

TOMASZ M. MAJKA, KRZYSZTOF PIELICHOWSKI,
AGNIESZKA LESZCZYŃSKA, MACIEJ STARAKIEWICZ*

WPŁYW TEMPERATURY FORMY NA WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW POLIAMIDOWYCH

THE INFLUENCE OF THE MOLD TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF POLYAMIDE COMPOSITES

Streszczenie

W ramach prac związanych z optymalizacją procesu wtrysku kompozytów poliamid-6/montmorylonit (PA-6/MMT) zbadano wpływ temperatury formy na gęstość i wybrane właściwości mechaniczne otrzymanych wyprasek. Przeprowadzono badania twardości oraz udarności metodą Izoda otrzymanych materiałów w oparciu o poliamid-6 (PA-6).

Słowa kluczowe: poliamid, montmorylonit, kompozyt, wtrysk

Abstract

Each varying parameter which can contribute to the quality of received applications plays an important role in the processing of polymer materials. The influence of mold temperature on the molded parts' properties and density was investigated during the optimization of injection molding process parameters of polyamide-6 (PA-6) as well as polyamide-6/montmorillonite (PA-6/MMT) composites. The hardness and Izod notched impact strength were determined for the obtained PA-6-based materials.

Keywords: polyamide, montmorillonite, composite, injection molding

* Mgr inż. Tomasz M. Majka, prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski, dr inż. Agnieszka Leszczyńska, inż. Maciej Starakiewicz, Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Proces wtrysku materiałów polimerowych wymaga doboru wielu parametrów przetwórstwa, w którym każdy odgrywa ważną rolę dla poprawnego przeprowadzenia całego procesu i otrzymania materiałów o pożądanych właściwościach. Sam etap wtryskiwania jest zależny od trzech parametrów: temperatury, ciśnienia i czasu. Może on mieć miejsce w warunkach przemysłowych, gdzie wytwarzane są na dużą skalę produkty wtryskowe lub w warunkach laboratoryjnych [1–3]. W tym drugim przypadku, wykonane wypraski służą przede wszystkim do badań m.in. udurowienia, twardości, wytrzymałości na rozciąganie i/lub zginanie, gęstości, które umożliwiają porównanie właściwości produktów. O ile otrzymywanie niemodyfikowanych materiałów jest dobrze opanowane, o tyle otrzymanie materiałów polimerowych z glinokrzemianami stanowi pewne *novum* w przetwórstwie tworzyw sztucznych. Wykonanie wtrysku kompozytów polimerowych pokazuje jak istotnym parametrem jest temperatura formy na właściwości otrzymanych wyprasek, a jej odpowiedni dobór może przyczynić się do otrzymania nowych materiałów przewyższających właściwościami tworzywa bez dodatków [4, 5].

W tej pracy zaprezentowano i porównano wyniki przeprowadzonych badań gęstości właściwej, twardości oraz udurowienia metodą Izoda wyprasek poliamidu-6 oraz kompozytów poliamidu-6 z montmorylonitem otrzymanych w różnych temperaturach formy wtryskowej.

2. Charakterystyka surowców

Stosowano Tarnamid® T30 wyprodukowany w Zakładach Azotowych w Tarnowie – Mościcach S.A. [6–7].

Montmorylonit Dellite® 72T został dostarczony przez firmę Laviosa Chimica Mineraria S.p.A. Ta odmiana montmorylonitu modyfikowana jest mieszaniną soli dimetyloamoniowej zawierającą dwa długie łańcuchy węglowodorowe. Sól dimetyloamoniowa zawiera mieszaninę łańcuchów węglowodorowych o 18, 16 oraz 14 atomach węgla.

3. Charakterystyka maszyn przetwórczych, urządzeń i aparatów pomiarowych

Do sporządzania kompozytów polimerowych wykorzystano mini linię technologiczną, w skład której wchodzi: współbieżna wytłaczarka dwuślimakowa Rheomex PTW 16/25 XL firmy HAAKE Thermo Scientific, wanna chłodząca oraz granulator ZAMAK G-16/325.

Suszenie i kondycjonowanie materiałów przeprowadzono w suszarce próżniowej Horyzont Spt 200, zaopatrzonej w pompę próżniową Vacuum pump WT-6A osiągającą próżnię maksymalną 10 Pa.

Wypraski zostały wykonane za pomocą tłokowej wtryskarki laboratoryjnej ZAMAK WT 12 ZMK/102/09.

