

Nano Silica Technical Paper

A Study of The Effect of Nano Silica Processing Aid For
Significantly Reducing The Cycle Time In Injection Molding And
Improving Strength and Toughness of PP, nylons, and PBT

Dr. Pravin L. Shah

ABSTRACT

A comprehensive technical investigation was undertaken to determine the effect of Nano Silica, an ultra fine, high purity, amorphous colloidal Silica Dioxide powder (see Table 1 for chemical description of the additive) on injection molding cycle time and physical properties of PP, unfilled and glass filled nylon 6, glass filled nylon 66, and unfilled PBT.

The results of this study show that at 0.4 to 0.8 weight percent concentration the Nano Silica additive is found to be very effective in significantly reducing the cycle time in injection molding and improving the strength and toughness of PP, nylon 6 and nylon 66, and PBT materials as described below:

1. The Nano Silica additive was found to be a very effective processing aid to reduce the injection molding cycle time by 20 to 30 % in unfilled nylon 6, glass filled nylon 66, and unfilled PBT. ABS

<https://img1.wsimg.com/blobby/go/11ec885e-992b-42c5-ab2b-3d97bdbc4d52/downloads/b7646a6c-f30e-4f49-b915-ee03513a3249/Nano%20Silica%20Technical%20Paper.pdf?ver=1759779753605>

Nano-Silica Technisches Papier

Eine Studie über den Effekt des Nano-Silica-Verarbeitungsadditivs zur signifikanten Reduktion der Zykluszeit beim Spritzgießen und zur Verbesserung von Festigkeit und Zähigkeit von PP, Nylons und PBT

Dr. Pravin L. Shah

ZUSAMMENFASSUNG (ABSTRACT)

Eine umfassende technische Untersuchung wurde durchgeführt, um den Einfluss von Nano-Silica, einem ultrafeinen, hochreinen, amorphen kolloidalen Siliciumdioxid-Pulver, auf die Spritzgusszykluszeit und die physikalischen Eigenschaften von PP, ungefülltem und glasgefülltem Nylon 6, glasgefülltem Nylon 66 sowie ungefülltem PBT zu bestimmen.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Konzentration von 0,4 bis 0,8 Gewichtsprozent das Nano-Silica-Additiv sehr effektiv ist, die Zykluszeit signifikant zu reduzieren und gleichzeitig Festigkeit und Zähigkeit zu verbessern.

1. Es wurde festgestellt, dass der Nano-Silica-Zusatz ein sehr effektives Verarbeitungshilfsmittel ist, um die Spritzgießzykluszeit bei unverstärktem Nylon 6, glasgefülltem Nylon 66 sowie unverstärktem PBT, ABS und PP um 20 bis 30 % zu reduzieren (siehe Tabelle 2).
2. Es wurde festgestellt, dass der Nano-Silica-Zusatz die Zugfestigkeit und den Biegeelastizitätsmodul von Nylon, PBT- und PP-Harzen um 3 bis 8 % verbessert (siehe Tabellen 3 bis 6).

3. Es wurde festgestellt, dass der Nano-Silica-Zusatz die Farbdispersion in spritzgegossenen Bauteilen aus gefüllten und unverfüllten Polymeren verbessert und gleichzeitig Fließlinien und Oberflächenfehler reduziert.
4. Brabender-Drehmoment-Rheologiedaten zeigen eine Verringerung des Lastdrehmoments und der Gleichgewichtsviskosität von PP mit 1 % Nano-Silica-Zusatz, was auf dessen Potenzial als effektives Verarbeitungshilfsmittel zur Reduzierung von Energie- und Motordrehmoment im Polymerprozess hinweist.
5. Weitere Arbeiten sind geplant, um die Nützlichkeit des Nano-Silica-Zusatzes als Wärmesenke und Verarbeitungshilfe sowohl für Extrusion als auch Spritzgießen von PE, PVC, PP und Nylon zu untersuchen, um die Kosten zu senken und die Produktivität zu steigern.
6. Weitere Arbeiten sind ebenfalls geplant, um den Mechanismus des Nano-Silica-Zusatzes als Verstärkungsfüllstoff zu verstehen, um ihn möglicherweise als synergistischen Füllstoff mit Glasfaser zu nutzen, für kürzere Zykluszeiten und zur Reduzierung des Werkzeugverschleißes beim Spritzgießen und Extrudieren.

