

Efektywność procesu  
wytłaczania mikroporującego  
poli(chlorku winylu)

# Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska  
Wydział Mechaniczny  
ul. Nadbystrzycka 36  
20-618 LUBLIN

Aneta Tor-Świątek  
Robert Sikora

# Efektywność procesu wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu)



Politechnika Lubelska  
Lublin 2011

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Józef Kuczmaszewski, Politechnika Lubelska  
dr hab. inż. Marek Bieliński, prof. Uniwersytetu Technologiczno-  
Przyrodniczego w Bydgoszczy

Skład książki: Aneta Tor-Świątek

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2011

ISBN: 978-83-62596-53-9

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl

[www.biblioteka.pollub.pl](http://www.biblioteka.pollub.pl)

Druk: ESUS Agencja Reklamowo-Wydawnicza Tomasz Przybylak

[www.esus.pl](http://www.esus.pl)

---

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL [www.bc.pollub.pl](http://www.bc.pollub.pl)

Nakład: 100 egz.

Streszczenie .....	7
Abstract.....	7
Spis ważniejszych oznaczeń i symboli .....	9
1. Wprowadzenie .....	10
2. Aktualny stan literatury.....	13
2.1. Charakterystyka procesu wytlaczania mikroporującego.....	13
2.1.1. Metody wytlaczania mikroporującego.....	17
2.1.2. Głowice do wytlaczania mikroporującego.....	21
2.1.3. Środki mikroporujące.....	23
2.2. Badania wybranych właściwości tworzyw mikroporowatych.....	27
2.2.1. Metody badań wybranych właściwości fizycznych.....	27
2.2.2. Metody badań wybranych właściwości mechanicznych.....	28
2.3. Ocena aktualnego stanu literatury.....	29
3. Program i metodyka badań .....	31
3.1. Cele i teza badawcza .....	31
3.2. Plan i metodyka badań.....	31
3.2.1. Charakterystyka badań.....	32
3.2.2. Czynniki badawcze .....	32
3.2.3. Tworzywo badane .....	35
3.2.4. Środek mikroporujący.....	37
3.3. Prowadzenie pomiarów i sposoby obliczeń.....	38
3.3.1. Badania procesu wytlaczania mikroporującego.....	38
3.3.2. Badania wybranych właściwości wycieczyny mikroporowatej .....	40
4. Badania procesu wytlaczania mikroporującego.....	42
4.1. Stanowisko badawcze .....	42
4.2. Przebieg procesu wytlaczania mikroporującego.....	44
4.3. Wyniki badań.....	45
4.4. Analiza oraz interpretacja wyników badań.....	49
4.5. Wnioski i ustalenia.....	56
5. Badania wybranych właściwości wycieczyny mikroporowatej .....	57
5.1. Badania gęstości.....	57
5.1.1. Charakterystyka badań.....	57
5.1.2. Wyniki badań.....	57
5.1.3. Analiza i interpretacja wyników badań.....	59
5.2. Badania stopnia sporowacenia.....	61
5.2.1. Charakterystyka badań.....	62
5.2.2. Wyniki badań.....	62
5.2.3. Analiza i interpretacja wyników badań.....	63
5.3. Badania twardości.....	65
5.3.1. Charakterystyka badań.....	65
5.3.2. Wyniki badań.....	65
5.3.3. Analiza i interpretacja wyników badań.....	67
5.4. Badania wytrzymałości na rozciąganie.....	69

5.4.1. Charakterystyka badań.....	69
5.4.2. Wyniki badań.....	69
5.4.3. Analiza i interpretacja wyników badań.....	70
5.5. Wnioski i ustalenia.....	73
6. Badania struktury fizycznej wytloczyny mikroporowatej .....	75
6.1. Charakterystyka badań.....	75
6.2. Stanowisko badawcze .....	77
6.3. Wyniki badań.....	78
6.4. Analiza i interpretacja wyników badań.....	84
6.5. Wnioski i ustalenia.....	87
7. Podsumowanie, wnioski końcowe oraz zakończenie.....	90
7.1. Podsumowanie .....	90
7.2. Wnioski końcowe.....	91
7.2.1. Wnioski poznawcze .....	91
7.2.2. Wnioski uytylitarne.....	92
7.3. Zakończenie .....	93
Literatura.....	95
Wykaz ilustracji .....	103
Wykaz tabel .....	105

## Streszczenie

Obecnie wytwarzane kształtowniki takie jak rury, kable, pręty i inne wykonywane są z tworzyw termoplastycznych litych. Ze względu na właściwości fizyczne, mechaniczne oraz użytkowe są one wykonywane głównie z poliolefin oraz poli(chloroku winylu) w procesie wytłaczania konwencjonalnego.

W celu nadania kształtownikowi struktury dwufazowej, tj. tworzywo polimerowe – mikropory należy proces wytłaczania konwencjonalnego zastąpić procesem wytłaczania mikroporującego. Odbywa się to poprzez zmianę niektórych warunków procesu wytłaczania, takich jak temperatura poszczególnych stref układu uplastyczniającego wytłaczarki i stref głowicy wytłaczarskiej oraz dzięki wprowadzeniu do tworzywa przetwarzanego środka mikroporującego w postaci mikrosfer, które zwiększają wielokrotnie swoją objętość w warunkach procesu wytłaczania. Następuje wówczas zmiana struktury wytłoczyny z litej na porowatą w całym lub częściowym (lita warstwa wierzchnia i mikroporowaty rdzeń) jej przekroju.

Proces wytłaczania mikroporującego polega na wprowadzeniu do tworzywa wejściowego środka mikroporującego, czyli substancji, która pod wpływem odpowiedniej temperatury procesu wrze lub rozkłada się, wydzielając produkty gazowe, powodujące zmianę struktury tworzywa polimerowego.

Zmiana struktury tworzywa z litej na mikroporowatą skutkuje otrzymaniem nowych właściwości fizycznych, mechanicznych oraz użytkowych wytworów. Należą do nich między innymi mały skurcz przetwórczy, lepsze właściwości tłumiące i izolacyjne, a także mniejsza palność oraz chłonność wody i oleju. Powstała w tym procesie wytłoczyna ma zredukowaną gęstość, co skutkuje zmniejszeniem zużycia tworzywa przy zachowaniu takiej samej grubości powłoki oraz przy jednoczesnym zmniejszeniu zużycia energii elektrycznej.

## Abstract

Currently produced polymer shapes, pipes, cables and plates are made from solid thermoplastic materials. Because of physical, mechanical and functional properties low density polyethylene (PE-LD), high density polyethylene (PE-HD) and poly(vinyl chloride) (PVC) are used. This kind of shapes are made by conventional extrusion process.

In order to make shapes diphasic structure i.e. plastic-micropores conventional extrusion process must be replaced with the microcellular extrusion process. This occurs through the change of selected extrusion process conditions as temperature of particular plasticizing system zones and extruder head zones and owing to inserting into plastic special blowing agent (porophor) in the form of microspheres. This type of porophor increases its volume repeatedly and then

ensue change of extruder product structure from solid into microcellular along the whole or partial (solid topcoat and a microcellular core) section.

Microcellular extrusion process rest on inserting into the input plastic the blowing agent, i.e. a substance which in the transformation process boils or decomposes under increased temperature, emitting gas products which cause changes in the microstructure of the plastic.

As far as blowing agents are concerned, the type and quantity of inserted porophors play significant role, inasmuch as they exert influence on the final density of microcellular plastic and determine the choice of microcellular method. During the selection the method of its proportioning, type of input plastic, temperature of its decomposition and construction of plasticizing system should be taken into consideration.

The change of the polymer structure from solid into microcellular effects in obtaining new physical and functional properties of the product i.e. reduced mass of the product and reduced wear, improved dampening properties (heat, noise) and reduced processing contraction, low water and oil absorptivity and higher flammability. Lower density of the extruder product caused decreasing of polymer material consumption with simultaneous reduction in their production costs.



## Spis ważniejszych oznaczeń i symboli

- $\dot{G}$  - natężenie masowe wypływu wyczołczyny z głowicy wytaczarskiej
- $\dot{W}$  - natężenie objętościowe wypływu wyczołczyny z głowicy wytaczarskiej
- $v$  - szybkość obrotowa ślimaka
- $D_d$  - średnica dyszy głowicy wytaczarskiej
- $F_r$  - siła zrywająca wyczołczynę
- $\varepsilon_r$  - wydłużenie względne przy zerwaniu wyczołczyny
- $\Delta l_r$  - przyrost długości odcinka pomiarowego wyczołczyny w chwili zerwania
- $\sigma_r$  - wytrzymałość na rozciąganie wyczołczyny
- $A_0$  - początkowe pole powierzchni przekroju poprzecznego
- $V_c$  - objętość całkowita wyczołczyny mikroporowatej
- $H$  - twardość wyczołczyny mikroporowatej
- $\rho_t$  - gęstość normalna tworzywa badanego
- $\rho_p$  - gęstość pozorna wyczołczyny mikroporowatej
- $\rho_n$  - gęstość normalna wyczołczyny litej
- SP - stopień sporowacenia wyczołczyny mikroporowatej
- SM - środek mikroporujący
- $\beta$  - efekt Barusa
- $T_1 \div T_5$  - temperatura układu uplastyczniającego wytłaczarki w poszczególnych strefach i głowicy wytłaczarskiej
- $D_m$  - średnica mikroporów wyczołczyny mikroporowatej
- P - udział powierzchniowy mikroporów
- PE-LD - polietylen małej gęstości
- PE-HD - polietylen dużej gęstości
- PVC - poli(chlorek winylu)
- C - pojemność cieplna tworzywa
- n - liczebność próby
- p - poziom ufności
- $\alpha$  - poziom istotności
- S - odchylenie standardowe wyników pomiarów

# 1. Wprowadzenie

Różnego rodzaju kształtowniki, rury, płyty, pręty, kable oraz przewody są wytwarzane z różnego rodzaju tworzyw polimerowych w zależności od zastosowania. Do najczęściej stosowanych tworzyw należą polietylen małej (PE-LD) oraz dużej gęstości (PE-HD), a także poli(chlorek winylu) (PVC). Tworzywa te znajdują tak szerokie zastosowanie ze względu na ich dobre właściwości mechaniczne, przetwórcze i użytkowe, a także dostępność na rynku.

Ze względu jednak na coraz to nowsze kierunki zastosowań, potrzebę zmiany lub polepszenie określonych właściwości oraz wymagania, jakie stawiane są tego typu wytworom konieczna staje się modyfikacja tworzywa. W procesie wytłaczania modyfikację wytworów można uzyskać przez zmianę warunków technologicznych procesu, cech konstrukcyjnych elementów układu uplastyczniającego i narzędzi przetwórczych, a także przez stosowanie środków pomocniczych o szerokim zakresie oddziaływania na tworzywo przetwarzane.

Modyfikacja polegająca na dodaniu środków pomocniczych odbywa się poprzez wprowadzenie tych materiałów podczas przetwarzania tworzywa lub też bezpośrednio podczas jego produkcji. Do środków tych zalicza się modyfikatory fizyczne poprawiające głównie udarność, podatność na formowanie cieplne, czy też odkształcalność [11, 12, 76, 79].

Oprócz tak popularnych środków pomocniczych, jak na przykład węglan wapnia, sadza, grafit, dwutlenek krzemu, dwutlenek molibdenu, mika, talk, mączka drzewna, włókna szklane, włókna naturalne i inne, jako modyfikatory stosuje się również nowe środki. Należą do nich między innymi mikrosfery z popiołów lotnych [52], które powodują zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie i udarności oraz zwiększenie współczynnika sprężystości i twardości. Innym napełniaczem są puste mikrokulki [10] ze szkła niskoalkalicznego o średnicy 17 $\mu$ m, które wytrzymują ciśnienie izostatyczne 200 MPa i mogą być stosowane we wszystkich procesach przetwórstwa tworzyw. Powodują one zmniejszenie masy wytworu nawet o 30% bez pogarszania jego jakości. Kolejnym modyfikatorem są nanorurki węglowe [10], mające strukturę jedno- lub wielowarstwową, stosowane w celu wzmocnienia i polepszenia właściwości mechanicznych wytworu.

Dużą, odrębną grupę wśród wyżej wymienionych materiałów stanowią środki porujące i mikroporujące, nazywane również porofoarami [24, 49, 74]. Różnią się one rozmiarem powstałych w procesie porów. Na skutek wydzielenia się produktów gazowych w czasie przetwórstwa, powodują one zmiany w strukturze tworzywa prowadzące do zmniejszenia gęstości tworzywa polimerowego przy jednoczesnym zachowaniu dużej sztywności, małej przewodności cieplnej oraz zadowalającej wytrzymałości mechanicznej i współczynnika sprężystości. Środki mikroporujące mają postać proszku, granulatu lub mikrosfer – obecnie dopiero wprowadzanych na rynek. Tworzywa modyfikowane środkami mikroporującym mają dobre właściwości tłumiące

i izolacyjne [17, 24]. Charakteryzują się zmniejszoną nasiąkliwością, palnością oraz mniejszym skurczem przetwórczym [23, 34].

Należy zauważyć, że mikrosfery są bardzo ważne oraz stosowane nie tylko w przetwórstwie tworzyw polimerowych, ale również w diagnostyce medycznej. Na przykład dr hab. T. Basińska z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi prowadziła badania właściwości oraz wykorzystania hydrofilowych mikrosfer polimerowych, których rozmiary były rzędu  $200 \div 1000$  nm [13].

Wzrastające zainteresowanie tworzywami porowatymi oraz sposobem ich wytwarzania spowodowało powstanie nowej metody przetwórstwa, jaką jest wytłaczanie mikroporujące. Wytłaczanie mikroporujące tworzyw termoplastycznych jest w ostatnich latach jedną z szybciej rozwijających się metod przetwórstwa tych tworzyw. Ma ono na celu otrzymywanie głównie różnych kształtowników i powłok mikroporowatych o zmniejszonej gęstości, pozbawionych zapadnięć na powierzchni wytłoczyny oraz wykazujących minimalny skurcz przetwórczy przy jednoczesnym zachowaniu zbliżonych właściwości wytworów wytłaczanych metodą konwencjonalną. Powstała w wyniku wytłaczania mikroporującego struktura jest mikroporowata. Proces ten określa się jako wytłaczanie mikroporujące ze względu na stosowane środki mikroporujące w postaci mikrosfer mających rozmiary  $25 \div 45$   $\mu\text{m}$  oraz z powodu powstałej w wyniku procesu struktury mikroporowatej, w której mikropory są rozmiarów rzędu  $80 \div 120$   $\mu\text{m}$ . Ciągły rozwój wytłaczania mikroporującego w zakresie procesu oraz konstrukcji elementów wchodzących w skład linii technologicznych stwarza nowe możliwości w zakresie badań naukowych.

Maszyny, urządzenia, pojazdy lub w pewnej mierze obiekty latające tworzy się z wykorzystaniem litych, niekiedy stosunkowo ciężkich materiałów. Jednak dla tych konstrukcji ciężar ma bardzo istotne znaczenie, dlatego też dąży się do obniżenia ich ciężaru, co wpływa zarówno na koszty wytwarzania, jak i na koszty ich eksploatacji. Sprostać temu mogą tworzywa porowate, a zwłaszcza mikroporowate, które ze względu na swoje właściwości mogą być zastosowane głównie tam, gdzie istnieje potrzeba zredukowania masy wytworu [5, 85, 105].

Stan literatury dotyczącej wytłaczania mikroporującego jest stosunkowo bardzo skromny. Pierwsza w Polsce książka dotycząca tworzyw porowatych została wydana już w 1963 roku [58], jednak nie ma w niej nawet wzmianki o wytłaczaniu porującym, nie mówiąc o mikroporującym. Pierwszy artykuł naukowy w języku polskim został opracowany przez W. Przybylskiego [66], w którym autor przedstawia wyniki badań właściwości tworzywa porowatego (polistyrenu) wytworzonego metodą formowania. Jeden z pierwszych wynalazków związany z porowaniem tworzyw polimerowych został opatentowany już w 1957 roku [107], jednak dotyczył sposobu wytwarzania gumy porowatej z dodatkiem poroforów w postaci wodnych roztworów w procesie walcowania.

Współcześnie zagadnienia wytłaczania porującego zostały przedstawione w Polsce w pracach T. Garbacza [31÷42, 116÷118], A. Tor [95÷99, 115÷118] oraz M. Bielińskiego [15÷20], który w książce pt. „Techniki porowania tworzyw termoplastycznych” [20] zebrał i przedstawił wiadomości aktualne, choć wybrane. Tematykę wytłaczania porującego poruszyli również w swoich pracach R. Sikora [74÷83] oraz J.W. Sikora [70÷73], definiując i opisując poszczególne materiały polimerowe, metody ich przetwórstwa oraz budowę narzędzi i przedstawiając to w formie kompendium.

## 2. Aktualny stan literatury

### 2.1. Charakterystyka procesu wytłaczania mikroporującego

Proces wytłaczania mikroporującego tworzyw termoplastycznych jest przedmiotem badań naukowych, jeszcze mało rozwiniętych, których rezultaty zostały przedstawione w niewielu opracowaniach. Proces ten jest w ostatnich latach, jedną z szybciej rozwijających się metod przetwórstwa tych tworzyw. Ma on na celu otrzymanie kształtowników i powłok mikroporowatych o zmniejszonej gęstości oraz pozbawionych zapadnięć na powierzchni wytłoczyny i wykazujących minimalny skurcz, przy jednoczesnym zachowaniu zbliżonych właściwości do wytworów wytłaczanych metodą konwencjonalną. W celu uzyskania struktury mikroporowatej modyfikuje się właściwości wytłoczyny głównie poprzez zastosowanie odpowiedniego tworzywa oraz wprowadzenie do niego środków pomocniczych [20, 37, 76, 97].

Jednak zagadnienia związane z procesem wytłaczania mikroporującego, w którym środkiem pomocniczym są mikrosfery nie były dotychczas badane, a nieliczne opracowania dotyczące tej problematyki zawierają jedynie ogólne informacje nie podparte wynikami badań [9, 13, 21, 73].

Proces wytłaczania mikroporującego polega na dodaniu do tworzywa wejściowego środka mikroporującego, nazywanego również poroforem, zawierającego gaz, który w odpowiednich warunkach procesu wytłaczania rozpręża się, a mikrosfery rozszerzają się, zwiększając swoje wymiary kilkakrotnie.

W wyniku tego procesu przetwórczego otrzymanemu wytworowi nadaje się strukturę dwufazową, zmieniając ją z litej na mikroporowatą. Nowa struktura tworzywa może być mikroporowata w całym jego przekroju lub też mieć litą warstwę zewnętrzną i mikroporowaty rdzeń. W przypadku kształtowników tj. np. powłoka kabla lub przewodu nowa struktura wytworu może być wielowarstwowa. Dla powłoki kabla trójwarstwowej można wyróżnić warstwę wierzchnią zewnętrzną litą, mikroporowaty rdzeń oraz warstwę wierzchnią wewnętrzną również litą, stykającą się z żyłą. Natomiast w powłoce kabla pięciowarstwowej można wyszczególnić następujące warstwy: wierzchnią zewnętrzną litą (stykającą się z otoczeniem); przejściową litą z narastającą w głąb mikroporowatością; mikroporowatą (rdzeń); drugą przejściową mikroporowatą z malejącą mikroporowatością oraz ponownie warstwę wierzchnią litą (stykającą się z żyłą lub innym elementem kabla).

W celu nadania tworzywu struktury mikroporowatej należy wprowadzić gaz, w odpowiedniej postaci, do tworzywa, spowodować jego rozkład w tworzywie, wstępnie uformować strumień tworzywa według założonego kształtu i wymiarów, spowodować wydzielenie się gazu w postaci drobnych pęcherzyków, następnie ochłodzić i zestalić wytwór mikroporowaty i ostatecznie

poddać go obróbce wykańczającej. Proces powstawania mikroporów występuje w ostatniej strefie układu uplastyczniającego wylączarki [17, 33, 98].

Środek mikroporujący może być wprowadzany do tworzywa w procesie jego wytwarzania lub też może być dostarczany bezpośrednio do układu uplastyczniającego wylączarki, ale zawsze w postaci proszku, granulatu lub mikrosfer.

Stosowane w procesie wylączania mikroporującego środki podlegają takim samym, głównym procesom jak tworzywo przetwarzane, tj. nagrzewaniu, homogenizowaniu, sprężaniu i transportowaniu [74, 75, 81] jeszcze przed wydzielaniem gazu. Gdy w odpowiedniej temperaturze rozpoczyna się proces wydzielania gazu, będący procesem dodatkowym, egzo- lub endotermicznym, tworzące się mikropory rozpuszczają się w tworzywie dzięki ciśnieniu i zwiększeniu powierzchni. Ważną rolę w procesie mikroporowania mogą pełnić nukleanty (drobnoziarniste substancje stałe), wokół których powstają mikropory. Wprowadza się je do tworzywa przed procesem wylączania, często jednocześnie ze środkiem mikroporującym. Odpowiednio dobrany rodzaj i ilość nukleantów zapewniają powstanie oczekiwanej struktury mikroporowatej w tworzywie [16, 78].

Zmiana mikrostruktury tworzywa odbywa się również poprzez odpowiednie dobranie warunków procesu wylączania mikroporującego, głównie rozkładu temperatury w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego oraz strefach głowicy wylączarskiej, a także dzięki cechom konstrukcyjnym maszyn i narzędzi wykorzystywanych w tym procesie. Odpowiednio dobrane tworzywo wejściowe, środek mikroporujący i ewentualnie nukleidujący, warunki procesu wylączania oraz konstrukcja narzędzi umożliwiają otrzymanie wytworów o nowych właściwościach modyfikowanych, sterowanych w żądanym kierunku.

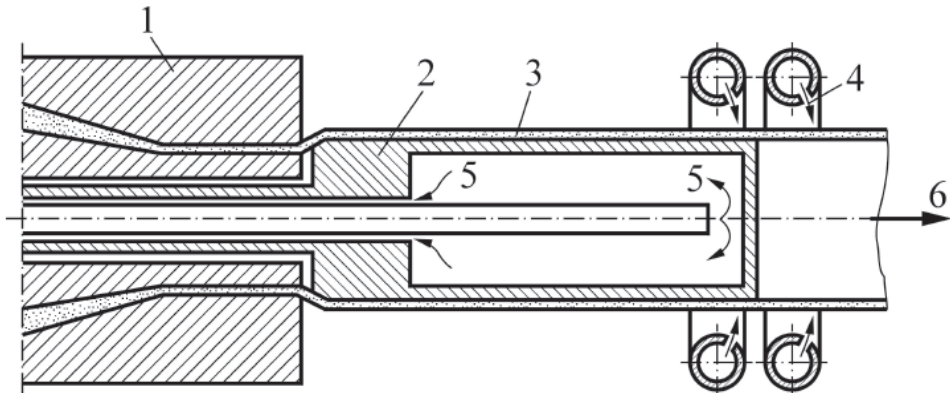
Istotną rolę w procesie wylączania mikroporującego odgrywa temperatura poszczególnych stref układu uplastyczniającego wylączarki oraz stref głowicy wylączarskiej. Jej wartość winna być bliska temperatury rozkładu środka mikroporującego, jednak musi być dobrana tak, aby porofor uległ rozkładowi w odpowiedniej strefie układu uplastyczniającego wylączarki. W procesie tym istotne jest, aby wartość temperatury głowicy wylączarskiej była niższa od temperatury ostatniej strefy układu uplastyczniającego wylączarki [36]. Powoduje to wzrost lepkości tworzywa przetwarzanego, co zapobiega rozprężaniu się gazu znajdującego się w tworzywie przepływającym przez głowicę wylączarską [87]. Odpowiednio dobrane warunki wylączania pozwalają na otrzymanie wylóczyny o odpowiedniej strukturze mikroporowatej z litą powierzchnią zewnętrzną. Zmniejszenie lub zwiększenie sporowacenia struktury wytworu odbywa się poprzez stopniowe dozowanie środka mikroporującego oraz regulację szybkości obrotowej ślimaka wylączarki.

Strumień tworzywa przetwarzanego z zawartym w nim mikroporoforem jest transportowany pod ciśnieniem do głowicy wylączarskiej. Wartość tego ciśnienia powinna być na tyle duża, aby gaz znajdujący się wewnątrz

mikroporoforu nie wydzielił się w postaci odrębnej fazy w strumieniu tworzywa, gdyż na skutek naprężenia ścinającego w przepływającym tworzywie przegrody rozdzielające pęcherzyki gazu uległyby zniszczeniu mechanicznemu. Ciśnienie w tworzywie rośnie intensywnie wzdłuż układu uplastyczniającego wylączarki, nieco spada w końcowej części układu i w pierwszej strefie głowicy wylączarskiej i następnie spada gwałtownie w dyszy głowicy, aż do wartości ciśnienia atmosferycznego.

W procesie wylączania kształowników oraz powłok, kształt i wymiary przekroju poprzecznego wylóczyny nadaje wstępnie głowica wylączarska, uwzględniając przy tym efekt Barusa oraz zjawisko skurczu przetwórczego, jednak nie jest to jeszcze układ stabilny. W celu otrzymania wylóczyny mikroporowatej z jednolitą, pozbawioną mikroporów powierzchnią zewnętrzną oraz o żądanych wymiarach i kształcie, konieczne staje się utrwalenie jej poprzez szybkie ochłodzenie oraz zestalenie w procesie kalibrowania [76, 89]. Stosowane w linii technologicznej wylączania mikroporującego urządzenia kalibrujące [81] mają za zadanie schłodzić wylóczynę do takiej temperatury, która zapewni jej stabilność kształtową i wymiarową. Dobór kalibratora warunkuje metoda kalibrowania, odpowiednie rozwiązanie konstrukcyjne oraz metoda mikroporowania.

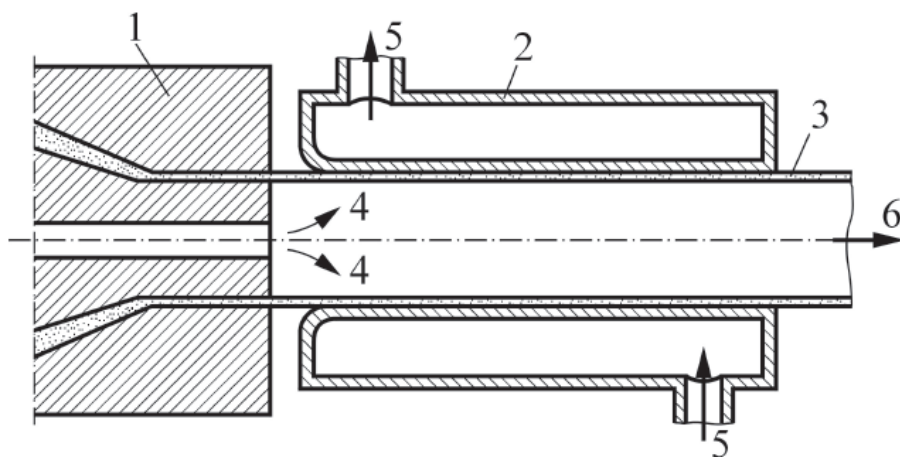
Kalibrowanie wewnętrzne polega na przeprowadzeniu wylóczyny o przekroju otwartym po chłodzącym trzpieniu kalibratora o określonej średnicy i długości oraz z odpowiednim dociskiem (rys. 2.1). Docisk wylóczyny do trzpienia kalibrującego jest spowodowany kurczeniem się wylóczyny podczas ochładzania.



**Rys. 2.1. Schemat procesu kalibrowania wewnętrznej:** 1 – korpus głowicy wylączarskiej, 2 – trzpień kalibrujący, 3 – wylóczyna, 4 – powietrze sprężone, 5 – woda chłodząca, 6 – kierunek ruchu wylóczyny[81]

Natomiast podczas kalibrowania zewnętrznego wytłoczyna po opuszczeniu głowicy wylacarskiej jest przeprowadzana przez chłodzącą tuleję kalibrującą (rys. 2.2). Na skutek różnicy temperatury pomiędzy wytłoczyną a powierzchnią tulei następuje ochładzanie kształtownika i utwalanie jego kształtu i wymiarów.

W celu zwiększenia efektów kalibrowania ważne jest, aby wytłoczyna przechodząca przez kalibrator była dociskana do jego powierzchni wewnętrznej. Determinuje to dalszy podział kalibrowania zewnętrznego na kalibrowanie ciśnieniowe, w którym następuje wprowadzenie do wnętrza wytłoczyny powietrza pod ciśnieniem oraz kalibrowanie próżniowe, podczas którego obniża się ciśnienie w obszarze pomiędzy wytłoczyną a tuleją [31].



**Rys. 2.2.** Schemat procesu kalibrowania zewnętrznego: 1 – korpus głowicy wylacarskiej, 2 – tuleja kalibrująca, 3 – wytłoczyna pusta, 4 – powietrze sprężone, 5 – woda chłodząca, 6 – kierunek ruchu wytłoczyny [81]

Proces wytłaczania mikroporującego ma zastosowanie podczas wytwarzania różnego rodzaju kształtowników, w których istnieje potrzeba znacznego obniżenia gęstości wytworu lub zmiany wybranych właściwości fizycznych, w tym zwłaszcza mechanicznych lub użytkowych wytłoczyny [3, 7, 12, 43, 47, 50, 110, 111, 121÷125].

Podczas wytłaczania mikroporującego kabli telekomunikacyjnych z powłoką z polietylenu [12, 34] obniżenie stałej dielektrycznej izolacji prowadzi do zmniejszenia wartości pojemności kabli, co następnie prowadzi do zmniejszenia ich tłumienności. W kablach o jednakowej pojemności grubość izolacji z tego tworzywa jest mniejsza w porównaniu z izolacją z tworzywa litego, wpływając tym samym na zmniejszenie wymiarów geometrycznych oraz powodując oszczędności materiałowe.



Proces ten jest również stosowany do wytwarzania płyt porowatych przy wykorzystaniu metody porowania swobodnego. Otrzymane w tym procesie płyty charakteryzują się regularną mikroporowatą strukturą wewnętrzną o zamkniętych mikroporach oraz gładką i stosunkowo twardą powierzchnią zewnętrzną. Tego typu elementy zawierające środek mikroporujący mają małą gęstość, niedużą chłonność wody, odporność na korozję i chemikalia oraz są trudno palne [5]. Zawartość środka mikroporującego nie powoduje pogorszenia właściwości warstwy wierzchniej wytworu dzięki czemu wytłoczyny te charakteryzuje nieduże przewodnictwo cieplne, dobra izolacyjność a także dużą odporność na czynniki atmosferyczne.

Obecnie wytwarzane kształtowniki, takie jak rury optotelekomunikacyjne (rury osłonowe) muszą odznaczać się dużą wytrzymałością mechaniczną, dużą odpornością na działanie substancji chemicznych, odpornością na niskie temperatury, dobrymi właściwościami izolacyjnymi oraz jednocześnie niskim kosztem wytwarzania. Obniżenie kosztów możliwe jest w zasadzie jedynie poprzez zmniejszenie masy wytłoczyny, którą zapewnia zastąpienie konwencjonalnego procesu wytłaczania procesem współwytłaczania mikroporującego. Otrzymane wówczas rury mają budowę trójwarstwową, z których porowata jest warstwa środkowa, natomiast warstwa zewnętrzna i wewnętrzna jest lita. Warstwa mikroporowata stanowi wówczas ok. 55% masy całej rury oraz ok. 72% jej objętości. Taka budowa ścianki rury umożliwia zachowanie wymaganych właściwości rur litych a jednocześnie w znaczny sposób obniża koszty materiałowe [3, 43, 70].

