

Dotacje na innowacje – Inwestujemy w Waszą przyszłość

Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, 2007-2013 Działanie 1.4 „**Wsparcie projektów celowych**” Podstawowe informacje o projekcie nr POIG.01.04.00-30-041/10 Tytuł projektu: **Nanotechnologiczna innowacja dzięki wykorzystaniu rezultatów prac B+R** Cel projektu: Głównym celem projektu jest poprawienie właściwości barierowych i mechanicznych wyrobów opakowaniowych z tworzyw sztucznych do kontaktu z żywnością na drodze modyfikacji nanomateriałami. Nazwa Beneficjenta: Interplastik Sp. z o.o. Całkowity koszt realizacji projektu: 3.129.270,00 zł Wartość dofinansowania: 1.943.655,00 zł

Marcin Judek*, Katarzyna Izydorek*, Karol Bula**, Kinga Mencil**

*Interplastik Sp. z o.o., ul. Innowatorów 8 Dąbrowa, 62-070 Dopiewo,

** Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, 61-138 Poznań,

Marcin.Judek@interplastik.pl

Kompozyty termoplastyczne w opakowaniach cienkościennych

Thermoplastic composites in thin wall packaging

Streszczenie:

Praca dotyczy wytwarzania opakowań cienkościennych metodą wtryskiwania z kompozytów polimerowych. Wykorzystano polipropylen napełniony glinokrzemianem warstwowym modyfikowany oktadecylaminą jak i aminosilanem. Zawartość napełniacza w kompozycie wynosiła 2% i 6% wagowo. Kompozyty przygotowano na wylączarce dwuślimakowej o średnicy ślimaków 27 mm i długości 44 D. Wytwarzano opakowania w postaci pojemników w formie jednokrotnej na wtryskarce o sile zwarcia 120 ton. Nastawy wtryskiwania modyfikowano w kierunku uzyskania wyrobów o walorach estetycznych zbliżonych do opakowań oryginalnych. Głównym parametrem nastawnym korygującym walory opakowań była prędkość wtrysku. Ocenie poddano najważniejsze elementy opakowania, w tym deformacje zamka, grat, wtrącenia itp. Wyroby wykonane z kompozytów, szczególnie napełnione 6% wag. montmorylonitu, wykazywały widoczne deformacje w obrębie formowanego zamka opakowania, prawdopodobnie spowodowane zwiększonym usztywnieniem ścian i „zrywaniem” wypraski w trakcie otwierania formy wtryskowej.

Abstract

The work concerns manufacturing of thin wall packaging boxes (food containers) from thermoplastic composites using injection molding technique. For packaging preparation, polypropylene filled with 2 and 6% by wt. of layered silicate modified with oktadecylamine and aminopropylotriethoxysilane was used. PP/layered silicate composites were melt mixed in twin screw extruder with 27 mm screw diameter and 44 L/D ratio. The packaging (containers) were injection molded using single cavity mold with 120 tons of clamping force injection molding machines. During processing of PP/layered silicate composites, among the molding parameters, injection speed value was frequently changed for obtaining parts with quality comparable to origin

containers (from polypropylene). It should be noted, that for most of the containers formed from composites with 6% silicate, visible deformation around the “open” tab was detected. This feature was connected with changes in material stiffness and has strong influence on the ejection operation during opening the mold.

1. Wstęp

Kompozyty polimerowe z wypełniaczem płytkowym mogą znaleźć praktyczne zastosowanie do wytwarzania opakowań w procesie wtryskiwania. Zdolność anizotropowych napełniaczy do orientacji w trakcie wypełniania formy wtryskowej jest korzystnym aspektem ich stosowania [1÷2]. Szybkie zamrożenie orientacji i w efekcie ułożenia napełniaczy płytkowych wzmacnia efekt barierowy opakowania oraz może przyczynić się do zwiększenia sztywności ścian opakowania. Obniżenie przenikalności gazów w opakowaniach zawierających napełniacze płytkowe zgodnie z teorią Nielsena, wywołane jest głównie efektem „labiryntu” i wydłużenia drogi dyfuzji cząstek gazu w ścianie opakowania [3÷7]. Dowiedziono, dla nanonapełniaczy z grupy glinokrzemianów warstwowych, że przenikalność tlenu maleje wykładniczo w funkcji odległości między płytkami napełniacza w galerii, w odniesieniu do polietylenu dużej gęstości PE-HD [8]. Z drugiej strony obecność napełniaczy z reguły zwiększa moduł sprężystości wzdłużnej, co może przełożyć się na zwiększenie ilości opakowań w sztaplowanych stosach lub zmianę konstrukcji narzędzia formującego w celu wytwarzania wyrobów o cieńszych ściankach. Równie istotne jak walory użytkowe są również właściwości przetwórcze. Szczególnie istotna jest możliwość uformowania cienkościennych uźebrowań, unikania wypłytki, odwzorowania krawędzi a także dokładnego wykonania elementu zabezpieczającego otwarcia opakowania spożywczego w postaci „zamka”. Przedstawione aspekty są ważne z uwagi na możliwość częstego wystąpienia wad opakowań wytwarzanych z kompozytów napełnionych cząstkami anizotropowymi.

