymałość na oddzieranie. Z tego względu konstrukcja złącza winna te fakty uwzględniać (rys. 6.18.).
- ◇ znacznie mniejsza wytrzymałość zmęczeniowa niż doraźna spoin,
- ◇ trudna ocena jakości (wytrzymałości) uzyskanych złączy metodami nieniszczącymi,
- ◇ nie zawsze wystarczająca odporność spoiny klejowej na starzenie.



Rys. 6.18. Wybrane przykłady połączeń klejowych, strzałkami zaznaczono kierunek działania sił

Mechanizm klejenia, to jest powstania trwałej, o dużej wytrzymałości spoiny jest związany ze zjawiskiem adhezji kompozycji klejowej do powierzchni materiału łączonego.

W omawianym przypadku adhezję można rozpatrywać jako przyleganie cząsteczek polimerowego kleju do powierzchni metalu, szkła, ceramiki, drewna, czy tworzywa wielkocząsteczkowego, które realizuje się w wyniku działania sił międzycząsteczkowego przyciągania. Ze względu na mechanizm działania wprowadzono podział na tzw. adhezję właściwą i adhezję mechaniczną. Na adhezję właściwą mają wpływ siły:

- ◇ adsorpcji fizycznej związane z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi typu fizycznego: siły Van der Waalsa, siły elektrostatycznego przyciągania dipol trwały - dipol trwały, lub dipol indukowany - dipol indukowany, siły dyspersyjne - wynikające z oddziaływań chwilowych dipoli powstających wskutek dzięki ruchowi chmury elektronowej w cząsteczkach, niezależnych od polarności tych ostatnich,
- ◇ wiązań wodorowych,
- ◇ chemisorpcji - w przypadku powstawania wiązań chemicznych pomiędzy grupami funkcyjnymi polimeru a atomami, lub grupami funkcyjnymi materiału klejonego. Najczęściej takie wiązania tworzą się przy zastosowaniu promotorów adhezji, które reagują z materiałem podłoża i klejem (rozdział 3.2., rys. 3.8. ). Podobne wiązania mogą powstawać w wyniku kondensacji grup -OH i -COOH, bądź addycji grup funkcyjnych klejonego tworzywa z ugrupowaniami typu -NCO, epoksydowymi żywicy klejowej. Może także następować powstawanie wiązań koordynacyjnych między elektrodonorowymi grupami w kleju (-NH<sub>2</sub>, -COC- itp) i atomami metalu z podłoża.

Adsorpcja mechaniczna jest związana z zakotwiczeniem się kleju w chropowatościach, zagłębieniach i kapilarach łączonego podłoża. Na ten rodzaj adsorpcji istotny wpływ ma:

- ◇ obecność, średnica, kształt i długość kapilar w klejonym materiale. Szczególnie długie kapilary występują w tworzywach silnie porowatych, włóknistych, jak np.: drewno.
- ◇ zwilżalność podłoża przez klej, która na zasadzie zjawiska włoskowatości decyduje o możliwości penetracji kompozycji w głąb istniejących kapilar. Miarą zwilżalności podłoża przez klej jest kąt zwilżania. Powinien on być w tej parze składników możliwie duży. W przypadku niezadowalającego kąta zwilżalności można go poprawić przez dodatek do kompozycji klejowych dodatków zmniejszających napięcie powierzchniowe, lub odpowiedni dobór rozpuszczalników. Innym sposobem jest chemiczna obróbka powierzchni podłoża, stosowana szczególnie przy klejeniu metali, prowadząca do pokrycia go warstwą o innych właściwościach i fakturze.
- ◇ nadanie powierzchni odpowiedniej chropowatości bądź przez obróbkę mechaniczną, bądź trawienie chemiczne,
- ◇ docisk łączonych elementów i wcieranie kompozycji klejowej - sprzyjające wzajemnemu kontaktowi podłoża i kleju oraz wnikaniu tego ostatniego do zagłębień materiału klejonego,
- ◇ podwyższona temperatura podczas nakładania kleju powodująca zmniejszenie jego lepkości i ułatwienie migracji.

Wyżej wymienione czynniki mają także istotny wpływ na oddziaływania międzycząsteczkowe - dla przykładu: docisk elementów klejonych zbliża oba składniki tworzące spoinę i ułatwia ewentualne tworzenie wiązań.

Na wykonanie połączenia klejowego składa się z kilku etapów

- ◇ przygotowanie powierzchni klejonej, zależnie od materiału, wymaga: przeszlifowania, wytrawienia (zwłaszcza dla metali, szkła i ceramiki, jak również takich polimerów jak: poliolefiny, POM), oczyszczenia, odtłuszczenia powierzchni po obróbce i jej wysuszenia, pokrycie roztworem (lub emulsją) promotora adhezji, ponowne wysuszenie,
- ◇ nałożenie warstwy kompozycji klejowej, ewentualne jej podsuszenie, lub odczekanie do pewnego wzrostu lepkości wskutek biegnącej reakcji sieciowania,
- ◇ złączenie elementów klejonych, ich ściśnięcie w zaprojektowanym uchwycie,

- ◇ doprowadzenie do zestalenia kleju w wyniku: reakcji sieciowania (dla żywic chemoutwardzalnych), odparowania rozpuszczalnika (dla roztworów, bądź dyspersji polimerów), albo schłodzenia w przypadku klejów topliwych,
- ◇ ewentualne dodatkowe usieciowanie kompozycji w podwyższonej temperaturze (w przypadku stosowania żywic chemoutwardzalnych)
- ◇ wyjęcie klejonych elementów z uchwytu i obróbka mechaniczna brzegów spoiny.

Kleje mogą występować w różnej postaci:

- ◇ roztworu związku wielkocząsteczkowego w niskowrzącym rozpuszczalniku, jako przykład można wymienić kleje kauczukowe na bazie polichloroprenu, poliizobutylenu,
- ◇ ciekłego monomeru lub mieszaniny komonomerów, których polimeryzację inicjuje wilgoć zawarta w powietrzu, np.: klej na bazie cyjanoakrylan butylu
- ◇ dyspersja wodna polimeru - takie kleje są ostatnio często stosowane zwłaszcza w budownictwie, do klejenia drewna itp. Ich polimerową bazę stanowią kopolimery octanu winylu z innymi monomerami winylowymi, kopolimery akrylowe, lateksy kauczukowe itp.,
- ◇ dwuskładnikowe: jeden składnik zawiera monomer (lub roztwór oligomeru), drugi składnik stanowi proszkowy polimer z rozproszonymi w nim inicjatorami polimeryzacji. Najczęściej są to żywice akrylowe na bazie metakrylanu metylu lub jego adduktów ze związkami diepoksydowymi oraz polimetakrylanu metylu.
- ◇ ciekłe oligomery, bądź ich roztwory, które utwardzane są albo w wyniku dodania monomerów sieciujących, bądź na gorąco. Jako przykłady można tu wymienić: kleje epoksydowe, poliuretanowe, poliestrowe, fenolowo-formaldehydowe, lub mocznikowo-formaldehydowe.
- ◇ kleje topliwe, które pod wpływem ogrzewania do temperatury 80÷110 °C topią się i mogą być nakładane, a potem przez ich ochłodzenie uzyskuje się zestalenie polimeru i otrzymanie spoiny. Przykładem termoplastycznych klejów topliwych mogą być kopolimery akrylowe. Jako przykład tego typu klejów można wymienić również topliwe kompozycje termoplastyczne epoksydowe: średnicząsteczkowa żywica epoksydowa (Epidian1) z utwardzaczem działającym w temperaturze >140 °C (bezwodnik ftalowy lub dicyjanodiamid). Kompozycja epoksydowa ogrzewana do temperatury 100÷120 °C zachowuje się jak termoplast i może być nakładana na powierzchnię klejonego elementu, a podwyższenie temperatury powyżej 150 °C powoduje jej usieciowanie i utrwalenie spoiny.

Poniżej przedstawimy przegląd klejów stosowanych do łączenia kształtek z różnych tworzyw sztucznych:

- ◇ do klejenia PE, PP niezbędne jest wstępne trawienie ich powierzchni za pomocą silnych utleniaczy (mieszanka chromowa). Do klejenia tych polimerów używane są modyfikowane kleje epoksydowe, poliuretany oraz żywice fenolowo-formaldehydowe modyfikowane kauczukiem nitrylowym.
- ◇ POM może być klejony także po wstępnym trawieniu w 3% roztworze kwasu p-toluenosulfonowego w perchloroetylenie. Jako kleje mogą być użyte zarówno kleje epoksydowe, jak i poliuretany.
- ◇ tworzywa celulozowe klejone są roztworami tych polimerów w mieszaninie acetonu z octanem etylu,
- ◇ do klejenia PVC używa się roztworów tego polimeru, bądź chlorowanego PVC w tetrahydrofuranie z niewielkim dodatkiem metylo-etyloketonu oraz dla plastyfikacji ftalanu dioktylu,
- ◇ tworzywa styrenowe najczęściej klejone są roztworami PS HI w aromatycznych rozpuszczalnikach,
- ◇ do poliestrów stosowane są kleje poliestrowe lub epoksydowe,
- ◇ PMMA może być klejony roztworami jego kopolimerów z akrylanem metylu (lub homopolimeru) w chlorku metylenu, bądź chloroformie, albo reaktywnymi żywicami akrylowymi, gdy wymagana jest dobra przezroczystość spoiny. Do łączenia tworzyw akrylowych można użyć również klejów epoksydowych, poliuretanowych, cyjanoakrylowych, lub polisiarczkowych.

#### **6.4. Obróbka i uszlachetnianie powierzchni kształtek polimerowych**

- ◇ Technologie służące do uszlachetniania powierzchni wyrobów z tworzyw sztucznych stanowią dużą grupę operacji, które poprawiają ich wygląd zewnętrzny i nadają często nowe walory użytkowe. Do tej grupy technik należą:
  - ◇ obróbka powierzchni.
  - ◇ lakierowanie i barwienie powierzchniowe,
  - ◇ metalizacja,
  - ◇ drukowanie,
  - ◇ zamszowanie



### 6.4.1. Obróbka powierzchni wyrobów z tworzyw polimerowych

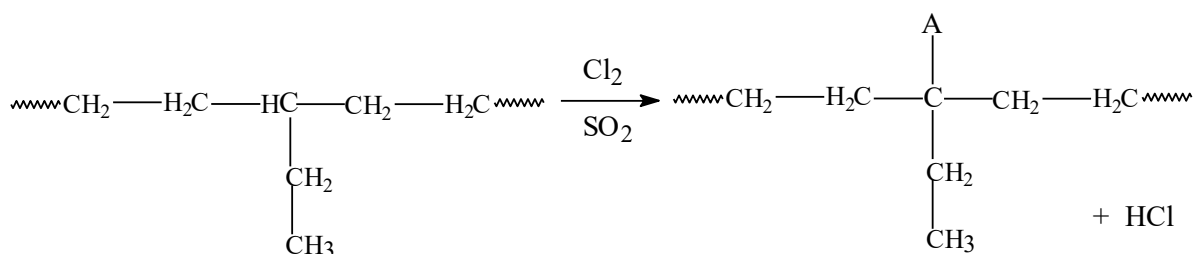
Niektóre tworzywa polimerowe dla powodzenia późniejszych operacji uszlachetniających (lakierowanie, klejenie, drukowanie), bądź dla uzyskania odpowiednich właściwości użytkowych (zmniejszenie hydrofobowości powierzchni, zwilżalności itp.) wymagają wstępnej, erozyjnej obróbki powierzchni. Do takiej obróbki należą metody :

- ◇ wyładowań elektroiskrowych,
- ◇ naświetlania promieniami X, lub gamma,
- ◇ destrukcji termooksydacyjnej,
- ◇ chemicznej modyfikacji.

Podczas wyładowań elektroiskrowych następuje nadtopienie powierzchni wyrobu z równoczesną termodestrukcją polimeru, która może prowadzić do wytworzenia silnie polarnych grup funkcyjnych:  $-C=O$ ,  $-COOH$ ,  $-CH_2OH$  itp. Analogiczne efekty daje obróbka termooksydacyjna. Podobne efekty wywołuje naświetlanie promieniami X, lub gamma, chociaż w tym przypadku powstaje na powierzchni sporo usieciowanych cząsteczek zawierających grupy chromoforowe. Przy tego typu technikach należy przestrzegać parametrów procesu, gdyż mogą one przy przedłużeniu czasu, albo temperatury ekspozycji doprowadzić do uszkodzenia nie tylko powierzchni, ale i wnętrza wyrobu, co spowodowałoby pogorszenie jego właściwości użytkowych.

Chemiczna modyfikacja powierzchni wyrobów z tworzyw wielkocząsteczkowych polega na przeprowadzeniu reakcji z grupami łańcucha polimerowego powodującej wprowadzenie określonych ugrupowań zmieniających właściwości warstwy wierzchniej. Jako takie sposoby modyfikacji można wymienić:

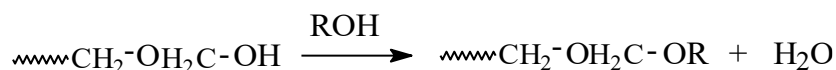
- ◇ chlorosulfonowanie poliolefin, tworzyw styrenowych, polegające na działaniu na polimer  $SO_2$  i  $Cl_2$ :



gdzie A = Cl, lub około 10-krotnie rzadziej  $SO_2Cl$

Chlorosulfonowane polimery mają poprawioną zwilżalność przez wodę, lepszą przyczepność do farb drukarskich i lakierów.

- ◇ eteryfikacja końcowych grup  $-OH$  w polioksymetylenie



W wyniku uzyskuje się zwiększenie odporności chemicznej i termicznej zmodyfikowanej powierzchni.

◇ kopolimeryzacja szczepiona np.: na powierzchni niepolarnego polimeru szczepiony jest monomer silnie polarny (na polipropylene, bądź polietylenie - octan winylu, akryloamid, bezwodnik maleinowy), lub na polimerze silnie polarnym - niepolarny monomer (na polioctanie winylu, poliuretanach, poliamidach - styren, bądź butadien).

W pierwszym przypadku uzyskuje się zwiększenie hydrofilowości i przyczepności do polarnych lakierów, farb drukarskich, zaś w drugim przypadku - zwiększenie hydrofobowości powierzchni polimeru.

#### 6.4.2. Lakierowanie i barwienie powierzchni wyrobów z tworzyw sztucznych

Zmiana barwy powierzchni wyrobu z tworzywa sztucznego jest niekiedy najprostszym sposobem poprawy jego właściwości użytkowych. Ma to szczególne znaczenie w przypadku przetwarzania mieszaniny granulatów mających różne zabarwienie, a pochodzących najczęściej z recyklingu. Uzyskanie z takiej mieszaniny przez dodanie doń pigmentu wyrobu o żywej, atrakcyjnej dla konsumenta barwie, jest praktycznie niewykonalne. Dlatego o wiele prościej jest go polakierować, lub zabarwić powierzchniowo. Zastosowanie lakierowania daje także możliwość łatwego nadania powierzchni kształtek różnych, znanych w tej technice efektów: perłowego, metalicznego, młotkowego czy słoików drewna, co dodatkowo podnosi atrakcyjność wyrobu. Dodatkowo warstwa lakieru może zabezpieczać polimer podłoża przed starzeniem pod wpływem promieni UV, tlenu, może nadawać właściwości antyelektrostatyczne oraz kryć ewentualne ślady linii płynięcia, które mogą powstawać na powierzchni wyprasek. Grubość warstwy lakieru wynosi zazwyczaj 10÷20 μm (niekiedy do 30 μm). Wadą powłok lakierniczych jest ich ścieralność, która pogarsza użytkowe właściwości produktu.

Zastosowanie technologii lakierowania wymaga spełnienia zaleceń, z których najważniejsze są następujące:

- ◇ unikanie ostrych krawędzi i podcięć w konstruowaniu modelu wypraski,
- ◇ niestosowanie silikonowych środków oddzielających podczas smarowania formy wtryskowej, środki takie powinny być tolerowane przez lakier,
- ◇ zachowanie dużej czystości w hali produkcyjnej, unikanie osadzania się kurzu na powierzchni kształtek ( ze względu na tendencję polimerów do trwałego elektryzowania

się i przyciąganie cząstek kurzu zalecane jest możliwie szybkie polakierowanie kształtek po wtryskiwaniu, czy wytłaczaniu)

- ◇ trawienie powierzchni lub jej obróbkę elektroiskrową, czy też naświetlanie promieniami UV,
- ◇ ze względu na możliwość elektryzowania się wyprasek i stosowanie lakierów rozpuszczalnikowych należy dokładnie uziemić wszelkie miejsca, w których możliwy jest przeskok iskry elektrycznej.

Nakładanie powłok lakierowych składa się z kilku etapów:

1. przygotowanie powierzchni lakierowanej

- ◇ usunięcie ładunku elektrostatycznego, resztek kurzu, resztek środka antyadhezyjnego,
- ◇ obróbka powierzchni (jedną z poniższych metod):
  - wyładowania elektroiskrowe,
  - naświetlanie promieniami UV
  - trawienie w kąpeli agresywnych mediów chemicznych
- ◇ ewentualne naniesienie podkładu - lakieru zwiększającego przyczepność warstwy dekoracyjnej do podłoża - oraz wysuszenie go,
- ◇ nałożenie warstwy lakieru dekoracyjnego i wysuszenie jej.

Lakierowanie poszczególnych polimerów wymaga stosowania odpowiedniej obróbki powierzchni oraz rodzajów lakierów. Poniżej dokonamy przeglądu zastosowania tej techniki do kilku wybranych grup polimerów.

**Polioolefiny (PE, PP)** powinny być poddawane wstępnej obróbce powierzchni przed lakierowaniem metodą trawienia w jednej z poniższych kąpeli: mieszanina chromowa, woda chlorowa, lub kwas fluorosulfonowy. Do lakierowania mogą być stosowane roztwory kopolimerów akrylowych, poliuretanów.

**PVC-U** bywa lakierowany za pomocą PUR, ER, akrylanów sieciowanych izocyjanianami, zaś **PVC-P** - kompozycjami akrylowymi.

**PS i kopolimery** jest dość wrażliwy na rozpuszczalniki aromatyczne. Do tej grupy polimerów używane są lakiery alkidowe. Spieniony PS (styropian) jest bardzo wrażliwy zwłaszcza na rozpuszczalniki aromatyczne, z tego względu do lakierowania płyt z tego tworzywa mogą być zastosowane dyspersje wodne kopolimerów akrylowo styrenowych, lub kompozycje polimerowe (np. celulozowe) rozpuszczalne w niższych alkoholach.

**PMMA** jest lakierowany za pomocą żywic akrylowych z izocyjanianami, Żywic epoksydowych, pochodnych celulozy.

Do lakierowania **PC** można używać lakierów nitrocelulozowych, alkidowych, poluretanowych i epoksydowych. W przypadku przeszlifowaniu powierzchni wyrobów mogą one być lakierowane za pomocą poliwinylbutyralu, bądź pochodnych kauczuków butadienowych.

Lakierowanie **PA** jest stosunkowo łatwe, a pewne trudności może rodzić duża chłonność wody przez polimer.

**Fenoplasty (polimery fenolowo-formaldehydowe) i aminoplasty (tworzywa melaminowo- bądź mocznikowo-formaldehydowe)**, ze względu na swą odporność cieplną mogą być lakierowane zarówno produktami utwardzanymi „na zimno” lub „na gorąco”. Te lakiery to najczęściej polimery uretanowe, lub epoksydowe.

**UP i epoksydy** lakieruje się podobnie jak wyżej omówione fenoplasty.

**PUR** są lakierowane, zależnie od swych właściwości mechanicznych (elastyczne - sztywne) przy użyciu: lakierów akrylowych sieciowanych izocyjanianami, alkidowych, modyfikowanych poliwinylbutyralem żywic fenolowo-formaldehydowych i żywic epoksydowych.

Barwienie powierzchniowe kształtek z tworzyw sztucznych na zanurzeniu ich w kąpeli reaktywnego barwnika, który, podobnie jak to jest podczas barwienia tekstyliów, adsorbuje się na powierzchni wyrobu. W przypadku polarnych polimerów, zawierających grupy funkcyjne zdolne do reakcji z barwnikiem: PA, PUR, fenoplasty, aminoplasty, epoksydy uzyskuje się dość trwałe zabarwienie.

### **6.4.3. Metalizacja**

Metalizacja wyrobów z tworzyw sztucznych wykonywana jest głównie w celach dekoracyjnych, ale równocześnie nadaje ich powierzchniom większą twardość, mniejszą ścieralność i lepszy połysk. Nałożenia grubszej warstwy metalu ( $> 5 \mu\text{m}$ ) może spowodować pewną poprawę wytrzymałości na rozciąganie, a niekiedy i udarności. Są również przykłady poprawy innych właściwości użytkowych. I tak metalizacja próżniowa powierzchni odblaskowych reflektorów samochodowych pozwala na uzyskanie lustrzanego ich połysku i zastąpienie poprzednio stosowanej tu blachy metalowej wtryskowymi kształtkami polimerowymi. Wpływa to na znaczne uproszczenie technologii wytwarzania i potaniecie kosztów produkcji tych popularnych produktów. W tabeli 6.1. przedstawiono przegląd podstawowych metod metalizacji tworzyw sztucznych.

Tab. 6.1. Przegląd głównych metod metalizacji tworzyw sztucznych

Nazwa metody	Najczęściej nakładane metale	Grubość nakładanej powłoki, $\mu\text{m}$	Uwagi
Metalizacja próżniowa	Al, Cu, Ag, Au	0,1÷1,0	Wymagana wysoka próżnia $<10^{5-8}$ MPa, główne zastosowania: powierzchnie odblaskowe lamp, części dla elektroniki
Natrysk stopionego metalu	Al, Zn, Sn	100÷1000	Konieczne szybkie odbieranie ciepła, powłoki matowe, porowate
Metalizacja chemiczna	tzw. lustro Ag, Cu, lub Ni	0,5÷2,0	Powłoka stanowi najczęściej wstępną warstwę pod metalizację galwaniczną (p. 6.4.2.4.)
Metalizacja galwaniczna	Ni, Ni+Cr <sup>1)</sup> , Cu, Ag	zależnie od nakładanego metalu: Ni - 7÷20 + Cr 2-5 inne 5÷100	Wymagana wstępna warstwa przewodząca, zastosowanie: drobne akcesoria wyrobów elektroniki użytkowej itp.

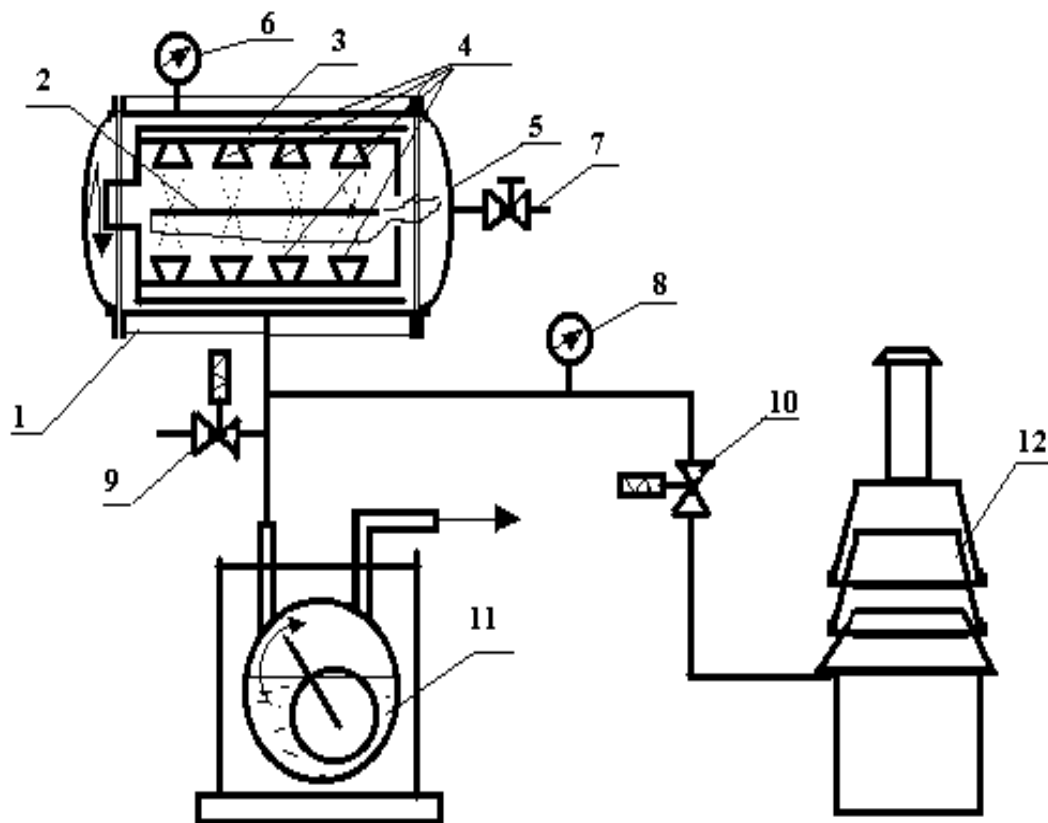
<sup>1)</sup> najczęściej nakładane jest nakładana galwanicznie warstwa Ni, a potem Cr.

#### 6.4.3.1. Metalizacja próżniowa wyrobów z tworzyw sztucznych

Metalizacja próżniowa znalazła główne zastosowanie w produkcji odblaskowych elementów lamp, reflektorów samochodowych itp. Było to możliwe ze względu na dobry połysk, równomierną, choć niewielką, grubość (Tab. 6.1.) i szczelność uzyskiwanych powłok. Do utworzenia warstwy metalicznej używany jest glin. Metoda powyższa może także być wykorzystywana do produkcji drobnych części aparatury elektronicznej, ale wówczas nakładane są warstwy z metali lepiej przewodzących prąd elektryczny (Cu) i szlachetnych (Ag, Au). Metoda polega na odparowaniu metalu z wykonanego zeń drutu i osadzeniu go na powierzchni polimeru. Do drutu przyłożone jest napięcie elektryczne, a przepływ prądu elektrycznego powoduje ogrzanie przewodnika i ułatwia odparowanie metalu. Dla prawidłowego przebiegu procesu, zachowania niezbyt wysokiej temperatury, aby nie doprowadzić do nadtapiania się i destrukcji polimeru oraz żeby straty metalu nie były zbyt duże niezbędna jest wysoka próżnia:  $10^{-5-8}$  MPa. Cząstki odparowującego (lub sublimującego) w tych warunkach metalu rozchodzą się prostoliniowo po komorze

próżniowej i ulegają kondensacji na znajdujących się naprzeciwko chłodnych powierzchniach tworzywa (rys 6.19.). Wysoka próżnia zapewnia obecność w komorze niewielkiej liczby cząsteczek gazu, które w niewielkim stopniu zderzają się z cząstkami metalu i nie powodują zmiany kierunku ich ruchu i rozpraszania na ścianki bębna. Aby wytworzyć taką próżnię do aparatury podłączone są 2 pompy: I (olejowa) - dająca wstępną próżnię ( $10^{-2} \div 10^{-3}$  MPa) i II (dyfuzyjna) - dająca wysoką próżnię. Dla zapewnienia możliwie jak najmniejszego rozrzutu grubości nakładanej warstwy metalu uchwyty z zamocowanymi w nich wypraskami poddawane są powolnej rotacji.

Wadą omawianej metody metalizacji są koszty wynikające z konieczności uzyskania tak wysokiej próżni oraz fakt ograniczenia jej do polimerów, które w warunkach wysokiej próżni nie wydzielają substancji gazowych. To ograniczenie dotyczy głównie małocząsteczkowych plastyfikatorów stosowanych w niektórych kompozycjach polimerowych, bo same związki wielcząsteczkowe są zupełnie nielotne.



Rys. 6.19. Schemat aparatury do metalizacji próżniowej kształtek z tworzyw sztucznych  
 1 - autoklaw próżniowy z płaszczem chłodzącym, 2 - żarzący się drut metalowy - parownik metalu, 3 - wolno obracający się uchwyt z wyjmowanym wkładem mocującym metalizowane kształtki (4), 5 - otwierana pokrywa autoklawu, 6 - czujnik podciśnienia (wstępnej i wysokiej próżni), 7 - zawór zapowietrzający układ, 8 - czujnik wstępnego podciśnienia, 9 - zawór pompy olejowej, 10 - zawór pompy dyfuzyjnej, 11 - pompa olejowa (dająca wstępną próżnię),

12 - pompa dyfuzyjna (dająca wysoką próżnię).

#### 6.4.3.2. Natrysk stopionego metalu (metalizacja natryskowa)

Ten sposób nanoszenia powłoki metalowej na powierzchnię wyrobu polimerowego polega na natryskiwaniu za pomocą pistoletu, w strumieniu palącego się gazu, sproszkowanego metalu, który w tych warunkach stapia się, a docierając do zimnej ścianki wyrobu ulega skrzepnięciu i tworzy powłokę. Utworzona powłoka nie jest jednak tak dekoracyjna jak wcześniej omówiona (p. 6.4.3.1.), jest bowiem matowa, porowata i ma nierówną grubość. Jej zaletą jest to, iż powłoka może być ze, względu swą znaczną grubość, wzmocnieniem tworzywa, może też być obrabiana mechanicznie. Do metalizacji natryskowej mogą być stosowane polimery o dobrej stabilności termicznej, a warstwy nakładane - to głównie metale i stopy niskotopliwe. Metale o wyższej temperaturze topnienia są nakładane na wstępnie nałożoną i schłodzoną warstwę z niskotopliwego produktu.

#### 6.4.3.3. Metalizacja chemiczna

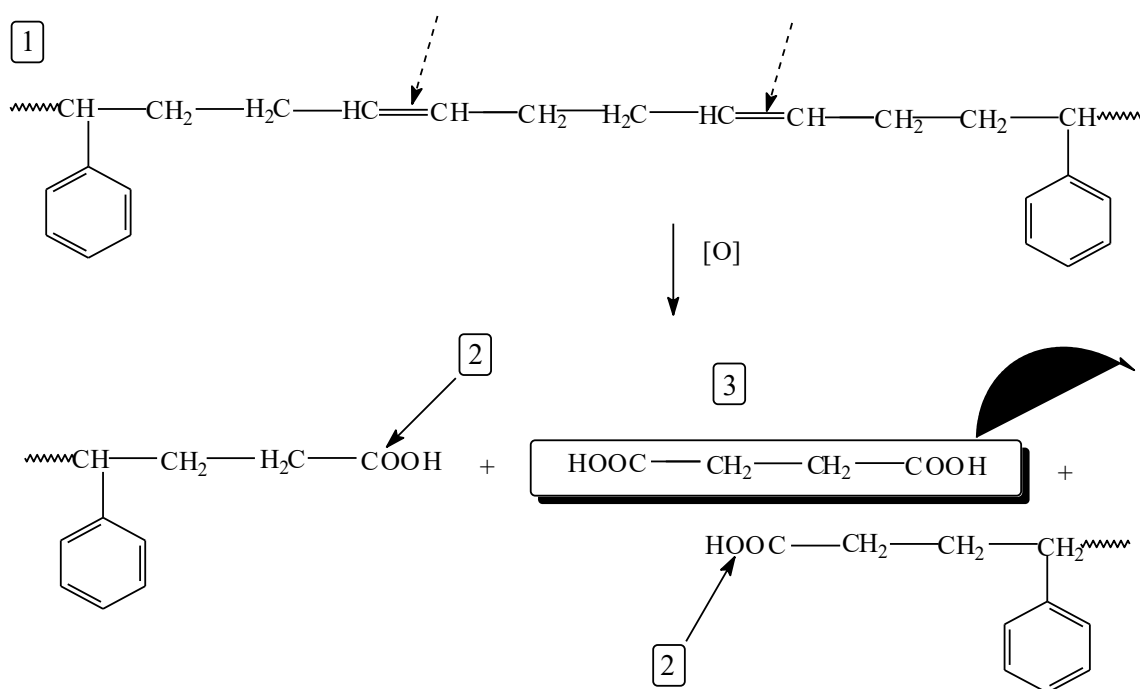
Chemiczna metalizacja wyrobów z tworzyw sztucznych prowadzona jest zazwyczaj w celu utworzenia warstwy przewodzącej (metalicznej), niezbędnej do późniejszego przeprowadzenia galwanicznego nałożenia dekoracyjnej powłoki niklowej, niklowo-chromowej, lub tp. Powłoki takie nakładane są najczęściej na wypraski z kopolimerów styrenowych (głównie ABS), PP, PVC. Wymienione polimery są niepolarne, a adhezja metali do ich powierzchni jest minimalna, a więc i nałożona powłoka nie miałaby żadnego znaczenia praktycznego. Aby uzyskać dobrą przyczepność powłok metalowych do wyżej wymienionych tworzyw należy przeprowadzić proces przygotowania i złożonej z kilku etapów obróbki ich powierzchni. Etapy obróbki powierzchni kształtek polimerowych przed ich metalizacją są następujące:

1. trawienie
2. neutralizacja
3. uczulanie
4. aktywowanie wyrobu z tworzywa
5. nałożenie powłoki metalicznej

Poniżej omówimy szczegółowo wyżej wymienione etapy.

Ad 1i 2. Trawienie powierzchni tworzywa ma na celu wytworzenie porów, w których mechanicznie mogłaby się zakotwiczyć tworząca się późniejszej operacji powłoka metalowa oraz utworzenie silnie polarnych ugrupowań zwiększających adhezję właściwą tworzywa do

metalu. Jako kąpiele trawiące stosowane są zazwyczaj wodne roztwory silnych utleniaczy (np. mieszanina chromowa). Dla przyspieszenia biegnących procesów podnosi się temperaturę do około 60 - 70 °C. Przedstawiony na rys. 6.20. schemat reakcji, które mogą zachodzić podczas trawienia ABS potwierdza to działanie kąpiele trawiących. Dla uzupełnienia tego obrazu trzeba dodać, że utlenianiu ulegają głównie segmenty butadienowe tego tworzywa, a długość wypłukiwanych elementów (rys. 6.20. p.3) może być różna, powodując powstawanie większych, bądź mniejszych szczelin w trawionej powierzchni. Prowadzony zbyt długo proces trawienia może spowodować dalsze utlenianie segmentów i zmianę początkowego kształtu porów z lejkowatego (węższego przy powierzchni) do otwartego (szerszego przy powierzchni). W przypadku ABS o strukturze dyspersji kauczuku butadienowo-styrenowego z kopolimerem styrenu i akrylonitrylu wypłukiwaniu mogą ulegać łatwiej ulegające utlenianiu kulki fazy kauczukowej.



Rys. 6.20. Reakcje chemiczne mogące zachodzić podczas trawienia kopolimeru zawierającego mery butadienowe silnymi utleniaczami (np.: dwuchromianem potasu w kwasie siarkowym)

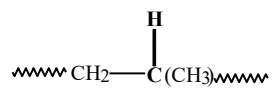
1 - segmenty butadienowe w łańcuchu kopolimeru styrenowo-butadienowo-akrylonitrylowego (ABS), przerywaną linią zaznaczono miejsca szczególnie podatne na utlenianie,

2 - pozostałe po utlenieniu fragmenty łańcucha, zakończone silnie polarnymi grupami karboksylowymi,

3 - utleniony fragment łańcucha zdolny do wypłukania przez roztwór trawiący.



W przypadku PP trawieniu ulega przede wszystkim mniej odporna chemicznie faza amorficzna wskutek utleniania wiązań C-H przy trzeciorzędowym węglu:

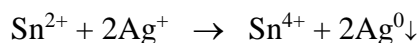


. W fazie krystalicznej, ze względu na lepsze upakowanie łańcuchów, dostęp utleniaczy do wspomnianych wiązań jest utrudniony, przez co ta faza nie ulega tak szybkiemu trawieniu. Daje to podobny efekt jak omówiony wcześniej dla ABS.

Po wytrawieniu powierzchni tworzywa należy dokładnie spłukać i zredukować zaadsorbowane resztki utleniaczy, które przeszkadzałyby w prawidłowym przebiegu dalszych operacji (zwłaszcza uczulania i aktywacji). Neutralizację przeprowadza się za pomocą roztworów reduktorów (np.: siarczan (IV)).

Ad 3. Operacja uczulania wykonywana jest za pomocą rozcieńzonego roztworu reduktora ( $\text{SnCl}_2_{\text{aq}}$ ). Celem jej jest zaadsorbowanie jonów  $\text{Sn}^{2+}$  na wytrawionej i zaktywowanej obecnością nowoutworzonych, silnie polarnych grup (rys. 6.20.) powierzchni polimeru.  $\text{SnCl}_2$  jest tu szczególnie przydatny, ponieważ jest silnym reduktorem, a po utlenieniu daje rozpuszczalny w środowisku reakcji  $\text{SnCl}_4$ .

Ad 4. Aktywowanie polega na wykorzystaniu zaadsorbowanych na powierzchni jonów  $\text{Sn}^{2+}$  do reakcji redoks z solami, lub kompleksami metali szlachetnych: Ag, Au, Pd itp.:



Wydzielony w tej reakcji metal szlachetny osadza się i absorbuje na powierzchni polimeru w pobliżu miejsca reakcji. Do kąpeli używa się roztwory o niewielkich stężeniach soli metali. Zasadniczym celem tej operacji jest utworzenie na powierzchni tworzywa obszarów, które w kolejnym procesie - osadzaniu warstwy metalu będą służyły jako centra aktywne. Rolę tych obszarów można porównać do zarodków krystalizacji podczas wytrącania osadów z przesyconego roztworu jakiegoś związku. Wydzielające się z roztworu w trakcie chemicznej metalizacji atomy metalu, aby wytrąciły się na powierzchni tworzywa i utworzyły nową fazę, muszą mieć tam zaczątek zbliżonej do swojej struktury - zarodek. Inaczej osadzanie metalu może nastąpić na ścianie naczynia, albo mieszadle. Rolę tych zarodków spełniają wyżej opisane obszary złożone z atomów szlachetnych metali. Użycie metali szlachetnych jest spowodowane koniecznością zapewnienia odporności utworzonych centrów na korozję w roztworze wodnym, co zapewnia zachowanie ich w postaci siatki metalicznej o dużej aktywności. Po aktywacji wyroby wypłukać w wodzie destylowanej.

Ad 5. Ostatnia operacja chemicznej metalizacji polega na nałożeniu warstwy metalicznej w wyniku przeprowadzonej reakcji redoks prowadzącej do wydzielenia z

roztworu atomów metalu. Aby uzyskana powłoka była dekoracyjna, tzn. gładka, miała dobry połysk jako takie procesy stosowane są zazwyczaj reakcje lustra, w zależności od nakładanej powłoki: miedziowego, srebrnego, lub niklowego. Zasadniczym powodem uzyskania lustrzanej powłoki jest niezbyt duża i stała szybkość reakcji, pozwalający na powolne osadzanie się atomów na zarodkach i następnie umiarkowany ich przyrost. Zapewnienie takich warunków jest możliwe dzięki kompleksowaniu jonów metalu w kąpeli, co zapewnia w przybliżeniu stałe stężenie wolnych jonów w roztworze i praktycznie niezmienną szybkość wydzielania osadu.

Przykładowy skład kąpeli do miedziowania jest następujący:

Kąpiel I (kąpiel zawierająca jony metalu)

- siarczan (VI) miedzi (II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  - 35 g/l
- wodorotlenek sodu - 50 g/l
- winian sodu i potasu  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ -(środek kompleksujący jony miedzi) 170 g/l

Kąpiel II (kąpiel redukująca) stanowi- formalina (37-40% wag formaldehydu).

Dla przeprowadzania procesu miedziowania należy zmieszać 5 części objętościowych kąpeli I i 1 część objętościową kąpeli II.

W przypadku prowadzenia reakcji lustra srebrnego - jako kąpiel I stosuje się roztwór  $\text{AgNO}_3$  w środowisku amoniakalnym, które zapewnia kompleksowanie srebra w jon:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ . Podczas osadzania niklu kąpiel I ma skład zbliżony do roztworu służącego do miedziowania.

#### 6.4.3.4. Metalizacja galwaniczna

Metalizacja galwaniczna pozwala na otrzymanie powłok metalicznych o znacznej grubości, twardości, połysku, co sprawia, że jest ono stosowane jako metoda obróbki wielu drobnych kształtek z tworzyw sztucznych mających zastosowanie w produkcji sprzętu elektronicznego, gospodarstwa domowego (gałki, przyciski, obudowy), zabawki itp. Daje to interesujący efekt, ponieważ część wyglądająca jak metalowa jest lekka, gdyż jej ścianki zostały wykonane z lekkiego tworzywa polimerowego.

Pokrywanie galwaniczne wymaga uprzedniego nałożenia wstępnej warstwy przewodzącej inną metodą, np. za pomocą metalizacji chemicznej, aby obrabiany przedmiot, chociażby powierzchniowo, przewodził prąd elektryczny i aby mógł stanowić katodę, na której będzie zachodził elektrodowy proces osadzania metalu. Dlatego metalizacja galwaniczna wykonywana jest jako kolejna operacja po metalizacji chemicznej (p. 6.4.3.3.). Ze względu na głównie dekoracyjny cel nakładania powłok galwanicznych najczęściej

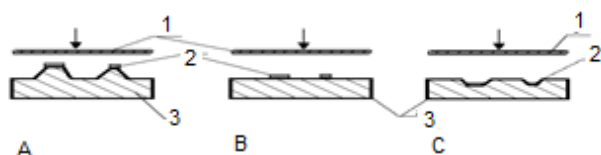
poprzedzane ono jest przez nałożenie powłoki metalicznej w reakcji lustra miedziowego, rzadziej srebrnego. Ponadto miedź, ze względu na swą względną plastyczność, jest dobrą warstwą podkładową pod nakładane następnie galwanicznie dekoracyjne warstwy: niklową i chromową. Jako kąpiele galwaniczne stosowane są takie, które dają powłoki z połyskiem (typowe składy kąpieli podano w tabeli 6.16.1. (rozd. 6). Zazwyczaj na kształtki nakładane jest najpierw warstwa niklu, a potem chromu. Dzieje się tak z tego powodu, że nikiel daje powłokę nadającą się na międzywarstwę - bardziej plastyczną, miększą, z odcieniem żółtawym, natomiast warstwa chromu jest znacznie twardsza, sztywniejsza i srebrzysta. Chrom zatem lepiej nadaje się na powłokę zewnętrzną.

Niewątpliwą wadą tych sposobów metalizacji jest duża liczba operacji, kąpieli, płukania, a co za tym idzie możliwość powstawania uciążliwych, zawierających metale ciężkie ścieków. Należy również pamiętać o konieczności odpowiedniej konstrukcji kształtek przeznaczonych do metalizacji, które nie powinny zawierać ostrych krawędzi ( $r > 1$  mm), oraz głębokich otworów o niewielkich średnicach.

#### 6.4.4. Drukowanie

Dla uatrakcyjnienia wyglądu wyrobów, podaniu na nich napisów informacyjnych i reklamowych stosuje się technikę drukowania. Drukowanie polega na odcisnięciu na powierzchni produktu z tworzywa odpowiedniego wzoru z równoczesnym naniesieniem farby drukarskiej. Farba drukarska jest wieloskładnikowym roztworem, bądź dyspersją związku wielkocząsteczkowego z pigmentem (barwnikiem), które nałożone na powierzchnię wyrobu tworzą po wyschnięciu cieniutką, barwną powłokę. Technika ta posiada kilka modyfikacji:

- drukowanie wklęsłe,
- drukowanie płaskie,
- drukowanie wypukłe,
- sitodruk,
- drukowanie na gorąco, tzw. „hot stamping”
- druk tamponowy

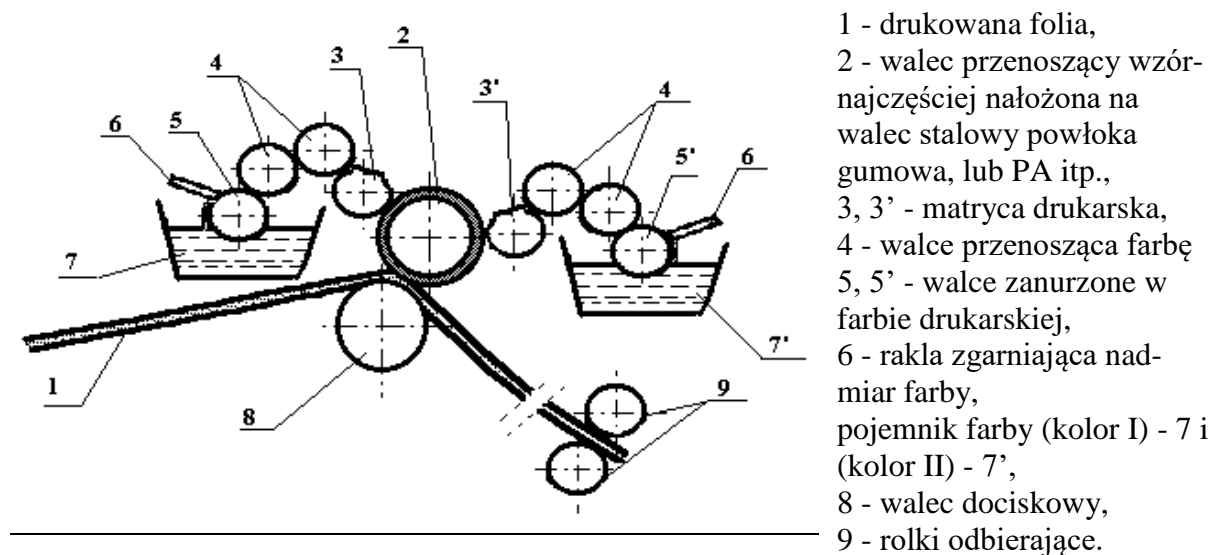


1 - przedmiot zadrukowywany,  
2 - farba drukarska,  
3 - forma drukarska z naniesionym wzorem do drukowania,

(strzałką oznaczono kierunek działania siły dociskającej)

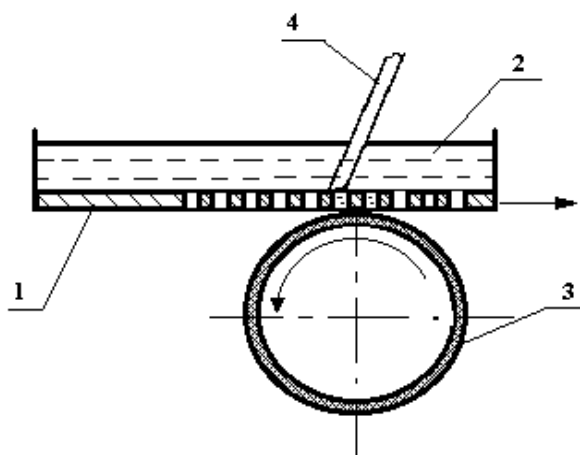
Rys. 6. 21. Zasada drukowania: A - wypukłego, B - płaskiego, C - wklęsłego.