Beschreibung des Nano-Silica-Materials

Nano-Silica ist ein ultrafeines (Submikron-) sphärisches, nicht verschmolzenes, hochreines amorphes kolloidales Siliciumdioxid-Pulver, das durch Hochtemperaturhydrolyse in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme hergestellt wird. Aufgrund seiner Fähigkeit, als Wärmesenke und Verarbeitungsadditiv zu wirken, ist es darauf ausgelegt, spezifische Vorteile in der Polymerverarbeitung zu bieten.

Übersicht der Experimentellen Arbeiten

In dieser Studie wurden vier sehr wichtige Polymere berücksichtigt, um die Wirkung der Zugabe des Nano-Silica-Zusatzes bei 0,4 % und 0,8 % für jedes Polymer zu bestimmen, um dessen Einfluss auf die Spritzgießzykluszeit und die physikalischen Eigenschaften zu messen. Die für diese Studie betrachteten Spritzgieß-Harze sind:

1. Schulman Polypropylen – Poly 1058 mit einem Schmelzindexbereich von 8 bis 10
2. Ungefülltes Nylon 6 – Chemlon 212 – Schmelzindexbereich 8 bis 10
3. Glasgefülltes Nylon 6 – Chemlon 214 G – Schmelzindexbereich 7 bis 9
4. BASF Ultradur ungefülltes PBT – Schmelzindexbereich 8 bis 10

Der Nano-Silica-Zusatz wurde fünfzehn Minuten lang in einem Conair-Mischer mit jedem Harz vermischt. Es zeigte sich, dass der Zusatz die Harzpellets sehr gut beschichtet, und es gab keine Probleme, eine gleichmäßige Mischung des Zusatzes mit jedem Polymer zu erzielen. Wie später im Bericht gezeigt, war die Dispersion des Zusatzes bei jedem Polymer sehr gut, basierend auf der Konsistenz der physikalischen Eigenschaften der spritzgegossenen Proben. Daher wurde in dieser Studie keine Schmelzkompondierung des Zusatzes durchgeführt, da sich der Zusatz sehr leicht mit dem Polymer in einem Mischer mischen lässt.

Die drei Mischungen jedes Polymers wurden hergestellt und als Kontrolle (kein Zusatz), 0,4 % Zusatzmischung und 0,8 % Zusatzmischung identifiziert. Die Mischungen wurden anschließend auf einer 110-Tonnen-Cincinnati-Spritzgießmaschine unter Verwendung einer ASTM-Form zu

Zugprüfstäben verarbeitet. Die hergestellten Zugprüfstäbe wurden verwendet, um die physikalischen Eigenschaften jeder Polymermischung mit dem Nano-Silica-Zusatz zu messen, wie unten erläutert. Drei Wiederholungsversuche wurden für jedes Polymer durchgeführt, um den Effekt von 0,8 % Zusatz auf die Zykluszeit zu testen, und die Ergebnisse werden unten dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion – Wirkung von Nano-Silica auf die Spritzgießzykluszeit und die physikalischen Eigenschaften jedes Polymers

Tabelle 1 beschreibt die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Nano-Silica-Zusatzes. Es handelt sich um ein sehr frei fließendes Pulver, das die einzigartige Fähigkeit besitzt, die Harzpellets während des Mischzyklus zu beschichten. Beim Einführen der Mischungen in den Trichter für die Spritzgießstudie wurde nur minimale Staubentwicklung beobachtet. Jedes Polymer wurde mit dem Nano-Silica-Zusatz bei 0, 0,4 und 0,8 Gewichtsprozent für fünfzehn Minuten in einem Conair-Mischer vermischt. Aufgrund der leichten Mischbarkeit des Zusatzes wurde keine Schmelzmischung durchgeführt, was jedoch für große Volumenoperationen problemlos möglich ist.