Badania twardości zrealizowano przy użyciu twardościomierza Zwick 3106. Badania udurowienia metodą Izoda przeprowadzono przy użyciu maszyny Zord Stendal PSW 4J1.

Pomiary masy próbek wykonano na wadze precyzyjnej RadWag PS/1000/C/1 o maksymalnej nośności 1000 g i dokładności odczytu 0,001 g.

4. Metoda sporządzania kompozytów poliamid-6/montmorylonit

Przed przystąpieniem do sporządzania kompozytów surowce zostały wysuszone w laboratoryjnej suszarce próżniowej. Poliamid suszono w temperaturze 80°C w czasie 3 godzin. Montmorylonit suszono w temperaturze 150°C również w czasie 3 godzin. W obu przypadkach suszenie odbywało się w próżni 0,8 kG/cm². Po wysuszeniu surowców wykonano przedmieszki poliamidu-6 z 3% dodatkiem montmorylonitu.

Kompozyty zostały wykonane metodą interkalacji w stopie przy użyciu mini linii technologicznej. Dla porównania wytłoczono również czystą matrycę poliamidową. Parametry przetwórstwa przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

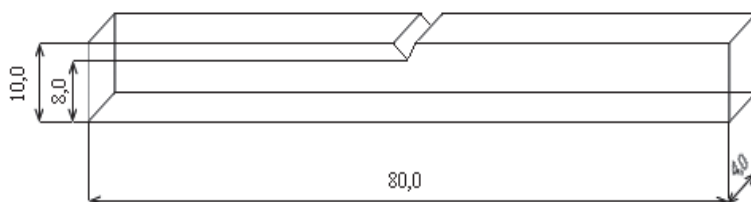
Parametry przetwórstwa poliamidu-6 oraz kompozytów poliamid-6/montmorylonit otrzymanych metodą interkalacji w stopie

Współbieżna wylączarka dwuślimakowa								
Szybkość dozowania do strefy zasypu [%]	Prędkość obrotowa ślimaków [1/min]	Strefy grzejne						
		1	2	3	4	5	6	głowica
0,3	240							
Temperatura [°C]		245	245	245	250	255	250	260
Chłodzenie powietrzem [psi]		10	–	–	–	–	–	–
Odgazowanie		–	–	–	–	tak	–	–
Długość stref [mm]		80	60	60	64	60	76	23
L/D		5,00	3,75	3,75	4,00	3,75	4,75	–
Wanna chłodząca								
Długość powierzchni chłodzącej [mm]		1500						
Pojemność wanny [dm ³]		27						
Wysokość wanny [mm]		1081						
Temperatura wody [°C]		18						
Granulator								
Wielkość granulki [mm]		1						
Prędkość obrotowa [1/s]		12						

Otrzymany granulát ponownie wysuszone w laboratoryjnej suszarce próżniowej w temperaturze 80°C w czasie 2 godzin i pozostawiono w próżni 0,8 kG/cm² do uzyskania przez granulát temperatury pokojowej.

Wypraski w postaci belki z karbem zostały wykonane za pomocą tłokowej wtryskarki laboratoryjnej. Każda otrzymana belka posiadała wymiary podane na rys. 1.

Podczas wtrysku czas uplastycznienia, temperatura cylindra oraz ciśnienie wtrysku pozostawało stałe. Zmianie poddawano temperaturę formy, wykonując wtrysk czystego polia-



Rys. 1. Schemat wypraski do badania udarności z karbem metodą Izoda

Fig. 1. The scheme of sample used to determine Izod notched impact strength

midu-6, a także kompozytów poliamid-6/montmorylonit w zakresie temperatur od 50°C do 120°C w obu przypadkach. Szczegółowe parametry wtrysku zestawiono w tabeli 2. Materiały do badań zostały otrzymane w Laboratorium Przetwórstwa Nanomateriałów Polimerowych w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Politechniki Krakowskiej.