Matryce drukarskie mają najczęściej kształt walca, lub płyty. Zależnie od rodzaju druku matryce te wykonywane są metodą chemigrafii, fotograficzną, komputerowego przeniesienia obrazu, bądź (coraz rzadziej) metodą grawerowania. W przypadku druku wklęsłego uzyskuje się lepszą niż w przypadku innych technik jakość uzyskanego nadruku, dokładniejsze odtworzenie rysunku, jego głębi, barw itp. Wadą tej metody jest duży koszt matrycy drukarskiej. Metodę tę stosuje się głównie do nadruków na cylindrycznych pojemnikach. Do najbardziej rozpowszechnionych drukarek należą drukarki rotacyjne, w których nadruk przenoszony jest poprzez pośredni cylinder (druk „offsetowy”). Na rys. 6.22. przedstawiono proces wykonywania dwubarwnych nadruków na folii polimerowej.



Rys. 6.22. Schemat drukarki offsetowej dwukolorowej

Wszystkie omówione dotychczas metody drukowania mogą służyć do obróbki przedmiotów płaskich (folie, płyty, pojemniki prostopadłościennie), pojemników cylindrycznych o dużym promieniu, zawodzą zaś w przypadku wyrobów o zmiennym promieniu krzywizny - stożkowych, kulistych itp. Nadają się one, ze względu na koszt wykonania matrycy, raczej do dużych serii produktów, są wydajne w przypadku mechanizacji i automatyzacji procesu. Do wykonywania nadruku na wyrobach o bardziej skomplikowanych kształtach służy sitodruk (rys. 6.23.), będący równocześnie techniką stosunkowo prostą i taną, co sprawia, iż może być stosowany w produkcji małoseryjnej.



- 1 - sito z naniesionym drukowanym wzorem,
- 2 - farba do sitodruku,
- 3 - zadrukowywany wyrób,
- 4 - rakla zgarniająco-przeciskająca farbę przez sito

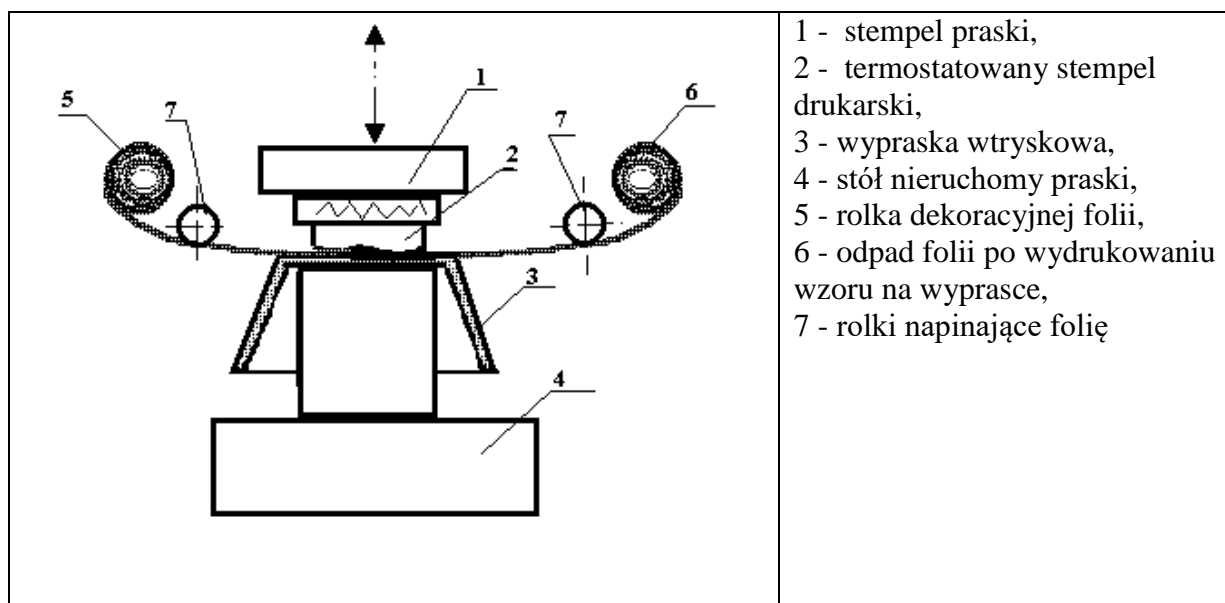
Rys. 6.23. Schemat wyjaśniający zasadę działania sitodrukarek

Zasadniczą częścią sitodrukarki jest sito z naniesionym nań wzorem, który ma być wydrukowany. Sito jest wstępnie pokrywane emulsją światłoczułą, często na bazie polialkoholu winylowego, poliwinylacetali, która jest następnie naświetlana promieniami UV w taki sposób, aby uzyskać naświetlenie polimeru tylko w miejscach, które nie będą stanowić drukowanego formatu. W miejscach narażonych na działanie promieni UV polimer ulega przemianom chemicznym (sieciowanie) i staje się nierozpuszczalny, w pozostałych zaś może łatwo ulec wypłukaniu, bądź wytrawieniu przez rozpuszczalnik (w przypadku PAW - wodę, innych polimerów - aceton, alkohole itp.). W wyniku tego działania uzyskujemy sito z częściowo zatkanymi otworami. Tak przygotowane sito stanowi matrycę, przez którą jest przeciskana farba drukarska podczas wykonywania nadruku (rys. 6.23.). Zasadniczym parametrem decydującym o jakości nadruku jest odpowiednia do wielkości otworów sita lepkość farby, która nie może przeciekać, bo zalewałaby wyrób, może być tylko wyciskana przez działanie i przesuw rakli. Przy zbyt dużej zaś lepkości, farba może nie pokonać oporów przepływu przez wspomniane otwory i nadruk będzie niedokładny, a poszczególne krople nie zdołają się połączyć i utworzyć jednolity wzór.

Dodajmy, że drukowanie wyrobów z niektórych tworzyw np. poliolefin wyżej omówionymi metodami wymaga często specjalnego przygotowania powierzchni tych niepolarnych, trudno zwilżalnych polimerów. Omówiono ten temat w rozdziale 6.3. Dodajmy tutaj jedynie, że w przypadku folii PE często omija się tę obróbkę przez otrzymanie metodą współwytłaczania (koekstruzji) produktu zawierającego wierzchnią, bardzo cienką warstwę z kopolimeru etylenu z innym, znacznie polarniejszym monomerem, przeważnie octanem

winyłu. Większość farb drukarskich wykazuje dobrą przyczepność do tego kopolimeru (EVA), ze względu na jego polarność.

Nadruk za pomocą gorącego stempla jest wykorzystywany głównie do obróbki wyprasek wtryskowych z tworzyw termoplastycznych. Polega on na przeniesieniu części dekoracyjnej warstwy z folii - nośnika na przedmiot polimerowy pod naciskiem gorącego stempla (rys. 6.24.). W trakcie nacisku gorącego stempla następuje odklejenie się warstwy dekoracyjnej i przeniesieniu z folii nośnej na powierzchnię wypraski, ze względu na lepszą adhezję do polimeru. Po ochłodzeniu wypraski nadruk jest wciśnięty w jej powierzchnię i dość trwale z nią połączony.



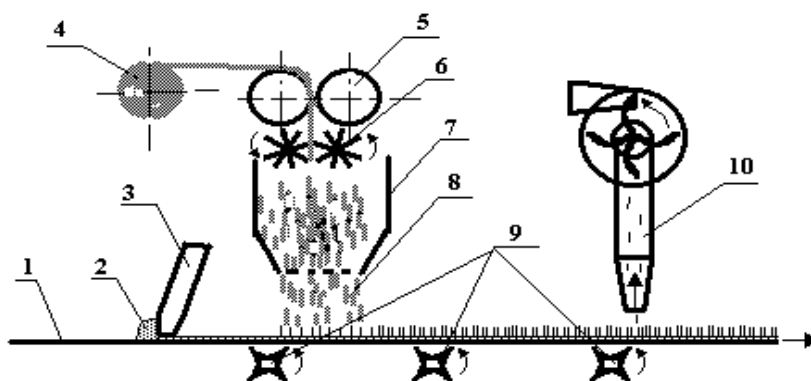
Rys. 6.24. Zasada metody drukowania gorącym stemplem (hot stamping)

Druk tamponowy, jego nazwa pochodzi od słowa *tampon* - pieczętka, to sposób polegający na naniesieniu farby na matrycy, a następnie przeniesieniu jej na elastyczną poduszkę, która następnie przenosi ów nadruk na powierzchnię wyrobu z tworzywa sztucznego. Ze względu na swe zalety: możliwość nadruku na zakrzywionych powierzchniach, możliwość szybkiej adaptacji do nadrukowywania różnych wyrobów łatwość mechanizacji i automatyzacji omawiana metoda rozwija się ostatnio bardzo intensywnie.

#### 6.4.5. Zamszowanie

Zamszowanie, zwane niekiedy flokowaniem jest powlekaniami powierzchni wyrobu, najczęściej folii z tworzyw sztucznych, ciętego włókna polimerowego w celu nadania faktury zbliżonej do zamszu. Włókna (najczęściej z poliakrylonitrylu) powinny być ustawione prostopadle w stosunku do powierzchni folii, z tego względu nakładanie ich odbywa się często w polu elektrycznym elektrodach ułatwiających odpowiednie układanie się włókienek.

(rys. 6.23.). Do przyklejenia włókien do powierzchni folii stosowana jest warstwa kleju, która jest powlekana i wyrównywana za pomocą rakli (rys. 6.25., p. 2 i 3). Dla ułatwienia pionowego ustawienia włókienek, pod powierzchnią folii zamontowane są obrotowe krzywki (rys. 6.23., p. 9), które wprawiając układ w wibracje wspomagają ruch w pożądanym kierunku. Podobną rolę spełnia również ssawna rurka wentylatora (10), która dodatkowo zbiera nieprzyklejone do powierzchni folii włókienka.



Rys. 6.25. Schemat urządzeń służących do wytwarzania folii zamszowanej  
 1 - folia poddawana zamszowaniu, 2 - klej, 3 - rakla zgarniająca, 4 - zwój włókna, 5 - rolki ciągnące włókno, 6 - obrotowe noże, 7 - zbiornik ciętego włókna z dozownikiem, zakończony dnem sitowym, 8 - cięte włókno, 9 - obracające się krzywki 10 - wentylator odciągający nadmiar włókna

## 6.5. Recykling polimerów

Recykling (*recycling*) jest technologią służącą zawracaniu i wtórnemu zagospodarowaniu zarówno odpadów technologicznych z tworzyw polimerowych, jak i zużytych wyrobów z tych tworzyw (tzw. odpady użytkowe). Do głównych metod zagospodarowania użytkowych odpadów z tworzyw sztucznych należą [1, 2, 3]:

- recykling surowcowy, zwany inaczej chemicznym,
- recykling materiałowy,
- recykling organiczny,
- odzysk energii.

Recykling surowcowy (chemiczny) polega na przeprowadzeniu na odpadach polimerowych określonych reakcji chemicznych, które prowadzą do uzyskania z nich surowców chemicznych (monomerów, zmiękczaczy itp.), lub energetycznych (palne gazy, niskowrzące węglowodory, oleje itp.). Jako najczęściej spotykane tu reakcje można wymienić:

- pirolizę - rozkład polimerów pod wpływem wysokich temperatur (700-1000 °C) bez udziału tlenu. W ten sposób przerabia się odpady poliolefin, tworzyw styrenowych, lub akrylowych uzyskując w efekcie gaz, olej i odpady stałe, które zużywa się jako paliwa.
- uwodornianie - działanie gazowym wodorem na odpady polimerowe w temperaturze ok. 500 °C i pod ciśnieniem 4-10 MPa. Metodę tę stosuje się do tworzyw z heteroatomami uzyskując w efekcie podobnie jak wyżej surowce energetyczne
- hydroliza - działanie na rozdrobnione odpady polimerów wodą, lub alkoholami (metanol, bądź etanol) prowadzące w efekcie do zmniejszenia ich ciężaru cząsteczkowego i uzyskania frakcji oligomerycznych, które mogą być następnie użyte jako plastyfikatory, albo w przypadku dioli jako substraty do ponownej syntezy np. PUR. Reakcję prowadzi się w temperaturze zbliżonej do temperatury płynięcia polimeru i pod ciśnieniem 1-5-MPa. Hydroliza jest stosowana głównie do zagospodarowania polimerów polikondensacyjnych: poliestry (głównie nasycone), poliamidy, poliwęglany itp., albo poliuretanów, które ulegają hydrolizie zarówno w swych segmentach polioliowych, jak i w miejscu wiązań uretanowych i alofanianowych.
- piroliza niskotemperaturowa - polega na ogrzewaniu rozdrobnionych odpadów z tworzyw sztucznych w temperaturze nieco wyższej od ich temperatury płynięcia, aby spowodować ich destrukcję polegającą na odszczepieniu małych cząsteczkowych związków typu: HCl, ROH itp. W ten sposób przetwarza się odpady z tworzyw chlorowanych, które podczas zwykłej pirolizy uwalniałyby chlorowódór, który jest gazem silnie korodującym i toksycznym. Pozbawione chlorowców polimery mogą być przeznaczone do spalania bez obawy powstawania podczas tego procesu dioksyn.

Recykling materiałowy to zagospodarowanie odpadów metodami przetwórczymi, czyli zawrócenie ich do ponownego przetwórstwa i uzyskanie użytecznych wyrobów. Problemem utrudniającym ten proces są tutaj:

- ◇ zanieczyszczenie odpadów innymi materiałami konstrukcyjnymi. Dotyczy to zwłaszcza opakowań złożonych: np.: laminowany papier (karton), zgrzewane folie metalowe z polimerowymi zapraski metalowe itp.,
- ◇ zanieczyszczenie polimerów kurzem, materiałami pakowanymi itp.,
- ◇ mieszanie ze sobą różnych rodzajów polimerów - często wzajemnie odległych od siebie chemicznie,
- ◇ zawilgocenie.



Z tego względu proces technologiczny recyklingu materiałowego składa się z kilku poniższych etapów:

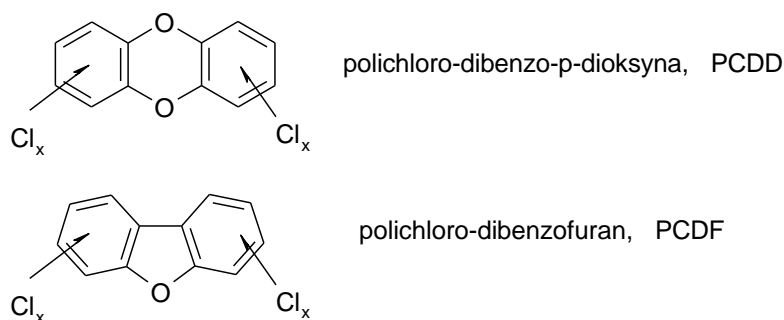
- ◇ segregacja odpadów,
- ◇ rozdrobnienie ich,
- ◇ oddzielenie zanieczyszczeń metalicznych,
- ◇ mycie, często połączone następnie z separacją hydrauliczną. Odpady ulegają wówczas rozdzielaniu na frakcję o gęstości mniejszej od wody (głównie poliolefiny) i drugą frakcję - o gęstości większej od wody.
- ◇ oddzielenie wody i wysuszenie polimeru
- ◇ sporządzenie mieszanki do wytłaczania przez dodanie środków smarnych, pigmentów i ewentualnie kompatybilizatorów (porównaj rozdział 2.2.1.) [1, 2]
- ◇ wytłaczanie i otrzymanie granulatu zagospodarowywanych odpadów, tzw. recyklatu
- ◇ przetwórstwo uzyskanego granulatu wybraną metodą i otrzymanie gotowego wyrobu

Dodajmy, iż obecnie, ze względu na znaczny postęp naukowy i technologiczny, dokonany w dziedzinie kompatybilizatorów, mieszanek polimerów, etap segregacji na określone grupy polimerów jest często pomijany. Do przetwórstwa stosuje się zatem odpady różnych polimerów, które w wyniku zastosowania odpowiednich kompatybilizatorów i technik mieszania dają produkt o wystarczających właściwościach użytkowych [1, 2].

Omówiony sposób recyklingu dotyczy tworzyw termoplastycznych. Recykling materiałowy tworzyw usieciowanych następuje daleko więcej trudności, które wynikają z samej natury tych polimerów. Dlatego zagospodarowanie odpadów tego typu polimerów polega głównie na ich rozdrobnieniu i wtórnym wykorzystaniu jako swego rodzaju napelnaczy organicznych do tłoczyw, kompozytów [2, 3], w przypadku odpadów gumowych także asfaltów. W przypadku niektórych usieciowanych polimerów (PUR) udaje się doprowadzić do sterowanej degradacji w procesie wytłaczania, polegającej na rozpadzie wiązań poprzecznych i uzyskaniu ciekłych, bądź termoplastycznych produktów [2-4]. Dzieje się tak dzięki temu, iż tworzące głównie wiązania poprzeczne ugrupowania allofanianowe są o wiele mniej odporne termicznie niż wiązania uretanowe i estrowe formujące łańcuchy PUR. Podobnie, dzięki działaniu przegrzanej pary wodnej można doprowadzić do częściowej degradacji poprzecznych wiązań polisiarczkowych w produktach wulkanizacji kauczuków butadienowych (gumach) [2]. Uzyskana w ten sposób regenerowana mieszanka gumowa nadaje się w pewnym zakresie do ponownego przetwórstwa metodą prasowania, czy walcowania.

Recykling organiczny to forma zagospodarowania odpadów polimerowych polegająca na poddaniu ich biodegradacji w kompostowniach, najczęściej przemysłowych. Od tworzywa wymagana jest wówczas podatność na degradację pod wpływem mikroorganizmów (biodegradację). Z tego powodu temu recyklingowi poddawane są odpady z biopolimerów lub polimerów zawierających ich mery (modyfikowana skrobia, polilaktyd, poli(kwas glikolowy), alifatyczne polihydroksykwasy itp.). W ostatnich latach temu procesowi poddawane są także polimery oksybiodegradowalne, na przykład polietylen lub polipropylen z odpowiednimi dodatkami. Rolą tych dodatków, zwanych prodegradantami, jest przyspieszenie procesów starzeniowych poliolefin pod wpływem czynników atmosferycznych: zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego i ułatwienie tworzenia hydrofilowych grup funkcyjnych, co sprzyja późniejszej biodegradacji w przemysłowych kompostowniach. Jako prodegradanty stosowane są głównie sole organiczne lub kompleksy takich metali jak: Fe, Cu, Co, Mn.

Odzysk energii to chwili obecnej najczęściej stosowana forma zagospodarowania odpadów polimerowych, zwłaszcza jeśli nie nadają się one, wskutek znacznego zabrudzenia innymi produktami, bądź daleko posuniętej degradacji w wyniku starzenia, do wykorzystania poprzednimi metodami. Proces ten wymaga jednak wyspecjalizowanych spalarni zapewniających zabezpieczenie środowiska naturalnego przed zatruciem produktami niepełnego spalania, bądź mogącymi powstawać jako produkty uboczne podczas spalania odpadów polimerowych zawierających chlor polichlorodioksyn.



Rys. 6.26. Struktura polichlorodioksyn

## 6. 6. Literatura do rozdziału 6

- [1]. Ehrig R. J.: *Plastics Recycling*, C. Hanser Verlag, Munich Vienna New York Barcelona, 1992
- [2]. Menges G., Michaeli W., Bittner M.: *Recycling von Kunststoffen* C. Hanser Verlag, München-Wien, 1992
- [3]. Błędzki A. K.: *Recykling tworzyw sztucznych*, Politechnika Szczecińska, Szczecin, 1993

[4]. Heneczowski M., Galina H.: Polimery, 2002, **47** (7/8) 523

## 7. Instrukcje do ćwiczeń z przetwórstwa tworzyw polimerowych

### 7.1. BADANIE KRZYWYCH PŁYNIĘCIA STOPIONYCH POLIMERÓW ZA POMOCĄ WISKOZYMETRU KAPILARNEGO TYPU GALAXY 1

#### Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie pewnych właściwości reologicznych stopionych polimerów (wskaźnik szybkości płynięcia oraz krzywa płynięcia dla bardzo ograniczonego zakresu szybkości ścinania), które mają zastosowanie w przetwórstwie tworzyw sztucznych.

#### Zasada oznaczenia

Badanie parametrów reologicznych przy pomocy reometrów kapilarnych polega na pomiarze przepływu cieczy przez kapilary o określonej średnicy i długości w zależności od zadanego naprężenia stycznego przy określonej temperaturze. Siła powodująca przepływ cieczy wywierana jest przez nacisk obciążonego odważnikami tłoka metalowego. Szybkość ścinania określa się na podstawie pomiaru masy wypływającego stopu w określonym czasie.

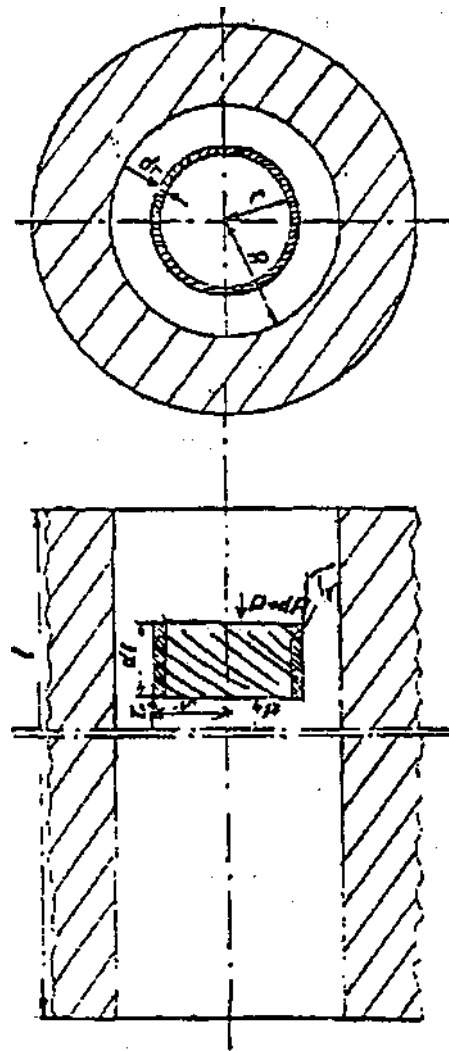
#### *Zależność między natężeniem przepływu a spadkiem ciśnienia w laminarnym przepływie cieczy w kanale o przekroju kołowym*

Przepływ cieczy, których właściwości reologiczne nie zmieniają się w czasie wyraża równanie wiążące naprężenie styczne ( $\tau$ ) i szybkość ścinania ( $\dot{\gamma}$ ), tzw. krzywa płynięcia:

W przypadku przepływu w kanale o  $\dot{\gamma} = f(\tau)$  przekroju kołowym równanie to ma postać:

$$\dot{\gamma} \equiv -\frac{dv_r}{dr} = f(\tau)$$

w którym  $\tau$  - naprężenie styczne w punkcie określonym przez promień  $r$



**Rys. 7.1.1.** Rozkład sił działających na ciecz lepłą płynącą przez kanał o przekroju kołowym

Równowagę sił działających na elementarny cylinder cieczy płynącej w kapilarze (rys. 7.1.1) można przedstawić zależnością:

$$2\pi \cdot r \cdot l \cdot \tau = \pi \cdot r^2 \cdot \Delta P \quad \text{stąd} \quad \tau = \frac{r\Delta P}{2l} \quad (1)$$

gdzie:  $\tau$  - naprężenie styczne,  
 $l$  - długość,  
 $r$  - promień,  
 $\Delta P$  - ciśnienie działające na cylinder płynącej cieczy.

Naprężenie styczne na ścianie kapilary ( $r=R$ ),  $\tau_w$  wynosi:

$$\tau_w = \frac{R\Delta P}{2l} \quad (2)$$

gdzie:  $\Delta P$  - spadek ciśnienia na długości kapilary  $l$ .

Ponieważ nie mierzymy (na ogół) wartości  $\Delta P$ , można ją oszacować na podstawie założonego obciążenia tłoka  $G$  [N]:

$$\tau_w = \frac{G}{2\pi Rl} \quad , \text{ponieważ} \quad (3) \quad \Delta P = \frac{G}{\pi R^2}$$

Uwzględniając definicję  $\gamma \equiv \frac{dv}{dx}$ , warunki płynięcia w kapilarze o przekroju kołowym oraz zakładając, że ciecz spełnia potęgowe równanie płynięcia  $\tau = k\gamma^n$ , otrzymamy:

$$\gamma = \frac{dv_r}{dr} = \left( \frac{\tau}{k} \right)^{1/n} \quad (4)$$

skąd po scałkowaniu i uwzględnieniu wzoru (1) uzyskamy:

$$dv_r = v_r = \frac{n}{n+1} \cdot \left( \frac{\Delta P}{2l \cdot k} \right)^{1/n} \cdot [R^{1+1/n} - r^{1+1/n}] \quad (5)$$

oraz

$$v_{\max} = v_{r=0} = \frac{n}{n+1} \cdot \left( \frac{\tau_w}{k} \right)^{1/n} \cdot R^{1+1/n}$$

Z definicji objętościowego natężenia przepływu wynika, że

$$Q = \int_0^R v_r \cdot 2\pi \cdot r dr \quad (6)$$

o co po uwzględnieniu równania (5) daje:

$$Q = \int_0^R 2\pi \cdot r \frac{n}{n+1} \left(\frac{\Delta P}{2lk}\right)^{1/n} [R^{1+1/n} - r^{1+1/n}] dr$$

$$Q = \pi \frac{n}{3n+1} \left(\frac{R\Delta P}{2lk}\right)^{1/n} R^3 \quad (7)$$

a po podstawieniu z równania (4):

$$Q = \frac{n}{3n+1} \pi R^3 \cdot \dot{\gamma} \quad (8)$$

co dla cieczy newtonowskiej (n=1) upraszcza się do wzoru (9):

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{n} \frac{Q}{\pi R^3}$$

$$\dot{\gamma}_N = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (9)$$

oraz, skoro

$$Q = \frac{m}{t \cdot \rho}$$

gdzie:

m - masa odcinka stopu wytłaczanego z kapilary w czasie t

$\rho$  - gęstość polimeru (w temperaturze ważenia)

$$\dot{\gamma}_N = \frac{4m}{\pi R^3 \cdot t \cdot \rho} \quad (10)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \cdot \dot{\gamma}_N \quad (11)$$

wyrażenie  $\frac{3n+1}{4n}$  nosi nazwę poprawki Rabinowitscha.

$\dot{\gamma}$

Ponieważ jednak wartość  $n$  jest nieznana dla aktualnie badanego stopu (jest jednym z celów pomiarów reologicznych), aby ją wyznaczyć trzeba postępować następująco:

- 1) obliczyć naprężenie styczne  $\tau_w$  (3) i szybkość ścinania dla badanej cieczy tak jakby spełniała ona prawo Newtona - (10),  $\dot{\gamma}_N$
- 2) sporządzić zależność  $\lg \tau_w = f(\lg \dot{\gamma}_N)$  która powinna być prostą (analitycznie: metodą najmniejszych kwadratów lub graficznie) i obliczyć wartość –  $\lg k$  oraz współczynnika nachylenia prostej -  $n$
- 3) obliczyć poprawioną wartość szybkości ścinania z równania (11),
- 4) obliczyć (lub wykreślić) zależność  $\lg \tau_w = f(\lg \dot{\gamma})$  i podać poprawione wartości współczynników tego równania,
- 5) sporządzić zależność lepkości ( $\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}}$ ) od szybkości ścinania:  
 $\eta = f(\dot{\gamma})$

### Wyznaczanie wskaźnika szybkości płynięcia

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (WSP, lub wg oznaczenia międzynarodowego MFR (Melt Flow Rate) jest wielkością charakteryzującą termoplast w procesie przetwórstwa. Określa się go liczbą gramów polimeru, która wypłynęła przez znormalizowaną kapilarę w ciągu 10 min pod określonym obciążeniem tłoka.

Wskaźnik szybkości płynięcia oblicza się ze wzoru (12):

$$MFR = \frac{10 \text{ min}}{t} \quad [\text{g}/10\text{min}] \quad (12)$$

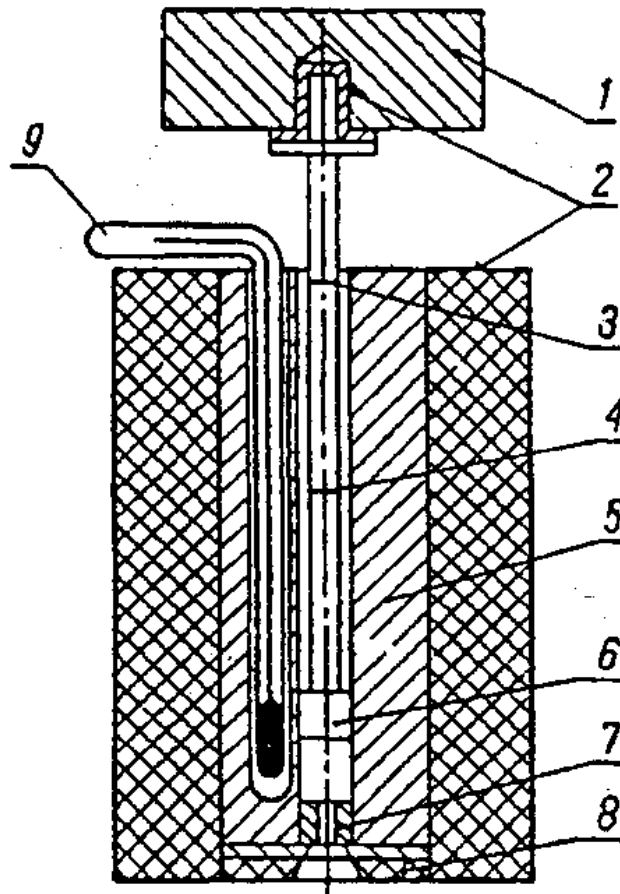


gdzie  $m$  - masa polimeru [g], która wypłynęła przez kapilarę w czasie  $t$  (min).

### Część doświadczalna

Aparatura i odczynniki:

- wiskozymetr kapilarny Dynisco Galaxy1 z wyposażeniem
- waga analityczna,
- naczynka wagowe,
- próbki polimerów (polipropylen).



Rys. 7.1.2 Schemat plastometru do oznaczania MFR [3]: 1 – obciążnik, 2 - izolacja cieplna tłoka i cylindra, 3, 4 - kreski, pomiędzy którymi powinien się odbyć pomiar MFR, 5 - cylinder pomiarowy, 6 - tłok pomiarowy, 7 - kapilara (dysza) o znormalizowanych wymiarach, 8 - płytka izolacyjna i mocująca kapilarę, 9 - termopara

## Wykonanie ćwiczenia

### Oznaczenie MFR:

1. Włączyć aparat do sieci 220V a następnie włącznik znajdujący się w tylnej części aparatu.
2. Za pomocą metalowej pincety włożyć do cylindra metalową kapilarę (fot. 7.1.1).
3. Aby ustalić parametry pracy w/w wiskozymetru na pulpicie sterującym (fot. 7.1.2) nacisnąć klawisz PRGM a następnie kolejno EDIT i YES. W pierwszej kolejności wpisujemy czas odcinania tworzywa potwierdzając klawiszem YES, następnie kolejno liczbę prób (odcinków), czas termostatowania, pomijając ID, temperaturę cylindra za każdym razem wpisaną wartość potwierdzamy klawiszem YES.
4. Po ustaleniu się temperatury aparat sygnalizuje dźwiękiem gotowość do pomiarów.
5. Rozpocząć napełnianie cylindra tworzywem sypiąc z małej zlewki przez ebonitowy lejek (fot. 7.1.1) po kilka granulek i dokładnie ubijać tłuczkiem (fot. 7.1.3). Napełnianie zakończyć, gdy tłuczek zanurzony będzie w cylindrze do 1/3 wysokości. Czas ładowania nie powinien być dłuższy niż 1 min.
6. Bardzo delikatnie umieścić tłok pomiarowy (fot. 7.1.4) i nałożyć obciążenie wstępne (1100g).
7. Nacisnąć przycisk RUN i rozpocząć termostatowanie (240 s- **UWAGA!- po upływie ½ czasu aparat sygnalizuje dźwiękiem**)
8. Zamienić obciążenie wstępne z właściwym obciążeniem (2040g) dla wykonania MFR
9. Obciąć wypływający odcinek za pomocą łopatki (fot.7.1.1) i równocześnie nacisnąć klawisz RUN. Należy zwrócić szczególną uwagę na to, żeby wypływający polimer nie przyklejał się do spodniej ścianki kapilary i aby nie zawierał pęcherzyków powietrza (świadczy to o złym ubiciu polimeru podczas ładowania). Gdy czas pomiaru będzie się zbliżał ku końcowi aparat ostrzega dźwiękiem, równocześnie z drugim sygnałem odcinamy wytłoczony odcinek.
10. Następnie ponownie obciąć wypływający odcinek za pomocą łopatki (fot.7.1.1) i równocześnie naciskając klawisz RUN. Pomiaru wykonać w ten sposób dla kolejno zaprogramowanych prób. Po ostygnięciu zważyć odcinek na wadze analitycznej z dokładnością do 0,002 g.
11. Po zważeniu wytłoczonych odcinków wprowadzamy do aparatu za każdym razem potwierdzając klawiszem YES korzystając z pulpitu (fot. 7.1.1) **UWAGA! -Po wprowadzeniu masy wtłoczonego odcinka aparat za każdym razem oblicza**

**wartość MFR. Następnie naciskamy klawisz END i aparat wyświetla średnią arytmetyczną WSP.**

12. Po zakończeniu pomiarów obciążyć tłok większym odważnikiem w celu całkowitego usunięcia tworzywa z cylindra.
13. Zdjąć obciążnik z tłoka i wyciągnąć go z cylindra. Następnie tłok przetrzeć lnianą lub bawełnianą szmatką.
14. Wyjąć za pomocą tłoczka wąskiego (fot.7.1.5) i metalowej pincety (fot.7.1.1) kapilarę i oczyścić.
15. Cylinder oczyścić tłoczkiem karbowanym (fot.7.1.6) z nałożoną lnianą szmatką. Po oczyszczeniu cylinder powinien mieć lustrzany połysk. **UWAGA! Do czyszczenia elementów pomiarowych (cylinder, tłok, kapilara) wolno używać tylko materiałów o mniejszej twardości np. mosiężnych i miedzianych — nie wolno używać przedmiotów stalowych lub chromowanych.**

#### **Oznaczenie krzywej płynięcia:**

Korzystając z nastawionej temperatury dla danego tworzywa, wykonać kolejno następujące czynności:

1. Rozpocząć napełnianie cylindra tworzywem sypiąc z małej zlewki przez ebonitowy lejek (fot.7.1.1) po kilka granulek i dokładnie ubijać tłuczkiem (fot.7.1.3). Napełnianie zakończyć, gdy tłuczek zanurzony będzie w cylindrze do 1/3 wysokości. Czas ładowania nie powinien być dłuższy niż 1 min.
2. Bardzo delikatnie umieścić tłok pomiarowy (fot.7.1.4) i nałożyć obciążenie wstępne (1100 g).
3. Nacisnąć przycisk RUN i rozpocząć termostatowanie (240 s-  
**UWAGA!- po upływie ½ czasu aparat sygnalizuje to dźwiękiem**
4. Zamienić obciążenie wstępne z pierwszym obciążeniem (2040 g)
5. Obciąć wypływający odcinek za pomocą łopatki (fot.7.1.1) i równocześnie włączyć stoper. Należy zwrócić szczególną uwagę na to, żeby wypływający polimer nie przyklejał się do spodniej ścianki kapilary i aby nie zawierał banieczek powietrza (świadczy to o złym ubiciu polimeru podczas ładowania). Gdy wytłoczony odcinek osiągnie 2-3 cm odciąć go równocześnie wyłączając stoper. Pomiar powtórzyć jeszcze dwukrotnie dla danego obciążenia .Po ostygnięciu zważyć odcinek na wadze analitycznej z dokładnością do 0,002 g.

6. Po zakończeniu pomiaru z 2 obciążnikiem (tabela 7.1) obciążyć układ kolejnymi zestawami obciążników od 3 do 6 i wykonać pomiary.
7. Po zakończeniu pomiarów obciążyć tłok większym odważnikiem w celu całkowitego usunięcia tworzywa z cylindra.
8. Zdjąć obciążnik z tłoka i wyciągnąć go z cylindra. Następnie tłok przetrzeć lnianą szmatką.
9. Wyjąć za pomocą tłoczka wąskiego (fot.7.1.5) i metalowej pincety (fot.7.1.1) kapilarę i oczyścić.
10. Cylinder oczyścić tłoczkiem karbowanym (fot.7.1.6) z nałożoną lnianą szmatką. Po oczyszczeniu cylinder powinien mieć lustrzany połysk.  
**UWAGA! Do czyszczenia elementów pomiarowych (cylinder, tłok, kapilara) wolno używać tylko materiałów o mniejszej twardości np. mosiężnych i miedzianych — nie wolno używać przedmiotów stalowych lub chromowanych.**
11. Po skończonej pracy wyłączyć aparat (włącznik w tylnej części aparatu) i odłączyć aparat z sieci.



**Fot.7.1.1** Zestaw urządzeń pomocniczych do wykonania ćwiczenia: 1-metalowa pinceta, 2-łopatka do odcinania, 3-zlewka, 4-kapilara, 5-ebonitowy lejek



**Fot.7.1.2** Pulpit sterujący aparatem



**Fot.7.1.3** Tłuczek do ubijania tworzywa



**Fot.7.1.4** Tłok



**Fot.7.1.5** Wąski tłoczek do usuwania kapilary z cylindra



**Fot.7.1.6** Karbowany tłoczek do czyszczenia cylindra

Wyniki pomiarów należy zebrać w tabeli:

Nazwa polimeru	Temperatura pomiaru	Wielkości mierzone			Wielkości obliczone				
		G	m	t	$\tau$	$\dot{\gamma}_N$	$\eta$	$\lg \tau$	$\lg \dot{\gamma}_N$
	°C	[g]	[g]	[s]	[Nm <sup>-2</sup> ]	[s <sup>-1</sup> ]	[Nm <sup>-2</sup> ]		

**Zagadnienia do kolokwium:**

- lepkość, istota, jednostki, pomiary, zależność lepkości od temperatury,
- charakterystyka cieczy newtonowskich i nienewtonowskich,
- zjawisko płynięcia,
- wiskozymetryczne metody badań cieczy nienewtonowskich:

**Tabela 7.1.1.** Wykaz obciążników nakładanych na tłok pomiarowy

Lp.	Wielkość obciążenia, g
1.	1100
2.	2060
3.	3700
4.	4900
5.	9900
6.	21500

## 7.2. BADANIE PŁYNIĘCIA CIECZY TIKSOTROPOWYCH

**Celem ćwiczenia jest prześledzenie zjawiska tiksotropii wybranych cieczy nienewtonowskich, wyznaczenie krzywej histerezy płynięcia oraz współczynników chrono- i mobilotiksotropii przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego.**

### 1. WYKONANIE ĆWICZENIA

#### 1.1. Zbadać zjawisko tiksotropii:

Sposób obsługi wiskozymetru, wzory i dane ze świadectwa aparatu niezbędne do obliczania wyników podano w instrukcji do ćwiczenia nr 7.3.

Odpowiednia ilość badanej substancji (tabela 7.2.5.) wprowadzić do cylindra pomiarowego i termostatować 10 min w temperaturze 298 K w układzie pomiarowym. Zbadać przebieg zmian wychylenia miernika w czasie 15 min, przy ustalonej prędkości obrotowej, wartości odczytywać początkowo co 20 s przez 1 min, później co 1 min. Podobny pomiar wykonać dla innej prędkości obrotowej w temp. 298 K po godzinnej przerwie.

1.2. Zdjąć pętle histerezy płynięcia cieczy tiksotropowej, wyznaczyć współczynniki chrono- i mobilotiksotropii w temperaturze 298 K.

Dla badanej substancji prześledzić przebieg zmian wychyleń miernika dla wzrastających szybkości ścinania a następnie dla malejących i sporządzić wykres zależności . Po 0,5 h przerwie badaną substancję poddać ścinaniu przy wzrastającej szybkości do pewnej ustalonej wartości i poddać ją ścinaniu w czasie  $t_1=120$  s. Po upływie tego czasu naprężenie styczne opadnie do pewnej wartości i wtedy rozpocząć zdejmowanie krzywej opadającej. Podobny pomiar dla czasu  $t_2=300$  s wykonać po uprzednim 0,5 h postoju przyrządu. W celu wyznaczenia współczynnika mobilotiksotropii należy zdjąć 2 pętle histerezy tiksotropowej, każdą przy innej maksymalnej szybkości ścinania.

### 2. OPRACOWANIE WYNIKÓW

2.1. Wyniki zebrać w postaci tabeli 7.2.1 i 7.2.2, która powinna zawierać następujące informacje:

a/ wyniki pomiarów wyznaczone

b/ obliczone wyniki pomiarów: jednostkowe i średnie

2.2. Obliczyć  $\tau$  / i sporządzić wykres  $\eta = f(t)$ .



2.3. Wykreślić krzywe histerezy tiksotropowej dla czasów  $t_1$  i  $t_2$  oraz wyznaczyć współczynnik chronotiksotropii  $B$  ze wzoru:

gdzie:

$\eta_1$ ,  $\eta_2$  - lepkości wyznaczone na podstawie krzywych opadających odpowiadające czasom  $t_1$  i  $t_2$ .

2.4. Wykreślić krzywe histerezy tiksotropowej dla 2 różnych maksymalnych szybkości ścinania  $\dot{\gamma}_1$  i  $\dot{\gamma}_2$  i wyznaczyć współczynnik mobilotiksotropii  $M$  na podstawie wzoru:

2.5. Przeanalizować uzyskane wyniki, omówić wpływ szybkości ścinania na tiksotropię układu.

**Tabela 7.2.1.** Wyniki pomiarów wyznaczonych i obliczonych dla krzywych płynięcia badanej żywicy:

Nazwa badanej substancji	Temperatura	Szybkość ścinania	Wielkości mierzone		Wielkości obliczone	
			$\alpha$ , działka	$t$ , s	$\tau$ , Nm <sup>-2</sup>	$\eta$ , Nsm <sup>-2</sup>
	K	, s <sup>-1</sup>				

**Tabela 7.2.2.** Wyniki pomiarów wyznaczonych i obliczonych dla krzywych płynięcia oraz współczynników chrono- i mobilotiksotropii badanej żywicy:

Nazwa substancji	Temperatura	Wielkości mierzone			Wielkości obliczone		Wielkości wyznaczone, współczynniki	
		$\alpha$ , działka	$t$ , s	,s <sup>-1</sup>	$\tau$ , Nm <sup>-2</sup>	$\eta$ , Nsm <sup>-2</sup>	$B$	$M$
	K							

## ZAGADNIENIA LITERATUROWE NIEZBĘDNE DO WYKONANIA ĆWICZENIA

1. Podział cieczy nienewtonowskich i ich charakterystyka,
2. Zjawisko tiksotropii i reopeksji,
3. Wiskozymetry stosowane do badania cieczy tiksotropowych,
4. Dodatki powodujące tiksotropię cieczy.

**Tabela 7.2.3.** Wartości stałych cylindrów dla różnych układów pomiarowych:

Układ pomiarowy	Stała cylindra, $[\text{Nm}^{-2} \cdot \text{działka}]$	
	Zakres I	Zakres II
S 1	0,576	6,08
S 2	0,613	6,65
S 3	0,796	8,51
H	2,87	31,1

**Tabela 7.2.4.** Dobór układu pomiarowego w zależności od lepkości badanej substancji:

Układ pomiarowy	Zakres	Napężenie styczne, $\tau \cdot 10^{-5}, \text{Nm}^{-2}$	Lepkość dynamiczna, $\eta \cdot 10^{-3}, \text{Pa s}$	
			Zakres całkowity	Zakres uprzywilejowany
S 1	I	110÷1100	10÷7,5x10 <sup>4</sup>	10÷6x10 <sup>4</sup>
S 1	II	550÷5500	50÷37,5x10 <sup>4</sup>	
S 2	I	120÷1200	30÷0,24x10 <sup>6</sup>	10 <sup>2</sup> ÷2x10 <sup>5</sup>
S 2	II	600÷6000	150÷1,2x10 <sup>6</sup>	
S 3	I	160÷1600	120÷1x10 <sup>6</sup>	5x10 <sup>2</sup> ÷1x10 <sup>6</sup>
S 3	II	800÷8000	600÷5x10 <sup>6</sup>	
H	I	600÷6000	400÷3,6x10 <sup>6</sup>	2,5x10 <sup>3</sup> ÷1x10 <sup>7</sup>
H	II	3000÷30000	2000÷10x10 <sup>6</sup>	

**Tabela 7.2.5.** Ilość substancji badanej w zależności od układu pomiarowego:

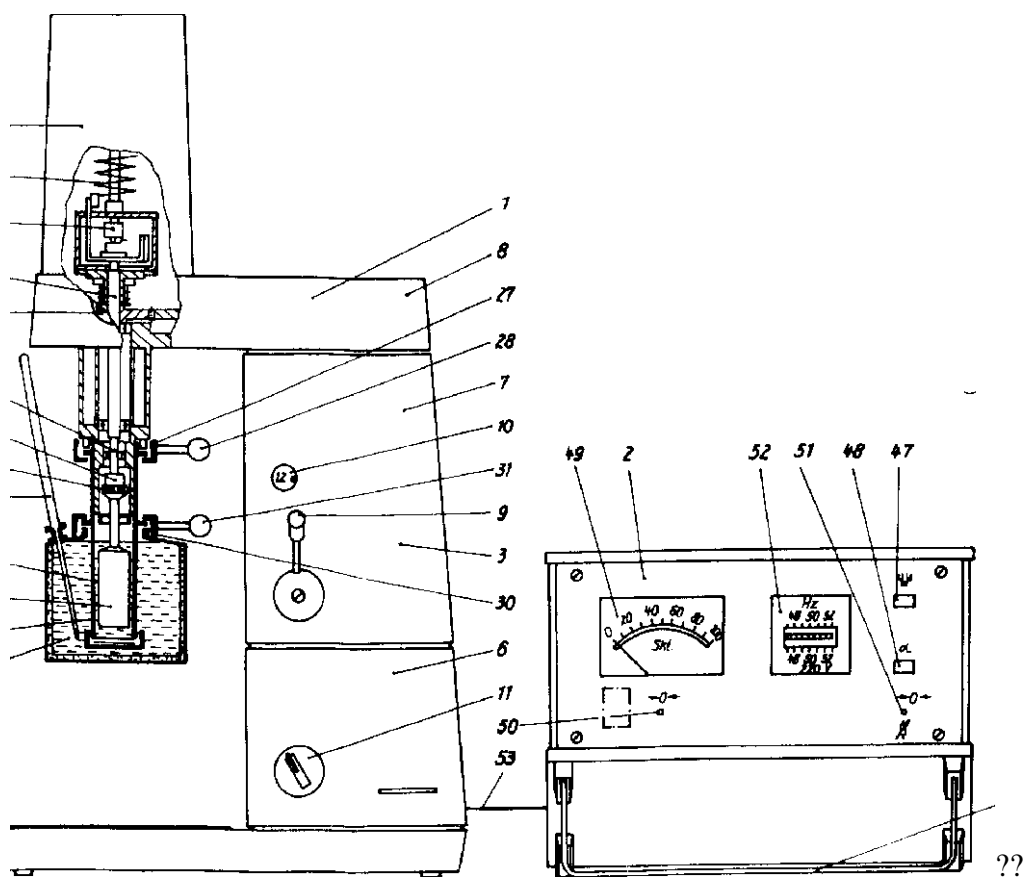
Układ pomiarowy	S 1	S 2	S 3	H
Ilość substancji, ml	25	30	50	17

### 7.3. BADANIE PŁYNIĘCIA NIENEWTONOWSKICH UKŁADÓW POLIMEROWYCH ZA POMOCĄ REOMETRU OBROTOWEGO

Celem ćwiczenia jest uzyskanie krzywych płynięcia (tzn. zależności  $\tau$  od  $\dot{\gamma}$ ) dla wybranych żywic syntetycznych.

