

ANNA BANASIAK, TOMASZ STERZYŃSKI

Akademia Techniczno-Rolnicza
Zakład Technologii Polimerów
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz
e-mail: Anna.Banasiak@atr.bydgoszcz.pl

Ocena przepływu w formie wtryskowej polimeru z napelniaczem płytkowym jako znacznikiem^{*)}

ASSESSMENT OF A FLOW OF A POLYMER, FILLED WITH LAMELLAR FILLER AS A MARKER, IN AN INJECTION MOLD

Summary — PE-LD blend with talc has been used to visualization of the polymer flow in an injection mold. The distribution of talc in PE versus filler concentration (0.1, 1.0, 10 wt. %), sample thickness (1 mm, 3 mm) and shearing forces values (using of lamellar filler orientation as flow lines marker, Figs. 4–7) was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy with polarized light transmission. To make the compositions homogeneous they were twice extruded and then injection molded. Initially, PE-LD + talc concentrate has been prepared. An arrangement of talc plates in PE-LD can be assigned to a „fountain” flow (Fig. 1) and talc packing angle changes at sample thickness. Polymer „fountain” flow and lamellar structure of filler make possible the fast rotation of filler around the own axis (Fig. 8). Lamellar filler packing let find the flow lines direction during the mold form filling, supplying information on gradient morphology of the moldings obtained.

Key words: polymer flow, filler as a marker, injection molding, polyethylene, talc, electron scanning microscopy, morphology gradient.

MOŻLIWOŚCI BADANIA ZMIAN MORFOLOGII WTRYSKIWANEGO TWORZYWA

W praktyce przemysłowej tworzywa polimerowe przetwarza się najczęściej metodami wytłaczania lub wtryskiwania. Wynikiem nakładania się procesów cieplnych i reologicznych zachodzących w przetwarzanym tworzywie jest powstanie orientacji makrocząsteczkowej oraz stanu naprężeń własnych [1]; czynniki te dość często stają się przyczyną samoistnej deformacji wyprasek. Kształtki wtryskowe mogą charakteryzować się złożoną morfologią, a niejednorodności na jej poziomie obserwuje się w kierunku zarówno równoległym, jak i prostopadłym do kierunku przepływu tworzywa w formie wtryskowej.

W morfologii gradientowej wyprasek wyróżnia się warstwy zewnętrzne i rdzeń, a powstaje ona w wyniku przepływu tworzywa w formie oraz zmian temperatury

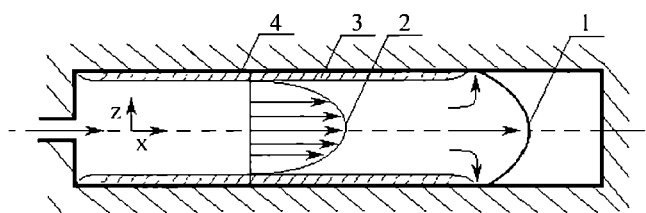
podczas jego zestalania. W zależności od budowy i składu przetwarzanego tworzywa oraz od warunków przepływu i chłodzenia, zidentyfikowano do siedmiu różnych (strukturalnych) warstw [2–5]. Podstawowe, wymieniane we wszystkich cytowanych pracach warstwy stanowią: warstwa powierzchniowa (zewnętrzna), czyli naskórek, warstwa ścinania (pośrednia) i warstwa wewnętrzna (rdzeń). W porównaniu z wnętrzem, warstwa powierzchniowa wypraski charakteryzuje się przeważającą zawartością fazy amorficznej, co wiąże się ze sposobem odbierania od niej ciepła. W warstwie tej obserwuje się strukturę drobnokrystaliczną oraz znaczną orientację makrocząsteczek, wywołaną przepływem podczas wypełniania gniazda formy. Morfologia warstwy pośredniej (warstwy ścinania) charakteryzuje się obecnością większych sferolitów zorientowanych podobnie jak krystalicy warstwy zewnętrznej. Największe sferolity formują się podczas powolnego chłodzenia rdzenia wypraski i m.in. z tego powodu z reguły nie wykazują one uprzywilejowanej orientacji [6, 7].

Zróznicowana orientacja makrocząsteczek wynika przede wszystkim ze specyfiki płynięcia tworzywa w formie. Szczegółowo przepływ ten opisano w pracach

^{*)} Artykuł przedstawia treść wykładu wygłoszonego w ramach VIII Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Darłówko, 9–11 czerwca 2003 r.

[8—11]; obejmuje on trzy strefy: wlotu, przepływu rozwinętego oraz frontu z przepływem poprzecznym.