Tabela 2

Parametry wtrysku poliamidu-6 oraz kompozytów poliamid-6/montmorylonit

Numer wtrysku	Ciśnienie wtrysku [Bar]	Czas uplastyczniania [s]	Temperatura cylindra [°C]	Temperatura formy [°C]
1	8	210	232	50
2	8	210	232	60
3	8	210	232	70
4	8	210	232	80
5	8	210	232	90
6	8	210	232	100
7	8	210	232	110
8	8	210	232	120

5. Metody badań

a. Badanie gęstości właściwej

Badanie wykonano poprzez zmierzenie oraz zważenie próbek otrzymanych w badanym zakresie temperatury formy. Na podstawie wyników obliczono gęstość właściwą każdej beleczyki z karbem, korzystając z poniższych wzorów:

$$\rho = \frac{m}{V_p} \quad (5.1)$$

gdzie:

- ρ – gęstość właściwa [g/cm^3],
- m – masa próbki [g],
- V_p – objętość próbki [cm^3].

Objętość próbek obliczono wg wzoru:

$$V_p = V_b - V_k \quad (5.2)$$

gdzie:

- V_b – objętość beleczki [cm^3],
- V_k – objętość karbu [cm^3]

$$V_b = l \cdot b \cdot h \quad (5.3)$$

gdzie:

- l – długość [cm],
- b – szerokość [cm],
- h – wysokość [cm]

$$V_k = \frac{a^2 \sqrt{3}}{4} \cdot h \quad (5.4)$$

gdzie:

- a – długość boku karbu [cm].

b. Badanie twardości

Jedną z metod badania twardości jest metoda wciskania kulki wg normy PN-93/C-89030/01, polegająca na powolnym wciskaniu stalowej kulki w badane tworzywo [8]. Po upływie pewnego czasu ustala się stan równowagi, w którym zwiększająca się powierzchnia odcisku równowagi wywierane obciążenie przez wgłębiającą się kulkę. W tym stanie stosunek siły obciążającej do powierzchni odcisku wgniecionego określa się jako twardość [6]. Do badania wykorzystano twardościomierz Zwick 3106, w którym czujnik rejestruje głębokość wgniotu w badany materiał pod naciskiem. W tym badaniu zastosowano próbki płaskorównoległe o grubości 4 mm. Badanie przeprowadzono 10-krotnie dla każdej próbki.

c. Badanie udarności z karbem metodą Izoda

Badanie udarności metodą Izoda wykonano wg normy PN-85/C-89050 ISO 180-1982 [9]. Kształtki do badań zostały przygotowane metodą wtrysku w postaci prostokątów o wymiarach podanych na rys. 1. Wymiary odpowiadają materiałom nie wykazującym międzywarstwowego przełomu poślizgowego oznaczonego w normie jako rodzaj próbki 1 typ A.

Kształtki kondycjonowano przez 16 godzin w temperaturze 23 °C. Następnie powierzchnie próbek oczyszczono z wszelkich zanieczyszczeń i cząstek stałych. Sprawdzone poprzez oględziny optyczne stan powierzchni kształtek. Wypraski posiadające widoczne wady w postaci pęknięć, porów, pęcherzy lub innych skaz odrzucono.

Przed wykonaniem badania każdą próbkę zmierzono za pomocą suwmiarki z dokładnością do 0,02 mm. Badanie wykonano w temperaturze 23°C, dobierając sztywny młot udarnościowy o energii uderzenia 1 J. Po każdorazowym przeprowadzeniu badania odczytano na wyświetlaczu wynik energii uderzenia zużytej na złamanie próbki wyrażonej w J.

Udarność z karbem obliczono wzoru:

$$a_k = \frac{A_k}{b \cdot h_k} \quad (5.5)$$

gdzie:

- A_k – energia uderzenia zużywana na dynamiczne złamanie próbki [kJ],
- b – szerokość próbki [m],
- h_k – grubość próbki pod karbem [m].