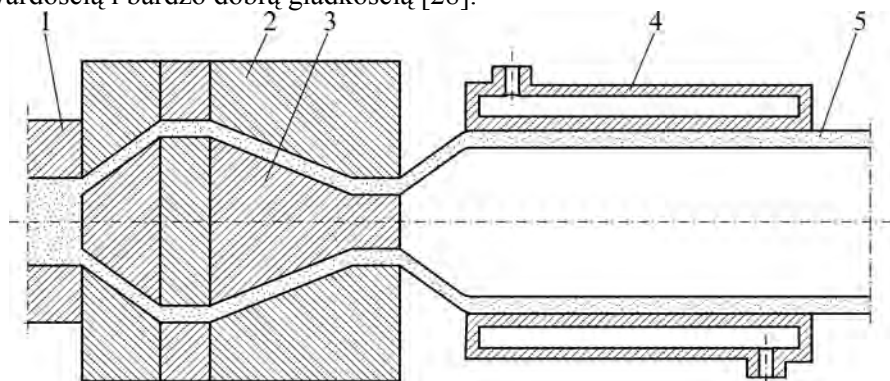
### **2.1.1. Metody wytłaczania mikroporującego**

W zależności od struktury otrzymanej wytłoczyny wyróżnia się następujące metody wytłaczania mikroporującego [81]:

- porowania swobodnego,
- porowania do wewnątrz,
- porowania częściowego,
- współwytłaczania.

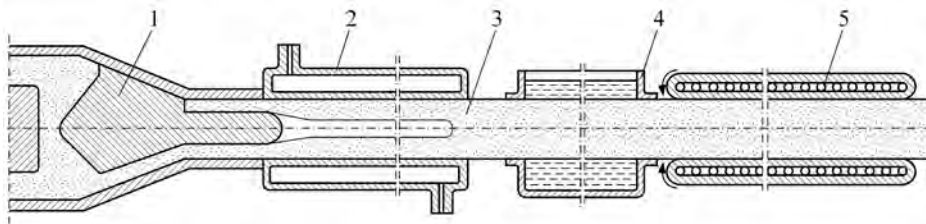
W metodzie porowania swobodnego (rys. 2.3), opatentowanej przez firmę Société Armosing w 1970 r. [121], tworzywo uplastycznione podlega wytłaczaniu, w czasie którego w całym przekroju wytłoczyny tworzy się porowata struktura, której rozrost jest ograniczony poprzez chłodzenie kształtownika. W wyniku tej metody powstaje wytwór porowaty, mający gęstość normalną w warstwie zewnętrznej a małą w okolicach rdzenia. Ten sposób wytłaczania porującego jest stosowany do wytwarzania kształtowników prostych, głównie z PVC o grubości ścian od 2 ÷ 6 mm np. płyt. W przypadku tej metody jest konieczne stosowanie dyszy głowicy wytłaczarskiej o mniejszym przekroju poprzecznym w stosunku do przekroju poprzecznego kanału kalibratora.

Wytłaczanie porujące przeprowadzone metodą porowania do wewnątrz, jest nazywane też metodą Celluka i opatentowane przez UGINE Kuhlmann (rys. 2.4) [108]. W metodzie tej następuje intensywne chłodzenie wytłoczyny w kalibratorze na całej jej powierzchni bezpośrednio po opuszczeniu dyszy. Ma to na celu nadanieżądanego kształtu wytłoczynie poprzez hamowanie rozrostu poroforu oraz uniknięcie powstawania struktury porowatej na powierzchni kształtownika. Stosowana w tej metodzie głowica wytłaczarska jest zaopatrzona w trzpień, służący do kształtowania pustego obszaru wewnętrznego w tworzywie wytłaczanym. Bezpośrednio za głowicą wytłaczarską jest usytuowany współosiowo kalibrator, którego przekrój odpowiada przekrojowi dyszy głowicy wytłaczarskiej, nadając wytłaczanemu tworzywukształt ostateczny. W wyniku tej metody otrzymuje się wytłoczną porowatą z litą warstwą zewnętrzną. Zmiana intensywności chłodzenia wytłoczyny umożliwia zmianę grubości warstwy litej w zakresie od 0,1 do 1 mm. Kształtowniki otrzymywane tą metodą charakteryzuje bardzo dobra jakość powierzchni zewnętrznej, gdyż cienka warstwa zewnętrzna odznacza się odpowiednią twardością i bardzo dobrą gładkością [28].



**Rys. 2.3.** Schemat fragmentu linii technologicznej do wytłaczania wytworów porowatych metodą porowania swobodnego: 1 – dysza głowicy, 2 – osłona, 3 – rdzeń, 4 – urządzenie kalibrujące, 5 – wytłoczyna porowata [20]

Podczas porowania metodą do wewnątrz wymiary zewnętrzne wytłoczyny są identyczne między wyjściem z dyszy głowicy wytłaczarskiej a wejściem do urządzenia kalibrującego. Intensywność chłodzenia w tym przypadku decyduje o grubości litej warstwy wierzchniej wytłoczyny, gdyż podczas tego procesu na jej powierzchni nie tworzą się pory. Natomiast przy porowaniu swobodnym czas rozrostu porów jest wydłużony dzięki większej odległości pomiędzy głowicą wytłaczarską a kalibratorem [40].



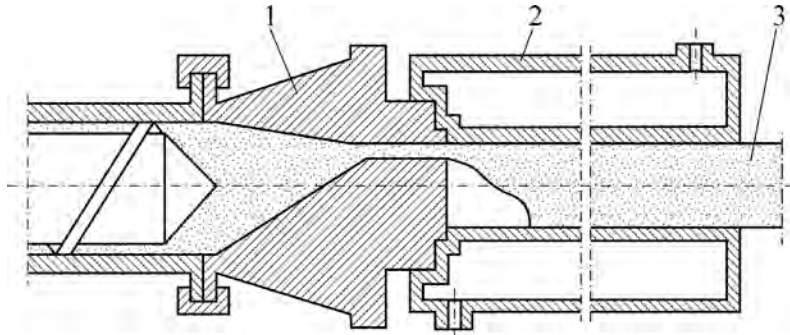
**Rys. 2.4.** Schemat fragmentu linii technologicznej do wytłaczania kształtowników mikroporowatych metodą do wewnątrz: 1 – rdzeń, 2 – urządzenie kalibrujące, 3 – wytłoczyna porowata, 4 – urządzenie chłodzące, 5 – odciąg gąsienicowy [108]

Proces wytłaczania porującego może odbywać się również przy wykorzystaniu metody porowania do wewnątrz [43]. Umożliwia ona wytwarzanie kształtowników wielowarstwowych, w których jedna warstwa jest porowata a pozostałe lite. Proces ten odbywa się na standardowych liniach wytłaczarskich, jednak koniecznością jest wyposażenie ich w specjalne głowice wytłaczarskie oraz wydłużenie kalibrowania.

Grubość otrzymanej warstwy zewnętrznej litej można regulować konstrukcją głowicy, a mianowicie [115] przesuwając dysze w kierunku jednej z powierzchni wytłoczyny zwiększa się intensywność chłodzenia tej powierzchni, w związku z tym powstaje grubsza warstwa zewnętrzna lita.

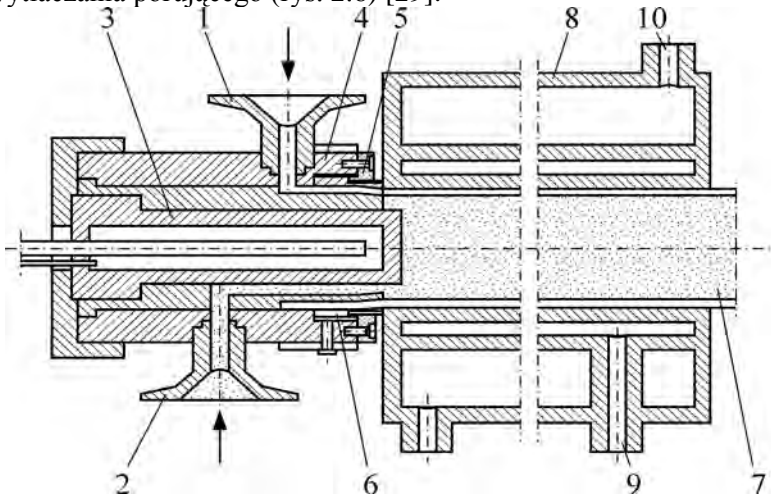
Modyfikacja tej metody uwzględnia zastosowanie głowicy wytłaczarskiej obrotowej skokowo [115], składającej się z czterech połączonych części głównych, a mianowicie: kołnierza pierścieniowego, korpusu, tulei i wkładki kształtowej. Kołnierz pierścieniowy tworzy połączenie ruchome z cylindrem układu uplastyczniającego wytłaczarki, umożliwiając powolny i ciągły obrót głowicy wokół własnej osi wzdłużnej.

Otrzymywanie wytłoczyny porowatej jest możliwe również dzięki połączeniu metod porowania swobodnego oraz Celluka (rys. 2.5). Metoda ta nosi nazwę porowania częściowego i pozwala na wytłaczanie kształtowników z warstwą zewnętrzną częściowo litą. W tym przypadku intensywne chłodzenie wytłoczyny następuje w określonej jej części, natomiast pozostała część jest porowana w sposób swobodny [120].



**Rys. 2.5.** Schemat wytłaczania wytworów porowatych metodą porowania częściowego: 1 – głowica wylaczarska, 2 - urządzenie kalibrujące, 3 – wytłoczyna porowata [120]

Kształtowniki oraz powłoki porowate mogą być również wytwarzane metodą współwytłaczania porującego (rys. 2.6) [29].



**Rys. 2.6.** Schemat współwytłaczania; 1 - końcówka pierwszego układu uplastyczniającego (tworzywo bez poroforu), 2 - końcówka układu uplastyczniającego (tworzywo z poroforem), 3 - rdzeń, 4 - korpus głowicy, 5 - pierścień, 6 - tuleja, 7 – wytłoczyna porowata, 8 - urządzenie kalibrujące, 9 - dopływ wody chłodzącej, 10 - odpływ wody chłodzącej [97]

W zależności od zastosowanej metody wytłaczania porującego oraz ilości użytego środka porującego, wytłoczone kształtowniki oraz powłoki porowate wykazują odmienne właściwości. Wytwory otrzymane za pomocą metody porowania do wewnątrz odznaczają się większą twardością, odpornością na światło i warunki atmosferyczne oraz chropowatością powierzchni. Natomiast elementy wytwarzane metodą porowania swobodnego mogą mieć większy stopień sporowacenia.

### 2.1.2. Głowice do wytłaczania mikroporującego

Wymagania technologiczne wytłaczania kształtowników i powłok mikroporowatych, narzucają specyficzny sposób konstruowania głowic do wytłaczania mikroporującego. Głowice te muszą spełnić dwa podstawowe warunki [20, 33, 71]:

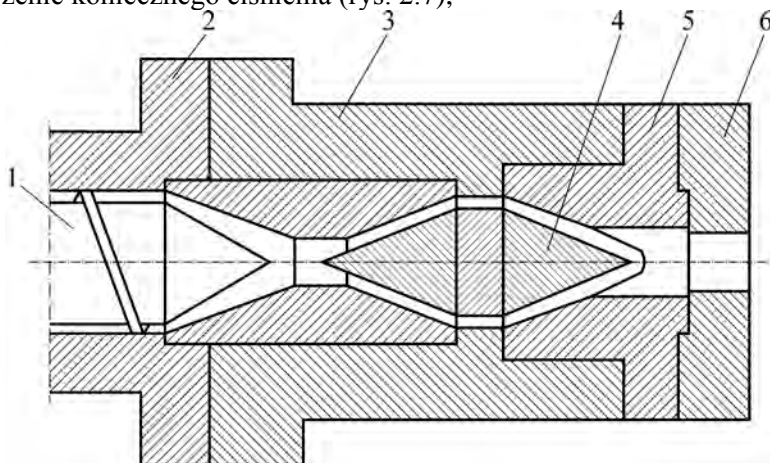
- przekroje poprzeczne kanałów głowicy powinny być stosunkowo duże, aby nie następował w nich znaczny spadek ciśnienia,
- przekrój poprzeczny dyszy wytłaczarskiej musi być znacznie zmniejszony w stosunku do przekroju poprzecznego wytłoczyny mikroporowatej.

Spełnienie tych warunków umożliwia zastosowanie rdzenia stożkowego [71], który powoduje wytworzenie odpowiedniego ciśnienia podczas procesu mikroporowania, a poprzez zmianę pierścienia kształtującego otrzymuje się żądany kształt i wymiary wytłoczyny.

Do wytłaczania kształtowników mikroporowatych stosuje się następujące głowice wytłaczarskie [73]:

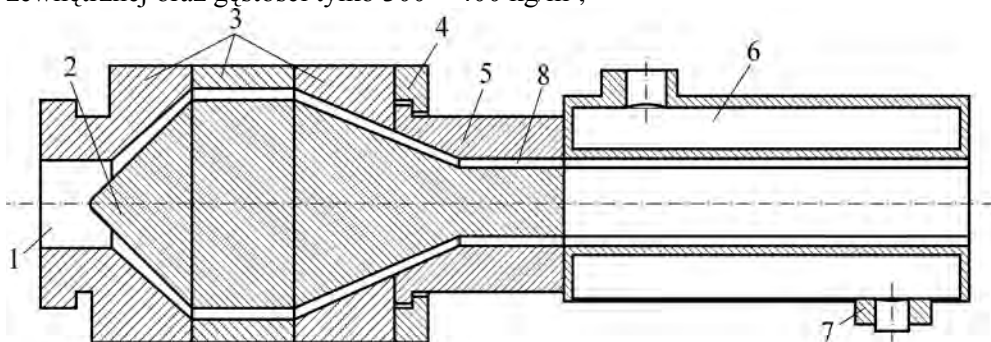
a) głowice proste, umożliwiające wytłaczanie kształtowników o cienkich ściankach i małych polach przekroju poprzecznego, strefa ograniczająca przepływ tworzywa umożliwia duże zmniejszenie ciśnienia przy wyjściu z dyszy powodując proces mikroporowania,

b) głowice proste trzpieniowe stosowane podczas wytłaczania podobnych kształtowników, których żądany kształt i wymiary otrzymuje się poprzez zmianę pierścienia kształtującego; są zaopatrzone w stożkowy rdzeń umożliwiający wytworzenie koniecznego ciśnienia (rys. 2.7),



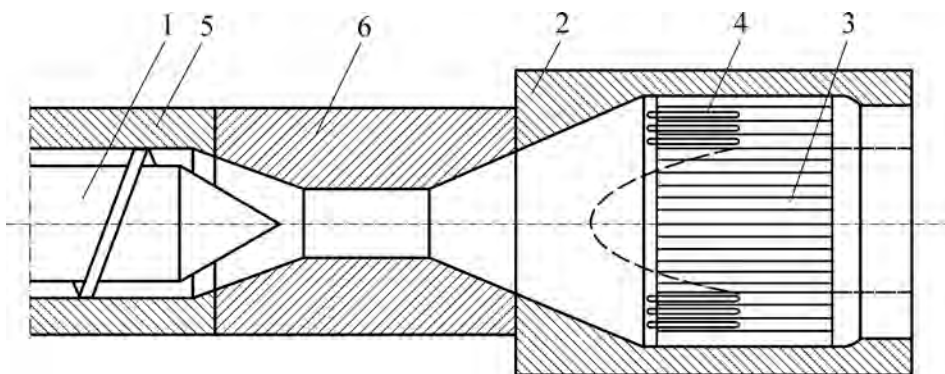
**Rys. 2.7. Schemat głowicy prostej trzpieniowej z wymiennym pierścieniem kształtującym, 1 – ślimak, 2 – cylinder wytłaczarki, 3 – korpus głowicy, 4 – rdzeń, 5 – tuleja, 6 – wymienny pierścień kształtujący [73]**

c) głowice Celluka, w których tworzywo jest wytłaczane przy znacznych oporach jego przepływu (rys. 2.8), a otrzymane kształtowniki charakteryzują się grubością ścianki powyżej 5 mm, przy zachowaniu litej powierzchni zewnętrznej oraz gęstości tylko  $300 \div 400 \text{ kg/m}^3$ ,



Rys. 2.8. Schemat głowicy wylaczarskiej Celluka: 1 - kanał wlotowy, 2 - rdzeń głowicy, 3 - korpus główny głowicy, 4 - grzejniki elektryczne, 5 - korpus dyszy, 6 - wytłoczyna porowata, 7 - urządzenie kalibrujące, 8 - dysza głowicy [73]

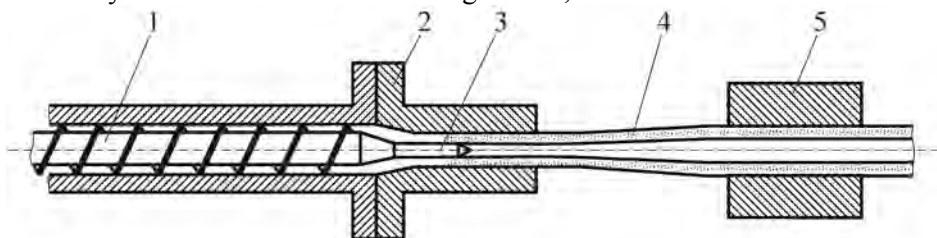
d) głowice z kratą przesłonową, umożliwiającą regulację oporu przepływu tworzywa oraz pozwalającą uzyskać większe jego ciśnienie, przy możliwie małym zredukowaniu pola przekroju poprzecznego strumienia tworzywa (rys. 2.9), ten rodzaj głowicy jest stosowany do otrzymania wytworów mikroporowatych o znacznym polu przekroju poprzecznego, dużej oraz zmiennej grubości ścianki,



Rys. 2.9. Schemat głowicy z kratą przesłonową: 1 - ślimak, 2 - głowica, 3 - kanały przepływowe w kratce przesłonowej, 4 - zaślepki kanałów, 5 - cylinder wylaczarki, 6 - łącznik [73]

e) zmodyfikowane głowice z kratą przesłonową, w których istnieje możliwość zablokowania przepływu tworzywa w odpowiednich, pojedynczych kanałach kraty, w celu otrzymywania wytworów o różnej gęstości (od 100 do 400 kg/m<sup>3</sup>) przy odmiennych polach przekroju poprzecznego lub obszarach pustych,

f) głowice z rdzeniem obrotowym, w których końcówka ślimaka, pełniąca funkcję rdzenia jest wykonana w postaci trzpienia, obracającego się w głowicy (rys. 2.10), stosowane w przypadku otrzymywania wytworów charakteryzujących się dużym przekrojem poprzecznym, dużą grubością ścianki oraz małym stosunkiem szerokości do grubości,



Rys. 2.10. Schemat zespołu: układ uplastyczniający – głowica wylączarska - kalibrator; 1 - ślimak, 2 - głowica wylączarska, 3 - rdzeń obrotowy-, 4 - wytłoczyna, 5 – kalibrator [73]

g) głowice współwylączarskie, stosowane do wytwarzania kształtowników wielowarstwowych. Zewnętrzne kanały rozdzielcze doprowadzają z jednego układu uplastyczniającego tworzywo, z którego wykonane są warstwy wewnętrzna i zewnętrzna. Natomiast tworzywo z dodatkiem środka mikroporującego jest dostarczane wewnętrznymi kanałami z drugiego układu uplastyczniającego. Formowanie warstwy mikroporowatej może się również odbywać za pomocą specjalnego rdzenia, znajdującego się w głowicy [43, 71].

### 2.1.3. Środki mikroporujące

W celu poprawnego przeprowadzenia procesu wytłaczania mikroporującego istotny jest właściwy dobór środka mikroporującego (poroforu). Rodzaj środka warunkuje temperatura jego rozkładu, tworzywo przetwarzane oraz warunki procesu. Ważne jest aby wartość temperatury rozkładu poroforu była wyższa od temperatury topnienia tworzywa przetwarzanego, ale niższa od temperatury wytłaczania tegoż tworzywa. Dalszym kryterium doboru środka mikroporującego jest metoda przetwórstwa oraz maszyny i urządzenia stosowanych w wybranym procesie.

Tworzywo porowate w stanie plastycznym, znajdujące się w układzie uplastyczniającym wylączarki oraz w głowicy wylączarskiej nie jest jeszcze układem stabilnym, gdyż w wyniku działania napięcia powierzchniowego na

granicy faz: tworzywo - gaz oraz dyfuzji, zmniejsza się ilość porów w tworzywie, ale powiększają się ich rozmiary, co jest efektem niepożądanym. Powstałe pory powiększają się do chwili osiągnięcia stanu równowagi między ciśnieniem gazu a napięciem powierzchniowym tworzywa przetwarzanego. Korzystną strukturę tworzywa o małych porach, zachowuje się w gotowym wytworze przez jak najszybsze jego ochładzanie.

Stosowane dotychczas w procesie wytłaczania środki porujące powodowały powstawanie porów o znacznych rozmiarach, widocznych okiem nieuzbrojonym. Dlatego proces wytwarzania kształtowników określano wówczas mianem wytłaczania porującego. Ponieważ podczas wytłaczania tworzyw polimerowych z dodatkiem środka mikroporującego w postaci mikrosfer powstałe mikropory mają średnicę do 120 $\mu$ m, proces ten nosi nazwę wytłaczania mikroporującego.

Środki porujące i mikroporujące podlegają w procesie wytłaczania takim samym czynnikom, jak tworzywo przetwarzane, to jest nagrzewaniu, sprężaniu, homogenizowaniu i transportowaniu, jeszcze przed przejściem w gaz. Gazy obojętne i ciecze niskowrzące mogą ulegać rozpuszczeniu w tworzywie uplastycznionym, przy czym szybkość rozpuszczania poroforu zwiększa się wraz ze wzrostem intensywności mieszania i ciśnienia gazu [21, 22]. Odpowiednie warunki procesu przetwórstwa dobiera się w dużej mierze doświadczalnie.

Środki mikroporujące, mające zastosowanie w procesie wytłaczania, dzieli się tradycyjnie, choć niezbyt ściśle, na fizyczne oraz chemiczne [20, 34]. Podział ten przeprowadza się ze względu na sposób wydzielania się gazu porującego.

Środki porujące fizyczne (porofory fizyczne) w czasie procesu porowania nie zmieniają swojej struktury chemicznej, lecz jedynie stan skupienia. Są to zatem ciecze lub gazy rozpuszczone pod ciśnieniem w tworzywie, które po podwyższeniu temperatury i obniżeniu ciśnienia odparowują lub wydzielają się w postaci pęcherzyków. Do tej grupy poroforów należą łatwopalne ciecze organiczne o niskiej temperaturze wrzenia: głównie węglowodory alifatyczne oraz ich chlorofluoropochodne [20, 25].

Porofory chemiczne działają na podobnej zasadzie, jak porofory fizyczne, lecz produkty gazowe powodujące porowanie, powstają z ich rozkładu w tworzywie. Dzieli się one na nieorganiczne oraz organiczne [20, 21, 22]. Porofory nieorganiczne to przede wszystkim, niektóre węglany i wodorowęglany, na przykład wodorowęglan sodowy. W podwyższonej temperaturze ulegają one rozkładowi z wydzielaniem gazu zwykle CO<sub>2</sub> i NH<sub>3</sub>. Najważniejszą grupę poroforów chemicznych, stosowanych w procesie wytłaczania oraz wtryskiwania tworzyw stanowią obecnie porofory organiczne. Należą do kilku grup o różnej budowie chemicznej. Są nimi między innymi: związki azowe, pochodne hydrazyny, semikarbozydy, azydki, związki N-nitrozowe, triazole, tetrazole, pochodne mocznika. Największe znaczenie z nich ma związek azowy; diamid kwasu azomrówkowego (azodikarbonamid).



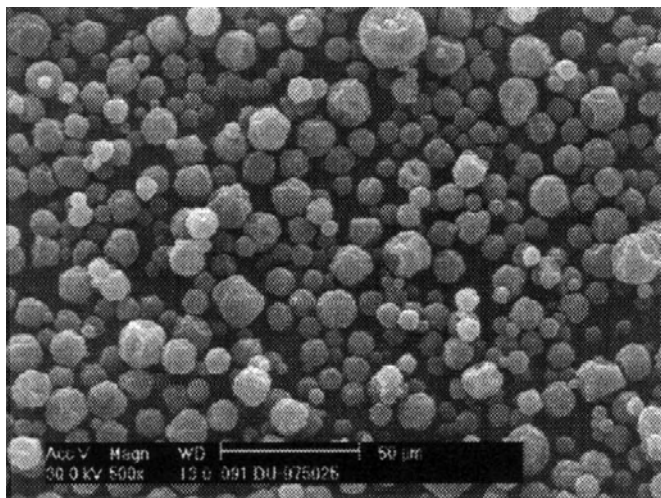
Porofory te mają szeroki zakres temperatury rozkładu oraz ilości wydzielanego się przy tym gazu.

Stosowane środki mikroporujące podczas procesu porowania tworzyw mogą mieć egzotermiczną lub endotermiczną charakterystykę rozkładu [20, 64]. Stosowane jednak dotychczas w procesie wytłaczania porofory mają egzotermiczną charakterystykę rozkładu. Może to być przyczyną lokalnych przegrzań i powstania nieregularnej struktury porowatej wytworu. Zapoczątkowany rozkład poroforu przebiega samoczynnie, nawet po odcięciu dopływu energii. Dlatego wytwory porowane tego rodzaju środkami muszą być ochładzane, aby zapobiec odkształceniom i zachowaniu właściwej struktury porowatej. Głównymi przedstawicielami tej grupy są hydrazydy [21, 22] np. sulfohydrazyd i związki azowe na przykład azodikarbonamid.

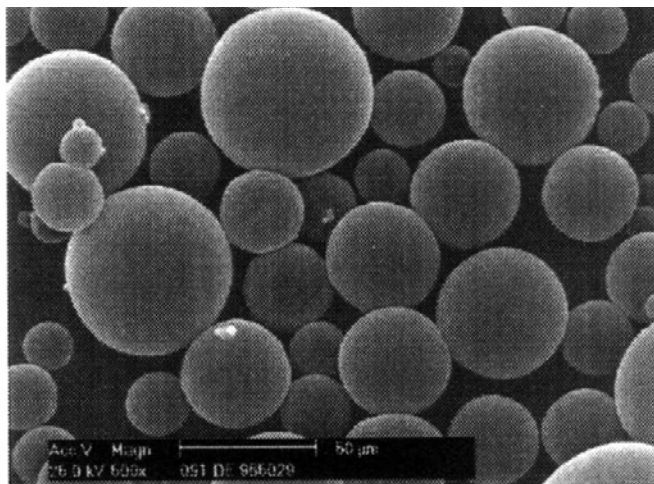
W przypadku środków mikroporujących z endotermicznym charakterem rozkładu rozprężanie gazu podczas przetwórstwa kończy się gwałtownie po zakończeniu dopływu energii. Stosowanie tego rodzaju środków porujących skraca znacznie czas ochładzania wytworu. Przedstawicielami tej grupy są między innymi bikarbonaty [34] np. wodorowęglan sodowy, amonowy oraz kwas hydro-ksypropanotrikarboksylowy.

Obecnie [6, 9] wprowadzony został na rynek nowy środek mikroporujący w postaci polimerowych kapsułek nazywanych mikrosferami (rys. 2.11), wypełnionych gazem z grupy węglowodorów, takich jak izobutan, izopentan, izooktan.

a)



b)



**Rys. 2.11. Obraz mikroskopowy środka mikroporującego o nazwie Expancel: a) przed ekspansją, b) po ekspansji [5, 6]**

Mikrosfery mają endotermiczny charakter rozkładu, pobierają energię cieplną na uplastycznienie kapsułki i na zmianę stanu skupienia węglowodoru z ciekłego w lotny. Pod wpływem określonej temperatury mikrosfery zwiększają swoją objętość około 50 razy. Mikrosfery tworzą mikroporowatą strukturę, zapewniając obniżenie gęstości wytłoczyny przy zachowaniu mikroskopijnych komórek, zamkniętych i jednorodnych pod względem rozmiarów. Mikrosfery poprzez zmniejszenie masy wytworu dają wymierne korzyści ekonomiczne, modyfikują również inne właściwości, takie jak na przykład podatność na ściskanie, zdolność odzyskiwania pierwotnego kształtu wytworu, pochłanianie drgań oraz korzystne właściwości elektro- i termoizolacyjne [1, 2]. Kulisty kształt jest jedną z unikalnych cech, które wyróżniają ten środek mikroporujący od innych [6-9].

Podczas rozrostu mikrosfery zachowują właściwości barierowe, co zapobiega uwalnianiu gazu oraz połączeniu poszczególnych kapsułek ze sobą. Istnieje kilka rodzajów mikrosfer, które dobiera się w zależności od metody przetwórstwa oraz zakresu stosowanej temperatury. Mikrosfery są stosowane do procesie przetwórstwa w postaci suchego proszku w ilości od 0,5 do 3% [5, 6, 9].

Mikrosfery są już stosowane, głównie w produkcji farb. Środki te są dopiero wprowadzane do przetwórstwa, ze względu na brak odpowiednich wiadomości dotyczących korekty warunków przetwórstwa podczas ich stosowania w poszczególnych procesach. Brak jest również informacji dotyczący związku

rozmieszczenia i rozmiarów mikropór z wybranymi właściwościami wytworu. Wpływ mikrosfer na wydajność i efektywność procesu wytlaczania mikroporującego oraz na właściwości otrzymanego wytworu nie został dotychczas poparty wynikami badań naukowych.

## 2.2. Badania wybranych właściwości tworzyw mikroporowatych

Wprowadzenie do tworzywa przetwarzanego środka pomocniczego, jakim jest środek mikroporujący istotnie wpływa na przebieg i efektywność procesu wytlaczania, powodując zmianę końcowych właściwości powstałego wytworu.

W celu poprawnego określenia właściwości fizycznych, technologicznych oraz użytkowych otrzymanej wytłoczyny mikroporowatej jest niezbędne odpowiednie dobranie metody badawczej oraz ściśle przestrzeganie jej zasad i warunków stosowania.

### 2.2.1. Metody badań wybranych właściwości fizycznych

Do podstawowych właściwości fizycznych o dużym znaczeniu dla badań tworzyw mikroporowatych należy gęstość. W przypadku badań tworzyw mikroporowatych bada się gęstość pozorną, która określa stosunek masy próbki do jej objętości w określonych warunkach z uwzględnieniem zarówno otwartych, jak i zamkniętych mikroporów w tworzywie.

Pomiar gęstości pozornej przeprowadza się dwiema metodami [127]: bezpośrednią oraz hydrostatyczną. Metoda bezpośrednia jest stosowana do próbek o regularnych kształtach i polega na zmierzeniu ich wymiarów i obliczeniu objętości, a następnie zważeniu i obliczeniu gęstości ze wzoru:

$$\rho_P = \frac{m}{V_C} \quad (2.1)$$

gdzie:  $m$  – masa próbki, kg;

$V_C$  – całkowita objętość próbki,  $m^3$ .

W przypadku próbek o nieregularnych kształtach stosuje się metodę hydrostatyczną. W celu wykonania pomiaru najpierw waży się próbki, następnie kolejno ich powierzchnie powleka się wazeliną, aby zapobiec przedostaniu się cieczy do wnętrza próbki. Tak przygotowana próbkę waży się ponownie a następnie zanurza w cieczy immersyjnej w cylindrze pomiarowym dla określenia jej objętości  $V_P$ . Następnie oblicza się objętość  $V_C$  próbek bez parafiny, korzystając ze wzoru

$$V_C = V_P - \frac{m_P - m_O}{930} \quad (2.2)$$

w którym  $V_P$  – objętość próbek z parafiną,  $m^3$ ;  $m_P$  – masa próbki z parafiną, kg;  $m_O$  – masa próbki bez parafiny, kg; 930 – gęstość parafiny,  $kg/m^3$ .

Obliczoną objętość wstawia się do wzoru 2.1.

Z gęstością pozorną tworzyw mikroporowatych są związane właściwości fizyczne, takie jak stopień mikrosporowacenia (mikroporowatość) i szczelność. Oznacza się je na podstawie gęstości pozornej oraz gęstości normalnej danego tworzywa.

Określając stopień mikrosporowacenia można wyróżnić następujące rodzaje mikroporowatości [20]:

- mikroporowatość objętościowa, związana z objętościową koncentracją mikroporów,
- mikroporowatość objętościowa efektywna, określana jako stosunek objętości mikroporów otwartych do objętości całej próbki,
- mikroporowatość powierzchniowa, będąca stosunkiem powierzchni mikroporów zawartych w danym przekroju próbki mikroporowatej do całkowitej powierzchni przekroju próbki,
- mikroporowatość powierzchniowa efektywna, którą określa stosunek powierzchni mikroporów w danym przekroju, przez które możliwy jest przepływ cieczy w kierunku normalnym do tego przekroju do powierzchni przekroju.

