

Dariusz SYKUTERA^{a)}, Łukasz WAJER^{a)}, Marek BIELIŃSKI^{a)}

^{a)}Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Wydział Inżynierii Mechanicznej, Zakład Przetwórstwa i Recyklingu Tworzyw, Al. S. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz
e-mail: Dariusz.Sykutera@utp.edu.pl

Wtryskiwanie mikroporujące poliamidu 6.6

Streszczenie: Celem niniejszej pracy była modyfikacja struktury niewzmocnionego oraz wzmocnionego włóknem szklanym poliamidu 6.6 z litej na komórkową, poprzez mikroporowanie fizyczne z użyciem azotu w stanie nadkrytycznym metodą MuCell®. Zbadano wpływ parametrów procesu wtryskiwania mikroporującego na właściwości fizyczne otrzymanych wyprasek. Dodatkowo, za pomocą czujników ciśnienia i temperatury umieszczonych w gnieździe formy wtryskowej, zarejestrowano zmiany ciśnienia w gnieździe formy wtryskowej, podczas realizacji poszczególnych faz cyklu wtryskiwania. Uzyskane wyniki odniesiono do właściwości wyprasek wykonanych z tych samych materiałów, w warunkach standardowego wtryskiwania.

Słowa kluczowe: wtryskiwanie mikroporujące, MuCell® poliamid, gaz obojętny, mikroporowanie

MICROCELLULAR INJECTION MOLDING FOR POLYAMIDE 6.6

Abstract: The aim of this research was to modify the solid structure of the non-reinforced and glass fiber reinforced polyamide 6.6 into the porous structure. It was obtained by physical microcellular foaming process with supercritical nitrogen in MuCell® technology. The effect of microcellular foam injection molding process parameters on the physical properties of the moulded pieces was investigated. Additionally, pressure changes inside the mould cavity were registered during each stage of the injection moulding process. Data registration was enabled by pressure and temperature sensors placed inside the mould cavity. The results were compared to the properties of moulded pieces made of the same material and obtained in the standard injection moulding process.

Keywords: microcellular injection moulding, MuCell®, polyamide, inert gas, microporous

WPROWADZENIE

Porowanie jest jednym ze sposobów modyfikacji struktury i właściwości fizycznych tworzyw polimerowych [1–3]. Odbywa się poprzez wprowadzenie do tworzywa wtryskiwanego chemicznych środków porujących lub za pomocą gazu obojętnego [1, 3–6]. W tym ostatnim przypadku azot lub dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym jest dozowany do stopionego tworzywa, znajdującego się w ślimakowym układzie uplastyczniającym wytłaczarki lub wtryskarki [3, 7, 8]. Wykorzystanie tej metody istotnie wzrosło po jej wdrożeniu do produkcji wyprasek przeznaczonych dla branży motoryzacyjnej. Wtryskiwanie mikroporujące z wykorzystaniem technologii MuCell® lub Cellmould® wymaga zastosowania wtryskarki specjalnej (dłuższy ślimak o odmiennie geometrii), która pozwala na wprowadzenie do układu uplastyczniającego gazu obojętnego

w stanie nadkrytycznym pod ciśnieniem około 16 MPa [3, 8, 9]. Środek porujący jest dodawany do tworzywa w stanie stopionym w strefie dozowania (w odległości 2/3 długości ślimaka od osi zasobnika) [8, 10]. W tej strefie dochodzi do dyfuzji gazu i intensywnego wymieszania go z uplastycznionym tworzywem, natomiast nukleacja i rozrost porów gazowych w osnowie polimerowej odbywa się w formie wtryskowej [3, 11, 12]. Warunkiem uzyskania oczekiwanych właściwości fizycznych wyprasek porowatych jest równomierne rozmieszczenie jak najmniejszych porów gazowych w osnowie polimerowej [7, 5, 11, 13]. Zaletą tej metody wytwarzania jest przede wszystkim zmniejszenie masy wyrobów polimerowych, redukcja czasu cyklu wtryskiwania, obniżenie skurczu pierwotnego, deformacji i naprężeń własnych w wypraskach, a także zmniejszenie lepkości pozornej stopionego tworzywa, co w konsekwencji prowadzi do istotnego

