

Karolina SIENKIEWICZ<sup>a)</sup>, Piotr ARCISZEWSKI<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń

<sup>b)</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice

e-mail: k.sienkiewicz@impib.pl

## Pianki polimerowe - mechanizm spieniania, klasyfikacja i wybrane technologie przetwórstwa

**Streszczenie:** Pomimo szerokiego zastosowania spienionych materiałów polimerowych i ich obecności w prawie każdej dziedzinie życia, fundamentalna wiedza na ich temat nie jest tak powszechna, a teoretyczne zagadnienia związane z piankami polimerowymi rzadko poruszane są w polskiej literaturze naukowej. W związku z tym, w artykule opisano etapy procesu spieniania, klasyfikację oraz dokonano przeglądu literatury dotyczącej wybranych technologii przetwórstwa pianek polimerowych.

**Słowa kluczowe:** pianki polimerowe, spienianie polimerów, materiały porowate

### POLYMER FOAMS – FOAMING MECHANISM, CLASSIFICATION AND SELECTED MANUFACTURING TECHNOLOGIES

**Abstract:** Despite the wide use of foamed polymer materials and their presence in almost every area of life, fundamental knowledge about them is not so common, and theoretical subjects related to polymer foams are rarely raised in Polish scientific literature. Therefore, the article describes the stages of the foaming process, classification and literature review concerning selected technologies of polymer foam processing.

**Keywords:** polymer foams, polymer foaming, porous materials

## 1. WPROWADZENIE

Współcześnie na świecie rośnie zainteresowanie spienionymi materiałami polimerowymi, które wyróżniają się na tle innych materiałów niską gęstością, doskonałym stosunkiem wytrzymałości do gęstości, zdolnością pochłaniania dźwięków i wstrząsów, izolacyjnością termiczną [1]. Wśród wszystkich materiałów piankowych, pianki polimerowe stanowią największą część rynku wartą w 2015 roku ponad 100 mld USD. Ich przewaga wynika z mniej skomplikowanej i mniej kosztownej produkcji w porównaniu z produkcją metalowych i ceramicznych materiałów porowatych [2]. Zapotrzebowanie na spienione materiały polimerowe obserwowane jest głównie w przemyśle opakowaniowym, motoryzacyjnym, lotniczym, budowlanym i sportowym [3].

Pianki polimerowe zazwyczaj składają się z dwóch faz: stałej fazy polimerowej i fazy gazowej. Inne fazy

stałe mogą występować w postaci m.in. napełniaczy i modyfikatorów. Porowata struktura powstaje w wyniku wprowadzenia do polimerowej osnowy środka spieniającego za pomocą metod chemicznych lub fizycznych. Do produkcji pianek polimerowych wykorzystuje się wiele technologii, pozwalających na otrzymanie elementów o określonej twardości, gęstości i możliwościach aplikacyjnych [4].

## 2. MECHANIZM SPIENIANIA

Niezależnie od rodzaju i systemu podawania środka spieniającego, parametrów procesu technologicznego, rodzaju i temperatury materiału, proces spieniania zawsze składa się z trzech etapów jakimi są: tworzenie roztworu polimeru i gazu, nukleacja zarodków fazy gazowej oraz wzrost pęcherzy gazowych i stabilizacja struktury [5].

## 2.1. ROZPUSZCZANIE GAZU W POLIMERZE

Podczas tworzenia roztworu, polimer zostaje nasycony gazem, który rozpuszcza się w warunkach stałej temperatury i ciśnienia. Tworzenie się homogenicznej mieszaniny zachodzi w wyniku transportu masy i dyfuzji środka spieniającego w polimerze. Jednorodność i jakość mieszaniny jest istotna w kontekście końcowej morfologii komórek i właściwości mechanicznych, dlatego ilość gazu nie powinna przekraczać granicznej rozpuszczalności pod wpływem danego ciśnienia i temperatury przetwórstwa, aby zapewnić całkowite rozpuszczenie gazu w polimerze [6, 7].