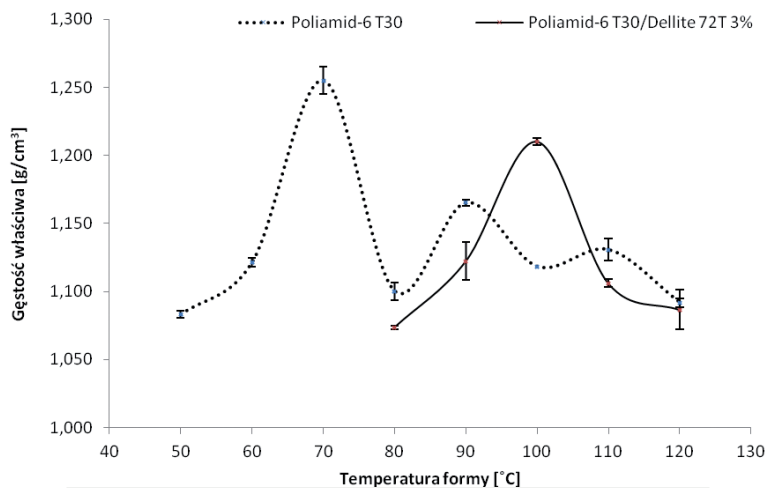
6. Dyskusja wyników

Belki z karbem wtryskiwano przy zmiennej temperaturze formy. Zakres, w jakim przeprowadzono badania, to 50°C–120°C. Ustalając przedział temperatur sugerowano się kartą charakterystyki Tarnamidu® T30, która wskazuje temperaturę formy w granicach 60°C–80°C [6–7]. Tak przeprowadzone badania wykazały, że kształtki z poliamidu-6 bez dodatku można uzyskać dla wszystkich zastosowanych temperatur formy przy stałych pozostałych parametrach przetwórstwa. Z kolei wypraski kompozytu poliamid-6/montmorylonit można otrzymać w przedziale temperatur formy 80°C–120°C. W niższych temperaturach nastąpiło zastygnięcie tworzywa przy wlewu do formy. Z wstępnych obserwacji wynika też, że wraz ze wzrostem temperatury formy, możliwe było wyjęcie wypraski z większą łatwością. Jednak belki z poliamidu-6 bez dodatku napelnacza wykonane w formie nagrzejanej do temperatury 120°C wykazują wypaczenia kształtu. Zauważono również, że wraz ze wzrostem temperatury formy zarówno na kształtkach z poliamidu-6, jak i na wypraskach z kompozytu powstają coraz większe nadlewki.

a. Gęstość właściwa

Największą gęstość właściwą próbka z PA-6 osiąga dla temperatury formy 70°C, a najmniejszą dla 50°C. Z kolei wypraska kompozytu posiada największą gęstość właściwą przy temperaturze formy 100°C, a najmniejszą przy temperaturze 80°C. Wykres zależności temperatury formy od obliczonej gęstości właściwej przedstawia rys. 2.

Ten efekt można tłumaczyć różnymi mechanizmami krystalizacji czystego Tarnamidu® T30 oraz kompozytu poliamid-6/montmorylonit. W procesie krystalizacji zachodzą jednocześnie dwa elementarne procesy: tworzenie się zarodków krystalizacji oraz wzrost tych zarodków. Ze względu na warunki przetwórstwa oraz inicjowanie krystalizacji różni się zarodkowanie homogeniczne i heterogeniczne. W pierwszym przypadku w stopionym tworzywie, pewne grupy atomów stanowią zespoły bliskiego uporządkowania przestrzennego. Gdy osiągną one niezbędną wielkość krytyczną, następuje etap zarodkowania homogenicznego. Wymaga to stosowania dużych przechłódzeń, które można osiągnąć, obniżając temperaturę formy. W drugim przypadku powstanie zarodków krystalizacji następuje na po-



Rys. 2. Wpływ temperatury formy na gęstość właściwą próbek poliamidu-6 oraz kompozytów poliamid-6/montmorylonit

Fig. 2. The influence of the mold temperature on the mass density of polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite composites

wierzchniach fazy stałej stykającej się ze stopionym polimerem. Zarodkowanie następuje wówczas na drobnych cząstkach montmorylonitu zdyspergowanych w matrycy polimerowej. W takich warunkach krystalizacja przebiega przy znacznie mniejszym przechłodzeniu niż w przypadku czystego poliamidu-6 [10–12]. Zgodnie z tą teorią podczas wtrysku belek można również spodziewać się, iż faza krystaliczna najszybciej będzie pojawiać się tuż przy ściankach formy. W tej strefie na wskutek dużego spadku temperatury, tym samym znacznego przechłodzenia, może powstawać najwięcej zarodków. Im bliżej wnętrza formy, tym gorzej zaznacza się określony kierunek odpływu ciepła, a temperatura krzepnięcia stopu wyrównuje się.

