

OPTIMIZACIJA BRIZGANJA POM Z METODO FLASH DSC

Rebeka LORBER¹, Gašper BERGANT², Silvester BOLKA¹,
Miroslav HUSKIĆ¹, Blaž NARDIN¹

¹ Fakulteta za tehnologijo polimerov

² Polycom Škofja Loka d.o.o.

IZVLEČEK

Pri brizganju delnokristaliničnih termoplastov so temperatura orodja, hitrost in čas ohlajanja med najpomembnejšimi parametri, ki določajo velikost in število kristaliničnih področij, ki znatno vplivajo na končne lastnosti brizganih kosov, predvsem kar se tiče mehanskih lastnosti in geometrijske stabilnosti.

Metoda Flash DSC omogoča segrevanje in ohlajanje vzorcev polimernih materialov z visokimi hitrostmi segrevanja (2.400.000 °C/min) in ohlajanja (240.000 °C/min). Pri tem lahko določimo temperature steklastega prehoda, tališča, kristalizacije in hladne kristalizacije ter pripadajoče entalpije. Meritve lahko izvajamo v temperaturnem območju med -35 °C in 300 °C z vzorci mase med 10 ng in 1000 ng.

V prispevku smo predstavili optimizacijo brizganja polioksimetilena (POM), z uporabo metode Flash DSC in primerjavo rezultatov s praktičnim primerom brizganih zobnikov, v smislu časa ohlajanja in temperature orodja, katerih vpliv na stopnjo kristaliničnosti materiala POM Delrin 100 NC010 smo zasledovali. Določili smo relativne stopnje kristaliničnosti materiala, ki jih dosežemo pri brizganju z različnimi temperaturami orodja in časi hlajenja, kar služi kot osnovna orientacija za optimalno izbiro čim krajšega časa cikla in najprimernejše temperature orodja.

1 UVOD

Končne lastnosti brizganih delnokristaliničnih termoplastičnih izdelkov so močno odvisne od samih parametrov predelave, predvsem priprave taline, ki zajema plastificiranje in temperaturne pogoje, na eni strani ter temperature orodja in časa hlajenja, ki omogočata in določata kristalizacijo materiala na drugi strani. S stopnjo kristaliničnosti so tesno povezane mehanske in toplotne lastnosti izdelka, zato se lahko z optimiranjem procesa brizganja izognemo marsikateri odpovedi izdelka kakor tudi nepotrebnemu podaljševanju časa cikla brizganja na račun časa hlajenja ali pa prihranimo pri porabi energije s temperiranjem orodja na nižjo temperaturo, v kolikor je to skladno z rezultati simulacije brizganja z metodo Flash DSC.

2 FLASH DSC

Z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) lahko zasledujemo toplotne prehode polimernih materialov in pripadajoče entalpije ter kristalizacijo polimernih materialov. Pri metodi

Flash DSC gre v osnovi za enak princip, vendar omogoča zelo visoke hitrosti segrevanja (do 2.400.000 °C/min) in ohlajanja (do 240.000 °C/min) materiala oziroma vzorca, s katerimi lahko simuliramo temperaturne pogoje, ki jim je material izpostavljen tekom cikla pri procesu brizganja.

Poleg optimizacije brizganja lahko s Flash DSC popisujemo kinetiko kristalizacije termoplastičnih materialov, proučujemo njihovo morfologijo, določimo minimalno hitrost ohlajanja materiala pri predelavi, da izdelek pri uporabi ne hladno kristalizira, kar v več primerih vodi do odpovedi, določamo hitrost ohlajanja s katero je bil izdelek predelan oziroma dokažemo, da je bil material predelan z neustreznimi pogoji, kar se velikokrat izkaže kot vzrok odpovedi izdelka, podobno kot hladna kristalizacija. Ugotovljamo lahko tudi vplive stopnje kristaliničnosti materiala na temperaturo steklastega prehoda delnokristaliničnih termoplastov in zasledujemo degradacijo amorfnih termoplastov glede na relaksacijsko entalpijo pri steklastem prehodu, ki se v primeru

degradiranega materiala pojavi pri višjih hitrostih segrevanja [1].