Celem pracy było sprawdzenie możliwości wytworzenia opakowań z kompozytów polipropylenu napełnionego modyfikowanym glinokrzemianem warstwowym z wykorzystaniem typowej formy do produkcji pojemnika dla produktów spożywczych. Dodatkowym celem było sprawdzenie jakie wady najczęściej ujawniają się w opakowaniach oraz zaproponowanie korekty nastaw parametrów wtryskarki w celu uzyskania „kompozytowych opakowań” o walorach zbliżonych do pojemnika wzorcowego.

2. Część doświadczalna

Do wytworzenia opakowań wykorzystano kompozyty na bazie polipropylenu Moplen HP 648T (BasellOrlen), wskaźnik szybkości płynięcia 53 g/10min w temperaturze 190 °C. Moplen

HP648T jest homopolimerem do wtrysku zawierającym środek nukleujący i antystatyk. Produkt odznacza się bardzo dobrą płynnością i dobrą sztywnością. Głównym zastosowaniem Moplen HP648T są cienkościenne wyroby wtryskowe w szczególności na opakowania mleczarskie i żywnościowe. Moplen HP648T nadaje się do kontaktu z żywnością. Jako napełniacz anizotropowy wykorzystano 3 odmiany modyfikowanego glinokrzemianu warstwowego:

- a) MMT 1.30 E modyfikowany oktadecylaminą (25-30 wt. %)
- b) MMT 1.44 P, modyfikowany oktadecylaminą (25-30 wt. %) oraz aminopropylotrietoksysilanem,
- c) MMT 1.31 PS modyfikowany dwumetyloalkilo aminą.

Podane powyżej symbole- oznaczenia napełniaczy będą stosowane do opisu wyników w dalszej części pracy. Zastosowano stężenia 2% i 6% wagowo napełniaczy. W celu sprzężenia składników i umożliwienia zwilżenia powierzchni napełniaczy zastosowano uzgadniacz w postaci polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym Polybond 3200, o zawartości bezwodnika 1 % wag., wskaźnik szybkości płynięcia 115 g/10 min. Składniki kompozytów mieszano w stanie stopionym w wylączarce dwuślimakowej Leistritz o średnicy ślimaków 27 mm i długości 44 D. Zakres temperatury stref uplastyczniających wynosił 170 °C – 210 °C. Granulat przetwarzano na wtryskarce Netstal o sile zwarcia 120 ton. Temperatura uplastyczniania wynosiła 170 °C – 230 °C.. W trakcie prób z kompozytami nie zmieniano nastaw temperatury cylindra plastyfikującego z uwagi na dużą bezwładność układu ogrzewania jednostki plastyfikującej. Zakres prędkości wtrysku wynosił od 35 mm/s do 380 mm/s dla PP oraz od 35 mm/s do 542 mm/s dla kompozytów z największym stopniem napełnienia. Łączny czas cyklu wynosił 11,14 s, natomiast czas chłodzenia 2,8 s. Długość drogi płynięcia w formie wynosiła 180 mm.

Wykonano pojemniki o wysokości 130 mm oraz grubości ściany bocznej wynoszącej 0,8 mm.

Dokonano porównania wybranych cech dotyczących wyglądu powierzchni oraz charakterystycznych elementów opakowania, w tym szczególnie: krawędzi (z uwagi na wypływkę) uformowania zamka (plomby otwarcia opakowania), przebarwień w odniesieniu do wypraski wzorcowej. Wypraską odniesienia był wyrób w pełni uformowany wykonany z polipropylenu nienapełnionego (rys. 1).

(Rys. 1.)