Stopień mikrosporowacenia  $p$  (mikroporowatość) określa się wzorem [26, 127]

$$p = \frac{\rho - \rho_p}{\rho} 100\% \quad (2.3)$$

gdzie:  $\rho$  – gęstość normalna,  $\text{kg/m}^3$ ,  $\rho_p$  – gęstość pozorną,  $\text{kg/m}^3$ .

Stopień mikrosporowacenia (mikroporowatość) jest to część całkowitej objętości tworzywa, jaka przypada na mikropory.

### 2.2.2. Metody badań wybranych właściwości mechanicznych

Pomiar wytrzymałości na rozciąganie jest jednym z podstawowych źródeł informacji o mechanicznych właściwościach tworzyw polimerowych, a jednocześnie często stosowany do pośredniej oceny innych właściwości tworzyw np. skutki oddziaływania środowisk korodujących na tworzywa.

Wyznaczanie wielkości wytrzymałościowych tworzyw polimerowych [26, 126] przeprowadza się na podstawie pomiaru wytrzymałości na rozciąganie próbek, najczęściej w postaci wiosełek. Podczas pomiaru wytrzymałości na rozciąganie określa się maksymalne naprężenie rozciągające przyłożone podczas rozciągania próbki, aż do jej zerwania.

Na wyniki badań właściwości mechanicznych wpływa sposób przygotowania próbek (decyduje to o liczbie powstałych defektów strukturalnych), kształt i rozmiary próbek, temperatura i wilgotność względna tworzywa oraz czas

trwania próby, który reguluje się poprzez dobór odpowiedniej szybkości odkształcenia lub wzrostu naprężenia.

Charakterystyką zachowania się tworzywa podczas próby rozciągania jest wykres rozciągania, który umożliwi prześledzenie współzależności pomiędzy dwiema zmiennymi, tj. pomiędzy odkształceniem  $\varepsilon$  oraz naprężeniem  $\sigma$  w czasie całego pomiaru:

$$\sigma = f(\varepsilon) \quad (2.4)$$

Pomiar wytrzymałości na rozciąganie tworzyw mikroporowatych polega na rozciąganiu próbki badanej, najczęściej w postaci wiosełka, aż do momentu zniszczenia próbki i odczytaniu maksymalnej siły  $F$  przy zerwaniu oraz długości  $l$  próbki pomiarowej przy zerwaniu.

Średnią wytrzymałość na rozciąganie każdej próbki oblicza się ze wzoru:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.5)$$

gdzie:  $F$  - maksymalna siła przy zerwaniu, N;  $A$  - początkowa średnia powierzchnia przekroju poprzecznego, mm<sup>2</sup> [129].

Ważną cechą oznaczaną przy badaniach właściwości tworzyw mikroporowatych jest twardość [26, 74]. W odniesieniu do tworzyw polimerowych określa się ją jako opór, jaki stawia tworzywo, podczas wciskania pionowo w jego powierzchnię odpowiedniego wgłębnika, stosując naciski tak duże, aby powstało odkształcenie trwałe.

Twardość tworzyw mikroporowatych określa się metodą Shore'a przy użyciu odpowiedniego wgłębnika [128]. Dla umiarkowanych twardości stosuje się typ A, w którym wgłębnik jest zakończony tępym stożkiem. Dla dużych twardości (typ D) jest stosowany wgłębnik na końcu zaokrąglony. Po dociśnięciu wgłębnika do próbki wskazówka twardościomierza zatrzymuje się na odpowiednim zakresie skali, wyrażonej stopniach Shore'a (°Sh) o wartości od 0 do 100°.

### 2.3. Ocena aktualnego stanu literatury

Przedstawiona analiza dostępnej literatury w obszarze problemowym niniejszej pracy w zakresie charakterystyki procesu wytłaczania mikroporującego, metod wytłaczania mikroporującego, budowy narzędzi stosowanych w procesie, wpływu środków mikroporujących na właściwości wytłoczyny oraz metod badawczych tworzyw mikroporowatych pozwala na sformułowanie następujących wniosków i ustaleń.

W literaturze dotyczącej tematyki pracy są zawarte jedynie bardzo nieliczne informacje, o charakterze ogólnikowym i reklamowym, dotyczące procesu wytłaczania mikroporującego tworzyw polimerowych, zwłaszcza poli(chlorku

winyłu) modyfikowanego specjalnym środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer. Zupełnie jest brak wyników badań naukowych wpływu modyfikowania tego tworzywa na przebieg i efektywność procesu wytłaczania mikroporującego.

Wpływ ten zostanie określony na podstawie prowadzonych w ramach niniejszej pracy badań wybranych czynników charakteryzujących proces wytłaczania mikroporującego, takich jak masowe i objętościowe natężenie wpływu wytłoczyny z głowicy wytłaczarskiej, ilościowe i jakościowe zamiany wybranych właściwości fizycznych, zwłaszcza mechanicznych wytłoczyny, a także zmiany zachodzące w strukturze wytłoczyny mikroporowatej.

Modyfikowanie poli(chlorku winyłu) w procesie wytłaczania mikroporującego może powodować istotne zmiany właściwości fizycznych, w tym mechanicznych oraz właściwości i cech użytkowych otrzymanej wytłoczyny.

Właściwości mechaniczne tworzyw mikroporowatych na ogół nieco się pogarszają wraz ze wzrostem stopnia mikroporowatości, ale są i takie, które się polepszają.

Zwiększanie dozowania środka mikroporującego w szerokim zakresie obniża wytrzymałość na rozciąganie, naprężenie i wydłużenie przy zerwaniu, granicę plastyczności oraz twardość. Natomiast zmienia się gęstość oraz polepsza izolacyjność cieplna i akustyczna.

Jednak w ustalonym zakresie zawartości mikrosfer w tworzywie właściwości fizyczne, w tym mechaniczne wytłoczyny odpowiadają właściwościom wytłoczyny litej, a otrzymane wartości spełniają warunki norm międzynarodowych.

Efektem fundamentalnym stosowania procesu wytłaczania mikroporującego jest znaczny spadek gęstości otrzymanego wytworu. W wyniku zmniejszenia się masy wytłoczyny następuje obniżenie zużycia tworzywa podczas procesu wytłaczania mikroporującego i zużycia energii elektrycznej. Skutkuje to powstaniem znacznych oszczędności materiałowych i energetycznych.

Nie ma jednoznacznie określonych metod prowadzenia badań efektywności procesu wytłaczania mikroporującego oraz odpowiednio dostosowanej aparatury, przyrządów oraz stanowisk pomiarowych i badawczych.

Dlatego też podjęcie badań przebiegu i efektów procesu wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winyłu) jest w pełni celowe i uzasadnione. Ich wyniki mogą, w określonym zakresie, przyczynić się do uzupełnienia i rozwoju wiedzy w obszarze będącym przedmiotem niniejszej pracy.

## **3. Program i metodyka badań**

### **3.1. Cele i teza badawcza**

Głównym celem naukowym pracy jest bliższe poznanie wpływu modyfikacji poli(chlorku winylu) plastyfikowanego, wybranym specjalnym środkiem mikroporującym na przebieg i efektywność procesu wytłaczania mikroporującego, wybrane właściwości otrzymanej wytłoczyny mikroporowatej oraz na jej strukturę. Dalszym celem pracy jest otrzymanie wytłoczyny o strukturze mikroporowatej oraz zadowalających właściwościach fizycznych i użytkowych, odpowiednich cechach geometrycznych, jak również spełniających wymagania rynkowe.

Cele te zostaną osiągnięte dzięki badaniom doświadczalnym procesu wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu) plastyfikowanego oraz badaniom doświadczalnym wybranych właściwości i cech wytłoczyny mikroporowatej z tego tworzywa.

Ocena aktualnego stanu literatury w obszarze tematu pracy, przedstawiona w rozdziale drugim, a także konieczność osiągnięcia wymienionych celów, pozwalają na sformułowanie jej głównej tezy badawczej.

Teza jest następująca:

Modyfikacja poli(chlorku winylu) plastyfikowanego, wybranym specjalnym środkiem mikroporującym, przy uwzględnieniu jego zawartości w tworzywie, ma istotny wpływ na przebieg i efektywność procesu wytłaczania mikroporującego, określone warunkami charakteryzującymi ten proces i jego przebieg oraz właściwościami, jak również strukturą otrzymanej wytłoczyny mikroporowatej. Wprowadzenie do tworzywa środka mikroporującego w procesie wytłaczania zapewnia istotne oszczędności materiałowe i energetyczne tego procesu.

W zakresie właściwości otrzymanej wytłoczyny z modyfikowanego poli(chlorku winylu) plastyfikowanego mikroporowatego, wpływ ten jest charakteryzowany przez zmianę wybranych wielkości fizycznych i użytkowych oraz ustalonych cech geometrycznych otrzymanej wytłoczyny mikroporowatej.

### **3.2. Plan i metodyka badań**

Przyjęto umownie, że plan i metodyka badań doświadczalnych obejmują: charakterystykę badań, charakterystykę czynników badawczych, opis tworzywa oraz środka mikroporującego stosowanych podczas wykonywania badań, a także metodykę i technikę prowadzenia pomiarów oraz komputerową analizę obrazu mikroskopowego.

### 3.2.1. Charakterystyka badań

Badania doświadczalne zawierają następujące etapy:

- dobór poli(chlorku winylu) plastyfikowanego,
- dobór środka mikroporującego o endotermicznym charakterze rozkładu,
- wprowadzenie środka mikroporującego do badanego poli(chlorku winylu) plastyfikowanego,
- przeprowadzenie prób wytłaczania mikroporującego z wykonaniem pomiarów wybranych wielkości charakteryzujących proces, takich jak: szybkość obrotowa ślimaka, natężenie wypływu wytłoczyny mikroporowatej, efekt Barusa, rozkład temperatury wzdłuż układu uplastyczniającego i głowicy wytłaczarskiej oraz charakterystyka czynnika chłodzącego, jak również cechy geometryczne wytłoczyny mikroporowatej,
- badania wybranych właściwości wytłoczyny mikroporowatej, to jest gęstości, wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia przy zerwaniu, współczynnika sprężystości wzdłużnej, twardości,
- badania struktury wytłoczyny mikroporowatej, a więc stopnia sporowacenia, kształtu, rozmiarów, rozkładu oraz udziału powierzchniowego mikroporów,
- określenie zależności pomiędzy zmienianymi wartościami wielkości charakteryzujących proces wytłaczania mikroporującego a otrzymaną strukturą wytłoczyny mikroporowatej,
- określenie zależności pomiędzy zmierzonymi wartościami wielkości charakteryzujących proces wytłaczania mikroporującego a otrzymanymi wartościami wybranych właściwości wytłoczyny mikroporowatej,
- opracowanie otrzymanych wyników badań oraz ich interpretacja fizykalna i matematyczna,
- przeprowadzenie ustaleń i opracowanie wniosków z poszczególnych rozdziałów oraz wniosków końcowych.

Z uwagi na cele pracy, jej tezy badawcze oraz plan i metodykę badań doświadczalnych, został przyjęty zbiór wybranych czynników badawczych, charakteryzujących zarówno sam proces wytłaczania mikroporującego, jak również badania właściwości i cech wytłoczyny mikroporowatej oraz jej struktury. Czynniki te zostaną scharakteryzowane w dalszej części tego rozdziału.

### 3.2.2 Czynniki badawcze

W programie badań doświadczalnych za **czynniki wynikowe bezpośrednie** przyjęto:

- natężenie masowe  $\dot{G}$  wypływu wytłoczyny z głowicy wytłaczarskiej, kg/s



- rozkład temperatury  $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5$ , w określonych punktach położonych wzdłuż układu uplastyczniającego wyciarki i wzdłuż głowicy wyciarkarskiej, °C
- rodzaj czynnika chłodzącego,
- temperaturę  $t$  czynnika chłodzącego, °C
- natężenie przepływu  $\dot{W}_w$  czynnika chłodzącego, m<sup>3</sup>/h
- średnicę  $D_w$  próbek pomiarowych, mm
- średnicę  $D_d$  dyszy głowicy wyciarkarskiej, mm
- długość  $L$  próbek pomiarowych, mm
- siłę  $F_r$  podczas zrywania próbek pomiarowych, N
- objętość  $V_c$  całkowita próbek pomiarowych, mm<sup>3</sup>
- początkowe pole  $A_0$  powierzchni przekroju poprzecznego próbek pomiarowych, mm<sup>2</sup>
- przyrost długości  $\Delta l_r$  odcinka pomiarowego w chwili zerwania próbek pomiarowych, mm
- początkowa długość  $l_0$  odcinka pomiarowego próbek, mm
- kształt i rozmiar mikroporów,  $\mu\text{m}$
- średnica  $D_m$  mikroporów,  $\mu\text{m}$
- twardość  $H$  oznaczaną metodą Shore'a w skali D, °Sh

Jako **czynniki wynikowe pośrednie** uznano:

- natężenie objętościowe  $\dot{W}$  wypływu wyciarki z głowicy wyciarkarskiej, m<sup>3</sup>/s
- temperatura  $T_w$  wyciarki mikroporowatej, °C
- gęstość normalną  $\rho_t$  tworzywa badanego, kg/m<sup>3</sup>
- gęstość pozorną  $\rho_p$  próbek pomiarowych, kg/m<sup>3</sup>
- gęstość normalną  $\rho_n$  próbek pomiarowych, kg/m<sup>3</sup>
- stopień sporowacenia SP próbek pomiarowych, %
- wytrzymałość na rozciąganie  $\sigma_r$  próbek pomiarowych, MPa
- wydłużenie względne  $\varepsilon_r$  przy zerwaniu próbek pomiarowych, %
- udział  $P$  powierzchniowy mikroporów w przekroju poprzecznym próbek pomiarowych, %
- efekt Barusa  $\beta$ , %

Za **czynniki zmienne** przyjęto:

- szybkość obrotową ślimaka  $v$ , s<sup>-1</sup>
- zawartość środka mikroporującego SM w wyciarku, %

Wartości liczbowe tych czynników zawiera tabela 3.1. Oznaczenia serii i numeru próbki umieszczone w tabeli z wynikami prowadzonych badań w całej pracy przyjęto zgodnie z tabelą 3.1.

**Tabela 3.1** Wartości liczbowe czynników zmiennych

Seria próbek	Zawartość środka mikroporującego %	Szybkość obrotowa ślimaka	
		$s^{-1}$	
A	0	I	0,75
		II	1,02
		III	1,30
		IV	1,57
		V	1,85
B	0,5	I	0,75
		II	1,02
		III	1,30
		IV	1,57
		V	1,85
C	1	I	0,75
		II	1,02
		III	1,30
		IV	1,57
		V	1,85
D	1,5	I	0,75
		II	1,02
		III	1,30
		IV	1,57
		V	1,85
E	2	I	0,75
		II	1,02
		III	1,30
		IV	1,57
		V	1,85
	2,5	I	0,75
		II	1,02
		III	1,30
		IV	1,57
		V	1,85

Jako **czynniki stałe** zostały uznane:

- tworzywo badane – poli(chlorek winylu) plastyfikowany,
- sposób dozowania środka mikroporującego,
- elementy konstrukcyjne układu uplastyczniającego, zasobnika, głowicy wytłaczarskiej oraz innych elementów składowych linii technologicznej wytłaczania mikroporującego.

W badaniach mogły występować także **czynniki zakłócające**, takie jak zmieniające się: napięcie prądu elektrycznego, wilgotność powietrza, temperatura otoczenia. Ocenia się, że wpływ zmiany tych czynników na wyniki badań jest bardzo mały i może być pominięty bez szkody dla pracy.

Środek mikroporujący do modyfikacji poli(chlorku winylu) dobrany był na podstawie danych uzyskanych od jego producenta firmy Akzo Nobel (Szwecja), jak również badań własnych, rozeznań, analiz rozpoznawczych, nie relacjonowanych w niniejszej pracy. Dozowany był on w zakresie 0÷2,5% masowego w stosunku do masy tworzywa przetwarzanego, ściśle według programu badań. Charakterystyka wymienionego środka zostanie przedstawiona w punkcie 3.2.4.

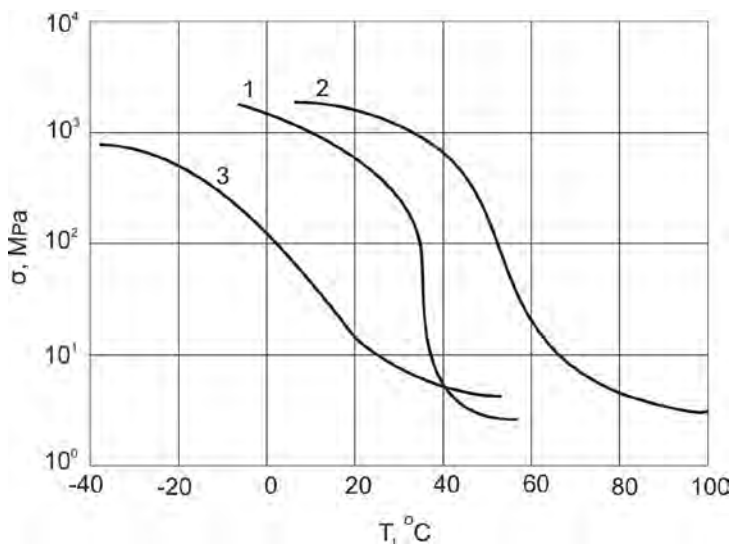
### 3.2.3. Tworzywo badane

Do badań stosowano poli(chlorek winylu) plastyfikowany, transparentny w postaci granulatu. Producentem tego PVC jest firma Alfa Sp. z o.o. (Polska) a jego nazwa handlowa to Alfavinyl GFM/4 – 31 – TR. Użycie tego rodzaju poli(chlorku winylu) wynika z jego szerokiego stosowania i przetwórstwa metodą wytłaczania. Podstawowe właściwości przetwarzanego poli(chlorku winylu), zostały zestawione w tabeli 3.2.

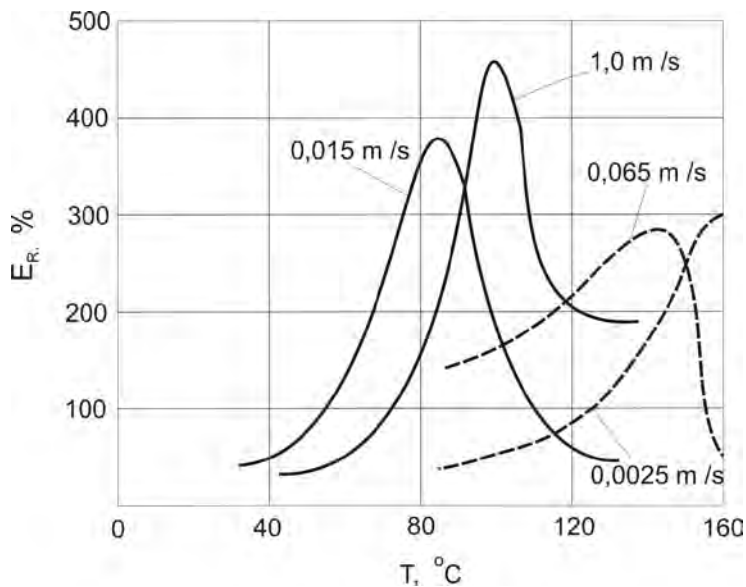
Poli(chlorek winylu) stosowany jest na szeroką skalę i jego właściwości oraz struktura są stosunkowo dobrze poznane [30, 45, 56, 57, 63, 74, 90]. Na rysunkach 3.1, 3.2 oraz 3.3 przedstawiono wybrane charakterystyki PVC, mające związek z niniejszą pracą.

**Tabela 3.2** Podstawowe właściwości PVC Alfavinyl GFM/4-31-TR według danych producenta

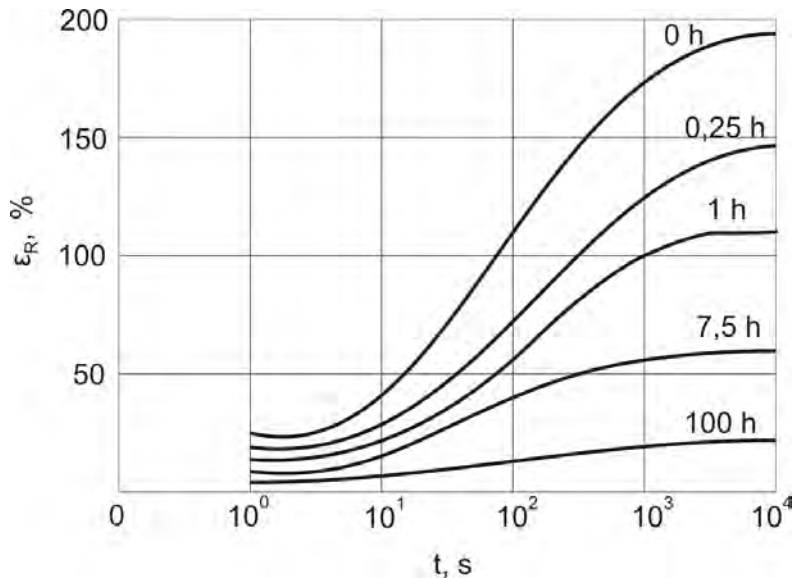
Właściwość	Wartość
Gęstość, kg/m <sup>3</sup>	1230
Współczynnik sprężystości, MPa	2600
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	21
Wydłużenie przy zerwaniu, %	300
Twardość Shore A, °Sh	80



Rys. 3.1. Zależność wytrzymałości na rozciąganie  $\sigma$  od temperatury  $T$  PVC zmiękzonego: 1 – fosforanem dietylenowym, 2 – fosforanem dietyloheksylowym, 3 – fosforanem dibutylowym [56]



Rys. 3.2. Zależność wydłużenia względnego  $\epsilon_R$  przy zerwaniu łańcuch od temperatury  $T$  oraz prędkości rozciągania ( $0,0025 \div 1,0$  m/s) dla tworzyw: — PVC, ---- PMM [56]



Rys. 3.3. Zależność wydłużenia względnego  $\epsilon_R$  przy zerwaniu PVC od czasu rozciągania [56]

### 3.2.4. Środek mikroporujący

Na podstawie założonego programu badań wykonano modyfikację poli(chlorku winylu) przeznaczonego do wytłaczania poprzez wprowadzenie do niego, podczas procesu przetwórstwa, środka pomocniczego. Był to środek mikroporujący w postaci mikrosfer o nazwie handlowej Expancel 930 MB 120. Jedynym na świecie producentem środka jest firma Akzo Nobel w Szwecji [1, 2, 7÷9].

Mikrosfery te mają postać kulistych kapsułek polimerowych zawierających gaz – ciekły węglowódor. Pod wpływem ciepła następuje mięknięcie kapsułki i rozszerzenie się gazu powodujące wzrost jej objętości do 50 razy i większej, bez uszkodzenia bardzo cienkiej powłoki kapsułki. Proces powiększania się mikrosfer ma charakter endotermiczny. Podczas rozszerzania się kapsułka zachowuje swoje właściwości barierowe, zapobiegając tym samym uwolnieniu zamkniętego w jej wnętrzu gazu i łączenia się sfer między sobą.

Do procesu wykorzystano mieszaninę zawierającą 65% mikrosfer w kopolimerze etylen/octan winylu (EVA), co wynikało ze wstępnych badań rozpoznawczych.

W tabeli 3.3 zestawiono niektóre właściwości stosowanego środka mikroporującego oraz warunki jego przetwarzania.

**Tabela 3.3 Podstawowe właściwości mikrosfer Expancel 930 MB 120 według danych producenta**

<b>Właściwość mikrosfer</b>	<b>Wartość</b>
Rozmiar, $\mu\text{m}$	28 ÷ 38
Gęstość przy $T_{\text{max}}$ , $\text{kg/m}^3$	< 6,5
Temperatura początkowa ekspansji $T_{\text{start}}$ , $^{\circ}\text{C}$	122 ÷ 132
Temperatura, w której mikrosfery osiągają największą objętość $T_{\text{max}}$ , $^{\circ}\text{C}$	191 ÷ 204
Temperatura przetwórstwa, $^{\circ}\text{C}$	140 ÷ 200

### **3.3. Prowadzenie pomiarów i sposoby obliczeń**

Technika prowadzenia pomiarów zostanie omówiona w podziale na badania procesu wytłaczania mikroporującego, badania wybranych właściwości otrzymanej wycłoczyny mikroporowatej oraz badania jej struktury.

#### **3.3.1. Badania procesu wytłaczania mikroporującego**

Proces wytłaczania mikroporującego został przeprowadzony za pomocą wycłaczarki laboratoryjnej, której charakterystykę przedstawiono w rozdziale 4 niniejszej pracy. Rozruch wycłaczarki przebiegał zgodnie z zasadami określonymi w instrukcji jej obsługi, przepisami BHP i doświadczenia własnego.

Do pomiarów poszczególnych wielkości fizycznych stosowano następujące przyrządy i aparaturę:

- pomiar masy wycłoczyny mikroporowatej – waga laboratoryjna WS-11 o dokładności 0,01 g,
- pomiar czasu – sekundomierz,
- pomiar szybkości obrotowej ślimaka wycłaczarki – tachometr DT-6236B o dokładności 0,05%,
- pomiar ciśnienia tworzywa w głowicy wycłaczarskiej oraz temperatury nastawianej w poszczególnych strefach funkcjonalnych układu uplastyczniającego wycłaczarki oraz głowicy wycłaczarskiej – urządzenia kontrolno – pomiarowe wchodzące w skład standardowego wyposażenia stanowiska.

Odczyty i rejestrację wartości czynników badanych bezpośrednio podczas procesu wytłaczania mikroporującego rozpoczynano po ustabilizowaniu się procesu. Przyjęto, że następowało to po upływie 900 s od zasypiania tworzywa badanego do zasobnika wycłaczarki. Czas ten został ustalony na podstawie wstępnych badań rozpoznawczych. Każdorazowo po odczytaniu wartości czynników badanych bezpośrednio w procesie oraz po pobraniu odcinków

pomiarowych otrzymanej wycłoczyny mikroporowatej w celu określenia wartości czynników badanych pośrednio, wsypywano do zasobnika wycłaczarki kolejną próbkę tworzywa z dodatkiem środka mikroporującego, zgodnie z tabelą 3.1 i przeprowadzano pomiary od początku.

Pomiar masy i czasu wylączania odcinków pomiarowych wycłoczyny mikroporowatej były wykonywane w sposób zwykły, nie wymagający bliższego charakteryzowania.

Odczyty wartości temperatury w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego wycłaczarki oraz w głowicy wylączarskiej, a także szybkości obrotowej ślimaka wycłaczarki były wykonywane bezpośrednio podczas wylączania odcinków pomiarowych wycłoczyny mikroporowatej.

W trakcie badań przyjęto takie same wartości nastawiane temperatury w poszczególnych strefach funkcjonalnych układu uplastyczniającego wycłaczarki oraz głowicy wylączarskiej. Wartości tych wielkości były utrzymywane poprzez standardowe układy automatycznej regulacji, wchodzące w skład stanowiska badawczego.

Natężenie masowe  $\dot{G}$  wypływu tworzywa z głowicy wylączarskiej (wydajność masowa procesu wylączania) dla wylączanego poli(chlorku winylu) modyfikowanego mikrosferami obliczano korzystając z zależności:

$$\dot{G} = \frac{m_w}{t_w} \quad (3.1)$$

gdzie:

$m_w$  – masa wycłoczonego odcinka pomiarowego,

$t_w$  – czas wylączania odcinka pomiarowego.

Przy założeniu stałości przepływu strumienia masy i gęstości zależnej od temperatury, wyznaczano objętościowe natężenie wypływu tworzywa z głowicy wylączarskiej stosując zależność:

$$\dot{W} = \frac{\dot{G}}{\rho_t} \quad (3.2)$$

gdzie:

$\dot{G}$  – natężenie masowe wypływu tworzywa z głowicy wylączarskiej,

$\rho_t$  – gęstość wycłoczyny mikroporowatej

W ramach prowadzonego procesu wylączania wyznaczano także wartość liczby Barusa, charakteryzującej stopień rozszerzenia wpływającego strumienia tworzywa polimerowego z głowicy wylączarskiej:

$$\beta = \frac{D_w}{D_d} 100\% \quad (3.3)$$

gdzie:

$D_w$  – średnica wytłoczyny, mm,

$D_d$  – średnica dyszy odpowiadająca średnicy wytłoczyny, mm.

### 3.3.2. Badania wybranych właściwości wytłoczyny mikroporowatej

Badania wybranych właściwości wytłoczyny mikroporowatej rozpoczęto od pomiarów jej gęstości. Do pomiarów wykorzystano wagę laboratoryjną WA 34 o dokładności pomiaru 0,001g oraz piknometr laboratoryjny o pojemności 50 ml.

Gęstość obliczano z równania

$$\rho_p = \frac{m}{V_c} \quad (3.4)$$

w którym:

$m$  – masa próbki badanej,

$V_c$  – objętość całkowita próbki badanej.

Gęstość tworzyw litych wyznaczono z zależności

$$\rho_n = \frac{(m_3 - m_1)\rho_c}{(m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)} \quad (3.5)$$

gdzie:

$m_1$  – masa piknomtru,

$m_2$  – masa piknomtru z cieczą immersyjną,

$m_3$  – masa piknomtru z próbką,

$m_4$  – masa piknomtru z próbką i cieczą immersyjną,

$\rho_c$  – gęstość cieczy immersyjnej.

Do pomiarów użyto cieczy immersyjnej w postaci wody destylowanej. W ramach prowadzonych badań przeprowadzono pomiary stopnia sporowacenia (porowatości) próbek wytłoczyny mikroporowatej. Pomiary te wykonano podczas badania gęstości pozornej próbek wytłoczyny mikroporowatej. Stopień sporowacenia wytłoczyny mikroporowatej obliczano z zależności:

$$SP = \frac{\rho_n - \rho_p}{\rho_n} 100\% \quad (3.6)$$



gdzie:

$\rho_n$  – gęstość normalna próbek litych,

$\rho_p$  – gęstość pozorna próbek mikroporowatych.

Pomiary twardości H wykonywano za pomocą twardościomierza cyfrowego Shore'a Affri. W badaniach wykorzystano głowicę pomiarową z wgłębnikiem w postaci stożka do pomiarów twardości Shore'a w skali D. Wartość twardości była odczytywana z wyświetlacza cyfrowego, bezpośrednio w jednostkach  $^{\circ}\text{Sh}$ .

Pomiary wytrzymałości na rozciąganie  $\sigma_r$  próbek z poli(chlorku winylu) mikroporowatego przeprowadzono na stanowisku pomiarowym wyposażonym w maszynę wytrzymałościową Zwick Z100 wraz z układem komputerowym rejestracji wyników pomiarów. Badania zostały przeprowadzone przy zachowaniu stałej wartości szybkości rozciągania oraz stałej wartości odcinka pomiarowego. Naprężenie przy zerwaniu podczas próby rozciągania obliczono z zależności:

$$\sigma_r = \frac{F_r}{A_0} \quad (3.7)$$

gdzie:

$F_r$  – siła, przy której próbka uległa zerwaniu,

$A_0$  – początkowe pole powierzchni przekroju poprzecznego próbki.

Wydłużenie względne przy zerwaniu wyznaczano korzystając z równania:

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta l_r}{l_0} 100\% \quad (3.8)$$

gdzie:

$\Delta l_r$  – przyrost długości odcinka pomiarowego próbki w chwili zerwania,

$l_0$  – początkowa długość odcinka pomiarowego próbki.

Badania struktury wytłoczyny mikroporowatej z poli(chlorki winylu) przeprowadzono przy użyciu mikroskopu inspekcyjnego metalograficznego Vision DX51. Uprzednio przygotowane próbki obserwowano pod mikroskopem w świetle odbitym i wykonywano fotografie przy użyciu kamery 1.3 Mpix.