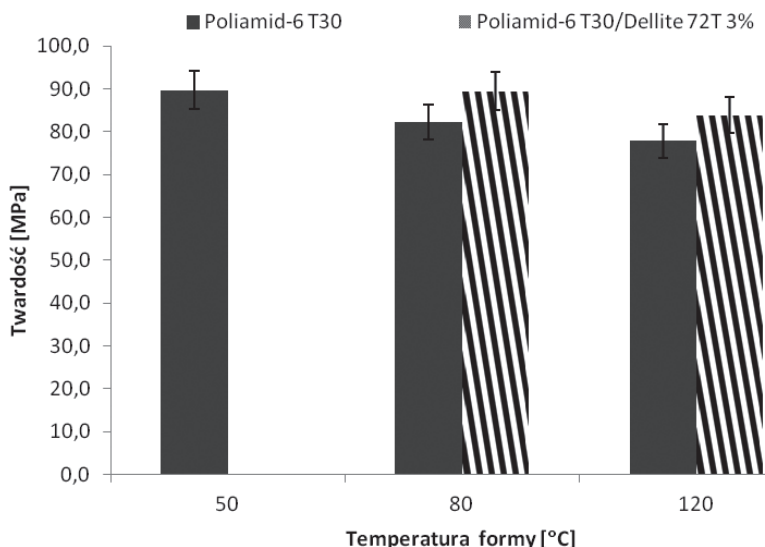
b. Twardość

Twardość zbadano dla trzech temperatur formy: 50°C, 80°C oraz 120°C, bowiem w pierwszej i drugiej temperaturze obserwowano minima gęstości właściwej przed i po maksimum dla próbki poliamidu-6, a w drugiej i trzeciej obserwowano minima gęstości właściwej przed i po maksimum dla próbki poliamid-6/montmorylonit (rys. 3).

Z wykresu zależności temperatury formy od twardości wynika, iż wraz ze wzrostem temperatury formy obniża się twardość otrzymanych materiałów. Ta zależność jest obserwowana w obu rozpatrywanych przypadkach, przy czym twardość kompozytów w wyższych temperaturach powiększona jest poprzez 3% dodatek krzemianu warstwowego. Obniżenie twardości może być spowodowane termiczną degradacją poliamidu-6 przebywającego w formie.

c. Udarność z karbem metodą Izoda

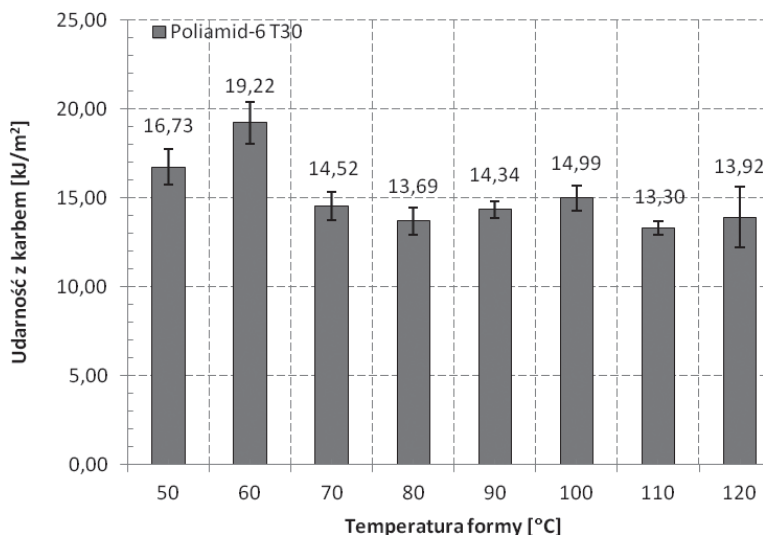
Udarność jest miarą kruchości materiałów określoną przez pracę potrzebną do dynamicznego złamania danej próbki odnoszącego się do jej wielkości przekroju poprzecznego. Ta wielkość jest ściśle powiązana zarówno z twardością materiałów, jak i rozpatrywa-



Rys. 3. Wpływ temperatury formy na twardość wybranych próbek poliamidu-6 oraz kompozytów poliamid-6/montmorylonit