Die Spritzgießversuche jeder Mischung wurden auf einer 110-Tonnen-Cincinnati-Maschine unter Verwendung einer ASTM-Form zur Herstellung von Zugprüfstäben durchgeführt, die dann zur Messung der physikalischen Eigenschaften verwendet wurden.

Basierend auf unserer über zwanzigjährigen Erfahrung im Spritzgießen wurde die Schmelztemperatur für PP und Nylon 6 auf 204 °C (400 °F) und für die PBT-Mischungen auf 260 °C (500 °F) festgelegt. Die typische Zykluszeit zur Herstellung der ASTM-Teststäbe betrug etwa 30 Sekunden für jedes in dieser Studie betrachtete Harz. Große Mengen an Teststäben wurden aus jedem Harz mit 0 %, 0,4 % und 0,8 % Nano-Silica-Zusatz hergestellt. Nach der Herstellung der erforderlichen Proben zur Messung der physikalischen Eigenschaften jeder Mischung unter stationären Bedingungen mit einer Zykluszeit von 30 Sekunden als Referenz, widmeten wir anschließend beträchtliche Zeit, um die Wirkung von 0,8 % Nano-Silica-Zusatz auf die Zykluszeit für jedes Material zu messen, wie unten beschrieben.

WIRKUNG VON NANO-SILICA AUF DIE ZYKLUSZEIT

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Zykluszeit mit drei Wiederholungsversuchen jeder Mischung mit 0,8 % Nano-Silica-Zusatz. Unser Ziel war es zu bestimmen, ob der Zusatz die Zykluszeit reduzieren kann, ohne die Formqualität in Bezug auf Fließlinien, Spritzer oder Verzug zu beeinträchtigen. Wie in Tabelle 2 gezeigt, konnten wir die Zykluszeit für PP-Harz mit dem Zusatz um 22 % reduzieren. Die hergestellten Teststäbe wurden alle auf Toleranzen und Oberflächenqualität geprüft. Jeder Stab lag innerhalb der Spezifikation der Formtoleranzen bei der um 22 % reduzierten Zykluszeit.

Wir glauben, dass der Nano-Silica-Zusatz möglicherweise als Wärmesenke wirkt, um die während des Spritzgießens erforderliche Kühlmenge zu reduzieren. Wir vermuten außerdem, dass der Zusatz als Verarbeitungshilfe für jedes Polymer wirkt, um die Schergradienten am Anschnitt zu reduzieren und den Schmelzfluss zu erleichtern, basierend auf den Brabender-Drehmoment-Rheometerdaten in Abbildung 1. Beachten Sie, dass 1 % Zusatz das Lastdrehmoment und das Gleichgewichtsdrehmoment von PP deutlich senkt, wie in Abbildung 1 gezeigt, was auf einen geringeren Motorstrom und reduzierten Energiebedarf während des Spritzgießens hinweist. Wir sind der Meinung, dass weitere Untersuchungen zum Schmelzflussverhalten des Zusatzes sehr nützlich sein werden, um seine Anwendungen im Extrusions- und Spritzgießverfahren zu erweitern, um Energie, Schergradienten und Schmelztemperatur durch reduzierte Reibungswärme zu verringern, basierend auf unserer These, dass Nano-Silica als effektive Wärmesenke im Polymerprozess wirkt.