zmniejszenia wymaganej siły zamykania formy wtryskowej [3, 6, 7]. Zwiększa się także swoboda projektowania wyprasek, przy czym jednym z ograniczeń jest maksymalna ich grubość, która nie powinna przekraczać 6 mm. Jest to związane z możliwością powstawania w grubościennych wytworach makropęcherzy gazowych, stanowiących karby strukturalne wyrobów osłabiających w konsekwencji wytrzymałość wyprasek [7, 10]. O znaczeniu tego sposobu modyfikacji tworzyw polimerowych świadczy fakt, że proces wtryskiwania mikrooporującego za pomocą technologii MuCell® można od niedawna modelować numerycznie za pomocą programów do symulacji procesu wtryskiwania Moldflow, Cadmold czy Moldex3D [14, 15]. Prowadzi się także badania w zakresie powtórnego wykorzystania recyklatów porowatych [16, 17].

Celem prezentowanej pracy była próba zastosowania azotu w stanie nadkrytycznym do modyfikacji struktury i właściwości poliamidu 6.6 nienapełnionego oraz wzmocnionego włóknem szklanym. Zbadano wytrzymałość na rozciąganie i moduł sprężystości wzdłużnej w statycznej próbie rozciągania, a także określono udarność próbek z materiałów porowatych w odniesieniu do wyprasek o strukturze litych. Dodatkowo, za pomocą czujników umieszczonych w gniazdach formy wtryskowej zarejestrowano zmiany ciśnienia i temperatury wtryskiwanego tworzywa do narzędzia przetwórczego.

METODYKA BADAŃ

Do badań wykorzystano poliamidy 6.6 o nazwach handlowych Zytel 101 LNC010 (Dupont, USA) oraz Technyl AR 130GF (Solvay, Belgia), który zawierał 30% mas. krótkich włókien szklanych. Proces wtryskiwania porującego realizowano w czterogniazdowej, laboratoryjnej formie wtryskowej do wytwarzania kształtek badawczych o wymiarach zgodnych z normą PN-EN 527. W narzędziu zastosowano przewężki szczelinowe o przekroju 16 x 2,1 mm. Dwa gniazda formujące zostały wyposażone w czujniki ciśnienia i temperatury (Priamus, Szwajcaria), dzięki którym moż-

na było rejestrować zmiany stanu tworzywa polimerowego wtrysniętego do formy wtryskowej. Umieszczenie czujników w formie wtryskowej przedstawiono w pracy [18]. Obróbkę sygnałów napięciowych z czujników prowadzono za pomocą przetwornika eDAQ 8102i (Priamus, Szwajcaria). W badaniach wtryskiwania mikrooporującego wykorzystano wtryskarke hydrauliczną Victory 500 (Engel, Austria). Specjalny układ uplastyczniający tej maszyny umożliwił dozowanie azotu w stanie nadkrytycznym bezpośrednio do uplastycznionego poliamidu, w odległości około 0,3 długości ślimaka, licząc od jego końcówki (strefa dozowania). Podczas wtryskiwania mikrooporującego rolę standardowego docisku przejął sprężony azot, który podawano do układu uplastyczniającego w jego strefę dozowania przez 5 sekund pod ciśnieniem 16,6 MPa (tab. 1). Ponad dwukrotny wzrost prędkości obwodowej ślimaka, w stosunku do standardowo zrealizowanego procesu, wynikał z konieczności odpowiedniego wymieszania stopionego polimeru z gazem (tab. 1).

Proces wtryskiwania mikrooporującego w technologii MuCell zrealizowano zarówno dla poliamidu 6.6 niewzmocnionego jak również dla PA 6.6 napełnionego włóknem szklanym w ilości 30% mas. Właściwości wyprasek porowatych porównano z wypraskami litymi, wytworzonymi w standardowym procesie wtryskiwania (tab. 1). Uzyskane próbki badawcze o kształcie typowych wiosełek badawczych poddano oznaczeniu wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości wzdłużnej w statycznej próbie rozciągania. Badania zrealizowano zgodnie z normą PN-EN ISO 527 z wykorzystaniem statycznej maszyny wytrzymałościowej Z030 (Zwick Roell, Niemcy). Udarność próbek bez karbu oznaczono metodą Charpy'ego zgodnie z normą PN-EN ISO 179, z użyciem młota wahadłowego HIT 50 (Zwick Roell, Niemcy). Średnie pomiarowe uzyskano na podstawie 10 powtórzeń.