Następnie otrzymane fotografie struktury wytłoczyny mikroporowatej zostały poddane komputerowej analizie obrazu za pomocą programu Pixel-Fox. Polega ona na pomiarze wybranych wielkości widzianych na fotografii, takich jak średnica  $D_m$  mikroporów oraz udział P powierzchniowy mikroporów. Pomiary wykonuje komputer po wcześniejszym określeniu kalibracji. Wyniki pomiarów zapisywane są w formie fotografii z wynikami naniesionymi na mierzony obiekt.

## 4. Badania procesu wytłaczania mikroporującego

### 4.1. Stanowisko badawcze

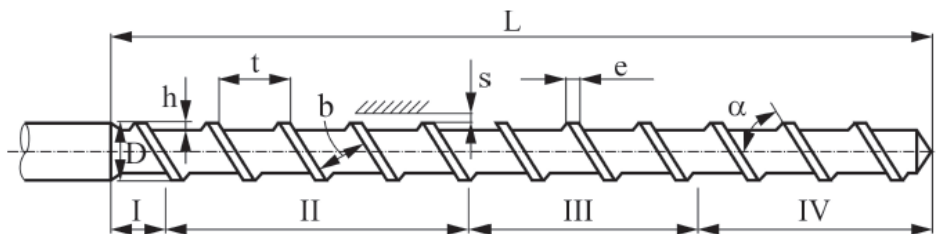
Proces wytłaczania mikroporującego poli(chloroku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer został zrealizowany na stanowisku laboratoryjnym linii technologicznej wytłaczania kształtowników. Zastosowana linia technologiczna była wyposażona w wytłaczarkę jednoślimakową z bezstopniową regulacją szybkości obrotowej ślimaka, głowicę wytłaczarską oraz standardowe urządzenia pomocnicze (urządzenie chłodzące w postaci wanny chłodzącej oraz urządzenie odbierające).

Proces prowadzono za pomocą wytłaczarki T-32-25, przeznaczonej do wytłaczania tworzyw termoplastycznych w postaci granulatu. Charakterystykę wykorzystanej w badaniach wytłaczarki przedstawiono w tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Podstawowe dane techniczne wytłaczarki jednoślimakowej T-32-25

Lp.	Wielkość charakterystyczna	Jednostka	Wartość
1	Wydajność	kg/h	3÷12
2	Średnica ślimaka	mm	32
3	Stosunek długości do średnicy ślimaka	-	25
4	Obroty ślimaka	s <sup>-1</sup>	0,55÷2,00
5	Ilość stref grzejnych cylindra	-	4
6	Moc silnika napędowego	kW	5,5
7	Moc grzejników układu uplastyczniającego i głowicy wytłaczarskiej	kW	4
8	Masa wytłaczarki	kg	840

W procesie wykorzystano ślimak klasyczny przeznaczony do przetwórstwa poli(chloroku winylu). Schemat konstrukcyjny i wymiary podstawowe ślimaka pokazano na rys. 4.1. Ślimak ten, ma ciągły kanał śrubowy na całej długości części roboczej oraz redukcję jednostkową i redukcję całkowitą. Ślimak ten wykonany został ze stali narzędziowej, był azotowany i polerowany.



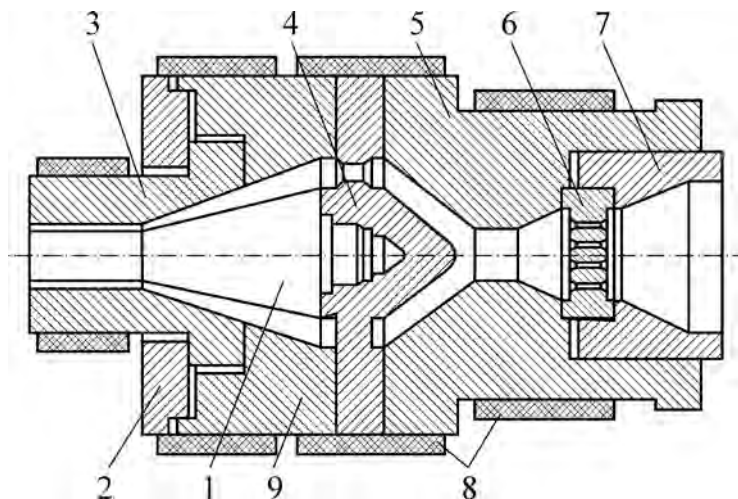
Rys 4.1. Schemat ślimaka klasycznego: I – strefa zasypu, II – strefa zasilania, III – strefa przemiany, IV – strefa dozowania,  $L = 800$  mm,  $D = 32$  mm,  $h = 4$  mm,  $t = 45$  mm,  $e = 5$  mm,  $s = 0,9$  mm (odległość pomiędzy powierzchnią zewnętrzną zwoju a powierzchnią wewnętrzną cylindra wylączarki),  $\alpha = 60^\circ$

Do badań procesu wylączania wykorzystano głowicę wylączarską prostą trzpieniową, której wygląd oraz schemat przedstawiono odpowiednio na rys. 4.2 oraz 4.3. Głowica ta ma wymienne dysze wylączarskie i stosowana jest do wylączania kształtowników kołowych zamkniętych i otwartych, takich jak głównie pręty oraz rury.

W skład linii technologicznej wylączania mikroporującego wchodzi również urządzenie chłodzące w postaci wanny chłodzącej oraz urządzenie odbierające.



Rys. 4.2. Wygląd głowicy wylączarskiej trzpieniowej prostej



Rys. 4.3. Schemat głowicy wylaczarskiej prostej trzpieniowej: 1 – rdzeń formujący, 2 – kolnierz dociskający, 3 – dysza, 4 – rozdzielacz, 5 – korpus (część tylna), 6 – filtr, 7 – łącznik, 8 – grzejniki elektryczne, 9 – korpus (część środkowa)

## 4.2. Przebieg procesu wytłaczania mikroporującego

Proces wytłaczania mikroporującego, modyfikowanego poli(chlorku winylu) przeprowadzono na stanowisku badawczym przedstawionym na rysunku 4.4.

Przed przystąpieniem do procesu nastawiano temperaturę w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego oraz w głowicy wylaczarskiej za pomocą układu regulacji automatycznej, w który jest wyposażona wylaczarka T-32-25. Wartości tej temperatury dobrano odpowiednio do przetwarzanego poli(chlorku winylu) oraz użytego środka mikroporującego w postaci mikrosfer na podstawie danych [1, 2] producenta tworzywa i producenta mikrosfer oraz wyników wstępnych badań rozpoznawczych.

Temperatura w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego wynosiła odpowiednio, zgodnie z programem badań: 100, 110, 120 oraz 130°C, zaś temperatura w głowicy wylaczarskiej była równa 140°C.

Proces wytłaczania mikroporującego rozpoczynano od stabilizowania rozkładu nastawionej temperatury. Następnie zasypywano poli(chlorek winylu) bez dodatku mikrosfer, zgodnie z przyjętym dozowaniem środka mikroporującego ujętym w tab. 3.1. Kolejno ustawiano najniższą z wcześniej ustalonych wartości szybkości obrotowych ślimaka.



**Rys. 4.4. Stanowisko do badań procesu wytłaczania mikroporującego**

Po stabilizacji procesu, w zadanych warunkach, przeprowadzono pomiary czynników badanych bezpośrednio, tj. masowego i objętościowego natężenia wypływu wycłoczyny z głowicy wytłaczarskiej oraz wykonano pomiary rozkładu temperatury. Stabilizację procesu osiągnano po upływie 900 s. Kolejne badane próbki poli(chlorku winylu) już z dodatkiem środka mikroporującego w odpowiedniej ilości (tab. 3.1) wprowadzono do zasobnika wytłaczarki po odczytaniu i zarejestrowaniu wartości czynników badanych bezpośrednio, pobraniu odcinków pomiarowych wycłoczyny do określenia wartości czynników badanych pośrednio oraz po wytłoczeniu tworzywa badanego poprzednio.

W trakcie prowadzonego procesu wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu) przeprowadzono pomiary szybkości obrotowej ślimaka, masowego oraz objętościowego natężenia wypływu wycłoczyny z głowicy wytłaczarskiej oraz efektu Barusa.

Wycłoczyna z poli(chlorku winylu) mikroporowatego po wyjściu z dyszy głowicy wytłaczarskiej była ochładzana wodą w wannie chłodzącej o temperaturze  $18 \pm 2^\circ\text{C}$ , a następnie odbierana za pomocą urządzenia odbierającego.

### **4.3. Wyniki badań**

Podczas przeprowadzonych badań procesu wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu) modyfikowanego mikrosferami, w tym wykonania przewidzianych w programie pomiarów oraz obliczeń, uzyskano dane, które zestawiono wraz z rezultatami obliczeń statystycznych w tabelach 4.2÷ 4.4.

W podanych tabelach przedstawiono wyniki pomiarów odpowiednio objętościowego natężenia wypływu wycłoczyny z głowicy wycłaczarskiej, masowego natężenia wypływu wycłoczyny z głowicy wycłaczarskiej oraz liczby Barusa. Przyjęte oznaczenia serii i numeru próbki są zgodne z tabelą 3.1.

**Tabela 4.2 Wyniki pomiarów objętościowego natężenia wypływu wycłoczyny z głowicy wycłaczarskiej**

<b>Seria i numer próbki</b>	<b>Natężenie objętościowe <math>10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}</math></b>	<b>Odchylenie standardowe <math>10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}</math></b>	<b>Przedział ufności <math>10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}</math></b>
I	100,5	0,238	$\pm 0,479$
II	135	0,248	$\pm 0,499$
III	173,3	0,172	$\pm 0,346$
IV	203,3	0,180	$\pm 0,362$
V	245,1	0,208	$\pm 0,419$
I A	114,2	0,100	$\pm 0,201$
II A	166,6	0,233	$\pm 0,469$
III A	208,6	0,239	$\pm 0,481$
IV A	266,1	0,157	$\pm 0,316$
V A	311,2	0,198	$\pm 0,398$
I B	130,9	0,108	$\pm 0,217$
II B	208,3	0,346	$\pm 0,697$
III B	256,7	0,108	$\pm 0,217$
IV B	321,6	0,104	$\pm 0,209$
V B	407,6	0,023	$\pm 0,046$
I C	162,6	0,163	$\pm 0,328$
II C	238,3	0,426	$\pm 0,858$
III C	301,7	0,265	$\pm 0,533$
IV C	418,4	0,193	$\pm 0,388$
V C	421,6	0,298	$\pm 0,600$
I D	185,6	0,243	$\pm 0,489$
II D	246,6	0,233	$\pm 0,469$
III D	331,6	0,182	$\pm 0,366$
IV D	418,3	0,193	$\pm 0,388$
V D	491,6	0,162	$\pm 0,326$
I E	219,1	0,071	$\pm 0,143$
II E	286,6	0,122	$\pm 0,245$
III E	393,3	0,172	$\pm 0,346$
IV E	448,3	0,163	$\pm 0,328$
V E	520	0,205	$\pm 0,413$

Tabela 4.3 Wyniki pomiarów masowego natężenia wypływu wytłoczyny z głowicy wytłaczarskiej

<b>Seria i numer próbki</b>	<b>Natężenie masowe 10<sup>-6</sup> kg/s</b>	<b>Odchylenie standardowe 10<sup>-6</sup> kg/s</b>	<b>Przedział ufności 10<sup>-6</sup> kg/s</b>
I	120,9	0,223	±0,449
II	161,6	0,245	±0,493
III	206,6	0,163	±0,328
IV	245,0	0,219	±0,441
V	293,3	0,268	±0,540
I A	108,3	0,133	±0,267
II A	138,3	0,236	±0,475
III A	173,3	0,231	±0,465
IV A	214,2	0,229	±0,461
V A	250,0	0,256	±0,518
I B	111,6	0,246	±0,495
II B	150,0	0,272	±0,548
III B	189,6	0,131	±0,263
IV B	228,3	0,222	±0,447
V B	269,6	0,169	±0,340
I C	118,3	0,229	±0,461
II C	153,3	0,188	±0,378
III C	191,6	0,237	±0,477
IV C	230,5	0,220	±0,443
V C	273,3	0,131	±0,263
I D	115,0	0,107	±0,215
II D	155,0	0,256	±0,515
III D	198,3	0,121	±0,243
IV D	237,8	0,273	±0,550
V D	285,6	0,226	±0,455
I E	114,0	0,274	±0,552
II E	151,6	0,215	±0,433
III E	191,5	0,278	±0,560
IV E	233,3	0,232	±0,467
V E	279,8	0,278	±0,560

Tabela 4.4 Wyniki pomiarów liczby Barusa

Seria i numer próbki	Liczba Barusa	Odchylenie standardowe	Przedział ufności
	%	%	%
I	108,8	0,261	±0,525
II	112,1	0,076	±0,153
III	112,3	0,123	±0,247
IV	117,8	0,256	±0,515
V	117,4	0,109	±0,219
I A	115,7	0,144	±0,290
II A	119,8	0,312	±0,628
III A	121,3	0,187	±0,376
IV A	125,4	0,458	±0,922
V A	126,4	0,287	±0,578
I B	124,9	0,089	±0,179
II B	127,0	0,098	±0,197
III B	131,2	0,190	±0,382
IV B	133,1	0,214	±0,431
V B	136,5	0,370	±0,745
I C	128,9	0,316	±0,636
II C	131,3	0,218	±0,439
III C	137,6	0,283	±0,570
IV C	138,9	0,261	±0,525
V C	142,3	0,261	±0,525
I D	129,5	0,098	±0,197
II D	134,8	0,247	±0,497
III D	134,0	0,259	±0,521
IV D	138,6	0,312	±0,628
V D	143,1	0,292	±0,588
I E	133,8	0,290	±0,584
II E	137,4	0,076	±0,153
III E	140,6	0,243	±0,489
IV E	142,6	0,227	±0,457
V E	145,4	0,174	±0,350



#### 4.4. Analiza oraz interpretacja wyników badań

Na podstawie wartości średnich wielkości badanych, które zestawiono w tabelach 4.2, 4.3 oraz 4.4 zostały wyznaczone równania regresji, opisujące zależności pomiędzy wielkościami badanymi [46, 65].

Równania regresji otrzymano poprzez aproksymację metodą najmniejszych kwadratów, natomiast wartości stałe oraz współczynniki korelacji wyznaczono za pomocą stosownego programu komputerowego.

Do przedstawienia zależności pomiędzy natężeniem objętościowym wpływu wytłoczyny z głowicy wytłaczarskiej a szybkością obrotową ślimaka i zawartością środka mikroporującego w tworzywie zastosowano równanie regresji

$$\dot{W}(SM) = A(SM) + B \quad (4.1)$$

w którym symbol SM oznacza zawartość środka mikroporującego w tworzywie w przedziale 0÷2,5 % mas., A, B, C są wielkościami stałymi.

Za czynnik zmienny przyjęto zawartość środka mikroporującego SM w poli(chlorku winylu) modyfikowanym, a za miarę korelacji współczynnik korelacji R. Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 4.5, w której R<sup>2</sup> oznacza współczynnik korelacji funkcji wykładniczej.

**Tabela 4.5 Wyniki opracowania matematycznego zależności między natężeniem objętościowym wpływu wytłoczyny mikroporowatej i zawartością środka mikroporującego w tworzywie**

Seria i numery próbek	Postać równania funkcji regresji	Współczynnik korelacji R <sup>2</sup>	Wartość R <sup>2</sup> 100%
(I÷V)	$f(SM) = 33,690 SM + 66,333$	0,988	98,83
(I÷V)A	$f(SM) = 49,667 SM + 64,333$	0,998	99,80
(I÷V)B	$f(SM) = 50,952 SM + 83,667$	0,993	99,39
(I÷V)C	$f(SM) = 73,666 SM + 83,067$	0,991	99,17
(I÷V)D	$f(SM) = 66,024 SM + 114,67$	0,997	99,76
(I÷V)E	$f(SM) = 86,824 SM + 127,8$	0,998	99,80

Obliczone wartości współczynnika korelacji R<sup>2</sup> mają wartości od 0,988 do 0,998, osiągając wartości większe od wartości krytycznej przy przyjętym poziomie istotności 0,05. Oznacza to [60, 65], że występuje istotna zależność pomiędzy natężeniem objętościowym wpływu wytłoczyny mikroporowatej

z głowicy wycłaczarskiej a zawartości środka mikroporującego w tworzywie przetwarzanym.

Postępując analogicznie, jak w przypadku zmiany objętościowego natężenia wypływu wycłoczyny mikroporowatej z głowicy wycłaczarskiej, wykonano analizę matematyczną zależności natężenia masowego od szybkości obrotowej ślimaka i zawartości środka mikroporującego w tworzywie przetwarzanym. Korzystając z metody najmniejszych kwadratów wyznaczono zależność funkcyjną pomiędzy natężeniem masowym wypływu a czynnikami zmiennymi [53, 60]. Funkcja regresji ma postać

$$\dot{G}(v) = A(SM)v + B(SM) \quad (4.2)$$

w którym  $v$  jest szybkością obrotową ślimaka.

Na podstawie zamieszczonych w tabeli 4.6 funkcji regresji oraz wartości współczynnika korelacji wynika, że opisują one właściwie dane doświadczalne.

**Tabela 4.6 Wyniki opracowania matematycznego zależności masowego natężenia wypływu wycłoczyny mikroporowatej z głowicy wycłaczarskiej od szybkości obrotowej ślimaka**

Seria i numery próbek	Postać równania funkcji regresji	Współczynnik korelacji $R^2$	Wartość $R^2$ 100%
(I÷V)	$f(v) = 40,086 v + 79,70$	0,999	99,92
(I÷V)A	$f(v) = 28,430 v + 77,78$	0,999	99,91
(I÷V)B	$f(v) = 37,330 v + 73,98$	0,999	99,95
(I÷V)C	$f(v) = 31,830 v + 85,28$	0,999	99,92
(I÷V)D	$f(v) = 37,409 v + 76,98$	0,999	99,96
(I÷V)E	$f(v) = 32,973 v + 79,82$	0,999	99,96

Analizę matematyczną przeprowadzono również w odniesieniu do liczby Barusa oraz zawartości środka mikroporującego w poli(chloroku winylu). Postępowano podobnie, jak w przypadku zmiany objętościowego oraz masowego natężenia wypływu wycłoczyny mikroporowatej z głowicy wycłaczarskiej, wykorzystując aproksymację metodą najmniejszych kwadratów. Wyznaczona zależność pomiędzy liczbą Barusa a wartościami czynników zmiennych ma postać funkcji wykładniczej

$$\beta(v) = A(SM) e^{B(SM)v} \quad (4.3)$$

w której oznaczenia symboli są analogiczne do oznaczeń w równaniu 4.2.

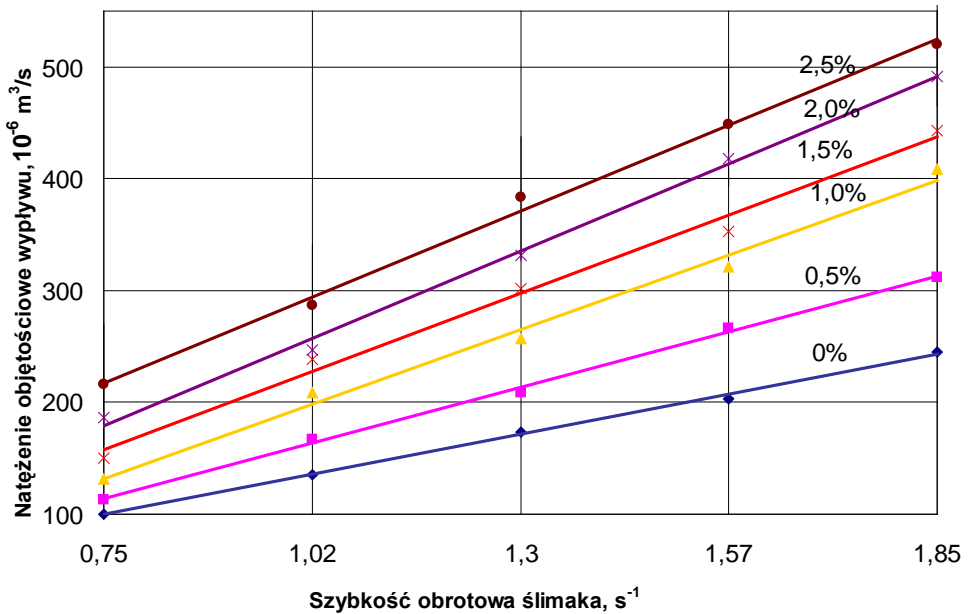
Wyznaczone funkcje regresji oraz wartości współczynnika korelacji odniesione do badanej zależności zostały zestawione w tabeli 4.7. Podobnie, jak w przypadku badań objętościowego oraz masowego natężenia wypływu wycłoczyny mikroporowatej z głowicy wycłaczarskiej, wartość współczynnika korelacji odniesionego do badanej zależności nie przekracza wartości krytycznej przy założonym poziomie istotności 0,05. Istnieje zatem zależność pomiędzy badaną liczbą Barusa i zmienianą szybkością obrotową ślimaka oraz zawartością środka mikroporującego w poli(chloroku winylu).

Wartość współczynnika korelacji  $R^2$  zawiera się w przedziale od 0,921 do 0,995, co świadczy o istotnym wpływie czynników zmiennych na wartość liczby Barusa. Analogicznie jak poprzednio, oceniono dopasowanie modelu matematycznego do danych doświadczalnych za pomocą kwadratu współczynnika korelacji [60]. Wynika stąd, że zwiększanie się liczby Barusa, która jest miarą efektu Barusa, jest spowodowane powiększaniem się zawartości środka mikroporującego w tworzywie. Świadczy to o dobrym dopasowaniu modelu matematycznego do rezultatów badań doświadczalnych.

**Tabela 4.7 Wyniki opracowania matematycznego zależności liczby Barusa od szybkości obrotowej ślimaka i zawartości środka mikroporującego w poli(chloroku winylu)**

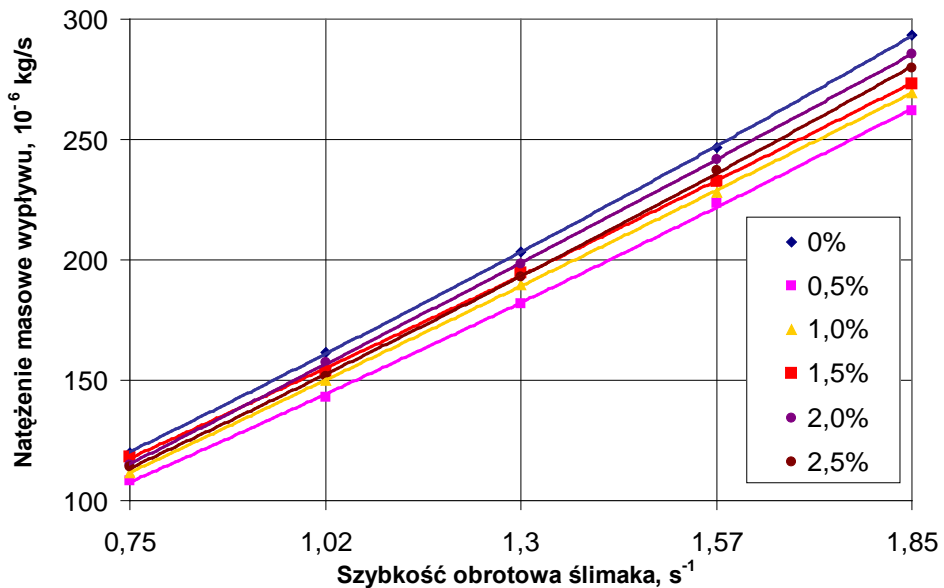
<b>Seria i numery próbek</b>	<b>Postać równania funkcji regresji</b>	<b>Współczynnik korelacji <math>R^2</math></b>	<b>Wartość <math>R^2</math> 100%</b>
(I÷V)	$f(v) = 106,85 e^{0,020 v}$	0,921	92,15
(I÷V)A	$f(v) = 113,85 e^{0,022 v}$	0,961	96,16
(I÷V)B	$f(v) = 122,00 e^{0,022 v}$	0,987	98,76
(I÷V)C	$f(v) = 124,52 e^{0,026 v}$	0,979	97,97
(I÷V)D	$f(v) = 126,59 e^{0,026 v}$	0,995	99,57
(I÷V)E	$f(v) = 131,12 e^{0,023 v}$	0,968	96,87

Otrzymane wyniki badań przedstawiono również w postaci graficznej, sporządzając stosowne wykresy zależności pomiędzy objętościowym i masowym natężeniem wypływu wycłoczyny z głowicy wycłaczarskiej oraz liczbą Barusa i szybkością obrotową ślimaka oraz zawartością środka mikroporującego w poli(chloroku winylu) (rys. 4.6, 4.7 oraz 4.8).



Rys. 4.6. Zależność objętościowego natężenia wypływu  $\dot{W}$  wycieczyny z głowicy wylaczarskiej od szybkości obrotowej ślimaka oraz od ilości dozowanego środka mikroporującego

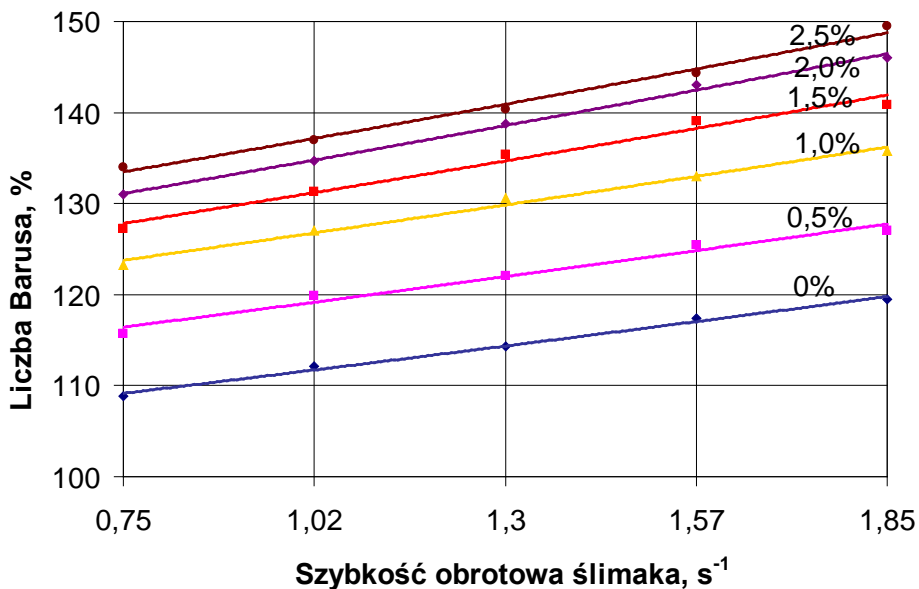
W całym zakresie wzrastającej szybkości obrotowej ślimaka oraz zwiększania dozowania środka mikroporującego, istotnie wzrasta natężenie objętościowe wypływu wycieczyny z głowicy wylaczarskiej. Przy szybkości obrotowej  $v_1$  wartość tego natężenia dla tworzywa litego (0% mas.) wynosi  $100 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ , natomiast przy dozowaniu mikrosfer w ilości 2,5% mas. wzrasta aż do  $219 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ . Wyniki badań tego natężenia wypływu okazały się zgodne z ogólnymi informacjami z literatury [76, 81], że w ustalonych zakresach szybkości obrotowej ślimaka natężenie to jest wprost proporcjonalne do szybkości obrotowej ślimaka oraz rośnie z powiększaniem się zawartości środka mikroporującego w tworzywie polimerowym. Wzrost ten jest bardziej intensywny, gdy powiększa się szybkość obrotowa ślimaka i wzrasta ilość dozowanego środka mikroporującego.



Rys. 4.7. Zależność masowego natężenia wypływu  $\dot{G}$  wycłoczyny z głowicy wycłaczarskiej od szybkości obrotowej ślimaka oraz od zawartości środka mikroporującego w two rzywie przetwarzanym

Masowe natężenie wypływu wycłoczyny w małym stopniu zależy zarówno od zawartości środka mikroporującego. Badana zależność zmienia się nieznacznie w ustalonych zakresach wartości czynników zmiennych. Otrzymane wyniki badań masowego natężenia wypływu wycłoczyny z poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym są zbliżone do wartości tego natężenia dla tworzywa litego.

Liczba Barusa, będąca miarą efektu Barusa, zwiększyła się wprost proporcjonalnie z przyrostem szybkości obrotowej ślimaka niezależnie od zawartości środka mikroporującego (rys. 4.8). Wartość ta wzrasta stopniowo i równomiernie wraz ze zwiększaniem zawartości środka mikroporującego od 0% do 1,5% mas. dozowanego środka mikroporującego. Po przekroczeniu tej wartości obserwuje się zmniejszenie przyrostu liczby Barusa, co może być spowodowane słabszym rozszerzaniem się mikrosfer w trakcie procesu, ze względu na dużą ilość dozowanego środka mikroporującego.



**Rys. 4.8. Zależność liczby Barusa  $\beta$  od szybkości obrotowej  $v$  ślimaka oraz zawartości środka mikroporującego w tworzywie przetwarzanym**

Interpretacja fizykalna przebiegu i efektów procesu wytłaczania mikroporującego poli(chloroku winylu) jest niezwykle złożona. Oprócz podejścia do zagadnienia z punktu widzenia funkcji podstawowych układu uplastyczniającego wytłaczarki, opisanych m.in. przez R. Sikorę [76, 81], a mianowicie funkcji nagrzewania, transportowania, mieszania i sprężania tworzywa, będącego w układzie uplastyczniającym wytłaczarki, dochodzą specyficzne funkcje dodatkowe. Odnoszą się one głównie do środka mikroporującego dodawanego w ilości ułamka procenta do poli(chloroku winylu) i rozprowadzanego równomiernie w nim. Chodzi mianowicie o stopniowe i istotne powiększanie się objętości mikrosfer w wyniku nagrzewania tworzywa znajdującego się w układzie uplastyczniającym wytłaczarki.

Literatura na ten temat w zasadzie jeszcze nie istnieje. Na przykład Z. Tadmor i D. G. Gogos w swym znakomitym dziele (objętość 961 stron) z 2006 r. [93] jeszcze tej problematyki nie poruszają. W najnowszej książce S. Thomas i Y. Weimin z 2009 r. [94], zawierającej najnowsze rozwiązania w zakresie przetwórstwa tworzyw polimerowych w skali od makro do nano, obejmującej 732 strony, nie ma nawet wzmianki o zagadnieniach związanych z zastosowaniem mikrosfer w procesach przetwórstwa. W tym zakresie są dostępne tylko informacje o charakterze techniczno – reklamowym [1, 2, 6÷9].

Należy zauważyć, że powiększające się stopniowo mikrosfery nawet aż do 50 razy i więcej, wpływają na wszystkie wymienione funkcje układu uplastyczniającego wytłaczarki. Wpływ ten jest istotny i bardzo złożony. Przede wszystkim powoduje to wzrost objętości tworzywa znajdującego się w kanale śrubowym układu uplastyczniającego wytłaczarki. Nasuwa się więc problem nieodzownego stopnia sprężania przy konstrukcji ślimaka do układu uplastyczniającego wytłaczarki. Stopień ten ma dotychczas wyłącznie wartość większą od jedności. Ale w wytłaczarkach przystosowanych specjalnie do wytłaczania mikroporującego powinien on mieć wartość mniejszą od jedności – ale takich rozwiązań nie spotyka się nawet w wytłaczarkach laboratoryjnych.

Do wymienionych wyżej czterech funkcji układu uplastyczniającego wytłaczarki w przypadku wytłaczania mikroporującego dochodzi jeszcze jedna funkcja, a mianowicie ekspansja środka mikroporującego. Dotyczy to również środka, będącego w postaci proszku, który stosuje się już od pewnego czasu.

Tak więc układ uplastyczniający przeznaczony do wytłaczarki stosowanej do wytłaczania mikroporującego, posiada aż pięć funkcji podstawowych, co jeszcze bardziej komplikuje analizę oraz interpretację fizyczną badanych zjawisk zachodzących podczas procesu wytłaczania.