Rozpuszczalność i dyfuzyjność ma duży wpływ na właściwości produktów z pianek polimerowych podczas magazynowania i użytkowania, ponieważ gaz może kontynuować przenikanie i rozprzestrzenianie się poza ścianki komórek. Ponadto nadmiar nieprzereagowanego gazu może skutkować powstawaniem dużych pęcherzy i pustek w materiale, które są niepożądane podczas procesu spieniania [7].

Maksymalna rozpuszczalność gazu w polimerze różni się w zależności od temperatury i ciśnienia, a do jej oszacowania służy prawo Henry'ego opisujące rozpuszczalność gazu w cieczy dla danego ciśnienia (1) [8].

$$c_s = Hp_s \quad (1)$$

gdzie

$c_s$  – rozpuszczalność gazu w cieczy,  $\text{cm}^3/\text{g}$

$H$  – stała Henry'ego charakterystyczna dla rozpuszczanego składnika,  $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{Pa}$

$p_s$  – ciśnienie przesycań,  $\text{Pa}$

Stala  $H$  jest funkcją temperatury i może być opisana wzorem (2):

$$H = H_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (2)$$

gdzie

$H_0$  – stała rozpuszczalności,  $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{Pa}$

$\Delta H_s$  – molowe ciepło adsorpcji,  $\text{J}$

$R$  – stała gazowa,  $\text{J/K}$

$T$  – temperatura,  $\text{K}$

Według wzoru zależność temperaturowa ma charakter ujemnej funkcji wykładniczej co oznacza, że wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się rozpuszczalność [6].

## 2.2. NUKLEACJA ZARODKÓW FAZY GAZOWEJ

Gwałtowny spadek ciśnienia lub wzrost temperatury powoduje, że układ staje się niestabilny termodynamicznie, a zmniejszająca się rozpuszczalność gazu prowadzi do przesycań gazem polimerowej osnowy i tworzenia zarodków pęcherzy gazowych. Zainicjowanie procesu zarodkowania zachodzi w wyniku reakcji homogenicznej lub heterogenicznej [9]. Zarodkowanie homogeniczne występuje, gdy cząsteczki gazu rozpuszczone w całej objętości samoistnie się rozrastają, natomiast zarodkowanie heterogeniczne to proces, w którym zarodki tworzą się na granicy innej fazy np. stałych cząstek (napelnaczy lub zanieczyszczeń), na obecnych jamach gazowych lub pomiędzy obszarami o różnej gęstości, które powstały w efekcie rozproszenia krystalitów lub niedostatecznej obróbki termicznej podczas formowania polimeru [10].

Zgodnie z klasyczną teorią zarodkowania, zarodkowanie homogeniczne wiąże się z dużym spadkiem ciśnienia i wymaga znacznie większych nakładów energii aktywacji niż nukleacja heterogeniczna, czego dowodem jest wykres zmiany energii swobodnej Gibbsa w funkcji rozmiaru zarodka (Rys. 1) [9].

Energię swobodną zarodkowania homogenicznego można obliczyć według wzoru (3) [3]:

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta P^2} \quad (3)$$

gdzie

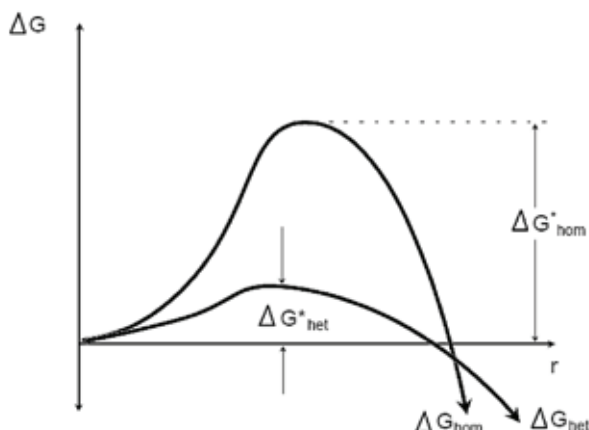
$\gamma$  – napięcie powierzchniowe

$\Delta P$  – różnica ciśnienia wynikająca z przesycań układu

Energię swobodną zarodkowania heterogenicznego można przedstawić jako (4) [3]:

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot S(\theta) \quad (4)$$

gdzie  $S(\theta)$  zależy od kąta zwilżania trzeciej fazy, jest kątem pomiędzy zarodkiem nukleacji a gazem i przyjmuje wartości mniejsze niż 1.



Rys. 1. Energia swobodna Gibbsa dla zarodkowania homogenicznego i heterogenicznego

( $r$  – promień zarodka,  $\Delta G$  – energia swobodna,  $\Delta G_{hom/het}$  – energia swobodna zarodkowania homogenicznego/heterogenicznego,  $\Delta G^*_{hom/het}$  – zmiana energii swobodnej potrzebna do utworzenia zarodka homogenicznego/heterogenicznego o wielkości krytycznej) [9]

Fig. 1. Gibbs free energy for homogeneous and heterogeneous nucleation ( $r$  – bubble radius,  $\Delta G$  – Gibbs free energy,  $\Delta G_{hom/het}$  – Gibbs free Energy for homogeneous/heterogeneous nucleation,  $\Delta G^*_{hom/het}$  – change in Gibbs free energy needed to create a critical homogeneous/heterogeneous nucleus

### 2.3. WZROST PĘCHERZY GAZOWYCH I STABILIZACJA STRUKTURY

Pęcherze gazowe rosną, aby zminimalizować różnicę ciśnień, która występuje pomiędzy środkiem a otoczeniem porów. Rozmiar porów zmienia się w czasie wraz z przenikaniem gazu do komórek gazowych oraz na skutek koalescencji tzn. łączenia się dwóch lub więcej komórek w jedną większą. Ponieważ ciśnienie wewnątrz pęcherza gazowego jest większe od ciśnienia na zewnątrz, różnicę ciśnień  $\Delta p$  można wytłumaczyć na podstawie równania (5), gdzie przy małym promieniu komórki  $R$  ciśnienie wewnątrz wzrasta [11].

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad (5)$$

Zmiana ciśnienia wynika również z teorii opisanej wzorem (6), gdzie różnica ciśnień pomiędzy pęcherzami o promieniach  $R_1$  i  $R_2$  sprawia, że dyfuzja zachodzi od mniejszego do większego pęcherza [11].

$$\Delta p^2 = 2\gamma \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (6)$$

Na wzrost komórek gazowych wpływa lepkość, współczynnik dyfuzji, stężenie gazu i liczba zarod-

ków nukleacji. Duże znaczenie ma również temperatura, od której zależą przede wszystkim dyfuzyjność i lepkość. Gdy temperatura się zmniejsza, zmniejsza się dyfuzyjność, a zwiększa lepkość, co skutkuje mniejszą szybkością wzrostu komórek gazowych. Wzrost pęcherzy gazowych trwa dopóki lepkość zwiększy się do poziomu, w którym siły przeciwdziałające ekspansji piany są tak duże, że układ stabilizuje się [3, 12].

W celu poprawy struktury komórkowej, kontroli wzrostu komórek oraz zwiększenia wydajności procesu, stosowane są środki zarodkujące (nukleujące). Ilość stosowanego środka zarodkującego zależy od wymaganej wielkości komórek, środka spieniającego oraz wymaganej gęstości pianki. Środek nukleujący dodaje się zwykle w ilości od 0,02 do 2% wagowych polimeru. Może nim być m. in. talk, glinokrzemian, krystaliczna krzemionka, mieszanina kwasu cytrynowego i wodorowęglan sodu [13].