W trakcie fazy wypełniania gniazda formy przez ciekłe tworzywo najszybciej tworzy się warstwa stała przy ściankach formy. Stanowi ona izolację cieplną dla kolejnych, płynących wewnątrz warstw tworzywa. Front strumienia przepływającego tworzywa ma niższą temperaturę i większą lepkość niż jego warstwy wewnętrzne. Wiąże się to z dodatkowym chłodzeniem przez powietrze obecne w formie, co wywołuje tzw. efekt fontannowy. W wyniku tego zjawiska chłodniejsza warstwa frontu tworzywa przemieszcza się w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu, osadzając się na ściankach kanału [2, 9]. Schematyczny model przepływu tworzywa przez kanał ilustruje rys. 1.



Rys. 1. Model przepływu tworzywa przez kanał: 1 — front strumienia tworzywa i jego rozkład („efekt fontannowy”), 2 — rozkład prędkości przepływu, 3 — warstwa zestalonego tworzywa, 4 — ścianka kanału [wg 7, 8, 10]

Fig. 1. Model of polymer flow through the channel: 1 — melt front and its distribution pattern („fountain effect”), 2 — flow rate profile, 3 — solidified polymer layer, 4 — channel wall [according to 7, 8, 10]

Jak wynika z literatury, efekt fontannowy można analizować przy użyciu metod symulacji komputerowej [10, 12, 13]. Wyniki obliczeń opierają się w tym przypadku na modelowych rozwiązaniach teoretycznych opisujących rzeczywiste przepływy tworzywa w formie jedynie w sposób przybliżony. Tego typu programy komputerowe opracowuje się więc na podstawie przybliżeń, w których przepływ jest opisywany z wykorzystaniem procedur obliczeniowych, takich jak FEM (ang. *Finite Element Method*) [14], FVM (ang. *Finite Volume Method*) lub VOF (ang. *Volume of the Fluid*) [15].

Do bezpośrednich pomiarów prędkości przepływu tworzywa i wyznaczenia profili prędkości w przekroju kanału można wykorzystać technikę LDV (ang. *Laser Doppler Velocimetry*) pozwalającą na rejestrowanie linii i prędkości przepływu [16]. Technikę tę zastosowano z powodzeniem do pomiarów prowadzonych przy użyciu płaskiej głowicy wytłaczarskiej [17—21]. Dlatego też teoretyczny model przepływu można zweryfikować stosując formy wtryskowe o specjalnej konstrukcji, w których pewne elementy są wykonane jako przezroczyste [22]. Za pomocą bezpośrednich metod obserwacji uzyskuje się obiektywne informacje o przepływie, które moż-

na wykorzystać do weryfikacji obliczeń modelowych. Tego typu metodyka pomiarowa cechuje się jednakże dużym skomplikowaniem eksperymentalnym. Utrudnienia te polegają na konieczności utrzymania w miarę stałej temperatury formy oraz na wysokiej cenie wynikającej z potrzeby stosowania specjalnych elementów przezroczystych odpornych na wysokie ciśnienie.

Dążenie do przewidywania gradientów morfologii w wypraszce i możliwości oceny właściwości użytkowych wypraski stanowi jedną z ważniejszych przesłanek rozwoju modelowania. Uzyskanie informacji o gradientach morfologii, jak również wizualizacja przepływu tworzywa pomaga w przewidywaniu właściwości gotowego wyrobu. Modelowanie za pomocą symulacji komputerowych oraz stosowanie metod wizualizacyjnych to narzędzia umożliwiające lepsze poznanie i zrozumienie procesów powstawania gradientów w różnych warunkach przetwórstwa. Tak więc zrozumienie zjawisk rządzących przepływem ułatwi optymalizację procesów przemysłowych.

Jak wiadomo, napełniacz stanowi istotny czynnik wpływający na właściwości fizyczne wytworów z tworzyw polimerowych. Napełniacze dodaje się do wielu polimerów termoplastycznych w celu uzyskania materiałów o zdefiniowanych, pożądanych właściwościach mechanicznych, cieplnych, odporności na zużycie tarciove itp. [23, 24]. Ułożenie makrocząstek, a także ukierunkowanie rozmieszczenia cząstek napełniacza w wypraskach z tworzyw polimerowych oraz stosunek grubości ich poszczególnych warstw (zewnętrznych i rdzenia) zależą od historii przepływu. Stwierdzono [25—29], że obserwacje struktur wyprasek z polimerów napełnionych różnymi cząstkami mineralnymi są pomocne w analizie przepływu.