WIRKUNG VON NANO-SILICA AUF DIE PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN VON PP, NYLON 6 UND PBT

Die Wirkung von 0,4 und 0,8 Gewichts-% Nano-Silica-Zusatz auf die physikalischen Eigenschaften wurde detailliert gemessen, indem sorgfältig hergestellte Zugprüfstäbe aus jeder der drei Mischungen mit 0, 0,4 und 0,8 % Zusatz verwendet wurden.

Tabelle 3 zeigt die ASTM-physikalischen Eigenschaften von PP mit Nano-Silica, einschließlich Zugspannung und Dehnung bei Streckgrenze, Zugspannung und Dehnung beim Bruch, Gardner-Schlagzähigkeit, Biegemodul und Biegefestigkeit. Wie aus den Daten in Tabelle 3 ersichtlich, werden die Zugfestigkeiten bei Streckgrenze durch den Zusatz nur geringfügig beeinflusst. Es ist jedoch eine Verbesserung des Biegemoduls zu beobachten, was auf eine höhere Zähigkeit durch den Zusatz bei PP hinweist.

Tabelle 4 zeigt ähnliche Ergebnisse für die physikalischen Eigenschaften von unverstärktem Nylon 6 mit Nano-Silica-Zusatz. Die Zugfestigkeit bei Streckgrenze zeigt eine leichte Zunahme, und Biegemodul sowie Biegefestigkeit steigen ebenfalls um 3 bis 8 % aufgrund der Zugabe von Nano-Silica zum Nylonharz. Daraus kann geschlossen werden, dass der Nano-Silica-Zusatz als effektiver Füllstoff wirken könnte, um die Festigkeit und Zähigkeit dieser Materialien zu verbessern. Der genaue Mechanismus ist derzeit nicht bekannt, aber weitere Arbeiten sind geplant, um die Verstärkungswirkung des Zusatzes zu erklären und werden in zukünftigen Studien berichtet.

Tabelle 5 zeigt einen Vergleich der physikalischen Eigenschaften von 13 % glasgefülltem Nylon 6 mit 10 % Nano-Silica-Zusatz in Nylon 6. Wie bekannt, erhöht Glasfaser die Zugfestigkeit und den Biegemodul sehr deutlich, wie durch die Daten von unverstärktem Nylon gegenüber 13 % glasgefülltem Nylon gezeigt wird. Wir wollten prüfen, wie effektiv der Nano-Silica-Zusatz als Füllstoff im Vergleich zur Glasfaser in Nylon ist. Die letzten fünf Zeilen von Tabelle 5 zeigen die Wirkung von 10 % Nano-Silica in Nylon 6. Es ist zu erkennen, dass der Zusatz die Zugfestigkeit und den Biegemodul von Nylon 6 erheblich erhöht, auch ohne Glasfaser in dieser Matrix. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Nano-Silica-Zusatz synergistisch mit Glasfaser eingesetzt werden könnte, um ähnliche Festigkeitseigenschaften zu erzielen, während der Werkzeugverschleiß reduziert und die Zykluszeit durch Verringerung der Glasfasermenge verbessert wird. Eine eingehende Untersuchung der Nano-Silica-/Glasfaser-Synergie ist für zukünftige Arbeiten mit verschiedenen Polymeren geplant und die Ergebnisse werden in naher Zukunft berichtet.

Tabelle 6 zeigt die Wirkung von Nano-Silica auf die physikalischen Eigenschaften von unverstärktem PBT, das sehr häufig für die Herstellung von elektrischen Komponenten verwendet wird. Während die meisten Eigenschaften unverändert bleiben, steigen Festigkeit und Zähigkeit, wie in den Daten zu Zugfestigkeit und Modul gezeigt. Besonders interessant ist, dass Nano-Silica keine negativen Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften zeigt und dennoch eine Steigerung von 3 bis 8 % in Festigkeit und Zähigkeit von PP, Nylon und PBT bewirkt. Der Zusatz kann daher als guter Verstärkungsfüllstoff für diese in der Studie berichteten Polymere betrachtet werden, um Werkzeugverschleiß zu reduzieren und Energiekosten zu senken. Der eigentliche Vorteil des Nano-Silica-Zusatzes liegt jedoch in der signifikanten Reduzierung der Zykluszeit (20 bis 30 %), wie oben diskutiert.