#### 1. WYKONANIE ĆWICZENIA

Badanie tych zależności polega na pomiarze momentu obrotowego walca znajdującego się wewnątrz cieczy poddawanej ścinaniu między dwoma walcami z których wewnętrzny jest ruchomy a zewnętrzny nieruchomy.



Rys. 7.3.1. Budowa reometru obrotowego typu Rheotest 2

1.1. Wyznaczyć krzywe płynięcia dla żywicy poliestrowej Polimal 109 i epoksydowej Epidian 5 w temperaturze 293 K, 303 K i 313 K.

Dla badanej cieczy dobrać odpowiedni układ pomiarowy w zależności od orientacyjnej lepkości badanych substancji. W przypadku w/w żywic stosuje się układ pomiarowy S2. Zbiornik pomiarowy napełnić odpowiednią ilością badanej substancji (tabela 7.2.5.). Zamontować układ pomiarowy poprzez zamocowanie odpowiedniego cylindra wewnętrznego w reometrze, a następnie nasunąć cylinder wypełniony badaną cieczą. Sprawdzić prawidłowość zamknięcia. Nałożyć naczynie termostatu z termometrem i połączyć z termostatem. Włączyć ogrzewanie termostatu i przepływ cieczy. Przełącznik ustawić w pozycji A, przekładnię w pozycji 1 i przekładnię zakresu naprężeń w pozycji I. Po osiągnięciu żądanej temperatury odczekać 10 min i rozpocząć pomiary. Pomiary wykonywać dla zakresu "a" lub "b" zwiększając prędkości obrotowe od 1 do 12 odczytując każdorazowo wielkość wychylenia na skali oraz częstotliwość prądu. Po zakończeniu pomiarów wyłączyć termostat, odłączyć naczynie termostatu, wyjąć zbiornik pomiarowy, opróżnić go i wyczyścić.

## 2. OPRACOWANIE WYNIKÓW

2.1. Wyniki zebrać w postaci tabeli 7.2.1..

2.2. Wykonać wykresy zależności  $\lg \tau = f(\dot{\gamma})$  i  $\eta = f(\dot{\gamma})$  dla badanych substancji lub obliczyć analitycznie, zakładając, że  $\lg \tau$  jest liniową funkcją.

2.3. Omówić przebieg uzyskanych krzywych, wyznaczyć charakterystyczne stałe. Określić jaki rodzaj cieczy nienewtonowskich stanowiły badane substancje i stopień ich odstępstwa od układów newtonowskich, wywoły przez danymi doświadczalnymi.

## ZAGADNIENIA LITERATUROWE NIEZBĘDNE DO WYKONANIA ĆWICZENIA

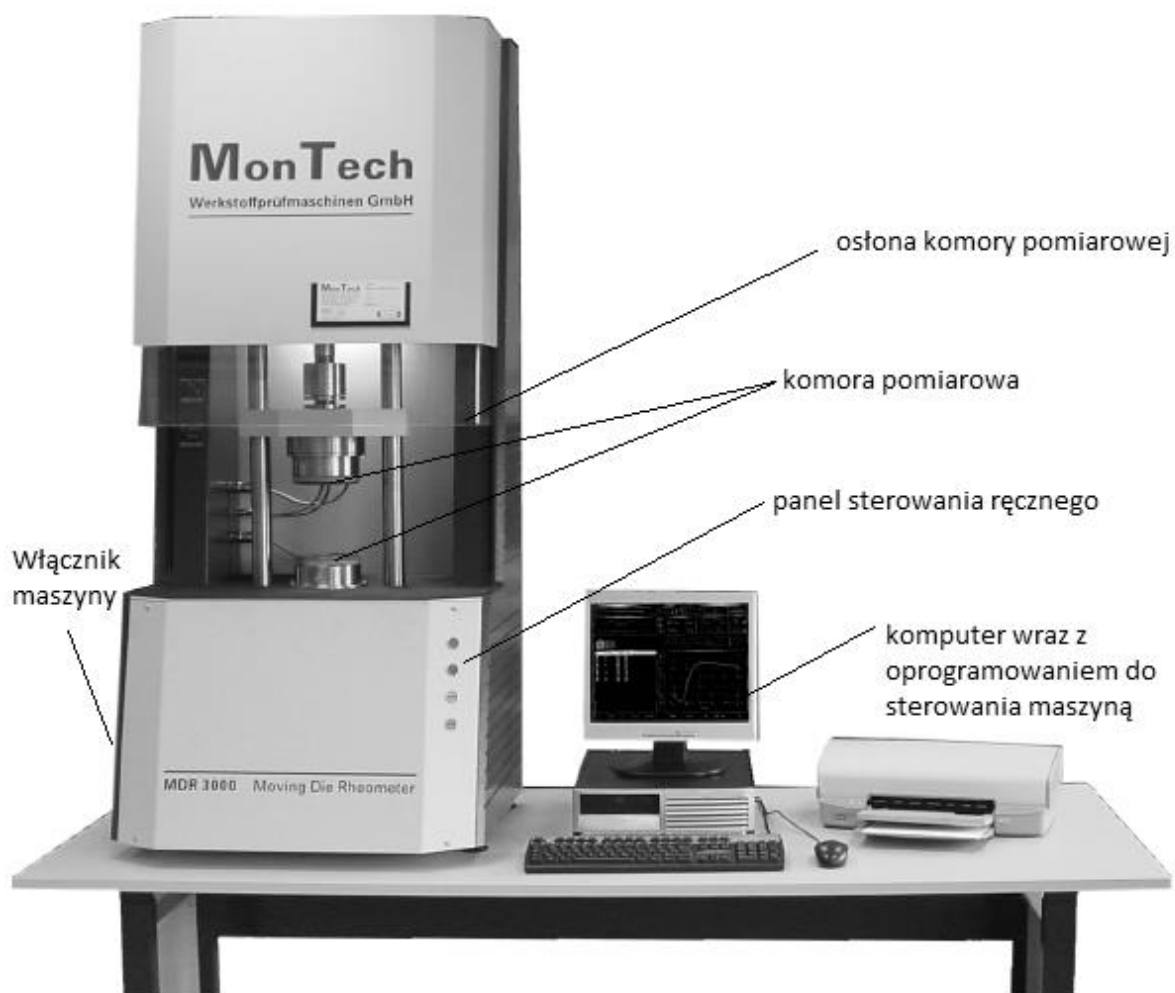
1. Lepkość, jednostki, sposoby pomiarów.
2. Podział cieczy nienewtonowskich i ich charakterystyka.
3. Zjawisko tiksotropii, reopeksji, płynięcia.
4. Lepkość roztworów polimerów.

#### 7.4. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI PRZETWÓRCZYCH MIESZANEK GUMOWYCH ZA POMOCĄ REOMETRU OSCYLACYJNEGO MonTech MDR 3000

Celem ćwiczenia jest praktyczne zapoznanie się z działaniem reometru oscylacyjnego, oraz zbadanie wpływu stężenia substancji wulkanizujących i temperatury na proces wulkanizacji.

##### Wykonanie ćwiczenia



Budowa reometru oscylacyjnego przedstawiono na rys.7.4.1.



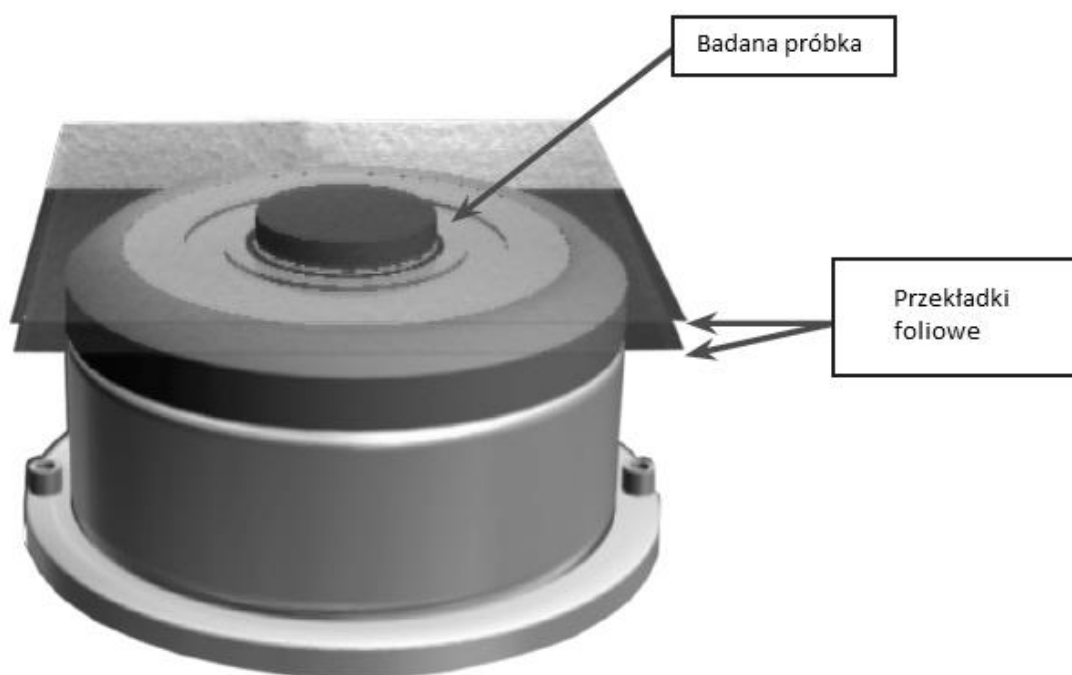
Rys. 7.4.1. Schemat reometru oscylacyjnego MonTech MDR 3000.

**Zbadanie procesu wulkanizacji za pomocą reometru oscylacyjnego MonTech MDR 3000.**

Dla zbadania procesu wulkanizacji wulkanizowania mieszanki gumowej należy przygotować paski walcowanej kompozycji o grubości 6÷8 mm takie, aby można było z nich wyciąć minimum 3 krążki lub paski nie przekraczających średnicy  $D \cong 50$  mm i masie 7,0 g. Próbkę można wyciąć z niewulkanizowanej mieszanki przy pomocy odpowiedniego wykrojnika lub nożyczek i wzornika.

Do rozpoczęcia pomiaru potrzebne jest włączenie sprężonego powietrza, które powoduje zamykanie komór pomiarowych. Przed pomiarem należy wcześniej włączyć maszynę oraz komputer, następnie uruchomić program sterujący maszyną. Najeżdżając myszką na ikonę  i  a następnie klikając dwukrotnie dla utworzenia nowego szablonu w którym należy określić parametry procesu wulkanizacji (temperaturę oraz czas). **Uwaga! Można użyć do badań wcześniej skonfigurowany szablon.**

Przygotowaną próbkę przekłada się dwoma kawałkami folii i umieszcza w komorze tak jak przedstawiono na rys.7.4.2.



**Rys. 7.4.2.** Widok komory badawczej reometru oscylacyjnego MonTech MDR 3000.

Następnie należy odsunąć ręce z komory badawczej i nacisnąć w programie

sterującym ikonkę start



**Uwaga! Po uruchomieniu osłona komory badawczej samoczynnie opuści się dod dołu.**

Po wyłączeniu się silnika i otwarciu komory wyjąć badaną próbkę, oczyścić komorę pomiarową z resztek zwulkanizowanej gumy.

Warianty wykonania badań

- 1) Zbadać wpływ temperatury na reologiczne właściwości mieszanki gumowej: temperatura oznaczenia: 323, 333 i 343 K.
- 2) Zbadać wpływ stężenia przyspieszaczy na reologiczne właściwości mieszanek o składzie wg tabeli 7.4.1.

### **Opracowanie wyników pomiarów**

- 1) Ocenić wpływ badanych parametrów na przebieg wulkanizacji na podstawie otrzymanej krzywej wulkanizacji.
- 2) Wyjaśnić zmiany tych wielkości w zależności od składu mieszanek gumowych oraz od temperatury pomiaru.

### **Zagadnienia literaturowe niezbędne do wykonania ćwiczenia**

1. Wulkanizacja kauczuków.
2. Zmiany właściwości kauczuków podczas wulkanizacji.
3. Surowce stosowane do wyrobu mieszanki gumowej oraz ich wpływ na właściwości gotowych wyrobów.
4. Badanie właściwości reologicznych mieszanek gumowych na plastografie Mooney'a i wulkametrze z oscylującym rotorem.

Tabela 7.4.1. Skład mieszanek gumowych przeznaczonych do badania wpływu stężenia przyspieszacza wulkanizacji na ich podstawowe właściwości reologiczne:

Nazwa składnika	Oznaczenie mieszanek		
	A	B	C
	Zawartość składnika, cz.wag.		
Kauczuk SKI	100	100	100
Biel cynkowa	6	6	6
Stearyna	3	3	3
Napełniacz aktywny	50	50	50
Ftalan dibutyli	15	15	15
Siarka	2	2	2
Przyspieszacz HBS	0,5	2,0	4,0



## 7.5. OZNACZANIE CECH WYTRZYMAŁOŚCIOWYCH PRZY STATYCZNYM ROZCIAGANIU

W zależności od własności fizykomechanicznych badanego tworzywa stosuje się trzy typy próbek, których kształty i wymiary podano na rysunkach 7.5.1-7.5.3. i w tabeli 7.5.1.

Tabela 7.5.1. Charakterystyka próbek do badań wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu:

Charakterystyka wymiarów	Typ próbek		
	1	2	3
Długość całkowita $l_1$ nie mniej niż, mm	115	150	250
Odległość między zaciskami uchwytów $l_2$ , mm	80±5	115±5	170±5
Długość części roboczej $l_3$ , mm	33±2	60±0,5	
Odcinek pomiarowy $l_0$ , mm	25±1	50±0,5	50±1
Szerokość części mocowanej w uchwytach $b_1$ , mm	25±1	20±0,5	25±0,5
Szerokość części roboczej $b_2$ , mm	6±0,4	10±0,5	
Większy promień zaokrąglenia $r_1$ , mm	25±1		
Mniejszy promień zaokrąglenia $r_2$ , mm	14±0,5	60	
Promień zaokrąglenia niemniej niż, mm			1÷6
Grubość $d$ , mm			

W przypadku zrywania się próbki typu 3 przy uchwytach należy jej końce wzmocnić zgodnie z rys. 7.5.3, na długości odcinków końcowych ( $l_4$ ) co najmniej 50 mm. Grubość wzmocnienia ( $d_1$ ) powinna wynosić 3÷10 mm, średnica ( $D$ ) otworu środkowego  $3^{+0,25}_{-0,005}$  mm.

Typ próbki, sposób przygotowania, grubość i prędkość rozciągania zależą od rodzaju tworzywa i jego postaci. Jeżeli w normach przedmiotowych dotyczących badanego tworzywa nie przewidziano inaczej, należy stosować **próbkę typu 2**. W uzasadnionych przypadkach można proporcjonalnie zmniejszyć wymiary np. w stosunku 1:2 lub 1:5 przy czym musi być zachowana taka sama prędkość odkształcania równoległej części próbki, wyrażona w mm/mm długości odcinka pomiarowego.

Do badania tworzyw izotropowych należy przygotować co najmniej 5 próbek. W przypadku tworzyw anizotropowych należy przygotować co najmniej 5 próbek dla każdego kierunku. Próbki powinny mieć powierzchnię gładką i równą, bez pęcherzy, rys, wżer i

innych defektów. Typ próbki, sposób przygotowania zalecane szybkości jej odkształcania zależy od rodzaju tworzywa i jego postaci. Szczegółowe dane zestawiono w tabeli 7.5.2:

Tabela 7.5.2 Sposób przygotowania próbek do badań i zalecane prędkości odkształcania:

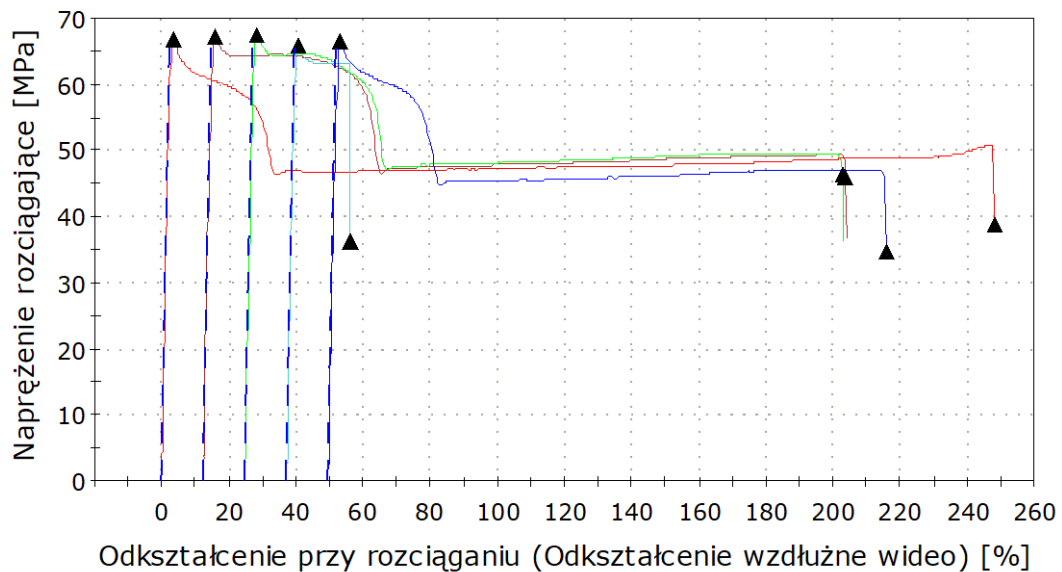
Materiał	Typ próbki	Sposób przygotowania	Grubość zalecana, mm	Prędkość badania, mm/min
Giętkie arkusze termoplastyczne, mieszanki plastyfikowane do wytłaczania i wtrysku	1	prasowanie i wycinanie z arkuszy	2	100±10 200(250)±20
Sztywne termoplasty do wtrysku wyłączając mieszanki napełnione i zbrojone	2	wtrysk	4	2±0,4 5±1,0 20(25)±2,0 50±5,0 100±10
Sztywne masy do wytłaczania i wtrysku - termoplastyczne i termoutwardzalne, również laminaty techniczne i dekoracyjne	2	obróbka skrawaniem, wtrysk, prasowanie	4	1±0,5 2; 5; 10; 20(25); 50; 100
Tworzywa termoreaktywne, układy napełnione materiałami nieorganicznymi i organicznymi, płyty termoplastyczne wzmocnione	3	obróbka skrawaniem z arkuszy i płyt		2; 5; 10

## 1. WYKONANIE OZNACZENIA:

Oznaczenie należy wykonać w temperaturze  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  i wilgotności względnej  $50\%\pm 5\%$ . Przed badaniem należy oznaczyć odcinek pomiarowy  $l_0$  o wymiarach wg tabeli 7.5.1., zmierzyć jego grubość i szerokość w trzech miejscach: w środku odcinka pomiarowego i w odległości 5 mm od obu jego krańców. Powierzchnię początkowego przekroju  $A_0$  oblicza się wykorzystując średnią arytmetyczną otrzymanych wyników. Próbki, w których różnice pomiędzy maksymalną a minimalną wartością grubości lub szerokości są większe niż 0.2 mm, należy odrzucić.

Próbki zamocowuje się w maszynie wytrzymałościowej tak, aby oś próbki była zgodna z kierunkiem rozciągania. Należy uniemożliwić wysuwanie się próbki podczas rozciągania przez równomierne mocne zaciśnięcie uchwytów. W czasie oznaczania rejestruje się w sposób ciągły obciążenie lub naprężenie i wydłużenie odcinka pomiarowego próbki. Z

zależności obciążenia (naprężenia) w funkcji wydłużenia oznacza się wymagane wskaźniki badania na rozciąganie: maksymalne obciążenie rozciągające  $F_{max}$ , obciążenie, przy którym próbka uległa zerwaniu  $F_r$ , obciążenie rozciągające przy osiągnięciu granicy plastyczności  $F_s$  lub umownej granicy plastyczności  $F_{sx}$ , wydłużenie względne przy maksymalnym obciążeniu  $\varepsilon_s$ , wydłużenie względne przy zerwaniu  $\varepsilon_r$ , wydłużenie względne przy granicy plastyczności. Próbki, które ulegają zniszczeniu poza odcinkiem pomiarowym  $l_0$  lub w których wystąpiły defekty tworzywa podczas rozciągania należy odrzucić.



Rys. 7.5.2. Krzywe otrzymane podczas próby statycznego rozciągania poliamidu 6 (wykres przeniesiony z maszyny wytrzymałościowej Instron)

## 2. OPRACOWANIE WYNIKÓW

2.1. Wartości naprężenia przy rozciąganiu  $\sigma$  [MPa] należy obliczyć z wzorów:

- maksymalne naprężenie rozciągające  $\sigma_z$ :

$$\sigma_z = \frac{F_{max}}{A_0}$$

- naprężenie przy zerwaniu  $\sigma_r$ :

$$\sigma_r = \frac{F_r}{A_0}$$

- granica plastyczności  $\sigma_s$ :

$$\sigma_s = \frac{F_s}{A_0}$$

- naprężenie przy umownej granicy plastyczności  $\sigma_{sx}$ :

$$\sigma_{sx} = \frac{F_{sx}}{A_0}$$

gdzie:

$F_{max}$  - obciążenie maksymalne przy badaniu na rozciąganie, N,

$F_r$  - obciążenie przy którym próbka uległa zerwaniu, N,

$F_s$  - obciążenie rozciągające przy osiągnięciu granicy plastyczności, N,

$F_{sx}$  - obciążenie rozciągające przy osiągnięciu umownej granicy plastyczności, N,

$A_0$  - pole powierzchni początkowego przekroju próbki, mm<sup>2</sup>.

2.2. Wartości wydłużenia  $\varepsilon$  [%] należy obliczyć wg wzorów:

- wydłużenie względne przy maksymalnym obciążeniu  $\varepsilon_z$ :

$$\varepsilon_z = \frac{\Delta l_z}{l_0} \cdot 100$$

- wydłużenie względne przy zerwaniu  $\varepsilon_r$ :

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta l_r}{l_0} \cdot 100$$

- wydłużenie względne przy granicy plastyczności  $\varepsilon_s$ :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_s}{l_0} \cdot 100$$

gdzie:

$\Delta l_0$  - zmiana długości odcinka pomiarowego próbki w chwili maksymalnego obciążenia, mm,

$\Delta l_r$  - zmiana długości odcinka pomiarowego próbki w chwili zerwania, mm,

$\Delta l_s$  - zmiana długości odcinka pomiarowego próbki w chwili osiągnięcia granicy plastyczności, mm,

$l_0$  - początkowa długość odcinka pomiarowego, mm.

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną poszczególnych wyników obliczona z dokładnością do dwóch miejsc znaczących.

2.3 Obliczyć niedokładność wyznaczenia wartości naprężenia rozciągającego  $\Delta\sigma$  wg wzoru:

$$\Delta\sigma = \frac{\delta\sigma}{100} \cdot \sigma$$

$$\text{dla } \delta\sigma = [|\delta F| + |\delta h| + |\delta b|], \quad \delta F = kl \cdot \frac{F_{zakr.}}{F}, \quad \delta h = \frac{\Delta h}{h} \cdot 100, \quad \delta b = \frac{\Delta b}{b} \cdot 100$$

gdzie:

$\delta\sigma$  - błąd względny wyznaczenia wartości naprężenia rozciągającego, %,

$\delta F$  - błąd względny wyznaczenia wartości obciążenia, %,

$\delta h$  - błąd względny wyznaczenia wartości wysokości próbki, %,

$\delta b$  - błąd względny wyznaczenia wartości szerokości próbki, %,

$kl$  - klasa przyrządu odczytana z podziałki (dopuszczalny błąd pomiaru odniesiony do wybranego zakresu), %,

$\sigma$  - naprężenie rozciągające, N,

$F_{zakr.}$  - zakres mierzonego obciążenia, N,

$F$  - zmierzone obciążenie, N,

$\Delta h$  - bezwzględny błąd wyznaczenia wysokości próbki (równy wartości rozdzielczości suwmiarki cyfrowej,  $\Delta h=0.01$  mm),

$\Delta b$  - bezwzględny błąd wyznaczenia szerokości próbki,  $\Delta b=0.01$  mm,

$h$  - zmierzona wysokość próbki (wartość średnia z serii pomiarów), mm,

$b$  - zmierzona szerokość próbki (wartość średnia z serii pomiarów), mm.

## 7.5. OZNACZANIE CECH WYTRZYMAŁOŚCIOWYCH PRZY STATYCZNYM ZGINANIU.

Metoda ta polega na krótkotrwałym, statycznym obciążeniu zginającym próbkę w postaci prostokątnej beleczki swobodnie wspartej na dwóch podporach siłą skupioną działającą w osi symetrii próbki - do osiągnięcia strzałki ugięcia określonej w normie przedmiotowej (dla próbek łamiących się przed lub w chwili osiągnięcia umownej strzałki ugięcia) lub do złamania próbki (w przypadku próbek które nie ulegną złamaniu przed lub w chwili osiągnięcia umownej strzałki ugięcia).

**Strzałka ugięcia** jest to odległość, którą przebywa punkt zewnętrznej płaszczyzny (górnej lub dolnej) obciążonej próbki wzdłuż linii wywierania nacisku w czasie zginania.

Próbki do oznaczania cech wytrzymałościowych przy zginaniu powinny być wykonane w sposób podany w normie przedmiotowej dotyczącej badanego tworzywa. W przypadku materiałów anizotropowych należy próbki wycinać tak aby naprężenie zginające przy oznaczaniu było przyłożone w tym samym kierunku jak przy użytkowaniu wyrobów z tych materiałów. W przypadku materiałów warstwowych należy zwrócić uwagę na orientację lub kierunek. Próbki normalne powinny mieć kształt prostopadłościanu o wymiarach podanych w tabeli 7.5.1.:

Tabela 7.5.1. Wymiary próbek do badań wytrzymałościowych przy statycznym zginaniu:

Długość $l$ , mm	Szerokość $b$ , mm	Wysokość $h$ , mm
80	10±0.5	4±0.2

W przypadkach koniecznych norma dopuszcza stosowanie próbek o innych wymiarach z zachowaniem następujących proporcji wymiarów:  $l \geq 20h$ ,  $10 \text{ mm} \leq b \leq 25 \text{ mm}$  z wyłączeniem tworzyw zawierających gruboziarniste napełniacze, dla których:  $20 \text{ mm} \leq b \leq 50 \text{ mm}$ . W przypadku tworzyw warstwowych, niezależnie od grubości płyty warstwowej i sposobu wycięcia kształtek, próbki należy doprowadzić do wymiarów podanych w tabeli 7.5.1. przez obustronne obrobienie płyty.

Do oznaczenia należy przygotować co najmniej 5 próbek. W przypadku materiałów anizotropowych do oznaczenia potrzeba przygotować co najmniej 5 próbek dla każdego kierunku.

## 1. WYKONANIE OZNACZENIA

Dla każdej z próbek należy zmierzyć w połowie długości jej szerokość  $b$  z dokładnością do 0.1 mm i wysokość  $h$  z dokładnością do 0.02 mm. Rozstaw podpór maszyny wytrzymałościowej należy ustawić tak aby wynosił od 15 do 17  $h$  a następnie zmierzyć z dokładnością do 0.5%. Względną prędkość przesuwu naciskającego trzpienia ustalić zgodnie z normami przedmiotowymi dotyczącymi badanego tworzywa. W przypadku braku tych wskazań względną prędkość posuwu naciskającego trzpienia  $v$ , oblicza się wg wzoru:

$$v = \frac{S_r \cdot l_r^2}{6 / h}$$

gdzie:

- $l_r$  - rozstaw podpór, mm,  
 $S_r$  - prędkość odkształcania (zgodna z normą przedmiotową lub równa 0.01 mm/min),  
 $h$  - wysokość próbki, mm.

Próbkę ułożyć na podporach w sposób wskazany na rys.7.5.1 i obciążyć ją w środku między podporami. Trzpień wywierający nacisk powinien stykać się z próbka liniowo.

Zmierzyć:

- obciążenie  $F$  [N] i strzałkę ugięcia  $z$  [mm] przy złamaniu dla próbek łamiących się przed lub w chwili osiągnięcia umownej strzałki ugięcia,
- obciążenie  $F$  [N] przy umownej strzałce ugięcia dla próbek, które nie łamią się przed lub w chwili osiągnięcia umownej strzałki ugięcia,
- maksymalne obciążenie  $F_{max}$  [N] i odpowiadającą mu strzałkę ugięcia  $z'$  [mm] w przypadku próbek wykazujących maksymalne obciążenie przed osiągnięciem umownej strzałki ugięcia.

Jeżeli próbka złamie się w obszarze środkową trzecią częścią rozstawu podpór, pomiaru tego nie uwzględnia się.

## 2. OPRACOWANIE WYNIKÓW POMIARÓW

Obliczyć naprężenie zginające  $\sigma_f$  w MPa przy obciążeniu  $F$  wg wzoru:

$$\sigma_f = \frac{M}{W} \quad \text{gdzie} \quad M = \frac{F \cdot l}{4}, \quad W = \frac{bh^2}{6}$$

w których:

- $M$  - moment zginający, N·mm,  
 $W$  - wskaźnik wytrzymałości przekroju, mm<sup>3</sup>,  
 $F$  - przyłożone obciążenie, N,  
 $l$  - rozstaw podpór, mm,  
 $b$  - szerokość próbki, mm,  
 $h$  - wysokość próbki, mm.

Ostatecznie

$$\sigma_f = \frac{3Fl}{2bh^2}$$

Dla dokładniejszego obliczenia naprężenia zginającego, z uwzględnieniem składowej poziomej momentu zginającego przy strzałce ugięcia należy skorzystać z następującego wyrażenia:

$$\sigma_f = \frac{3Fl}{2bh^2} \left(1 + \frac{4z^2}{l^2}\right)$$

gdzie:

$z$  - strzałka ugięcia w osi obciążenia próbki, mm.

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników wykonanych oznaczeń. Dla każdej badanej próbki należy podać rodzaj występującego złamania (naprężenie spowodowane naprężeniami rozciągającymi lub ściskającymi bądź ścinającymi).



## 7.6. OZNACZANIE UDARNOŚCI METODĄ CHARPY'GO

Oznaczenie udarności metodą Charpy'go polega na dynamicznym złamaniu prostopadłościennej próbki bez karbu lub z karbem. Próbki powinny mieć wymiary zgodne z tabelą 7.6.1.:

**Tabela 7.6.1.** Wymiary próbek:

Długość $l$ , mm	Szerokość $b$ , mm	Wysokość $h$ , mm
120±2	15±0.5	10±0.5
80±1	10±0.2	4±0.2
50±1	6±0.2	4±0.2

W zależności od rodzaju tworzywa, próbki do oznaczeń udarności powinny być wykonane jednym z podanych sposobów:

- z tłoczyw termoutwardzalnych należy wykonać próbki metodą prasowania,
- z tworzyw termoplastycznych należy wykonać próbki przez prasowanie lub wtrysk,
- z tworzyw warstwowych uformowanych w płyty należy wykonać próbki przez wycięcie lub wyfrezowanie (kierunek uderzenia młota powinien być równoległy lub prostopadły do warstw).

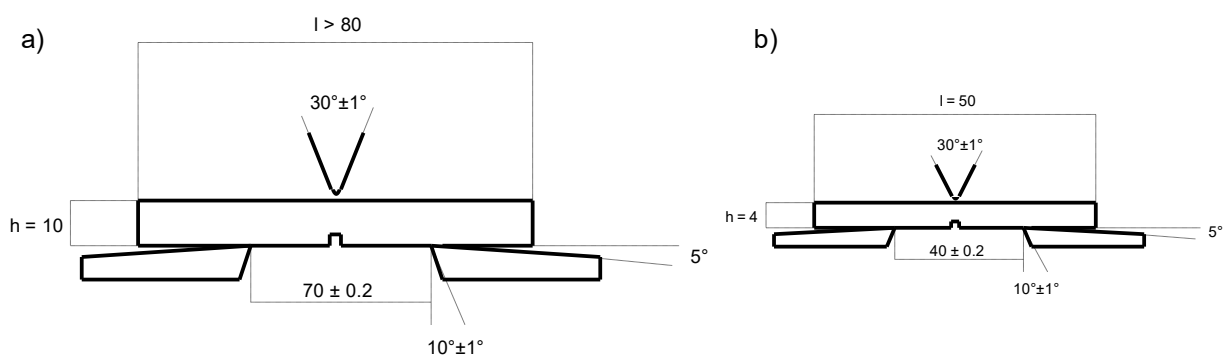
Należy przygotować co najmniej 10 próbek o ile w normach przedmiotowych dla danego tworzywa nie przewiduje się inaczej. Do oznaczenia stosuje się młoty typu Charpy'go parametrach podanych w tabeli 7.6.2.

Młot powinien być umocowany trwale na niesprężystym podłożu i tak ustawiony, aby w chwili uderzenia styk ostrza wahadła z próbką był liniowy. Wyboru odpowiedniego zakresu pracy należy dokonywać w zależności od rodzaju badanego tworzywa - pomiar powinien być dokonany w zakresie 10 ÷ 80% maksymalnego zakresu młota.

**Tabela 7.6.2.** Parametry młotów typu Charpy'go:

Maksymalny zakres pracy młota, J	Średnia prędkość ostrza wahadła w chwili uderzenia o próbkę, m/s	Masa młota, kg
0.5	2.9	0.119
1.0		0.239
4.0		0.955

Kształt ostrza wahadła i podpór oraz rozstaw podpór przedstawiono na rys.7.6.1.:



**Rys.7.6.1.** Rozstaw podpór dla a) dużych próbek, b) małych próbek.

## 1. WYKONANIE OZNACZENIA

Oznaczenie należy wykonać w temperaturze  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Należy zmierzyć w połowie długości próbki jej szerokość i wysokość (dla próbek z karbem - w środku karbu) z dokładnością do 0.1 mm. Próbkę ułożyć na podporach zgodnie ze schematem w ten sposób, aby środek długości próbki przypadła w płaszczyźnie ruchu wahadła. Następnie należy podnieść wahadło w położenie górne, zaczepić je o występy dźwigni zwalniającej i zabezpieczyć przez wciśnięcie sworznia. Wyzerować wskazówkę pomiarową. Odblokować dźwignie zwalniająca przez wyciągnięcie sworznia zabezpieczającego. Przez nacisk dźwigni następuje zwolnienie wahadła, które po swobodnym spadku uderza ostrzem w badaną próbkę.

## 2. OPRACOWANIE WYNIKÓW

Należy oznaczyć następujące parametry wytrzymałościowe:

- udarność próbek bez karbu  $a_n$  w  $\text{kJ/m}^2$  obliczyć wg wzoru:

$$a_n = \frac{A_n}{b \cdot h}$$

gdzie:

$A_n$  - praca potrzebna na dynamiczne złamanie próbki bez karbu, J,

$b$  - szerokość próbki, mm,

$h$  - wysokość próbki, mm.

- udarność próbek z karbem  $a_k$  obliczyć w kJ/m<sup>2</sup> wg wzoru:

$$a_k = \frac{A_k}{b \cdot h_k}$$

gdzie:

$A_k$  - praca potrzebna na dynamiczne złamanie próbki z karbem, J,

$b$  - szerokość próbki, mm,

$h_k$  - wysokość próbki w miejscu karbu, mm.

- udarność względną  $KZ$  obliczyć w % wg wzoru:

$$KZ = \frac{a_k}{a_n} \cdot 100 ,$$

gdzie:

$a_n$  - udarność próbki bez karbu, kJ/mm<sup>2</sup>,

$a_k$  - udarność próbki z karbem, kJ/mm<sup>2</sup>.

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń wykonanych na pięciu próbkach:

$$\bar{a}_n = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 a_{ni}$$

Jeżeli średnia arytmetyczna wszystkich bezwzględnych wartości różnic wyników poszczególnych oznaczeń:  $\Delta \bar{a}_n = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 |a_{ni} - \bar{a}_n|$ , przewyższa 10% wartości średniej

arytmetycznej wyników:  $\Delta \bar{a}_n > 0.1 \cdot \bar{a}_n$ , wówczas badaniom należy poddać następną pięć próbek. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dziesięciu oznaczeń. W ten sam sposób opracować wyniki oznaczania udarności z karbem  $a_k$ .

## 7.7. BADANIE TWARDOŚCI

### I. OZNACZANIE TWARDOŚCI TWORZYW SZTUCZNYCH METODĄ BRINELLA

Oznaczenie to polega na wciskaniu w badaną próbkę stalowej kulki o średnicy  $5\pm 0,05$  mm pod działaniem obciążenia całkowitego  $F$ . Za położenie wyjściowe kulki przyjmuje się wielkość zagłębienia powstałego na próbce pod działaniem obciążenia wstępnego  $F_0$  ( $9,81 \text{ N}\pm 1\%$ ). Przyłożone obciążenie całkowite powinno działać prostopadle do powierzchni badanej próbki oraz powinno wzrastać w sposób równomierny, a osiągnięta pełna wielkość tego obciążenia powinna być w określonym czasie stała i dobrana tak, aby zagłębienie  $h$  zawierało się w przedziale mm. Obciążenie całkowite powinno być zgodne tabelą nr 7.7.1.

**Tabela 7.7.1.** Obciążenie całkowite próbek w zależności od zastosowanych ciężarków:

Numer lub nazwa obciążnika	Obciążenie całkowite, N
Wieszak (bez obciążników)	49,0
Wieszak + obciążnik: 1	132,4
Wieszak + obciążnik: 1 + 2	358,0
Wieszak + obciążnik: 1 + 2 + 3	490,0
Wieszak + obciążnik: 1 + 2 + 3 + 4a + 4b	961,0

Próbki użyte do badań powinny mieć powierzchnie gładkie, równe, wzajemnie równoległe, bez pęcherzy, rys, wżerów i innych widocznych wad. Grubość próbki winna wynosić co najmniej 4 mm, a wielkość jej powierzchni powinna być wystarczająca do wykonania 10 pomiarów w odległości co najmniej 5 mm od krawędzi próbki i co najmniej 5 mm między środkami zagłębień kulki .

#### I.1. WYKONANIE OZNACZENIA

Badaną próbkę należy umieścić na płycie stolika tak, aby szczelnie przylegała do płyty. Przyłożyć obciążenie  $F_0$  (przez zmianę położenia płyty stolika) . Ustawić czujnik w położeniu zerowym a następnie przyłożyć obciążenie całkowite  $F$  (zgodnie z kolejnością podaną w tabeli 7.7.1 w sposób równomierny. Po przyłożeniu obciążenia całkowitego zagłębienie kulki powinno mieścić się w zakresie  $0,15\div 0,35$  mm. Jeżeli wielkość zagłębienia kulki znajduje się poza poprawnym zakresem należy zmieniać obciążenie całkowite tak, aby uzyskać zagłębienie kulki w określonym zakresie. W przypadku uzyskiwania zagłębienia kulki w poprawnym zakresie dla kilku różnych obciążeń całkowitych, należy przyjąć

obciążenie najmniejsze. Wykonać co najmniej 10 pomiarów dla każdej z co najmniej 3 próbek.

## I.2. OPRACOWANIE WYNIKÓW

Twardość HK wyrażona w MPa jest to stosunek siły  $F$  przyłożonej do powierzchni wgłębienia sferycznego odcisku kulki o średnicy 5 mm utworzonego w badanej próbce pod działaniem siły w określonym czasie.

Twardość HK należy obliczyć wg wzoru:

, w którym:

$F$  - obciążenie całkowite, N,

$d$  - średnica kulki równa 5 mm,

$h_0$  - zagłębienie kulki pod obciążeniem wstępnym równe 0,25 mm,

$h$  - zagłębienie kulki pod całkowitym obciążeniem, mm,

0,21- współczynnik zredukowanego obciążenia do zagłębienia  $h_0$ , ( $h$  powinno się zawierać pomiędzy 0.15 ÷ 0.35 mm).

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej 10 pomiarów, zaokrąglając ją do liczby całkowitej.

Tabela 7.7.2. Wielkości twardości przy różnych obciążeniach całkowitych i zagłębieniu kulki w zakresie 0,15÷0,35 mm w odstępach co 0,005 mm:

Zagłębienie <i>h</i> , mm	Twardość <i>HK</i> w MPa przy obciążeniu <i>F</i>			
	49,0	132,4	358,0	961,0
0,150	23,84	64,35	174,0	467,2
0,155	22,80	61,56	166,4	446,9
0,160	21,85	58,99	159,5	428,3
0,165	20,98	56,63	153,1	411,1
0,170	29,17	54,45	147,2	395,3
0,180	18,73	50,56	136,7	367,1
0,185	18,08	48,82	132,0	354,4
0,190	17,48	47,19	127,6	342,6
0,195	16,92	45,67	123,5	331,6
0,200	16,39	44,24	119,6	321,2
0,205	15,89	42,90	116,0	311,5
0,210	15,42	41,64	112,6	302,3
0,215	14,98	40,45	109,4	293,7
0,220	14,57	39,33	106,3	285,5
0,225	14,17	38,26	103,5	277,8
0,230	13,80	37,26	100,7	270,5
0,235	13,45	36,30	98,2	263,6
0,240	13,11	35,39	95,7	257,0
0,245	12,79	34,53	93,4	250,7
0,250	12,49	33,71	91,2	244,7
0,255	12,20	32,93	89,0	239,0
0,260	11,92	32,18	87,0	233,6
0,265	11,65	31,46	85,1	228,4
0,270	11,40	30,78	83,2	223,4
0,275	11,16	30,12	81,5	218,7
0,280	10,93	29,50	79,8	214,1
0,285	10,70	28,89	78,1	209,8
0,290	10,49	28,32	76,6	205,6
0,295	10,28	27,76	75,1	201,6
0,300	10,08	27,23	73,6	197,7
0,305	9,89	26,71	72,2	193,3
0,310	9,71	26,22	70,9	190,4
0,315	9,53	25,74	69,6	186,9
0,320	9,36	25,28	68,4	183,6
0,325	9,20	24,84	67,2	180,3
0,330	9,04	24,41	66,0	177,2
0,335	8,89	24,00	64,9	174,2
0,340	8,74	23,60	63,8	171,3
0,345	8,60	23,21	62,8	168,5
0,350	8,46	22,85	61,8	165,9

## **II. OZNACZENIE TWARDOŚCI GUMY WG METODY SHORE'A**

Oznaczenie ta polega na pomiarze oporu jaki stawia badana guma podczas zgłębiania się w niej iglicy o określonym kształcie i wymiarach. Opór ten mierzy się za pomocą sprężyny o znanej charakterystyce i wyraża się w umownych jednostkach twardości Shore'a A, C lub D. Do gumy o twardości poniżej 90 jednostek Shore'a należy stosować twardościomierz Shore'a typu A, do gumy o twardości powyżej 90 jednostek Shore'a - twardościomierz typu C lub D.

Twardość jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości zagłębienia się iglicy. Umownych jednostek Shore'a nie można porównywać z innymi jednostkami twardości.

Próbki do badań powinny mieć kształt krążków lub prostokątnych płytek o grubości nie mniejszej niż 5 mm i pozostałych wymiarach umożliwiających wykonanie pomiarów w trzech punktach odległych od siebie co najmniej o 5 mm oraz co najmniej o 13 mm od krawędzi próbki. Dopuszcza się prowadzenie badań twardości na próbkach złożonych z kilku warstw gumy. Grubość pojedynczej warstwy gumy nie powinna być mniejsza niż 2 mm. Liczba warstw nie może przekraczać 3, a łączna grubość próbki nie może być mniejsza od 5 mm.

Próbki powinny być przygotowane przez zwulkanizowanie w formie lub wycięte z wyrobu gotowego. Powierzchnie próbek powinny być gładkie, bez pęknięć, pęcherzy i obcych wtrąceń widocznych gołym okiem. Powierzchnie dolna i góra próbek powinny być wzajemnie równoległe.

### **II.1. WYKONANIE OZNACZENIA**

Badaną próbkę umieścić na stoliku pomiarowym. Ruchem płynnym bez gwałtownych wstrząsów i uderzeń należy docisnąć twardościomierz tak, aby stopka oporowa przylegała do próbki. Podczas badania iglica powinna być ustawiona prostopadle do próbki. Wykonać po trzy pomiary na każdej próbce. Twardość należy odczytać po 3 s od chwili przyłożenia twardościomierza do próbki. Dla próbek, dla których po 3 s obserwuje się dalsze zgłębianie iglicy, twardość należy odczytać po 15 s i w protokole zamieścić odpowiednią uwagę.

### **II.2. OPRACOWANIE WYNIKÓW**

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wszystkich pomiarów zaokrągloną do całości. Różnica pomiędzy poszczególnymi wynikami a średnią arytmetyczną nie może być większa niż  $\pm 2$  jednostki Shore'a.

Przy pomiarze twardości metodą Shore'a konieczne jest podawanie typu twardościomierza i temperatury (w przypadku gdy jest różna od 20°C) np. tworzywo ma twardość 70°ShA/25°C co oznacza 70°Sh przy użyciu twardościomierza typu A przy oznaczaniu wykonywanym w temperaturze 25°C.



## 7.8. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNYCH POLIMERÓW

### **I. OZNACZENIE TEMPERATURY MIĘKNIENIA wg VICATA:**

Metoda ta polega na określeniu temperatury, w której stalowa igła o kołowym przekroju poprzecznym o powierzchni  $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$  zagłębi się w próbkę tworzywa pod działaniem jednego z dopuszczalnych obciążeń ( $10 \pm 0.2 \text{ N}$  lub  $50 \pm 1 \text{ N}$ ) na głębokość  $1 \times 10^{-3} \text{ m}$  przy stałej prędkości wzrostu temperatury ( $50 \pm 5^\circ\text{C} / \text{h}$  lub  $120 \pm 10^\circ\text{C} / \text{h}$ ).

Próbki do badań powinny mieć kształt krążka o średnicy 10 mm lub płytki prostokątnej o długości boku co najmniej 10 mm i grubości  $3 \div 6,5 \text{ mm}$ . Cieńsze próbki należy układać w kilku warstwach aż do uzyskania wymaganej grubości. Do badań należy użyć próbek z tworzyw termoplastycznych np.: poliamidu, poliformaldehydu poliwęglanu, poliolefin, kopolimerów styrenowych

### **I.1. WYKONANIE OZNACZENIA**

Z termostatu wyjąć stanowiska pomiarowe. Założyć próbki tworzyw i ustawić igły na powierzchni próbek (nie bliżej niż 3 mm od każdej krawędzi próbki). Zanurzyć układ w łaźni pomiarowej. Nałożyć obciążniki tak aby uzyskać wymagane całkowite obciążenie. Ustawić mechanizm czujników zegarowych w ten sposób, aby przesunięcie igły o 1 mm wywołało sygnał świetlny - krótsza wskazówka powinna znajdować się w położeniu "1" a dłuższa w położeniu "0". W celu sprawdzenia poprawności układu, pokręcając śrubą kontaktową, spowodować sygnał świetlny. Następnie poluzować nieco śrubę i przekręcić tarczę czujników w ten sposób, aby wskazówki ustawione w położeniu wyjściowym tzn. krótsza na "1" a dłuższa na "0".