3. Opis uzyskanych wyników

Do oceny wizualnej pojemników przystępowano po ustaleniu parametrów wtryskiwania, tj. do chwili kiedy stwierdzono przy kontroli doraźnej, że wykonano pierwsze wypraski dopełnione bez jaskrawych wad. Następnie dokonywano wnikliwej oceny i identyfikacji wad lub

niedoskonałości wyrobów zarówno z polipropylenu jak i z kompozytów zawierających glinokrzemiany warstwowe. Za wyrób odniesienia przyjęto pojemnik wykonany z polipropylenu, uzyskany dla nominalnych parametrów wtryskiwania, tj. dla maksymalnej prędkości wtryskiwania wynoszącej 380 mm/s. Charakterystycznym elementem pojemnika był „zamek”, który stanowi zabezpieczenie otwarcia pojemnika. Jego formowanie odbywa się poprzez „oblanie” wstawki formującej i zderzenie (zsuniecie) wykonanego zamka w trakcie otwierania formy. Nie stosuje się suwaków poprzecznych dla wycofania elementu formującego nitkowe połączenia zamka z korpusem opakowania. Dzięki czemu uzyskuje się bezawaryjną pracę formy i zmniejsza koszty jej wykonania. W trakcie prób stwierdzono, że korekta nastaw układu plastyfikacji jest najbardziej skorelowana z jakością wykonania zamka w opakowaniu. Stąd przy zmianach parametrów kierowano się przede wszystkim oględzinami miejsca formowania zamka. Prawidłowo uformowany zamek w opakowaniu z polipropylenu Moplen 648T przedstawiono na rys. 2.

Rys. 2.

W opakowaniach wykonywanych z nienapełnionego polipropylenu zauważono także niewielką wypływkę, który ujawniła się w okolicy otworu pod uchwyt (rys. 3) oraz na obwodzie kołnierza usztywniającego (rys. 4). Należy uzupełnić, że pojawienie się wypływki w tych miejscach wypraski mogło być spowodowane zbyt dużą szczeliną odpowietrzającą w formie, ponieważ dla większości opakowań w tych miejscach zauważono grat.

Rys. 3.

Rys. 4.

3.1. Kompozyty z udziałem MMT 1.30 E modyfikowanego oktadecylaminą (25-30 %wag.)

Wtryskiwanie kompozytów z udziałem 2% modyfikowanego glinokrzemianu nie wymagało zmiany nastaw parametrów wtryskiwania, które wcześniej ustawiono dla polipropylenu. Otrzymywane wyroby były wypełnione, bez widocznych niedolewów czy też „odchudzonych” ścian lub żeber.

Natomiast dla kompozytów napełnionych 6% wag. MMT 1.30 E, dla standardowych parametrów wtryskiwania otrzymywane wyroby cechowały się niedoformowanym zamkiem. W odpowiedzi zwiększono prędkość wtryskiwania. Uzyskano w ten sposób przyspieszenie przepływu stopionego polimeru i zmniejszenie straty ciepła w trakcie płynięcia. W efekcie uzyskano właściwe wypełnienie formy. Rysunek 5 zawiera wykres przedstawiający zmianę profilu nastaw prędkości wtryskiwania dla opakowań z udziałem 6% MMT 1.30 E w odniesieniu do niemodyfikowanego polipropylenu.

Rys. 5

W trakcie prób wtryskiwania kompozytu z udziałem 6% 1.30 E MMT zauważono, że uformowany zamek jest zniekształcony. Widoczne było asymetryczne przesunięcie jego dolnej krawędzi w

odniesieniu do kołnierza. Prawdopodobnym jest, że obecność montmorylonitu przyspiesza krystalizację polipropylenu jak również zwiększa sztywność materiału. W efekcie, w trakcie otwierania formy i „zdzierania” wypraski, zamek nie odkształca się elastycznie w takim stopniu jak dla wyrobu z nienapełnionego polipropylenu (rys. 6).

Rys. 6.

3.2. Kompozyty z udziałem MMT 1.44 P, modyfikowanego oktadecylaminą (25-30 %wag.) oraz aminopropylotrietoksyloksysilanem

W trakcie uruchamiania procesu dla materiału zawierającego MMT z nowym modyfikatorem, stwierdzono występowanie niedolewów, głównie nitkowych połączeń zamka z kołnierzem. Jest to kluczowy fragment opakowania i dlatego znacznie zwiększono prędkość wtryskiwania w celu uformowania w pełni dolanego zamka. Profil nastawy prędkości wtryskiwania skorygowano w kierunku bardzo wysokich prędkości wtrysku, zwłaszcza w środkowej fazie wypełniania formy (rys. 7). Uzyskano w efekcie całkowicie uformowany zamek, natomiast pojawił się grat w okolicy kołnierza wypraski. Spowodowane to było prawdopodobnie wpływaniem polimeru w szczelinę odpowietrzającą pomiędzy stemplem a matrycą (rys. 8).

Rys. 7.

Rys. 8.