Celem badań przedstawionych w niniejszym artykule jest uzyskanie informacji o kierunkach przepływu w trakcie wypełniania gniazda formy wtryskowej. Analizy takiej, w powiązaniu z warunkami przetwórstwa, dokonaliśmy na podstawie obserwacji morfologii w przekroju wyprasek wykonanych z polietylenu napełnionego talkiem odgrywającym rolę znacznika linii przepływu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

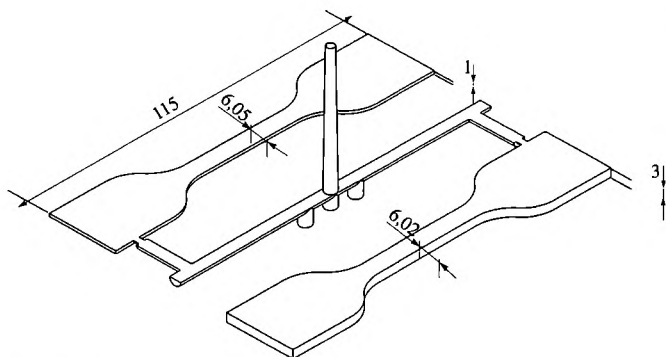
Do badań zastosowano polietylen małej gęstości produkcji PKN Orlen SA — PE-LD „Malen E” typu „FABS 23-D022” [masowy wskaźnik szybkości płynięcia (temp. 190 °C, 2,16 kg) 1,6—2,5 g/10 min, gęstość 0,92 g/cm³]. Typ „FABS” zawiera dodatki ułatwiające płynięcie (środek poślizgowy i antyblokingowy oraz przeciwutleniacz).

Jako napełniacz i jednocześnie znacznik przepływu zastosowano talk „Naintsch A 20” (wymiary cząstek 0,4—9,4 μm, średni wymiar 3,3 μm) produkcji firmy Luzenac, Francja.

Przygotowanie próbek

Przygotowano kompozycje zawierające 0,1 %, 1 % i 10 % mas. talku, przy czym w celu uzyskania odpowiedniej jednorodności i dokładności składu zastosowano technikę koncentratów. Koncentrat badanego polietylenu z 20 % mas. talku przygotowano w komorze mieszalnika „Brabender”. Ujednorodnione próbki rozdrobiono i wymieszano z granulatem PE-LD, uzyskując kompozycje o wymaganej, podanej uprzednio zawartości talku.

Kompozycje te w celu uzyskania odpowiedniego stopnia homogenizacji poddano następnie dwukrotnemu wytłaczaniu przy użyciu wytłaczarki „Fairex” (ślismak średnicy 35 mm, $L/D = 24$); temperatura poszczególnych stref wytłaczarki wynosiła przy tym: zasilanie 123 °C, sprężanie 142 °C, dozowanie 150 °C, głowica 150 °C. Wytłoczyny poddawano każdorazowo granulowaniu.



Rys. 2. Schemat wypraski złożonej z dwóch wiosełek różnej grubości (wymiarów w mm)

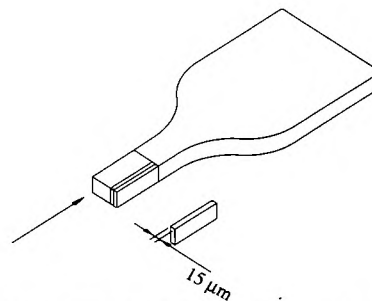
Fig. 2. The scheme of a molding consisted of two dumbbells of differing thickness (dimensions in mm)

Próbki z tak uzyskanego granulatu formowano za pomocą wtryskarki „Arburg 1300 kN” stosując następujące parametry procesu: prędkość wtrysku 30 cm/s, temperatura wtrysku 185 °C, ciśnienie docisku 42 MPa, czas docisku 7,5 s, temperatura formy ok. 15 °C. Korzystano z doświadczalnej dwugniazdowej formy wtryskowej pozwalającej na jednoczesne uzyskiwanie dwóch znormalizowanych wiosełek (rys. 2), grubości 1 mm i 3 mm.

Obserwacje morfologii

Morfologię przełomów i ścinków badano metodami elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) oraz mikroskopii optycznej w spolaryzowanym świetle przechodzącym (POM).

Sposób oraz miejsce pobrania próbek do obserwacji metodą mikroskopii optycznej przedstawia rys. 3.



Rys. 3. Miejsce pobrania próbek do badań metodą mikroskopii optycznej

Fig. 3. Position of drawing of samples for optical microscopy investigations

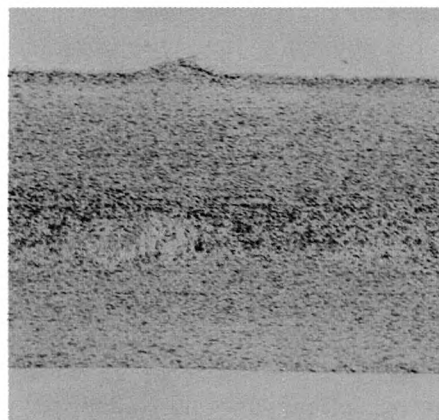
Za pomocą mikroskopu optycznego („Zeiss Axio-plan”) obserwowano ścinki mikrotomowe grubości 15 μm. Ścinki uzyskano przy użyciu mikrotomu „Reichert-Jung Polycut E”; stosowano powiększenia mikroskopowe od 50× do 200×.