Włączyć mieszanie oleju. Włożyć termometry do otworów. Ustawić żadaną szybkość ogrzewania i włączyć przyrost temperatury. Po ukazaniu się sygnału świetlnego „czerwona lampka” przy stanowisku, odczytać temperaturę na odpowiednim termometrze i zanotować ją przy numerze próbki. Po zakończeniu pomiarów wyłączyć ogrzewanie, włączyć chłodzenie oleju i po ostygnięciu urządzenia pomiarowego wyjąć badane próbki.

**UWAGA ! Nie powinno się przepuszczać wody przez węzownicę dopóki temperatura oleju nie spadnie poniżej  $100^\circ\text{C}$ . Woda powinna być włączana powoli, aby nie wytworzyła się para wodna i nie spowodowała wzrostu ciśnienia w węzownicy.**

## I.2. OPRACOWANIE WYNIKÓW

Jako wynik badania danej próbki przyjmuje się wartość średnią arytmetyczną wykonanych pomiarów nie różniących się od siebie o więcej niż 2 K.

## II. OZNACZENIE TEMPERATURY UGIĘCIA POD OBCIĄŻENIEM (HDT):

Metoda ta polega na określeniu temperatury, w której prostopadłościenna próbka obciążona naprężeniem zginającym przyłożonym w środku rozstawu podpór, osiągnie określoną strzałkę ugięcia. Próbkę ogrzewa się ze stałą prędkością przyrostu temperatury wynoszącą  $120 \pm 10^\circ\text{C/h}$  przy jednym z dopuszczalnych naprężeń zginających: 0.45 MPa, 1.8 MPa. Zastosowane obciążenie powinno odpowiadać obciążeniu obliczonemu z tolerancją  $\pm 2.5\%$ . Obciążenie  $F$  w N należy obliczyć wg wzoru:

$$F = \frac{2\sigma \cdot b \cdot h^2}{3l}, \text{ gdzie:}$$

$\sigma$  - maksymalne naprężenie występujące na powierzchni próbki wynoszące odpowiednio 44,98 N/m<sup>2</sup> lub 181 N/m<sup>2</sup> (w zależności od wytrzymałości tworzywa),

$b$  - szerokość próbki, m,

$h$  - wysokość próbki, m,

$l$  - rozpiętość osi podpór, m.

Wymiary próbki konieczne do wyznaczenia obciążenia należy zmierzyć z dokładnością do 0.1 mm. Próbki do badań powinny mieć kształt prostopadłościanu o wymiarach podanych w tabeli 7.8.1.

**Tabela 7.8.1.** Wymiary próbek do badań:

Sposób przygotowania próbki	Długość, $l$	Szerokość, $b$	Wysokość, $h$
	mm		
metodą formowania	110÷120	3÷4,2	9,8÷15
metodą mechanicznej obróbki	110÷120	3÷13	9,8÷15

Do oznaczenia należy przygotować co najmniej 2 próbki.

## II.1. WYKONANIE OZNACZENIA

Należy zmierzyć szerokość i wysokość próbki z dokładnością do 0.1 mm i **ułożyć** ją na podporach (rozstaw osi podpór powinien wynosić  $10^{-2}$  m) **tak, aby jej wysokość była w płaszczyźnie pionowej**. Obciążyć próbkę odważnikami zgodnie z wytycznymi w normie. Trzpień wywierający nacisk na próbkę powinien mieć promień  $3\pm 0,2$  mm i szerokość co najmniej 13 mm. Po 5 min odczytać wynik ugięcia wstępnego. Strzałkę ugięcia dobrać na podstawie tabeli 7.9.2. w zależności od wysokości próbki,

**Tabela 7.8.2.** Strzałki ugięcia odpowiadające danym wysokościami próbek:

Wysokość próbki $h$ , mm	Strzałka ugięcia, mm
9,8÷9,9	0,33
10,0÷10,3	0,32
10,4÷10,6	0,31
10,7÷10,9	0,30
11,0÷11,4	0,29
11,5÷11,9	0,28
12,0÷12,3	0,27
12,4÷12,7	0,26
12,8	0,25

Ustawić mechanizm czujników zegarowych w ten sposób, aby przesunięcie igły o określoną strzałkę ugięcia, wywołało sygnał świetlny - krótsza wskazówka powinna znajdować się w położeniu odpowiadającym strzałce ugięcia a dłuższa w położeniu "0". Włączyć mieszanie oleju (wyłącznik „circulator”). Włożyć termometry do otworów. Ustawić szybkość ogrzewania równą  $120^{\circ}\text{C}/\text{h}$  i włączyć przyrost temperatury (wyłącznik „start test”). Po ukazaniu się sygnału świetlnego przy stanowisku, odczytać temperaturę na odpowiednim termometrze i zanotować ją przy numerze próbki. Po zakończeniu pomiarów wyłączyć ogrzewanie, włączyć chłodzenie oleju i po ostygnięciu urządzenia pomiarowego wyjąć badane próbki.

## II.2. OPRACOWANIE WYNIKÓW POMIARU

Za wynik końcowy należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń, przy czym różnica pomiędzy poszczególnymi oznaczeniami a ich średnią arytmetyczną nie powinna być większa niż:  $2^{\circ}\text{C}$  dla tworzyw bezpostaciowych lub  $5^{\circ}\text{C}$  dla tworzyw semikrystalicznych.

### III. OZNACZANIE TEMPERATURY UGIĘCIA METODĄ MARTENSA

Oznaczenie temperatury ugięcia metodą Martensa wg PN-C-890251990 polega na określeniu temperatury, w której nastąpi określone odkształcenie próbki podanej stałemu naprężeniu zginającemu równemu  $5\pm 0.1$  MPa przy określonym sposobie jej zamocowania i ogrzewania (prędkość przyrostu temperatury wynosi  $50^{\circ}\text{C/h}$  począwszy od temperatury  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ).

Próbki do badania powinny mieć kształt prostopadłościowej belki o wymiarach zestawionych w tabeli 7.8.3.:

**Tabela 7.8.3.** Wymiary próbek do badań:

Wymiary próbek	Rodzaj próbek			
	1	2	3	4
Długość $l$ , mm	$120\pm 2$	$60\pm 1$	$60\pm 1$	$50\pm 1$
Szerokość $b$ , mm	$15\pm 0.5$	$15\pm 0.5$	$10\pm 0.3$	$6\pm 0.2$
Wysokość $h$ , mm	$10\pm 0.5$	$4\pm 0.2$	$4\pm 0.2$	$4\pm 0.2$
Ciężar przesuwanego obciążnika, kg	0.650	0.200	0.150	0.100

Do oznaczania należy przygotować co najmniej trzy próbki. W przypadku materiałów anizotropowych należy przygotować co najmniej trzy próbki dla każdego głównego kierunku anizotropii. Technologia wykonania próbek powinna być podana w normach przedmiotowych na tworzywa sztuczne. Jeżeli normy nie podają inaczej próbki mogą być przygotowane przez prasowanie (próbki rodzaju 1, 2, 3) lub przez wtrysk (próbki rodzaju 2, 3, 4) bądź przez wycinanie z płyt, arkuszy lub wyrobów o innych kształtach (próbki każdego rodzaju).

#### III.1. WYKONANIE OZNACZENIA

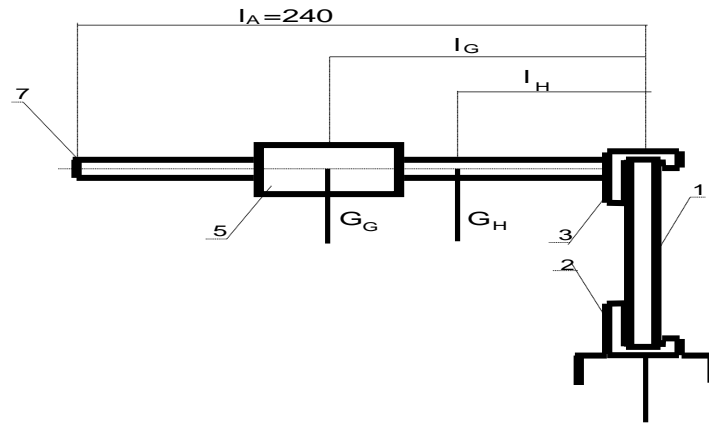
Zmierzyć szerokość i wysokość próbki w połowie jej długości z dokładnością do 0.1 mm oraz długość próbki z dokładnością do 1 mm. Obliczyć wartość wskaźnika wytrzymałości  $W$  w  $\text{mm}^3$  zgodnie ze wzorem:

$$W = \frac{b \cdot h^2}{6}, \text{ gdzie:}$$

$b$  - szerokość próbki, mm,

$h$  - wysokość próbki, mm.

Ustawić przesuwany obciążnik tak, aby zaznaczona na podziałce liczba odpowiadała wartości obliczonego wskaźnika wytrzymałości, wtedy naprężenie zginające działające na beleczkę będzie równe 5 MPa. Próbkę należy zamocować w uchwytach: górnym - połączonym dźwignią z przesuwным obciążnikiem, i dolnym zgodnie z rys.7.8.1:



Rys.7.8.1. Schemat urządzenia do mocowania i obciążania próbek:

1 - próbka, 2 - uchwyt dolny, 3 - uchwyt górny, 4 - obciążnik przesuwany, 7 - dźwignia z urządzeniem wskazującym

Próbka ma znajdować się w położeniu ściśle pionowym zaś dźwignia w położeniu poziomym). Szczelinę pomiędzy grzybkiem styków elektrycznych a końcem dźwigni ustawić na  $6 \pm 0.1$  mm. Próbki umieścić w termostacie, regulator przyrostu temperatury ustawić w położeniu zerowym (górnym), przełączyć kontakty pod lampkami kontrolnymi w położenie "I", włączyć wyłącznikiem głównym ogrzewanie termostatu. Przyrost temperatury w termostacie powinien wynosić  $50 \pm 5$  °C na godzinę. Zapalenie się lampki kontrolnej i sygnał dźwiękowy sygnalizuje osiągnięcie temperatury przy której nastąpi obniżenie się końca dźwigni o  $6 \pm 0.1$  mm. Po zakończeniu oznaczania termostat ochłodzić, wymontować próbki.

### **III.2. OPRACOWANIE WYNIKÓW**

Jako wynik oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wartości temperatur dla co najmniej trzech próbek badanych równocześnie. Jeżeli zmierzone temperatury różnią się o więcej niż 5°C, oznaczenie należy powtórzyć na nowym komplecie próbek.

Próbki, które w czasie oznaczania uległy rozwarstwieniu, złuszczeniu lub spęcherzeniu należy odrzucić wykonać oznaczenie dla nowych próbek. W przypadku gdy wymienione uszkodzenia wszystkich badanych próbkach wystąpią przed osiągnięciem wymaganej wielkości wychylenia dźwigni ( $6 \pm 0.1$  mm) metoda ta nie może być stosowana do badania danego tworzywa.

## 7.9. PRZETWÓRSTWO PAST POLICHLOROWINYLOWYCH

Celem ćwiczenia jest zbadanie wpływu parametrów żelowania pasty oraz procentowej zawartości stabilizatora termicznego na wytrzymałość na rozciąganie plastyfikatu PVC.

### 1. WYKONANIE ĆWICZENIA

#### 1.1. Przygotowanie pasty PVC

Kompozycję należy przygotować w mieszalniku planetarnym zgodnie z recepturą podaną w tabeli 7.9.1.

**Tabela 7.9.1** Udziały wagowe składników w paście:

Składnik	Udział wagowy, cz. wag.
PVC-E	100
Ftalan dibutyłu	70÷120
Stabilizator termiczny	3

Składniki sypkie umieścić w dozowniku mieszarki, składniki płynne w misie mieszalnika. Uruchomić mieszadło z prędkością obrotową  $60 \pm 5$  obr/min.. Mieszać do otrzymania jednorodnej masy (ok 20 min). Wymieszaną pastę przetrzeć na trójwałcarce. Następnie należy ją odpowietrzyć w suszarce próżniowej pod zmniejszonym ciśnieniem. Po odpowietrzeniu pasta jest gotowa do przetwórstwa.

#### 1.2. Otrzymywanie plastyfikatu PVC metodą wylewania pasty

Odpowietrzoną pastę wylać równym strumieniem do 5 form aluminiowych ustawionych początkowo pochyło w stosunku do strumienia. Po wypełnieniu około 1/3 formy można ją ułożyć płasko i dokończyć wylewanie pasty.

**UWAGA ! Czynność tą należy wykonać tak, aby nie zapowietrzyć wlewanej pasty.**

Po wypełnieniu formy należy ją wstawić do suszarki w celu zżelowania pasty. Warunki żelowania podaje tabela 7.9.2.

**Tabela 7.9.2.** Warunki żelowania pasty PCW z ftalanem dibutyli:

Wariant	Temperatura żelowania °C	Czas żelowania, min				
		1	2	3	4	5
I	160	20	30	40	50	60
II	170	10	20	30	40	50
III	180	10	20	30	40	50
IV	190	10	20	30	40	50
V	200	10	20	30	40	50

Po określonym czasie należy wyjąć formę z suszarki, a po ochłodzeniu formy wyjąć otrzymaną folię. Folię poddać sezonowaniu przez 24 godziny, w warunkach pokojowych.

## **2. OZNACZANIE WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWYCH FOLII**

Z otrzymanych folii należy wyciąć nożem paski o wymiarach 100x10 mm. Dla każdej kombinacji parametrów wyciąć min 5 pasków. Oznaczenie obciążenia, przy którym folia uległa zerwaniu i wydłużenie próbki przy zerwaniu należy wykonać na maszynie wytrzymałościowej w temperaturze pokojowej, przy szybkości rozciągania 150 mm/min.

## **3. OPRACOWANIE WYNIKÓW**

Należy wyznaczyć cechy wytrzymałościowe folii przy statycznym rozciąganiu zgodnie z instrukcją do ćwiczenia nr 7.5. Sporządzić wykres zależności naprężenia przy zerwaniu i wydłużenia względnego przy zerwaniu folii od parametrów żelowania pasty. Wyjaśnić i przedyskutować przebieg tych zależności.

## **ZAGADNIENIA LITERATUROWE NIEZBEDNE DO WYKONANIA ĆWICZENIA:**

1. Istota i cel plastyfikacji tworzyw sztucznych.
2. Pojęcie plastyfikatora, pasty, plastyfikatu.
3. Plastyfikatory-typy, mechanizm działania, ich wady i zalety .
4. Czynniki wpływające na właściwości plastyfikatu PVC.
5. Istota żelowania pasty PVC.
6. Technologia otrzymywania wyrobów z past PVC.



## 7.10. WYZNACZANIE OPTYMALNEGO CZASU WALCOWANIA MIESZANEK GUMOWYCH

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z technologią walcowania mieszającego i wyznaczenie optymalnego czasu walcowania mieszanek gumowych przetwarzanych następnie metodą prasowania tłocznego.

### 1. WYKONANIE ĆWICZENIA

**UWAGA!** Przed przystąpieniem do ćwiczenia należy dokładnie zapoznać się z instrukcją obsługi i bezpiecznej pracy na w/w walcierce.

1.1. Przygotować 1,5 kg mieszanki gumowej według receptury podanej w tabeli 7.10.1..

**Tabela 7.10.1** Składy mieszanek gumowych ( udziały poszczególnych składników mieszanki podano w cz.wag.):

Lp.	Składnik	I	II	III	IV
1.	Kauczuk RSS-3	50	—	—	—
2.	Kauczuk SKI	50	100	100	100
3.	Biel cynkowa	4	6	60	10
4.	Stearyna	3	3	3	4
5.	Napełniacz aktywny (sadza lub krzemionka aktywna)	40	50	—	100
6.	Ftalan dibutyli	15	15	15	4
7.	Przyspieszacz HBS	1,5	3,5	3,5	3,5
8.	Siarka	2,5	2,5	2,5	2,5

Po włączeniu do sieci walcarki nastawić na pulpicie maszyny (rys.7.11.1) temperaturę walców, obroty walców oraz szczelinę między nimi.



**Rys.7.10.1.** Widok pulpitu walcarki.

Walcowanie należy przeprowadzić dozując kolejno (zgodnie z numeracją zawartą w tabelce) składniki na ciepłe walce (rys.7.10.2).



**Rys.7.10.2.** Widok walców.

Po zasypaniu siarki i wymieszaniu jej należy pobrać próbkę krey gumowej i oznakować ją. Podobne próbki pobierać w odstępach 5÷15 minutowych, aż do całkowitego wyczerpania się krey gumowej.

1.2. Oznaczyć czas podwulkanizacji [3] dla jednej z otrzymanych próbek w temperaturze 150 °C przy pomocy plastografu Mooneya zgodnie z zaleceniami w ćwiczeniu nr 7.4..

1.3. Przygotować próbki.

Wszystkie próbki poddać prasowaniu na krążki  $\phi=200$ , w temp. 150 °C za pomocą prasy zgodnie z zaleceniami zawartymi w ćwiczeniu nr 7.13. Z otrzymanych krążków wyciąć kształtki do badań wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu (patrz ćwiczenie nr 7.5.) i oznaczyć ich właściwości wytrzymałościowe.

## **2.OPRACOWANIE WYNIKÓW**

Wyniki zebrać w postaci tabeli, która powinna zawierać następujące informacje:

- 1/ skład mieszanki gumowej,
- 2/ warunki otrzymywania mieszanki (czas walcowania mieszającego),
- 3/ parametry wulkanizacji,
- 4/ wyniki pomiarów wyznaczone,
- 5/ obliczone wyniki pomiarów: jednostkowe i średnie.

Sporządzić zależności oznaczonych właściwości w funkcji czasu walcowania mieszającego, Wyjaśnić charakter uzyskanych zależności.

## **ZAGADNIENIA LITERATUROWE NIEZBĘDNE DO WYKONANIA ĆWICZENIA**

1. Kauczuki naturalne i syntetyczne.
2. Wulkanizacja kauczuków (schemat reakcji).
3. Składniki mieszanek gumowych (przykłady).
4. Przetwórstwo mieszanek gumowych.
5. Zastosowanie wyrobów gumowych otrzymywanych metodą prasowania.

## 7.11. BADANIE WYDAJNOŚCI WYTŁACZANIA PROFILI Z TWORZYW POLIMEROWYCH

Celem ćwiczenia jest zbadanie zależności wydajności wylączarki jednoślímakowej od prędkości obrotowej ślímaka dla danego tworzywa termoplastycznego (PE, PP, PVC plast.).

### 1. WYKONANIE ĆWICZENIA.

**UWAGA!** Przed przystąpieniem do ćwiczenia należy dokładnie zapoznać się z instrukcją obsługi i bezpiecznej pracy na w/w wylączarce jednoślímakowej

Po ustaleniu się temperatury uruchomić ślímak (przy najmniejszej prędkości obrotowej, zgodnie z instrukcją obsługi wylączarki). Do leja zasypowego bardzo powoli i w niewielkiej ilości sypać tworzywo, obserwując ustnik oraz wskazania amperomierza. Po ustaleniu się wypływu tworzywa przez ustnik, zasypać lej tworzywem. Następnie odciąć wylączany odcinek, podstawić talerz z tłoczywa melaminowo - formaldehydowego i włączyć stoper, po upływie 2 minut odciąć ponownie odcinek wylączanego tworzywa, oraz zapisać prędkość obrotową ślímaka. Potem odcinek zważyć.

Po wykonaniu próby zwiększyć prędkość obrotową ślímaka o 10 obrotów/min, odczekać ok. 5 minut i wykonać oznaczenie wydajności wylączania dla nowej prędkości. Podobne oznaczenie wykonać dla 5 następnych wartości prędkości obrotowej, a potem zmniejszając ją do wartości minimalnej. Analogiczne badania można wykonać dla innej kombinacji temperatur ścianki cylindra (zgodnie z poleceniem prowadzącego ćwiczenia).

Po zakończeniu oznaczeń wyłączyć silnik wylączarki dopiero po ustaniu wypływu stopu z ustnika głowicy. Gwarantuje to bezpieczne uruchomienie maszyny podczas następnych prób.

### 2. OPRACOWANIE WYNIKÓW.

Wyniki zebrać w postaci tabeli 7.11.1, która powinna zawierać następujące informacje:

- 1/ warunki wylączania (temperatura, prędkość obrotowa ślímaka oraz czas wylączania),
- 2/ wyniki pomiarów wyznaczone,

3/ obliczone wyniki pomiarów: jednostkowe i średnie.

Zależność wydajności wytłaczania od prędkości obrotowej ślimaka należy przedstawić graficznie.

**Tabela 7.11.1** Parametry wytłaczania oraz wyniki oznaczeń:

Parametry wytłaczania	Prędkość obrotowa, 1/min	Wydajność, g/min	Uwagi

**Tabela 7.11.2** Temperatury wytłaczania wybranych tworzyw termoplastycznych:

Typ tworzywa	Temperatura cylindra, °C	Temperatura głowicy, °C	Temperatura stopu, °C
PE LD	135/155/170	180/210	200
PE HD	140/160/175	190/220	210
PS	175/245/275	285/290	250
SAN	175/225/245	250/255	240
PA 6	185/195/210	230/245	220
PA 6,6	190/210/230	235/250	230
PVC plast.	155/165/175	175/185	175
PVC nieplast.	160/170/180	180/190	180

## ZAGADNIENIA LITERATUROWE NIEZBĘDNE DO WYKONANIA ĆWICZENIA

1. Istota procesu wytłaczania termoplastów.
2. Przepływ stopionego tworzywa przez wylączarkę jednoślindakową.
3. Wpływ parametrów wytłaczania na wydajność procesu.
4. Wpływ parametrów wytłaczania na jakość otrzymywanych produktów.
5. Konstrukcja wylączarki jednoślindakowej.

## 7.12. BADANIE WTRYSKIWANIA TERMOPLASTÓW

**Celem ćwiczenia jest zbadanie wpływu niektórych parametrów prasowania wtryskowego tworzyw termoplastycznych (PP, PS, ABS, PA) na wygląd wyprasek oraz na wytrzymałość mechaniczną i skurcz prasowniczy.**

### 1. WYKONANIE ĆWICZENIA

Ustawić regulatory temperatury poszczególnych stref na następujące wartości (dla PE):

I-180 °C      II-190 °C      III-190 °C      forma 40 °C lub inne, zależnie od właściwości przetwarzanego tworzywa.

Włączyć obieg wody chłodzącej okolice leja zasypowego i olej układu hydraulicznego. Po włączeniu ogrzewania i uzyskaniu żądanej temperatury ścianki cylindra ustalić pozostałe parametry wg. danych wskazanych przez prowadzącego zajęcia..

Do prób wtryskiwania użyć formy z wymiennymi wkładami na kształtki do badań. Wykonać 10 próbných cykli wtryskowych i po uzyskaniu prawidłowych wyprasek zmierzyć ich podstawowe wymiary po schłodzeniu do temperatury pokojowej. Dla beleczek i wiosełek zmierzyć długość i szerokość. Ponadto dla wszystkich wyprasek zmierzyć grubość. Podobne pomiary wykonać dla innych wartości parametrów prasowania (zgodnie z ustalonym przez prowadzącego ćwiczenia programem):

1. czas docisku: 0,5-20 s,
2. szybkość wtryskiwania, 20-70 cm<sup>3</sup>/n
3. ciśnienie wtrysku: 50-120 MPa,
4. ciśnienie docisku: 0 – zastosowanego ciśnienia wtrysku
5. czas chłodzenia wyprasek w formie: 10-25 s,
6. ciśnienie uplastyczniana 2-5 MPa

**UWAGA! Podczas zmiany jednego z parametrów np. czasu wtryskiwania, pozostałe zostają niezmiennie i równe są podanym wartościom na wstępie ćwiczenia.**

Dla każdej kombinacji parametrów wykonać po 4-10 cykli wtryskowych dla wiosełek, a następnie beleczek. Po wykonaniu wtryskiwania każdą wypraskę należy dokładnie obejrzeć,

zwrócić uwagę na wygląd powierzchni i połysk wyprasek, dokładnie je oznakować, aby do następnych badań przeznaczyć odpowiednie serie.

## 2. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI WYPRASEK

Po około 1 godzinie od otrzymania wyprasek należy pomierzyć ich podstawowe wymiary, a następnie wyznaczyć skurcz pierwotny wg. wzoru:

$$S_{||} = \frac{L_f - L_w}{L_f} \cdot 100\%$$

$$S_{\perp} = \frac{b_f - b_w}{b_f} \cdot 100\%$$

gdzie:

$S_{  }$ - liniowy skurcz w kierunku równoległym do kierunku wtrysku,	$S_{\perp}$ - skurcz w kierunku prostopadłym do kierunku wtrysku,
$L_w$ - długość lub średnica wypraski, mm,	$b_w$ - szerokość wypraski, mm,
$L_f$ - odpowiednik wymiaru $L_w$ w gnieździe formującym, mm.	$b_f$ - odpowiednik wymiaru $b_w$ w gnieździe formującym, mm.

Oznakowane wypraski przeznaczyć do zbadania poniżej wymienionych wytrzymałości mechanicznych (po okresie sezonowania minimum 48 godzin):

1. wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu jak w ćwiczeniu 7.5.,
2. wytrzymałość na zginanie jak w ćwiczeniu 7.6.,
3. uderność wg Charpy'ego jak w ćwiczeniu 7.6.,
4. twardość wg Brinella jak w ćwiczeniu 7.7. (do oznaczenia użyć krążków),
5. temperaturę mięknięcia wg Vicata jak w ćwiczeniu 7.8.,
6. temperaturę ugięcia pod obciążeniem jak w ćwiczeniu 7.8..

## 3. OPRACOWANIE WYNIKÓW

Obliczone wartości skurczu, wytrzymałości mechanicznej oraz opis wyglądu wyprasek zamieścić w tabelce (por. tab. do ćwiczenia nr 6.14.).

Sporządzić wykresy zależności zbadanych własności wyprasek od zmienianego parametru prasowania oraz wyjaśnić i przedyskutować przebieg tych zależności.

Opisać możliwości wyznaczania optymalnych parametrów prasowania wtryskowego badanego tworzywa.

## ZAGADNIENIA LITERATUROWE NIEZBĘDNE DO WYKONANIA ĆWICZENIA

1. Istota prasowania wtryskowego:

a/ tłokowego,

b/ ślimakowego.

2. Wykres Gilmore'a-Spencera: ciśnienie wewnętrzne, temperatura formy, czas cyklu wtryskowego.

3. Zasadnicze parametry procesu.

4. Konstrukcja prasy wtryskowej.

4.1. Konstrukcja układu wtryskowego.

4.2. Konstrukcja układu zamykającego formę.

Tabela 7.12.1. Właściwości przetwórcze wybranych termoplastycznych tworzyw sztucznych:

Rodzaj tworzywa	Właściwości fizyczne			Podstawowe parametry wtryskiwania			
	Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	Ciepło właściwe, J/g K	Skurcz prasowniczy, %	Ciśnienie wtrysku, MPa	Temperatura wtrysku, °C	Temperatura formy, °C	Dopuszczalna wilgotność, %
PS	1,02÷1,07	1,25	0,4÷0,6	60÷120	170÷250	20÷70	0,3
SAN	1,08	1,46	0,4÷0,6	70÷135	180÷240	15÷65	0,25
ABS	1,03÷1,15	1,43	0,4÷0,7	80÷180	180÷250	60÷80	0,2
PA	1,12÷1,15	1,88	0,8÷3	80÷120	235÷270	60÷120	0,1
PA	1,13÷1,14	1,88	1,0÷2,5	70÷120	min 275	30÷135	0,1
PE LD	0,915÷0,925	2,3	1,0÷3,0	55÷105	190-270	10÷60	
PE HD	0,94÷0,965	2,3	1,5÷4,0	50÷120	220÷310	10÷100	
PP	0,9÷0,91	1,67	1,5÷3,0	min 90	270÷300	50÷80	
PC	1,2	1,17	0,6÷0,8	120÷160	270÷320	85÷120	0,02
TPUR	1,21	1,78	1,0÷2,0		180÷200	20÷90	
PVC nieplast	1,15÷1,45	1,00	0,4÷0,5	min 110	165÷210	10÷60	
PVC plast	1,16÷1,35	1,00	1,5÷3,0	min 55	145÷180	15-45	
PMMA	1,18÷1,19		0,4÷0,8	80÷160	190÷250	50÷100	0,5
PBT	1,34				240		0,04
PET	1,31				255		0,005



## 7.13. NASTAWIANIE PARAMETRÓW WTRYSKU Z GAZEM

**Celem ćwiczenia jest nastawianie parametrów wtrysku z tłokiem gazowym dla uzyskania wyprasek o optymalnych właściwościach (wygląd powierzchni, minimalna masa wyprasek).**

### 1. WYKONANIE ĆWICZENIA

Ustawić regulatory temperatury poszczególnych stref na następujące wartości (dla PP):

I-200 °C      II-220 °C      III-230 °C      forma 40 °C lub inne, zależnie od właściwości przetwarzanego tworzywa.

Włączyć obieg wody chłodzącej okolice leja zasypowego i olej układu hydraulicznego. Po włączeniu ogrzewania i uzyskaniu żądanej temperatury ścianki cylindra ustalić pozostałe parametry wg. danych wskazanych przez prowadzącego zajęcia..

Do prób wtryskiwania użyć formy z wymiennymi wkładami na kształtki do badań. Wykonać 10 próbnych cykli wtryskowych i po uzyskaniu prawidłowych wyprasek zmierzyć ich podstawowe wymiary po schłodzeniu do temperatury pokojowej. Dla beleczek i wiosłek zmierzyć długość i szerokość. Ponadto dla wszystkich wyprasek zmierzyć grubość. Podobne pomiary wykonać dla innych wartości parametrów prasowania (zgodnie z ustalonym przez prowadzącego ćwiczenia programem).



Rys.7.13.1. Widok wiosełek otrzymanych za pomocą technologii wtrysku z gazem.

## 7.14. BADANIA WPŁYWU PARAMETRÓW PRASOWANIA TŁOCZNEGO TŁOCZYW TERMOUTWARDZALNYCH NA WŁAŚCIWOŚCI WYPRASEK

**Celem ćwiczenia jest zbadanie wpływu niektórych parametrów prasowania tłoczego tłoczyw na jakość wyprasek ocenianą wzrokowo oraz na wytrzymałość mechaniczną i zawartość wolnego formaldehydu.**

### 1. WYKONANIE ĆWICZENIA

Włączyć ogrzewanie formy i nastawić regulatory temperatury stempla i matrycy na 150°C. Po osiągnięciu żądanej temperatury sprawdzić ciśnienie prasowania  $p$  na manometrze głównym (ciśnienie w formie  $p_f$ , dla danego tłoczywa aminowego powinno wynosić 30 MPa, a dla tłoczywa fenolowego 35 MPa). Wartość tę należy obliczyć ze wzoru:

$$p = 3p_f F$$

gdzie:

$F$  - powierzchnia przekroju gniazda formy, cm<sup>2</sup>,

$p_f$  - ciśnienie, które powinno panować w formie dla danego tłoczywa, MPa.

Na przekaźnikach czasowych maszyny ustawić należy ponadto czas prasowania wstępnego (30 s), czas odgazowania formy (3 s) i czas prasowania zasadniczego (zależnie od grubości wyprasek).

Wykonać jeden cykl prasowniczy automatycznie bez zasypywania formy tłoczywem. Następnie zasypać gniazdo formujące odpowiednią naważką tłoczywa potrzebną do otrzymania określonej wypraski i wykonać cykl prasowniczy. W tych samych warunkach wykonać jeszcze 5 cykli. Następnie zmienić czas prasowania drugiego w zakresie: 30÷150 s/mm grubości kształtki, zgodnie z ustalonym przez prowadzącego zajęcia programem. Podobnie otrzymać wypraski dla temperatury prasowania: 140, 160, 170°C. Każdą serię i każdą próbkę oznaczyć i opisać wygląd zewnętrzny ich powierzchni. Próbkę pozostawić do sezonowania w warunkach pokojowych.

## 2. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI OTRZYMANYCH WYPRASEK

2.1. Oznaczyć zawartość wolnego formaldehydu w wypraskach.

Do oznaczenia zawartości wolnego formaldehydu przeznaczyć krążki lub szalki.

2.1.1. Przygotować odczynniki do oznaczania.

2.1.1.a 0,25 % r-r kwasu chromotropowego w 72 % kwasie siarkowym.

0,25 g soli sodowej kwasu chromotropowego rozpuścić w 37,6 ml wody destylowanej i dodawać powoli kroplami 62,4 ml stężonego kwasu siarkowego (w wypadku stosowania kwasu chromotropowego rozpuścić go od razu w 72 % kwasie siarkowym).

W czasie dodawania kwasu siarkowego (kroplami!) do wodnego roztworu soli sodowej kwasu chromotropowego należy mieszaninę silnie chłodzić.

Przygotowany roztwór powinien mieć jasno- słomkowy kolor, można go przechowywać w ciemnym i chłodnym miejscu przez 2÷3 tygodnie.

2.1.1.b Wzorcowy roztwór formaldehydu.

Z formaliny w której oznaczono procentową zawartość formaldehydu metodą jodometryczną przygotować w kolbie miarowej o pojemności 1 l roztwór wzorcowy A zawierający 1mg formaldehydu w 1 ml (tj. 1 g/l), 10 ml roztworu A rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie miarowej pojemności 100 ml, otrzymując w ten sposób roztwór wzorcowy B, którego 1ml zawiera 100 mikrogramów formaldehydu. Roztwór C sporządzić przez rozcieńczenie 5 ml roztworu B w kolbie miarowej poj. 50 ml, roztwór ten zawiera 10 g formaldehydu w 1 ml.

2.1.2. Przygotować wyciąg wodny z badanych krążków lub szalek .

Badane krążki umieścić w zlewkach, a szalki zalać jednakową ilością wrzącej wody destylowanej. Zlewki lub szalki przykryć i pozostawić na 2 godz. w temp. pokojowej. Po dwóch godzinach pobrać próbki ekstraktów do oznaczeń.

2.1.3. Przygotować skalę wzorcową.

Do próbek wlać stopniowo wzrastające ilości roztworu wzorcowego C: 0,05; 0,10; 0,20;.....1ml., co odpowiada: 0,5; 1; 2; 3 itd. mikrogramów formaldehydu i odpowiednio dopełnić wodą destylowaną do objętości 1 ml. Próbę zerową przygotować wlewając do próbek 1 ml wody destylowanej. Następnie do próbek wzorców dodać po 5 ml 0,25 % roztworu kwasu chromotropowego w 72 % roztworze kwasu siarkowego, mieszać za pomocą mieszadełek szklanych i ustawić na 10 minut w łaźni wodnej o temp. 65 °C.

2.1.4. Wykonanie oznaczenia.

Równocześnie z przygotowaniem skali wzorcowej wykonać oznaczenia zawartości formaldehydu w wyciągach badanych przedmiotów pobierając do próbek po 1 ml wyciągów i dodając po 5 ml roztworu kwasu chromotropowego. Próby badane należy ogrzewać jednocześnie ze wzorcami. W obecności formaldehydu i w zależności od jego zawartości, w wyciągach wodnych powstaje zabarwienie od jasno-fioletowego do czerwono-fioletowego, które porównuje się wizualnie z zabarwieniem wzorców.

Porównanie należy przeprowadzić na białym tle, w świetle przechodzącym po wyjęciu próbek z łaźni wodnej i osiągnięciu przez nie temperatury pokojowej. W razie dużych zawartości formaldehydu, zabarwienie prób może być intensywniejsze i nieporównywalne ze skalą wzorców. Należy w tych przypadkach pobrać do oznaczania wyciągi rozcieńczone wodą destylowaną (dwo-, pięciokrotnie, zależnie od potrzeb) w kolbach miarowych.

## 2.2. Wyznaczyć właściwości wytrzymałościowe wyprasek.

Próbki po wyprasowaniu należy poddać sezonowaniu w temp. pokojowej. Minimalny czas sezonowania wynosi 24 h. Wypraski należy dokładnie oczyścić z nadlewów. Oznaczyć:

1. wytrzymałości na zginanie, jak w ćwiczeniu nr 7.6.,
2. twardość próbek wg Brinella, jak w ćwiczeniu nr 7.8.,
3. odporność cieplną wg Martensa, jak w ćwiczeniu nr 7.9..

Do oznaczenia twardości przeznaczyć krążki lub szalki, a do oznaczenia wytrzymałości na zginanie i odporności cieplnej - beleczki 10x15x120 mm.

## 3.OPRACOWANIE WYNIKÓW.

Zawartość formaldehydu w badanych wyciągach wyrażoną w mikrogramach w 1ml wyciągu (lub mg/l)  $Z$  oblicza się ze wzoru:

$$Z = \frac{a \cdot 1000}{b}$$

gdzie:

$a$  - ilość formaldehydu we wzorcu odpowiadającym badanej próbce,  $\mu\text{g}$ ,

$b$  - ilość wyciągu pobrana do oznaczania, ml.

Wyniki zebrać w postaci tabeli 7.14.1., która powinna zawierać następujące informacje:

- 1/ warunki prasowania (temperatura, czas prasowania, ciśnienie prasowania),
- 2/ wyniki pomiarów wyznaczone,
- 3/ obliczone wyniki pomiarów: jednostkowe i średnie.

Sporządzić graficzne zależności badanych właściwości wyprasek (zawartość wolnego formaldehydu, twardość wytrzymałość na zginanie, wytrzymałość cieplna) od zmienianych parametrów przetwórczych. Przedyskutować przebieg tych zależności i wyjaśnić na podstawie dostępnej literatury.

Tabela 7.14.1 Parametry prasowania oraz właściwości otrzymanych wyprasek.

Parametry prasowania tłocznego tłoczywa		Wygląd zewnętrzny wyprasek	Oznaczenie właściwości					Uwagi
Parametry ustalone	Parametry zmieniane		Wielkości zmierzone			Wielkości obliczone		
						Wielkość i pojed.	Wielkości średnie	
Wymienić, podać wartości	Nazwa wartości							

### ZAGADNIENIA LITERATUROWE NIEZBĘDNE DO WYKONANIA ĆWICZENIA

1. Istota prasowania tłocznego tworzyw sztucznych.
2. Zależność właściwości użytkowych wyprasek z tłoczyw melaminowo - formaldehydowych od stopnia usieciowania (utwardzenia).
3. Wpływ parametrów prasowania tłocznego na właściwości mechaniczne i zawartość formaldehydu w wypraskach z tłoczyw melaminowo - formaldehydowych.
4. Budowa prasy do prasowania tworzyw termoutwardzalnych.
5. Porównanie procesu prasowania tłocznego i wtryskowego tworzyw termoutwardzalnych.

## 7.15. KOMPOZYTY POLIMEROWO-SZKLANE (LAMINATY)

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z metodą ręcznego formowania kompozytów poliestrowo-szklanych (laminatów) oraz oznaczenie ich cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu.

### 1. WYKONANIE ĆWICZENIA

#### 1. Narzędzia pomocnicze:

1. płytki stalowe (300x200x2 mm), 2szt.,
2. naczynie metalowe,
3. wałek ryflowany duży,
4. wałek ryflowany mały,
5. pędzel malarski o sztywnym włosiu,
6. 4 ściskacze stolarskie.

#### 2. Surowce:

1. tkanina lub mata szklana,
2. żywica poliestrowa Polimal 109,
3. inicjator- pasta HCH,
4. przyspieszacz - naftenian kobaltu,
5. parafina,
6. trójchloroetylen.

#### 3. Przygotowanie do laminowania.

Przyrządzić 2% roztwór parafiny w trójchloroetylenie. Roztworem tym dokładnie powlec obie płytki stalowe (po jednej stronie) i pozostawić do całkowitego odparowania rozpuszczalnika, przygotować 4 wykroje z tkaniny lub maty szklanej o wymiarach 200x300 mm: i zwarzyć je. Następnie odważyć żywicę poliestrową Polimal 109 w takiej ilości, by stosunek ciężaru żywicy do ciężaru maty wynosił 7:3. Porcję żywicy podzielić na 2 równe części. Do jednej dodać pastę HCH w stosunku 6 części wagowych pasty na 100 części wagowych żywicy 1% roztworu naftenianu kobaltu w styrenie.

### **Uwaga!**

Naftenian kobaltu tworzy silną mieszaninę wybuchową z pastą HCH i innymi nadtlenkami. Obydwie porcje żywicy można ze sobą połączyć po dokładnym rozpuszczeniu dodatków. Nie wolno operować naftenianem kobaltu w obecności nadtlenku (nawet nie ustawiać naczyń zawierających naftenian kobaltu i nadtlenek obok siebie).

### **4. Laminowanie.**

Połączyć ze sobą  $1/n$  części porcji, gdzie  $n$  jest liczbą warstw kompozytu. Warstwę żywicy nałożyć na warstwę parafiny naniesioną na płytki stalowe, następnie położyć na żywicę warstwę tkaniny lub maty. Dociskając pędzlem tkaninę lub matę i wałkując jej powierzchnię dostępnymi wałkami (fot.1), spowodować całkowite przesylenie maty żywicą. Należy zwrócić uwagę na całkowite usunięcie pęcherzy z żywicy i z pomiędzy włókienek tkaniny lub maty. Odczekać do momentu zżelowania poliestru. Gdy przestanie on płynąć nakładać nową warstwę żywicy i nową warstwę tkaniny lub maty i powtarzać przesylenie. Po przesyleniu ostatniej warstwy tkaniny lub maty, pokryć ją cienką warstwą żywicy i nałożyć płytkę stalową pokrytą parafiną. Czas od chwili wymieszania żywicy z przyspieszaczem do zakończenia laminowania nie powinien przekraczać 15 minut. Płytki docisnąć za pomocą czterech ściskaczy stolarskich i przechować w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Bezpośrednio po zakończeniu laminowania należy wymyć pędzel, wałki i naczynie stalowe. Po zakończeniu utwardzania żywicy, laminat oderwać za pomocą noża od stalowych płytek. Próbki laminatu pozostawić do całkowitego utwardzenia (przynajmniej 24h). Próbki otrzymać dla kilku wariantów ułożenia włókna :równoległe i prostopadłe do kierunku rozciągania oraz dla żywicy o różnej zawartości inicjatora (Wg tabeli 1)





**Fot.1.** Widok wałków ryflowanych: z lewej - małego i z prawej - dużego.

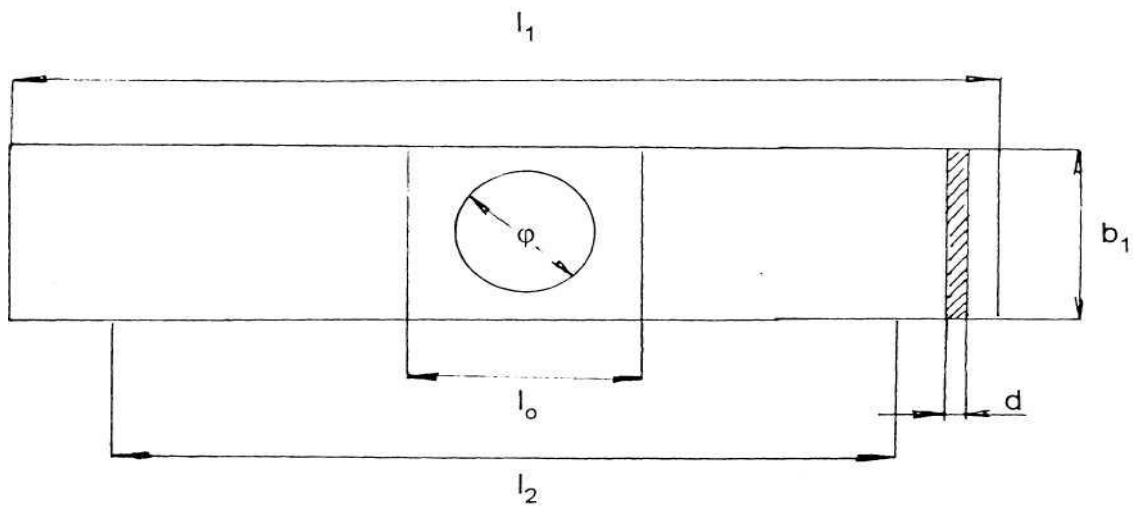
**Tabela 1** Zawartość inicjatora w kompozycji

<b>Nr Kompozycji</b>	<b>Zawartość inicjatora</b>
<b>1</b>	<b>0,15</b>
<b>2</b>	<b>0,3</b>
<b>3</b>	<b>0,45</b>
<b>4</b>	<b>0,6</b>

### **5. Przygotowanie próbek do badań wytrzymałościowych.**

Laminując próbki tkaniny lub maty oznaczyć czas życia kompozycji żywicznej.

Z otrzymanego laminatu za pomocą elektrycznej piłki kątowej wyciąć co najmniej 5 kształtek o wymiarach podanych na rysunku i tabeli 2



**Tabela 2.** Wymiary próbek laminatu.

Lp.	Charakterystyka wymiarów	Wymiary [mm]
1	Długość całkowita $l_1$	150
2	Długość swobodna, odpowiadająca odstępowi między zaciskami uchwytów $l_2$	$115 \pm \pm \pm 5$
3	Odcinek pomiarowy $l_0$	$50 \pm 0,5$
4	Szerokość części mocowanej w uchwytach i roboczej $b_1$	$20 \pm 0,5$
5	Grubość $d$	w zależności od rodzaju maty do 10 mm
6	Średnica otworu $\varphi$	10

Zmierzyć podstawowe wymiary próbki suwmiarką. Próbki mocować kolejno w szczękach maszyny wytrzymałościowej. Przeprowadzić próbę rozciągania przy szybkości 100 mm/min, korzystając także z wykresu naprężenie-odkształcenie.

## 6. Opracowanie wyników:

Wyznaczyć następujące właściwości próbek:

### 6.1. Naprężenie na granicy plastyczności:

$$\delta = \frac{F_s}{A_0}$$

### 6.2. Naprężenie zrywające:

$$\delta_r = \frac{F_r}{A_0}$$

### 6.3. Wydłużenie względne:

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta l_r}{l_0} \cdot 100$$

gdzie:

$F_s$ - obciążenie rozciągające przy osiągnięciu granicy plastyczności,[N]

$F_r$ - obciążenie, które spowodowało zerwanie próbki,[N]

$A_0$ - pole powierzchni początkowego przekroju poprzecznego próbki, [mm<sup>2</sup>]

$\Delta l_r$ - zmiana długości odcinka pomiarowego próbki w chwili zerwania, [mm]

$l_0$ - początkowa długość odcinka pomiarowego próbki, [mm]

### Wybrane zagadnienia niezbędne do kolokwium;

1. Budowa i rodzaje laminatów poliestrowo-szklanych: - preparacje włókien.
2. Metody otrzymywania laminatów poliestrowo-szklanych.
3. Metody laminowania ręcznego.
4. Charakterystyka kompozytów poliestrowo-szklanych otrzymywanych metodą ręcznego laminowania.