### 3. KLASYFIKACJA PIANEK POLIMEROWYCH

Istnieje kilka metod klasyfikacji spienionych materiałów polimerowych. Ze względu na rodzaj polimeru można wyróżnić pianki termoutwardzalne

i termoplastyczne, które dalej dzielą się na pianki sztywne i elastyczne. W piankach sztywnych polimer występuje pod postacią krystaliczną, ewentualnie amorficzną jeśli nie przekracza temperatury zeszklenia  $T_g$ . Podążając tym tokiem rozumowania, pianki elastyczne występują powyżej  $T_g$  i mają właściwości ciała wysokoelastycznego [14].

Według rozmiaru komórek pianki możemy podzielić na [15]:

- Makrokomórkowe, których komórki mają rozmiar powyżej 100  $\mu\text{m}$ . Stosowane są jako izolacja cieplna lub akustyczna oraz w przemyśle meblarskim. Tak jak pozostałe pianki cechują się niskimi kosztami wytwarzania w porównaniu do ich niespionych odpowiedników.
- Mikrokomórkowe, których komórki mają rozmiar między 1 a 100  $\mu\text{m}$ . Grupa tych materiałów od ponad trzech dekad cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na doskonałe właściwości mechaniczne takie jak udarność i twardość w zestawieniu z tradycyjnymi piankami. Ponadto mają lepsze właściwości izolacyjne, dlatego dąży się do rozwijania ich zastosowania w przemyśle konstrukcyjnym i motoryzacji.
- Ultramikrokomórkowe o rozmiarze komórek w przedziale 0,1 – 1  $\mu\text{m}$ .
- Nanokomórkowe o rozmiarze komórek w przedziale 0,1 – 100 nm.

Innym sposobem klasyfikacji pianek polimerowych jest rodzaj połączenia między komórkami (Rys. 2). Pianki z zamkniętymi komórkami składają się z komórek wzajemnie od siebie odizolowanych

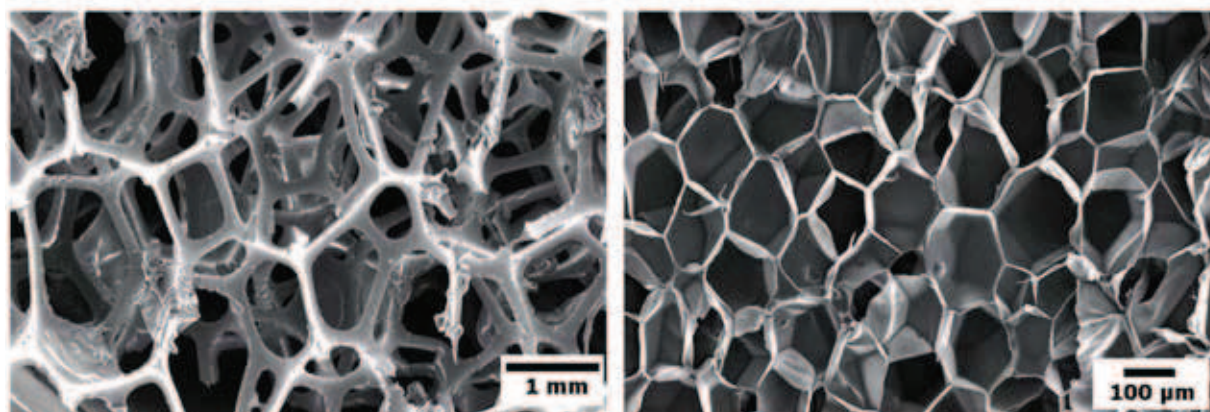
poprzez ścianki, które wpływają na wzrost właściwości izolacyjnych, stabilność wymiarową oraz zapobiegają wchłanianiu wilgoci. Z reguły mają one większą wytrzymałość na ściskanie i większą gęstość niż pianki otwartokomórkowe. W piankach z otwartymi komórkami połączenia między komórkami przypominają sieć. Ich struktura pozwala wypełnić komórki otaczającym je medium, ale nie wpływa zbyt korzystnie na właściwości wytrzymałościowe [14].