Należy wreszcie zauważyć, że rozważając zmianę temperatury wycłoczyny mikroporowatej otrzymaną na podstawie badań termowizyjnych należy wziąć pod uwagę jej pojemność cieplną, którą wyraża stosunek dostarczanego ciepła  $dQ$  do zmiany temperatury  $dT$  badanej wycłoczyny

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (4.5)$$

Wartość pojemności cieplnej wycłoczyny zawierającej środek mikroporujący zależy od masy i składu chemicznego wycłoczyny, stanu termodynamicznego oraz procesu, w którym ciepło  $dQ$  zostało dostarczone. Ilość ciepła dostarczonego mikrosferom zostaje zużyta na zmianę energii wewnętrznej  $dU$  oraz na pracę  $\delta A$ , jaka zostaje wykonana podczas rozszerzania się mikrosfer

$$dQ = dU + \delta A \quad (4.6)$$

Praca ekspansji, czyli rozszerzania się mikrosfer  $\delta A$  w trakcie procesu wytłaczania mikroporującego jest proporcjonalna do ciśnienia  $p$  procesu wytłaczania oraz do zmiany objętości mikrosfer  $dV$

$$\delta A = p \, dV \quad (4.7)$$

Potwierdza to, że procesy termodynamiczne zachodzące podczas rozszerzania się mikrosfer w poli(chlorku winylu), które pobierając ciepło z tworzywa w celu zwiększenia swoich wymiarów, powodują spadek temperatury wycłoczyny mikroporowatej.

## 4.5. Wnioski i ustalenia

Przeprowadzone badania procesu wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym w zakresie odpowiednim do osiągnięcia celu pracy i weryfikacji jej tez badawczych oraz w określonych warunkach procesu wytłaczania i pomiarów, pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków oraz ustaleń.

Natężenie objętościowe oraz masowe wypływu wycieczyny mikroporowatej z głowicy wytłaczarskiej, a także liczba Barusa wzrastają wraz ze zwiększaniem szybkości obrotowej ślimaka. Intensywność tego wzrostu jest stała w całym zakresie wartości zmiennych. Przyrost natężenia objętościowego wypływu wycieczyny mikroporowatej z głowicy wytłaczarskiej następuje od  $100,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  przy 0% mas. zawartości środka mikroporującego w tworzywie i szybkości obrotowej ślimaka  $v_1=0,75 \text{ s}^{-1}$  do  $520 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  przy 2,5% mas. zawartości mikrosfer w poli(chlorku winylu) i  $v_5= 1,85 \text{ s}^{-1}$  maksymalnej szybkości obrotowej ślimaka. Przyrost tego natężenia w całym zakresie zwiększanej zawartości środka mikroporującego przy jednej szybkości obrotowej wyniósł aż 100%

W przypadku liczby Barusa zmiana ta następuje w zakresie od 108,8% dla 0% mas. zawartości mikrosfer do 145,4% dla 2,5% mas. zawartości mikrosfer w tworzywie. Przyrost liczby Barusa wyniósł więc 25%.

Oceniając wpływ zmiany szybkości obrotowej ślimaka oraz wprowadzania środka mikroporującego w postaci mikrosfer do tworzywa przetwarzanego na wybrane właściwości charakteryzujące proces wytłaczania mikroporującego stwierdzono, że wpływ ten jest znaczny w badanym zakresie. Może on być wynikiem pośredniego wzrostu ciśnienia tworzywa w głowicy wytłaczarskiej oraz temperatury, spowodowany zwiększaniem szybkości obrotowej ślimaka wytłaczarki.

W ramach prowadzonych pomiarów zostały osiągnięte zaplanowane cele badań doświadczalnych. Wyniki badań otrzymane podczas wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer są całkowicie oryginalne, a określone zależności nie były dotąd znane.



## **5. Badania wybranych właściwości wytłoczyny mikroporowatej**

### **5.1. Badania gęstości**

W celu określenia wpływu modyfikowania poli(chlorku winylu) środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer na wybrane właściwości wytłoczyny mikroporowatej wykonano badania gęstości otrzymanej w procesie wytłaczania mikroporującego wytłoczyny.

#### **5.1.1. Charakterystyka badań**

Pomiary gęstości wytłoczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) przeprowadzono za pomocą znanych metod pomiarowych [26, 127]. Do wykonania badań gęstości pozornej wykorzystano wagę laboratoryjną WA 34. Próbki do badań zostały wycięte z uprzednio otrzymanej wytłoczyny mikroporowatej. Następnie wykonano pomiary geometryczne oraz pomiary masy próbek badawczych. Gęstość próbek obliczano z zależności 3.4 opisanej w punkcie 3.3.2 pracy, przyjmując do obliczeń średnią arytmetyczną wykonanych pomiarów.

Do badań gęstości wytłoczyny z poli(chlorku winylu) z zawartością środka mikroporującego w ilości 0 % zastosowano metodę piknometryczną. Zgodnie z zaleceniami norm międzynarodowych [113] badania przeprowadzono na rozdrobionych cząstkach otrzymanej wytłoczyny, których masa mieściła się w zakresie od 1 do 5 g. Do pomiarów użyto piknometr o pojemności 50 cm<sup>3</sup> oraz cieczy immersyjnej w postaci wody destylowanej o gęstości w temperaturze normalnej wynosi 1000 kg/m<sup>3</sup>. Po zważeniu pustego i suchego piknometru wprowadzano do niego odpowiednią ilość tworzywa badanego i ponownie ważono. Następnie piknometr wraz z próbką wypełniano cieczą immersyjną tak, aby próbka została całkowicie w niej zanurzona. Po usunięciu niewielu pęcherzyków powietrza i osuszeniu piknometr z zewnątrz ponownie ważono. W kolejnym etapie piknometr opróżniano i osuszono, a następnie wypełniano cieczą immersyjną i ważono. Badaną gęstość wyznaczano z równania 3.5 opisanego w punkcie 3.3.2 pracy.

#### **5.1.2. Wyniki badań**

W wyniku przeprowadzonych badań gęstości próbek badawczych z poli(chlorku winylu) mikroporowatego, w tym wykonania przewidzianych w programie pomiarów i obliczeń, uzyskano rezultaty przedstawione w tabeli 5.1.

**Tabela 5.1 Wyniki badań gęstości wytloczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) modyfikowanego**

<b>Seria i numer próbki</b>	<b>Gęstość kg/m<sup>3</sup></b>	<b>Odchylenie standardowe kg/m<sup>3</sup></b>	<b>Przedział ufności kg/m<sup>3</sup></b>
I	1209,220	0,022	±0,046
II	1211,632	0,084	±0,171
III	1210,744	0,652	±1,314
IV	1208,263	0,192	±0,386
V	1210,056	0,229	±0,462
I A	883,406	0,136	±0,274
II A	876,901	0,160	±0,322
III A	867,060	0,261	±0,526
IV A	852,445	0,287	±0,580
V A	837,732	0,053	±0,107
I B	781,914	0,019	±0,039
II B	774,827	0,108	±0,218
III B	763,573	0,097	±0,197
IV B	741,432	0,267	±0,539
V B	733,738	0,351	±0,474
I C	689,504	0,183	±0,369
II C	646,115	0,301	±0,607
III C	630,717	0,179	±0,361
IV C	611,571	0,969	±0,954
V C	609,767	0,512	±0,032
I D	639,619	0,614	±1,238
II D	620,006	0,230	±0,465
III D	610,715	0,347	±0,700
IV D	578,891	0,024	±0,050
V D	565,166	0,267	±0,539
I E	581,605	0,298	±0,600
II E	566,386	0,140	±0,283
III E	531,105	0,297	±0,598
IV E	538,074	0,189	±0,381
V E	524,008	0,137	±0,277

Wartości czynników badanych bezpośrednio mierzono po pięć razy dla każdego rodzaju próbki, a ich wartość była odczytywana z taką samą dokładnością w zakresie odczytu przyrządu pomiarowego. Wynikiem prowadzonych pomiarów było otrzymanie gęstości wytloczyny z poli(chlorku

winyłu) modyfikowanego środkiem mikroporującym w zakresie wartości od 1210 kg/m<sup>3</sup> przy 0% mas. zawartości środka mikroporującego do 548 kg/m<sup>3</sup> przy 2,5% mas. zawartości środka mikroporującego w tworzywie przetwarzanym. Jest to zgodne z informacjami przedstawianymi w biuletynach [1, 2] przez producenta środka mikroporującego i świadczy o poprawności przeprowadzonych badań.

Analizę statystyczną prowadzono dla przyjętego poziomu ufności 0,95 i zastosowano rozkład zmiennej losowej t – Studenta – Gosseta. Dla przyjętej liczby próby liczba stopni swobody wyniosła 4.

### 5.1.3. Analiza i interpretacja wyników badań

Wyniki badań gęstości wytlóczyzny mikroporowatej z poli(chloroku winyłu) modyfikowanego zostaną zinterpretowane matematycznie, graficznie oraz fizykalnie.

Na podstawie uzyskanych wyników badań gęstości przedstawionych w tabeli 5.1 wyznaczono równania regresji, opisujące zależność omawianej wielkości od czynników zmiennych. Równania te otrzymano wskutek aproksymacji metodą najmniejszych kwadratów, wyznaczając stałe równania oraz współczynniki korelacji.

Do przedstawienia zależności gęstości wytlóczyzny mikroporowatej w funkcji szybkości obrotowej ślimaka dla zmienianej zawartości środka mikroporującego w tworzywie przyjęto równanie w postaci wielomianu stopnia drugiego:

$$\rho_p(v) = A(SM) v^2 + B(SM)v + C(SM) \quad (5.1)$$

Indeksy SM oraz symbol  $v$  oznaczają odpowiednio zawartość środka mikroporującego w poli(chloroku winyłu) w zakresie 0÷2,5% mas. oraz szybkość obrotową ślimaka, natomiast  $A_{(SM)}$  oraz  $B_{(SM)}$   $C_{(SM)}$  są wielkościami stałymi. Wyniki przeprowadzonych obliczeń zestawiono w tabeli 5.2, w której  $R^2$  oznacza współczynnik korelacji pomiędzy gęstością wytlóczyzny a szybkością obrotową ślimaka i zawartością środka mikroporującego w tworzywie, natomiast wartość  $R^2$  stanowi kwadrat tego współczynnika oceniającym poprawność przyjętego modelu matematycznego.

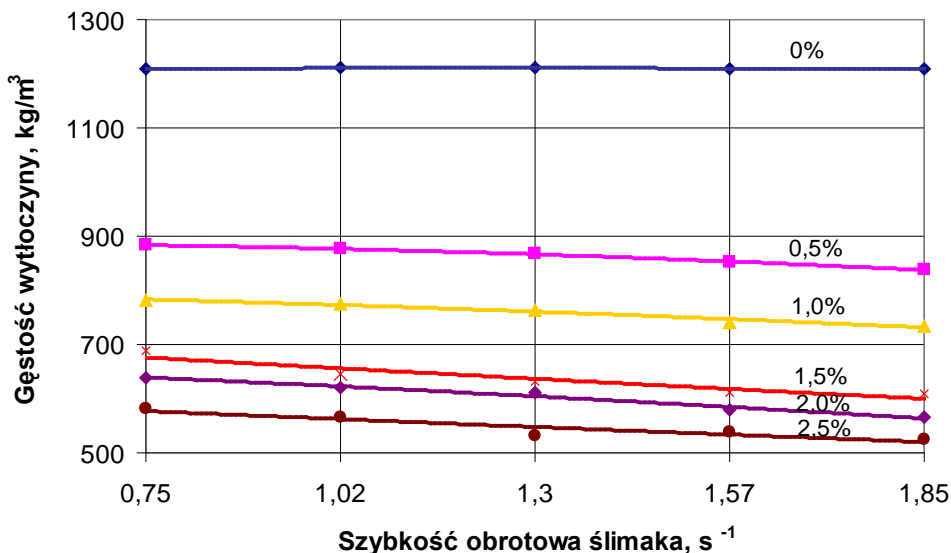
Otrzymane wartości stałych a także współczynników korelacji opisujących równania regresji w postaci wielomianu, świadczą o poprawności przedstawionego opisu danych doświadczalnych.

**Tabela 5.2 Wyniki analizy matematycznej zależności gęstości wycłoczyny mikroporowatej od szybkości obrotowej ślimaka i zawartości środka mikroporującego**

<b>Seria i numery próbek</b>	<b>Postać równania funkcji regresji</b>	<b>Współczynnik korelacji R<sup>2</sup></b>	<b>Wartość R<sup>2</sup> 100%</b>
(I÷V)	$f(v) = -0,241x^2 - 1,312x + 1208,60$	0,988	98,87
(I÷V)A	$f(v) = -1,5136x^2 - 2,498x + 887,66$	0,998	99,88
(I÷V)B	$f(v) = -0,864x^2 - 7,789x + 791,97$	0,971	97,17
(I÷V)C	$f(v) = 5,600x^2 - 52,90x + 734,54$	0,988	98,83
(I÷V)D	$f(v) = -0,768x^2 - 14,39x + 654,50$	0,977	97,75
(I÷V)E	$f(v) = 3,180x^2 - 33,43x + 613,55$	0,977	97,71

Współczynnik korelacji R<sup>2</sup> osiąga wartości odpowiadające przyjętemu poziomowi istotności 0,05, co oznacza, że występuje zależność pomiędzy gęstością wycłoczyny mikroporowatej a szybkością obrotową ślimaka oraz zawartością środka mikroporującego. O dopasowaniu przyjętego modelu matematycznego świadczą wartości R<sup>2</sup>, którego wartości mieszczą się w zakresie 0,971 do 0,998. Wynika stąd, że spadek gęstości wycłoczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) jest zależny od zmienianej zawartości środka mikroporującego w 97÷99% zaś tylko 1÷3% stanowią oddziaływania czynników nie ujętych w równaniu regresji.

Na podstawie otrzymanych wyników badań gęstości wycłoczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym sporządzono wykresy gęstości w funkcji szybkości obrotowej ślimaka oraz w zależności od stopnia sporowacenia wycłoczyny, które przedstawiono na rysunku 5.1.



Rys. 5.1. Zależność gęstości wycłoczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) modyfikowanego od szybkości obrotowej ślimaka oraz zawartości środka mikroporującego

Przebiegi zmian gęstości wycłoczyny mikroporowatej od 1210 do 524 kg/m<sup>3</sup> są nieznacznie malejące i nieliniowe w całym zakresie zmienianej szybkości obrotowej ślimaka wycłaczarki. Intensywność spadku gęstości wraz ze wzrostem szybkości obrotowej ślimaka wydaje się taka sama niezależnie od stopnia sporowacenia wycłoczyny. Za miarę tej intensywności przyjęto stosunek spadku gęstości do przyrostu szybkości obrotowej ślimaka.

Spadek gęstości wycłoczyny mikroporowatej jest spowodowany wzrostem zawartości środka mikroporującego, co potwierdzają informacje zawarte w literaturze [17, 34, 82]. O gęstości tworzyw mikroporowatych decyduje stosunek objętości fazy stałej do fazy gazowej, a także rozmiar i kształt mikroporów. W wyniku zwiększania się szybkości obrotowej ślimaka, odpowiedniej temperatury w układzie uplastyczniającym wycłaczarki oraz w głowicy wycłaczarskiej, na skutek rozszerzalności cieplnej, powodującej rozrost mikroporów zwiększeniu ulega objętość tworzywa. Powoduje to oczywiście spadek gęstości otrzymanej wycłoczyny mikroporowatej.

## 5.2. Badania stopnia sporowacenia

W celu określenia udziału procentowego powstałych mikroporów w wycłoczynie mikroporowatej wykonano badania stopnia sporowacenia otrzymanej wycłoczyny.

### 5.2.1. Charakterystyka badań

Badania stopnia sporowacenia SP wycłoczyny, określanego również jako porowatość wycłoczyny, wykonuje się jednocześnie z pomiarami gęstości pozornej wycłoczyny. Stopień sporowacenia wyznacza się na podstawie wyników badań doświadczalnych gęstości pozornej wycłoczyny mikroporowatej, korzystając ze wzoru 3.6 opisanego w punkcie 3.3.2 niniejszej pracy.

### 5.2.2. Wyniki badań

Wyniki przeprowadzonych obliczeń stopnia sporowacenia SP wycłoczyny z poli(chlorku winylu) mikroporowatego zostały zestawione w tabeli 5.3. Wartości czynników badanych pośrednio określano dla każdej wartości gęstości próbki otrzymanej podczas pomiarów gęstości pozornej.

W wyniku przeprowadzonych obliczeń określono stopień sporowacenia SP wycłoczyny z poli(chlorku winylu) modyfikowanego mikrosferami w zakresie od 0÷56,63% w stosunku do otrzymanej gęstości wycłoczyny odpowiednio 1209,22÷524,00 kg/m<sup>3</sup>.

Analizę statystyczną wartości badanej określano dla przyjętego poziomu ufności 0,95. Liczebność i poziom zmiennej t wyznaczono za pomocą rozkładu zmiennej losowej t-Studenta – Rosseta przy 4 stopniach swobody.

Tabela 5.3 Wyniki obliczeń stopnia sporowacenia SP wycłoczyny mikroporowatej

Seria i numer próbki	Stopień sporowacenia %	Odchylenie standardowe %	Przedział ufności %
I	0,000	0,000	±0,000
II	0,000	0,000	±0,000
III	0,000	0,000	±0,000
IV	0,000	0,000	±0,000
V	0,000	0,000	±0,000
I A	26,888	0,523	±0,659
II A	27,426	0,554	±0,116
III A	28,240	0,146	±0,296
IV A	29,450	0,457	±0,922
V A	30,668	0,066	±0,149
I B	35,287	0,344	±0,902
II B	35,874	0,650	±0,311
III B	36,805	0,185	±0,373

IV B	38,638	0,430	±0,472
V B	39,274	0,140	±0,114
I C	42,977	0,133	±0,299
II C	46,526	0,359	±0,723
III C	47,801	0,277	±0,560
IV C	49,385	0,170	±0,156
V C	49,534	0,244	±0,306
I D	47,064	0,520	±0,063
II D	48,687	0,208	±0,428
III D	49,456	0,324	±0,653
IV D	52,090	0,399	±0,202
V D	53,226	0,560	±0,144
I E	51,866	0,380	±0,282
II E	53,125	0,551	±0,513
III E	56,045	0,308	±0,428
IV E	55,468	0,420	±0,478
V E	56,633	0,102	±0,320

### 5.2.3 Analiza i interpretacja wyników badań

Z otrzymanych wyników badań można wywnioskować, że na stopień sporowacenia SP ma wpływ jedynie zwiększana zawartość środka mikroporującego. Dlatego też dla poszczególnych serii przyjęto wartość średnią SP.

Na podstawie otrzymanych wyników obliczeń stopnia sporowacenia wytłoczyny mikroporowatej wyznaczono równanie regresji, opisujące zależność stopnia sporowacenia SP wytłoczyny z poli(chlorku winylu) mikroporowatego od zmienianej zawartości środka mikroporującego w tworzywie. Podobnie jak poprzednio, analiza matematyczna otrzymanych wyników została wykonana metodą najmniejszych kwadratów.

Do przedstawienia badanej zależności pomiędzy stopniem sporowacenia SP a zawartością środka mikroporującego SM w odniesieniu do zmiany gęstości pozornej wytłoczyny mikroporowatej  $\rho_n$  przyjęto równanie regresji w postaci wielomianu stopnia drugiego.

$$SP(X) = A(\rho) X^2 + B(\rho)X + C(\rho) \quad (5.2)$$

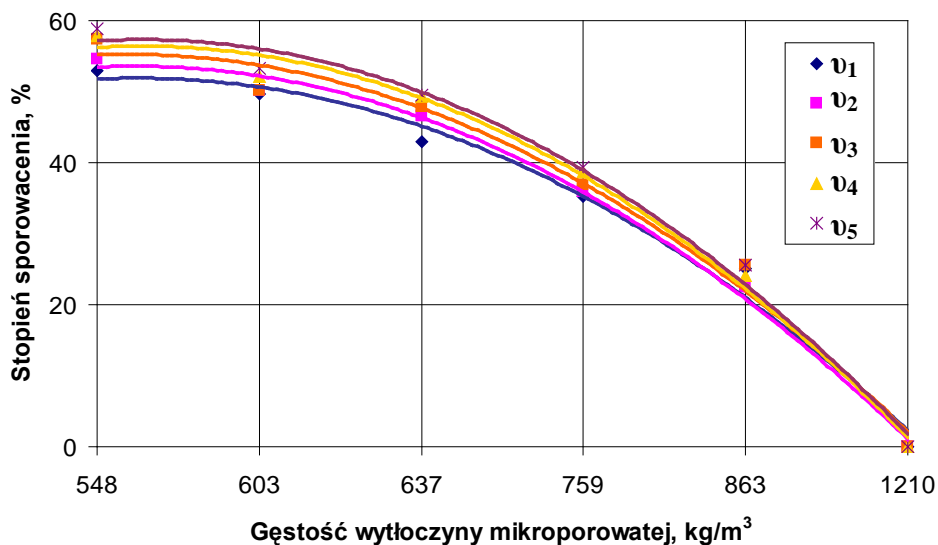
Symbole SP oraz  $\rho_n$  oznaczają odpowiednio stopień sporowacenia wytłoczyny z poli(chlorku winylu) oraz gęstość pozorną wytłoczyny mikroporowatej.

Natomiast oznaczenia A, B oraz C są wielkościami stałymi. Wyniki przeprowadzonych analizy matematycznej zestawiono w tabeli 5.4.

**Tabela 5.4 Wyniki analizy matematycznej zależności stopnia sporowacenia SP wytłoczyny mikroporowatej od zawartości środka mikroporującego**

Seria i numery próbek	Postać równania funkcji regresji	Współczynnik korelacji $R^2$	Wartość $R^2$ 100%
(I÷V)A	$f(X) = - 2,280 x^2 + 6,601 x + 45,488$	0,970	971
(I÷V)B	$f(X) = - 2,501 x^2 + 7,795 x + 45,931$	0,976	976
(I÷V)C	$f(X) = - 2,426 x^2 + 6,848 x + 49,228$	0,971	972
(I÷V)D	$f(X) = - 2,791 x^2 + 9,365 x + 47,057$	0,977	978
(I÷V)E	$f(X) = - 2,785 x^2 + 9,178 x + 48,338$	0,973	973

Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów sporządzono wykres (rys. 5.2) zależności stopnia sporowacenia wytłoczyny mikroporowatej od jej gęstości dla poszczególnych, zmienianych szybkości obrotowych ślimaka.



**Rys. 5.2. Zależność stopnia sporowacenia wytłoczyny mikroporowatej z poli(chloroku winylu) modyfikowanego od jej gęstości przy poszczególnych szybkościach obrotowych ślimaka**



W wyniku prowadzonego procesu wytłaczania mikroporującego w zakresie dozowania środka mikroporującego w ilości od 0 do 2,5% mas. otrzymano maksymalny stopień sporowacenia wytłoczyny wynoszący aż 56%, co świadczy o bardzo dużym wpływie dozowanego środka na badaną wielkość.

Zwiększanie szybkości obrotowej ślimaka w badanym zakresie spowodowało nieznaczny wzrost stopnia sporowacenia w zakresie 10÷12%. Wzrost ten jest największy przy małych wartościach gęstości wytłoczyny mikroporowatej od 548 do 603 kg/m<sup>3</sup>.

Mikrosporowacenie wytłoczyny spowodowało znaczny spadek gęstości poli(chloru winylu) o ponad 50% w wyniku czego nastąpiło zmniejszenie zużycia tworzywa przetwarzanego.

### **5.3. Badania twardości**

W celu określenia właściwości mechanicznych poli(chloru winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym wykonano również badania twardości wytłoczyny mikroporowatej otrzymanej w procesie wytłaczania mikroporującego.

#### **5.3.1. Charakterystyka badań**

Badania twardości otrzymanej w procesie wytłaczania mikroporującego wytłoczyny mikroporowatej z poli(chloru winylu) modyfikowanego przeprowadzono za pomocą metody Shore'a [26]. W badaniach zastosowano twardościomierz cyfrowy Shore'a wyposażony w głowicę zakończoną węgelnikiem w postaci iglicy.

Próbki wytłoczyny mikroporowatej z poli(chloru winylu) modyfikowanego umieszczano na stoliku pomiarowym twardościomierza. Następnie dociskano próbkę do iglicy pomiarowej przy użyciu dźwigni i po 3 sekundach odczytywano wartość twardości wyrażoną w °Sh. Pomiary wykonano zgodnie z obowiązującą normą [14], powtarzając je pięciokrotnie dla każdej próbki.

#### **5.3.2. Wyniki badań**

Rezultatem prowadzonych badań twardości metodą Shore'a próbek badawczych wytłoczyny mikroporowatej z poli(chloru winylu) modyfikowanego mikrosferami, są wyniki zestawione w tabeli 5.5.

W kolumnach tabeli przedstawiono, podobnie jak poprzednio: serię i numer próbki oraz wyniki badań twardości, to jest wartość średnią, jej odchylenie standardowe oraz przedziały ufności.

Wartość średnia twardości próbek z poli(chloru winylu) modyfikowanego, otrzymana podczas badań doświadczalnych wynosi od 35,6 °Sh przy 0% mas. zawartości środka mikroporującego spadając do 15,8 °Sh przy 2,5% mas. zawartości środka mikroporującego.

Tabela 5.5 Wyniki badań twardości wytłoczyny mikroporowatej

<b>Seria i numer próbki</b>	<b>Twardość °Sh</b>	<b>Odchylenie standardowe °Sh</b>	<b>Przedział ufności °Sh</b>
I	35,7	0,644	±0,298
II	35,8	0,644	±0,298
III	35,5	0,377	±0,761
IV	35,1	0,452	±0,201
V	35,8	0,244	±0,492
I A	27,9	0,422	±0,850
II A	28,4	0,577	±0,164
III A	26,9	0,044	±0,089
IV A	27,5	0,155	±0,313
V A	27,3	0,822	±0,656
I B	23,8	0,111	±0,223
II B	23,2	0,444	±0,895
III B	23,9	0,088	±0,179
IV B	23,1	0,200	±0,403
V B	23,3	0,488	±0,985
I C	21,5	0,355	±0,716
II C	20,9	0,444	±0,895
III C	20,8	0,422	±0,850
IV C	20,9	0,155	±0,313
V C	20,5	0,511	±0,029
I D	19,0	0,266	±0,537
II D	18,0	0,355	±0,716
III D	19,5	0,377	±0,761
IV D	19,0	0,777	±0,567
V D	19,2	0,644	±0,298
I E	16,3	0,066	±0,134
II E	17,2	0,222	±0,447
III E	16,5	0,733	±0,477
IV E	16,9	0,311	±0,626
V E	15,4	0,311	±0,626

Otrzymane wyniki badań twardości wytlóczyzny mikroporowatej są zgodne z danymi zawartymi w literaturze [37], dotyczącymi wpływu środka mikroporującego na twardość wytlóczyzny. Jednocześnie uzyskane wyniki badań wskazują na brak wpływu szybkości obrotowej ślimaka na wartość twardości wytlóczyzny mikroporowatej.

Analiza wartości badanej została przeprowadzona na poziomie ufności 0,95 przy wykorzystaniu rozkładu t-Studenta-Gosseta. Dla przyjętej liczebności próby liczba stopni swobody wyniosła 4, a wartość zmiennej losowej 2,26. Na podstawie obliczeń odchylenia standardowego średniej arytmetycznej wyznaczono przedziały ufności średniej arytmetycznej wartości badanej.

### 5.3.3. Analiza i interpretacja wyników badań

Na podstawie przedstawionych w tabeli 5.5 wyników badań twardości wytlóczyzny mikroporowatej określono równania regresji, opisujące zależność twardości H w funkcji zawartości środka mikroporującego. Do opisanie równań regresji przyjęto zależność w postaci funkcji liniowej.

$$H(SM) = A_{(SM)}(SM) + B_{(SM)} \quad (5.3)$$

Postępując analogicznie, jak podczas pomiarów wielkości badanych w poprzednich punktach tego rozdziału, wyznaczono wartości stałe równań regresji oraz współczynniki korelacji. Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 5.6, w której wartość kwadratu współczynnika korelacji  $R^2$  100% oznacza współczynnik oceniający dopasowanie przyjętego modelu matematycznego [60].

**Tabela 5.6 Wyniki analizy matematycznej badań twardości wytlóczyzny mikroporowatej**

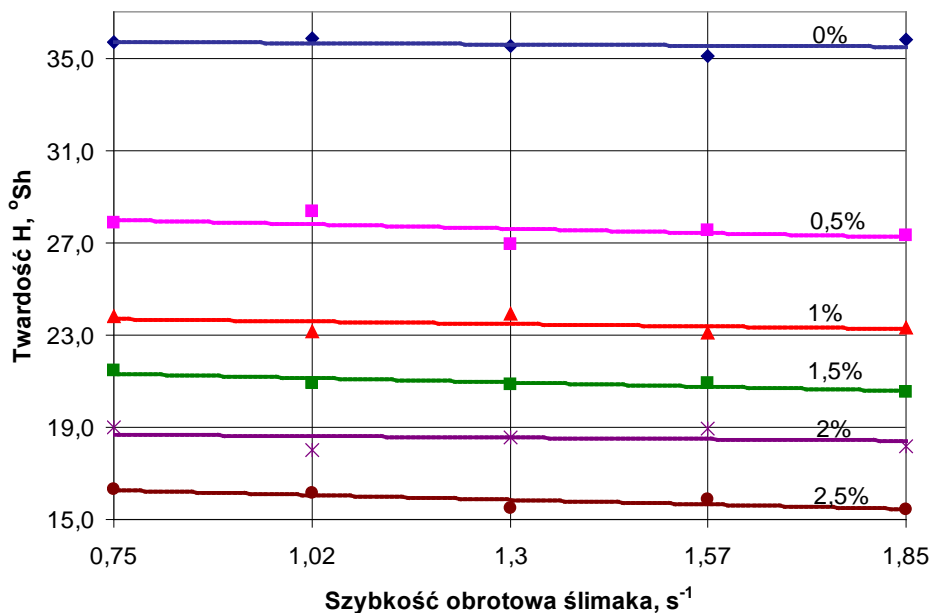
<b>Seria i numery próbek</b>	<b>Postać równania funkcji regresji</b>	<b>Współczynnik korelacji <math>R^2</math></b>	<b>Wartość <math>R^2</math> 100%</b>
(I÷V)	$f(SM) = 35,754 (SM) - 0,001$	0,958	95,87
(I÷V)A	$f(SM) = 28,175 (SM) - 0,006$	0,988	98,80
(I÷V)B	$f(SM) = 23,792 (SM) - 0,004$	0,978	97,81
(I÷V)C	$f(SM) = 21,504 (SM) - 0,008$	0,982	98,27
(I÷V)D	$f(SM) = 18,741 (SM) - 0,003$	0,979	97,95
(I÷V)E	$f(SM) = 16,470 (SM) - 0,012$	0,976	97,61

Obliczone współczynniki korelacji mają wartości od 0,958 do 0,988 przy przyjętym poziomie istotności 0,05, co świadczy o dobrym dopasowaniu przyjętego modelu matematycznego. Kwadraty współczynnika korelacji mają

wartości w przedziale od 95,87 do 98,80%. Wynika z tego, że spadek twardości poli(chlorku winylu) modyfikowanego mikrosferami jest zależny od zawartości środka mikroporującego oraz szybkości obrotowej ślimaka w 97%, a tylko w 3% zależy od czynników nie ujętych w równaniach regresji.

Graficzną interpretację otrzymanych wyników badań przedstawiono w postaci wykresów na rysunku 5.3

Twardość otrzymanej wytłoczyny z poli(chlorku winylu) modyfikowanego mikrosferami maleje w badanym zakresie wartości czynników zmiennych. Z przeprowadzonej analizy wynika, że szybkość obrotowa ślimaka w zakresie wartości zmiennych nie wpływa istotnie na zmianę badanej właściwości.