### 7. Literatura:

1. Kłosowska-Wołkowicz Z., Królikowski W., Pęczek P. „Żywice i laminaty poliestrowe”, WNT, Warszawa 1974
2. Saechtling H., Zebrowski W. ”Tworzywa sztuczne”, WNT, Warszawa 1967
3. Polimale-prospekty techniczne Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna” w Nowej Sarzynie.
4. Kłosowska-Wołkowicz Z. Pęczek P., Królikowski W., Czub P., Pielichowski J. Ostrysz R. Nienasycone żywice poliestrowe WNT (wyd. III zmienione) Warszawa 2010.

## 7.16. GALWANICZNA METALIZACJA TWORZYW SZTUCZNYCH

**Celem ćwiczeń jest zapoznanie się z procesem metalizacji galwanicznej tworzyw sztucznych, jego etapami i parametrami.**

### 1. WYKONANIE ĆWICZENIA

Do badań użyć krążków z tworzyw ABS lub PP. Sezonowane po przetwórstwie krążki wymagają umycia w benzynie ekstrakcyjnej lub odtłuszczeniu w roztworze mydła w temperaturze 50°C przez 10 minut.

#### 1. Trawienie

Próbki zamocować na wieszaku ze stali kwasoodpornej lub na nitce polietylenowych zanurzyć w kąpieli trawiącej o następującym składzie:

kwask siarkowy (VI) $d=1,84$ g/ml	- 150 ml
woda destylowana	- 80 ml
kwask fosforowy (V) $d=1,7$ g/ml	- 50 ml
dichromian (VI) potasu	- 0,4 g

Parametry pracy kąpieli:

temperatura:	60÷70°C
czas trawienia:	5÷30 min. w zależności od typu tworzywa

**UWAGA ! Kąpiel jest żrąca, należy uważać przy wkładaniu i wyjmowaniu próbek, aby się nią nie pochlapać.**

Po wytrawieniu wyroby wypłukać starannie dwukrotnie i zanurzyć w kąpieli neutralizującej.

#### 2. Neutralizacja

Neutralizację wykonać w temperaturze otoczenia przez okres od 1 do 3 minut poniższymi roztworami:

kwask solny	- 4 g/l
wodorosiarczan (IV) sodu.	- 10 g/l

Po neutralizacji wyroby dokładnie wypłukać w wodzie destylowanej, a następnie poddać uczulaniu.

### 3. Uczulanie

Proces prowadzi się w temperaturze otoczenia (18-20°C) w czasie 1÷3 minut w kąpeli o składzie:

- chlorek cyny (II)  $\text{SnCl}_2$  bezw.cz. - 10 g/l
- kwas solny  $d=1,17$  g/ml - 40 ml/l

Po tej operacji wyroby wypłukać dokładnie wodą destylowaną.

### 4. Aktywowanie wyrobu z tworzywa

Aktywowanie powierzchni ma na celu osadzenie centrów metalu szlachetnego na powierzchni wyrobu w miejscu poprzednio zaabsorbowanych jonów cyny (II).

Proces prowadzić w temperaturze otoczenia w ciągu od 1 do 3 minut w kąpeli o następującym składzie:

- azotan (V) srebra  $\text{AgNO}_3$  cz. 2 g/l
- woda amoniakalna (25%  $\text{NH}_3$  cz.) 10÷100 ml/l

Po aktywacji wyroby wypłukać w wodzie destylowanej przez co najmniej 1 minutę.

### 5. Miedziowanie chemiczne

Do miedziowania zastosować następujące kąpiele:

#### Kąpiel I.

- siarczan (VI) miedzi (II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  - 35 g/l
- wodorotlenek sodu - 50 g/l
- winian sodu i potasu  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  - 170 g/l

#### Kąpiel II

Roztwór wodny formaldehydu (37-40% wag) - formalina.

Dla przeprowadzania procesu miedziowania należy zmieszać 5 części objętościowych kąpeli I i 1 część objętościową kąpeli II, następnie umieścić próbkę w tak otrzymanym roztworze. Proces prowadzić w temperaturze otoczenia (18÷20°C) w czasie 15÷30 minut przy ciągłym mieszaniu. Po miedziowaniu detale płukać 5 krotnie w wodzie destylowanej.

### 6. Zmiana wieszaków („przewieszakowanie”).

Powleczone miedzią wyroby z tworzyw sztucznych należy umieścić na wieszakach galwanicznych (przewodzących prąd elektryczny) przygotowując je do ostatniej operacji tj. elektrolitycznego osadzania metalu z połyskiem lub bez połysku.

7. Elektrolityczne osadzanie metalu z połyskiem lub bez połysku.

Skład oraz parametry kąpieli do elektrochemicznego osadzania metalu podano w tabeli 7.16.1.

**Tabela 7.6.1.** Skład oraz parametry pracy kąpiel do elektrochemicznego osadzania metali:

Typ kąpieli	Skład kąpieli	Parametry pracy
Niklowanie z połyskiem	siarczan(VI) niklu(II) NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O - 350 g/l chlorek niklu(II) NiCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O - 30÷60 g/l kwas borowy H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 30÷40 g/l siarczan(VI) sodu bezw. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 30 g/l p-toluenosulfamid - 5 g/l zwilżacz (środek wyblyszczający) sól sodowa produktu sulfonowania izopropylonaftalenu 0,05-0,1 g/l	pH - 3,8÷4,8 temperatura - 40÷45 °C gęstość prądu katodowego - 2,5÷5 A/dcm <sup>2</sup> czas niklowania - 30÷40 minut
Chromowanie	tlenek chromu (VI) CrO <sub>3</sub> - 250g/l ditlenek chromu (III) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 8g/l kwas siarkowy (VI) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 2,5g/l ( gęstość kwasu=1,18 g/ml)	pH - 3,6÷4,0 temperatura - 40÷60 °C gęstość prądu katodowego - 4,0÷8,0 A/dcm <sup>2</sup> czas chromowania - 30÷50 minut
Miedziowanie z połyskiem	siarczan(VI) miedzi (II) CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O - 150 g/l 10% r-r kwasu siarkowego (VI) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 30g/l (gęstość kwasu =1,18 g/ml) zwilżacz (środek wyblyszczający) sól sodowa produktu sulfonowania izopropylonaftalenu - 0,03÷0,05 g/l	pH - 2,5÷3,5 temperatura - 20÷40 °C gęstość prądu katodowego - 0,5÷2,0 A/dcm <sup>2</sup> czas miedziowania - 20÷40 minut

## 2.OPRACOWANIE WYNIKÓW

Na podstawie uzyskanych wyników galwanicznego metalizowania próbki tworzywa sztucznego, ocenić jakość powierzchni według wyglądu zewnętrznego:

- połysk,
- barwa,
- wygląd powierzchni.

Dodatkową ocenę powłoki może stanowić pomiar jej: twardości, wgłębności i grubości. W sprawozdaniu podać opis wykonywanych operacji oraz zmian wyglądu powierzchni metalizowanego tworzywa po poszczególnych operacjach.

### **ZAGADNIENIA LITERATUROWE NIEZBĘDNE DO WYKONANIA ĆWICZENIA**

1. Cel i sposoby nanoszenia powłoki metalicznej na powierzchnię tworzywa sztucznego.
2. Przygotowanie powierzchni tworzywa do metalizacji galwanicznej.
3. Rodzaje kąpiele stosowanych do powyższych operacji.
4. Przykłady tworzyw sztucznych poddawanych metalizacji.
5. Procesy chemiczne i fizyczne zachodzące podczas poszczególnych operacji metalizacji wysokoudarowych kopolimerów styrenowych.
6. Metalizowanie galwaniczne odpowiednio przygotowanej powierzchni z tworzywa sztucznego (parametry, przykłady kąpiele).
7. Ocena jakości powłoki metalizowanego tworzywa.

## 7.17. BADANIE WPŁYWU WYBRANYCH PARAMETRÓW NA WYTRZYMAŁOŚĆ SPOIN ZGRZEWANYCH Z FOLII

**Celem ćwiczenia jest zbadanie wpływu typu spoiny oraz czasu zgrzewania oporowego i pojemnościowego folii na wytrzymałościowe na rozciąganie otrzymywanych spoin.**

### 1. WYKONANIE ĆWICZENIA

Dokonać wyboru i przygotowania folii do zgrzewania. W tym celu sprawdzić przydatność folii do zgrzewania określoną metodą - tabela 7.17.1. Grubość folii zmierzyć śrubą mikrometryczną.

**Tabela 7.17.1** Rodzaje tworzyw i parametry folii zdolnych do zgrzewania:

Metoda zgrzewania	Rodzaj tworzywa	Wymagania dotyczące folii		
		Grubość g, mm		tg δ
		jednostronnie ogrzewanej	dwustronnie ogrzewanej	
Zgrzewanie impulsem cieplnym	PE HD, PE LD PVC nieplast, PVC plast, PA, Octan celulozy	0,20 0,06 ≤ 0,15 0,10 0,04	0,50 0,18 ≤ 0,40 0,30 0,10	nie ma znaczenia dla tej metody
Zgrzewanie dielektryczne (f = 27 Hz)	PVC nieplast, PVC plast, PA, Polimetakrylany (warunkowo), polimery mieszane	> 0,1		> 10 <sup>-2</sup>

Z odpowiedniego rodzaju folii - dla każdej z metod - wyciąć po 50 pasków o wymiarach 100×20 mm. Na obu zgrzewarkach wykonać po 5 spoin na zakładkę i po 5 spoin na nakładkę dla różnych całkowitych czasów zgrzewania folii (t).

W przypadku:

- zgrzewania impulsem cieplnym - przeprowadzić zgrzewanie dla pięciu różnych czasów trwania impulsu  $t_I$  w zakresie 0.5÷5 s.

$$t = t_D + t_I + t_R + t_E$$



- zgrzewania dielektrycznego - przeprowadzić zgrzewanie dla różnych rzeczywistych czasów zgrzewania  $t_S$  w zakresie  $0.5 \div 4$  s.

$$t = t_D + t_V + t_S + t_R + t_E$$

gdzie:

- $t$  - całkowity czas zgrzewania, s,
- $t_D$  - czas zamykania formy, s,
- $t_I$  - czas impulsu, s,
- $t_R$  - czas chłodzenia, s,
- $t_E$  - czas otwarcia formy, s,
- $t_V$  - czas potrzebny do zadziałania zmiennego pola elektrycznego, s,
- $t_S$  - rzeczywisty czas zgrzewania, s.

## 2. OZNACZANIE CECH WYTRZYMAŁOŚCIOWYCH FOLII:

Dla uzyskanych spoin, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej, wyznaczyć ich wytrzymałość na rozciąganie zgodnie z normą [2]. Zaznaczyć, w którym miejscu nastąpiło zerwanie folii (w spoinie czy poza spoiną). Oznaczenie należy przeprowadzić z prędkością odkształcania przewidzianą w normach przedmiotowych dotyczących badanych folii i odpowiadającą jednej z prędkości podanych w tabeli 7.9.2. Długość odcinka pomiarowego  $l_0=100$  mm.

Tabela 7.17.2. Zalecane prędkości odkształcania przy statycznym rozciąganiu folii:

Prędkość odkształcania $v$ , mm/min		
1÷0.5	10÷1.0	100÷10
2(2.5)÷0.4	20(25)÷2.0	200(250)÷20
5÷1.0	50÷5.0	500÷50

## 3. OPRACOWANIE WYNIKÓW

Napężenie zrywające  $\sigma_r$  w MPa obliczyć wg wzoru:

$$\sigma_r = \frac{F_r}{b \cdot g}$$

gdzie:

- $F_r$  - siła rozrywająca, N,
- $b$  - szerokość spoiny, mm,

$g$  - grubość folii, mm.

Sporządzić wykres zależności naprężenia zrywającego w funkcji czasu zgrzewania dla każdego typu spoiny. Porównać wytrzymałość spoin zgrzewanych różnymi metodami. Przedyskutować powyższe problemy w sprawozdaniu.

**ZAGADNIENIA LITERATUROWE NIEZBEDNE DO WYKONANIA ĆWICZENIA:**

1. Istota procesu zgrzewania tworzyw.
2. Metody zgrzewania folii z tworzyw sztucznych
3. Zalety i wady dostępnych sposobów zgrzewania.
4. Czynniki, wpływające na wytrzymałość spoin zgrzewanych z folii.
5. Schemat zgrzewarki oporowej i pojemnościowej.

## 7.18. KLEJENIE METALI

Celem ćwiczenia jest zbadanie wpływu składu kompozycji klejowej, rodzaju materiału klejonego i sposobu przygotowania powierzchni na wytrzymałość spoin z klejów epoksydowych.

### 1. WYKONANIE ĆWICZENIA

#### 1.1. Przygotowanie kleju:

Kompozycję klejową przygotować zgodnie z recepturą podaną w tabeli 7.18.1

**Tabela 7.18.1** Skład kompozycji klejowych:

Rodzaj żywicy	Układ utwardzający		Orientacyjny czas żelowania kompozycji z utwardzaczem w T=25°C, min
	Składniki	Udział wagowy, %	
Żywica epoksydowa (Epidian 5)	TECZA - trójetylenotetraamina	12	200
Żywica epoksydowa (Epidian 51)	TECZA - trójetylenotetraamina	12	200
Żywica epoksydowa (Epidian 101)	Epidian 101 to układ dwuskładnikowy, w którym drugi składnik jest utwardzaczem (dicyjandiamid)		

Na jedną spoinę zużywa się około 0,5 g kleju. Do klejenia użyć próbki blachy o wymiarach: 100x20x0.1±0,2 mm.

#### 1.2. Należy sprawdzić :

##### 1.2.1. wpływ warunków utwardzania, sposobu przygotowania powierzchni i rodzaju kleju:

Przygotować spoiny wykorzystując blaszki stalowe charakteryzujące się różnym sposobem przygotowania powierzchni, równocześnie zastosować różne warunki utwardzania. Szczegółowy opis czynności przygotowujących zawiera tabela 7.18.2.

**Tabela 7.18.2** Sposób przygotowania powierzchni do klejenia i warunki utwardzania kleju:

Sposób przygotowania powierzchni				Warunki utwardzania kleju	
bez przygotowania	szorstkowanie	odtłuszczenie	trawienie	WARIANT 1 T=25°C, t=24h	WARIANT 2 T=25°C, t=12h + T=100°C, t=6h
•				•	
	•	•		•	
	•	•	•	•	
	•	•	•		•

Sposób przeprowadzenia odpowiednich operacji przygotowania powierzchni opisuje tabela 7.18.3.

**Tabela 7.18.3** Operacje przygotowujące powierzchnie metalu do klejenia:

Rodzaj operacji	Sposób przeprowadzenia operacji
Szorstkowanie	przy użyciu papieru ściernego nr 400;
Odtłuszczenie	przetarcie tamponem gazy nasączonym acetonem, chloroformem lub benzenem;
Trawienie	umieszczenie w kąpeli trawiącej (rozcieńczona mieszanina chromowa), następnie przepłukanie wodą destylowaną i wysuszenie w temp. $55 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Przygotować kompozycje klejowe zgodnie z tabelą 7.18.1. Dla każdego wariantu przygotowania powierzchni, warunków utwardzania (tabela 7.18.2) i rodzaju kleju (tabela 7.18.1) wykonać po 5 spoin na zakładkę.

Spoiny z zastosowaniem kleju na bazie Epidianu 101 utwardzać jedynie według drugiego wariantu utwardzania (tabela 7.18.2)

**Uwaga ! Długość spoiny powinna wynosić około 20 mm. Po połączeniu obu blaszek należy je ścisnąć do utwardzenia kleju w ręcznej prasce.**

1.2.2. wpływ rodzaju łączonych powierzchni na przyczepność kleju do materiału klejonego.

Wykonać spoiny na zakładkę dla następujących kombinacji materiałów klejonych:

- dural-dural
- miedź-miedź
- stal-stal
- dural-stal

- dural-miedź
- miedź-stal

Wykonać po 10 spoin dla każdej w/w kombinacji połączeń, stosując klejową kompozycję z Epidianu 5 i utwardzaczem TECZA. Po 5 spoin dla każdej kombinacji połączeń umieścić w ręcznej prasce i utwardzać wg wariantu 1 (tabela 7.18.2). Pozostałe próbki umieścić w prasce i utwardzać zgodnie z wariantem 2 (tabela 7.18.2).

## **2. OZNACZENIE WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCINANIE UZYSKANYCH SPOIN:**

Badanie wytrzymałości spoin na ścinanie należy przeprowadzić przy użyciu maszyny wytrzymałościowej. Przed zamocowaniem próbki w maszynie należy zmierzyć i obliczyć powierzchnie sklejenia z dokładnością do 0.1 cm<sup>2</sup>. Odległość między szczękami uchwytów  $l_0$  powinna wynosić 100±2 mm. Próbkę należy obciążać przy stałej prędkości przesuwania się głowicy  $v$  równej 5 mm/min.

## **3. OPRACOWANIE WYNIKÓW**

Obliczyć wytrzymałość spoin na ścinanie  $\sigma_c$  w N/m<sup>2</sup> wg wzoru:

gdzie:

$F_c$  - siła niszcząca, N,

$A_0$  - powierzchnia spoiny, mm<sup>2</sup>.

Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną otrzymanych wyników. Przeanalizować uzyskane wyniki, uzasadnić różnice w wytrzymałości spoin na ścinanie wynikające z odmiennego sposobu przygotowania powierzchni klejonych, różnych rodzajów użytych klejów i warunków ich utwardzania.

## **ZAGADNIENIA LITERATUROWE NIEZBEDNE DO WYKONANIA ĆWICZENIA:**

1. Klejenie jako sposób łączenia metali.
2. Czynniki wpływające na wytrzymałość spoin.
3. Sposoby badania wytrzymałości spoin klejowych.
4. Sposoby modyfikacji żywic syntetycznych dla wykonania różnego rodzaju i typu spoin.

## **7.19. OTRZYMYWANIE WYROBÓW Z TWORZYW SZTUCZNYCH METODĄ ODLEWANIA**

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z techniką odlewania nienasyconych żywic poliestrowych i żywic epoksydowych.

## 1. WYKONANIE ĆWICZENIA

Wykonanie odlewu danego modelu składa się z następujących etapów:

- odlanie formy z kauczuku silikonowego dla danego modelu lub wykorzystanie istniejącej formy
- otrzymanie odlewu żywicy polimerowej w formie z kauczuku silikonowego

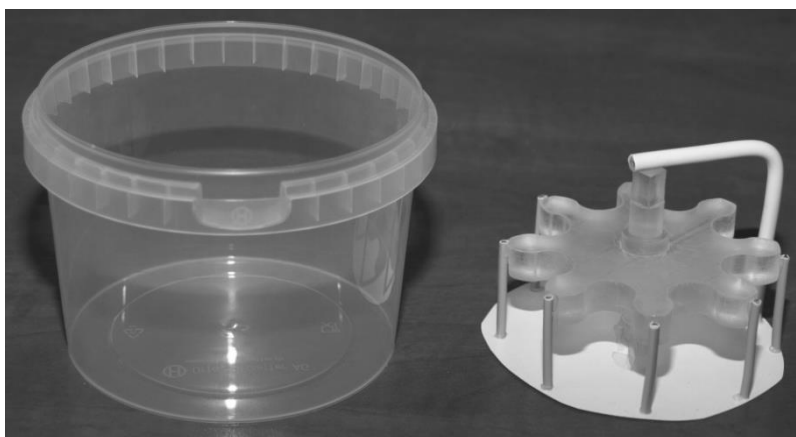
### ETAP I - Odlanie formy z kauczuku silikonowego

W ramach etapu pierwszego należy wykonać następujące czynności:

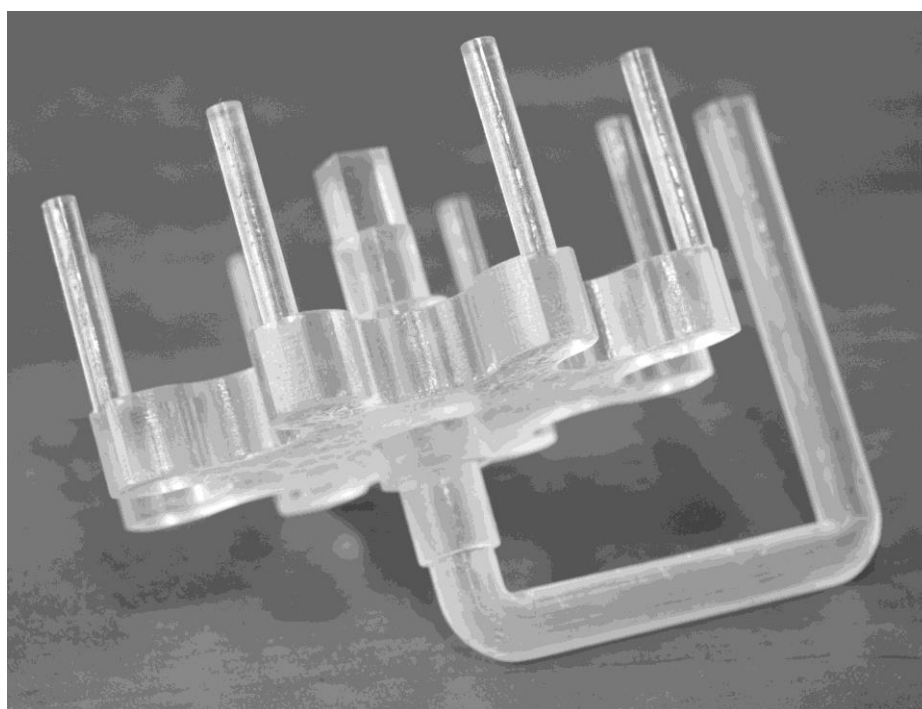
- a) wykonanie zestawu modelowego z kanałami doprowadzającymi tworzywo i odpowietrzającymi a następnie przesmarowanie modelu roztworem oleju silikonowego dla lepszego rozformowania (rys.7.19.1)

**Uwaga! Kanał doprowadzający i kanały odpowietrzające zostały wykonane oddzielnie i należy je przykleić do modelu bazowego (mastera). Istnieje również możliwość wykonania modelu wraz układem zasilania jako całości w jednym procesie RP (rys 7.19.2),**

- b) przygotowanie obudowy formy (zbiornika na płynny silikon – rys. 7.19.1),
- c) przygotowanie i odgazowanie wstępne silikonu w komorze odlewniczej (rys.7.19.3),
- d) wypełnienie obudowy odgazowanym silikonem i powtórne odgazowanie w komorze odlewniczej,
- e) usieciowanie żywicy i ewentualna obróbka cieplna,
- f) rozformowanie formy przez rozcięcie skalpelem matrycy, usunięcie modelu, układu wlewowego oraz odpowietrzającego.



**Rys. 7.19.1.** Obudowa matrycy i odlewniczy układ modelowy.



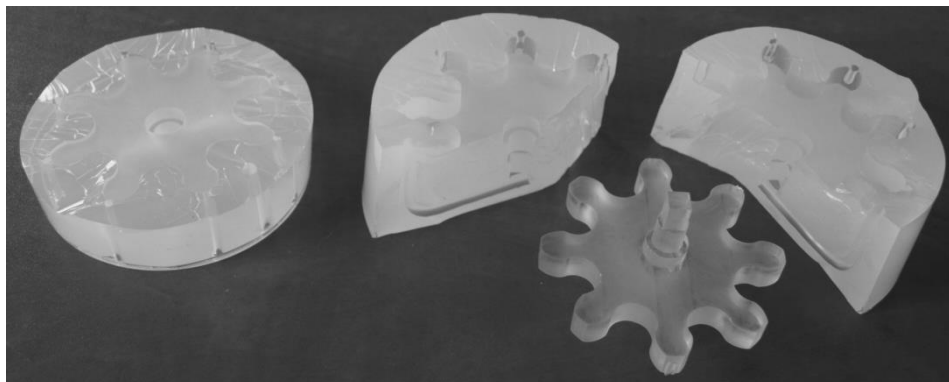
**Rys. 7.19.2.** Wygląd kształtki otrzymanej metodą stereolitografii o skorygowanej konstrukcji przy uwzględnieniu kanałów odpowietrzających i układu wlewowego.



**Rys. 7.19.3.** Odlewanie próżniowe żywicy polimerowej w komorze maszyny próżniowej: a) aparatura próżniowa, b) odlewanie żywicy polimerowej do formy silikonowej.

Czas utwardzenia kompozycji wynosi 24 h. Po utwardzeniu kauczuku wyciągnąć formę z pojemnika i delikatnie rozciąć formę zgodnie z płaszczyzną

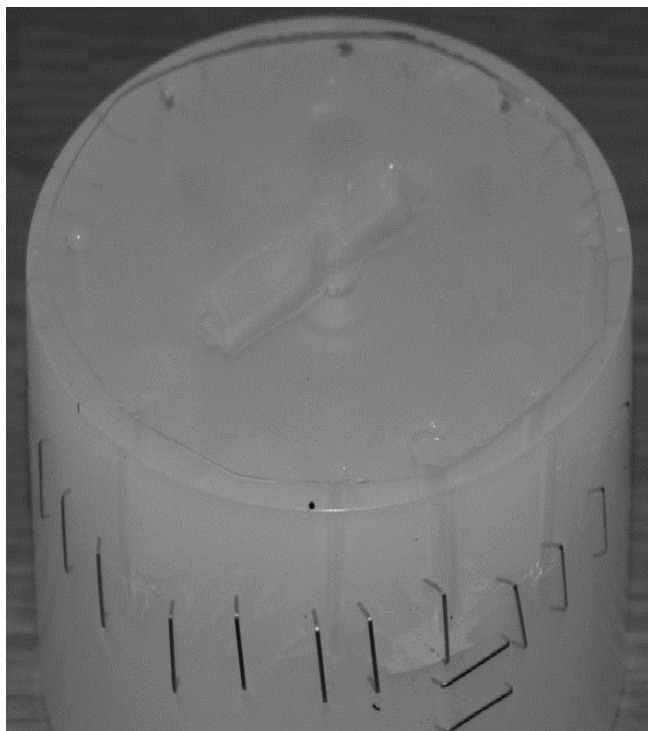
podziału tzn. tak aby bez przeszkód wyciągnąć model z formy silikonowej (rys.4). Po wykonaniu tych zabiegów forma jest gotowa do wykonywania odlewów z żywicy chemoutwardzalnej.



**Rys. 7.19.4.** Rozformowana matryca silikonowa



## ETAP II. Otrzymywanie odlewu z żywicy polimerowej.



**Rys. 7.19.5.** Widok złożonej formy silikonowej wzmocnionej zszywkami.

Na początku etapu odlewania należy złożyć formę silikonową, a miejsca styku elementów formy wzmocnić za pomocą zszywek (rys. 7.19.5). Następnie należy przygotować kompozycję żywicy z układem inicjująco-sieciującym.

### **Kompozycja nienasyconej żywicy poliestrowej o następującym składzie:**

- |                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 1. Polimal 109                    | -96% wag.  |
| 2. Heksanox                       | -4% wag.   |
| 3. Naftenian kobaltu (2% zaw. Co) | -0,2% wag. |

**Uwaga !** Nie wolno mieszać ze sobą przyspieszacza z inicjatorem gdyż grozi to jego gwałtownym rozkładem. Przed dodaniem do kompozycji przyspieszacza należy dokładnie wymieszać żywicę z inicjatorem.

Czas żelowania kompozycji wynosi około 0,5 h.

Dokładnie wymieszać kompozycję poliestrową za pomocą mieszadła znajdującego się w komorze próżniowej (Rys.3) a następnie wlać ją powoli,

równym strumieniem do poziomo ułożonej formy silikonowej. Po zalaniu formy zamknąć drzwi komory i włączyć pompę próżniową w celu usunięcia pęcherzyków powietrza z formy. Po odpowietrzeniu pozostawić odlewy na około 24 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie wyjąć odlew i wstawić go do suszarki z wymuszonym obiegiem włączając ogrzewanie. Po osiągnięciu temperatury 80°C utrzymywać ją przez 2h, a następnie wyłączyć ogrzewanie suszarki. Po swobodnym schłodzeniu się suszarki do temperatury pokojowej wyjąć z niej odlew i oczyścić go z ewentualnych nadlewów. Ocenić wzrokowo jakość wykonanego odlewu.

### **Kompozycja żywicy epoksydowej o następującym składzie:**

- |                   |           |
|-------------------|-----------|
| 1. Epidian 6      | -87% wag. |
| 2. Utwardzacz Z-1 | -13% wag. |

Czas żelowania kompozycji wynosi około 2,0 h.

Dokładnie wymieszać kompozycję epoksydową za pomocą mieszadła znajdującego się w komorze próżniowej (Rys.3) a następnie wlać ją powoli, równym strumieniem do poziomo ułożonej formy silikonowej. Po zalaniu formy zamknąć drzwi komory i włączyć pompę próżniową w celu usunięcia pęcherzyków powietrza z formy. Po odpowietrzeniu pozostawić odlewy na około 24 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie wyjąć odlew i wstawić go do suszarki z wymuszonym obiegiem włączając ogrzewanie. Po osiągnięciu temperatury 100°C utrzymywać ją przez 5h, a następnie wyłączyć ogrzewanie suszarki. Po swobodnym schłodzeniu się suszarki do temperatury pokojowej wyjąć z niej odlew i oczyścić go z ewentualnych nadlewów. Ocenić wzrokowo jakość wykonanego odlewu.

### **Kompozycja żywicy poliuretanowej o następującym składzie:**

- |                                  |           |
|----------------------------------|-----------|
| 1. Poliol RepPrin Cast 6984      | -50% wag. |
| 2. Izocyjanian RepPrin Cast 6984 | -50% wag. |

Czas żelowania kompozycji wynosi około 1,0 h.

Dokładnie wymieszać kompozycję epoksydową za pomocą mieszadła znajdującego się w komorze próżniowej (Rys.3) a następnie wlać ją powoli,

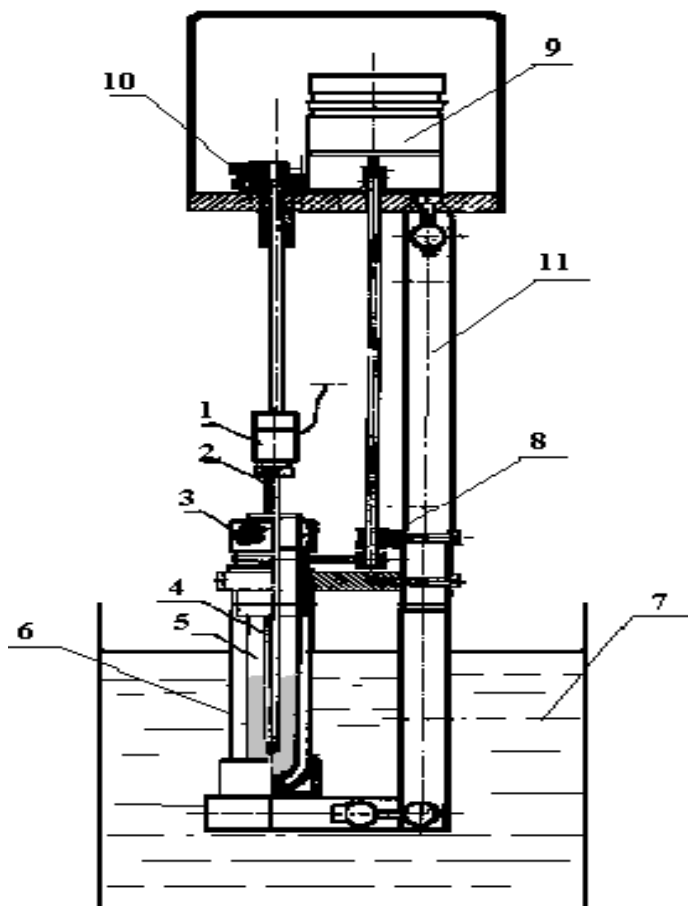
równym strumieniem do poziomo ułożonej formy silikonowej. Po zalaniu formy zamknąć drzwi komory i włączyć pompę próżniową w celu usunięcia pęcherzyków powietrza z formy. Po odpowietrzeniu pozostawić odlewy na około 24 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie wyjąć odlew i wstawić go do suszarki z wymuszonym obiegiem włączając ogrzewanie. Po osiągnięciu temperatury 80°C utrzymywać ją przez 2h, a następnie wyłączyć ogrzewanie suszarki. Po swobodnym schłodzeniu się suszarki do temperatury pokojowej wyjąć z niej odlew i oczyścić go z ewentualnych nadlewów. Ocenić wzrokowo jakość wykonanego odlewu.

## **2. OZNACZENIE WŁAŚCIWOŚCI ŻYWIC I ODLEWÓW Z NICH WYKONANYCH**

2.1. Oznaczanie parametrów żelowania kompozycji na bazie żywicy poliestrowej lub epoksydowej.

Do badań parametrów żelowania zastosować zaprojektowany i wykonany wg normy „Żelpenetrator WB2” (rys.7.19.6.)

Włączyć żelpenetrator do sieci. Przygotowaną wcześniej próbkę (wg zaleceń normy [5]) umieścić w ruchomym uchwycie żelpenetratora. Wyskalowaną termoparę włożyć do rurki szklanej o długości 200 mm a następnie zamocować w uchwycie. W polipropylenowym kubku należy odważyć 25 g badanej żywicy z dokładnością do 0,1 g. Zlewkę z żywicą umieścić na łaźni o temperaturze 25°C na co najmniej 10 minut. Po osiągnięciu przez żywicę temperatury 25°C należy dodać układ utwardzający w ilości jak podano w tabeli 7.19.6. Zawartość kubka dokładnie wymieszać włączając równocześnie stoper. Unieść trzpień do góry i napełnić próbkę do wysokości 75 mm badaną kompozycją. Opuścić trzpień i po upływie 60 s uruchomić program sterujący pracą żelpenetratora.



- 1 - uchwyt termopary,
- 2 - termopara,
- 3 - ruchomy uchwyt próbki,
- 4 - cienka rurka szklana z umieszczoną w jej wnętrzu termoparą,
- 5 - cieńsza próbówka z badaną kompozycją (celka pomiarowa),
- 6 - próbówka o większej średnicy,
- 7 - łaźnia termostatująca,
- 8 - przełożenie napędu,
- 9 - wolnoobrotowy silnik elektryczny,
- 10 - czujnik przemieszczenia (obrotu) rurki - wyłączający obroty w chwili utwardzenia żywicy (osiągnięcie lepkości > 50 Pas),
- 11 - statyw przyrządu.

Rys. 7.19.6. Budowa przyrządu do oznaczania czasu żelowania typu żelpenetrator WB2.

Cały proces pomiaru sterowany jest przez program komputerowy uruchamiany i nadzorowany przez operatora. Dostępne w danej chwili operacje i uruchamiające je kombinacje klawiszy są wyświetlane na ekranie komputera. Proces pomiaru może być przerwany przez operatora w danej chwili albo przez program sterujący po upływie żądanego czasu od rozpoczęcia pomiaru lub od momentu osiągnięcia temperatury maksymalnej. Program załącza i wyłącza mieszadło, odczytuje i zapisuje na dysku komputera w pliku tekstowym wyniki pomiaru (czas i temperaturę) oraz wyświetla na monitorze:

- czas indukcji czyli czas jaki upłynął od początku pomiaru do rozpoczęcia wzrostu temperatury,
- temperaturę i czas żelowania - przez temperaturę żelowania rozumie się temperaturę większą o zadaną wartość od temperatury początkowej,
- temperaturę i czas utwardzania czyli czas jaki upłynął od początku pomiaru do chwili gdy zadziałał przyrząd wskazujący przekroczenie wymaganej lepkości,
- temperaturę maksymalną i czas jaki upłynął od początku pomiaru do chwili jej osiągnięcia.

Wyniki pomiarowe zapisywane na dysku w pliku tekstowym mogą być potem przetworzone przez inne programy np. arkusz kalkulacyjny.

2.2. Oznaczyć skurcz objętościowy  $S_v$  w % dla każdego z otrzymanych odlewów wg wzoru:

gdzie:

$S_v$  - skurcz objętościowy,

$V_F$  - objętość gniazda formującego, ml,

$V_E$  - objętość otrzymanego odlewu, ml.

2.3. Określić twardość otrzymanych odlewów metodą wg Brinella zgodnie z instrukcją do ćwiczenia nr 7.8.

2.4. Ocenić wzrokowo jakość wykonanych odlewów.

#### **ZAGADNIENIA LITERATUROWE NIEZBĘDNE DO WYKONANIA ĆWICZENIA:**

1. Budowa chemiczna nienasyconych żywic poliestrowych typu Polimal i żywic epoksydowych typu Epidian.
2. Sieciowanie nienasyconych żywic poliestrowych i epoksydowych.
3. Zastosowanie żywic poliestrowych do otrzymywania wyrobów metodą odlewania.
4. Trudności technologiczne występujące podczas odlewania żywic.

#### **LITERATURA:**

- [1]. Kłosowska-Wołkiewicz Z., Królikowski W., Penczek P. Żywice i laminaty poliestrowe WNT, W-wa 1982.
- [2]. Żywice poliestrowe "Polimal" prospekt Zakładów Chemicznych "Sarżyna"
- [3]. Łaczyński B. Metody przetwórstwa tworzyw sztucznych WNT, W-wa 1977

## 7.20. KOMPOZYCJE NIENASYCONYCH POLIESTRÓW O ZMNIJSZONEJ PALNOŚCI.

**Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z przykładami zmniejszenia palności kompozycji nienasyconych poliestrów (UP) oraz metodą jej oceny.**

### 1.WYKONANIE ĆWICZENIA

Przygotować formę odlewniczą na belecзки 4x10x110 mm z kauczuku silikonowego (patrz ćwiczenie 7.19.), następnie kompozycje żywicy składowych podanych w tabeli 20.1.. Ilość kompozycji powinna być tak dobrana, aby wystarczyła na odlanie 3 beleczek. Kompozycje należy przygotować kolejno po odlaniu beleczek z poprzedniej mieszaniny. Dla utwardzenia żywicy w temperaturze powietrza należy dodać przyspieszacza (10% r-r N,N-dimetyloaniliny w ksylene) w ilości 3 cz. wag. na 100 cz. wag. żywicy. Przyspieszacz należy dodać bezpośrednio przed wylaniem kompozycji do formy, gdyż czas życia mieszaniny waha się od 10÷30 min.

Tabela 7.20.1. Skład badanych kompozycji:

Lp.	Nazwa składnika	Ilość składnika w kompozycji, cz. mas.						
		A	B	C	D	E	F	G
1.	Polimal 161	100	100	100	100	100	100	100
2.	50% pasta nadtlenku benzoilu w toluenie	2	2	2	2	2	2	2
3.	NN-dimetyloanilina	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4.	Fosforan melaminy	-	5	10	15	-	-	-
5.	Wodorotlenek glinu	-	-	-	-	10	20	40

Po utwardzeniu belecčki wyjąć z formy i ułożyć na płaskiej powierzchni w celu pełnego usieciowania w ciągu minimum 24 godzin. Każdą belecckę należy opisać numerem kompozycji i numerem porządkowym.

## 2. BADANIE PALNOŚCI OTRZYMANYCH PRÓBEK METODĄ UL94

Każdą beleczkę należy zważyć z dokładnością do 0,1 g i zmierzyć jej długość suwmiarką. Na każdej próbce nanieść linią prostopadłą do podłużnej osi próbki w odległości 80 mm od końca, który będzie podpalony. Badaną beleczkę umocować pionowo w uchwycie przyrządu spełniającego wymagania normy tak aby długość części wystającej poza uchwyt nie była mniejsza niż 80 mm. W międzyczasie ustawić płomień palnika Bunsena pod kątem 45° i podstawić pod zamocowaną próbkę w odległości 30 mm w pionie i 80 mm w poziomie.

W chwili zetknięcia się płomienia palnika z beleczką włączyć stoper. Po 30 s działania płomienia na próbkę odsunąć palnik na bok i zarejestrować czas do momentu zgaśnięcia belecзки. Po zakończeniu badania włączyć wentylator i zmierzyć najmniejszą odległość pomiędzy zaznaczoną kreską, a zwęgloną częścią próbki (po obu stronach belecзки). Następnie zważyć próbkę. Podobnie badanie powtórzyć dla kolejnych beleczek i kompozycji.

## 3. OPRACOWANIE WYNIKÓW

3.1. Obliczyć długość spalonej części próbki dla każdej kompozycji  $l$  [mm] ze wzoru:

$$l = \frac{\sum_{i=1}^n (80 - l_i)}{n}$$

gdzie:

$l_i$  - najmniejsza odległość między znakiem i spaloną częścią dla  $i$ -tej próbki, mm,

$n$  - liczba badanych beleczek.

3.2. Obliczyć względną średnią masę spalonej części próbki ze wzoru:

$$m_K = (m_{i0} - m_i) \cdot m_{i0}^{-1}$$

gdzie:

$m_{i0}$  - masa belecзки przed pomiarem, g,

$m_i$  - masa belecзки po pomiarze, g.

3.3. Obliczyć czas palenia ( $t_k$ ) jako średnią arytmetyczną czasów palenia belecзки dla każdej kompozycji.

3.4. Porównać wpływ działania badanych dodatków na palność UP oraz sporządzić odpowiednie zależności.

## **ZAGADNIENIA LITERATUROWE NIEZBĘDNE DO WYKONANIA ĆWICZENIA**

1. Klasyfikacja palności tworzyw sztucznych.
2. Metody badania palności tworzyw sztucznych.
3. Mechanizm działania środków zmniejszających palność.
4. Sposoby zmniejszania palności UP



## 7.21. OTRZYMYWANIE RUR Z TWORZYW POLIMEROWYCH ZA POMOCĄ WYTŁACZARKI JEDNOŚLIMAKOWEJ

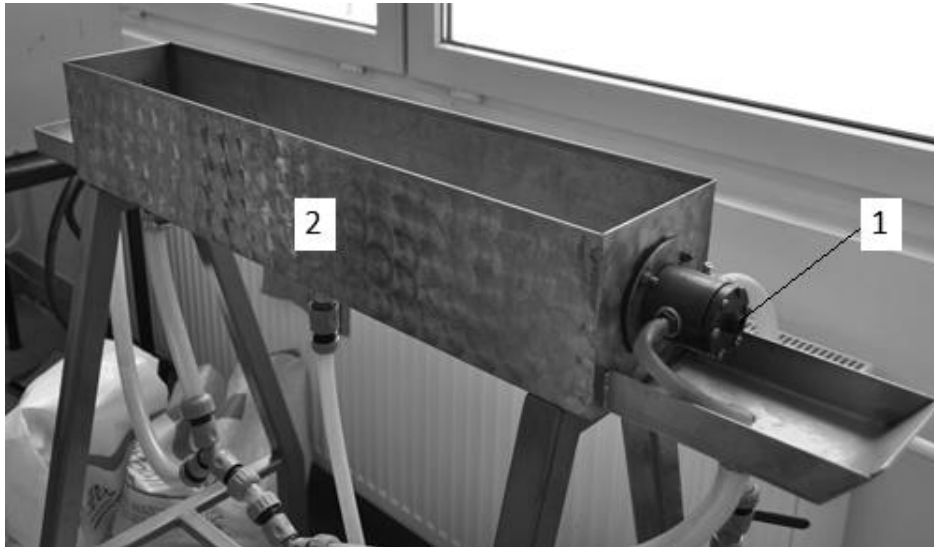
**Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z technologią otrzymywania rur za pomocą wylączarki jednoślímakowej oraz wpływu wybranych parametrów na właściwości użytkowe otrzymanego produktu.**

### **1.WYKONANIE ĆWICZENIA.**

**UWAGA! Przed przystąpieniem do ćwiczenia należy dokładnie zapoznać się z instrukcją obsługi i bezpiecznej pracy na w/w wylączarce jednoślímakowej**

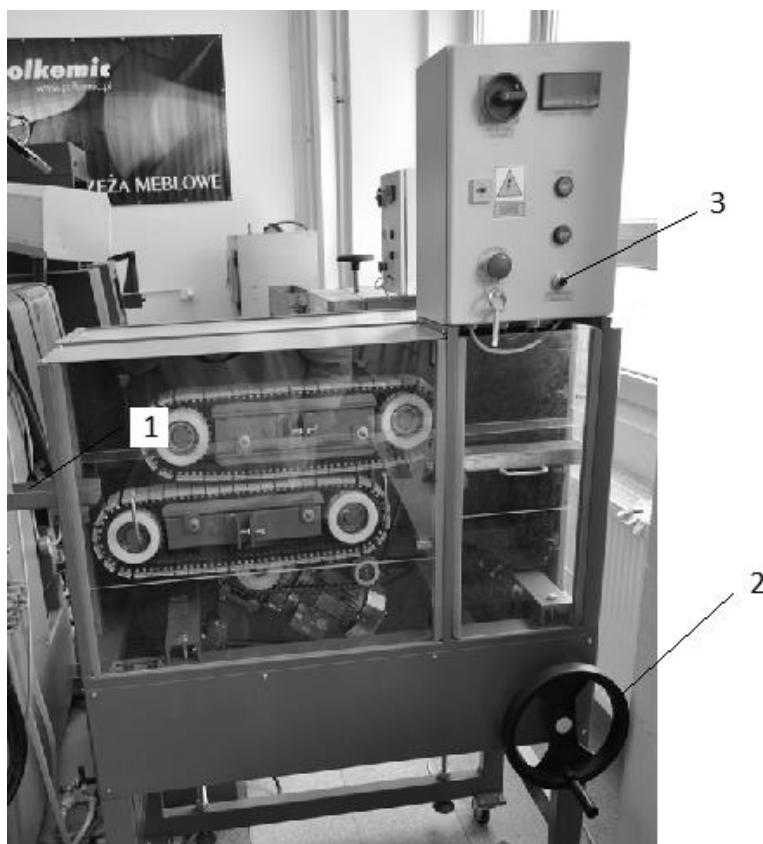
Przed przystąpieniem do realizacji ćwiczenia należy włączyć ogrzewanie a następnie po osiągnięciu pożądaney temperatury zamontować głowicę krzyżową do otrzymywania rur. Kolejno podłączyć przyłącz wodno-kanalizacyjny do kalibratora i wanny chłodzącej, którą należy wypełnić wodą do momentu wylewania się wody przez otwór w kalibratorze i wylotowy z wanny.

Po ustaleniu się temperatury głowicy i cylindra uruchomić silnik wylączarki (przy najmniejszej prędkości obrotowej ślimaka, zgodnie z instrukcją obsługi wylączarki). Do leja zasypowego bardzo powoli i w niewielkiej ilości sypać tworzywo, obserwując ustnik głowicy oraz wskazania amperomierza. Po ustaleniu się wypływu tworzywa przez ustnik, zasypać lej tworzywem. Następnie odciąć wylączany odcinek, i w energiczny sposób za pomocą pręta miedzianego przeciągnąć wylączkę przez otwór kalibratora (czynność wykonać ubierając rękawice odporne na wysoką temperaturę).



Rys.7.21.1. Widok wanny chłodzącej (2) i kalibratora ciśnieniowego do rur (1).

W między czasie uruchomić odciąg gąsienicowy (rys. 7.21.2). Następnie powoli przesuwając się wzdłuż wanny wytłoczkę precyzyjnie przycisnąć przez otwór wylotowy wanny (znajdujący się na końcu) i ostrożnie włożyć go do rynny prowadzącej odciagu gąsienicowego (rys. 7.21.2).



Rys.7.21.2. Widok Kalibratora gąsienicowego: 1-rywna prowadząca , 2-korba ustalająca odległość pomiędzy gąsienicami, pokrętło obrotów gąsienic.