3.3. Kompozyty z udziałem MMT 1.31 PS, modyfikowanego dwumetyloalkilo aminą.

Dla kompozytów z udziałem montmorylonitu typ 1.31 PS, zastosowano parametry obowiązujące dla poprzedniego materiału. Wyroby posiadały wyraźne wypływki, zarówno w okolicy kołnierza jak i otworu pod uchwyt. W klamrze zamka pojawiło się także powietrze w postaci zamkniętych pęcherzy, co świadczyło o niedostatecznym odpowietrzeniu formy dla tak dużych prędkości wtryskiwania (rys. 9). Dlatego zredukowano prędkość wtryskiwania do wartości 446 mm/s (rys. 10). W efekcie uzyskano poprawne uformowanie zamka jak również wypraski bez widocznego gratu.

Rys. 9.

Rys. 10.

Zauważono natomiast dla jednej wypraski o zawartości 6% montmorylonitu pojawianie się ciemnych smug w okolicy kołnierza (rys. 11). Wskazuje to prawdopodobnie na obecność zamieszczenia w postaci smaru lub zamieszczeń pochodzących z operacji granulowania wytłocznym. Efekt ten był jednostkowy i nie powtórzył się dla innych wyprasek.

Rys. 11.

4. Wnioski:

1. W trakcie prób wytwarzania pojemników z nienapełnionego polipropylenu oraz modyfikowanego MMT w ilości 2% oraz 6% wag. metodą wtryskiwania, stwierdzono, że dla uzyskania opakowań o walorach porównywalnych z opakowaniem wzorcowym, korzystnie jest zmieniać nastawy prędkości wtrysku, z uwagi na natychmiastowe i zauważalne efekty w postaci uzupełnienia tworzywa.
2. Największe prędkości wtryskiwania wymuszono dla kompozytu napełnionego MMT 1.44 P i wynosiła ona 540 mm/s, w odniesieniu do nienapełnionego polipropylenu, dla którego maksymalna prędkość wtryskiwania wynosiła 380 mm/s.
3. Najczęstszymi wadami ujawnionymi dla opakowań wykonanych z polipropylenu napełnionego MMT były grat (wypływka) pojawiający się w okolicy kołnierza oraz otworu na uchwyt jak również niedoformowany zamek. Korekta prędkości wtryskiwania w znacznym stopniu eliminowała powstawanie tej wady.
4. Zauważono, że dla dużego stopnia napełnienia występuje deformacja zamka (rys. 6), której źródłem jest zbyt gwałtowne zrywanie wypraski z matrycy przy otwieraniu formy wtryskowej i uwolnieniu wypraski. Opisana deformacja jest prawdopodobnie spowodowana zwiększoną sztywnością kompozytu, który powinien w trakcie otwierania formy odkształcać się elastycznie, pozwalając elementom formującym zamek na swobodne „wyjście” z tego fragmentu wypraski. Dodatek MMT skraca czas krystalizacji i zwiększa sztywność polimeru, czego efektem jest obserwowane „zrywanie” zamka przy otwieraniu formy. W takim przypadku należałoby skrócić czas chłodzenia, tak aby wypraska była na tyle gorąca i elastyczna, aby możliwe było dokończanie nieniszczące zamka i w efekcie ograniczenie jego trwałej deformacji.
5. Dla jednego stężenia MMT, w jednym wyrobie pojawiły się ciemne smugi. Efekt ten był jednostkowy i można domniemać, że był on prawdopodobnie wynikiem poprzedniego etapu przetwarzania kompozytu (wytlaczanie z granulowaniem).

Literatura

1. Yalcin B., Cakmak M.; *Superstructural hierarchy developed in coupled high shear/high thermal gradient conditions of injection molding in nylon 6 nanocomposites*, Polymer 2004, nr 45, 2691–2710.
2. Wang K. i inni, *The interplay of thermodynamics and shear on the dispersion of polymer nanocomposite*, Polymer 2004, nr 45, 7953–7960.
3. Olejnik M., *Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu – otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie*, Techniczne Wyroby Włókiennicze 2008, 67-74
4. Paul D.R., Robeson L.M. ; *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*, Polymer 2008, nr 49, 3187–3204.
5. Pannirselvam M. i inni, *Oxygen barrier property of polypropylene-polyether treated clay nanocomposite*, eXPRESS Polymer Letters 2008 (www.expresspolymlett.com), nr 2, 429–439.

6. Ray S. S., Okamoto M.; *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, Progress in Polymer Science 2003, nr 28, 1539-1641.
7. Azeredo H.M.C., *Nanocomposites for food packaging applications*, Food Research International 2009, nr. 42, 1240–1253.
- 8.. Timothy V.D., *Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors*, Journal of Colloid and Interface Science (w druku, dostępny on line).

Praca finansowana ze środków Programu Europejskiego POIG.01.04.00-30-041/10.