Rys. 5.3. Zależność twardości wytłoczyny z poli(chlorku winylu) mikroporowatego od szybkości obrotowej ślimaka oraz zawartości środka mikroporującego

W całym zakresie zwiększania zawartości środka mikroporującego wartość twardości maleje liniowo z różną, ale raczej małą intensywnością. Największy spadek obserwuje się przy dodaniu środka mikroporującego w ilości 0,5% mas. Wartość twardości maleje wówczas o 8<sup>0</sup>Sh. Podczas dalszego zwiększania zawartości środka mikroporującego w poli(chlorku winylu) spadek twardości maleje o 6<sup>0</sup>Sh przy dozowaniu 1% mas. i zmniejsza się o kolejne 2<sup>0</sup>Sh przy następnym dozowaniu w ilości od 1% do 2,5% mas.

## 5.4. Badania wytrzymałości na rozciąganie

Badania właściwości fizycznych otrzymanej wycieczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer obejmowały również pomiary wytrzymałości na rozciąganie.

### 5.4.1. Charakterystyka badań

Badania wytrzymałości mechanicznej próbek z poli(chlorku winylu) modyfikowanego przeprowadzono przy statycznym rozciąganiu, według programu badań przedstawionego w punkcie 3.3 pracy. Badania wykonano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick Z100 wyposażonej w stanowisko komputerowe do rejestracji warunków i wyników pomiarów.

Kształt i rozmiary próbek do badań wykonano zgodnie z odpowiednimi normami [126, 129]. Wymiary próbek wraz z szerokością odcinka pomiarowego były każdorazowo mierzone i notowane bezpośrednio przed wykonaniem próby rozciągania. Następnie na podstawie wyników pomiarów wyznaczano pole przekroju poprzecznego odcinka pomiarowego próbek. Po wykonaniu pomiarów geometrycznych próbki mocowano w uchwytach maszyny wytrzymałościowej w celu przeprowadzenia badań ich właściwości wytrzymałościowych przy rozciąganiu.

Badania prowadzono stosując prędkości rozciągania 1,66 mm/s (100 mm/min). Wykonano pomiary siły  $F_r$  przy zerwaniu próbki oraz przyrostu długości  $\Delta l_r$  odcinka pomiarowego w chwili zerwania próbek pomiarowych. Dla każdej wyznaczonej wartości obliczano średnią arytmetyczną oraz odchylenie standardowe [26, 60]. Następnie, zgodnie z programem badań, po odpowiednich przeliczeniach wyznaczano wartości wielkości wynikowych, mianowicie naprężenia przy zerwaniu  $\sigma_r$  oraz wydłużenia względnego  $\varepsilon_r$  według zależności 3.7 oraz 3.8 opisanych w punkcie 3.3.2 niniejszej pracy.

W wynikach badań nie uwzględniono próbek z poli(chlorku winylu) bez zawartości środka mikroporującego. Spowodowane jest to tym, że próbki z tworzywa litego nie ulegały zerwaniu w zadanych warunkach pomiaru.

### 5.4.2. Wyniki badań

Rezultaty przeprowadzonych badań właściwości wytrzymałościowych podczas próby rozciągania wraz z ich analizą statystyczną zestawiono w tabelach 5.7 oraz 5.8.

**Tabela 5.7 Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie wytłoczyny z poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym**

<b>Seria i numery próbek</b>	<b>F<sub>r</sub> N</b>	<b>ε<sub>r</sub> %</b>	<b>σ<sub>r</sub> MPa</b>	<b>Odchylenie standardowe MPa</b>	<b>Przedział ufności MPa</b>
I ÷ V	nie zerwana	-----	-----	-----	-----
I A	163,62	527,39	8,34	0,128	±0,258
II A	164,86	532,60	8,36	0,112	±0,226
III A	173,92	597,96	8,63	0,009	±0,018
IV A	169,20	571,20	8,63	0,061	±0,124
V A	175,40	585,12	8,68	0,009	±0,018
I B	122,16	444,02	6,66	0,291	±0,587
II B	111,62	437,92	6,53	0,339	±0,684
III B	132,26	469,39	6,58	0,211	±0,425
IV B	112,28	421,89	6,67	0,275	±0,554
V B	148,28	450,12	6,84	0,151	±0,305
I C	114,08	339,06	5,65	0,133	±0,268
II C	106,32	339,58	5,42	0,224	±0,453
III C	115,70	320,77	5,90	0,114	±0,231
IV C	110,64	336,30	5,74	0,151	±0,305
V C	130,06	325,25	5,97	0,004	±0,009
I D	89,54	209,60	4,46	0,263	±0,531
II D	90,84	209,18	4,54	0,222	±0,448
III D	91,90	257,31	4,92	0,208	±0,420
IV D	95,85	263,55	4,86	0,165	±0,332
V D	87,00	263,36	4,90	0,211	±0,425
I E	63,92	216,51	3,59	0,215	±0,434
II E	69,48	211,66	3,44	0,151	±0,305
III E	71,24	212,60	3,82	0,130	±0,263
IV E	81,76	219,51	3,73	0,045	±0,092
V E	67,24	217,15	3,86	0,149	±0,300

### 5.4.3. Analiza i interpretacja wyników badań

Na podstawie uzyskanych wyników badań wybranych wielkości charakteryzujących wytrzymałość na rozciąganie wytłoczyny z poli(chlorku winylu) modyfikowanego mikrosferami (tabela 5.7) wyznaczono równania regresji, opisujące zależności pomiędzy badanymi właściwościami

mechanicznymi a czynnikami zmiennymi. Równania te otrzymano, podobnie jak poprzednio przy wykorzystaniu aproksymacji metoda najmniejszych kwadratów, natomiast wartości stałe w nich występujące oraz współczynniki korelacji zostały ustalone za pomocą stosownego programu komputerowego.

Do przedstawienia zależności pomiędzy naprężeniem przy zerwaniu  $\sigma_r$  a zawartością środka mikroporującego w poli(chloroku winylu) przyjęto równanie regresji w postaci wielomianu stopnia drugiego.

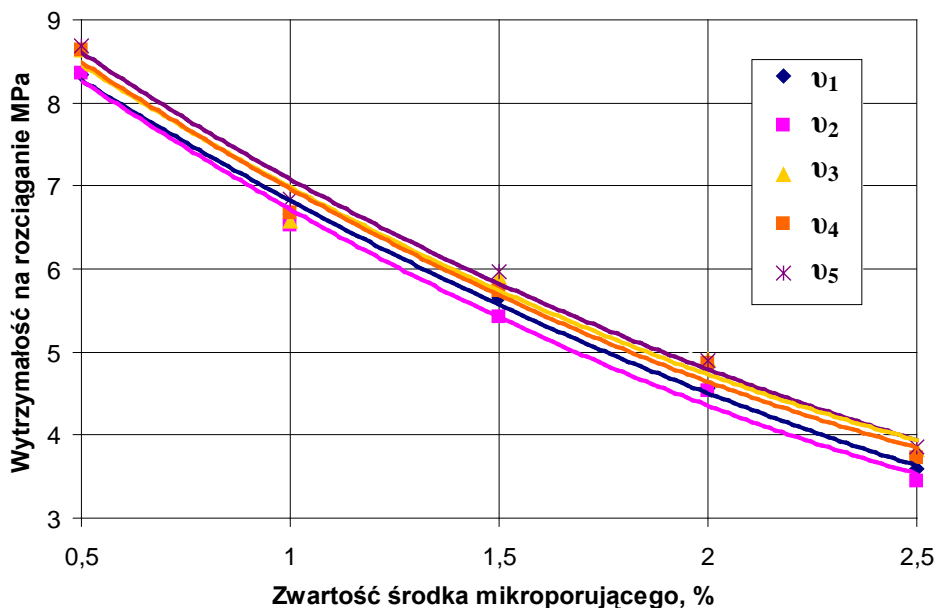
$$\sigma(X) = A_{(SM)} X^2 + B_{(SM)} X + C_{(SM)} \quad (4.4)$$

Z analizy matematycznej prowadzonych badań wytrzymałościowych wytłoczyny mikroporowatej wynika, że przyjęte w pomiarach założenia są właściwe. Świadczą o tym obliczone współczynniki korelacji, których wartości zawierają się w zakresie  $0,97 \div 0,99$  przy przyjętym poziomie istotności wynoszącym  $0,05$ . Znaczący wpływ zawartości środka porującego na wytrzymałość na rozciąganie wytłoczyny z poli(chloroku winylu) mikroporowatego potwierdzają wyniki obliczeń kwadratu współczynnika korelacji. Ich wartość zawiera się w przedziale  $98,84 \div 99,77\%$ .

**Tabela 5.8 Wyniki analizy matematycznej badań wytrzymałości na rozciąganie**

Seria i numery próbek	Postać równania funkcji regresji	Współczynnik korelacji $R^2$	Wartość $R^2$ 100%
(I÷V)A	$f(X) = 0,095 x^2 - 1,734 x + 9,910$	0,996	99,77
(I÷V)B	$f(X) = 0,120 x^2 - 1,907 x + 10,052$	0,993	99,47
(I÷V)C	$f(X) = 0,114 x^2 - 1,813 x + 10,154$	0,979	98,84
(I÷V)D	$f(X) = 0,122 x^2 - 1,893 x + 10,264$	0,987	98,86
(I÷V)E	$f(X) = 0,100 x^2 - 1,758 x + 10,224$	0,991	99,24

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów oraz obliczeń sporządzono wykres zależności badanej wytrzymałości na rozciąganie wytłoczyny z poli(chloroku winylu) modyfikowanego od zawartości środka mikroporującego przy poszczególnych zmienianych szybkości obrotowych ślimaka, przedstawiony na rysunku 5.4.



Rys. 5.4. Zależność wytrzymałości na rozciąganie wytłoczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) modyfikowanego od zawartości środka mikroporującego przy poszczególnych szybkościach obrotowych ślimaka

Wykres ten potwierdza wyniki analizy matematycznej, a mianowicie wytrzymałość badana zależy w bardzo dużym stopniu od ilości dozowanego środka mikroporującego. Wpływ środka mikroporującego powoduje osłabienie właściwości mechanicznych wytłoczyny już przy najniższym dozowaniu środka w ilości 0,5% mas. Wytrzymałość dla tej zawartości środka mikroporującego jest największa w badanym zakresie i wynosi 8,5 MPa, jednak próbki wytłoczyny nie zawierającej środka mikroporującego nie uległy zerwaniu w ustalonych warunkach pomiarowych. Podczas zwiększania dozowania środka mikroporującego o kolejne wartości jest widoczny dalszy spadek wytrzymałości na rozciąganie do 3,5 MPa przy maksymalnej zawartości środka mikroporującego w ilości 2,5% mas.

Z otrzymanych rezultatów badań wynika, że zwiększanie szybkości obrotowej ślimaka wpływa nieznacznie na właściwości wytrzymałościowe wytłoczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) modyfikowanego. Wartość spadku wytrzymałości na rozciąganie badanych próbek wynosi 0,1 MPa przy szybkości  $v_1$  do 0,4 MPa przy szybkości  $v_5$ . Spadek ten jest oceniany jako mały, a nawet bardzo mały.



## 5.5. Wnioski i ustalenia

Przeprowadzona analiza wyników badań wybranych właściwości wycioczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer, to jest gęstości, stopnia sporowacenia, twardości oraz wytrzymałości na rozciąganie pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków i ustaleń.

Gęstość wycioczyny mikroporowatej maleje nieliniowo zarówno wraz ze wzrostem szybkości obrotowej ślimaka, jak i w funkcji zwiększanej zawartości środka mikroporującego w tworzywie przetwarzanym. Intensywność spadku gęstości w zależności od zmiany szybkości obrotowej ślimaka jest jednakowa w całym zakresie badanej zależności.

W miarę zwiększania zawartości środka mikroporującego w poli(chlorku winylu) obserwuje się bardzo znaczne zmniejszenie gęstości badanej wycioczyny. Jednak intensywność tego spadku nie jest jednakowa w całym zakresie dozowania mikrosfer. Największy spadek gęstości, wynoszący 30% obserwuje się podczas zastosowania pierwszego dozowania środka mikroporującego w ilości 0,5% mas. Wraz z dalszym zwiększaniem zawartości środka mikroporującego następuje zmniejszenie gęstości wycioczyny o kolejne 10%, aż do osiągnięcia 57% spadku, co należy uznać jako bardzo dużo.

Otrzymane wyniki badań stopnia sporowacenia wycioczyny mikroporowatej potwierdzają znaczący wpływ zawartości mikrosfer na badaną zależność. W miarę zwiększania dozowania środka mikroporującego w poli(chlorku winylu) następuje znaczny wzrost stopnia sporowacenia badanej wycioczyny mikroporowatej. Największą wartość stopnia sporowacenia wycioczyny, wynoszącą niemal 60% otrzymano przy największym dozowaniu środka w ilości 2,5% mas. Powoduje to powstanie znacznych oszczędności materiałowych podczas wytwarzania wytworów w procesie wytłaczania mikroporującego.

Znaczący wpływ wielkości zmiennych zaobserwowano również na podstawie analizy wyników badań właściwości mechanicznych.

Twardość wycioczyny z poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym okazała się maleć monotonicznie nieliniowo w całym zakresie wielkości zmiennych. Zaobserwowano istotny spadek twardości podczas zwiększania zawartości mikrosfer w tworzywie, który przy zastosowaniu największego dozowania środka mikroporującego w ilości 2,5% mas. wynosi aż 54%. Koreluje to bardzo dobrze z rezultatami badań gęstości wytłaczania mikroporującego. Zmiana badanej wielkości w miarę zwiększania szybkości obrotowej ślimaka jest minimalna i wynosi maksymalnie 2%.

Wraz ze zwiększaniem zawartości środka mikroporującego w przetwarzanym poli(chlorku winylu) następuje zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie. Naprężenie przy zerwaniu oraz wydłużenie względne przy zerwaniu maleją monotonicznie nieliniowo w całym zakresie wzrastającej zawartości środka mikroporującego, niezależnie od zmienianej szybkości obrotowej ślimaka.

Spadek badanych wielkości odbywa się z jednakową intensywnością dla całego zakresu zwiększanej zawartości mikrosfer w tworzywie przetwarzanym.

Zmiana badanych właściwości mechanicznych wycieczyny mikroporowatej, tj. twardości oraz wytrzymałości na rozciąganie jest związana bezpośrednio ze zmniejszaniem się gęstości oraz stopnia sporowacenia poli(chorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym. Właściwości te mogą również zależeć od rozmiaru i kształtu mikroporów powstałych podczas procesu wytłaczania mikroporującego.

Wyniki badań wybranych właściwości wycieczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) znajdują pewne potwierdzenie w niektórych pozycjach literatury. Wiadomości te są uzyskane przy stosowaniu środka porującego w postaci proszku, co jest znane od pewnego czasu, również z wcześniejszych badań i publikacji współautorów niniejszej pracy[20, 35, 36, 95, 99].

Jednak wyniki badań właściwości wycieczyny otrzymanej podczas wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer są całkowicie oryginalne. Uniemożliwia to ich porównanie z rezultatami uzyskanymi przez innych autorów, ze względu na zupełny brak w literaturze wiadomości związanych z problematyką przeprowadzonych badań relacjonowanych w niniejszej pracy.

## 6. Badania struktury fizycznej wytłoczyny mikroporowatej

Podstawowymi wielkościami charakterystycznymi pozwalającymi określić strukturę fizyczną wytworów składających się z więcej niż jednego składnika, takich jak wytwory mikroporowate są te, które umożliwiają określenie ilościowego udziału poszczególnych składników wytworu. Należą do nich porowatość objętościowa, charakteryzująca objętościową koncentrację porów, porowatość powierzchniowa, charakteryzująca powierzchniową koncentrację porów, współczynnik krętności porów, rozkład rozmiarów porów, objętościowy udział porów (porowatość układu). Ogólną charakterystykę poszczególnych właściwości przedstawiono w punkcie 2.2.

### 6.1. Charakterystyka badań

Badania struktury fizycznej otrzymanej wytłoczyny obejmowały następujące etapy: wybór próbek, specjalne przygotowanie próbek, wykonanie zdjęć mikroskopowych, komputerowa analiza obrazu, interpretacja uzyskanych rezultatów, wnioski i ustalenia.

Zastosowanie metody komputerowej analizy obrazu umożliwiło ilościowe oraz jakościowe określenie cech geometrycznych powstałych mikroporów oraz rozkładu ich rozmiarów i innych wielkości oraz cech w przekroju poprzecznym wytłoczyny mikroporowatej.

Aby przeprowadzić ocenę struktury fizycznej wytłoczyny z poli(chlorku winylu) modyfikowanego wykonano badania rozmiaru, rozkładu oraz udziału powierzchniowego mikroporów, na podstawie analizy wcześniej wykonanych fotografii struktury mikroporowatej. Wyznaczenie cech geometrycznych mikroporów odbyło się przy użyciu specjalnego oprogramowania, w które wyposażono stanowisko badawcze.

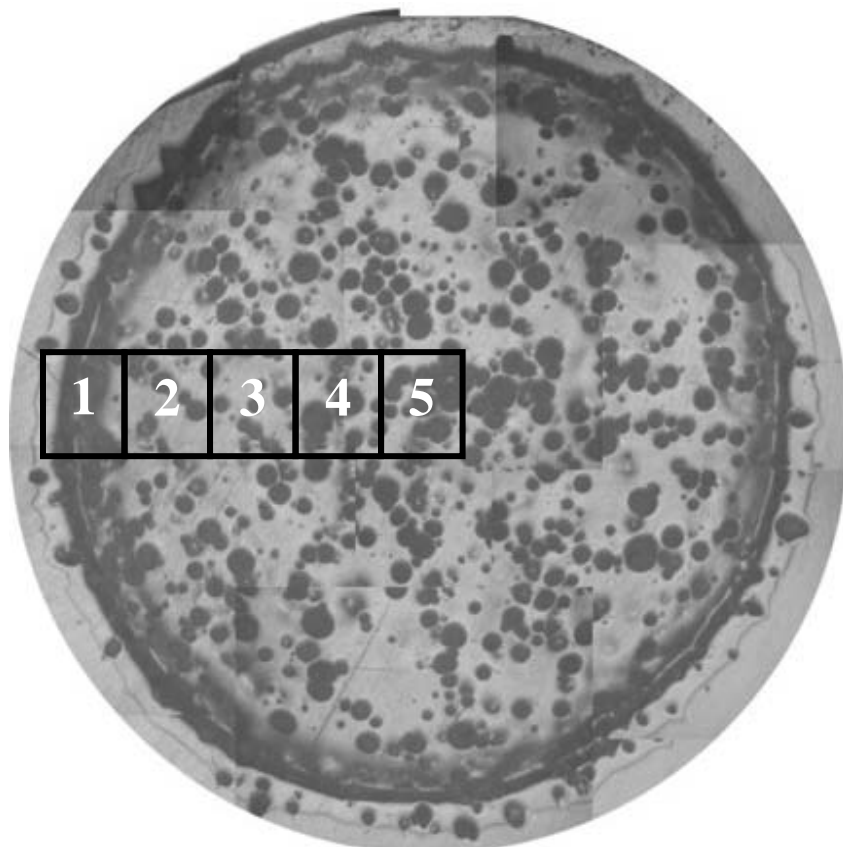
Pomiary prowadzono w przekroju poprzecznym próbek wytłoczyny mikroporowatej. Po wstępnej obserwacji obrazu struktury wytłoczyny mikroporowatej i analizie dostępnej literatury mającej wyłącznie charakter ogólny [91, 92, 100÷104] przyjęto, że próbki zostaną poddane analizie i interpretacji matematycznej w pięciu miejscach (rys. 6.1) na powierzchni próbek, począwszy od warstwy wierzchniej wytłoczyny, a następnie przesuując obszar pomiarowy w kierunku rdzenia wytłoczyny mikroporowatej.

Aby wykonane zdjęcia mikroskopowe miały dobrą jakość, pozwalającą na dokładną analizę otrzymanego obrazu, konieczne było przygotowanie próbek o niezwykle gładkiej powierzchni, całkowicie pozbawionej wtrąceń i zarysowań. W tym celu próbki wytłoczyny przygotowano w postaci precyzyjnych zgładów. Do wykonania tych zgładów użyto mieszaniny :

- żywicy akrylowej chemoutwardzalnej Duracryl plus w postaci proszku, o składzie: kopolimer metakrylanu metylu z akrylanem metylu,

- utwardzacz Duracryl plus w postaci płynu, o składzie: metylmetakrylan, dimetyloparatoluina, dimetakrylan etylenoglikolu.

Mieszaninę wykonano w stosunku objętościowym 3:1, dodając 3 części proszku do 1 części płynu, dbając o to, aby jej konsystencja była odpowiednio gęsta. Tak przygotowaną mieszaniną zalewano poszczególne próbki wytłoczyny umieszczone w specjalnych formach (rys. 6.2). Po czasie 15 minut potrzebnym do zestalenia mieszaniny następowało wyjęcie próbek z form i poddanie ich dalszej obróbce. Otrzymane próbki miały kształt walców o średnicy 30 mm i wysokości 20 mm.



**Rys. 6.1. Wygląd próbki ze wskazanymi obszarami pomiarowymi oznaczonymi liczbami arabskimi od 1 do 5**

Kolejnym etapem przygotowania próbek do badań mikroskopowych była obróbka mechaniczna powierzchni zglądu, która będzie poddana dalszej analizie. Zglądy szlifowano przy użyciu papierów ściernych wodoodpornych o granulacji 100, 800, 1500 i 2500.



**Rys. 6.2. Przygotowanie próbek w postaci zglądów poprzez zalanie tworzywem akrylowym chemoutwardzalnym**

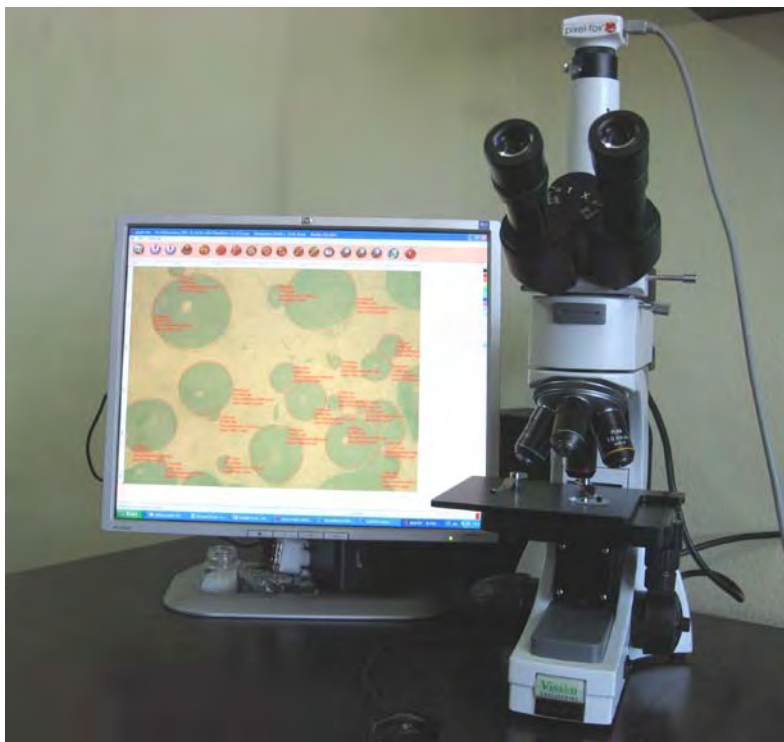
Następnie szlifowane powierzchnie próbek poddano polerowaniu automatycznemu za pomocą urządzenia Buehler firmy Beta. Czas polerowania jednej serii (4 próbki) wynosił 5 min., szybkość obrotowa tarczy  $2,5 \text{ s}^{-1}$ . Próbki polerowano najpierw z użyciem pasty diamentowej o ziarnistości tylko  $3 \mu\text{m}$  przy użyciu tarczy polerskiej magnetycznej MD-DAC, a następnie zawiesiną tlenku krzemu OPS o ziarnistości  $0,04 \mu\text{m}$  na tarczy MD-CHEM (oznaczenia tarcz według firmy Struers).

Tak przygotowane próbki w łącznej liczbie aż 125, zostały następnie poddane, każda z osobna, badaniom struktury fizycznej.

## **6.2. Stanowisko badawcze**

Badania struktury fizycznej wytłoczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym przeprowadzono na stanowisku badawczym, którego wygląd przedstawiono na rys. 6.3. W skład stanowiska do badań mikroskopowych wchodził mikroskop inspekcyjny Vision DX 51, komputer oraz odpowiednie oprogramowanie. Mikroskop wyposażony został w kamerę 1.3 Mpix umożliwiającą bezpośredni podgląd obrazu mikroskopowego na ekranie komputera.

Obserwację struktury wytłoczyny oraz jej rejestrację w postaci fotografii prowadzono w świetle odbitym przy odpowiednich powiększeniach.



**Rys. 6.3 Stanowisko do badań struktury wytlóczyzny mikroporowatej**

W badaniach wykorzystano program Pixel – Fox do komputerowej analizy obrazu, pozwalający na bezpośredni pomiar wybranych wielkości z jednoczesnym opisem mierzonych elementów.

### **6.3. Wyniki badań**

Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano wartości średnie wielkości charakteryzujących strukturę fizyczną wytlóczyzny mikroporowatej, takich jak: liczba mikroporów, średnica mikroporów, powierzchnia jednostkowa mikroporów oraz udział powierzchniowy mikroporów w poszczególnych obszarach próbek pomiarowych. Wyniki badań zestawiono w tabelach 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 oraz 6.5.

Na podstawie wyników badań struktury fizycznej można stwierdzić ogólnie, że bardzo znaczący wpływ na wartości wielkości badanych miała zawartość środka mikroporującego w poli(chlorku winylu). Natomiast powstała w procesie wytłaczania mikroporującego mikrostruktura wytlóczyzny jest niejednorodna.

**Tabela 6.1 Wyniki badań struktury fizycznej wytłoczyny mikroporowatej przy zawartości 0,5% środka mikroporującego**

Szybkość obrotowa ślimaka $s^{-1}$	Obszar pomiarowy	Średnica mikroporów $\mu m$	Udział powierzchniowy %	Odchylenie standardowe %	Przedział ufności %
0,75	1	73,2	14,45	0,778	$\pm 0,576$
	2	86,72	22,53	0,281	$\pm 0,208$
	3	94,96	29,39	0,612	$\pm 0,453$
	4	117,51	39,75	1,292	$\pm 0,957$
	5	135,75	45,82	1,042	$\pm 0,772$
1,02	1	71,11	15,77	0,187	$\pm 0,138$
	2	79,56	22,27	0,395	$\pm 0,292$
	3	86,65	27,82	0,087	$\pm 0,065$
	4	116,84	40,41	0,994	$\pm 0,736$
	5	131,80	48,72	0,258	$\pm 0,191$
1,30	1	70,18	15,65	0,239	$\pm 0,177$
	2	76,30	25,10	0,869	$\pm 0,644$
	3	89,62	27,08	0,420	$\pm 0,311$
	4	96,40	44,31	0,746	$\pm 0,553$
	5	114,10	48,24	0,040	$\pm 0,029$
1,57	1	81,40	18,03	0,822	$\pm 0,609$
	2	91,65	25,64	1,109	$\pm 0,821$
	3	100,17	27,83	0,084	$\pm 0,062$
	4	121,87	45,49	1,274	$\pm 0,944$
	5	124,80	48,15	0,004	$\pm 0,002$
1,85	1	67,31	17,09	0,406	$\pm 0,301$
	2	72,69	20,27	1,292	$\pm 0,957$
	3	74,40	28,01	0,004	$\pm 0,003$
	4	102,64	43,24	0,271	$\pm 0,200$
	5	110,43	49,80	0,742	$\pm 0,550$

**Tabela 6.2 Wyniki badań struktury fizycznej wytłoczyny mikroporowatej przy zawartości 1,0% środka mikroporującego**

Szybkość obrotowa ślimaka s <sup>-1</sup>	Obszar pomiarowy	Średnica mikroporów $\mu\text{m}$	Udział powierzchniowy %	Odchylenie standardowe %	Przedział ufności %
0,75	1	84,68	27,54	1,530	$\pm 0,134$
	2	81,26	30,43	0,099	$\pm 0,073$
	3	76,45	33,28	1,570	$\pm 0,163$
	4	76,64	47,58	0,489	$\pm 0,362$
	5	107,56	59,52	1,736	$\pm 0,289$
1,02	1	58,10	25,62	0,223	$\pm 0,165$
	2	60,53	29,39	0,366	$\pm 0,271$
	3	63,36	35,57	0,550	$\pm 0,407$
	4	74,32	44,19	1,028	$\pm 0,762$
	5	85,48	57,05	0,635	$\pm 0,470$
1,30	1	77,80	24,93	0,532	$\pm 0,394$
	2	81,46	29,40	0,362	$\pm 0,268$
	3	85,32	33,22	1,601	$\pm 0,186$
	4	74,26	46,12	0,165	$\pm 0,122$
	5	89,08	51,85	1,690	$\pm 1,252$
1,57	1	77,20	27,52	0,626	$\pm 0,163$
	2	82,56	30,01	0,089	$\pm 0,066$
	3	86,53	37,79	0,442	$\pm 0,328$
	4	85,56	46,11	0,169	$\pm 0,125$
	5	96,89	53,53	0,939	$\pm 0,695$
1,85	1	71,65	25,00	0,500	$\pm 0,371$
	2	94,62	31,82	0,720	$\pm 0,533$
	3	115,28	44,14	0,282	$\pm 0,432$
	4	106,54	48,48	0,889	$\pm 0,659$
	5	119,34	56,21	0,259	$\pm 0,192$



**Tabela 6.3 Wyniki badań struktury fizycznej wytłoczyny mikroporowatej przy zawartości 1,5% środka mikroporującego**

Szybkość obrotowa ślimaka $s^{-1}$	Obszar pomiarowy	Średnica mikroporów $\mu m$	Udział powierzchniowy %	Odchylenie standardowe %	Przedział ufności %
0,75	1	66,83	46,43	1,228	$\pm 0,910$
	2	72,43	50,83	0,362	$\pm 0,268$
	3	89,05	57,43	0,389	$\pm 0,288$
	4	91,60	65,49	0,885	$\pm 0,656$
	5	94,10	74,08	0,815	$\pm 0,345$
1,02	1	68,67	49,79	0,732	$\pm 0,024$
	2	70,12	56,84	0,049	$\pm 0,260$
	3	82,53	61,24	0,092	$\pm 0,550$
	4	94,63	68,54	0,249	$\pm 0,666$
	5	81,14	71,85	0,821	$\pm 0,608$
1,30	1	69,48	41,20	1,112	$\pm 0,824$
	2	78,45	48,35	0,746	$\pm 0,553$
	3	80,34	52,33	0,891	$\pm 0,401$
	4	86,41	60,48	1,355	$\pm 0,004$
	5	96,49	67,96	0,921	$\pm 0,682$
1,57	1	67,37	42,42	0,567	$\pm 0,420$
	2	73,28	49,36	0,295	$\pm 0,218$
	3	80,96	55,61	0,424	$\pm 0,314$
	4	87,49	62,92	0,263	$\pm 0,195$
	5	93,58	70,82	0,357	$\pm 0,265$
1,85	1	71,65	38,65	0,253	$\pm 0,669$
	2	80,94	44,73	0,365	$\pm 0,753$
	3	87,99	56,19	0,162	$\pm 0,120$
	4	84,66	60,16	0,498	$\pm 0,110$
	5	99,79	65,42	0,055	$\pm 0,522$

**Tabela 6.4 Wyniki badań struktury fizycznej wytłoczyny mikroporowatej przy zawartości 2,0% środka mikroporującego**

Szybkość obrotowa ślimaka $s^{-1}$	Obszar pomiarowy	Średnica mikroporów $\mu m$	Udział powierzchniowy %	Odchylenie standardowe %	Przedział ufności %
0,75	1	63,16	42,69	0,022	$\pm 0,016$
	2	63,18	51,71	0,043	$\pm 0,772$
	3	63,33	60,44	0,452	$\pm 0,335$
	4	63,85	69,84	0,693	$\pm 0,514$
	5	64,1	79,89	0,093	$\pm 0,069$
1,02	1	73,51	42,64	0,003	$\pm 0,002$
	2	82,34	54,71	0,295	$\pm 0,219$
	3	86,47	62,04	0,263	$\pm 0,195$
	4	88,21	70,40	0,443	$\pm 0,330$
	5	89,06	78,08	0,715	$\pm 0,530$
1,30	1	73,89	42,76	0,054	$\pm 0,040$
	2	71,54	51,63	0,081	$\pm 0,801$
	3	72,56	58,64	0,261	$\pm 0,934$
	4	74,49	69,40	0,894	$\pm 0,662$
	5	77,27	78,05	0,725	$\pm 0,537$
1,57	1	66,64	40,64	0,893	$\pm 0,661$
	2	70,59	51,99	0,917	$\pm 0,680$
	3	73,91	63,14	0,755	$\pm 0,559$
	4	74,52	72,74	0,599	$\pm 0,444$
	5	74,88	80,65	0,435	$\pm 0,322$
1,85	1	58,84	44,51	0,836	$\pm 0,619$
	2	60,58	60,21	0,755	$\pm 0,041$
	3	63,17	63,04	0,708	$\pm 0,525$
	4	62,89	74,62	0,440	$\pm 0,067$
	5	69,30	81,76	0,930	$\pm 0,689$

**Tabela 6.5 Wyniki badań struktury fizycznej wycieczyny mikroporowatej przy zawartości 2,5% środka mikroporującego**

Szybkość obrotowa ślimaka s <sup>-1</sup>	Obszar pomiarowy	Średnica mikroporów $\mu\text{m}$	Udział powierzchniowy %	Odchylenie standardowe %	Przedział ufności %
0,75	1	49,872	54,59	0,107	$\pm 0,007$
	2	50,48	63,54	0,442	$\pm 0,032$
	3	53,54	89,80	0,854	$\pm 0,063$
	4	55,10	94,01	0,044	$\pm 0,003$
	5	66,93	97,18	0,370	$\pm 0,027$
1,02	1	49,18	55,26	0,406	$\pm 0,030$
	2	50,46	64,07	0,202	$\pm 0,015$
	3	50,90	86,65	0,554	$\pm 0,041$
	4	51,34	93,92	0,004	$\pm 0,003$
	5	52,68	97,63	0,169	$\pm 0,012$
1,30	1	47,95	56,60	0,006	$\pm 0,074$
	2	55,62	66,58	0,916	$\pm 0,067$
	3	57,03	80,81	0,858	$\pm 0,063$
	4	57,10	94,44	0,239	$\pm 0,017$
	5	57,40	98,40	0,175	$\pm 0,012$
1,57	1	47,99	51,24	0,390	$\pm 0,103$
	2	50,25	63,40	0,505	$\pm 0,037$
	3	54,82	87,69	0,085	$\pm 0,006$
	4	56,95	93,49	0,183	$\pm 0,013$
	5	57,60	98,70	0,311	$\pm 0,023$
1,85	1	46,85	54,10	0,111	$\pm 0,008$
	2	47,60	65,07	0,241	$\pm 0,017$
	3	48,38	85,54	0,050	$\pm 0,077$
	4	50,35	93,67	0,106	$\pm 0,007$
	5	54,42	98,16	0,067	$\pm 0,005$

## 6.4. Analiza i interpretacja wyników badań

Otrzymane wyniki badań struktury fizycznej wycłoczyny mikroporowatej z poli(chloroku winylu) zostały poddane analizie z interpretacją matematyczną oraz graficzną.

