

ABSTRACT

A comprehensive technical investigation was undertaken to determine the effect of Nano Silica, an ultra fine, high purity, amorphous colloidal Silica 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 and PP (see Table 2).
2. The Nano Silica additive was found to improve the tensile strength and flexural modulus of nylons, PBT, and PP resins from 3 to 8 % (see Tables 3 to 6).
3. The Nano Silica additive was found to improve the color dispersion in injection molded parts of filled and unfilled polymers while reducing the flow lines and surface defects.
4. Brabender torque rheology data shows a reduction in loading torque and equilibrium viscosity of PP with 1 % Nano Silica additive indicating its potential use as an effective processing aid to **reduce the energy and motor torque in polymer processing**.
5. Further work is planned to investigate the usefulness of the Nano Silica additive as a heat sink and processing aid for both extrusion and injection molding of PE, PVC, PP, and nylons to reduce the cost and improve the productivity.
6. Further work is also planned to understand the mechanism of the Nano Silica additive as a reinforcement filler to potentially use it as a synergistic filler with glass fiber for faster cycle time and to reduce the mold wear in injection molding and extrusion.

Description of the Nano Silica material

Document technique sur la nano silice

Une étude sur l'effet de l'auxiliaire de fabrication à base de nano silice dans le but de considérablement réduire les temps de cycle dans les moulages par injection et améliorer la résistance et la ténacité du PP, des nylons et du PBT

Dr. Pravin L. Shah

RÉSUMÉ

Une étude technique approfondie a été menée afin de déterminer l'effet de la nano silice, une poudre de dioxyde de silicium colloïdal, amorphe, ultra fine et ultra pure (cf. tableau 1 pour la description chimique de l'additif), sur la durée du cycle de moulage par injection et les propriétés physiques du PP, du nylon 6 non chargé et chargé en fibres de verre, du nylon 66 chargé en fibres de verre et du PBT non chargé.

Les résultats de cette étude démontrent qu'à une concentration comprise entre 0,4 et 0,8% en poids, l'additif de nano silice s'avère très efficace pour réduire considérablement la durée du cycle de moulage par injection et améliorer la résistance et la ténacité du PP, du nylon 6 et du nylon 66, ainsi que du PBT, comme décrit ci-dessous :

1. L'additif de nano silice s'est révélé être un auxiliaire de fabrication très efficace pour **réduire les temps de cycle du moulage par injection de 20 à 30%** dans le nylon 6 non chargé, le nylon 66 chargé de fibres de verre et le PBT, l'ABS et la PP non chargé (cf. tableau 2).
2. L'additif de nano silice s'est avéré améliorer la résistance à la traction et le module de flexion des nylons, PBT et résines PP de 3 à 8% (cf. tableaux 3 à 6).
3. L'additif de nano silice s'est avéré améliorer la dispersion de la couleur des polymères chargés et non chargés dans les pièces moulées par injection, tout en réduisant les lignes de flux et les défauts de surface.

4. Les données de rhéologie de couple Brabender montrent une réduction du couple de serrage et de la viscosité d'équilibre du PP avec 1% d'additif de nano silice, indiquant son potentiel comme auxiliaire de fabrication efficace afin de **réduire l'énergie et le couple moteur dans le traitement des polymères**.
5. D'autres travaux sont prévus pour étudier l'utilité de l'additif de nano silice comme dissipateur thermique et auxiliaire de fabrication pour l'extrusion et le moulage par injection du PE, du PVC, du PP et des nylons afin de réduire les coûts et d'améliorer la productivité.
6. Enfin, des travaux sont également prévus pour comprendre comment l'additif de nano silice agit comme renfort, pouvant potentiellement être utilisé en combinaison avec la fibre de verre pour accélérer les temps de cycle et réduire l'usure des moules lors du moulage par injection et de l'extrusion.

Description de la nano silice

La nano silice est une poudre de silice colloïdale, amorphe, ultra fine (submicronique), sphérique, distincte, non fusionnée et de haute pureté, produite par hydrolyse à haute température dans une flamme d'hydrogène et d'oxygène. Grâce à sa capacité unique à servir de dissipateur thermique et d'auxiliaire de fabrication, elle est conçue pour offrir des avantages spécifiques dans le traitement des polymères, comme décrit dans cet article. Le tableau 1 décrit en détail ses propriétés chimiques et physiques.