2.1 Optimizacija brizganja

S postavitvijo metode za Flash DSC, ki posnema temperaturne pogoje tekom cikla brizganja, kot je prikazana na sliki 1 in visokimi hitrostmi segrevanja, ki omogočajo karakterizacijo dejanske kristaliničnosti materiala, brez rekristalizacije in reorganizacije tekom segmenta, in visokimi hitrostmi ohlajanja, primerljivimi s hitrostjo ohlajanja materiala v orodju pri brizgu taline v orodje lahko glede na zastavljene pogoje z zanesljivostjo okarakteriziramo kristaliničnost primerljivo s kristaliničnostjo na površini brizganega izdelka [2].

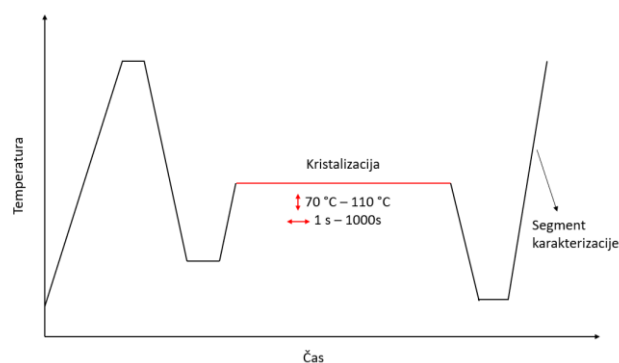
3 PRIPRAVA VZORCEV IN TESTIRANJA

3.1 Priprava vzorcev

Za optimizacijo brizganja POM z metodo Flash DSC (Mettler Toledo Flash DSC 1) smo uporabili granulato čistega materiala POM Delrin 100 NC010, iz katerega smo odrezali in pod mikroskopom pripravili vzorec primerne velikosti, ki znaša med 10 ng in 1000 ng. Za primerjavo so na Polycom Škofja Loka d.o.o. nabrizgali (KraussMaffei 50-180CX) zobnike iz istega materiala (slika 2), skladno s parametri, ki jih priporoča proizvajalec, pri treh različnih temperaturah orodja, in sicer 70 °C, 80 °C in 90 °C, vse s časom hlajenja 20 s. Vzorce nabrizganih izdelkov smo pripravili enako kot vzorce iz granulata, kot vzorčno mesto na zobniku smo si izbrali vrh zoba.

3.2 Metoda

Z množico testov po principu metode na sliki 1, ki se med seboj razlikujejo v segmentu, s katerim simuliramo kristalizacijo v orodju, kot rezultat vrednotenja segmenta za karakterizacijo dobimo popisane relativne stopnje kristaliničnosti v izbranem temperaturnem in časovnem območju temperiranja orodja in časa hlajenja.



Slika 1: Flash DSC metoda

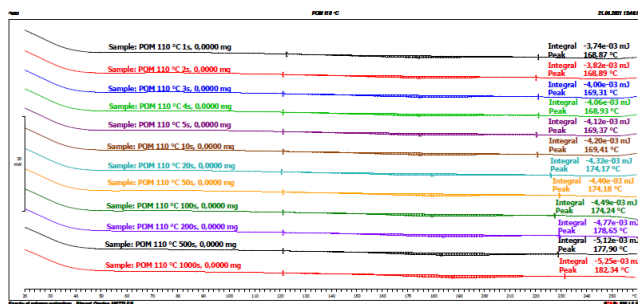


Slika 2: Vzorci – brizgani zobniki in granulata

Glede na relativno stopnjo kristaliničnosti, stremimo k čim višji, ki jo omogoča narava procesa, da je le ta kar se da učinkovit, saj z večjo stopnjo kristaliničnosti znižamo notranje napetosti v izdelku, mu povečamo trdnost in togost, toplotno obstojnost ter povečamo geometrijsko stabilnost.