Na podstawie wartości średnich wielkości badanych, które zestawiono w tabelach 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 oraz 6.5 zostały wyznaczone równania regresji opisujące zależności pomiędzy tymi wielkościami.

Do przedstawienia zależności pomiędzy średnicą  $D_m$  otrzymanych mikroporów w poszczególnych przekrojach próbki a zawartością dozowanego środka mikroporującego przyjęto równanie regresji w postaci wielomianu stopnia drugiego

$$D_m(SM) = A(SM)^2 + B(SM) + C \quad (6.1)$$

gdzie:

$D_m$  – średnica mikroporów wycłoczyny mikroporowatej

Pozostałe oznaczenia symboli są analogiczne, jak w równaniu 5.1. Wyniki obliczeń wielkości stałych oraz współczynnika korelacji  $R^2$  funkcji wykładniczej zestawiono w tabeli 6.6.

Otrzymane wyniki współczynnika korelacji  $R^2$  mają wartości od 0,930 do 0,991 i są większe od wartości krytycznej dla przyjętego poziomu istotności 0,05. Wynika stąd, że pomiędzy badaną średnicą mikroporów a zawartością środka mikroporującego w tworzywie przetwarzanym istnieje istotna zależność.

**Tabela 6.6 Wyniki opracowania matematycznego zależności średnicy mikroporów od zawartości środka mikroporującego w poli(chloroku winylu)**

Seria i numer próbek	Postać równania funkcji regresji	Współczynnik korelacji $R^2$	Wartość $R^2$ 100%
(I÷V)A	$f(SM) = 0,7057 (SM)^2 + 3,8657 SM + 73,212$	0,972	97,24
(I÷V)B	$f(SM) = 0,3429 (SM)^2 + 4,2389 SM + 68,058$	0,930	93,02
(I÷V)C	$f(SM) = 0,2093 (SM)^2 + 7,6267 SM + 61,994$	0,991	99,13
(I÷V)D	$f(SM) = 0,3321 (SM)^2 + 1,6861 SM + 61,122$	0,976	97,65
(I÷V)E	$f(SM) = 0,3679 (SM)^2 - 0,2181 SM + 49,434$	0,985	98,58

Analizę matematyczną przeprowadzono również w odniesieniu do udziału powierzchniowego P mikroporów, postępując analogicznie, jak w przypadku ich

średnicy. Do przedstawienia zależności między udziałem powierzchniowym mikroporów a zawartością środka mikroporującego w tworzywie zastosowano równanie w postaci funkcji potęgowej

$$P(SM) = A(SM)^{B(SM)} \quad (6.2)$$

w której P oznacza udział powierzchniowy mikroporów, natomiast pozostałe symbole są analogiczne do oznaczeń w równaniu 6.1.

Wyniki przeprowadzonej analizy matematycznej w postaci wyznaczonych funkcji regresji oraz wartości współczynnika korelacji odniesione do badanej zależności, zostały przedstawione w tabeli 6.7.

**Tabela 6.7 Wyniki opracowania matematycznego zależności udziału powierzchniowego P mikroporów od zawartości środka mikroporującego w poli(chloroku winylu)**

<b>Seria i numer próbek</b>	<b>Postać równania funkcji regresji</b>	<b>Współczynnik korelacji R<sup>2</sup></b>	<b>Wartość R<sup>2</sup> 100%</b>
(I÷V)A	$f(SM) = 15,185 (SM)^{0,686}$	0,955	95,48
(I÷V)B	$f(SM) = 24,103 (SM)^{0,464}$	0,917	91,74
(I÷V)C	$f(SM) = 42,404 (SM)^{0,290}$	0,969	96,92
(I÷V)D	$f(SM) = 43,228 (SM)^{0,358}$	0,980	97,96
(I÷V)E	$f(SM) = 53,148 (SM)^{0,397}$	0,953	95,27

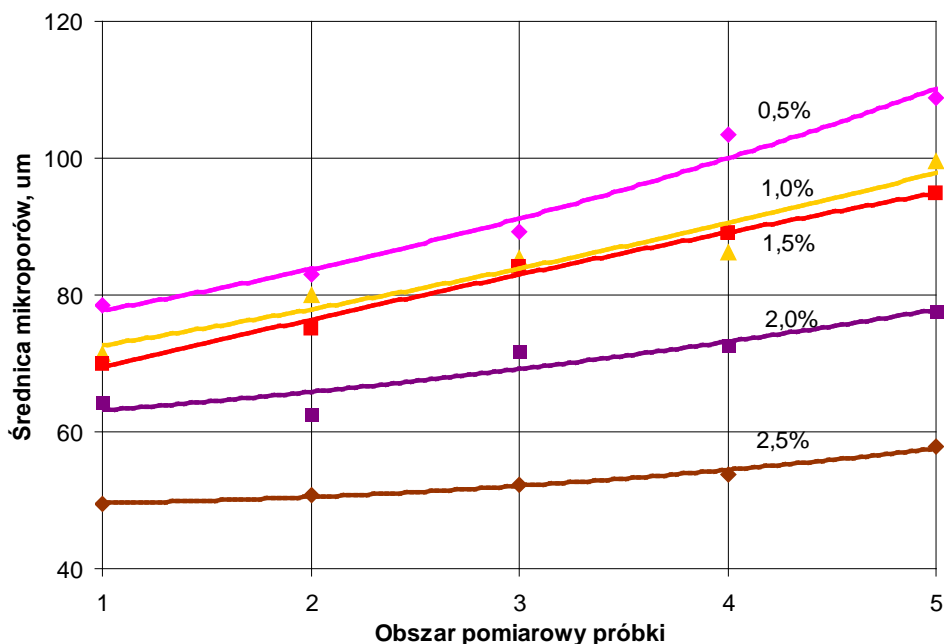
Otrzymane wartości współczynnika korelacji R<sup>2</sup>, przy przyjętym poziomie istotności 0,05, zawierają się w przedziale od 0,917 do 0,980. Świadczy to o istotnym wpływie zawartości środka mikroporującego zawartego w przetwarzanym poli(chloroku winylu) na udział powierzchniowy mikroporów w badanych obszarach pomiarowych. Przyjęty model matematyczny został dobrze dopasowany do rezultatów badań doświadczalnych, na co wskazują otrzymane wartości R<sup>2</sup> rzędu aż 98%.

Otrzymane wyniki badań przedstawiono również w postaci graficznej, sporządzając wykresy zależności średnicy D<sub>m</sub> mikroporów oraz ich udziału P powierzchniowego w odniesieniu do zawartości środka mikroporującego w poli(chloroku winylu) oraz zmienianej szybkości obrotowej ślimaka v<sub>1</sub>÷v<sub>5</sub>.

Na rys. 6.4 przedstawiono zależność średnicy mikroporów w poszczególnych przekrojach wytłoczonej w funkcji zawartości środka mikroporującego w przetwarzanym poli(chloroku winylu).

W całym zakresie zawartości środka mikroporującego w tworzywie przetwarzanym obserwuje się spadek rozmiaru mikroporów o około 40%. Jednocześnie w poszczególnych obszarach pomiarowych badanych próbek

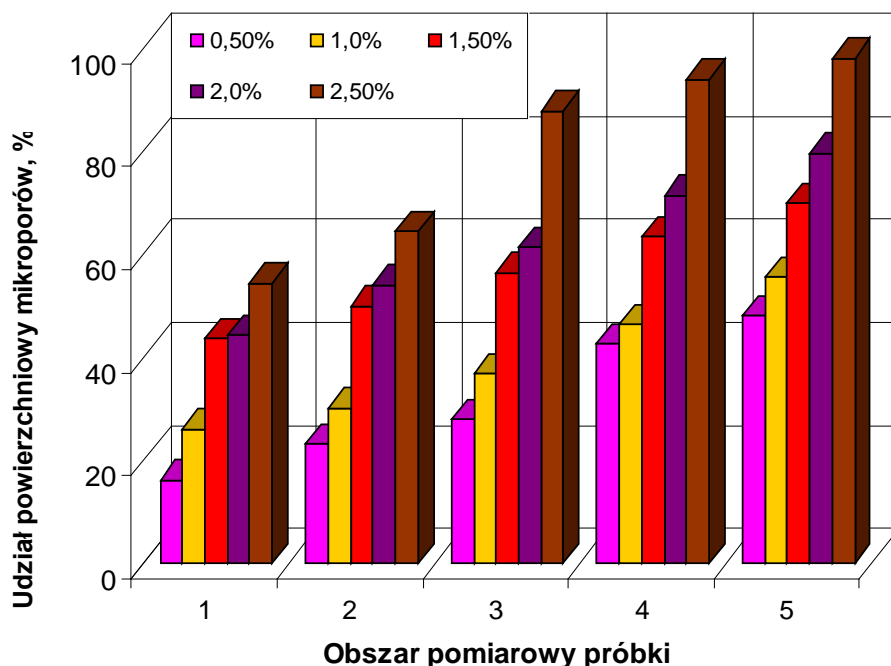
wytłoczyny występuje stopniowy wzrost średnicy mikroporów, począwszy od  $40 \div 79 \mu\text{m}$  przy warstwie zewnętrznej do  $58 \div 110 \mu\text{m}$  w rdzeniu wytłoczyny.



Rys. 6.4. Zależność średnicy  $D_m$  mikroporów w poszczególnych obszarach pomiarowych próbki od zawartości środka mikroporującego w poli(chloroku winylu)

Na kolejnym wykresie 6.5 jest pokazana zależność udziału powierzchniowego P mikroporów w poszczególnych obszarach pomiarowych wytłoczyny w funkcji zawartości środka mikroporującego.

Udział ten w całym zakresie dozowania środka mikroporującego jest najmniejszy w pierwszym obszarze, to jest przy warstwie wierzchniej wytłoczyny i wynosi od 17% przy dozowaniu 0,5% mas. i wzrasta do 55% przy dozowaniu 2,5% mas.



Rys. 6.5. Zależność udziału powierzchniowego P mikroporów w poszczególnych obszarach pomiarowych próbki od zawartości środka mikroporującego w poli(chloroku winylu)

W miarę zbliżania się w kierunku rdzenia wytłoczyny następuje wzrost udziału powierzchniowego mikroporów. I tak w obszarze 5, to jest w rdzeniu wytłoczyny udział ten wynosi odpowiednio 48% przy dozowaniu 0,5% mas. i aż 98% przy dozowaniu 2,5% mas.

## 6.5. Wnioski i ustalenia

Przeprowadzone badania struktury fizycznej wytłoczyny mikroporowatej, obejmujące pomiary wybranych wielkości geometrycznych takich jak rozmiar, rozkład oraz udział powierzchniowy mikroporów pozwalają na sformułowanie następujących wniosków oraz ustaleń.

Zauważono istotny wpływ zawartości środka mikroporującego, w postaci mikrosfer, na powstałą w procesie wytłaczania mikroporującego strukturę fizyczną wytłoczyny. W miarę zwiększania zawartości środka mikroporującego następuje zmniejszenie średnicy powstałych mikroporów, która przy maksymalnym dozowaniu mikrosfer wynoszącym 2,5% mas. spadła o około 40% w stosunku do najmniejszego dozowania 0,5%. Zmniejszenie się średnicy

mikrosfer mogło być spowodowane zwiększeniem liczby powstałych mikrosfer w wytłoczynie, co blokowało ich większy rozrost.

Dla poszczególnych zawartości środka mikroporującego w poli(chlorku winylu) zauważono powiększanie się badanej średnicy mikroporów wraz ze zmianą obszaru pomiarowego w stronę rdzenia wytłoczyny. Najmniejszą średnicę mikroporów odnotowano przy warstwie zewnętrznej wytłoczyny. W miarę zbliżania się do jej rdzenia następował stopniowy wzrost rozmiarów mikroporów. Największa intensywność tego wzrostu wystąpiła przy najmniejszej zawartości mikrosfer w tworzywie przetwarzanym. Wraz ze zwiększaniem dozowania środka mikroporującego intensywność wzrostu średnicy mikroporów w ramach poszczególnych zawartości tego środka była coraz mniejsza.

Na zmianę średnicy mikrosfer występującą w poszczególnych obszarach pomiarowych mogła wpłynąć intensywność chłodzenia wytłoczyny. Najszybsze chłodzenie wytłoczyny mikroporowatej następowało w jej warstwie wierzchniej, co uniemożliwiało dalszą ekspansję środka mikroporującego. W rdzeniu wytłoczyny intensywność chłodzenia była mniejsza, pozwalając na dalszy rozrost mikrosfer.

Udział powierzchniowy mikroporów w badanym przekroju rośnie nieliniowo wraz z powiększaniem się zawartości środka mikroporującego w poli(chlorku winylu). Powiększanie się udziału powierzchniowego występuje także w miarę zmiany miejsca pomiaru w każdym z zastosowanych dozowań mikrosfer. I tak przy warstwie wierzchniej badanej wytłoczyny mikroporowatej udział ten jest najmniejszy, następnie wzrasta aż do osiągnięcia wartości maksymalnej w rdzeniu wytłoczyny.

Zmiana udziału powierzchniowego w wytłoczynie może mieć również związek z intensywnością chłodzenia wytłoczyny mikroporowatej. Szybki kontakt wytłoczyny z wodą w urządzeniu chłodzącym hamuje powstawanie i rozrost mikrosfer, zwłaszcza znajdujących się bliżej warstwy wierzchniej. Bezpośredniemu i najszybszemu zetknięciu z wodą ulega warstwa wierzchnia wytłoczyny, dlatego w tym obszarze liczba powstałych mikroporów, ich rozmiar oraz udział powierzchniowy są mniejsze w stosunku do obszarów bliżej rdzenia wytłoczyny.

Otrzymane wyniki badań oraz ich analiza wskazują na brak istotnego wpływu zmiany szybkości obrotowej ślimaka, w przyjętych zakresach jej wartości, na badane wielkości charakteryzujące strukturę geometryczną wytłoczyny mikroporowatej.

Na podstawie przeprowadzonej analizy wyników badań można uznać, że zarówno średnica powstałych mikroporów jak i ich udział powierzchniowy zmieniają się w zależności nie tylko od zawartości środka mikroporującego w tworzywie, ale także od miejsca pomiaru. Wszystkie badane wielkości charakteryzujące strukturę geometryczną wytłoczyny mikroporowatej miały mniejsze wartości przy warstwie wierzchniej badanej wytłoczyny. Wartości te



zwiększały się z jednoczesną zmianą miejsca pomiaru w kierunku rdzenia wytłoczyny. Świadczy to o znaczącym wpływie intensywności ochładzania wytłoczyny na badane wielkości. Zetknięcie warstwy wierzchniej wytłoczyny w trakcie procesu wytłaczania z czynnikiem chłodzącym, jakim była woda rozpoczęło proces kończący powstawanie mikroporów oraz rozrostu już powstałych.

Opracowany na podstawie analizy dostępnych publikacji oraz badań wstępnych, autorski program badań struktury fizycznej wytłoczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) oraz otrzymane wyniki prowadzonych pomiarów i obliczeń mają charakter oryginalny, nieznany dotąd w dostępnej literaturze.

## 7. Podsumowanie, wnioski końcowe oraz zakończenie

### 7.1. Podsumowanie

Głównym celem naukowym badań przedstawionym w punkcie 4.1 było bliższe poznanie wpływu modyfikacji poli(chlorku winylu) plastyfikowanego wybranym środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer w procesie wytłaczania mikroporującego. Wpływ ten został określony na podstawie badań przebiegu i efektywności procesu wytłaczania mikroporującego oraz wybranych właściwości otrzymanej wycieczyny mikroporowatej, jak i jej struktury fizycznej. Dalszym celem badań było otrzymanie wycieczyny o strukturze mikroporowatej i zadowalających właściwościach fizycznych oraz odpowiednich cechach geometrycznych, jak również spełniających wymagania rynkowe.

Osiągnięcie wymienionych celów wymagało zrealizowania celów cząstkowych, które obejmowały określenie zależności między tworzywem badanym z zastosowanym środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer a przebiegiem i efektywnością procesu wytłaczania mikroporującego oraz wyznaczenie wpływu modyfikowania poli(chlorku winylu) na wybrane właściwości fizyczne oraz strukturę fizyczną otrzymanej wycieczyny mikroporowatej.

Do badań efektywności procesu wytłaczania mikroporującego zastosowano poli(chlorek winylu) plastyfikowany, który modyfikowano specjalnym środkiem mikroporującym. Środkiem mikroporującym były mikrosfery Expancel (Akzo Nobel, Szwecja), zawierające gaz w postaci ciekłego węgłowodoru. Środek ten stanowiła mieszanina zawierająca 65% mikrosfer w kopolimerze etylen/octan winylu (EVA). Mikrosfery wprowadzano do poli(chlorku winylu) w ilości określonej programem badań, wynoszącej od 0 do 2,5% masowego.

Proces wytłaczania mikroporującego przeprowadzono na stanowisku laboratoryjnym wyposażonym w wycieczarkę jednoślیمakową T-32-25, głowicę wycieczarską prostą trzpieniową przeznaczoną do wycieczania prętów. W skład linii technologicznej wycieczania wchodziły ponad to urządzenie chłodzące oraz urządzenie odbierające. Podczas procesu wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu) modyfikowanego mierzono szybkość obrotową ślimaka, określano masowe oraz objętościowe natężenie wypływu wycieczyny, a także efekt Barusa. Proces prowadzono przy odpowiednio dobranych warunkach przetwórstwa, przyjętych głównie zgodnie z zaleceniami producenta tworzywa oraz środka mikroporującego, warunkującymi efektywność procesu, a także na podstawie badań rozpoznawczych nierelacjonowanych w niniejszej pracy oraz doświadczenia własnego.

Następnie, w oparciu o ustalenia odpowiednich norm wykonano badania wybranych właściwości fizycznych otrzymanej wycieczyny mikroporowatej. Zgodnie z założonym programem badań przeprowadzono badania gęstości,

stopnia sporowacenia, twardości oraz właściwości mechanicznych przy rozciąganiu wytłoczyny mikroporowatej.

Celem poznawczym badań było również określenie wpływu modyfikacji poli(chlorku winylu) środkiem mikroporującym dozowanym w stosownych ilościach na strukturę fizyczną wytłoczyny. Badano średnicę powstałych kulistych mikroporów oraz ich udział powierzchniowy w wytłoczynie. Pomiarów prowadzono w przekroju poprzecznym próbek wytłoczyny badanej, mierząc wybrane wielkości w pięciu obszarach pomiarowych, począwszy od warstwy wierzchniej wytłoczyny, a następnie przesuwając go w kierunku jej rdzenia. Badania te zostały wykonane przy użyciu mikroskopu inspekcyjnego Vision DX 51, wyposażonego w kamerę 1.3 Mpix oraz przy użyciu metod komputerowej analizy obrazu mikroskopowego.

## **7.2. Wnioski końcowe**

Wyniki przeprowadzonych badań przebiegu i efektów procesu wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer oraz ich analiza i interpretacja stanowią podstawę do sformułowania wniosków końcowych w podziale na wnioski poznawcze i użyteczne.

### **7.2.1. Wnioski poznawcze**

Przeprowadzone badania doświadczalne przebiegu i efektów procesu wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer, jak również rozważania teoretyczne związane tematycznie z podjętą w badaniach problematyką, pozwalają na sformułowanie następujących ważniejszych wniosków poznawczych o charakterze ogólniejszym.

1. Modyfikowanie poli(chlorku winylu) wymienionym środkiem mikroporującym powoduje istotne zmiany w przebiegu procesu wytłaczania mikroporującego, określone głównie przez masowe i objętościowe natężenie wpływu wytłoczyny z głowicy wytłaczarskiej oraz przez efekt Barusa.
2. Zmiany natężenia wpływu wytłoczyny z głowicy wytłaczarskiej oraz zmiany efektu Barusa są spowodowane przede wszystkim istotną zmianą struktury fizycznej oraz zasadniczym spadkiem gęstości poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym.
3. Zmiana szybkości obrotowej ślimaka w badanym zakresie tylko nieznacznie wpływa na przebieg procesu wytłaczania mikroporującego, co należy uznać za cechę znamioną tego procesu.
4. W badanej wytłoczynie z poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym, otrzymanej w procesie wytłaczania mikroporującego zachodzi istotna zmiana takich jej właściwości fizycznych, jak głównie: gęstość, stopień sporowacenia, twardość, wytrzymałość na rozciąganie.

5. Zmiana wartości wielkości badanych, o których mowa wyżej, zależy w sposób istotnie zdeterminowany od zawartości środka mikroporującego w tworzywie przetwarzanym; wraz ze zwiększaniem dozowania mikrosfer obserwuje się spadek mały lub duży badanych właściwości fizycznych.
6. Zmiana szybkości obrotowej ślimaka w badanym zakresie tylko nieznacznie wpływa na poszczególne właściwości fizyczne wycłoczyny mikroporowatej, co jest znamienne dla tego procesu.
7. Dodanie do poli(chlorki winylu) środka mikroporującego w postaci mikrosfer powoduje zmiany w strukturze otrzymanej wycłoczyny mikroporowatej określanej przez średnicę, udział powierzchniowy oraz liczbę powstałych mikroporów.
8. Badane wielkości geometryczne, określające strukturę fizyczną wycłoczyny mikroporowatej zmieniają się zarówno w zależności od zastosowanego dozowania mikrosfer, jak również zależą od miejsca pomiaru w poszczególnych przekrojach próbek,
9. Zmiany wartości wielkości geometrycznych, charakteryzujących badaną strukturę fizyczną wycłoczyny mikroporowatej niezależą od szybkości obrotowej ślimaka.

Przyjęte do badań wielkości charakteryzujące proces wytłaczania mikroporującego, wybrane właściwości fizyczne wycłoczyny z poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym oraz strukturę fizyczną otrzymanej wycłoczyny mikroporowatej umożliwiły bliższe i bardziej wielostronne poznanie wpływu modyfikowania tworzywa środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer na przebieg i efektywność procesu wytłaczania mikroporującego.

Wyniki badań przebiegu i efektów procesu wytłaczania mikroporującego poli(chlorku winylu) modyfikowanego zastosowanym środkiem mikroporującym, wybranych właściwości fizycznych wycłoczyny mikroporowatej oraz jej struktury fizycznej mają charakter oryginalny. W dostępnej literaturze nie ma w zasadzie żadnych wiadomości w obszarze merytorycznym niniejszej pracy. Są dostępne tylko informacje handlowe i w znacznie mniejszym stopniu technologiczne producenta środka mikroporującego.

### **7.2.2. Wnioski użytkowe**

Analiza otrzymanych wyników badań, rozważań i analiz, przeprowadzona pod kątem realizacji założonych w pracy celów stanowi podstawę do sformułowania następujących wniosków i ustaleń o charakterze użytkowym. W miarę wzrostu szybkości obrotowej ślimaka oraz zawartości środka mikroporującego w poli(chlorku winylu) plastyfikowanym wzrasta objętościowe i masowe natężenie wypływu wycłoczyny z głowicy wytłaczarskiej, jak również efekt Barusa. Wzrost ten jest spowodowany głównie rozrostem mikrosfer,

powodującym poszerzenie strumienia tworzywa wypływającego z głowicy wylączarskiej.

Badania procesu wytłaczania mikroporującego poli(chloru winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer wykazały istotny wpływ doboru warunków tego procesu na jego przebieg. Niezbędne jest przede wszystkim właściwe ustalenie wartości i rozkładu temperatury w układzie uplastyczniającym wylączarki oraz w głowicy wylączarskiej, odmienne niż przy wytłaczaniu tego samego tworzywa lecz litego.

Oceniając wpływ środka mikroporującego na wybrane właściwości fizyczne wylóczyny w poli(chloru winylu) modyfikowanego zauważono, że wpływ ten jest znaczny w całym zakresie zmienianego dozowania mikrosfer. Jednocześnie zmiana tych właściwości odbywa się z różną intensywnością. Ilość użytego środka mikroporującego wpływa znacząco głównie na gęstość i stopień sporowacenia wylóczyny. Właściwości te niewątpliwie wpływają dalej na twardość, wytrzymałość mechaniczną wylóczyny i inne.

Wpływ drugiego czynnika zmiennego, jakim była szybkość obrotowa ślimaka nie jest już tak jednoznaczny.

Badania struktury wylóczyny z poli(chloru winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym wykazały znaczący wpływ zawartości mikrosfer na wybrane wielkości geometryczne. Zwiększanie zawartości środka mikroporującego w tworzywie spowodowało spadek średnicy powstałych mikroporów oraz wzrost udziału powierzchniowego mikroporów. Jednocześnie zauważono zwiększanie się badanych wielkości wraz ze zmianą miejsca pomiaru w badanej próbce. Wszystkie badane wielkości opisujące strukturę fizyczną wylóczyny mikroporowatej, bez względu na zawartość środka mikroporującego w tworzywie zwiększały się w miarę przesunięcia obszaru pomiarowego w kierunku rdzenia wylóczyny. Wynika to głównie z szybszego ochłodzenia warstwy wierzchniej wylóczyny, co powoduje zatrzymanie powstawania i rozrostu mikroporów.

Dla zapewnienia odpowiednich właściwości fizycznych oraz zachowania zwartej struktury fizycznej zawartość środka mikroporującego w postaci mikrosfer w tworzywie raczej nie powinna przekraczać 1% masowego w stosunku do masy poli(chloru winylu).

### **7.3. Zakończenie**

Biorąc pod uwagę całość relacjonowanej pracy są uzasadnione podstawy aby przyjąć, że może ona przyczynić się do bliższego poznania efektywności procesu wytłaczania mikroporującego poli(chloru winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer. Wykazano w niej bowiem metodami naukowymi, że zawartość stosowanego w badaniach środka

mikroporującego wprowadzanego w ilości do 2,5% mas. wpływa w istotny sposób na przebieg i efekty procesu wytłaczania mikroporującego.

Wykazano również, że wymieniony środek mikroporujący wywiera znaczący wpływ na wybrane właściwości fizyczne otrzymanej wycłoczyny mikroporowatej, określone w pracy przez gęstość, stopień sporowacenia, twardość oraz wytrzymałość na rozciąganie. Na podstawie przeprowadzonej analizy można przyjąć także, że zmiana szybkości obrotowej ślimaka w badanym zakresie nie wpływa, lub wpływ jej jest mały, na przebieg procesu wytłaczania mikroporującego oraz badane właściwości fizyczne wycłoczyny mikroporowatej, co jest niespotykane przy wytłaczaniu tworzyw litych.

Przedstawiona praca nie wyjaśnia wszystkich problemów związanych z procesem wytłaczania mikroporującego poli(chloroku winylu) modyfikowanego przedstawionym środkiem mikroporującym. Zagadnienia w niej podjęte mają charakter interdyscyplinarny i należą do takich dziedzin wiedzy jak, podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych, metody przetwórstwa, konstrukcja i eksploatacja narzędzi przetwórczych, technologia przetwórstwa, organizacja przetwórstwa, inżynieria materiałowa w obszarze tworzyw polimerowych oraz fizyka polimerów.

Ze względu na rozległy zakres tematyczny oraz ograniczone koszty badań nie zostały one poszerzone, gdyż przekraczałyby możliwości niniejszej pracy. Pomimo tego przedstawiona analiza i wyniki badań mogą stanowić skromny, ale ważny wkład w wyjaśnienie niektórych zagadnień związanych z przebiegiem oraz efektywnością procesu wytłaczania mikroporującego poli(chloroku winylu) modyfikowanego z użyciem środka mikroporującego w postaci mikrosfer.

Porównanie otrzymanych wyników badań oraz sformułowanych wniosków z tezą badawczą i celami badawczymi stanowią podstawę do przekonania, że teza badawcza została zweryfikowana metodami naukowymi a cele badawcze osiągnięte w całości. Wszystko to uzasadnia celowość, aktualność oraz ważność podjęcia i wykonania prezentowanych badań.

Wykonanie pracy ujawniło też nowe obszary badań, związane z zagadnieniami dotyczącymi procesu wytłaczania mikroporującego poli(chloroku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym w postaci mikrosfer. Takimi obszarami są na przykład wpływ warunków procesu wytłaczania, głównie ochładzania wycłoczyny na jej właściwości fizyczne oraz na strukturę fizyczną i geometryczną, jak również badania wpływu stosowanego w procesie środka mikroporującego na inne właściwości wycłoczyny, jak na przykład chropowatość i falistość powierzchni, nasiąkliwość, tłumienie drgań, palność, udarność.

Niniejsza praca została opracowana na podstawie rozprawy doktorskiej Anety Tor-Świątek zatytułowanej: „Badania przebiegu i efektów procesu wytłaczania mikroporującego modyfikowanego poli(chloroku winylu)”.