Próbki do badań metodą mikroskopii elektronowej, po ich ochłodzeniu w ciekłym azocie i przełamaniu, napyłano warstwą złota, a następnie obserwowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego „SEM CAM SCAN MV 2300LV + EPA” (powiększenie do 13 500×). W celu identyfikacji polietylenu i talku przeprowadzono mikroanalizę z zastosowaniem detektora promieniowania rentgenowskiego do analizy elementarnej w mikroobszarach (EDAX).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Ocena jednorodności rozproszczenia talku w płytce

Rozproszczenie napełniacza płytkowego (talku) w masie polietylenu oceniano na podstawie analizy me-



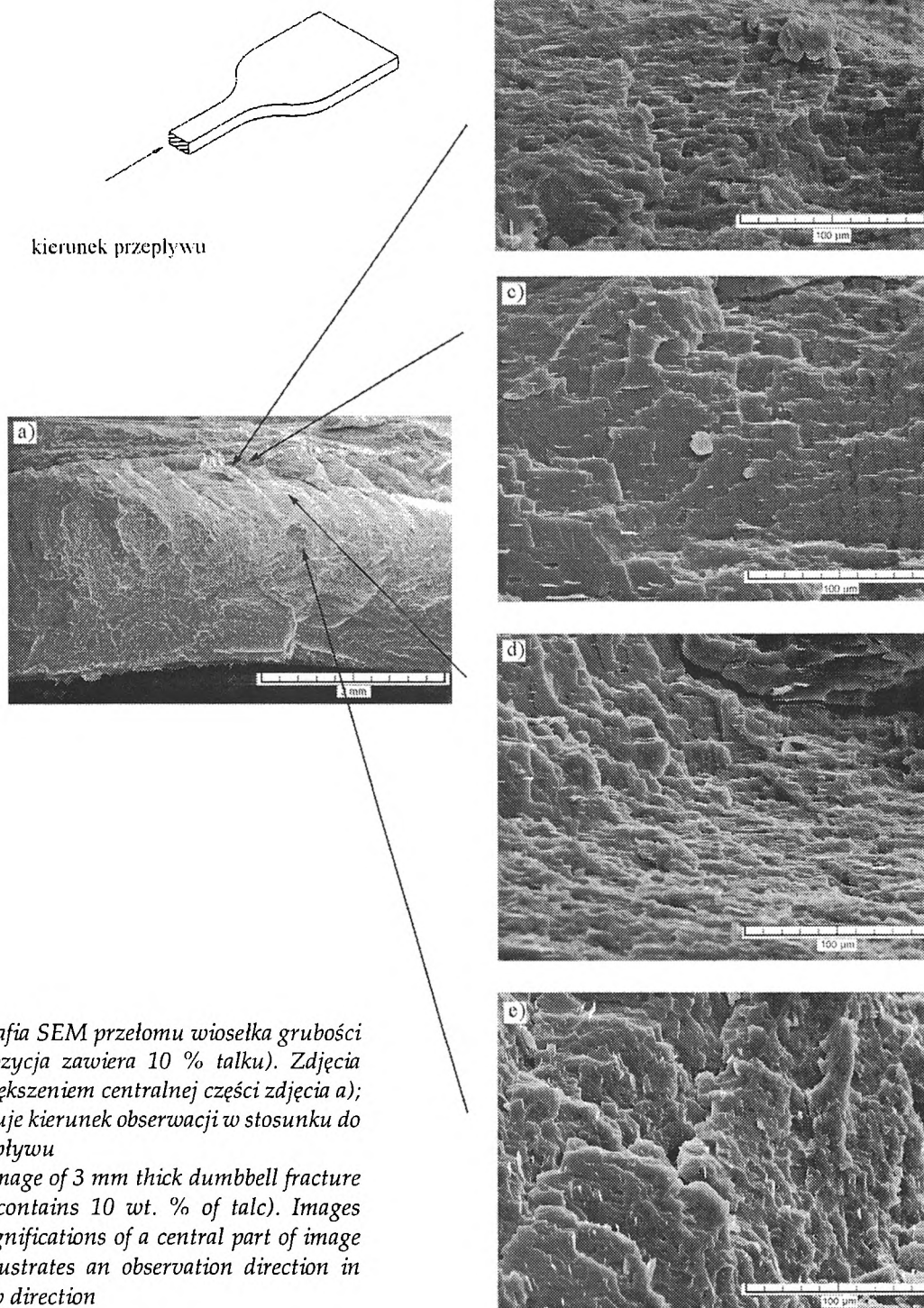
Rys. 4. Rozmieszczenie cząstek talku w przekroju poprzecznym wiosełka grubości 3 mm; kompozycja zawiera 10 % talku (powiększenie 50×)