Uzyskane wyniki dotyczące właściwości mechanicznych opracowano statystycznie, z wykorzystaniem testu t-Studenta. Analizę istotności różnic pomiędzy średnimi przeprowadzono na poziomie istotności $\alpha=0,05$.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono przebiegi zmian ciśnienia i temperatury zarejestrowane przez czujniki wewnątrz gniazda formującego w czasie trwania procesu wtryskiwania mikroporującego. Kształt krzywej ciśnienia wewnątrz gniazda formującego różni się od typowego dla litego tworzywa częściowo-kryształicznego (kolor szary por. rys. 1 i 2). Ze względu na wyłączenie fazy docisku, krzywa ta łagodnie opada po osiągnięciu wartości maksymalnej, która wyniosła około 12 MPa (rys. 1). Podczas standardowego procesu wtryskiwania wartość ta była znacznie wyższa i wyniosła około 45 MPa (rys. 2). Można zatem stwierdzić, że ciśnienie formowania panujące w gnieździe formy jest znacznie niższe w przypadku zastosowania gazu do modyfikacji struktury poliamidu wzmocnionego włóknem szklanym. Stwierdzono także, że spadek wartości tego parametru do zera nie jest tak gwałtowny jak podczas standardowego procesu wtryskiwania z wyłączoną fazą docisku i trwa około 20 sekund. Zmiany wartości temperatury (kolor czarny, rys. 1) świadczą o całkowitym wypełnieniu gniazd formy, pomimo zredukowanego ciśnienia wtrysku. Oznacza to, że wymieszane z gazem tworzywo polimerowe ma niższą lepkość, która pozwala na lepsze płynięcie materiału w stanie stopionym.

Pomimo wyłączenia fazy docisku uzyskano wypraski pozbawione zapadnięć i wolne od deformacji. Podany do stopionego polimeru gaz obojętny przejął z powodzeniem funkcję docisku. W trakcie zestalania się wypraski w gniazdach formujących, znajdujący się przede wszystkim w rdzeniu wypraski azot ulega rozprężeniu, co powoduje kompensację zjawisk skurczowych zachodzących w objętości tworzywa, zwłaszcza dla niewzmocnionego PA 6.6. Działanie to ustaje po całkowitym zestaleniu się wypraski, co można zaobserwować poprzez spadek ciśnienia w gnieździe formującym do ciśnienia atmosferycznego (rys. 1 oraz rys. 3).

Analiza zmian ciśnienia i temperatury względem czasu trwania procesu (rys. 1 i 2) wskazuje

na przesunięcie maksymalnych wartości zarejestrowanych na krzywych w trakcie realizacji wtryskiwania mikroporującego. Opóźnienie wystąpienia maksymalnej wartości ciśnienia względem przebiegu temperatury wynika z wtrysnięciem, minimalnie mniejszej od objętości gniazda formującego, porcji stopionego tworzywa (około 95%). Pozwoliło to na swobodniejszą ekspansję gazu, zwłaszcza w części rdzenia wypraski z PA 6.6, podczas jego zestalania w formie wtryskowej. Przypuszczalnie dzięki temu, naprężenia własne w wyprasce zredukowano do minimum.

Bez względu na rodzaj użytego poliamidu (napełniony włóknem szklanym i nienapełniony) odnotowano istotne zmniejszenie ciśnienia wewnątrz gniazd formujących podczas procesu wtryskiwania mikroporującego. Stwierdzono, że różnica pomiędzy maksymalnymi wartościami tego parametru, które uzyskano podczas wtryskiwania standardowego i porującego jest większa dla PA 6.6+30% GF i wynosi 33,38 MPa. W przypadku przetwórstwa niewzmocnionego poliamidu 6.6 różnica ta wyniosła 26,26 MPa. Podczas wtryskiwania metodą MuCell niemodyfikowanego poliamidu 6.6 obserwuje się występowanie dwóch lokalnych wartości maksymalnych na krzywej zmian ciśnienia w gnieździe formującym (rys. 3). Pierwsze maksimum można wytłumaczyć efektem sprężenia materiału w końcowym etapie realizacji fazy wtrysku, natomiast drugie rozrostem porów w części rdzeniowej próbek na skutek rozprężenia gazu w krzepnącym materiale. Dodatek znaczącej zawartości włókien ograniczył ten efekt, obserwowane zmiany ciśnienia są łagodne a wartości bezwzględne najmniejsze w zakresie badanym (rys. 3). Można także zauważyć, że wzmocnienie poliamidu 6.6 ciętym, szklanym włóknem krótkim w ilości 30% mas. spowodował szybszy spadek ciśnienia w gniazdach formy w trakcie realizacji procesu w standardowych warunkach. Podczas wtryskiwania z wykorzystaniem technologii MuCell® ciśnienie formowania spada szybciej dla nienapełnionego włóknami poliamidu 6.6. Być może jest to wynikiem dodatkowego zarodkowania porów gazowych w otoczeniu

włókien, a co za tym idzie zmian w strukturze polimerowo-gazowej.