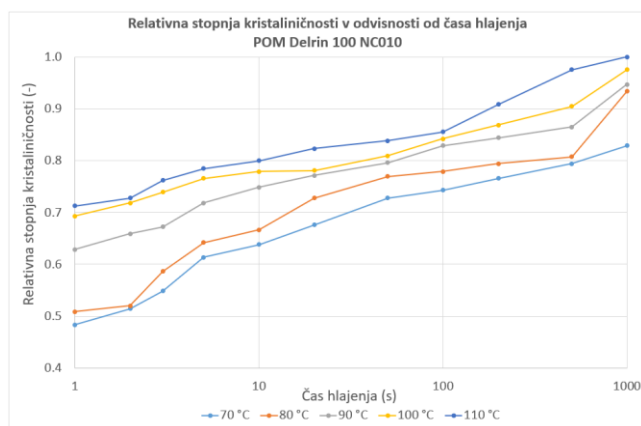
4 REZULTATI IN DISKUSIJA

S Flash DSC smo izvedli zaporedje testov, ki so simulirali pogoje, ki jim je material podvržen pri brizganju. Na sliki 3 so predstavljeni Flash DSC termogrami simulacije za temperaturo orodja 110 °C pri vseh izbranih časih hlajenja. Talilna entalpija vzorca, ki je kristaliziral 1000 s pri 110 °C je bila najvišja od izmerjenih in je služila kot referenca za izračun relativnih stopenj kristaliničnosti vseh ostalih vzorcev.



Slika 3: Flash DSC termogrami simulacije za temperaturo 110 °C pri različnih časih hlajenja

Dobljene relativne stopnje kristaliničnosti smo združili v graf na sliki 4, ki povzema rezultate vseh testov zajetih v optimizacijo v odvisnosti od časa hlajenja.

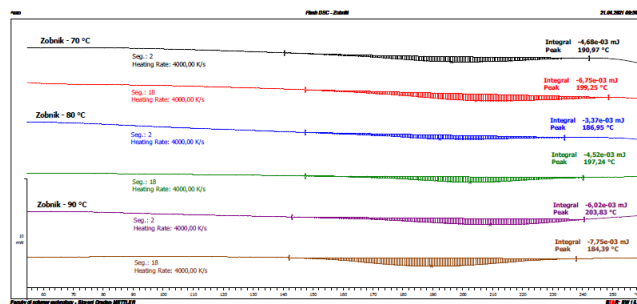


Slika 4: Rezultati simulacije brizganja POM

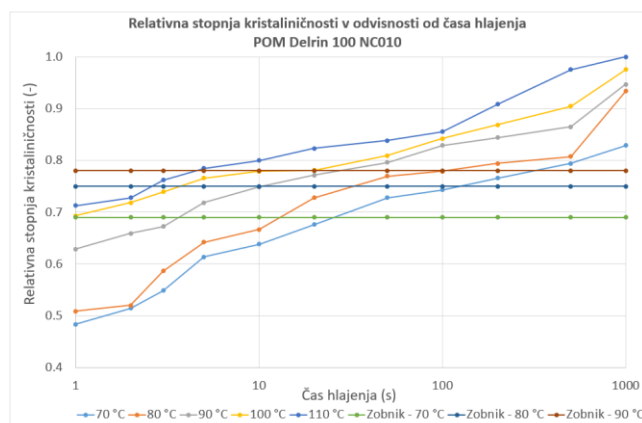
POM je eden od termoplastov, ki kristalizirajo najhitreje, kar sovпада z rezultati simulacije, saj že pri minimalnih simuliranih časih hlajenja pri vseh temperaturah, dosežemo visoke relativne stopnje kristaliničnosti, pri 70 °C 48 %, pri 110 °C pa kar 71 %. V časih ohlajanja do 5 s, ugotovimo, da pri temperaturah orodja 70 °C in 80 °C material kristalizira še relativno počasi, znaten preskok, ko se hitrost poveča v tej fazi opazimo, ko dvignemo temperaturo orodja na 90 °C, z dvigom temperature na 100 °C se hitrost kristalizacije v tej fazi še dodatno dvigne, medtem ko se pri dvigu temperature na 110 °C v začetni fazi hitrost kristalizacije le še minimalno poveča, razlika pa se v naslednji fazi pri času hlajenja od 10 s do 50 s, ki se največkrat uporablja v realnem okolju, večja. Rezultati so

skladni s teorijo hitrosti kristalizacije, ki jo določata nukleacija in rast kristalov. Pri nižjih temperaturah k hitrosti doprinese več nukleacija, pri višjih pa rast kristalov, med njima je pa področje, kjer je kristalizacija nekoliko počasnejša, glede na rezultate simulacije je to pri POM pri temperaturi 100 °C.