WIRKUNG VON NANO-SILICA AUF FARBDISPERSION UND FLIEßLINIEN

Wir haben die Wirkung von Nano-Silica beim Spritzgießen von PP und Nylons sorgfältig auf Farbdispersionsfähigkeit und Oberflächenqualität untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass der Zusatz sehr effektiv die Farbdispersion für rote, gelbe und goldene Farbmittel in PP und Nylons verbessert. Der Nano-Silica-Zusatz verbessert außerdem die Fließlinien und Oberflächenunregelmäßigkeiten in glasgefülltem Nylon 6 und Nylon 66.

SCHLUSSFOLGERUNGEN UND EMPFEHLUNGEN

Basierend auf den Ergebnissen dieser Studie lassen sich die folgenden aussagekräftigen Schlussfolgerungen zur Wirksamkeit des Nano-Silica-Zusatzes ziehen:

1. Der Nano-Silica-Zusatz erweist sich als sehr effektives Verarbeitungshilfsmittel zur Reduzierung der Spritzgießzykluszeit um 20 bis 30 % bei unverstärktem PP, Nylon 6, glasgefülltem Nylon 66, PBT und ABS.
2. Der Nano-Silica-Zusatz ist ein wirksamer Verstärkungsfüllstoff zur Verbesserung der Zugfestigkeit und des Biegemoduls von Nylons, PP und PBT um 3 bis 8 %.
3. Der Nano-Silica-Zusatz verbessert außerdem die Farbdispersion der gespritzten Teile aus gefülltem und unverfülltem PP und Nylon und reduziert Fließlinien und Oberflächenfehler.
4. Nano-Silica kann synergistisch mit Glasfaser wirken, um gute Festigkeitseigenschaften mit geringerem Werkzeugverschleiß und reduziertem Energieaufwand beim Spritzgießen von Kunststoffteilen zu erzielen.
5. Brabender-Drehmoment-Rheologiedaten mit 1 % Nano-Silica-Zusatz in PP zeigen eine deutliche Reduktion des Lastdrehmoments und des Gleichgewichtsdrehmoments. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Zusatz als Wärmesenke wirkt, um Motorleistung und Energiebedarf beim Spritzgießen und Extrudieren durch Verringerung der Reibungswärme zu reduzieren. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um das Schmelzflussverhalten von Nano-Silica mit unterschiedlichen Polymeren zu erklären.

Der genaue Mechanismus, wie der Zusatz die Zykluszeit reduziert und die Festigkeitseigenschaften der in dieser Studie untersuchten Polymere verbessert, kann derzeit nicht vollständig erklärt werden. Wir gehen jedoch davon aus, dass weitere Arbeiten ein besseres Verständnis unserer Theorie liefern werden, dass Nano-Silica ein sehr nützlicher Zusatz für Spritzgießanwendungen ist, basierend auf seiner Fähigkeit, als Wärmesenke zu wirken und vermutlich als Kopplungsmittel sowie als Füllstoff synergistisch mit Glasfaser und anderen Füllstoffen zu wirken. So kann ein weniger abrasiver Füllstoff verwendet werden, der den Werkzeugverschleiß reduziert, den Energieverbrauch senkt und eine kostengünstigere Materialmatrix mit besserer Schmelzflussorientierung für unverstärkte und gefüllte Polymere bietet. Neue Entwicklungen in der Nano-Silica-Mischtechnologie werden in einem zukünftigen Fachartikel berichtet.