## 4. TECHNOLOGIE PRZETWÓRSTWA PIANEK POLIMEROWYCH

### 4.1. METODA PERIODYCZNA

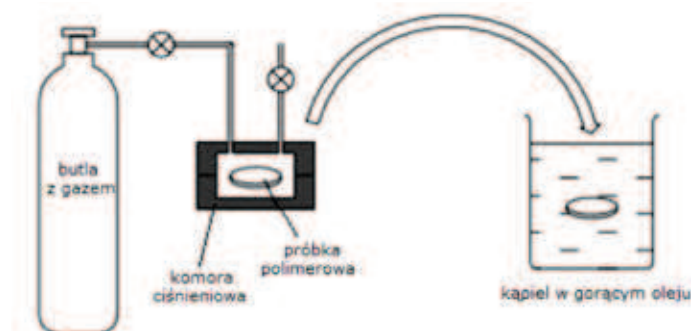
Metoda periodyczna (ang. *batch foaming*) po raz pierwszy posłużyła do produkcji pianek mikrokomórkowych i polega na spienianiu materiałów polimerowych w formie (rys. 3) [17].

W procesie, materiał wsadowy w postaci próbki polimerowej zostaje umieszczony w komorze, w której zostaje nasycony gazem obojętnym takim jak dwutlenek węgla lub azot. Gdy próbka jest w pełni nasycona, gwałtownie obniża się ciśnienie, powodując nagły spadek rozpuszczalności gazu w polimerze. Redukcja ciśnienia inicjuje niestabilność termodynamiczną, która prowadzi do zarodkowania dużej ilości mikrokomórek i ekspansji piany. W celu przyspieszenia pienienia, po rozprężeniu próbkę umieszcza się w kąpeli z gorącym olejem. Pęcherze stabilizują się, gdy temperatura spada poniżej temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) polimeru [17, 18].



Rys. 2. Struktura pianek polimerowych: otwartokomórkowych (z lewej) i zamkniętokomórkowych (z prawej) [16]

Fig. 2. Structure of polymer foams: open-cell (on left) and closed-cell (on right)



Rys. 3. Schemat procesu technologicznego metody periodycznej [17]

Fig. 3. Scheme of batch foaming process

## 4.2. WYTŁACZANIE

Wytłaczanie jest szeroko stosowanym, ciągłym procesem wytwarzania spienionych materiałów polimerowych, które charakteryzuje się o wiele większą produktywnością i opłacalnością niż metoda periodyczna. Ekstruzja pianek polega na uplastycznianiu tworzywa, wprowadzeniu środka spieniającego i przeciskaniu materiału przez odpowiednio uformowaną matrycę [19].

Proces wytłaczania pianek przebiega w następujący sposób: Polimer zostaje uplastyczniony w cylindrze, gdzie po dodaniu środka porotwórczego zostaje wymieszany przez układ jedno- lub dwuślimakowy. Następnie, homogeniczny roztwór nasyconego gazem polimeru przechodzi przez kolejne strefy wytłaczarki i trafia do głowicy zakończonej ustnikiem. Spadek ciśnienia prowadzi do powstawania pęcherzy i tworzenia się porowatej struktury, która przybiera odpowiedni kształt. Pęcherze rosną aż do ustabilizowania się rozmiaru komórek pod wpływem gwałtownego chłodzenia do temperatury poniżej  $T_g$ . W procesie kluczowymi parametrami są m. in. temperatura wytłaczania, ciśnienie gazu, ciśnienie spiętrzania i prędkość obrotowa ślimaka [20].