Fig. 4. Arrangement of talc particles in cross-section of 3 mm thick dumbbell. The composition contains 10 wt. % of talc (magnification 50 times)

totą mikroskopii optycznej przełomów próbek kompozycji PE-LD zawierających 10 % mas. talku (rys. 4). Stwierdzono jednorodność rozproszczenia napełniacza w polimerze oraz brak obecności aglomeratów talku. Obserwowane pojedyncze płytki talku o średnich wymiarach 0,2— 10 μm odpowiadają wymiarom pierwotnych cząstek talku. Zatem można jednoznacznie stwierdzić, że

zastosowana metoda przygotowania próbek na drodze homogenizacji w komorze mieszalnika „Brabender” oraz dwukrotnego wytlaczania okazała się skuteczna z punktu widzenia jednorodnego rozproszczenia napełniacza płytkowego w uplastycznionym polietylenie.

Rysunek 5 przedstawia zdjęcie (metoda SEM) próbki pobranej z odcinka pomiarowego w kierunku wzdłuż-



Rys. 5. Fotografia SEM przełomu wioselka grubości 3 mm (kompozycja zawiera 10 % talku). Zdjęcia b)–e) są powiększeniem centralnej części zdjęcia a); schemat obrazuje kierunek obserwacji w stosunku do kierunku przepływu

Fig. 5. SEM image of 3 mm thick dumbbell fracture (composition contains 10 wt. % of talc). Images b)–e) are magnifications of a central part of image a). Scheme illustrates an observation direction in relation to flow direction

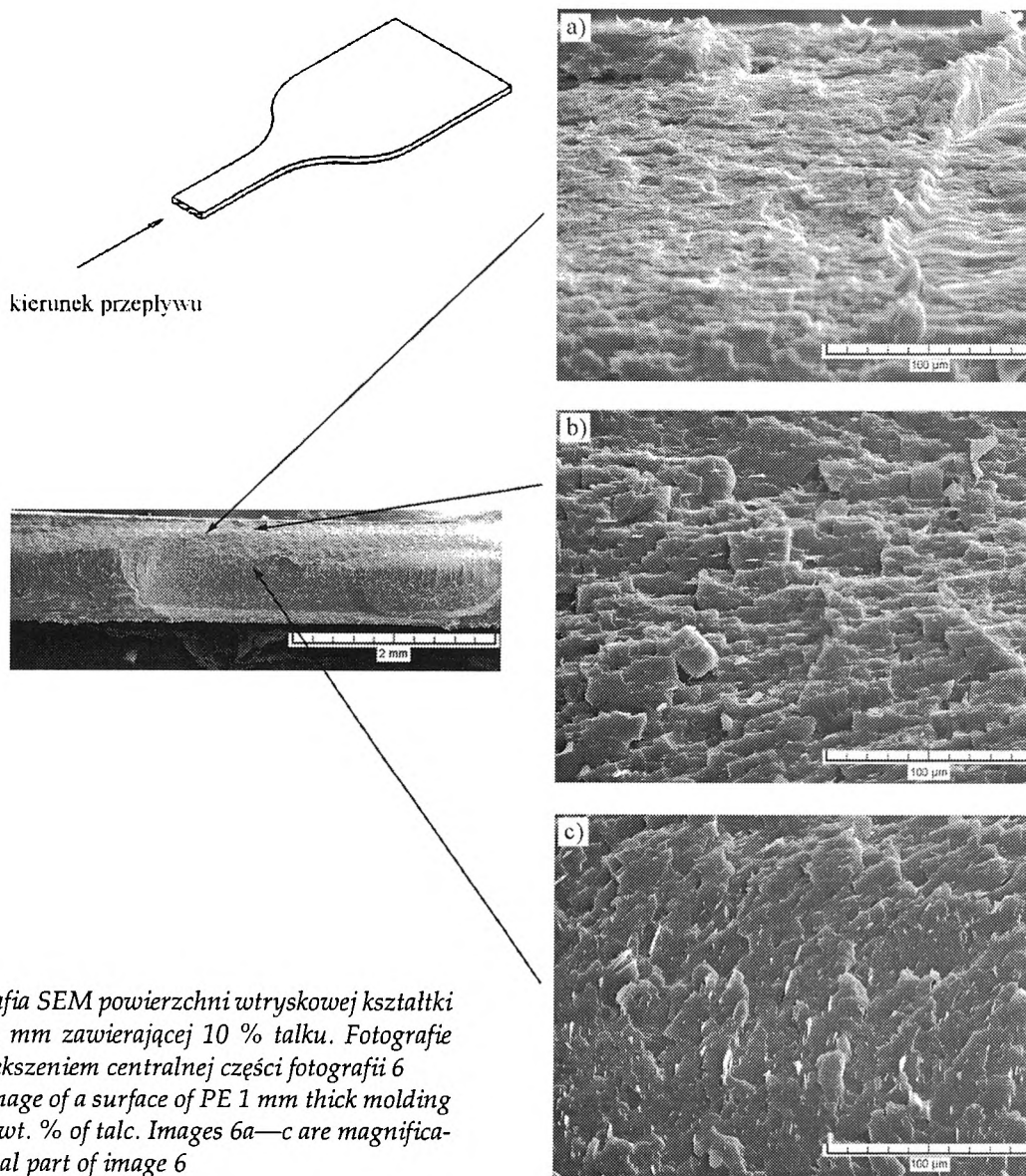
nym. Widoczna jest tu morfologia warstwowa z wyraźnie zaznaczoną warstwą rdzenia, z czego można wnioskować, że więcej cząstek talku lokuje się w części rdzeniowej próbki.