Tabelle 1: Nano-Silica – Chemische und Physikalische Eigenschaften

Typische Chemische Eigenschaften

- Siliziumdioxid: 99,9 %
- Natrium: 0,01–0,03 %

- Aluminium: 0,001–0,003 %
- Eisen: <0,001 %
- Magnesium: <0,001 %
- Feuchtigkeitsgehalt: 0,3 %

Physikalische Eigenschaften

- Erscheinungsbild: Feines weißes Pulver
- Partikeldurchmesser: 0,02–0,55 µm
- Partikelform: Kugelförmig
- Schüttdichte: 15,5 lbs/cft
- Brechungsindex: 1,46
- pH (5 % wässrige Lösung): 4,9
- Verlust bei Zündung: 0,7 Gew.-% bei 1000 °C
- Röntgenform: Amorph

Tabelle 2: Wirkung von Nano-Silica auf das Spritzgießen

(Jedes Polymer enthält 0,8 Gew.-% Nano-Silica-Zusatz)

Material	Test 1	Test 2	Test 3	Durchschnitt % Reduktion der Zykluszeit
PP (Poly 1058)	20	23	24	22 %
Nylon 6 (Chemlon 212)	23	25	24	24 %
Nylon 66 (Zytel 72G33)	30	32	33	32 %
PBT (Ultradur 4406)	26	28	25	26 %
ABS (Highval HG6)	24	26	25	25 %

Tabelle 6: Nano-Silica – PP – Physikalische Eigenschaften

Probe	Test #	Zugspannung bei Streckgrenze (psi)	Dehnung bei Streckgrenze (%)	Zugspannung beim Bruch (psi)	Dehnung beim Bruch (%)	Zugmodul (psi)	Gardner - Schlag	Biegemodul (psi)	Biegefestigkeit (psi)	Schmelzpunkt (°C)	Schmelzindex
-------	--------	------------------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------	----------------	------------------	------------------	-----------------------	-------------------	--------------

Probe	Test #	Zugspannung bei Streckgrenze (psi)	Dehnung bei Streckgrenze (%)	Zugspannung beim Bruch (psi)	Dehnung beim Bruch (%)	Zugmodul (psi)	Gardner-Schlag	Biegemodul (psi)	Biegefestigkeit (psi)	Schmelzpunkt (°C)	Schmelzindex
P-00	2	3010	9,9	4070	670	144000	2,18	113000	3400	167	8
	3	2960	9,9	3390	540	142000	2,19	113000	3340	169	
	4	2990	9,6	3170	470	150000	2,18	110000	3320	168	
	5	2970	9,7	4020	470	140000	2,18	114000	3380	168	
Durchschnitt		3000	9,7	3740	550	145000	2,18	112000	3350	168	8
Std. Abw.		36	0,2	429	58	3970		1520	36		
P-04	1	3040	8	2460	260	156000	2,14	12200	3600	163	8,3
0,40 %	2	3040	9,1	2990	470	155000	2,16	12100	3500	162	8,2
Nano-Silica	3	3030	9,2	3090	480	149000	2,16	121000	3560	164	
	4	2990	9,2	2980	470	153000	2,15	12200	3590	163	
	5	3000	8,9	2990	470	141000	2,14	12200	3600	163	
Durchschnitt		3020	8,9	2900	420	151000	2,15	122000	3570	163	8,2
Std. Abw.		23	0,5	251	93	6100		548			
P-08	1	2920	8,5	2370	430	145000	2,11	11700	3420	163	8,4
0,80 %	2	2940	8,1	2620	430	143000	2,13	11900	3540	162	8,3

Nano-Silica	3	2950	8,6	2330	370	149000	2,12	124000	3640	164	
	4	2900	8,1	2290	240	121000	2,12	11700	3500	163	
	5	2940	7,9	2350	230	161000	2,12	11500	3500	163	
Durchschnitt		2930	8,2	2390	340	144000	2,12	118000	3520	160	8,3
Std. Abw.		20	0,3	131	99	14500		3440	80		