W zależności od materiału i wymaganych właściwości możliwe jest zastosowanie zarówno chemicznego jak i fizycznego środka spieniającego. W porównaniu do chemicznego środka spieniającego, proces, w którym wykorzystuje się fizyczny środek porotwórczy taki jak  $\text{CO}_2$  lub  $\text{N}_2$  nie ma ograniczeń w zakresie temperatury, w której dochodzi do rozkładu,

a materiały mogą być przetwarzane poniżej temperatury krytycznej. Ponadto, zastosowanie speniaczy fizycznych wiąże się z niższymi kosztami i uzyskaniem komórek o lepszej morfologii [19].

Proces wytłaczania służy do produkcji płyt, rur i profili, które następnie wykorzystywane są w przemyśle opakowaniowym, motoryzacyjnym i konstrukcyjnym. Dobrze sprawdzają się w tym celu takie jak polipropylen (PP), polietylen sieciowany (XPE), polietylen małej gęstości (LDPE), polietylen dużej gęstości (HDPE), polistyren (PS) i poli(tereftalan etylenu) (PET) [21]. Wytłaczanie jest również kluczowym procesem produkcji spienionego poli(chlorku winylu) (PVC) o sztywnej, mikrokomórkowej strukturze, wykorzystywanego jako ścianki działowe, drzwi, meble oraz panele [22].

## 4.3. WTRYSKIWANIE

Technologia wtrysku przeznaczona jest przede wszystkim do wytwarzania mikrokomórkowych, konstrukcyjnych materiałów polimerowych, które składają się z porowatego rdzenia i litej zewnętrznej warstwy. Podczas formowania wtryskowego gaz obojętny wprowadzany jest do stopionego polimeru, po czym pod wpływem określonej temperatury i ciśnienia polimer zostaje przesycony gazem. Materiał wtryskiwany do zamkniętej formy, w wyniku spadku ciśnienia rozpręża się i przyjmuje kształt ograniczającej go matrycy [11, 23]. Na Rys. 4. w schematyczny sposób przedstawiono proces spieniania podczas wtryskiwania.



Rys. 4. Schemat powstawania pianek mikrokomórkowych [23]

Fig. 4. Scheme of microcellular foams formation

Gazy powszechnie stosowane w technologii wtryskiwania to wysokociśnieniowy dwutlenek węgla i azot. Mają one wpływ na spadek lepkości i temperatury zeszczenia polimeru, dzięki czemu materiał może być wtryskiwany przy niższej temperaturze i ciśnieniu [24]. W celu kontrolowania ilości dostarczonego gazu, wtryskarki podobne do tradycyjnych urządzeń wtryskujących wyposażone są w system dozujący, zintegrowany z urządzeniem [25].

Wysoki koszt maszyn wykorzystujących fizyczne środki spieniające sprawia, że proces może okazać się mniej skomplikowany dzięki zastosowaniu chemicznych spieniaczy, które uwalniają gazy w określonych warunkach w wyniku reakcji chemicznej lub rozkładu termicznego. Są one dodawane bezpośrednio do leja zasypowego w ilości 1–4% wagowo, ponieważ tak jak polimer występują w formie granulatu [25].

Proces wtryskiwania służy do produkcji m. in. oprawy mebli oraz elementów amortyzujących i tłumiących wykorzystywanych w motoryzacji i wykonanych z polistyrenu (PS), poli(chlorku winylu) (PVC) i akrylonitrylo-butadieno-styrenu (ABS) [14, 26]