Porównanie wybranych właściwości mechanicznych wyprasek wytworzonych w procesie wtryskiwania standardowego i mikrooporującego przedstawiono na rysunkach 4–6.

Odnotowano istotny spadek wartości współczynnika sprężystości wzdłużnej dla próbek wytworzonych w procesie wtryskiwania mikrooporującego, przy czym dla wyprasek o strukturze polimerowo-gazowej z niewzmocnionego PA 6.6 moduł E ma niższą wartość 17,48%, a dla kompozytu PA 6.6 + 30% GF + gaz o 6,9% (rys. 4).

Podobne co do charakteru są zmiany wytrzymałości na rozciąganie w zależności od rodzaju materiału i odmiany wtryskiwania. Wypraski, które wytworzono z wykorzystaniem technologii MuCell® charakteryzują się istotnie niższą wartością R_m w stosunku do wytworów o strukturze litej. W przypadku porowatych wyprasek z niewzmocnionego PA 6.6 spadek ten wyniósł 23,35%, w porównaniu do próbek z PA 6.6 otrzymanych w standardowym procesie wtryskiwania. Dla wyprasek wzmocnionych włóknem szklanym, modyfikacja struktury gazem obojętnym obniżyła wartość R_m o 6,58% (rys. 5).

Obecność porów gazowych w osnowie poliamidowej spowodowało także istotne statystycznie (na poziomie $\alpha=0,05$) zmiany udarności. Odnotowano spadek odporności na udarowe obciążenie o 31,36% dla próbek o strukturze mikrooporowatej w stosunku do wyprasek wtrysniętych standardowo z niewzmocnionego PA 6.6 (rys. 6).

Dla wyprasek wytworzonych w technologii MuCell z poliamidu 6.6+30%GF zaobserwowano istotny wzrost udarności o 2,43% w stosunku do próbek o strukturze litej (wartość statystyki $t=3,64 > t_{\alpha}=2,23$) (rys. 6). Oznacza to, że dodatek krótkich włókien szklanych jest czynnikiem inicjującym zarodkowanie i poprawiającym jednorodność rozmieszczenia porów w osnowie poliamidowej. Zauważalny wzrost udarności można bowiem tylko wytłumaczyć zwiększonym udziałem porów o mniejszych wymiarach

w strukturze kompozytu. W takich przypadkach propagacja inicjowanych w próbie udarności mikropęknięć jest powstrzymywana przez pory gazowe o małych objętościach. Pełne wnioskowanie w tym zakresie można przeprowadzić po wykonaniu badań strukturalnych DSC i analizie wielkości i rozmieszczenia porów w osnowie PA 6.6 za pomocą mikroskopu optycznego lub mikrotomografu rentgenowskiego. Pozytywnym skutkiem zastosowania technologii wtryskiwania porującego jest zmiana masy wyprasek, którą zredukowano o 6,2% w stosunku do wyprasek o strukturze litej, bez względu na odmianę poliamidu 6.6 (tab. 2). Rezultaty te uzyskano na wypraskach o zbliżonych wymiarach, pozbawionych zapadnięć powierzchni.

PODSUMOWANIE

Wtryskiwanie mikrooporujące z wykorzystaniem azotu jest skutecznym sposobem modyfikacji właściwości fizycznych wyprasek wykonanych z poliamidu 6.6 niemodyfikowanego, ale przede wszystkim napelnionego krótkim włóknem szklanym. Obok zmniejszenia masy wypraski obserwuje się w tym przypadku nieznaczny wzrost udarności kompozytu o strukturze polimerowo-włóknisto-gazowej. Pojawienie się porów gazowych w osnowie poliamidowej spowodowało zwiększenie odporności na udarowe obciążenia. Wydaje się, że powierzchnia włókien jest dodatkowym centrum zarodkowania porów gazowych o niewielkich rozmiarach, które zapobiegają propagacji mikropęknięć pochodzących od dynamicznych obciążeń zewnętrznych.