Aby ocenić rozłożenie napelnacza płytkowego (talku) na przekroju próbki przeprowadzono mikroanalizę EDAX, która pozwala na punktową identyfikację składników kompozytów. Analiza EDAX wykazała, że w całym przekroju próbki udział talku jest jednorodny, co potwierdza wyniki uzyskane metodą mikroskopii optycznej. Tak więc należy sądzić, że obserwowany rozkład warstwowy (rys. 5) i pozornie większa zawartość talku w rdzeniu próbki świadczy o występującym względnym efekcie optycznym. Zjawisko to jest wynikiem ułożenia płaszczyzn talku (krzemian warstwowy) wynikającym ze zróżnicowania prędkości przepływu w trakcie wypełniania gniazda formy. Efekt ten zostanie przedstawiony i wyjaśniony w dalszej części publikacji.

Warstwowa budowa wypraski

Rysunek 6 obrazuje morfologię przelomów wioselek różniących się zawartością talku (metoda SEM). W badanych przelomach można wyraźnie wyróżnić występowanie zjawiska morfologii gradientowej o klasycznym układzie warstw, typu naskórek i rdzeń. W tym przypadku każdy z dwóch naskórków ma grubość ok. 7 % grubości całego przekroju, każda z dwóch warstw pośrednich (w których występuje znaczne ścinanie) — ok. 26 % i wewnętrzna warstwa rdzenia — ok. 34 %. Taki układ warstwowy jest również opisywany w literaturze [5, 7].

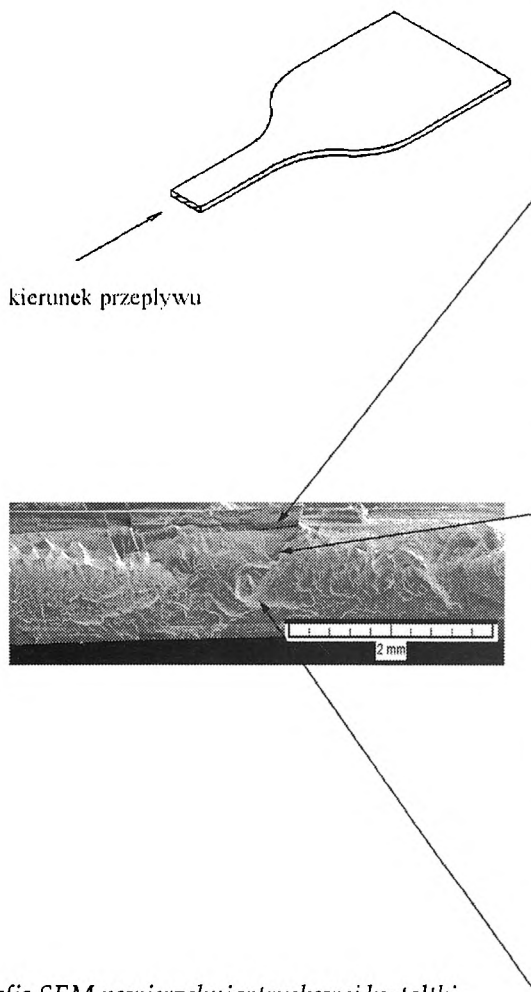
We wszystkich obserwowanych próbkach (rys. 5 i 6) można wyodrębnić dwie warstwy zewnętrzne, w których cząstki talku są skierowane równoległe do powierzchni ścianki formy. Talk w warstwie naskórka jest ułożony zgodnie z kierunkiem przepływu (ang. *FD* — *Flow Direction*), co wynika z wymuszonego ukierunkowania makrocząsteczek [7, 30]. Takie ułożenie łańcu-