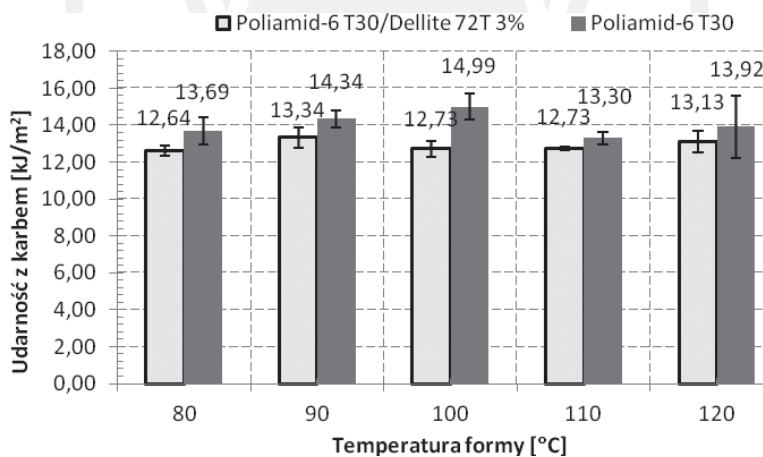
Fig. 3. The influence of the mold temperature on the hardness of polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite composites

nym procesem chłodzenia stopu wpływającym na jego krystaliczność. Z reguły gdy dany materiał jest twardy to jego udarność jest większa, a ciągliwość mniejsza. Z kolei szybkie chłodzenie stopu zwiększa udarność materiału obniżając jego wytrzymałość na odkształcenia dynamiczne. Tym samym powolne chłodzenie stopionego tworzywa obniża udarność wyprasek. W procesie wtrysku badanych materiałów różnica temperatur pomiędzy cylindrem, a formą wynosi blisko 180°C. Z kolei czas przebywania tworzywa w formie mieści się w zakresie 7–10 sekund (używając wtryskarki tłokowej z formą jednogniazdową). Próbkę po wyjęciu z formy o zadanej temperaturze jest poddana dalszemu, wolnemu chłodzeniu na powietrzu. Zadana temperatura formy jednogniazdowej jest pomocna nie tylko w celu wtrysnięcia stopu do gniazda, ale jej odpowiednio nagrzana powierzchnia odbiera część ciepła przekazanego przez stopione tworzywo. Różna temperatura formy powoduje inny odbiór tego ciepła, wydłużając bądź skracając czas stygnięcia wypraski do temperatury pokojowej, co wpływa na właściwości wytrzymałościowe otrzymanych kształtek. Na rys. 4 przedstawiono wykres zależności temperatury formy od udarności z karbem wyznaczonej metodą Izoda dla poliamidu-6. Można wysnuć wnioski, iż udarność czystego poliamidu-6 o dużej średniej masie cząsteczkowej maleje stopniowo wraz ze wzrostem zadanej temperatury formy. Obserwuje się również pewną zależność zbliżoną do gęstości właściwej objawioną maksimami i minimami temperatur formy porównywalnymi z poprzednim doświadczeniem. Zatem dla czystej matrycy poliamidowej większe przechłodzenie sprzyja krystalizacji oraz skraca czas odbioru ciepła zwiększając udarność materiałów. W wyższych temperaturach formy odbiór ciepła jest mniejszy, co wydłuża proces chłodzenia i krystalizacji stopu obniżając udarność wyprasek.



Rys. 4. Wpływ temperatury formy na udarność z karbem wyznaczoną metodą Izoda dla poliamidu-6

Fig. 4. The influence of the mold temperature on the impact strength of polyamide-6 samples



Rys. 5. Porównanie wpływu temperatury formy na udarność z karbem poliamidu-6 oraz kompozytu poliamid-6/montmorylonit

Fig. 5. The comparison of the influence of the mold temperature on the impact strength of polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite composites

Bardzo ciekawy efekt zaobserwowano w przypadku kompozytu poliamid-6/montmorylonit z 3% zawartością wypełniacza. Udarność z karbem dla tych materiałów występowała na wyrównanym poziomie i mieściła się w granicy 5% błęd pomiarowego. Można wnioskować, iż temperatura formy podczas otrzymywania kształtek kompozytu nie wpływa znacząco

na ich właściwości wytrzymałościowe. Możliwe, iż obecność zdyspergowanych cząstek montmorylonitu w matrycy poliamidowej, inicjuje krystalizację heterogeniczną, a ilość dodatku w matrycy jest na tyle wystarczająca, aby utrzymać stopień krystalizacji w wąskim zakresie dla różnych temperatur formy wtryskowej. Na rys. 5 porównano wykresy zależności temperatury formy w zakresie 80°C–120°C od udarności z karbem dla poliamidu-6 oraz kompozytu poliamid-6/montmorylonit o 3% zawartości dodatku.