Aperçu des travaux expérimentaux

Nous avons inclus quatre polymères très importants dans cette étude afin de déterminer l'effet de l'ajout de l'additif de nano silice à 0,4% et 0,8% dans chaque polymère, afin de mesurer son effet sur le temps de cycle du moulage par injection et les propriétés physiques. Les résines de moulage par injection prises en compte dans cette étude sont les suivantes :

1. Polypropylène Schulman – Poly 1058 avec un indice de fluidité compris entre 8 et 10
2. Nylon 6 non chargé – Chemlon 212 – indice de fluidité compris entre 8 et 10
3. Nylon 6 chargé en fibres de verre – Chemlon 214 G – indice de fluidité de 7 à 9
4. PBT non chargé BASF Ultradur – indice de fluidité de 8 à 10

L'additif de nano silice a été mélangé pendant quinze minutes dans un mélangeur Conair avec chaque résine. Il s'est avéré que l'additif a très bien recouvert les granulés de résine et aucun problème n'a été constaté pour obtenir un mélange uniforme de l'additif avec chaque polymère. Comme le montre la suite du rapport, la dispersion de l'additif dans chaque polymère était très bonne, si on se base sur l'uniformité des propriétés physiques des échantillons moulés. Par conséquent, dans

cette étude, nous n'avons pas procédé à un mélange de l'additif à l'état fondu, car celui-ci est très facile à mélanger avec le polymère dans un mélangeur.

Les trois mélanges de chaque polymère ont été préparés et identifiés comme contrôle (sans additif), mélange avec 0,4% d'additif et mélange avec 0,8% d'additif. Les mélanges ont ensuite été moulés par injection sur une extrudeuse Cincinnati de 110 tonnes à l'aide d'un moule ASTM afin de fabriquer les bâtonnets échantillons. Les bâtonnets moulés ont été utilisés pour mesurer les propriétés physiques de chaque mélange de polymères avec l'additif de nano silice, comme indiqué ci-dessous. Une suite de trois essais de moulage a été effectuée avec chaque polymère afin de tester l'effet de l'additif à 0,8% sur le temps de cycle. Les résultats sont présentés ci-dessous.

Résultats et discussion – Effet de la nano silice sur le temps de cycle du moulage par injection et des propriétés physiques de chaque polymère

Le Tableau 1 décrit les propriétés chimiques et physiques de l'additif de nano silice. Il s'agit d'une poudre très fluide qui possède la capacité unique de recouvrir les granules de résine pendant le cycle de mélange. Une quantité minimale de poussière a été observée lors de l'introduction des mélanges dans la trémie pour l'étude de moulage. Chaque polymère a été mélangé avec l'additif de nano silice à des concentrations de 0,4 et 0,8% en poids pendant quinze minutes dans un mélangeur Conair. En raison de la facilité de mélange de l'additif, nous n'avons pas procédé à un mélange à l'état fondu, ce qui peut être facilement réalisé pour une opération à grand volume.

Les essais de moulage de chaque mélange ont été réalisés sur une extrudeuse Cincinnati de 110 tonnes à l'aide d'un moule ASTM afin de produire des bâtonnets échantillons qui ont ensuite été utilisés pour mesurer les propriétés physiques.

Sur la base de notre expérience de plus de vingt ans dans le domaine du moulage, nous avons fixé la température de fusion du PP et du nylon 6 à 400 °F, tandis que les mélanges de PBT ont été moulés à une température de fusion de 500 °F. Le temps de cycle typique pour mouler des bâtonnets dans un moule ASTM a été déterminé à environ 30 secondes pour chaque résine utilisée dans cette étude. De grandes quantités de bâtonnets ont été produites à partir de chaque résine en utilisant 0%, 0,4% et 0,8% d'additif de nano silice. Après avoir produit les échantillons nécessaires pour mesurer les propriétés physiques de chaque mélange dans des conditions stables et en utilisant un temps de cycle de 30 secondes comme référence, nous avons ensuite consacré beaucoup de temps à mesurer l'effet de l'additif de nano silice à 0,8% sur le temps de cycle de chaque matériau, comme décrit ci-dessous.

EFFETS DE LA NANO SILICE SUR LA DURÉE DU CYCLE

La Tableau 2 présente les résultats de la durée du cycle après trois essais de moulage de chaque résine avec 0,8% d'additif de nano Silice. Notre objectif était de déterminer si l'additif permettait de réduire la durée du cycle sans affecter la qualité du moulage en termes de lignes de flux, d'éclaboussures ou de déformation. Comme

le montre le Tableau 2, nous avons pu réduire le temps de cycle de 22% pour la résine PP contenant l'additif. Les bâtonnets moulés ont tous été contrôlés par rapport à leur résistance et la qualité de leur surface. Chacune des barres s'est avérée conforme aux spécifications des tolérances du moule avec un temps de cycle réduit de 22%.