Rys. 6. Fotografia SEM powierzchni wtryskowej kształtki PE grubości 1 mm zawierającej 10 % talku. Fotografie 6a—c są powiększeniem centralnej części fotografii 6
 Fig. 6. SEM image of a surface of PE 1 mm thick molding containing 10 wt. % of talc. Images 6a—c are magnifications of a central part of image 6

chów polimeru (oraz, konsekwentnie, płytek talku) w kierunku linii płynięcia można uzasadnić zamrożeniem przemieszczeń w tej strefie przepływu, wynikającym z intensywnego odprowadzania ciepła z uplastycznionego tworzywa przez ścianki formy. Tak więc ułożenie cząstek talku w sposób istotny zależy od warunków wtryskiwania, przy czym do najważniejszych czynników należy zaliczyć temperaturę formy [31], szybkość ścinania oraz warunki chłodzenia.

W obszarze warstwy pośredniej wtryskiwanych próbek grubości 1 oraz 3 mm cząstki talku są ułożone pod kątem 45° w stosunku do kierunku przepływu, natomiast w rdzeniu — prostopadle do tego kierunku. Należy sądzić, że w warunkach większej szybkości ścinania cząstki talku ułożą się w sposób powodujący zmniejszenie oporu ich przepływu w strumieniu polimeru [27, 30] (rys. 7). W naszym przypadku można więc przypuszczać, że ułożenie płytek napełniacza zależy głównie od szybkości ścinania oraz od intensywności odprowadzania ciepła.



Rys. 7. Fotografia SEM powierzchni wtryskowej kształtki PE grubości 1 mm zawierającej 1 % talku. Fotografie 7a—c są powiększeniem centralnej części zdjęcia 7
Fig. 7. SEM image of a surface of PE 1 mm thick molding containing 1 wt. % of talc. Images 7a—c are magnifications of a central part of image 7

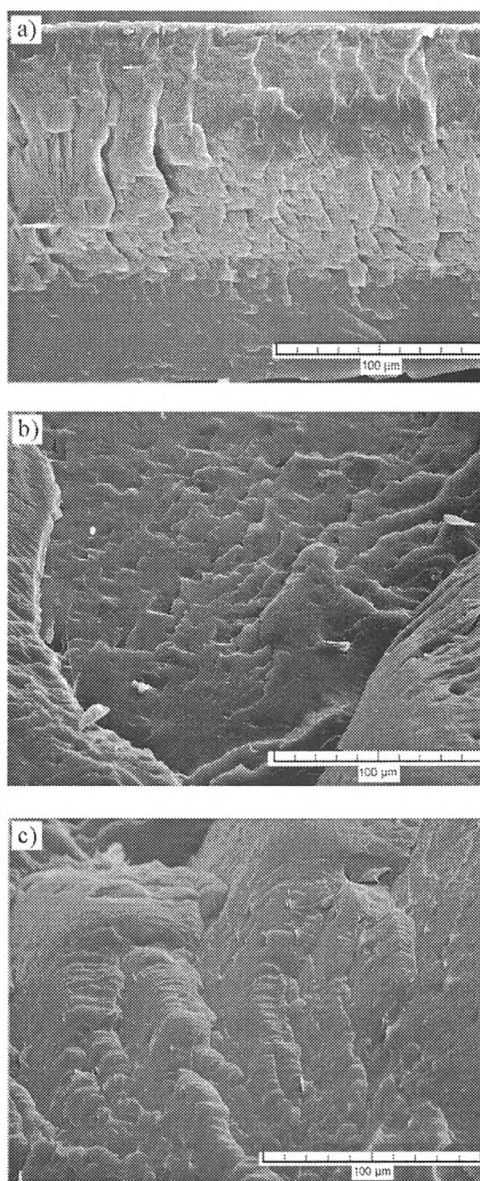
Z obserwacji mikroskopowych (rys. 5 i 6) wynika, że nachylenie płytek napełniacza zależy od grubości próbki. W próbkach grubości 1 mm następuje szybsze



Rys. 8. Schematyczne przedstawienie orientacji cząstek talku w zależności od wartości sił ścinających [wg 29]

Fig. 8. Schematic presentation of talc particles' orientation dependently on shear forces values [according to 29]

oddawanie ciepła i wówczas warstwa pośrednia oraz rdzeń mają podobną grubość, natomiast w przypadku próbek grubości 3 mm wyraźnie widać, że dominującą jest warstwa rdzenia.