## Literatura

- [1] Akzo Nobel: *Mikrosfery w wyrobach termoplastycznych*, „Biuletyn Techniczny” 2005, 24, s. 1-4.
- [2] Akzo Nobel: *Mikrosfery Expancel, prezentacja techniczna*, „Biuletyn Techniczny” 2005, 40, s. 1-4.
- [3] Anonim: *Kernige rohre*, „Plastverarbeiter” 1998, 12, s. 68-70.
- [4] Anonim: *Expandable microspheres in inks: advances in look and feel*, “Asia Pacific Coatings Journal” 2009, s. 32-35.
- [5] Anonim: *Płyty spienione Anwipor*, „Tworzywa Sztuczne i Chemia” 2007, 1, s. 4-5.
- [6] Anonim: *Expancel – spienianie mikrosferami*, „Tworzywa Sztuczne i Chemia” 2006, nr 3, s. 69-70.
- [7] Anonim: *Mikrosfery w farbach*, „Tworzywa Sztuczne i Chemia” 2006, 6, s. 21-22
- [8] Anonim: *Expancel spienianie mikrosferami*, „Kauczuki Naturalne i Syntetyczne” 2006, 3, s. 27-28.
- [9] Anonim: *Expancel – spienianie mikrosferami*, „Tworzywa Sztuczne i Chemia” 2009, 3, s. 45-46.
- [10] Anonim: *Tworzywa sztuczne wokół nas i ich modyfikowanie*, „Tworzywa Sztuczne i Chemia” 2008, 3, s. 48-49.
- [11] Anonim: *Wytłaczanie spieniające*, 50 najważniejszych technologii globalnego przemysłu tworzyw, Warszawa, Wydawnictwo Business Image, 2007, s. 41.
- [12] Antoniewicz B.: *Wytłaczanie izolacji z polietylenu piankowego*, „Przegląd Mechaniczny” 1982, 17, s. 24.
- [13] Basińska T., Ktergoat L., Mangeney C. i in.: *Poly(styrene/*α*-tert-butoxy-*ω*-vinylbenzyl-polyglycidol) microspheres for the preparation of novel photonic crystals*, E-polymers 2007, 87, s. 1-6.
- [14] Berghaus U., Wirtz R.: *Anlagen zur Herstellung Geschäumter Tiefziehfolien*, Kunststoffe 1999, 4, s. 46-49.
- [15] Bieliński M., Piszczek K., Sykutera D.: *Badania wpływu procesu porowania na wybrane wskaźniki użytkowe tworzyw*, Tworzywa Sztuczne i Chemia 2005, 2, s. 36-38.
- [16] Bieliński M., Sikora J. W.: *Właściwości tworzyw termoplastycznych wytłaczanych z jednoczesnym porowaniem*, Materiały konferencji „Polimery i kompozyty konstrukcyjne”, Kozubnik 1995, s.115-122.
- [17] Bieliński M., Piszczek K.: *Wpływ stopnia dozowania poroforów na wybrane właściwości polietylenu wytłaczanego*, VIII Seminarium Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn, Kraków 1997, s. 29-33.
- [18] Bieliński M., Piszczek K., Skutera D.: *Badania wpływu procesu porowania na wybrane wskaźniki użytkowe tworzyw*, X Seminarium Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn, Kraków 2003, s. 37-41.

- [19] Bieliński M, Flizikowski J.: *Przetwórcze i użytkowe właściwości porowatych tworzyw termoplastycznych*, Konferencja Naukowo – Techniczna „Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne”, Ustroń 1996, s 213-218.
- [20] Bieliński M.: *Techniki porowania tworzyw termoplastycznych*, Bydgoszcz, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, 2004.
- [21] Błędzki A., Faruk O., Kirschling H., Kühn J., Jaszkievicz A.: *Microcellular polymers and composites. Part I. Types of foaming agents and technologies of microcellular processing*, „Polimery” 2006, 10, s. 697-703.
- [22] Błędzki A., Faruk O., Kirschling H., Kühn J., Jaszkievicz A.: *Microcellular polymers and composites. Part II. Properties of different types of microcellular materials*, „Polimery” 2007, 1, s. 3-11.
- [23] Borkowski J.: *Spienianie*. Praca zbiorowa „Przetwórstwo tworzyw sztucznych”, Warszawa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2000.
- [24] Bortel K., Bywalec N.: *Spienianie nieplastyfikowanego PVC*, „Przetwórstwo Tworzyw Sztucznych” 1996, 7, s. 9-10.
- [25] Bortel K.: *Środki pomocnicze stosowane w przetwórstwie tworzyw polimerowych cz.1*, „Przetwórstwo Tworzyw” 2008, 5, s. 133.
- [26] Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J.: *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, 2000.
- [27] Cyganek B., Siebert J. P.: *An Introduction to 3D Computer Vision Techniques and Algorithms*, New Jersey, John Wiley & Sons, Ltd, 2009
- [28] Dacyl Ł.: *Narzędzie do wytłaczania porującego metodą Celluka*, „Przetwórstwo Tworzyw” 2008, 1, s. 11-16.
- [29] Dobrowsky J.: *Coextrusion von PVC – Schaumkernrohren*, „Kunststoffe“ 1998, 5, s. 678-682.
- [30] Dobrzański L. A.: *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, Gliwice – Warszawa, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, 2002
- [31] Garbacz T., Sikora R., Kowalska B.: *Konstrukcja i zastosowanie urządzenia kalibrującego*, XI Seminarium „Tworzywa sztuczne w budowie maszyn”, Kraków 2006, s. 177-194.
- [32] Garbacz T.: *Wtłaczanie oraz właściwości powłok porowatych kabli teleinformatycznych*, IX Profesorskie Warsztaty Naukowe, Szczecin – Dziwnówek 2004, s. 65-66.
- [33] Garbacz T.: *Wybrane charakterystyki procesu wytłaczania porującego*, Teza Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa Polskiej Akademii Nauk Oddział w Lublinie, Lublin 2003, s. 129-133.
- [34] Garbacz T., Tor A.: *Wpływ zawartości środka porującego na*



- właściwości użytkowe zewnętrznych powłok kabli, „Polimery” 2007, 4, s. 286-294.
- [35] Garbacz T., Jachowicz T.: *The modification of the cellular products properties made in the extrusion process*, Fourth International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilization, San Sebastian, Hiszpania 2006, s. 202-205.
- [36] Garbacz T., Samujło B.: *Extrusion process and the selected properties of products with the content of the foaming agents*, The Polymer Processing Society. Europe/Africa Meeting PPS-2006, Pretoria, RPA 2006.
- [37] Garbacz, T., Tor A.: *Aspekty wytwarzania oraz właściwości wytworów porowanych otrzymanych w procesie wytłaczania*, XI Profesorskie Warsztaty Naukowe, Zeszyty Naukowe nr 246, Chemia i Technologia Chemiczna 11, Bydgoszcz 2006, s. 37-40.
- [38] Garbacz T., Samujło B., Jachowicz T.: *Foaming of extruded layers of telecommunication cables using endothermal chemical foaming agents*, 21<sup>st</sup> Annual Meeting of The Polymer Processing Society, Leipzig, Germany 2005, s. 281-285.
- [39] Garbacz T.: *Processing and selected properties of modified cellular polyethylene*, The Polymer Processing Society. Europe/Africa Regional Meeting 2003, Athens, Greece, s. 224-228.
- [40] Garbacz T. Tor A.: *Proces kalibracji i konstrukcje kalibratorów wytaczarskich*, XII Profesorskie Warsztaty Naukowe, Zeszyt Naukowy Instytutu Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „Metalchem”, Toruń – Bachotek 2007, s. 85-90.
- [41] Garbacz T.: *Wpływ wybranych środków pomocniczych na właściwości warstwy wierzchniej wytłaczanego polietylenu*, „Polimery” 2004, 1, s. 23-28.
- [42] Garbacz T. Tor A.: *Characteristics of producing cellular products in the extrusion process*, International Conference on Polymer Processing, Beijing, China 2007, s. 129-131.
- [43] Gnatowski A., Baranowski W.: *Wybrane zagadnienia z technologii wytwarzania rur*, „Tworzywa Sztuczne i Chemia” 2008, 3, s. 89-92.
- [44] Groza J. R., Shackelford J. F., Lavernia E. J., Powers M. T.: *Materials processing handbook*, Boca Raton, CRC Press, 2007.
- [45] Gruin I.: *Materiały polimerowe*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2003.
- [46] Górecka R.: *Teoria i technika eksperymentu*, Kraków, Politechnika Krakowska, 1998.
- [47] Heinz C. Wessel: *Wytłaczanie profili ze spienionego PVC, Wytłaczanie Tworzyw Sztucznych*, Warszawa, Plastech, 1999.
- [48] Hensel F, Remscheid: *Entwicklungsstand der extrusionstechnologie*, „Kunststoffe“ 1994, 10, s. 1321-1334.

- [49] Józefoski J., Gruszka M.: *Wpływ rodzaju i zawartości środków sieciujących oraz spieniających na gęstość pozorną spienionego polietylenu usieciowanego*, „Polimery” 1988, 4, s. 157-161.
- [50] Kharade A.Y. i inni: *Viscous behaviour of HDPE used in Jelly Filled Telecommunications Cables*, The Polymer Processing Society. 16 Annual Meeting, Shanghai, China 2000, s. 54-58.
- [51] Konstankiewicz K., Zdunek A.: *Micro – structure analysis of plant tissues*, Lublin, Institute of Agrophysics Polish Academy of Science, 2005.
- [52] Koszul J.: *Wybrane właściwości mechaniczne, elektryczne i struktura krystaliczna kompozytów poliamidu 6 z mikrosferami z popiołów lotnych*, Materiały konferencji „Polimery i kompozyty konstrukcyjne”, Ustroń 1998, s. 15-18.
- [53] Kuśmierska B., Meldizon J.: *Podstawy rachunku błędów w pracowni fizycznej*, Lublin, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1997.
- [54] Levy S.: *Plastics Extrusion*, Technology Handbook, New York, Industrial Press INC, 1981.
- [55] Lipski R.: *Badania w zakresie porowania granulatu litych ze zmiękzonego PVC. Przetwórstwo Materiałów Polimerowych*. Praca zbiorowa, Częstochowa, Politechnika Częstochowska, 2008.
- [56] Łączyński B.: *Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje i właściwości*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, 1982.
- [57] *Modyfikacja PVC – kilka uwag ogólnych*, „Przetwórstwo Tworzyw Sztucznych” 1995, 11, s. 10-11.
- [58] Maciaszek S.: *Syntetyczne tworzywa porowate*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, 1963.
- [59] Maf A.: *Flexible vinyl resiliency property enhancement with hollow thermoplastic microspheres*, “Journal of Vinyl and Additive Technology” 2001, 3, s. 156-160.
- [60] Maliński M.: *Statystyka matematyczna wspomaganą komputerowo*, Gliwice, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2000.
- [61] Nakajima N.: *Preparation of foam from PVC plastisol*, „International Polymer Processing” 2007, 4, s. 352-358.
- [62] Nitkiewicz Z., Chmielowiec P., Stokłosa H., Mierzwa M.: *Porównanie właściwości litego i porowatego PVC stosowanego do wyrobu rur*, „Kompozyty” 2004, 12, s. 421-425.
- [63] Osswald T., Baur E., Brinkmann S. i in.: *International plastics handbook. The resource for plastics engineers*, Munich, Hanser Publishers, 2006.
- [64] Qiong Zhou, Chuan-Bo Cong: *Exo-endermic blowing agent and its foaming behavior*, „Journal of Cellular Plastics” 2005, s. 225-234.
- [65] Polański Z.: *Metodyka badań naukowych*, Kraków, Zakład Graficzny

- Politechniki Krakowskiej, 1981.
- [66] Przybylski W.: *Badania nad cięciem porowatego polistyrenu metodą termoelektryczną*, Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, Mechanika zeszyt IX. Gdańsk, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Gdańskiej, 1967.
- [67] Russ J. C.: *The image processing handbook*, Fl USA, CRC Press LLC, 2002.
- [68] Samujło B., Kowalska B.: *Metoda termowizji w badaniu uniepalnienia PE-HD*, „Przetwórstwo Tworzyw” 2004, 4, s. 100-104.
- [69] Seul M., O’Gormann L., Sammon M. J.: *Practical algorithms for image analysis. Description, examples, and code*, Cambridge, Cambridge University Press, 2000.
- [70] Sikora J. W.: *Wytłaczanie porujące a wybrane właściwości wytłoczyny*, Materiały Konferencji „Polimery i kompozyty konstrukcyjne”, Kozubnik 1995, s. 416-417.
- [71] Sikora J. W.: *Głowice do wytłaczania porującego kształtowników*, Materiały Konferencji „Postęp w przetwórstwie tworzyw termoplastycznych”, Częstochowa 1995, s. 209-220.
- [72] Sikora J. W.: *Badania symulacyjne strumienia ciepła przenoszonego przez tworzywo podczas wytłaczania tworzyw termoplastycznych*, „Przegląd Mechaniczny” 1999, 19, s. 5-9.
- [73] Sikora J.W.: *Selected problems of polymer extrusion*, Lublin, Wydawnictwo Naukowe WNGB, 2008.
- [74] Sikora R.: *Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura*, Lublin, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1991.
- [75] Sikora R.: *Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych*, Lublin, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1992.
- [76] Sikora R.: *Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych*, Warszawa, Wydawnictwo Edukacyjne, 1993.
- [77] Sikora R., Samujło B.: *Wpływ warunków przetwórstwa na współczynnik przewodzenia ciepła tworzyw*, Materiały Konferencji „Polimery i kompozyty konstrukcyjne”, Kozubnik 1995, s. 292-296.
- [78] Sikora R.: *A preliminary study on the effectiveness of extrusion of cellular plastics*, „Polimery” 1996, 11, s. 694-698.
- [79] Sikora R.: *Wybrane właściwości wytłaczanego polietylenu porowatego*, „Polimery” 1996, 10, s. 580-585.
- [80] Sikora R. Garbacz T.: *The influence of auxiliary agents. Contents on the course of the PE extrusion process*,. Polymer Processing Society. Europe/Africa Regional Meeting, Zlin 2000, s. 201-202.
- [81] Sikora R.: *Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Podstawy logiczne, formalne i terminologiczne*, Lublin, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 2006.

- [82] Sikora R., Tor A., Garbacz T.: *Selected issues of cellular extrusion process of polyvinyl chloride coatings*, Polymer Processing Society Europe/Africa Regional Meeting, Gothenburg, Sweden 2007.
- [83] Sikora R., Garbacz T., Tor A.: *A construction and using of new calibration machine.*, 7<sup>th</sup> International Conference, "Advances in plastics technology" Katowice 2007.
- [84] Simonik J.: *Simulation of chemical foaming of polymers*, The Polymer Processing Society, Sixteenth Annual Meeting, Shanghai, China 2000, s. 276-280.
- [85] Stachowski A.: *Materiały porowate przyszłościowym zastosowaniem w konstrukcjach.* „Kompozyty” 2001, 2, s. 224-227.
- [86] Stasiek J.: *Wytłaczanie tworzyw polimerowych. Zagadnienia wybrane.* Bydgoszcz, Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno – Przyrodniczego w Bydgoszczy, 2007.
- [87] Stasiek A., Łubkowski D., Dzwonkowski J., Szumski Z.: *Badania właściwości wytłaczanego porowatego poli(chloru winylu).* „Przetwórstwo Tworzyw” 2005, 5, s. 144-148.
- [88] Steller R.: *Reologiczne właściwości stopionych polimerów podczas spieniania. Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych.* Poznań, Wydawnictwa Politechniki Poznańskiej, 1995.
- [89] Stewart R.: *Extrusion.* „Plastics Engineering” 2005, 5, s. 18-27.
- [90] Szlezzyngier W.: *Tworzywa sztuczne.* Tom 1. Rzeszów, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, 1998.
- [91] Tadeusiewicz R., Korohoda P.: *Komputerowa analiza i przetwarzanie obrazów.* Kraków, Wydawnictwo Fundacji Postępu Telekomunikacji, 1997.
- [92] Tadeusiewicz R.: *Development of computer vision techniques at AGH University of Science and Technology.* „Przegląd Spawalnictwa” 2009, 1, s. 39-44.
- [93] Tadmor Z., Gogos C.G.: *Principles of polymer processing.* New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [94] Thomas S., Weimin Y.: *Advances in polymer processing.* Boca Raton, CRC Press, 2009.
- [95] Tor A.: *Właściwości i struktura powłok trójwarstwowych z PVC modyfikowanego środkiem porującym.* Teka Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa Polskiej Akademii Nauk Oddział w Lublinie. Lublin, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie, 2008, s. 176-183.
- [96] Tor A.: *Charakterystyka procesu wytłaczania powlekającego.* „Eksploatacja i Niezawodność” 2005, 2, s. 18-22.
- [97] Tor A.: *Characteristics of cellular extrusion process.* 9<sup>th</sup> International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers “Advances in mechanical engineering”, Gdańsk 2006, s. 215-220.

- [98] Tor A.: *Selected problems of extrusion process of cellular cable layers*. 10<sup>th</sup> International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers, "Advances in mechanical engineering", Gdańsk 2007, s. 171÷176.
- [99] Tor A.: *Wpływ wytłaczania mikroporującego na wybrane właściwości wytłoczyny*. XIV Profesorskie Warsztaty Naukowe. Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej nr 263, Chemia z. 20, Rzeszów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 2009, s. 153-156.
- [100] Wojnar L, Majorek M.: *Komputerowa analiza obrazu*, Kraków, Fotobit – Design, 1994.
- [101] Wojnar L.: *Image analysis*. Applications in materials engineering. FL USA, CRC Press LLC. 1999.
- [102] Wojnar L., Kurzydłowski K. J.: *Analysis and interpretation. Practical guide to image analysis*. Ohio, ASM International, 2000.
- [103] Wojnar L., Kurzydłowski K. J., Szala J.: *Praktyka analizy obrazu*. Kraków, Polskie Towarzystwo Stereologiczne, 2002.
- [104] Wojnar L., Kurzydłowski K. J., Szala J.: *Quantitative image analysis*. ASM Handbook, vol. 9. Metallography and Microstructures. Ohio, ASM International, 2004.
- [105] Żach P.: *Badania porowatych tworzyw sztucznych wykorzystywanych do produkcji foteli samochodowych*. „Tworzywa Sztuczne i Chemia” 2006, 6, s. 12-19.
- [106] Żuchowska D.: *Polimery konstrukcyjne*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, 2000.

### **Literatura patentowa**

- [107] Patent polski nr 40 670. *Sposób wytwarzania gumy porowatej*, 1957.
- [108] Patent polski nr 69 613. *Sposób ciągłego wytłaczania ekspandowanych tworzyw sztucznych*, 1967.
- [109] Patent polski nr 95 757. *Głowica i sposób wytwarzania folii spienionej z polistyrenu zawierającego porofor metodą wytłaczania*, 1978.
- [110] Patent polski nr 162 596. *Sposób wytwarzania izolacji kabli telefonicznych ze spienianego polietylenu*, 1990.
- [111] Patent polski nr 185 341. *Sposób produkcji wyrobów z porowatych materiałów polimerowych*, 1996.
- [112] Patent polski nr 181 052. *Sposób wytłaczania polietylenu porowatego*, 1996.
- [113] Patent polski nr 180 287. *Sposób zamykania porów na wybranych obszarach powierzchni porowatych tworzyw termoplastycznych*, 1996.
- [114] Patent polski nr 200 832. *Polimerowa pianka na bazie izocyjanku i sposób jej wytwarzania*, 1999.

- [115] Zgłoszenie patentowe nr P 380 161. *Głowica wylaczarska*, 2006.
- [116] Zgłoszenie patentowe nr P 381 338. *Kalibrator wylaczarski*, 2006.
- [117] Zgłoszenie patentowe nr P 381696. *Sposób wytwarzania powłoki polimerowej*, 2007.
- [118] Zgłoszenie patentowe nr P 382122. *Sposób modyfikowania układu materiałowego*, 2007.
- [119] Patent niemiecki nr 17 29 076. *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von endlosen Schaumstoffprofilen durch Strangpressen*, 1967.
- [120] Patent niemiecki nr 20 50 550. *Verfahren zum Herstellen eines gegebenenfalls profilierten endlosen Schaumstoffstranges und Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens*, 1970.
- [121] Patent niemiecki nr 20 51 006. *Vorrichtung zum Strangpressen von rohrförmigen Leichtprofilen aus Polyvinylchlorid*, 1970.
- [122] Patent europejski nr 1621434. *Super – hydrophobic porous polyvinyl chloride film and its preparing process*, 2005.
- [123] Patent europejski nr 201083019. *Subsection syntetic porous building template*, 2008.
- [124] Patent europejski nr 2008251426. *Method for the separation of averlapping density porous materials from less porous materiale*, 2008.
- [125] Patent europejski nr 20060127143. *Oriental collagenic reticulated porous plastics and method of obtaining them*, 2008.

### **Normy**

- [126] PN-EN ISO 527-1÷3:1998 *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu*.
- [127] PN-EN ISO 845:2010 *Gumy i tworzywa sztuczne porowate. Oznaczanie gęstości pozornej*.
- [128] PN-ISO 2439:2009 *Elastyczne tworzywa sztuczne porowate. Oznaczanie twardości za pomocą wglębniaka*.
- [129] PN-EN ISO 1798:2009 *Elastyczne tworzywa sztuczne porowate. Oznaczanie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu*.

## Wykaz ilustracji

Rys. 2.1. Schemat procesu kalibrowania wewnętrznego: 1 – korpus głowicy wytłaczarskiej, 2 – trzpień kalibrujący, 3 – wytłoczyna, 4 – powietrze sprężone, 5 – woda chłodząca, 6 -kierunek ruchu wytłoczyny[81] .....	15
Rys. 2.2. Schemat procesu kalibrowania zewnętrznego: 1 – korpus głowicy wytłaczarskiej, 2 – tuleja kalibrująca, 3 – wytłoczyna pusta, 4 – powietrze sprężone, 5 – woda chłodząca, 6 – kierunek ruchu wytłoczyny [81] .....	16
Rys. 2.3. Schemat fragmentu linii technologicznej do wytłaczania wytworów porowatych metodą porowania swobodnego: 1 – dysza głowicy, 2 – osłona, 3 – rdzeń, 4 – urządzenie kalibrujące, 5 – wytłoczyna porowata [20].....	18
Rys. 2.4. Schemat fragmentu linii technologicznej do wytłaczania kształtowników mikroporowatych metodą do wewnątrz: 1 – rdzeń, 2 – urządzenie kalibrujące, 3 – wytłoczyna porowata, 4 – urządzenie chłodzące, 5 – odciał gąsienicowy [108] .....	19
Rys. 2.5. Schemat wytłaczania wytworów porowatych metodą porowania częściowego: 1 – głowica wytłaczarska, 2 - urządzenie kalibrujące, 3 – wytłoczyna porowata [120].....	20
Rys. 2.6. Schemat współwytłaczania; 1 - końcówka pierwszego układu uplastyczniającego (tworzywo bez poroforu), 2 - końcówka układu uplastyczniającego (tworzywo z poroforem), 3 - rdzeń, 4 - korpus głowicy, 5 - pierścień, 6 - tuleja, 7 – wytłoczyna porowata, 8 - urządzenie kalibrujące, 9 - dopływ wody chłodzącej, 10 - odpływ wody chłodzącej [97].....	20
Rys. 2.7. Schemat głowicy prostej trzpieniowej z wymiennym pierścieniem kształtującym, 1 – ślimak, 2 – cylinder wytłaczarki, 3 – korpus głowicy, 4 – rdzeń, 5 – tuleja, 6 – wymienny pierścień kształtujący [73].....	21
Rys. 2.8. Schemat głowicy wytłaczarskiej Celluka: 1- kanał wlotowy, 2 – rdzeń głowicy, 3 – korpus główny głowicy, 4 - grzejniki elektryczne, 5 – korpus dyszy, 6 – wytłoczyna porowata, 7 – urządzenie kalibrujące, 8 – dysza głowicy [73].....	22
Rys. 2.9. Schemat głowicy z kratą przesłonową: 1 - ślimak, 2 - głowica, 3 - kanały przepływowe w kracie przesłonowej, 4 - zaślepki kanałów, 5 – cylinder wytłaczarki, 6 - łącznik [73] .....	22
Rys. 2.10. Schemat zespołu: układ uplastyczniający – głowica wytłaczarska - kalibrator; 1 - ślimak, 2 - głowica wytłaczarska, 3 - rdzeń obrotowy-, 4 - wytłoczyna, 5 – kalibrator [73].....	23
Rys. 2.11. Obraz mikroskopowy środka mikroporującego o nazwie Expancel: a) przed ekspansją, b) po ekspansji [5, 6] .....	26
Rys. 3.1. Zależność wytrzymałości na rozciąganie $\sigma$ od temperatury T PVC zmiękczonego: 1 – fosforanem dietylenowym, 2 – fosforanem dietyloheksylowym, 3 – fosforanem dibutylowym [56].....	36

Rys. 3.2. Zależność wydłużenia względnego $\epsilon_R$ przy zerwaniu łańcuchów od temperatury T oraz prędkości rozciągania (0,0025÷1,0 m/s) dla tworzyw: PVC, ---- PMM [56] .....	36
Rys. 3.3. Zależność wydłużenia względnego $\epsilon_R$ przy zerwaniu PVC od czasu rozciągania [56] .....	37
Rys 4.1. Schemat ślimaka klasycznego: I – strefa zasypu, II – strefa zasilania, III – strefa przemiany, IV – strefa dozowania, L = 800 mm, D = 32 mm, h = 4 mm, t = 45 mm, e = 5 mm, s = 0,9 mm (odległość pomiędzy powierzchnią zewnętrzną zwoju a powierzchnią wewnętrzną cylindra wytłaczarki), $\alpha = 60^\circ$ ...	43
Rys. 4.2. Wygląd głowicy wytłaczarskiej trzpieniowej prostej .....	43
Rys. 4.3. Schemat głowicy wytłaczarskiej prostej trzpieniowej: 1 – rdzeń formujący, 2 – kołnierz dociskający, 3 – dysza, 4 – rozdzielacz, 5 – korpus (część tylna), 6 – filtr, 7 – łącznik, 8 – grzejniki elektryczne, 9 – korpus (część środkowa).....	44
Rys. 4.4. Stanowisko do badań procesu wytłaczania mikroporującego .....	45
Rys. 4.6. Zależność objętościowego natężenia wypływu $\dot{W}$ wycieczyny z głowicy wytłaczarskiej od szybkości obrotowej $\nu$ ślimaka oraz od ilości dozowanego środka mikroporującego .....	52
Rys. 4.7. Zależność masowego natężenia wypływu $\dot{G}$ wycieczyny z głowicy wytłaczarskiej od szybkości obrotowej ślimaka oraz od zawartości środka mikroporującego w tworzywie przetwarzanym.....	53
Rys. 4.8. Zależność liczby Barusa $\beta$ od szybkości obrotowej $\nu$ ślimaka oraz zawartości środka mikroporującego w tworzywie przetwarzanym .....	54
Rys. 5.1. Zależność gęstości wycieczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) modyfikowanego od szybkości obrotowej ślimaka oraz zawartości środka mikroporującego .....	61
Rys. 5.2. Zależność stopnia sporowacenia wycieczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) modyfikowanego od jej gęstości przy poszczególnych szybkościach obrotowych ślimaka.....	64
Rys. 5.3. Zależność twardości wycieczyny z poli(chlorku winylu) mikroporowatego od szybkości obrotowej ślimaka oraz zawartości środka mikroporującego .....	68
Rys. 5.4. Zależność wytrzymałości na rozciąganie wycieczyny mikroporowatej z poli(chlorku winylu) modyfikowanego od zawartości środka mikroporującego przy poszczególnych szybkościach obrotowych ślimaka .....	72
Rys. 6.1. Wygląd próbki ze wskazanymi obszarami pomiarowymi oznaczonymi liczbami arabskimi od 1 do 5 .....	76
Rys. 6.2. Przygotowanie próbek w postaci zglądów poprzez zalanie tworzywem akrylowym chemoutwardzalnym.....	77
Rys. 6.3 Stanowisko do badań struktury wycieczyny mikroporowatej.....	78



Rys. 6.4. Zależność średnicy $D_m$ mikroporów w poszczególnych obszarach pomiarowych próbki od zawartości środka mikroporującego w poli(chloroku winylu).....	86
Rys. 6.5. Zależność udziału powierzchniowego P mikroporów w poszczególnych obszarach pomiarowych próbki od zawartości środka mikroporującego w poli(chloroku winylu) .....	87

## Wykaz tabel

Tabela 3.1 Wartości liczbowe czynników zmiennych.....	34
Tabela 3.2 Podstawowe właściwości PVC Alfavinyl GFM/4-31-TR według danych producenta .....	35
Tabela 3.3 Podstawowe właściwości mikrosfer Expancel 930 MB 120 według danych producenta .....	38
Tabela 4.1 Podstawowe dane techniczne wylączarki jednoślímakowej T-32-25 .....	42
Tabela 4.2 Wyniki pomiarów objętościowego natężenia wypływu wylóczyny z głowicy wylączarskiej.....	46
Tabela 4.3 Wyniki pomiarów masowego natężenia wypływu wylóczyny z głowicy wylączarskiej.....	47
Tabela 4.4 Wyniki pomiarów liczby Barusa.....	48
Tabela 4.5 Wyniki opracowania matematycznego zależności między natężeniem objętościowym wypływu wylóczyny mikroporowatej i zawartością środka mikroporującego w tworzywie .....	49
Tabela 4.6 Wyniki opracowania matematycznego zależności masowego natężenia wypływu wylóczyny mikroporowatej z głowicy wylączarskiej od szybkości obrotowej ślímaka .....	50
Tabela 4.7 Wyniki opracowania matematycznego zależności liczby Barusa od szybkości obrotowej ślímaka i zawartości środka mikroporującego w poli(chloroku winylu) .....	51
Tabela 5.1 Wyniki badań gęstości wylóczyny mikroporowatej z poli(chloroku winylu) modyfikowanego .....	58
Tabela 5.2 Wyniki analizy matematycznej zależności gęstości wylóczyny mikroporowatej od szybkości obrotowej ślímaka i zawartości środka mikroporującego .....	60
Tabela 5.3 Wyniki obliczeń stopnia sporowacenia SP wylóczyny mikroporowatej.....	62
Tabela 5.4 Wyniki analizy matematycznej zależności stopnia sporowacenia SP wylóczyny mikroporowatej od zawartości środka mikroporującego .....	64
Tabela 5.5 Wyniki badań twardości wylóczyny mikroporowatej.....	66

Tabela 5.6 Wyniki analizy matematycznej badań twardości wytłoczyny mikroporowatej.....	67
Tabela 5.7 Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie wytłoczyny z poli(chlorku winylu) modyfikowanego środkiem mikroporującym.....	70
Tabela 5.8 Wyniki analizy matematycznej badań wytrzymałości na rozciąganie .....	71
Tabela 6.1 Wyniki badań struktury fizycznej wytłoczyny mikroporowatej przy zawartości 0,5% środka mikroporującego .....	79
Tabela 6.2 Wyniki badań struktury fizycznej wytłoczyny mikroporowatej przy zawartości 1,0% środka mikroporującego .....	80
Tabela 6.3 Wyniki badań struktury fizycznej wytłoczyny mikroporowatej przy zawartości 1,5% środka mikroporującego .....	81
Tabela 6.4 Wyniki badań struktury fizycznej wytłoczyny mikroporowatej przy zawartości 2,0% środka mikroporującego .....	82
Tabela 6.5 Wyniki badań struktury fizycznej wytłoczyny mikroporowatej przy zawartości 2,5% środka mikroporującego .....	83
Tabela 6.6 Wyniki opracowania matematycznego zależności średnicy mikroporów od zawartości środka mikroporującego w poli(chlorku winylu)....	84
Tabela 6.7 Wyniki opracowania matematycznego zależności udziału powierzchniowego P mikroporów od zawartości środka mikroporującego w poli(chlorku winylu) .....	85