Następnie włączyć pompę wdmuchującą powietrze przez otwór zapowietrzający w głowicy do wnętrza wytłaczanej rury. Obserwując wytłoczkę za pomocą zaworu znajdującego się przy wężu wlotowym do głowicy wyregulować strumień powietrza włączany do głowicy, tak aby ściany rury dotykały kalibratora nie blokując jej przemieszczania wzdłuż kalibratora i wanny chłodzącej.

Kolejno za pomocą regulatora obrotów dobrać odpowiednią prędkość odciągu rury a za pomocą korby ustalić odległość pomiędzy gąsienicami tak aby nie zgniatały wytłoczkę. Otrzymana rurą należy pociąć na kawałki 2m i poddać wytypowanym badaniom użytkowym (wytrzymałości na zerwanie, pomiarom grubości zewnętrznej, wewnętrznej oraz ścianki rury)..

### **ZAGADNIENIA LITERATUROWE NIEZBĘDNE DO WYKONANIA ĆWICZENIA**

1. Istota procesu wytłaczania termoplastów.
2. Przepływ stopionego tworzywa przez wytłaczarkę jednoślismakową.
3. Technologia otrzymywania rur metodą wytłaczania.
4. Metody kalibracji rur w procesie wytłaczania.
5. Konstrukcja wytłaczarki jednoślismakowej oraz linii do wytłaczania rur.

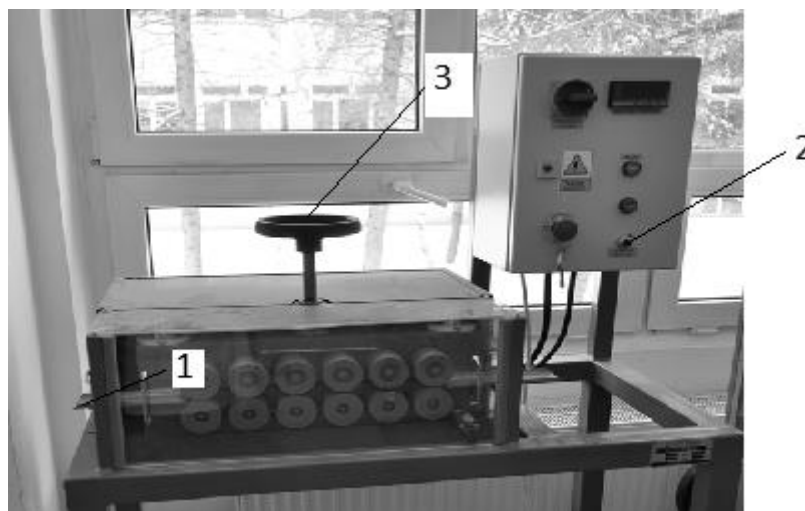
## 7.22. OTRZYMYWANIE PROFILI Z TWORZYW POLIMEROWYCH ZA POMOCĄ WYTŁACZARKI JEDNOŚLIMAKOWEJ

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z technologią otrzymywania profili za pomocą wylączarki jednoślímakowej oraz wpływu wybranych parametrów na właściwości użytkowe otrzymanego produktu.

### 1.WYKONANIE ĆWICZENIA.

**UWAGA! Przed przystąpieniem do ćwiczenia należy dokładnie zapoznać się z instrukcją obsługi i bezpiecznej pracy na w/w wylączarce jednoślímakowej**

Przed przystąpieniem do realizacji ćwiczenia należy włączyć ogrzewanie a następnie po osiągnięciu pożądaney temperatury zamontować głowicę do otrzymywania profili. Kolejno podłączyć przyłącz wodno-kanalizacyjny wanny chłodzącej wg opisu przedstawionego w instrukcji do ćwiczenia 7.21. Następnie w ciągu technologicznym opisanym w ćwiczeniu 7.21. należy zamienić odciąg gąsienicowy na rolkowy (rys.7.22.1)



Rys.7.22.1 Widok odciągu rolkowego: 1 –rynna prowadząca, 2-pokręto regulacji szybkości odciągu, 3 śruba do regulacji odległości pomiędzy rolkami.

Po ustaleniu się temperatury głowicy i cylindra uruchomić silnik wylączarki (przy najmniejszej prędkości obrotowej ślímaka, zgodnie z instrukcją obsługi wylączarki). Do leja zasypowego bardzo powoli i w niewielkiej ilości sypać tworzywo, obserwując ustnik głowicy oraz wskazania amperomierza. Po ustaleniu się wypływu tworzywa przez ustnik, zasypać lej tworzywem. Następnie odciąć wylączany odcinek, i za pomocą pręta miedzianego

przeciągnąć wytłoczkę przez otwór kalibratora (czynność wykonać ubierając rękawice odporne na wysoką temperaturę).

Uruchomić odciąg rolkowy (rys. 7.22.1), następnie powoli przesuwać się wzdłuż wanny wytłoczkę precyzyjnie przez otwór wylotowy wanny (znajdujący się na końcu) i ostrożnie włożyć go do rynny prowadzącej odciągu rolkowego (rys. 7.22.1).

Kolejno za pomocą regulatora obrotów dobrać odpowiednią prędkość odciągu profilu a za pomocą śruby ustalić odległość pomiędzy rolkami tak aby nie zginały wytłoczyny. Otrzymany profil należy pociąć na kawałki 2m i poddać wytypowanym badaniom użytkowym (wytrzymałości na zerwanie, pomiarom rozrzutu średnicy zewnętrznej otrzymanego profilu)..

### **ZAGADNIENIA LITERATUROWE NIEZBĘDNE DO WYKONANIA ĆWICZENIA**

1. Istota procesu wytłaczania termoplastów.
2. Przepływ stopionego tworzywa przez wytłaczarkę jednoślismakową.
3. Technologia otrzymywania profili za pomocą wytłaczania.
4. Konstrukcja wytłaczarki jednoślismakowej oraz linii do wytłaczania profili.

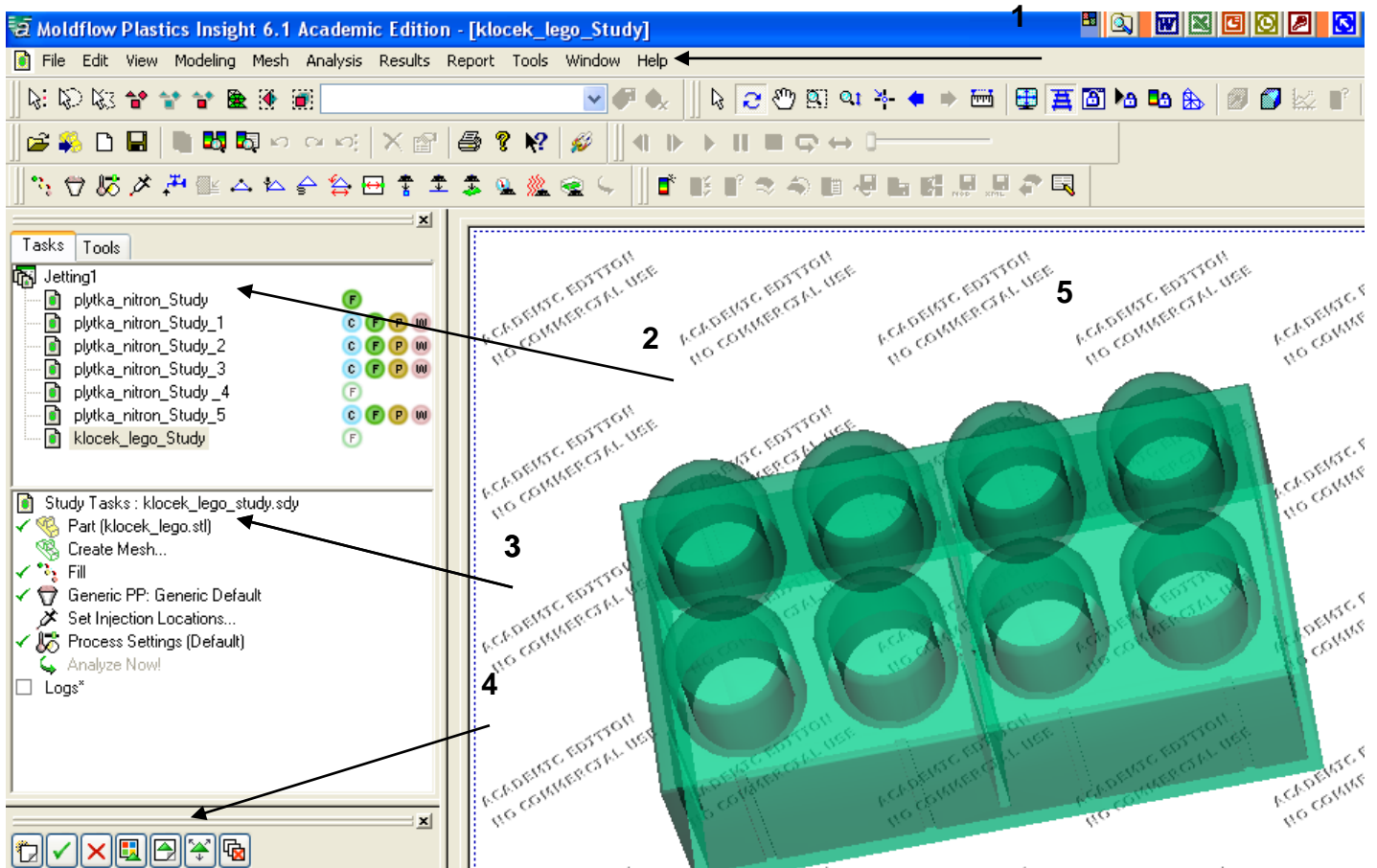
## 7.23. ZASTOSOWANIE SYMULACJI KOMPUTEROWEJ PROCESU W TECHNOLOGII WTRYSKIWANIA (program Autodesk Moldflow Insight)

### 1. Informacje wstępne, zapoznanie się z programem Autodesk Moldflow Insight

Po uruchomieniu programu Autodesk Moldflow Insight (AMI) należy zaimportować kształtkę do analizy. W tym celu trzeba najechać kursorem myszki na pasek narzędzi i w menu *File* wybieramy opcję *New Project*, a po ukazaniu się okna – nadać plikowi odpowiednią nazwę i zapamiętać w wybranym, np. domyślnym katalogu. Następnie z menu *File* (lub z paska narzędzi) wybrać opcję *Import* i z katalogu zawierającego modele geometryczne wybrać pożądaną kształtkę i nacisnąć *Otwórz*. Ukaże się wówczas okno pozwalające na wybór typu siatki importowanych elementów (płaskich: *Midplane* lub *Dual Domain* albo przestrzenne: *Solid (3D)*) oraz wymiarów geometrycznych modelu (*mm* lub *cm*, lub *cale*, lub *m*). Po wybraniu jednego z wariantów wcisnąć *OK*, nastąpi wtedy zaimportowanie modelu, potwierdzone ukazaniem się go na ekranie monitora w postaci zacienionej bryły i pojawieniem się w oknie *Tasks* nazwy zaimportowanej kształtki (rys. 7.23.1.)

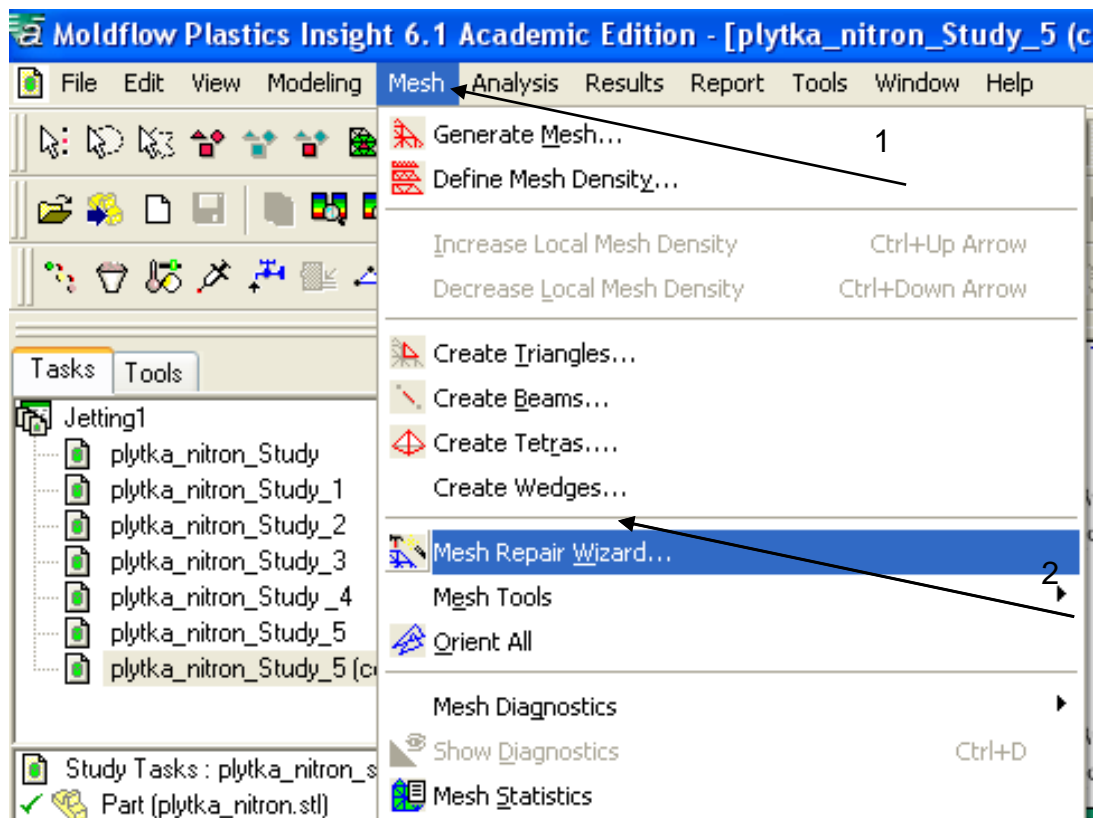
### 2. Wygenerowanie siatki elementów skończonych

Dla przeprowadzenia analizy wtryskiwania kształtki niezbędne jest pokrycie jej siatką elementów skończonych (zależnie od wybranego wcześniej typu importowanego modelu: trójkątnych lub tetraedrycznych). W tym celu wybrać zadanie *Meshing* z drugiego wiersza drugiego okna *Tasks* – wówczas otworzy się okno *Tools* i zadanie *Generate Mesh*, a po przyjęciu parametrów siatki wykonać je wciskając *Mesh Now* (rys. 7.23.2.). Po prawidłowym wykonaniu tej operacji na ekranie monitora pojawi się model z nałożoną siatką elementów skończonych. Teraz konieczne jest sprawdzenie ciągłości modelu i jakości siatki – czy nie ma w niej elementów zbyt zdeformowanych, zachodzących na siebie lub przecinających się. Aby tego dokonać należy uruchomić procedurę *Mesh Repair Wizard* (2) w rozwijalnym menu *Mesh* (1) z paska narzędzi.



Rys. 7.23.1. Wygląd ekranu programu AMI wraz z zaimportowaną do analizy wtryskiwania kształtką.

1 – pasek rozwijalnych menu, 2 – okno wyboru analizowanych modeli, 3 – okno analizowanego przypadku wraz z wybranymi zadaniami, 4 – okno włączania widoczności określonych elementów składowych analizowanego gniazda (np. elementów skończonych, węzłów, kanałów wlewowych, kanałów chłodzących, obudowy itp.), 5 – pole prezentacji modelu, wyników analiz



Rys. 7.23.2. Rozwijalne menu budowania, naprawy i diagnostyki siatki elementów skończonych (*Mesh*) analizowanej formy wtryskowej

Na zakończenie należy jeszcze sprawdzić czy wypraska jest ułożona na płaszczyźnie XY. Jeśli tak nie jest, za pomocą polecenia *Move/Copy* (rys. 7.23.3) należy obrócić ją tak, aby długość i szerokość kształtki znalazły się na płaszczyźnie XY.

### 3. Wybór rodzaju symulowanego procesu

Do wyboru symulowanego procesu służy opcja *Set Molding Process* w pasku rozwijalne menu: *Analysis*. Do wyboru, zależnie od typu wybranej siatki elementów skończonych, jest kilka procesów: od wtrysku termoplastów, poprzez wtrysk wielokomponentowy, wspomagany gazem, wyprasek mikroporowatych, po wtrysk tworzyw termoreaktywnych, prasowanie przetłoczone i enkapsulację. Dla celów obecnych zajęć należy wybrać odpowiednią technikę wtryskiwania (*Thermoplastic Injection Molding* lub *Reactive Molding*, bądź inną).



4. Wykonanie analizy optymalizacji umieszczenia wlewka (*Gate Location*) – wariant możliwy do wykonania dla siatki typu *Midplane* lub *Dual Domain*

By przeprowadzić tę analizę należy z umieszczonego w środkowym oknie paska *Tasks* wybrać 3 zadanie, które po kliknięciu otwiera menu *Select Analysis Sequence (SAS)*, a stąd wybrać zadanie *Gate Location* (umieszczenie przewężki). Zadanie umieszczone poniżej *SAS* wskazuje na rodzaj wytypowanego do analiz tworzywa, które, po najechaniu nań kursorem myszki i kliknięciu, można teraz zmienić po otwarciu okna wyboru tworzywa przez polecenie *Search* (szukaj).

Po wyświetleniu okna *Search* pojawia się tabela, w której znajduje się kilka kryteriów, według których możemy wyszukać interesujące nas tworzywa na kilka sposobów

- *Manufacturer* - nazwa firmy (producent)
  - *Trade name* - (nazwa handlowa)
  - *Family abbreviation* – skrót nazwy tworzywa (np. PE, PP, ABS, itp.)
  - *Filler data: Description* – rodzaj napełniacza: opis
  - *Filler data: Weight* – napełniacz: zawartość
  - *Melt mass-flow rate (MFR)*: - wartość wskaźnika płynięcia tworzywa
- Używając polecenia *remove* można usunąć któreś z kryteriów wyszukiwania lub za pomocą polecenia *add* – dodać inne wybierając je spośród proponowanych przez system.

Do symulacji wyszukać tworzywo firmy BASF, o nazwie handlowej Terluran GP-35. Jest to ABS o wskaźniku płynięcia 33 g/10 min. Można także wybrać także jakikolwiek inny typ ABS dowolnego producenta z bazy AMI.

UWAGA: przed przystąpieniem do szukania należy odznaczyć opcje „*Add to common material list after selecting*”.

Po znalezieniu i wybraniu odpowiedniego tworzywa klikamy na opcję *Select*, a następnie na przycisk *OK*. W tym momencie następuje przeniesienie danych dotyczących właściwości tworzywa oraz zalecanych przez jego producenta parametrów przetwórczych do modułu symulacji wtryskiwania (tzw. *solver*). Parametry te można zmienić według własnej wiedzy i wyboru, odpowiednio: temperaturę formy (*Mold Surface Temperature*), wtrysku (*Melt Temperature*), czas lub szybkość wtrysku (*Filling Control*), moment przełączenia wtrysku na docisk (*Velocity/pressure switch over*), czas i ciśnienie docisku (*Pack/holding control*). Można także zmienić inne parametry wtryskiwania (parametry techniczne wtryskarki, właściwości materiału, z którego wykonana jest forma wtryskowa) lub analizy dzięki użyciu ikony „Zaawansowane ustawianie parametrów” (*Advanced options*).

Analiza *Gate Location* trwa kilka minut. Postępy analizy można prześledzić

obserwując w dolnej części ekranu aktualnie wykonywaną operację. W momencie wykonania analizy włącza się krótki sygnał dźwiękowy, a na ekranie wyświetla się informacja o jej pomyślnym zakończeniu. W przypadku pojawienia się jakiegось błędu w trakcie obliczeń, na ekranie wyświetla się odpowiedni komunikat informujący o fakcie nieskończonej analizy.

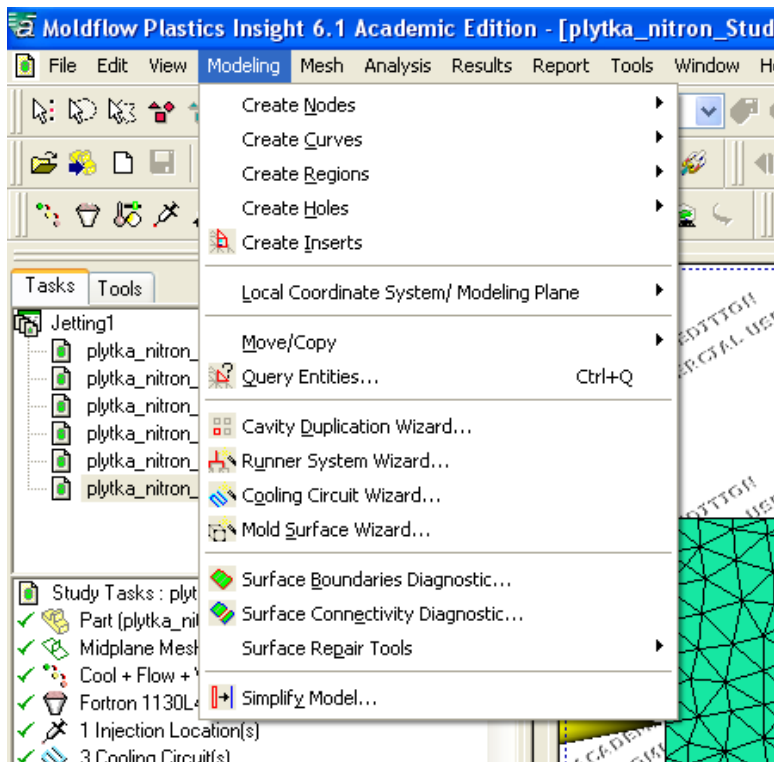
Wyniki analizy pokazywane są w postaci barwnego diagramu: kolorem niebieskim jest zaznaczony na kształtce obszar, w obrębie którego umieszczenie wlewka (punktu wtrysku) jest optymalne (*Best gate location*), a czerwonym – najgorsze.

#### 5. Zbudowanie geometrii dwugniazdowej formy na wybraną kształtkę

W celu umieszczenia wlewka należy z rozwijalnego menu *Analysis* wybrać polecenie *Set Injection Locations* i umieścić wlewki w wybranym przez siebie miejscu przyszłej wypraski klikając lewym klawiszem myszki.

Dla otrzymania formy dwugniazdowej z paska narzędzi (rys. 3) należy wybrać rozwijalne menu *Cavity Duplication Wizard*, a następnie odpowiednie ułożenie gniazd na płaszczyźnie (*Columns* lub *Rows*) i ich liczbę (np.: 2), po czym podać odległości pomiędzy gniazdami (*Column spacing* i *Row spacing*). W przypadku zadowalającego ułożenia gniazd, co jest uwidocznione na podglądzie (*Preview*), można zaakceptować to rozwiązanie wybierając polecenie *Zakończ*.

Kolejnym etapem modelowania jest zbudowanie układu wlewowego przez wybranie polecenia *Runner System Wizard* (rys. 7.23.3) i zastosowanie domyślnej ich geometrii. Po zadeklarowaniu położenia kanału wtryskowego (*Sprue position*), płaszczyzny podziału formy (*Parting plane Z [1]: Top* – u góry kształtki, *Bottom* – u dołu kształtki, *Gate Plane* – w płaszczyźnie przewężki lub podać je w mm), rodzaju kanału dopływowego (*Hot* lub *Cold runner*) i odpowiednich wymiarów wszystkich elementów układu wlewowego (*Sprue*, *Runners*, *Gates*) następuje jego wygenerowanie. Układ wlewowy można zbudować także „ręcznie” korzystając z narzędzi dostępnych w menu *Modeling*.



Rys. 7.23.3. Rozwijalne menu projektowania geometrii analizowanej formy wtryskowej. Wykorzystywane ono jest do: przesuwania, obracania elementów składowych form wtryskowych: kształtek, kanałów wlewowych i chłodzących itp. (*Move/Copy*); uzyskiwania formy wielogniazdowej przez kopiowanie pojedynczej wypraski i ustawianie ich w pożądanym sposobie (*Cavity Duplication Wizard*); umieszczania kanałów wlewowych (*Runner System Wizard*); wstawiania kanałów chłodzących (*Cooling Circuit Wizard*); tworzenia obudowy gniazd formujących (*Mold Surface Wizard*)

Standardowy układ chłodzący dobudowuje się wykorzystując polecenie *Cooling Circuit Wizard* umieszczonego w menu *Modeling* (rys. 3). W otwartym wówczas oknie modelowania należy wybrać średnicę kanałów chłodzących, ich odległość od powierzchni analizowanej kształtki, ułożenie ich w kierunku osi X lub Y. Potem należy określić liczbę kanałów i odległość pomiędzy nimi, a także o ile ich długość będzie większa od odpowiadającego jej wymiaru kształtki. Po kliknięciu polecenia *Preview* pojawi się podgląd geometrii układu chłodzącego, a po jej zaakceptowaniu (*Zakończ*) nastąpi wygenerowanie kanałów w projektowanej formie.

Ostatnim etapem prac przygotowawczych jest wygenerowanie metalowej obudowy gniazd formujących za pomocą polecenia *Mold Surface Wizard* (rys. 7.22.3). Można tu zadeklarować wymiary bloku formy kolejno wzdłuż osi: X, Y i Z. System pozwala także na wybranie materiału (*Select Mold material*), z którego jest wykonany blok formy. Materiały zgrupowane są w bazie programu i obejmują stale narzędziowe, zwykłe, metale kolorowe i stopy.

Po wykonaniu tych czynności wstępnych można przejść do kolejnych analiz, dostępnych w programie AML.

#### 7. Wykonanie analizy wyznaczenia zakresu optymalnych parametrów wtryskiwania

Włączyć okno analiz przez opcję *Analysis Wizard* i wybrać analizę *Molding Window* (*okno parametrów wtrysku*) i klikamy na przycisk *Dalej*. Następnym krokiem jest wybranie kryterium jakości (wyglądu) powierzchni wypraski. Mamy tu trzy opcje do wyboru:

- *High gloss* (wysoki połysk),
- *Gloss* (zwykły połysk),
- *Low gloss* (mały połysk).

Po wybraniu odpowiedniej opcji klikamy na przycisk *Zakończ*.

Gdy program zakończy analizę wyświetla okno z ewentualnymi uwagami. Należy również skorzystać z opcji *Display Molding Window*, która pozwala na obejrzenie (zapoznanie) się z diagramem: czasu wtrysku – temperatura wtrysku (stopu), dla określonej temperaturze formy, którą można zmienić. Wartości te można wybierać dowolnie, pamiętając jednak by przecięcie się obu linii znajdowało się na obszarze zaznaczonym zielonym kolorem. Możemy również skorzystać z pomocy programu i wybrać optymalny punkt klikając na przycisk *Optimum Point*. Po wybraniu odpowiednich warunków zatwierdzamy je klikając na przycisk *Use Conditions*. Po wybraniu, zgodnie z zasugerowanym obszarem warunków wtrysku (symulacji wtrysku) tj. temperaturą wtrysku i formy, czasem wtrysku przejść do kolejnych analiz.

7. Wykonanie analizy wypełniania gniazda formującego, chłodzenia wypraski i paczenia  
Wykonać analizę dla pierwszego wybranego tworzywa polimerowego (np. dobrze płynny ABS – Terluran GP35)

8. Wykonanie II analizy wypełniania gniazda formującego, chłodzenia wypraski i paczenia

Po zapoznaniu się z wynikami I analizy i ich zinterpretowaniu należy powtórzyć analizę dla znalezionych w bazie materiałowej systemu AMI kolejnych typów nienapełnionego ABS o nieco mniejszej (1) i znacznie mniejszej płynności (2), tj.:

(1) np.: tworzywa o nazwie handlowej ABS HI-121, o MFR=20 g/10 min

(2) np.: tworzywa o nazwie handlowej Techno ABS 540, firmy Techno Polymer o MFR=5 g/10 min

9. Analiza i interpretacja wyników wykonanych symulacji wtryskiwania dla wybranych tworzyw.

## 7.24. RECYKLING TWORZYW POLIMEROWYCH

### Ćwiczenie 7.24.1. Zmiana właściwości wytrzymałościowych poliolefin po n-krotnym wtrysku

**Cel ćwiczenia:** ocena zmiany wyglądu i właściwości wytrzymałościowych polimerów powtryskowych na przykładzie polipropylenu (PP).

#### Wykonanie ćwiczenia

1. Wykonać próbę wtryskiwania beleczek i wiosełek z nieprzetwarzanego PP za pomocą wtryskarki Battenfeld 350 PLUS stosując parametry wskazane przez prowadzącego zajęcia
2. Część otrzymanych beleczek i wiosełek zemleć za pomocą młynka udarowego do tworzyw sztucznych typu Rapid 1 dla otrzymania recyklatu (przemiałów)
3. Wykonać próbę wtryskiwania beleczek i wiosełek z recyklatu PP za pomocą wtryskarki Battenfeld 350 PLUS stosując identyczne parametry procesu jak dla nieprzetwarzanego PP (p.1)
4. Oznaczyć właściwości wytrzymałościowe próbek uzyskanych z jednokrotnie i dwukrotnie (recyklatu) wtryskiwanego polipropylenu
5. Ocenąć organoleptycznie wygląd próbek z obu rodzajów polimeru oraz zmianę barwy próbek za pomocą spektrometru CM-5

#### *Instrukcja obsługi spektrofotometru CM-5 do określania kolorów próbek.*

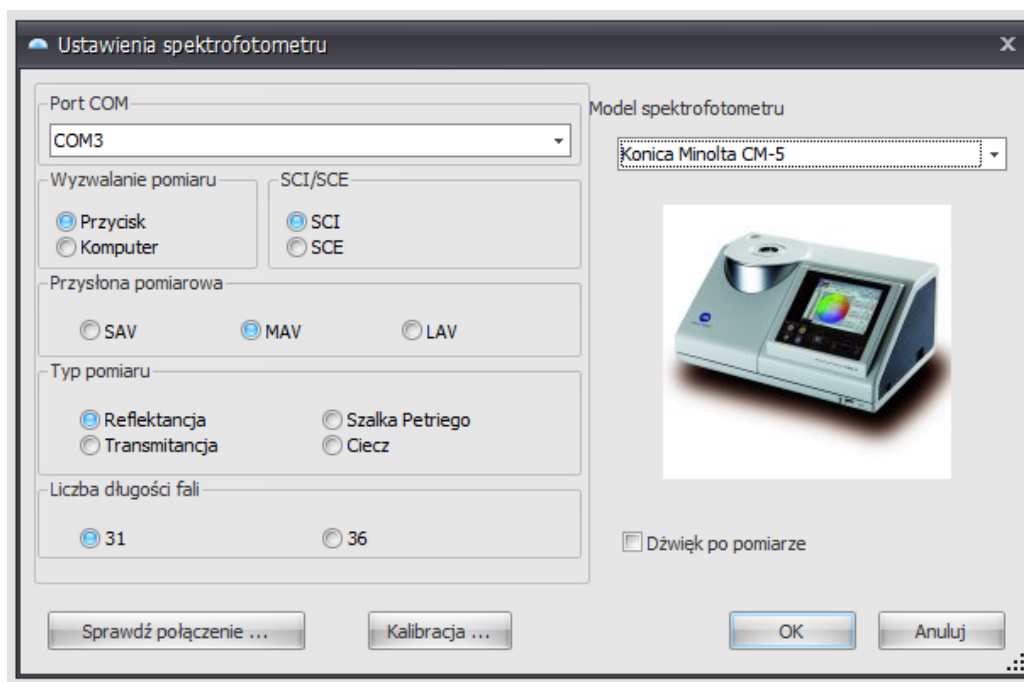
Przed przystąpieniem do pracy należy upewnić się, że wszystkie kable sieciowe są prawidłowo podpięte zarówno z komputerem jak i urządzeniem. Należy włączyć komputer i podłączyć do niego za pomocą kabla USB spektrofotometr CM-5, a następnie włączyć urządzenie

i odczekać chwilę aż się włączy i będzie gotowe do użycia.

Oprogramowanie służące do współpracy ze spektrofotometrem uruchamia się z pulpitu pod nazwą Colibri 3.7.8. Przed przystąpieniem do pomiarów należy urządzenie skalibrować. W tym celu z panelu wybieramy Ustawienia -> Spektrofotometr i w oknie dialogowym wybieramy parametry:

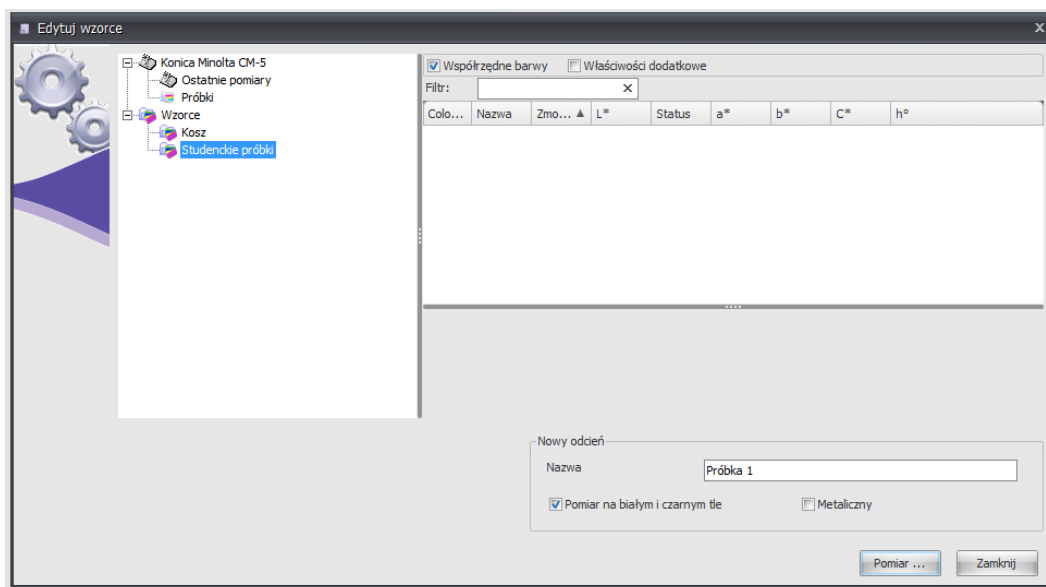
- Port COM 3 (w tym porcie urządzenie ma być podpięte za pomocą USB)
- Wyzwalanie pomiaru za pomocą przycisku
- Wybieramy rodzaj przesłony :
  - a) Dla przesłony 8mm opcję MAV
  - b) Dla przesłony 30mm opcję LAV

W zależności jakie pomiary chcemy wykonać możemy mierzyć reflektancie lub transmitancje dla badanych próbek. W dalszej części instrukcji przedstawię metodykę wykonywania pomiarów dla próbek słabo przezroczystych lub nieprzezroczystych w celu określania ich barwy, dlatego zaznaczamy opcję „Reflektancja”. Okno powinno wyglądać tak jak na poniższym zdjęciu:

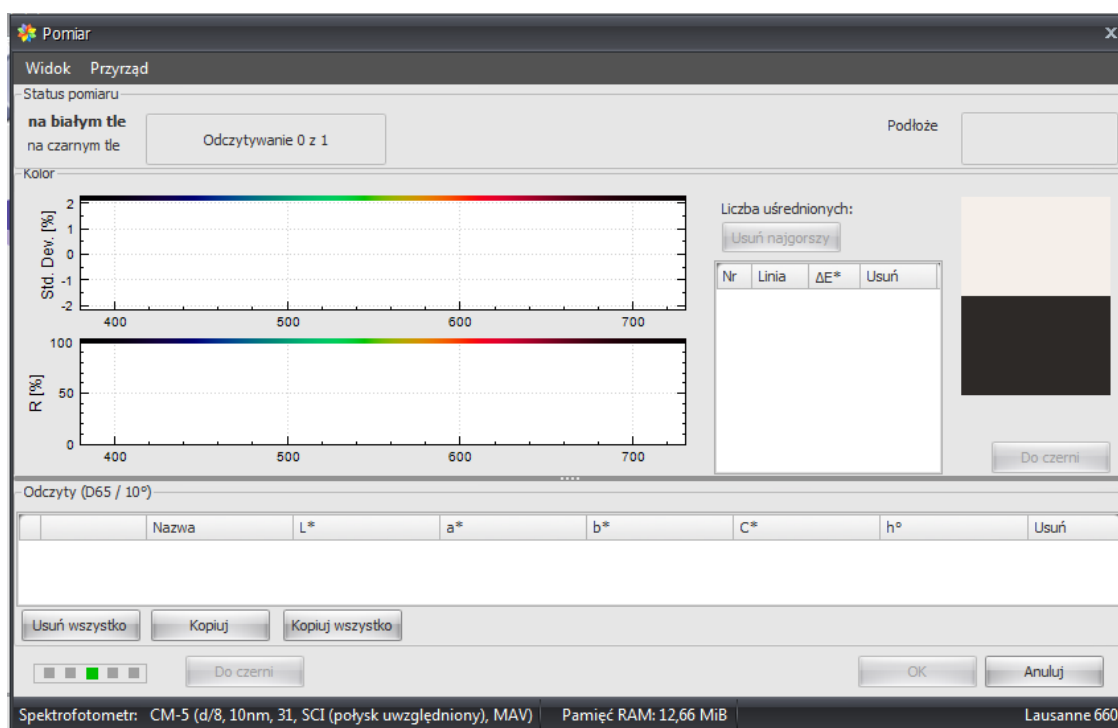


W celu sprawdzenia czy urządzenie zostało dobrze podłączone klikamy przycisk „Sprawdź połączenie”. Jeśli wszystko jest zostało dobrze podłączone powinno w oknie pojawić się urządzenie, które zostało podłączone, klikamy OK. Następnie w celu skalibrowania ustawionych parametrów wybieramy „Kalibracja” i klikamy OK. Urządzenie samo ustawia „zero” dla warunków panujących w laboratorium. Po 3 „błyskach” pojawi się okno aby umieścić wzorec bieli. Urządzenie posiada wbudowany wzorec bieli, dlatego akceptujemy prośbę poprzez „OK”. Zostaniemy poinformowani o pomyślnym ukończeniu kalibracji. Możemy zamknąć okno pomiarowe poprzez OK. W razie wystąpienia problemów poinformuj o tym prowadzącego ćwiczenia.

W celu wykonania pomiaru próbki (określenia jej parametrów  $L^*$   $a^*$   $b^*$  (zgodnie z certyfikacją kolorów) należy wybrać z panelu „Wzorce” opcję: „Nowy Pomiar”. Po otwarciu okna wpisujemy NAZWĘ próbki i zaznaczamy opcję „pomiar na białym i czarnym tle” i następnie akceptujemy przyciskiem „Pomiar”.



Wyświetli się okno pomiarowe:

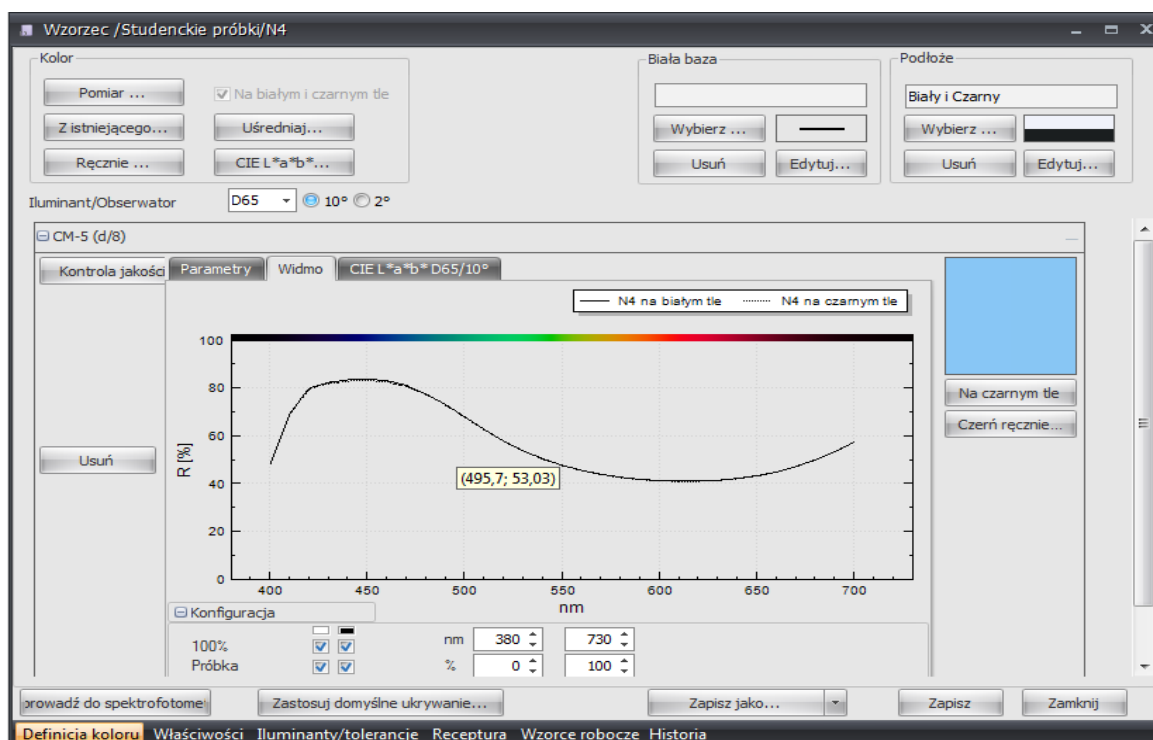


W tym momencie urządzenie jest już gotowe do zbierania pomiarów z urządzenia. Przykładamy badaną próbkę pomiarową do otworu urządzenia i zakrywamy ją białym podłożem stroną nieoklejoną taśmą. Próbkę lekko dociskamy palcem. Pomiar następuje po wciśnięciu przycisku MEAS na urządzeniu. Po wykonaniu pierwszego pomiaru (otworzenie przesłony, błysk, zamknięcie przesłony) przesuwamy próbkę w inne miejsce i podobnie jak poprzednio wykonujemy pomiar przyciskiem MEAS. Po wykonaniu minimum 6 pomiarów z okna dialogowego na ekranie monitora „Liczba uśrednionych”, możemy odrzucić najbardziej



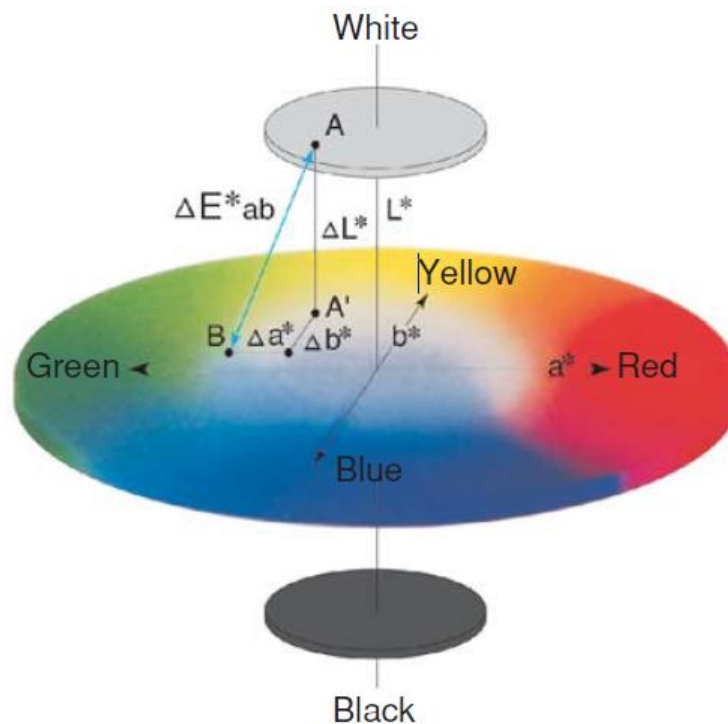
różniące się pomiary, (o największej wartości – zaznaczone kolorem czerwonym) za pomocą krzyżyka. Po wykonaniu pomiarów na białym tle przechodzimy do pomiarów na czarnym tle przyciskiem „Do Czerni”. Pomiary rozpoczynamy od przyłożenia próbki do otworu urządzenia i zakryciu jej czarnym podłożem. Wykonujemy podobne czynności tak jak dla białego tła.

Po wykonaniu pomiarów zamykamy okno pomiarowe i z panelu „Wzorzec” wybieramy opcję „Otwórz wzorzec” i wybieramy interesującą nas próbkę akceptując przyciskiem OK. Pojawia się okno charakterystyki danej próbki, przedstawione poniżej:



W oknie tym można w zakładce „Widmo” zanalizować wykres stopnia odbicia światła R[%], a w zakładce „CIE L\*a\*b\* D65/ 10°” - parametry barwy próbki w świetle dziennym D65 i kącie oka ludzkiego 10° odczytać wartości współrzędnych L\*a\*b\*. Parametry te spisujemy w zeszycie laboratoryjnym w celu dalszych obliczeń. Wykres kopiujemy za pomocą zrzutu ekranu (wybrać z klawiatury: PrntScr) zapisując w dowolnym formacie na komputerze.

W celu porównania barwy dwóch próbek wylicza się tzw. różnicę barw  $\Delta E_{ab}^*$ . Wartość ta informuje o wektorowej różnicy dwóch różnych barw próbek w położeniu na wykresie certyfikowanych kolorów L\*a\*b\*, co przedstawiono na poniższym rysunku:



Wzór przedstawia się na  $\Delta E_{ab}^*$  następująco:

$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ , gdzie  $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  - różnice wartości  $L^*a^*b^*$  pomiędzy kolorem próbki badanej a barwą próbki wzorcowej.

6. Podsumować przeprowadzone badania wytrzymałościowe i obserwacje wyglądu zewnętrznego próbek wielokrotnie przetwarzanego tworzywa

Zagadnienia, które należy opracować, aby skutecznie wykonać ćwiczenie:

1. Formy recyklingu tworzyw polimerowych
2. Procesy degradacyjne towarzyszące kilkukrotnemu przetwórstwu PP
3. Istota zmian właściwości użytkowych PP podczas jego recyklingu

Literatura do ćwiczenia 7.24.1

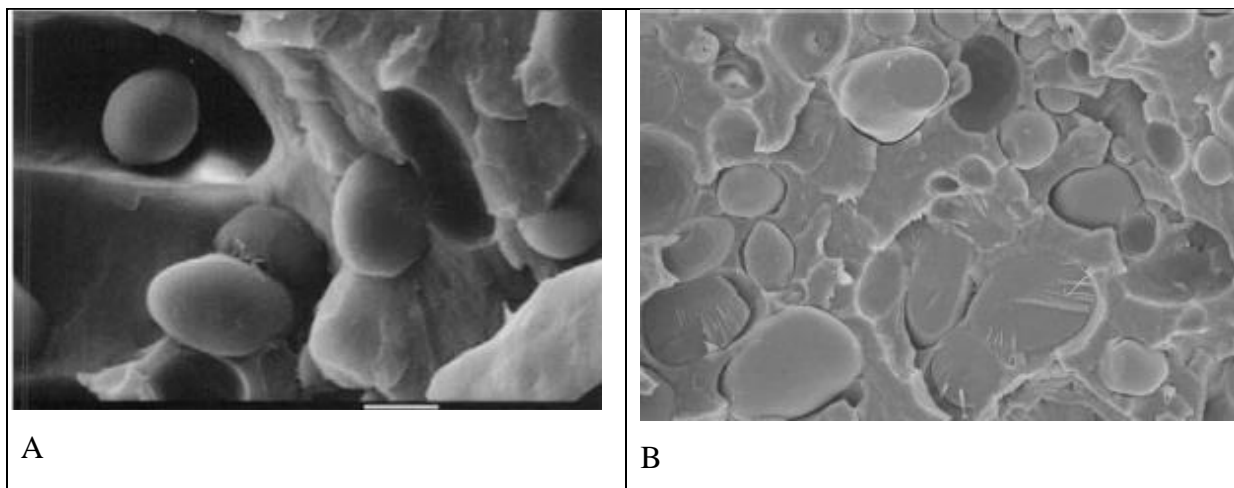
1. Błędzki A.: Recykling tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa, 1995
2. Kozłowski M. (red.): Podstawy recyklingu tworzyw sztucznych, Wyd. Polit. Wrocław, Wrocław, 1998
3. Bertin S., Robin J.-J.: Eur. Polymer J., **38**, 2255–2264, 2002
4. Kondratieva Loutcheva M., et al.: Polymer Degrad. Stability, **57**, 77-81, 1997
5. Guerrica-Echevarria G., Eguiazabal J. I., Nazabal J.: Polymer Degrad. Stability, **53**, 1-8, 1996

Pozycje źródłowe dostępne są poprzez sieć intranetową Biblioteki Politechniki Rzeszowskiej.