7. Wnioski

Występowanie maksimum gęstości właściwej czystego poliamidu-6 i kompozytu poliamid-6/montmorylonit otrzymanych przy różnych temperaturach formy może wynikać z różnic w stopniu krystaliczności polimerów w próbkach krystalizujących w danych temperaturach. Maksymalna zawartość fazy krystalicznej jest oczekiwana w niższej temperaturze dla czystego PA-6, kiedy wymagane jest większe przechłodzenie polimeru dla zarodkowania krystalizacji. Natomiast dla kompozytu poliamid-6/montmorylonit maksimum efektywności zarodkowania krystalizacji może być obserwowane w wyższych temperaturach ze względu na heterogeniczny mechanizm zarodkowania krystalizacji w obecności MMT, wymagający mniejszego przechłodzenia. Należy zaznaczyć, iż im wyższa jest temperatura formy wtryskowej tym niższa twardość otrzymanych materiałów i niższa udarność. Dla poliamidu-6 bez dodatku większe przechłodzenie sprzyja krystalizacji oraz skraca czas odbioru ciepła od stopionego tworzywa zwiększając udarność materiałów. W wyższych temperaturach formy odbiór ciepła jest mniej efektywny, dzięki czemu wydłuża się proces chłodzenia i krystalizacji stopu, obniżając udarność wyprasek. Z przeprowadzonych badań wynika również, że 3% zawartość napełniacza wystarcza do utrzymania udarności otrzymanych materiałów w wąskim zakresie w badanych temperaturach formy wtryskowej. Potwierdzono tym samym, że temperatura formy istotnie wpływa na wydajność procesu wtrysku, gdyż determinuje czas całego procesu oraz wpływa na takie właściwości jak gęstość, twardość i udarność otrzymanych kompozytów w oparciu o poliamid-6.

Literatura

- [1] DuPont Poland Sp. z o.o., *Tworzywa poliamidowe, Poradnik przetwórstwa wtryskowego tworzywa Minlon® i Zytel® firmy DuPont*, Poradnik przetwórstwa wtryskowego TRZ 30 (<http://www2.dupont.com>).
- [2] Gnatowski A., Suberlak O., Koszkuł J., *Wpływ parametrów przetwórstwa na właściwości fizyczne kompozytów polipropylen/poliamid z zastosowaniem jako napełniacza poliwinylpirolidonu*, *Kompozyty*, 2006, 66-70.
- [3] Mirvar S.E., Kaleybar R.M., Afsari A., *Optimization of Injection Molding Process Parameters to Increase the Tensile Strength in Polyamide-Specimen Using the Taguchi Method*, *Journal Advanced Materials Research*, 341-342, 2012, 395-399.
- [4] Mishra S., Sonawane S.S., Shimpi N.G., *Influence of organo-montmorillonite on mechanical and rheological properties of polyamide nanocomposites*, *Applied Clay Science*, 46, 2009, 222-225.

- [5] Yu S., Zhao J., Chen G., Juay Y.K., Yong M.S., *The characteristics of polyamide layered-silicate nanocomposites*, Journal of Materials Processing Technology, 192-193, 2007, 410-414.
- [6] Karta charakterystyki Tarnamid® (PA6) (<http://azoty.tarnow.pl>).
- [7] Kwestionariusz techniczny Tarnamid® (Poliamid-6) (<http://azoty.tarnow.pl>).
- [8] Polski Komitet Normalizacji Miar I Jakości, Tworzywa sztuczne, *Oznaczanie twardości, Metoda wciskania kulki, Polska Norma PN-93/C-89030/01 ISO 2039-1:1987*, Wydawnictwo Normalizacyjne Alfa, 1993, 1-4.
- [9] Polski Komitet Normalizacji Miar I Jakości, *Oznaczanie udarnośći metodą Izoda, Polska Norma PN-85/C-89050 ISO 180-1982*, Wydawnictwo Normalizacyjne Alfa, 1985, 1-4.
- [10] Alexandre M., Dubois P., *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, Materials Science and Engineering, 28, 2000, 1-63.
- [11] Yamakawa R.S., Razzino C.A., Correa C.A., Hage E., *Influence of notching and molding conditions on determination of EWF parameters in polyamide 6*, Polymer Testing, 23, 2004, 195-202.
- [12] Yebra-Rodriguez A., Alvarez-Lloret P., Yebra A., Cardell C., Rodriguez-Navarro A.B., *Influence of processing conditions on the optical and crystallographic properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites*, Applied Clay Science, 51, 2011, 414-418.