Na podstawie analizy wykresów ciśnienia wewnątrz gniazda formującego stwierdzono znaczne obniżenie ciśnienia stopionego tworzywa wewnątrz gniazd formujących podczas realizacji wtryskiwania z wykorzystaniem technologii MuCell®. Pozwala to na wtryskiwanie wyprasek wielkogabarytowych na wtryskarkach o mniejszej sile zamykania. Pomimo realizacji wtryskiwania porującego z wyłączoną fazą docisku, wytworzone z PA 6.6 oraz z PA 6.6+30%GF elementy były pozbawione zapadnięć na powierzchniach.

LITERATURA

1. Bieliński M., *Techniki porowania tworzyw termoplastycznych*, Wyd. Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz 2004.
2. Bociąga E., Palutkiewicz P.: *The influence of injection molding parameters and blowing agent addition on selected properties, surface state, and structure of HDPE parts*, *Polymer Engineering and Science*, 2013, **53**, 780.
3. Bociąga E., Palutkiewicz P., *Wtryskiwanie mikrooporujące*, *Przetwórstwo Tworzyw*, 2013, **19**, 309.
4. Bociąga E., Palutkiewicz P., *Wpływ zawartości poroforu i warunków wtryskiwania na wybrane właściwości i stan powierzchni wyprasek z polipropylenu*, *Polimery*, 2012, **57**, 38
5. Muzyczuk P., *Wpływ porowania endotermicznego na cechy konstrukcyjne elementów wykonanych z kompozytów gazowo-polimerowych*, 2009, Rozprawa doktorska, Bydgoszcz.
6. Garbacz T., *Struktura i właściwości porowanych wytworów wtryskiwanych*, *Polimery*, 2013, **58**, 295.
7. Tromm M., *Erzeugung lokaler Schaumstrukturen im Spritzgießprozess*, 2014, *Seminarium Schaumtagung Cellmould*, Meinerzhagen.
8. Liu T., Lei Y., Chen Z., Wang X., Luo S., *Effects of Processing Conditions on Foaming Behaviors of Polyetherimide (PEI) and PEI/Polypropylene Blends in Microcellular Injection Molding Process*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, **132**, 41443.
9. Lin Ch.K., Chen S.H., Liou H.Y., Tian Ch.Ch., *Study on Mechanical Properties of ABS Parts in Microcellular Injection Molding Process*. ANTEC 2005, 708.
10. Müller N.; *Erfolg beim Schauspritzgießen: Nur eine Frage des Prozessführung und der Artikelkonstruktion?*, 2014, *Seminarium Schaumtagung Cellmould*, Meinerzhagen.
11. Kharbas H., Nelson P., Yuan M., Gong S., Turng L.S., Spindler R., *Effects of nano-fillers and process conditions on the microstructure and mechanical properties of microcellular injection molded polyamide nanocomposites*, *Polymer Composites*, 2003, **24**, 655.
12. Yuan M., Turng L.S., *Microstructure and mechanical properties of microcellular injection molded polyamide-6 nanocomposites*, *Polymer*, 2005, **46**, 7273.
13. Hwang S.S., Chen S.Ch., Chung M.H., *Study on the Mechanical Properties of Microcellular Injection Molded Parts*, ANTEC 2005, 776.
14. Lankisch T., *Correlation Study Using Moldflow MuCell® for Lightweighting*, 2013, Autodesk University.
15. Palutkiewicz P., *Symulacje komputerowe procesu wtryskiwania porującego*, *Polimery*, 2015, **60**, 132.
16. Sykutera D., Bieliński M., *Selected properties of recycled polypropylene obtained from porous injection molded parts*, *Polimery*, 2014, **59**, 602.
17. Sykutera D., *Badania procesów cięcia i podatności na rozdrabnianie poliolefin porowatych w aspekcie ich wtórnego przetwórstwa*. Rozprawy, nr 169, Wyd. Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego, Bydgoszcz 2013.
18. Sykutera D., Wajer Ł., Kościuszko A., Szewczykowski P., *The influence of processing conditions on the polypropylene apparent viscosity measured directly in the mould cavity*. The 24th Annual World Forum on Advanced Materials POLYCHAR, Poznań 2016.

Data przyjęcia publikacji do druku: 11-07-16