## BIBLIOGRAFIA

1. Tsivintzelis I., Panayiotou C., *Designing Issues in Polymer Foaming with Supercritical Fluids*, Macromolecular Symposia 2013, Volume 331-332, p. 109–114.
2. Di Maio E., Kiran E., *Foaming of polymers with supercritical fluids and perspectives on the current knowledge gaps and challenges*, Journal of Supercritical Fluids, 2018, Volume 134, p. 157–166.
3. Tsivintzelis I., et al., *Foaming of polymers with supercritical fluids: A thermodynamic investigation*, Journal of Supercritical Fluids, 2016, Volume 110, p. 240–250.
4. Thirumal M., *Rigid Polyurethane Foams: Preparation, Characterization and Specialty Applications*, Ph.D Theses of IIT Kharagpur, Rubber Technology Centre, 2010, p. 1.
5. Kozłowski M., Kozłowska A., Frąckowiak S., *Materiały polimerowe o strukturze komórkowej*, Polimery 2010, 55, nr 10, s. 726-739
6. Raps D., et al., *Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology*, Polymer, 2015, Volume 56, p. 5-19
7. Zhang Q., Xanthos M., Dey S.K., *Parameters Affecting the In-Line Measurement of Gas Solubility in Thermoplastic Melts during Foam Extrusion*, Journal of cellular plastics, July 2001, Volume 37, p. 284-292
8. Lee E. K., *Novel Manufacturing Processes for Polymer Bead Foams*, Degree of Doctor of Philosophy, University of Toronto, 2010, p. 15-17
9. Colton J.S., Suh N.P., *The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations*, Polymer Engineering and Science, 1987, Volume 27, Issue 7, p. 485-492.
10. Gunton J.D., *Homogeneous Nucleation*, Journal of Statistical Physics, June 1999, Volume 95, Issue 5-6, p. 903-921.
11. Landrock A.H., *Handbook of Plastic Foams*, Noyes Publications, 1995, p. 6.
12. Goel S.K., Beckman E.J., *Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. II: Cell growth and skin formation*, Polymer Engineering and Science, 1994, Volume 34, p. 1137 – 1147.

13. Macyszyn J., Kozłowski M., *Materiały biodegradowalne o strukturze komórkowej*, Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska, Wrocław 2013, s. 381-386.
14. Hu X., Wouterson E.M., Liu M., *Polymer Foam Technology, Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*, Springer, London, 2015, p. 125-168.
15. Jawaid M., Qaiss A., Bouhfid R., *Nanoclay Reinforced Polymer Composites: Natural Fibre/Nanoclay Hybrid Composites*, Springer, Singapore 2016, p. 65.
16. Okolieocha C., et al., *Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions – A review*, European Polymer Journal, 2015, Volume 73, p. 500–519.
17. Klempler D., Sendijarevic V., *Polymeric Foams and Foam Technology*, Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, OH, 2004, p. 332-333.
18. Matuana L.M., Rachtanapun P., Selke S.E.M., *Microcellular foam of polymer blends of HDPE/PP and their composites with wood fiber*, Journal of Applied Polymer Science, 2003, Volume 88, p. 2842–2850.
19. Sauceau M., et al., *New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide*, Progress in Polymer Science, 2011, Volume 36, p. 749–766.
20. Lee S.T., *Foam Extrusion: Principles and Practice*, Technomic Publishing Co., Lancaster, 2000, p. 19.
21. Zepnik S., et al., *Cellulose Acetate for Thermoplastic Foam Extrusion, Cellulose - Biomass Conversion*, edited by Theo van de Ven and John Kadla, InTech, 2013, p. 17-44.
22. Quinn S., *Chemical blowing agents: providing production, economic and physical improvements to a wide range of polymers*, Plastics Additives & Compounding, May 2001, Volume 3, Issue 5, p. 16-21.
23. Guanghong H., Yue W., *Microcellular Foam Injection Molding Process, Some Critical Issues for Injection Molding*, edited by Jian Wang, InTech, 2012, p. 175-202.
24. Liu P.S., Chen G.F., *Porous materials, Chapter Seven - Producing Polymer Foams*, Butterworth-Heinemann, United Kingdom, 2014, p. 345-382.
25. Altan M., *Thermoplastic Foams: Processing, Manufacturing, and Characterization, Recent Research in Polymerization*, edited by Nevin Cankaya, InTech, 2018, p. 117-137.
26. Mills N. J., *Polyolefin Foams*, Smithers Rapra Press, 2004, p. 11.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 02-11-2018

Data akceptacji publikacji do druku: 27-11-2018