Na sliki 5 so predstavljeni Flash DSC termogrami brizganih vzorcev zobnikov s pripadajočimi referenčnimi krivuljami za izračun relativne stopnje kristaliničnosti. Na sliki 6 so izmerjene relativne stopnje kristaliničnosti zobnikov dodane v graf za primerjavo z rezultati simulacije. Sladno z rezultati simulacije ugotavljamo, da bi bila optimalna temperatura orodja za brizganje zobnikov 110 °C s časom hlajenja med 20 s in 50 s. Če direktno primerjamo parametre, s katerimi so bili zobniki nabrizgani in primerljive parametre v simulaciji, ugotovimo, da material v realni aplikaciji pri vseh treh temperaturah doseže višjo relativno stopnjo kristaliničnosti, kar pomeni, da bi za doseganje stopnje kristaliničnosti primerljive s simulacijo lahko čas hlajenja ustrezno skrajšali, tako bi posledično dvignili učinkovitost procesa. Pri temperaturi orodja nastavljeni na 90 °C dosežemo relativno stopnjo kristaliničnosti primerljivo s simulirano temperaturo orodja 100 °C, kjer smo ugotovili, da POM kristalizira počasneje. Zato je glede optimiranja procesa brizganja pri času hlajenja bolj smotno, da izbiramo med temperaturo orodja 90 °C, kjer glede na 100 °C prihranimo pri energiji za temperiranje medtem ko je relativna stopnja kristaliničnosti nižja le 1 %, in 110 °C, kjer dosežemo 4 % višjo relativno stopnjo kristaliničnosti.



Slika 5: Flash DSC termogrami brizganih izdelkov



Slika 6: Rezultati simulacije in praktičnega primera

5 SKLEP

Flash DSC se je izkazala kot uporabna metoda za optimizacijo brizganja termoplastov, v našem primeru POM. Sam POM je kljub visokim hitrostim segrevanja in ohlajanja, ki jih omogoča metoda Flash DSC predstavljal izziv za študijo, saj zelo hitro kristalizira, temu primerno je bilo potrebno prilagoditi hitrosti segrevanja in ohlajanja vzorca materialu specifično, da smo dobili ustrezne izhodne podatke. S tem so skladni tudi rezultati optimizacije brizganja, saj je že najmanjša izmerjena relativna stopnja kristaliničnosti, ki smo jo določili pri simulaciji temperature orodja 70 °C in času hlajenja 1 s kar 48 % maksimalne. V območju časov hlajenja do 5 s pri 70 °C in 80 °C material kristalizira znatno počasneje, kot pri višjih temperaturah. V območju časa hlajenja povprečnega ciklusa (od 10 s do 50 s) pri brizganju material pri 100 °C, glede na višjo in nižjo temperaturo hlajenja, kristalizira relativno počasi, zato je v odvisnosti od izdelka, bolje izbrati nižjo temperaturo in prihraniti pri energiji ali višjo temperaturo in dvigniti stopnjo kristaliničnosti ter posledično izboljšati mehanske lastnosti izdelka.

S testiranjem brizganih zobnikov, smo ugotovili, da je optimalna temperatura brizganja POM pri času ohlajanja uporabljenem na praktičnem primeru 110 °C, nam pa v realnem okolju material kristalizira hitreje kot na Flash DSC, kar pomeni, da bi za doseganje primerljive stopnje kristaliničnosti s simulacijo v realnem

okolju skrajšali čas cikla, kar vodi do večje učinkovitosti procesa.

Viri:

- [1] Schick, C, Mathot, V.: *Fast Scanning Calorimetry*, Springer, Switzerland, 2016.
- [2] Bolka S., Bertoneclj L., Kocbek R., Rozman T., Lorber R., Pešl T., Bobovnik R., Wilhelm T.: Optimizacija brizganja PA 66 GF35 s Flash DSC, *Industrijski forum IRT – VIR ZNANJA IN IZKUŠENJ ZA STROKO* 11(2019), str. 117–122.

Prispevek »OPTIMIZACIJA BRIZGANJA POM Z METODO FLASH DSC« je nastal v okviru razvojno-raziskovalnega projekta Mapgears: »Napredni materiali, metodologije in tehnologije za razvoj lahkih komponent za prenos moči v pogonski tehniki«, sofinanciranega s strani Republike Slovenije, Ministrstvo za izobraževanje, znanost in šport ter Evropske Unije, Evropski sklad za regionalni razvoj.