## Ćwiczenie nr 7.24.2. Blendy polipropylenu z poliamidem

**Cel ćwiczenia:** zapoznanie się ze sposobami otrzymywania i właściwościami blendów wzajemnie niemieszalnych polimerów na przykładzie przemiału polipropylenu (PP) z poliamidem 6 (PA6).

**Blendy polimerowe** to mieszaniny co najmniej 2 polimerów lub kopolimerów. Przykład wyglądu przełomów takich blend pokazano na rysunku 7.24.2.1.



Rys. 7.24.2.1. Widok uzyskany techniką skaningowej mikroskopii elektronowej kruchych przełomów blend: o niewielkich (A) i dużych (B) oddziaływaniach pomiędzy składnikami

### Wykonanie ćwiczenia

1. Wykonać 1 kg naważkę recyklatu PP i PA6 o stosunku masowym polimerów 80%/20% (mieszanka I)
2. Włączyć chłodzenie wodne wokół leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej typu ZSK 18, wyposażonej w głowicę dwuprętową i nastawić temperaturę poszczególnych stref cylindra i głowicy na następujące wartości: 220/240/245/250/250 °C. Do leja zasypowego głównego dozownika grawimetrycznego wsypać przygotowaną mieszankę.
3. Po osiągnięciu założonych wartości temperatury uruchomić obroty ślimaków nastawiając je na minimalną wartość (120 1/min), a następnie nastawić wydajność dozownika grawimetrycznego nr 1 na 2 kg/h. Po osiągnięciu założonych obrotów przez ślimak piktogram dozownika zmieni barwę na żółtą, co oznacza możliwość uruchomienia tego dozownika. Po włączeniu obrotów dozownika należy uważnie obserwować wskazania czujnika obciążenia ślimaka, pilnując, aby nie wzrosło ono powyżej 70 % (maksymalnej wartości). Jeśli zaistniałaby taka sytuacja należy zwiększyć obroty ślimaków wylączarki do 200-250 1/min. Po ukazaniu się stopu polimerowego wypływającego z głowicy wylączarki odciągnąć pierwsze porcje silnie zdegradowanego (gdyż przebywającego zbyt długo w cylindrze podczas oczekiwania na osiągnięcie właściwej temperatury przez jego ściankę) za pomocą drutu mosiężnego (lub z innego miękkiego stopu) i po schłodzeniu w wannie chłodzącej przeznaczyć do odpadów nieużytkowych. Następnie włączyć obroty noża granulatora

i nastawić je na minimalną prędkość: „6”. Po wyrównaniu się barwy nitek stopu można je przeprowadzić poprzez wałki ciągnące przez chłodzącą łaźnię wodną i wprowadzić do gardzieli granulatora. Pod otwór wylotowy granulatora podstawić worek foliowy oznakowany symbolem przetwarzanej mieszanki. W przypadku zbyt małej prędkości obrotowej noża granulatora, co objawia się plątaniem się wytłaczanych nitek w wannie chłodzącej, można ją zwiększyć aż do uzyskania pożądanego efektu. Po wytłoczeniu całej porcji mieszanki, co zasygnalizuje lampka na panelu sterującym maszyny oraz brak wypływającego z głowicy stopu, wyłączyć dozownik oraz po pewnej chwili również obroty ślimaków. Pozostawić włączone ogrzewanie cylindra do wytłaczania następnej mieszanki.

4. Ocenic organoleptycznie homogeniczność mieszanki I
5. Wykonać 1 kg naważkę recyklatu PP i PA6 oraz kompatybilizatora (kopolimer szczepiony bezwodnika maleinowego na polipropylenie) o stosunku masowym 78%:/ 20%:/ 2% (mieszanka II)
6. Wytłoczyć mieszankę II w podobnych warunkach jak poprzednią.
7. Ocenic organoleptycznie homogeniczność mieszanki II
8. Wykonać próbę wtryskiwania otrzymanych granulatów (przemiałów) dla otrzymania beleczek i wiosełek
9. Oznaczyć właściwości wytrzymałościowe uzyskanych próbek
10. Podsumować przeprowadzone badania wytrzymałościowe i obserwacje

Zagadnienia, które należy opracować, aby skutecznie wykonać ćwiczenie:

1. Mieszalność polimerów
2. Pojęcie blend polimerowych i ich rodzaje
3. Zasady projektowania blend polimerowych
4. Sposoby otrzymywania blend polimerowych
5. Wykorzystanie wiedzy na temat technologii blend polimerowych w recyklingu tworzyw wielkocząsteczkowych

Literatura do ćwiczenia 7.24.2

1. Jurkowski B., Jurkowska B., Sporządzanie kompozycji polimerowych. Elementy teorii i praktyki, WNT Warszawa 1995
2. Koning C., Van Duin M., Pagnouille C., Jerome R.: Prog. Polymer Sci., **23**, 707-57, 1998

Pozycje źródłowe dostępne są poprzez sieć intranetową Biblioteki Politechniki Rzeszowskiej.

### Ćwiczenie nr 7.24.3. Badanie krzywych płynięcia blend polimerowych

**Cel ćwiczenia:** zbadanie za pomocą plastometru kapilarnego krzywych płynięcia blend recyklatów polimerowych.

Płynięcie stopionych polimerów jest badane najczęściej za pomocą reometrów kapilarnych. Przykład prostego, obciążnikowego aparatu, tzw. plastometru przedstawiono na rys. 7.1.2 (ćwiczenie 7.1).

Przepływ cieczy, których właściwości reologiczne nie zmieniają się w czasie wyraża równanie krzywej płynięcia wiążące naprężenie styczne ( $\tau$ ) i szybkość ścinania ( $\dot{\gamma}$ ):

$$(1) \tau = f(\dot{\gamma})$$

Płynięcia polimerów, zarówno stopionych, jak i w postaci roztworu, bądź dyspersji nie da się opisać za pomocą prostoliniowej zależności. Nazywane są one w związku z tym cieczami nienewtonowskimi, gdyż lepkość układów polimerowych silnie zależy od szybkości ścinania. Płynięcie cieczy nienewtonowskich może być opisane różnymi zależnościami, z których do najbardziej popularnych, ze względu na prostotę i dobrą zgodność z doświadczeniem w niezbyt szerokim zakresie szybkości ścinania ( $10 < \dot{\gamma} < 10^3 \text{ s}^{-1}$ ), należy równanie potęgowe, zwane także modelem Ostwalda-de Waele [1, 2]:

$$(2) \tau = k \dot{\gamma}^n, \text{ lub w postaci logarytmicznej:}$$

$$(2a) \log \tau = \log k + n \log \dot{\gamma}$$

$$(3) \dot{\gamma} = \frac{dv_r}{dr} = \left( \frac{\tau}{k} \right)^{1/n} :$$

dla cieczy newtonowskiej, dla której  $n=1$  otrzymamy:

$$(4) \dot{\gamma}_N = \frac{4m}{\pi R^3 \cdot t \cdot \rho} \quad \text{i}$$

$$(5) \dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \cdot \dot{\gamma}_N ,$$

(wyrażenie  $\frac{3n+1}{4n}$  nosi nazwę poprawki Rabinowitscha).

## Wykonanie ćwiczenia

### Pomiar szybkości płynięcia blend polimerowych za pomocą plastometru kapilarnego

Pomiary należy wykonać za pomocą plastometru obciążnikowego Galaxy 1 zgodnie z procedurą opisaną w ćwiczeniu 7.1.

### Metodyka wyznaczania krzywej płynięcia za pomocą plastometru kapilarnego

Głównym zadaniem podczas wyznaczania krzywej płynięcia jest obliczenie współczynników równania potęgowego:  $k$  i  $n$  (równanie 7). Ponieważ wartość  $n$  jest nieznana dla aktualnie badanego stopu nie można policzyć wartości  $\dot{\gamma}$  ze wzoru (14). Aby na podstawie wykonywanych pomiarów wyznaczyć krzywą płynięcia stopionych polimerów spełniających równanie potęgowe, należy postępować następująco:

1. wykonać pomiar płynięcia stopu przez kapilarę o określonych wymiarach dla kilku obciążeń dostępnych dla plastometru: 1,2; 2,16; 5,0; 10,0 kg
2. obliczyć naprężenie styczne  $\tau_w$  (równania: 6 i 6a) oraz szybkość ścinania dla badanej cieczy, tak jakby spełniała ona prawo Newtona -  $\dot{\gamma}_N$  (14), (wymiary kapilary: średnica -  $\Phi=2,06$  mm, długość -  $l=8,0$  mm)
3. sporządzić zależność  $\lg \tau_w = f(\lg \dot{\gamma}_N)$ , która powinna być prostą (analitycznie: metodą najmniejszych kwadratów – korzystając z programu Excel, Origin, Statistica lub innego) i obliczyć wartość -  $\lg k$  (wyraz wolny) oraz współczynnika nachylenia prostej -  $n$  (por. równanie 2a)
4. obliczyć poprawioną wartość szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  uwzględniającą poprawkę Rabinowitscha ( równanie 15),
5. obliczyć zależność  $\lg \tau_w = f(\lg \dot{\gamma})$  i podać poprawione wartości współczynników tego równania,
6. sporządzić zależność lepkości ( $\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}}$ ) od szybkości ścinania:  $\eta = f(\dot{\gamma})$
7. podobne pomiary powtórzyć dla blend o innej zawartości składników polimerowych
8. porównać uzyskane krzywe płynięcia i wyciągnąć wnioski dotyczące wpływu składników blendy na jej lepkość
9. sporządzić wykres zależności lepkości blendy dla wybranej szybkości ścinania ( $\dot{\gamma} = \text{const}$ ) od jej składu

Zagadnienia, które należy opracować, aby skutecznie wykonać ćwiczenie:

1. Podział cieczy ze względu na ich zachowanie się podczas ścinania
2. Modele reologiczne cieczy lepkich
3. Metody badania właściwości reologicznych stopionych polimerów. Ograniczenia tych metod i sposoby zapobiegania ich negatywnemu wpływowi na wyniki pomiarów.
4. Możliwości wykorzystania mieszania różnych polimerów do poprawy ich właściwości przetwórczych, zwłaszcza podczas recyklingu tworzyw wielkocząsteczkowych

#### Literatura do ćwiczenia 7.24.3

1. Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J.: Metody badań i ocena własności tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 2000
2. Wilczyński K.: Reologia w przetwórstwie polimerów, WNT, Warszawa, 2001
3. Heneczkowski M., Oleksy M., Wojturska J.: Technologia przetwórstwa tworzyw sztucznych z przykładami ćwiczeń laboratoryjnych, Ofic. Wyd. P. Rz., Rzeszów, 1999

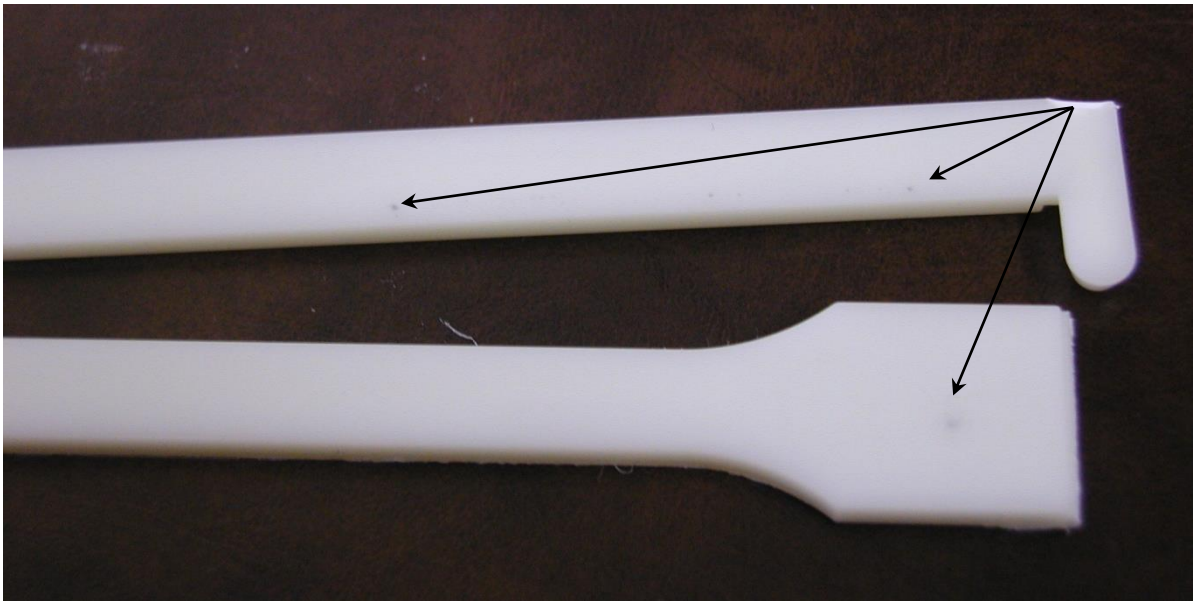
## 8. Wady wyprasek wtryskowych

### Przyczyny ich powstawania i sposoby im zapobiegania

#### Czarne (ciemne) wtrącenia

##### Opis

Ze względu na zanieczyszczenie tworzywa lub jego rozkład termiczny – na powierzchni wypraski widoczne są ciemne wtrącenia w postaci punktowej lub warstwowej, szczególnie wyraźne gdy tworzywo jest przezroczyste.



##### Środki zaradcze:

- Oczyszczyć maszynę przed zmianą tworzywa
- Sprawdzić czy sproszkowany pigment lub użyty tzw. masterbatch jest odpowiedni dla przetwarzanego polimeru
- Sprawdzić szczelność układu uplastyczniającego, zanieczyszczenia pochodzące ze złogów tworzywa lub zużycia układu uplastyczniającego
- Sprawdzić systematycznie wszystkie – jeden po drugim element procesu od otwarcia pojemnika z tworzywem poprzez całą wtryskarkę. Spróbować ustalić, w którym etapie pojawiają się zanieczyszczenia
- Skrócić czas przechowywania tworzywa w warunkach otoczenia
- Obniżyć temperaturę stopu (wtrysku)
- Zmniejszyć szybkość obrotową ślimaka i/lub ciśnienie spiętrzające (uplastyczniania)
- Sprawdzić stan powierzchni (warstwy antykorozyjnej) jednostki uplastyczniającej i/lub formy
- Sprawdzić masę jednorazowego wtrysku. Masa „gałazki” wtrysku (wypraski + wlewki) nie powinna być mniejsza niż 10 – 20 % masy tworzywa dla maksymalnego skoku wtryskarki
- Sprawdzić drogę stopu w cylindrze i formie czy nie występują miejsca zalegania tworzywa



## **Srebrna lub ciemna łuska (smugi)**

### *Opis*

Srebrne łuski są widoczne na powierzchni wypraski w postaci srebrzystych lub jasno- do ciemnobrązowych przebarwień. Powodem jest poważna degradacja tworzywa. Uwalniające się substancje gazowe tworzą pęcherzyki, które w fazie wtrysku docierają do ścianki gniazda, gdzie są „rozsmarowywane” na powierzchni. Defekt ten może być ograniczony do obszaru wokół wlewka lub nieregularnie rozrzucony na powierzchni wypraski. Pojawienie się smug pozwala na wstępną ocenę stopnia degradacji. Przebarwienia od jasno- do ciemnobrązowych wskazują często na poważną degradację termiczną spowodowaną utlenianiem lub rozkład (często pojawiające się po stosunkowo długim zatrzymaniu maszyny z włączonym ogrzewaniem). Srebrne smugi z kolei są zazwyczaj wynikiem nadmiernego tarcia na ograniczonym pewnym obszarze, tzn. w dyszy o zbyt małym przekroju lub za cienkich wlewkach.





)



### *Środki zaradcze*

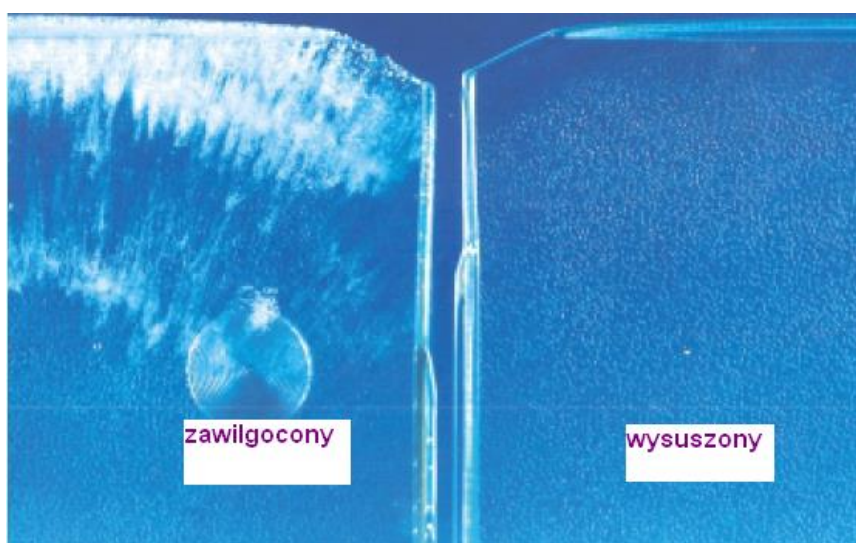
- Sprawdzić czy przed pojawieniem się wady nie zatrzymywano maszyny

- Sprawdzić punktowym termometrem czy temperatura stopu opuszczającego dyszę wtryskową mieści się w zakresie zalecanym dla przetwórstwa tego tworzywa, a jeśli to niezbędne – obniżyć ją
- Sprawdzić czy temperatura u wylotu z gorącego kanału (jeśli jest on obecny w formie) mieści się w zakresie zalecanym dla przetwórstwa tego tworzywa, a jeśli to niezbędne – obniżyć ją
- Sprawdzić czy układ uplastyczniający jest odpowiedniej wielkości (objętość jednorazowego wtrysku do formy powinna mieścić się w granicach od 20 – 30 do 80 % maksymalnej objętości skokowej wtryskarki), a jeśli nie – zmienić o na mniejszy lub większy
- Zwiększyć lub zmniejszyć szybkość obrotową ślimaka. Ocenić wpływ tych zmian na omawiane wady
- Zmniejszyć ciśnienie spiętrzające (uplastyczniania) i ocenić wpływ tego na pojawiające się wady
- Skrócić czas przebywania stopu w gorącym kanale, jeśli to możliwe, przez skrócenie czasu cyklu wtryskowego
- Zmniejszyć szybkość wtrysku
- Sprawdzić geometrię przewężek, a jeśli to niezbędne skorygować ją (zwiększyć jej przekrój lub skrócić)
- Skorygować przekrój gorącego kanału i/lub dyszy wtryskowej
- Usunąć, jeśli to możliwe, wszelkie wąskie przekroje i strefy ostrych zakrętów, zmian grubości kształtki w gnieździe formującym

## Smugi pochodzące od wilgoci

### Opis

Smugi pochodzące od wilgoci zawartej w przetwarzanym tworzywie to wyraźne, zazwyczaj matowe, wydłużone, paraboliczne, pojawiające się na powierzchni wypraski smugi. Ich końcówki są zawsze skierowane w stronę płynięcia stopu. Powodem ich pojawienia się jest nadmierna ilość wilgoci pozostawiona w granulkach wtryskiwanego tworzywa (niedosuszenie granulatu) albo woda uwalniana się w gnieździe lub dostająca się do niego przez nieszczelności układu chłodzenia formy. Powodem powstania tych wad jest obecność drobnitkich pęcherzyków pary wodnej w fazie uplastyczniania lub wtrysku. Pęcherzyki te rozrywają się na powierzchni formy, a płynące z dużą szybkością ścinania czoło stopu powoduje utworzenie ich wydłużonego i parabolicznego kształtu.







*Środki zaradcze*

- Sprawdzić szczelność układu chłodzenia formy

- Sprawdzić dokładność zamknięcia opakowania dostarczonego granulatu i szczelność na wpływy atmosferyczne
- Oznaczyć zawartość wilgoci w granulacie (metodą Fischera lub wagową)
- Sprawdzić parametry suszenia granulatu i skonfrontować je z zalecanymi przez dostawcę tworzywa
- Sprawdzić warunki dosuszania granulatu w leju zasypowym wtryskarki. W razie potrzeby zmniejszyć ilość granulatu w leju zasypowym przed pobraniem tworzywa przez ślimak (oznacza to skrócenie czasu przebywania granulatu w leju wtryskarki)
- Sprawdzić warunki magazynowania granulatu

## Barwne smugi

### Opis

Różnice w zabarwieniu powierzchni wypraski zwane barwnymi smugami mogą występować na dużym obszarze, w pobliżu wlewka, mogą być także oddalone od wlewka, często pojawiają się w pobliżu linii łączenia strug, a czasami za ostrymi krawędziami. Powodem ich pojawiania się jest zawsze nierównomierne rozmieszczenie pigmentu (wprowadzonego w postaci proszkowej, ciekłej lub koncentratu – masterbatcha) w masie polimeru. W rezultacie tworzą się aglomeraty pigmentu. Oprócz tego przyczynami mogą być: nieodpowiednie parametry przetwórcze (np. zbyt niska temperatura stopu) lub jednostka uplastyczniająca (np. zbyt krótki ślimak, bądź jego nieodpowiednia geometria: stopień sprężania i głębokość kanału ślimakowego); niewłaściwy nośnik środka barwiącego lub on sam – ich niekompatybilność z polimerem. Aglomeraty w pobliżu powierzchni wydają się być smugami, podczas gdy te przebarwienia są zwykle związane ze skupiskami pigmentu wewnątrz ścianki wypraski.



### Środki zaradcze

- Sprawdzić czy zastosowany masterbatch jest odpowiednio dobrany dla danego tworzywa
- Sprawdzić dokładność dozownika podającego koncentrat barwny. Porównać stężenie barwnika w koncentracie i tworzywie z wartościami zalecanymi przez producenta masterbatcha
- Zwiększyć szybkość wtrysku
- Sprawdzić czy możliwe jest przesunięcie punktu wtrysku lub zmiana grubości ścianki wypraski



- Sprawdzić czy temperatura stopu u wlotu do gniazd nie jest zbyt wysoka lub zbyt niska
- Sprawdzić, jeśli to konieczne, czy temperatura gorącego kanału mieści się w zakresie zalecanym dla przetwórstwa danego masterbatcha. Sprawdzić prawidłowość wskazań czujników temperatury i działania regulatorów temperatury gorących kanałów
- Sprawdzić czy masa skoku wtryskowego, liczba skoków na minutę i objętość cylindra są we właściwej proporcji. W tym celu porównać czas przebywania tworzywa we wtryskarce z zalecanym przez producenta tworzywa. Sprawdzić czy odpowiednia jest geometria ślimaka (jego długość  $[L/D]$ , zalecana strefa rozciągania, mieszania itp.)
- Zmniejszyć i zwiększyć szybkość obrotową ślimaka podczas uplastyczniania. Ocenic jak wpływa to na pojawianie się smug
- Zwiększyć ciśnienie spiętrzające (uplastyczniania)

## Ślady zimnego stopu

### Opis

Z powodu nieodpowiedniej temperatury (zbyt niskiej) porcje stopu polimeru zestalają się w układzie wlewowym lub w dyszy wtryskowej przed wypełnieniem gniazda formy, a potem są wtryskiwane przy następnym wtrysku. Jest to spotykane zwłaszcza dla wyprasek cienkowarstwowych lub przezroczystych. Defekt ten zazwyczaj skoncentrowany jest w pobliżu wlewka i przybiera postać ogona komety. Jeśli polimer nie jest stopiony może on zablokować przekrój dostępny dla płynącego tworzywa aż tak bardzo, że następna porcja stopu popychając go utworzy wyraźny ślad sprasowanego polimeru na powierzchni ścianki wypraski. W skrajnym przypadku może to spowodować całkowite zablokowanie dopływu tworzywa do gniazda. Ponieważ zimny materiał nie tworzy jednolitej masy z resztą stopu wpływa to również negatywnie na właściwości mechaniczne wypraski.



### Środki zaradcze

- Podwyższyć temperaturę dyszy wtryskowej – tak jednak, aby nie przekroczyć maksymalnej temperatury, dopuszczalnej dla danego tworzywa
- Zmniejszyć ciśnienie spiętrzające (uplastyczniania)
- Zwiększyć skok powrotu ślimaka po uplastycznianiu (skok dekompresji) tak, aby stop nie wyciekał z dyszy wtryskarki
- Zwiększyć przekrój dyszy (rozwiąć jej otwór). O ile jednak może to spowodować niekorzystne zmiany (np.: zauważalne spękania) powinno się skontaktować z producentem dysz gorąco-kanałowych, aby uniknąć błędów przed dokonaniem zmian
- Zastosować dyszę samozamykającą
- Skrócić czas kontaktu dyszy wtryskarki z zimną formą
- Skierować zimny stop do ślepo zakończzonego kanału.

## Odształcenie wypraski podczas jej usuwania z formy

### Opis

Wypraska jest odkształcona z powodu zbyt dużych naprężeń lub nieodpowiedniego ich rozmieszczenia podczas wypychania. Może to powodować zarysowania, spękania lub nadmierne odkształcenia kształtki. W przeciwieństwie do paczenia, które niekiedy wydaje się podobne, największe odkształcenia zlokalizowane są w okolicy wypychaczy lub przy podcięciach, które są trudne do wypchnięcia. Mogą się także pojawiać biegnące w kierunku wypychania wypraski zarysowania i nierówności.



### Środki zaradcze

- Zmienić (skrócić lub wydłużyć) czas chłodzenia
- Poprawić (zmniejszyć) ciśnienie docisku
- Obniżyć temperaturę rdzeni formujących
- Ustawić optymalny moment przełączenia fazy wtrysku (wypełniania) na docisk. Punkt przełączenia powinien nastąpić tuż przed całkowitym wypełnieniem gniazd (ok. 98 % wypełnienia)
- Przesmarować powierzchnie formujące środkiem antyadhezyjnym
- Sprawdzić czy w konstrukcji gniazd formujących (wypraski) zastosowano odpowiednie zbieżności. Jeśli tak nie jest – zwiększyć je
- Podwyższyć temperaturę formy, nie wyżej jednak niż wynosi zalecane maksimum temperatury formy zalecane przez dostawcę tworzywa
- Poprawić odpowietrzanie gniazd formujących przez ułatwienie wyprowadzania powietrza przez odpowiednie szczeliny, płaszczyzny podziału lub zastosowanie specjalnych wkładek w przestrzeni pomiędzy rdzeniem a wypraską

## Rozwarstwienie

### *Opis*

Rozwarstwienie występujące w wypraskach polega na pojawieniu się widocznych, nie mających dobrej adhezji do siebie płytek zastygłego stopu lub zmatowienie w rejonie powierzchni. Powodem tej niewystarczającej adhezji pomiędzy warstwami tworzywa jest nadmierne ścinanie (zbyt duże naprężenie styczne) dość zimnego stopu spowodowane intensywnym chłodzeniem w formie (zbyt zimna forma). W przypadku tworzyw semikrystalicznych może to powodować tworzenie warstw mających różną budowę krystaliczną. W przypadku tworzyw amorficznych może ono prowadzić do separacji składników mieszaniny: stop – dodatki ślizgowe, pigmenty.



### *Środki zaradcze*

- Dokładnie oczyścić maszynę przy zmianie tworzywa
- Sprawdzić dane katalogowe stosowanego masterbatcha, aby stwierdzić czy jest on odpowiedni dla przetwarzanego tworzywa
- Sprawdzić ustawienia parametrów przed ostatnio otrzymanymi prawidłowymi wypraskami
- Zmniejszyć szybkość wtrysku i podwyższyć temperaturę przetworstwa (wtrysku, formy)

## “Przypalenia” (efekt Diesel’a)

### *Opis*

W obszarach łączenia strug lub najpóźniej wypełnianych fragmentach gniazda formującego lub w pewnych wydzielonych jego częściach (np.: na żebrach) pojawiają się miejscowe ciemne do czarnych przebarwienia. Czasami gniazdo może być w tych samych punktach niedopełniane, mogą się też w tych miejscach pojawić na powierzchni formy zmiany (spłaszczenie, zmatowienie na gładkich powierzchniach wypraskach albo pojawienie się połysku na molestowanych ściankach wypraski lub czasami ślady korozji). Powodem tej wady wyprasek jest utrudnione wypychanie powietrza z gniazda formy i sprężanie go przez czoło płynącego stopu. Jeśli powietrze nie może opuścić gniazda przez płaszczyznę podziału, luzu pomiędzy wypychaczami a gniazdem lub specjalne szczeliny odpowietrzające, podczas tego sprężania ogrzewa się tak bardzo, że prowadzi to do „przypalenia” powierzchni tworzywa.



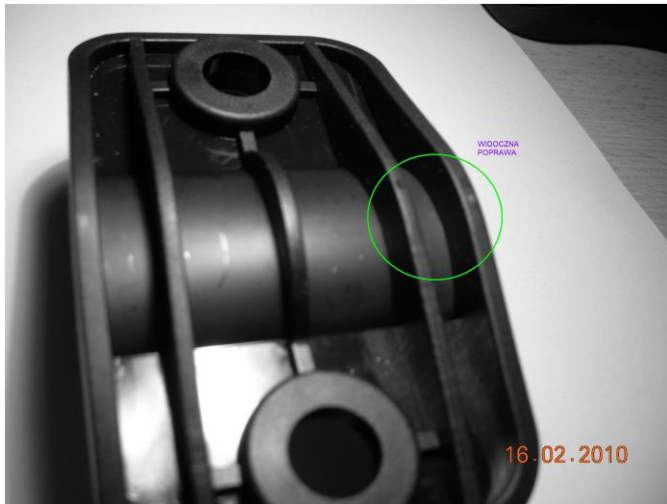
### *Środki zaradcze*

- Sprawdzić drożność kanałów odpowietrzających
- Zmniejszyć siłę zamykania wtryskarki w przypadku jeśli odpowietrzenie gniazda realizowane jest poprzez płaszczyznę podziału formy
- Zmniejszyć szybkość wtrysku. Niekiedy wystarczy zmniejszyć szybkość wtrysku w ostatniej fazie wypełniania (odpowiednio zaprogramować szybkość wtrysku)
- Obniżyć temperaturę wtrysku
- Wprowadzić dodatkowe kanały odpowietrzające

- Zmienić miejsce wtrysku tak, aby zapewnić ewakuację powietrza z gniazda przez istniejące kanały odpowietrzające. Kanały te powinny być umieszczone w takim punkcie gniazda, który najpóźniej osiąga wpływający doń stop polimerowy.



A – przed poprawą odpowietrzenia

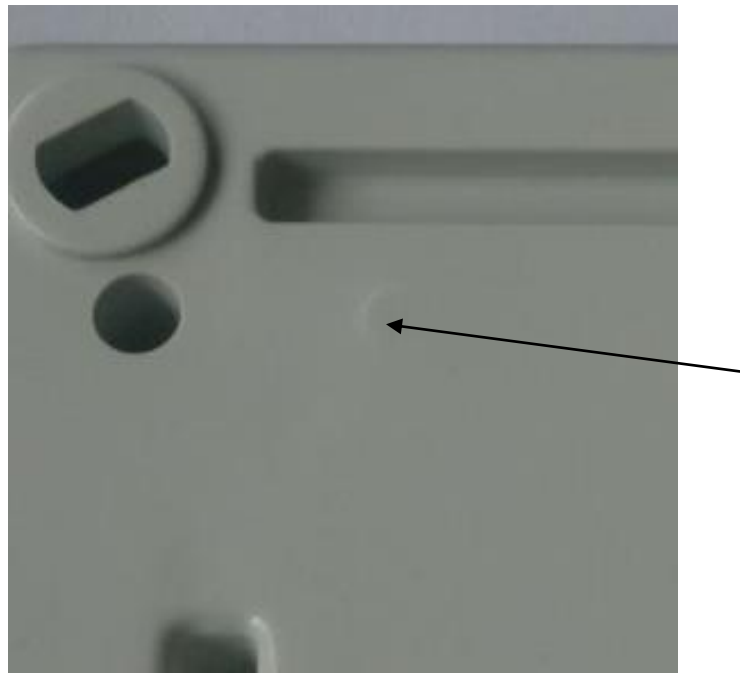


B – po wprowadzeniu dodatkowego odpowietrzenia

## Ślady po wypychaczach na powierzchni wypraski

### Opis:

Po wyjęciu wypraski z formy mają wyraźne ślady na swej powierzchni w postaci zagłębień, wypukłości lub różnicy gładkości, albo zbielenie (zbielenie pod wpływem działającego naprężenia. Na powierzchni mogą się też pojawić rysy i chropowatości ułożone w kierunku otwierania formy. Odnośnie formy, poza błędami w jej wykonaniu, takimi jak: niewłaściwa długość lub przekoszenie wypychaczy, błędy mogą dotyczyć jej konstrukcji: niewystarczająca sztywność, zbyt niskie spasowanie powierzchni otwierania formy, zbyt mała powierzchnia (mała średnica) wypychaczy. Jeśli chodzi zaś o operację usuwania wypraski, powodem omawianej wady może być zbyt małe pochylenie wypraski. Wreszcie, niewłaściwie dobrane parametry przetwórcze mogą powodować „przeładowanie” formy i zakleszczanie wypraski.



### Środki zaradcze:

- Sprawdzić czy powierzchnia wypychaczy pokrywa się z powierzchnią gniazda (nie mogą one wystawać ani być schowane w gnieździe)
- Ustawić właściwy moment przełączenia fazy wypełniania na docisk. Moment ten powinien nastąpić tuż przed całkowitym wypełnieniem gniazda - ~ 98 % wypełnienia gniazda
- Jeśli na powierzchni śladów po wypychaczach widoczne są zagłębienia – zwiększyć ciśnienie docisku
- Jeśli na powierzchni śladów po wypychaczach widoczne są różnice połysku – zmniejszyć ciśnienie docisku
- Zmniejszyć szybkość wtrysku do wartości minimalnej
- Wydłużyć czas chłodzenia
- Zwiększyć powierzchnię kontaktu pomiędzy wypychaczem a formą przy zwiększeniu długości prowadzenia wypychaczy. Może być także potrzebne niewielkie zmniejszenie luzu.



- Poprawić sztywność konstrukcji formy
- Zmniejszyć ciśnienie docisku
- Obniżyć temperaturę formy

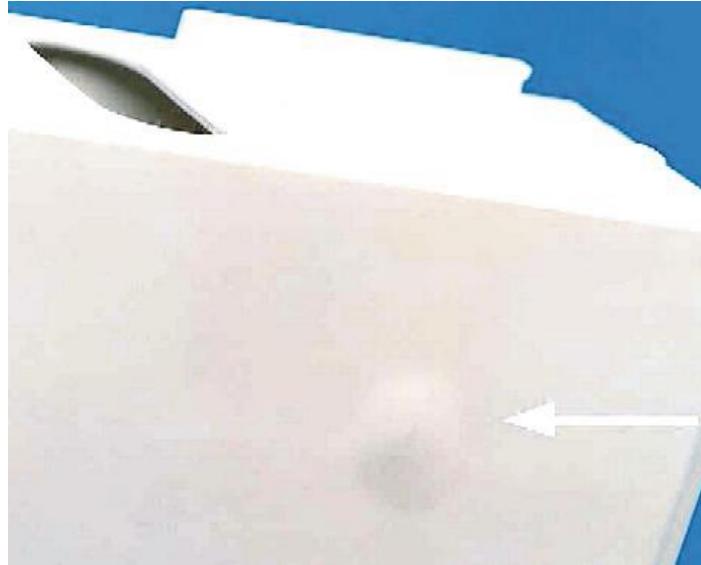
### **Powlec powierzchnię gniazda środkiem antyadhezyjnym**

- Sprawdzić zbieżność ścian (rdzeni formujących itp.) i, jeśli to konieczne, zwiększyć ją
- Zwiększyć wentylację rdzeni przez poprawienie przepływu powietrza przez szczeliny formy, płaszczyznę podziału lub specjalne wkładki w przestrzeni pomiędzy stemplem a wypraską
- Obniżyć temperaturę wtrysku
- Wprowadzić dodatkowe wypychacze lub powiększyć istniejące

## Zamknięte w wyprascie pęcherzyki powietrza

### Opis

Ta wada może się uwidaczniać w różnej formie w zależności od przyczyny zamykania pęcherzyków powietrza w gnieździe. Jeśli powietrze jest zamykane w gnieździe i otoczone przez stop polimerowy wada ta może objawiać się od niedolewów poprzez smugowate ślady na powierzchni i „przypalenia” wynikłe z efektu Diesel’a. Jeśli powietrze wpada do gniazda formy porywane przez płynący stop (zapowietrzony stop) wówczas tworzą się pęcherzyki powietrza usytuowane tuż pod powierzchnią ścianki wypraski.



### Środki zaradcze

- Zmienić profil płynięcia stopu w gnieździe przez dodanie w odpowiednich miejscach ułatwienia płynięcia stopu i/lub przegrody
- Zmienić punkt wtrysku (położenia wlewka)
- Zmniejszyć skok dekompresji i/lub szybkość ślimaka po uplastycznianiu (dozowaniu). Ruch powrotny ślimaka powinien być wolniejszy i krótszy
- Poprawić zasilanie ślimaka tworzywem (ślimak powinien płynnie pobierać granulę z leja zasypowego wtryskarki). Przyglądać się dokładnie ruchowi posuwisto-zwrotnemu ślimaka podczas fazy dozowania. Jeśli ruch ten jest nierównomierny (pojawiają się szarpnięcia i zahamowania) wówczas ciśnienie spiętrzające (uplastyczniania) musi być zwiększone.

- Sprawdzić czy pomiędzy dyszą wtryskarki a kanałem wtryskowym (kanałem dopływowym – zimnym lub gorącym oraz przewężką) nie ma nieszczelności.
- Zmniejszyć strefę dozowania

## Nadlewy, „przeładowanie” formy

### *Opis*

Nadlewy mogą pojawiać się na kształtce jako duże, wyraźne wystające z niej płytkowe „wypustki” lub drobny, wyczuwalny opuszkami palców grat. Duże nadlewy, które przypominają płetwy rybnie nazywane są często przeładowaniem formy. Pojawiają się one kiedy stop wciska się pomiędzy szczeliny pomiędzy połówkami powierzchni zamykania formy, rdzeniami. Występuje na przykład gdy zastosowano zbyt małą siłę zamykania.



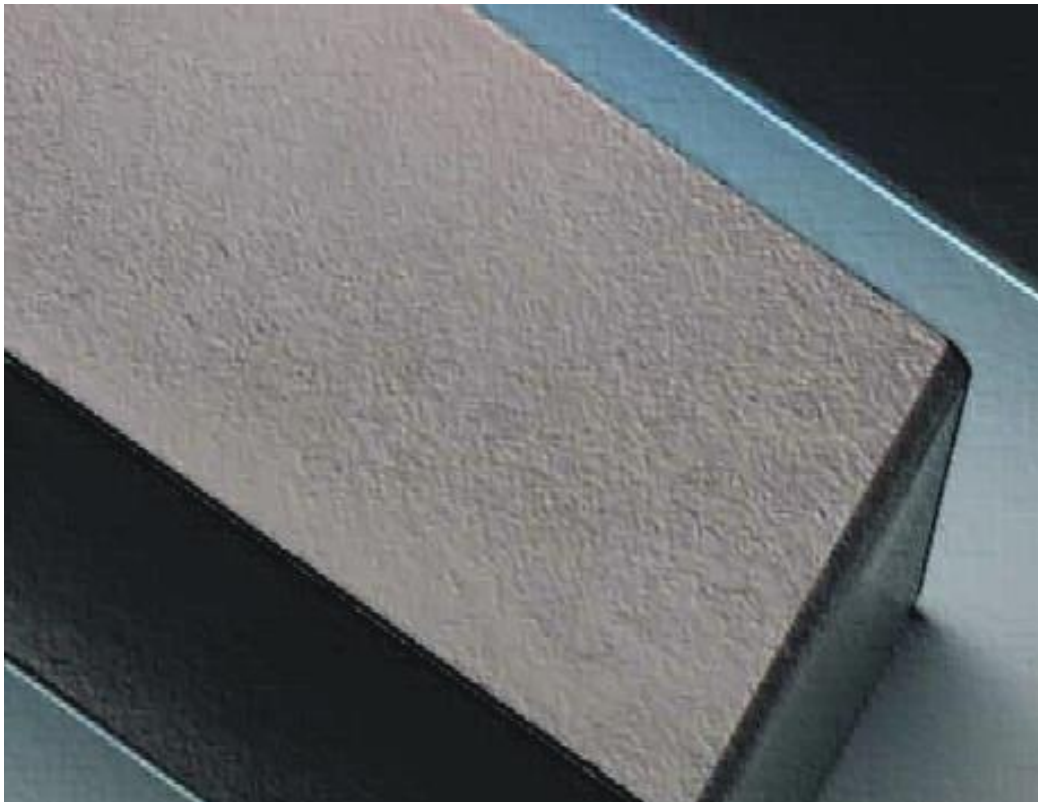
### *Środki zaradcze*

- Zwiększyć siłę zamykania formy
- Zmniejszyć szybkość wtrysku
- Zmniejszyć maksymalne ciśnienie wtrysku
- Zmniejszyć skok ślimaka w fazie uplastyczniania (dawkę jednorazowego wtrysku)
- Obniżyć temperaturę wtrysku (stopu) i/lub formy
- Zwiększyć sztywność płyt formujących i/lub gniazd
- Poprawić pasowanie obu połówek formy
- Wyremontować formę, zwłaszcza powierzchnie jej podziału

## Smugi włókien szklanych

### *Opis*

Smugi włókien szklanych mogą przybierać postać szorstkich, cętkowanych i nieregularnych obszarów na powierzchni wypraski, jak również pewne nieregularności powierzchni, które tworzą w tym rejonie wypraski kształt linii płynięcia. Zależnie od kąta padania światła smugi te mają wygląd od mętno-matowego do metalicznego połysku. Smugi włókien szklanych mają tendencję do zwiększania się głównie przy otworach, zmianach grubości, krzywiznach i na liniach płynięcia. Obok parametrów przetwórczych: szybkości wtrysku, temperatury formy i stopu, proces trójwymiarowego płynięcia w gnieździe formującym (dla wyprasek cienkościennych i żeber) mają decydujący wpływ na tworzenie tych wad.



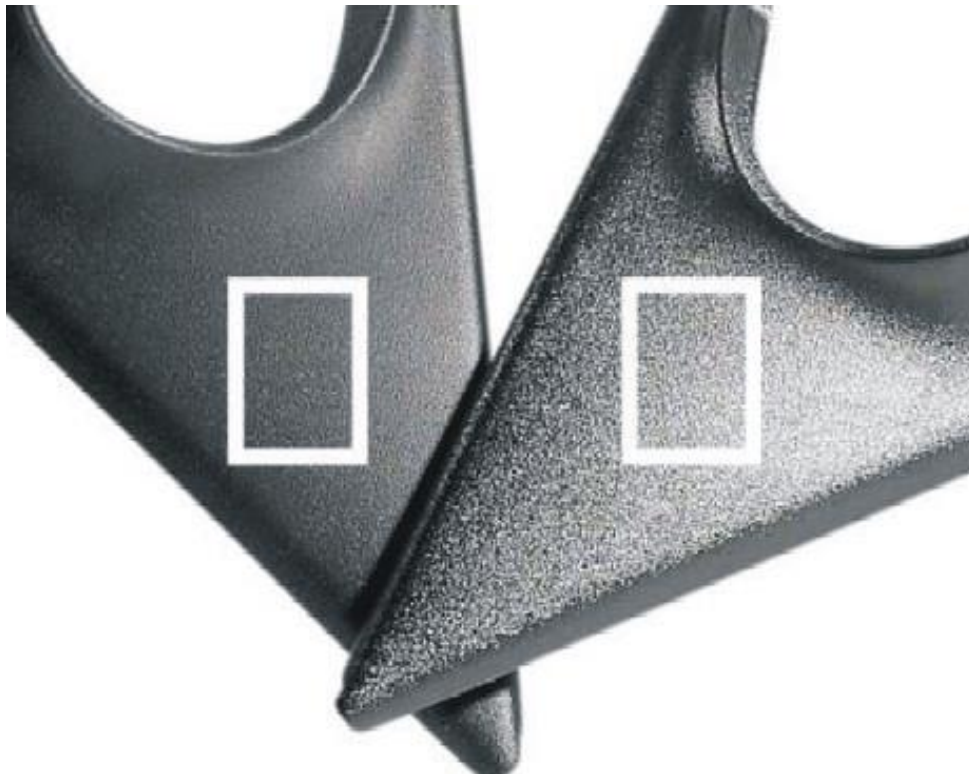
### *Środki zaradcze*

- Zwiększyć szybkość wtrysku. Usunięcie tej wady może wymagać zastosowania programowanej szybkości wtrysku.
- Podwyższyć temperaturę formy, ale nie powyżej maksymalnej wartości zalecanej przez producenta tworzywa.
- Podwyższyć temperaturę wtrysku i, jeśli to konieczne, temperaturę gorącego kanału, ale nie powyżej maksymalnej wartości zalecanej przez producenta tworzywa.
- Poprawić homogeniczność stopu przez zwiększenie ciśnienia uplastyczniania (wstecznego) i/lub zwiększyć szybkość obrotową ślimaka podczas dozowania.
- Upewnić się czy jest możliwa zmiana punktu wtrysku tworzywa do gniazda.

## Nierównomierny połysk wypraski

### *Opis*

Powierzchnia wypraski wykazuje różny połysk, pomimo że gniazdo formujące jest równomiernie moletowane lub ma ona zbyt mały, albo zbyt duży połysk. Ogólnie można stwierdzić, że połysk wypraski zależy od tego jak dobrze zostanie odwzorowana na niej powierzchnia gniazda. W przypadku gniazd o moletowanej (matowej) powierzchni dobre jej odwzorowanie skutkuje zwykle kształtką o mniejszym połysku, gdyż padające promienie rozpraszane są wielokierunkowo, tj. pod różnymi kątami przez wiele chropowatych płaszczyzn. Z drugiej strony, jeśli powierzchnia gniazda formującego jest wypolerowana wypraska ma zwykle większy połysk. Podstawowymi parametrami wpływającymi na usunięcie tej wady są te, które odpowiadają za zestalanie zewnętrznej lub wierzchniej warstwy oraz jej docisk do ścianki formy (temperatura formy, wtrysku, szybkość wtrysku i czas docisku). Należy dodać, że stop powinien być na tyle jednolitą masą na ile jest to możliwe.