PODSUMOWANIE

Badania metodą SEM pozwoliły na wyróżnienie w wypraskach warstw, w których wystąpiło zróżnicowane ukierunkowanie ułożenia płytek talku spowodowane rozkładem pól prędkości przepływu ciekłego tworzywa w przekroju kanału. Wyniki tych badań mogą stanowić udokumentowanie publikowanych w literaturze teoretycznych modeli przepływu tworzywa przez kanał.

Obserwowane różnice w gradientach morfologii wyprasek różnej grubości wynikają z różnych prędkości przemieszczania się frontu przepływu oraz intensywności ochładzania się wyprasek. Analiza warstw morfologicznych na powierzchni przelomu może więc być pomocna zarówno w weryfikacji modeli teoretycznych, jak i w przewidywaniu możliwości występowania anizotropii w wypraskach (np. skurcz lub właściwości mechaniczne).

Autorzy dziękują Panu prof. dr. hab. inż. Andrzejowi Błędzkiemu za umożliwienie przeprowadzenia obserwacji mikroskopowych i Pani Margret Völke za pomoc w wykonaniu zdjęć SEM w Institut für Werkstofftechnik Universität Kassel. Pracę finansowano częściowo w ramach grantu KBN 1173/T08/2001/20.

LITERATURA

1. Young W. B.: *Intern. Polym. Processing* 2003, 18, 313.
2. Osswald T. A., Turng L. S., Gramman P. J.: „Injection Molding Handbook”, Hanser 2002, str. 91–97.
3. Sterzyński T., Guigner D., Brostow W.: *Eur. Polym. J.* 1999, 35, 437.
4. Jones F. R.: „Handbook of Polymer — Fibre Composites”, Longmann 1994, str. 77.
5. Fujijama M., Masada I., Mitani K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 78, 1751.
6. Sawyer L. C., Grubb D. T.: „Polymer Microscopy”, Chapman & Hall, Londyn 1987, str. 3–15.
7. Viana J. C., Cunha A. M., Billon N.: *Polymer* 2002, 43, 4158.
8. Manges G., Leibfried D.: *Plastverarbeiter* 1968, 19, 11.
9. Bociąga E.: „Procesy determinujące przepływ tworzywa w formie wtryskowej i jego efektywność”, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2001.
10. Bociąga E.: *Polimery* 2002, 47, 122.
11. Sikora R., Bociąga E.: *Polimery* 2003, 48, 100.
12. Heneczkowski M.: *Polimery* 1996, 41, 592.
13. Wilczyński K.: *Polimery* 1999, 44, 407.
14. Ghassemieh E., Nassehi V.: *Polym. Comp.* 2001, 22, 528.
15. Chang R. Y., Hung Ch. Ch., Yang W. H.: SPE ANTEC Technical Papers, ANTEC'2002, 588.
16. Sterzyński T.: *J. Macromol. Sci. B* 1988, 27 nr 4, 369.
17. Sterzyński T.: *Polimery* 1985, 30, 343.
18. Sterzyński T.: *Polimery* 1985, 30, 409.
19. Sterzyński T.: *Polimery* 1985, 30, 456.
20. Sterzyński T.: PPS European Meeting Stuttgart 1995, Materiały, 6.29.
21. Kramer H., Meisner J.: „Rheology”, tom 2. „Fluids”, Plenum Publisher Corp., Nowy Jork 1980, 463.
22. Hasagawa S., Yokoi H., Murata Y.: „Dynamic visualization of cavity filling process in ultra-high speed and thin wall injection molding”, PPS Ateny 2003, Materiały, 88.
23. Utracki L.: „Polymer Alloys and Blends”, Hanser Publisher, Monachium 1989.
24. Rotheron R.: „Particulate-filled Polymer Composites”, Longmann 1995.
25. Banasiak A., Błędzki A., Sterzyński T.: „Flow lines visualization by injection molding of a model system PE + talc”, PPS Ateny 2003, Materiały, 93.
26. Díez-Gutiérrez S., Rodríguez-Pérez M., de Saja J., Velasco J.: *Polymer* 1999, 40, 5345.
27. Velasco J., Morhain C., Martínez A., Rodríguez-Pérez M., de Saja J.: *Polymer* 2002, 43, 6805.
28. Pukanszky B.: „Particulate Filled Polypropylene: Structure and Properties” w „Polypropylene: Structure, Blends and Composites” (redaktor Karger-Kocsis J.), tom 3., Chapman & Hall, Londyn 1995, str. 1–70.
29. Kwang J. K., White J. L., Choe S.: SPE ANTEC Technical Papers, ANTEC'2002, 2835.
30. Demiray M., Isayev A. I.: SPE ANTEC Technical Papers, ANTEC'1996.
31. Bociąga E.: *Polimery* 2000, 45, 830.