### *Środki zaradcze*

- Podwyższyć temperaturę ścianki formy, ale nie powyżej maksymalnej wartości zalecanej przez producenta tworzywa.
- Zwiększyć ciśnienie docisku.
- Sprawdzić prawidłowość nastawy czasu docisku. Ciśnienie docisku powinno być utrzymywane aż do momentu zestalania stopu w przewężce. Niezbędny czas docisku może być określony np. metodą wagową – stopniowo zwiększając czas docisku i ważąc masę otrzymywanych wyprasek aż do momentu uzyskania stałej masy kształtek.

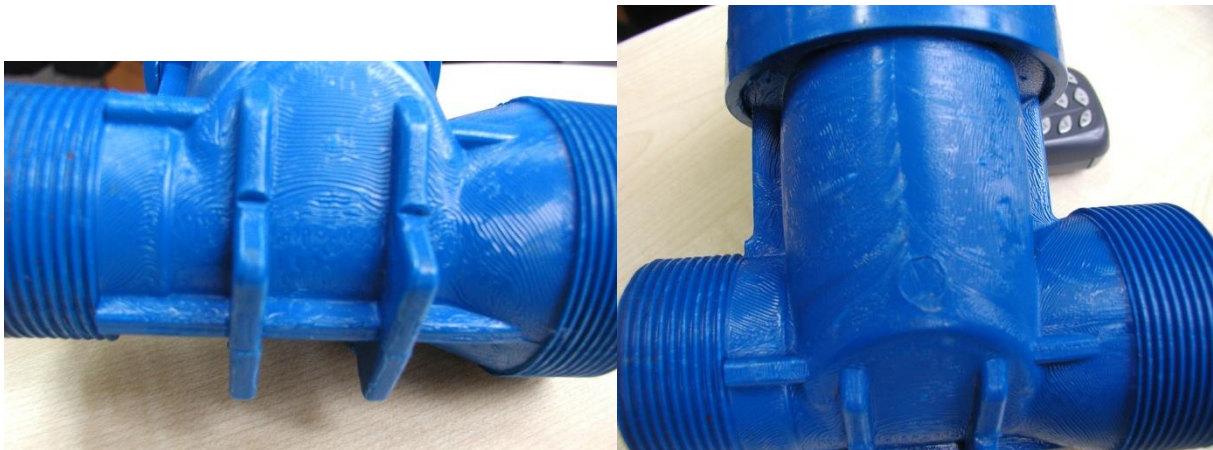


- Ustawić optymalny moment przełączenia fazy wtrysku (wypełniania) na docisk. Punkt przełączenia powinien nastąpić tuż przed całkowitym wypełnieniem gniazd (tj. ok. 98 % wypełnienia)
- Zoptymalizować szybkość wtrysku
- Poprawić homogeniczność stopu przez zwiększenie ciśnienia uplastyczniania (wstecznego) i/lub zwiększyć szybkość obrotową ślimaka podczas dozowania.

## **Efekt płyty gramofonowej**

### *Opis*

Efekt płyty gramofonowej odpowiada śladom prostopadłych do kierunku wtrysku linii płynięcia stopu, które przybierają na powierzchni wypraski postać koncentrycznych lub równoległych bruzd (rowków). Powodem tego może być to, że wypukłość czoła płynącego stopu jest zbyt szybko ochładzany z powodu zbyt małej (czasami okresowo) szybkości wtrysku. Gdy to następuje zestalona zewnętrzna warstewka tworzywa może stać się na tyle duża, że rozciąga się ona na obszar czoła płynącego stopu, które jeszcze nie styka się ze ścianką formy. W trakcie postępu wypełniania formy i wzrostu ciśnienia, powierzchnia tych obszarów, pomimo panującego ciśnienia docisku, nie będzie odwzorowaniem powierzchni formy. Zamiast tego odwzorowania, na powierzchni wypraski pozostaną bruzdy (rowki) i krawędzie, które pojawiły się w płynącym czole stopu. Poza zbyt małą szybkością wtrysku, efekt ten może być spowodowany okresowym zatrzymaniem się stopu przepływającego przez podcięcia, szyjki itp. (np. w pobliżu grubych żeber) lub przez zbyt wczesne przełączenie z fazy wtrysku do fazy docisku.



### *Środki zaradcze*

- Ustawić optymalny moment przełączenia fazy wtrysku (wypełniania) na docisk. Punkt przełączenia powinien nastąpić tuż przed całkowitym wypełnieniem gniazd (tj. ok. 98 % wypełnienia)
- Zwiększyć szybkość wtrysku
- Podwyższyć temperaturę ścianki formy, ale nie powyżej maksymalnej wartości zalecanej przez producenta tworzywa.
- Podwyższyć temperaturę wtrysku i, jeśli to konieczne, temperaturę gorącego kanału, ale nie powyżej maksymalnej wartości zalecanej przez producenta tworzywa.
- Sprawdzić czy możliwa jest zmiana punktu wtrysku tworzywa do gniazda formującego lub zmienić grubość ścianek



## Niedolewy

### Opis

Jeśli wypraska ma zbyt mały przekrój, zwłaszcza dotyczy to obszarów odległych od punktu wtrysku lub wyprasek cienkowarstwowych, wówczas gniazdo może nie być całkowicie wypełnione. Możliwymi powodami niedolewów mogą być także: zbyt mała ilość tworzywa w jednorazowym wtrysku, nieszczelny zawór zwrotny końcówki ślimaka, zbyt małe ciśnienie wtrysku lub zbyt duże opory płynięcia stopu w formie. Opory te wynikają z lepkości stopu, długości i przekroju kanałów dopływowych oraz grubości ścianek wypraski.



### Środki zaradcze

- Zwiększyć skok wtrysku ślimaka
- Opóźnić punkt przełączenia fazy wtrysku na docisk
- Zwiększyć szybkość wtrysku
- Podwyższyć temperaturę stopu i/lub formy. Najpierw zacząć od podwyższenia temperatury stopu, jako bardziej skutecznego środka do usunięcia tej wady i powodującego mniejsze wydłużenie czasu cyklu.
- Poprawić odpowietrzanie gniazda przy końcu jego wypełniania
- Zmniejszyć opory płynięcia stopu przez kanał wlewowy, przewężkę (zwiększyć ich przekrój)
- Zmniejszyć opory płynięcia stopu przez gniazdo formujące
- Zastosować bardziej płynny typ tworzywa
- Sprawdzić i zapewnić drożność kanałów odpowietrzających
- Zmienić punkt wtrysku tworzywa do gniazda formującego
- Zmienić charakter płynięcia stopu w gnieździe przez dodanie pogrubień ułatwiających płynięcie i/lub przegrody
- Wyrównać proces wypełniania gniazda

## Ślady strumieni (jetting)

### *Opis*

Począwszy od wlewka, na powierzchni kształtki pojawiają się wężowe, często chropowate lub matowe pasma stopu. Wada ta pojawia się gdy ze względu na zbyt dużą szybkość wtrysku w trakcie przejścia przez obszar o dużym przekroju nie ma wystarczającego kontaktu ze ścianką gniazda, który jest niezbędny dla laminarności płynięcia. Stop wpływa natomiast do gniazda w postaci strumienia z niewielką możliwością zetknięcia się z powierzchnią gniazda, co skutkuje uzyskaniem zakrzywionej strugi. Ze względu na ochłodzenie powierzchni strugi nie będzie ona odpowiednio łączyć się z następnymi porcjami stopu. Poza tym zewnętrznym wyglądem, wada ta może skutkować pogorszoną wytrzymałością kształtki.



### *Środki zaradcze*

- Zmniejszyć szybkość wtrysku
- Wprowadzić bezpośrednio za wlewkiem przegrodę, na którą będzie trafiał i o którą będzie się rozbijał wpływający strumień stopu
- Zwiększyć przekrój wlewka
- Zaokrąglić kanał łączący przewężkę z gniazdem formującym
- Przenieść punkt wtrysku do części gniazda o mniejszym przekroju lub większych oporach płynięcia

## Zmatowienia wokół wlewka lub w pobliżu miejsca zmiany grubości ścianki kształtki

### *Opis*

Matowe plamki, pokrywające znaczącą powierzchnię wypraski, często tworzą się w okolicy wlewka. Czasami pojawiają się one tam gdzie następują zmiany grubości ścianki. Przyczynami tych wad są zbyt duże naprężenia styczne w wymienionych wcześniej punktach i ograniczonej przyczepności do ścianki spowodowanej zmianami przekroju.



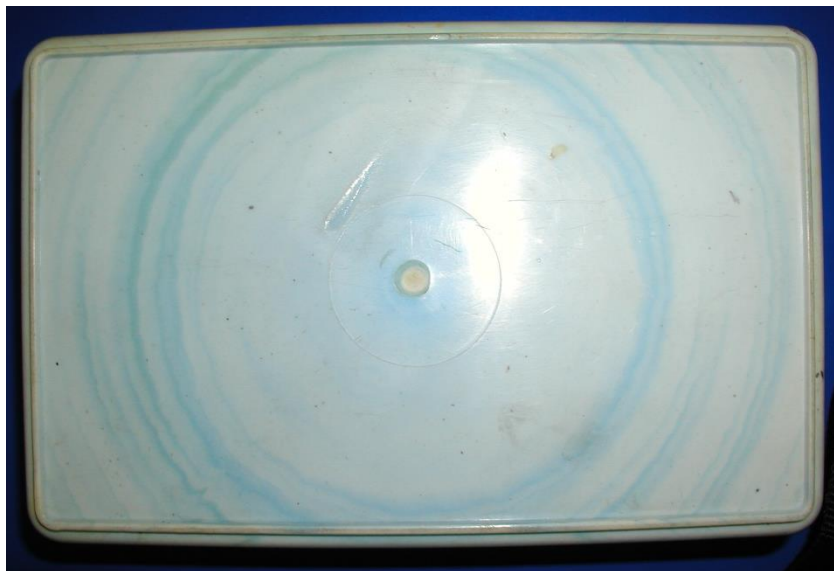
### *Środki zaradcze*

- Zastosować zestopniowaną szybkość wtrysku. Dla obszaru wlewka powinna być zastosowana mała szybkość wtrysku
- Podwyższyć temperaturę stopu (wtrysku) i/lub formy Najpierw zacząć od podwyższenia temperatury stopu, jako bardziej skutecznego środka do usunięcia tej wady i powodującego mniejsze wydłużenie czasu cyklu.
- Zoptymalizować układ wlewowy. Kanał wlewka musi być zaprojektowany tak, aby rozprężanie stopu następowało w kierunku gniazda, należy zapewnić odpowiednie zaokrąglenie krzywizn i właściwy przekrój.
- Zastosować typ tworzywa o większej płynności.
- Zapewnić bardziej łagodną zmianę przekroju kształtki

## „Tygrysie linie”

### Opis

„Tygrysie linie” są to stopniowo pojawiające się na powierzchni wyprasek cienie, prostopadłe do kierunku płynięcia przypominające sierść tygrysa. Są one spowodowane pulsacyjnym płynięciem stopu, które pojawia się zwłaszcza w przypadku przetwarzania wielofazowych mieszanek termoplastów (blendy)



### Środki zaradcze

- Podwyższyć temperaturę stopu i/lub formy. Najpierw zacząć od podwyższenia temperatury stopu, jako bardziej skutecznego środka do usunięcia tej wady i powodującego mniejsze wydłużenie czasu cyklu.
- Zwiększyć przekrój wlewa(ów) i grubości ścianek wypraski
- Zastosować typ tworzywa o większej płynności

## Osady (wykwity) na powierzchni gniazda formującego

### *Opis*

Osady (wykwity) na powierzchni gniazd formujących spowodowany jest reakcją produktów uwalnianych się podczas przetwórstwa z polimeru lub z zawartych w kompozycji środków pomocniczych z powierzchnią stali narzędziowej. Produkty rozkładu mogą zawierać albo zdegradowane polimery, bądź produkty ich degradacji, albo produkty pochodzące np. z rozkładu środków uniepalniających. Częstymi przyczynami tej wady jest słabe odpowietrzanie gniazda lub zbyt wysoka temperatura przetwórstwa.

### *Środki zaradcze*

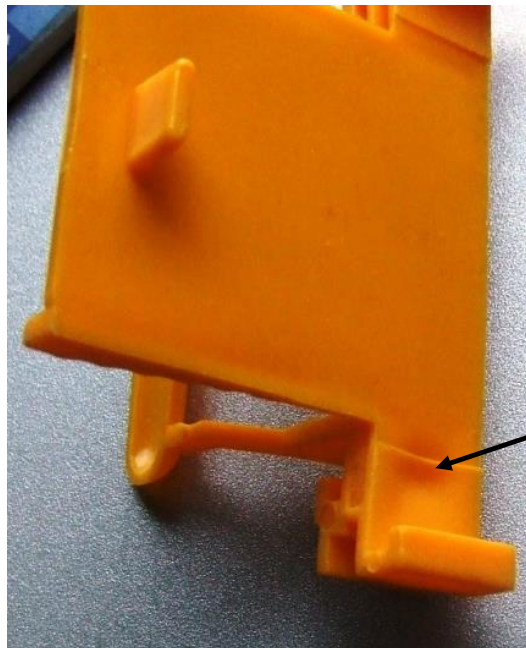
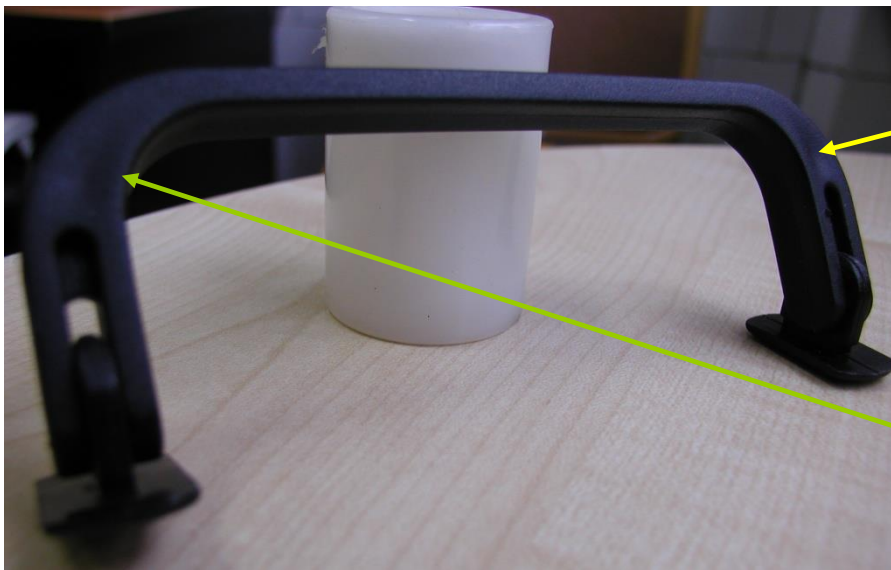
- Sprawdzić przy użyciu punktowego termometru czy temperatura stopu u wylotu z dyszy wtryskarki lub u wylotu z gorącego kanału (jeśli w formie są one zastosowane) jest zgodna z zalecaną dla przetwarzanego polimeru. Jeśli jest zbyt wysoka – obniżyć ją.
- Uczynić warunki ścinania i czasu przebywania stopu w cylindrze uplastyczniającym mniej drastycznymi przez zmniejszenie prędkości obrotowej ślimaka. Ocenić wpływ tych poczynań na pojawianie się wykwitów.
- Zmniejszyć szybkość wtrysku. Może okazać się wystarczające zmniejszyć tę szybkość w ostatniej fazie wypełniania gniazda (stopniowana szybkość wtrysku)
- Sprawdzić czy układ wlewowy (rozmiary i przekroje kanałów i przewęzek) jest zgodny z zaleceniami konstrukcyjnymi. W razie potrzeby – skorygować go.
- Sprawdzić geometrię przewężki i jeśli potrzeba poprawić ją. Sprawdzić czy wymiary gorącego kanału są zoptymalizowane i/lub zmienić dyszę wtryskową.
- Sprawdzić położenie i efektywność kanałów odpowietrzających. Jeśli to konieczne wprowadzić dodatkowe odpowietrzenie lub zmienić kierunek wypełniania gniazda tak, aby powietrze było wypychane w kierunku płaszczyzn podziału formy.



## Zapadnięcia

### Opis

Zapadnięcia są zagłębieniami na powierzchni wypraski, które czasami można zidentyfikować jako obszary o innym niż otoczenie połysku. Pojawiają się one głównie w obszarach zgromadzenia większej ilości stopu, typowo na stronie przeciwnej do znajdującego się pod spodem żebra. Większa ilość stopu (grubość wypraski) powoduje lokalne zwiększenie skurczu objętościowego. To wciąga warstwę powierzchniową do wnętrza. Jeśli warstwa powierzchniowa nie popłynie, wówczas w miejsce zapadnięć tworzą się pęcherze (jamy skurczowe). Czasami zapadnięcia tworzą się zaraz po wyjęciu wypraski z formy, kiedy gorący rdzeń kształtki rozgrzewa już schłodzone zewnętrzne warstwy i powoduje zmiękczenie ich. Ogólnie, czynnikiem przeciwdziałającym temu jest zwiększenie upakowania w tej newralgicznej strefie.





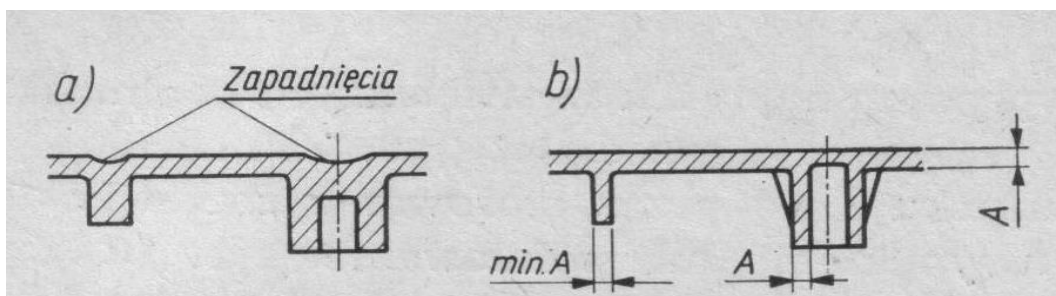
*Środki zaradcze*

- Sprawdzić czy resztkowa poduszkowa stopu nie jest mniejsza niż 5 mm. Ani podczas fazy wtrysku, ani podczas fazy docisku pozycja ślimaka nie może osiągnąć skrajnego



przedniego położenia (poduszka = 0 mm). Po przełączeniu z fazy wtrysku na docisk ślimak nieznacznie się cofa. Po tym może nastąpić jedynie ledwie wyczuwalny ruch ślimaka do przodu.

- Sprawdzić prawidłowość działania zaworu zwrotnego na końcu ślimaka
- Określić czas zasklepienia przewężki ważąc wypraskę lub mierząc ciśnienie wewnętrzne i wydłużyć czas docisku. Zaczynając od krótkiego czasu docisku stopniowo zwiększać go aż do uzyskania stałej masy kształtki lub gdy ciśnienie wewnętrzne jest niewielkie.
- Zwiększyć ciśnienie docisku
- Obniżyć temperaturę formy
- Obniżyć temperaturę wtrysku (stopu)
- Zmniejszyć szybkość wtrysku
- Wydłużyć czas sezonowania po wtrysku
- Zwiększyć przekrój przewężki
- Sprawdzić czy przewężka jest umieszczona w cienkościennym rejonie wypraski. Jeśli tak jest położenie przewężki powinno być zmienione.
- Przekonstruować wypraskę – pocienić żebra lub zapewnić ich odpowiedni konstrukcyjnie kształt
- Zwiększyć ciśnienie w początkowej fazie docisku, bezpośrednio po fazie wypełniania gniazda.
- Zapewnić intensywne chłodzenie wypraski po jej wyjęciu z formy



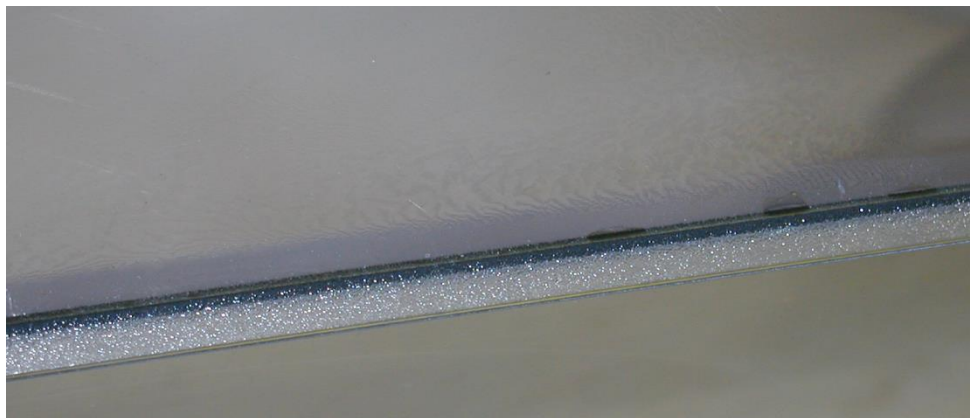
Porównanie błędnego (a) i zalecanego (b) rozwiązania konstrukcji żeber i otworów

Niemal całkowita eliminacja powstawania zapadnięć może nastąpić dzięki zastosowaniu wtryskiwania z tłokiem gazowym.

## Mikrospeknięcia, korozja naprężeniowa

### Opis

Zewnętrzne lub wewnętrzne rysy na wyprasce spowodowane są przez naprężenia, które są mniejsze od naprężeń niszczących i zwane są rysami naprężeniowymi. W tworzywach pojawienie się pęknięć poprzedzone jest tworzeniem rys. Lokalne naprężenia wewnętrzne pomiędzy obszarami o gorszym upakowaniu makrocząsteczek są odpowiedzialne za spękanie wyprasek. Propagacja rys lub spękań jest inicjowana przez naprężenia zewnętrzne, którym często towarzyszy działanie mediów korozyjnych lub mediów ułatwiających pękanie (siły rozciągania lub spęczniania, zwiększające efekt karbu). Na poziom naprężeń wewnętrznych wprowadzonych do wypraski wtryskowe istotny wpływ mają parametry przetwórcze. Obecność naprężeń wewnętrznych może być stwierdzona przez zanurzenie wypraski w mediach inicjujących powstawanie spękań (zjawisko korozji naprężeniowej).



### Środki zaradcze

- Podwyższyć temperaturę formy, nie wyżej jednak niż wynosi zalecane maksimum temperatury formy zalecane przez dostawcę tworzywa
- Wyrównać temperaturę układów chłodzenia (stempla i matrycy) najbardziej jak to tylko możliwe, aby uzyskać jednakowe warunki chłodzenia (temperatura, szybkość chłodzenia) po obu stronach ścianki wypraski
- Zmniejszyć skupiska stopu. W przypadku żeber można to osiągnąć przez zmniejszenie żeber i/lub zmniejszenie promienia żeber, jako doraźne rozwiązanie.
- Zmniejszyć ciśnienie docisku

- Poprawić sztywność konstrukcji formy

## „Dziury”

### *Opis*

Podczas chłodzenia wypraski w jej wnętrzu tworzą się mikrokomórkowe oraz pęcherzykowate „dziury” (wakuole). W przeciwieństwie do pęcherzy gazowych, te jamki zawsze ulokowane są w rdzeniu wypraski (zazwyczaj w środku ścianki) i w obszarach gdzie skupia się więcej stopu polimeru. Wierząc część zanurzoną w zabarwionej wodzie można ustalić czy woda wchodzi do nich (pęcherze) lub nie (pęcherzyk gazowy). Tak jak w przypadku zapadnięć „dziury” tworzą się także w obszarach o dużym skurczu z powodu niewystarczającego upakowania stopu. „Dziury” (jamy skurczowe) tworzą się w miejsce zapadnięć, kiedy zewnętrzne warstwy uległy zestaleniu na tyle, że nie mogą one ulec kontrakcji pod wpływem sił skurczowych podczas chłodzenia stopu. Tworzywo rozdziela się rozwierając wewnątrz ścianki i kurcząc w kierunku zewnętrznych warstw.



### *Środki zaradcze*

- Zwiększyć skok ślimaka wtryskowego
- Sprawdzić zawór zwrotny końcówki ślimaka
- Określić czas zasklepienia przewężki ważąc wypraskę lub mierząc ciśnienie wewnętrzne i wydłużyć czas docisku. Zaczynając od krótkiego czasu docisku stopniowo zwiększać go aż do uzyskania stałej masy kształtki lub gdy mierzone ciśnienie wewnętrzne jest niewielkie.
- Zwiększyć ciśnienie docisku
- Obniżyć temperaturę stopu (wtrysku)
- Zmniejszyć szybkość wtrysku
- Zwiększyć przekrój przewężki
- Sprawdzić czy przewężka jest umieszczona w cienkościennym rejonie wypraski. Jeśli tak jest położenie przewężki powinno być zmienione.

- Pocienić żebra
- Zwiększyć ciśnienie w początkowej fazie docisku, bezpośrednio po fazie wypełniania gniazda.

## Paczenie kształtek

### Opis

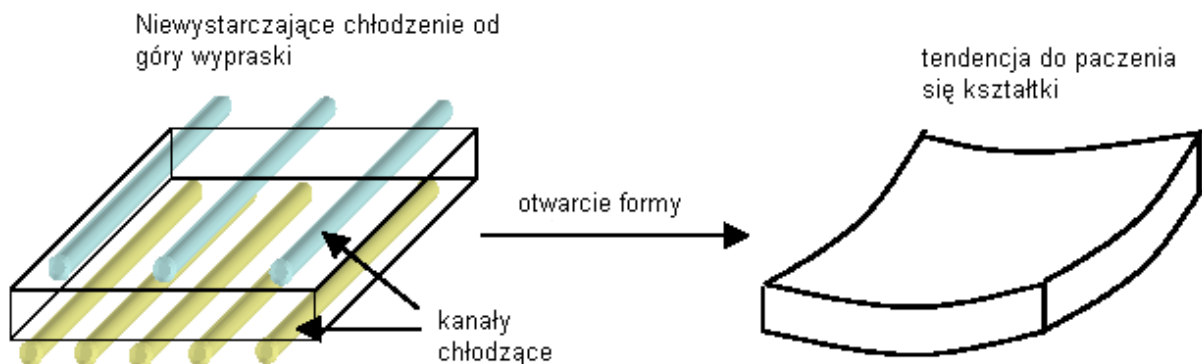
Początkowo, zaraz po uformowaniu, kształt wypraski jest zgodny z założonym w projekcie, a po pewnym czasie następuje jej skrócenie i częściowy obrót wokół osi, pofałdowanie powierzchni oraz skrócenie pewnych wymiarów i deformacja kątów pomiędzy ściankami. Powodem tego jest różna tendencja do skurczu (tzw. potencjalny skurcz) w różnych fragmentach wypraski. Różnice w wielkości skurczu zależne są od różnic w stopniu upakowania tworzywa w tych fragmentach wypraski i różnicach w orientacji makrocząsteczek.



### Środki zaradcze

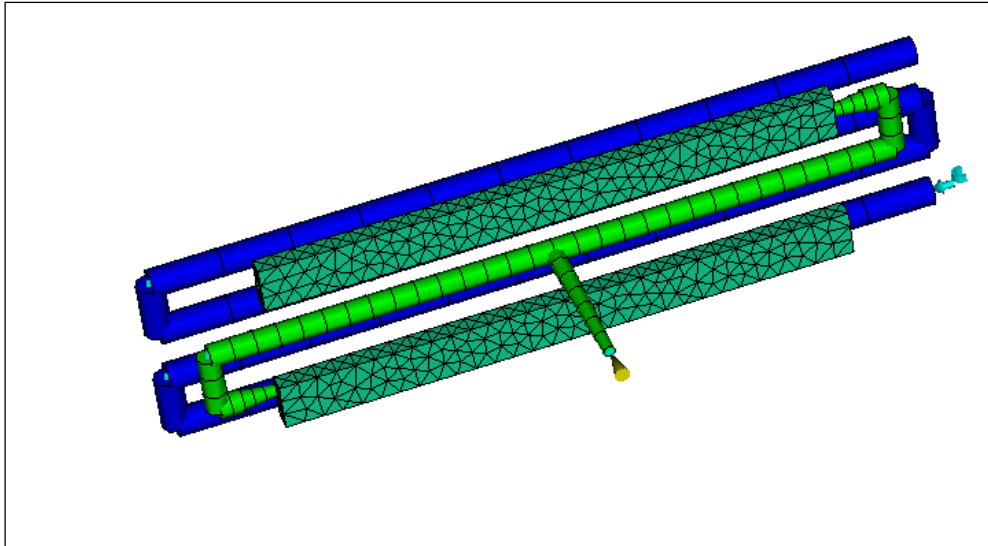
- Zapewnić równomierne wypełnianie formy

- Zapewnić możliwie najlepsze upakowanie (ubicie) stopu w gnieździe formującym. Zastosować duże ciśnienie wtrysku i docisku.
- Starać się, aby upakowanie stopu wzdłuż drogi płynięcia było jednorodne
- Zwiększyć liczbę przewęzek
- Zwiększyć szybkość wtrysku
- Zapewnić równomierne i symetryczne chłodzenie wypraski
- Zastosować bardziej płynny typ tworzywa
- Zastosować tworzywo o mniejszym skurczu prasowniczym. (Tworzywa amorficzne i napełnione mają mniejszy skurcz niż semikrystaliczne i nienapełnione)
- Uwzględnić paczenie wypraski w konstrukcji gniazda formującego. Gniazdo powinno być tak skonstruowane, aby po wypaczeniu się wypraska uzyskała pożądaną kształt, np. soczewkowaty kształt dna gniazda, który po wypaczeniu się wypraski powoduje, że jej dno ulega wyprostowaniu.
- Zmniejszyć różnice w grubości ścianek i miejscach pogrubień (gromadzenia stopu) wypraski.
- Wstawić strefy w wyprasce, takie jak wklęsnięcia lub wypukłości, gdzie ewentualne deformacje nie są widoczne, bądź nie przeszkadzają
- Usztywnić strefy, w których wypraska ma tendencje do paczenia się
- Unikać ostrych krawędzi i naroży
- Zmienić kierunek orientacji włókien wzmacniających

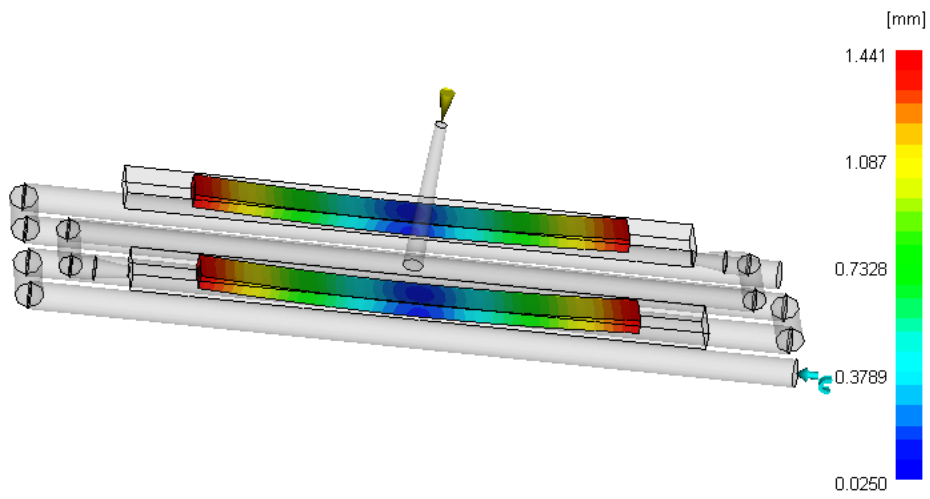


Schemat paczenia się powtryskowego płytki (lub zamrożenia w niej naprężeń wewnętrznych) spowodowanego nierównomiernym jej chłodzeniem w gnieździe formującym (cieplejsza górna część - większe odległości pomiędzy kanałami, chłodniejsza dolna - mniejsze odległości pomiędzy kanałami) wynikłym z błędnego rozmieszczenia kanałów chłodzących





Deflection, all effects: Deflection  
Scale Factor = 10.00



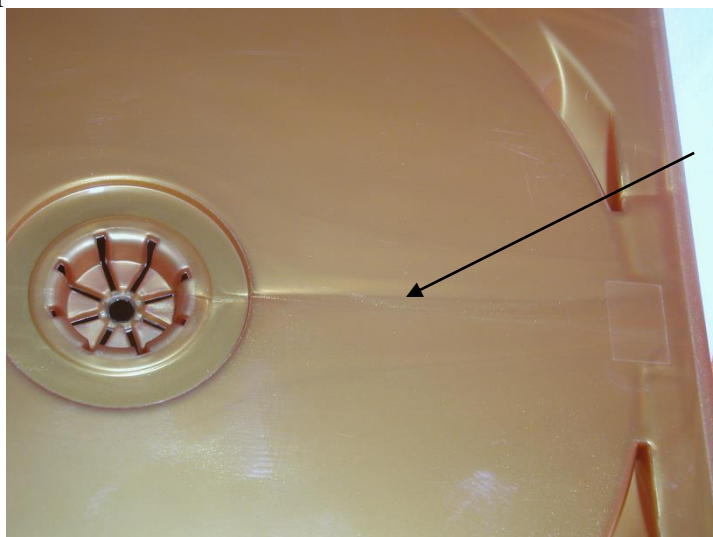
Paczenie powtryskowe wypraski następuje w kierunku gorzej chłodzonej (brak kanałów chłodzących w jednej połowie formy) części gniazda na przykładzie symulacji wtryskiwania beleczek



## Ślady linii łączenia strumieni

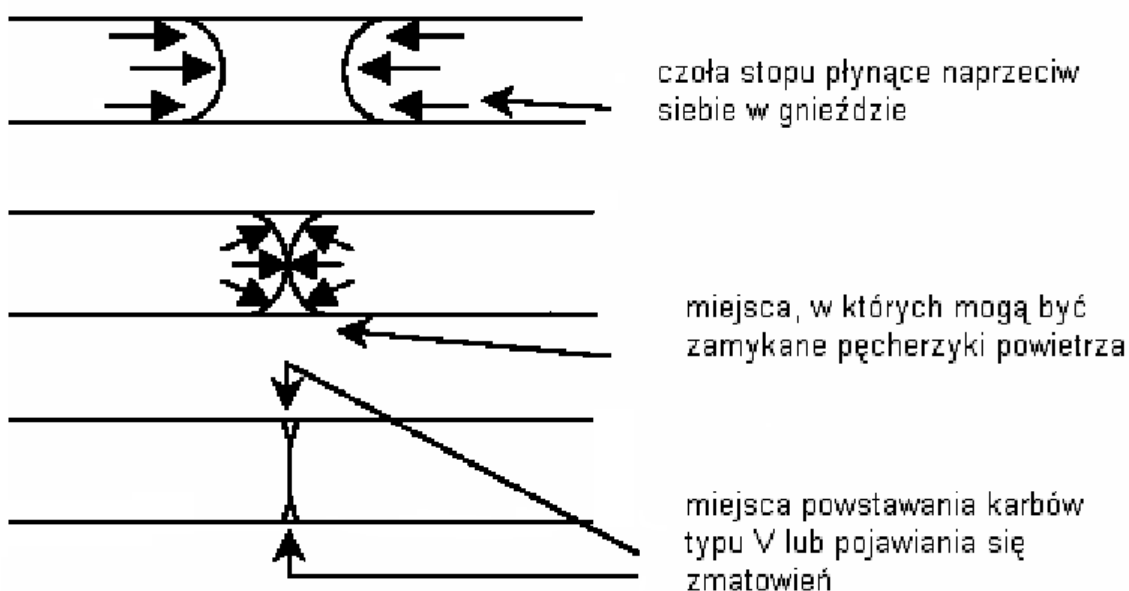
### Opis

W punktach, w których podczas wypełniania gniazda spotykają się dwa (lub więcej) strumienie stopu pojawiają się podobne do rys lub linii nacięcia i/lub różniące się barwą bądź połyskiem obszary. Ta wada jest szczególnie widoczna na ciemnych lub przezroczystych wypraskach o wypolerowanych powierzchniach lub wypraskach z tworzyw zbrojonych włóknami szklanymi, albo kompozycji z pigmentami o efektach specjalnych (pigmenty perłowe, pigmenty z płytkami metali). Linia łączenia jest tworzona przez parabolicznie ukształtowane czoła płynących dwóch strumieni stopu spotykających się naprzeciwko siebie. Jeśli temperatura i ciśnienie w tym rejonie są zbyt małe troszkę chłodniejsza i sztywniejsza skórka tworząca się na czole stopu nie pokrywa dokładnie powierzchni ścianki gniazda i wówczas tworzy się widoczne zagłębienie na powierzchni kształtki. W połączeniu z niewystarczającym uplastycznieniem zbyt chłodnego czoła stopu może to powodować pogorszenie wytrzymałości mechanicznej wypraski. Ponadto, płynięcie w punkcie połączenia strumieni może powodować niejednorodną orientację substancji barwiących lub włókien wzmacniających. Linie łączenia są zazwyczaj całkiem różne dla mniejszych kątów spotkania czoł płynącego stopu.



### Środki zaradcze

- Ustawić optymalny moment przełączenia fazy wtrysku (wypełniania) na docisk. Punkt przełączenia powinien nastąpić tuż przed całkowitym wypełnieniem gniazd (ok. 98 % wypełnienia)
- Zwiększyć szybkość wtrysku
- Zwiększyć ciśnienie docisku
- Podwyższyć temperaturę wtrysku (stopu), nie wyżej jednak niż wynosi maksimum temperatury stopu zalecane przez dostawcę tworzywa
- Sprawdzić odpowietrzenie gniazda. Przeanalizować płynięcie stopu w gnieździe, aby przekonać się jaka jest kolejność wypełniania poszczególnych jego segmentów. Wszystkie ślepo zakończone miejsca gniazda, w których może być zamykane powietrze, muszą być zlikwidowane. Można tego dokonać np. przez umieszczenie dodatkowych wypychaczy, podzielenie wkładki formującej na kilka części, bądź zastosowanie specjalnych wkładek (porowata stal, warstwowe wkładki itp.)
- Podwyższyć temperaturę formy, nie wyżej jednak niż wynosi zalecane przez dostawcę tworzywa maksimum temperatury formy
- Zmienić punkt wlewu tworzywa do gniazda formy, a jeśli to możliwe, w taki sposób, aby zmienić stosunek długości płynięcia w gnieździe do grubości ścianki. Dzięki temu położenie linii łączenia ulegnie zmianie. Ponieważ czynność ta jest związana ze zmianą konstrukcji formy – ewentualna skuteczność tych przedsięwzięć powinna być potwierdzona przez przeprowadzoną wcześniej komputerową symulację wypełniania formy.
- Użyć pigmentu (bądź napełniacza lub dodatku wzmacniającego) o bardziej sferycznych ziarnach lub o mniejszych ich rozmiarach



Rys. 5.10. Ilustracja zamykania powietrza w gnieździe formującym przy spotkaniu się dwóch płynących naprzeciw siebie strumieni stopu



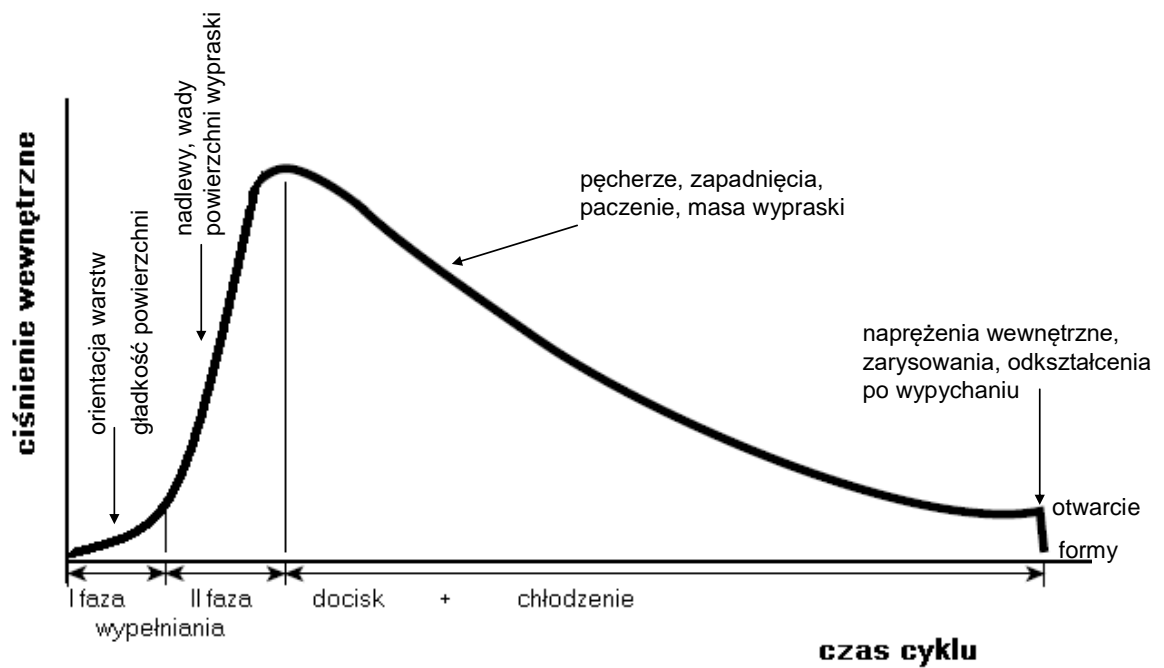
Rys. 5.71. Przekrój przez kształtkę z nienapełnionego PA6 w miejscu linii łączenia strumieni (zdjęcie otrzymane dzięki uprzejmości Pana Mariusza Makowskiego z firmy Du Pont)

### **Niedobry zapach wyprasek**

#### *Środki zaradcze*

- Przed planowaną dłuższą przerwą w pracy maszyny zmniejszyć nastawę temperatury grzejników cylindra i, jeśli to niezbędne, także gorących kanałów. Jeśli to niezbędne cylinder powinien być ze stopu tworzywa oczyszczony przed wyłączeniem wtryskarki.
- Obniżyć temperaturę stopu
- Sprawdzić masę jednorazowego wtrysku. Pełny wtrysk (wypraski + układ wlewowy) powinien być nie mniejszy niż 10 – 20 % niż maksymalna masa wtrysku maszyny

## Podsumowanie



Rys. Wykres zmian ciśnienia w gnieździe formującym od czasu cyklu wtryskowego wraz ze schematycznie zaznaczonymi obszarami powstawania głównych wad wyprasek

Rodzaj wady wypraski	Wpływ danego parametru na określoną wadę wypraski																
Matowa luska (niewysuszenie tworzywa)					↑4			↓3					↓5				
Srebrna luska	↓5					↓4							↓2		↑3		
Ślady od włókna szklanego	↑3	↑4	↑2	↑2		↑5			↑1							2	
Niehomogenizowane cząstki pigmentu	↑3				↑5			↓4									
Ciemne punkty na wyprasce	↓5																
Przywieranie wypraski do gniazda		↓5		↓3		↓4					↓3					6	
Niedolewy	↑1	↑2	↑4	↑4		↑5				↑3	↑1		↑5		↑0,5	0,3	
Nadlewy	↓1		↓3	↓3		↓5				↓4				↑2			
Szary nalot	↓3				↑5			↓4					↓2				
Zapęcherzenia	↓1	↑2	↑3	↑5		↓0,5			↑4						↑3	5	
Zmatowienia wokół wlewka	↑4	↑2					↓5								↑3		
„Przypalenia” powierzchni (efekt Diesel’a)				↓2		↓4				↓3	↑5			↓2		1	
Łamliwość (kruchosc) wypraski	↓5	↑3		↓2								↓4			↑1		
Zapadnięcia	↓2	↓3			↑5				↑4						↑1	5	
Zamykanie pęcherzyków powietrza	↓5		↑1					↓4				↓3					
Paczenie		↓↑4		↓↑2		↓↑1										5	
Efekt płyty gramofonowej	↑3	↑4			↑2	↑5											
Widoczne linie płynięcia (jetting)	↑2	↑3	↑2			↓5	↓5								↑4	6	
Ślady linii łączenia	↑3	↑4	↑2	↑2		↑5										2	
Zmiana połysku (powierzchnia gładka)	↑3	↑4				↑2	↓5	↓1							↑1	0,25	
Zmiana połysku (pow. moletowana)	↑3	↑2	↑5	↑5		↑1			↑4						↑1	0,25	
Rozwarstwienie	↑2	↑3					↓5	↓4									
Wypraska zbyt lekka	↓2	↓3	↑3	↑5					↑4						↑1		
Wypraska zbyt ciężka	↑2	↑3	↓4	↓2				↓4							↓5		
Uwagi: Zmieniać tylko jeden parametr w kolejności wynikającej ze skali jego wpływu ↑ - zwiększyć wartość ↓ - zmniejszyć wartość 0 – 6 - skala wpływu danego parametru	Temperatura wtrysku	Temperatura formy	Ciśnienie wtrysku	Ciśnienie docisku	Ciśnienie upla- styczniania	Szybkość wtryskiwania	Progr. szyb- kość wtrysku	Prędkość obrotowa	Czas docisku	Moment przelaczania	Odpowietrze- nie	Wilgotność tworzywa	Skok ślimaka	Sila zamykania	Przekrój wlewka	Konstrukcja gniazda	Konstrukcja wypraski

## Ogólne zasady zmiany tworzyw we wtryskarkach

Wtryskiwane tworzywo	Zalecane tworzywo czyszczące maszynę
Poliiolefiny	HDPE
Polistyren	Akrylowe
Polichlorek winylu	Polistyren, ABS, akrylowe (unikać kontaktu z POM!)
ABS	Akrylowe, polistyren
Poliamidy	Polistyren, HDPE o małym wskaźniku płynięcia, akrylowe
Poltereftalan butylenu	Dowolne
Politereftalan etylenu	Polistyren, HDPE o małym wskaźniku płynięcia, akrylowe
Poliwęglany	Akrylowe lub przemiał poliwęglanu; potem przemiał PC. (nie używać ABS lub poliamidów)
Polioksymetylen (poliformaldehyd)	Polistyren (unikać kontaktu tego tworzywa z PVC!)
Tworzywa inżynierskie (ogólnie)	Polistyren o małym wskaźniku płynięcia, HDPE, akrylowe
Tworzywa fluorowe	Akrylowe, następnie polietylen
Polifenylenosulfid	Akrylowe, następnie polietylen
Polisulfon	Przemiał PC, polipropylen do wytłaczania
Blenda polisulfon/ABS	Przemiał PC, polipropylen do wytłaczania
Polioksyfenylen	Polistyren ogólnego przeznaczenia, akrylowe
Napełnione i wzmocnione	Akrylowe
Kompozycje samogasnące	Szybkie przetrzyście takim samym bezbarwnym, nienapełnionym tworzywem, zmieszany z 1% dodatkiem stearynianu sodu