Nous pensons que l'additif de nano silice peut agir comme un dissipateur thermique, réduisant ainsi la durée de refroidissement nécessaire pendant le moulage. Nous émettons également l'hypothèse que l'additif pourrait agir comme un auxiliaire de fabrication pour chaque polymère, diminuant les gradients de cisaillement à la sortie de la buse et facilitant l'orientation de l'extrudat. Ces observations sont appuyées par les données du rhéomètre à couple Brabender présentées dans le tableau 1, montrant une diminution de l'ampérage du moteur et une réduction de la consommation d'énergie durant le processus de moulage. Des recherches supplémentaires sur le comportement de cet additif à l'état fondu pourraient considérablement élargir les champs d'application dans l'extrusion et le moulage par injection, en réduisant l'énergie requise, les gradients de cisaillement et la température de fusion grâce à la réduction de la chaleur de frottement. Cette étude se base sur notre hypothèse que la nano Silice pourrait fonctionner efficacement comme dissipateur thermique dans le traitement des polymères.

Le nylon 6 et le nylon 66 sont très importants parmi les matériaux de moulage. Ils sont largement utilisés dans diverses applications de moulage. Dans cette étude, nous avons évalué l'effet de l'additif de nano silice sur le temps de cycle du nylon 6 non chargé et le nylon 66 chargé à 33% de fibres de verre. Comme le montre le tableau 2, l'additif réduit le temps de cycle du nylon 6 non chargé de 24%. Les résultats obtenus avec la nano silice sont encore plus spectaculaires (cf. tableau 2) avec une réduction de 32% du temps de cycle pour le nylon 66 chargé à 33% de fibres de verre.

L'effet de la nano silice sur les résines PBT et ABS est tout aussi impressionnant, avec une réduction du temps de cycle de 25%, comme le montre le tableau 2. Comme nous le savons, ces deux polymères, ainsi que les nylons et le PP, sont les principaux matériaux utilisés dans le domaine du moulage par injection. Une réduction spectaculaire du temps de cycle (20 à 30%) grâce à une faible quantité (<1%) de l'additif de nano silice peut vivement inciter tous les mouleurs à réduire les coûts afin d'être plus compétitifs dans l'économie mondiale.

EFFET DE LA NANO SILICE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU PP ; DU NYLON 6 ET DU PBT

L'effet de l'ajout de 0,4% et 0,8% en poids de nano silice sur les propriétés physiques a été mesuré de manière très détaillée à l'aide de bâtonnets d'essai soigneusement moulés à partir de chacun des trois mélanges contenant 0%, 0,4% et 0,8% d'additif.

Le tableau 3 présente les propriétés physiques ASTM du PP avec de la nano silice, notamment la contrainte de traction et l'allongement à la limite d'élasticité, la

contrainte de traction et l'allongement à la rupture, l'impact Gardner, ainsi que le module de flexion et la résistance à la flexion. Comme le montrent les données du tableau 3, les propriétés de traction à la limite d'élasticité ne sont pas beaucoup affectées par l'additif. Cependant, nous constatons une amélioration du module de flexion, ce qui indique une plus grande ténacité attribuée à l'additif avec le PP. Le tableau 4 présente des résultats similaires pour les propriétés physiques du nylon 6 non chargé avec l'additif de nano silice. Les propriétés sur la limite d'élasticité à la traction montrent une certaine augmentation. Le module de flexion et la résistance à la flexion affichent également une augmentation de 3% à 8% grâce à l'ajout de l'additif de nano silice à la résine de nylon. On peut en conclure que l'additif de nano silice peut agir comme une charge efficace pour améliorer la résistance et la ténacité de ces matériaux. Le mécanisme exact n'est pas encore tout à fait compris à l'heure actuelle, mais des travaux supplémentaires sont prévus pour expliquer les propriétés de renforcement de l'additif et feront l'objet d'un rapport dans le cadre de futurs travaux.

Le tableau 5 présente une comparaison des propriétés physiques du nylon 6 chargé à 13% de fibres de verre avec 10% d'additif de nano silice dans le nylon 6. Comme nous le savons, la fibre de verre augmente considérablement la résistance à la traction et le module de flexion, comme le montrent les données comparatives entre le nylon non chargé et le nylon chargé à 13% en fibres de verre. Nous voulions voir l'efficacité de l'additif de nano silice en tant que charge par rapport à la fibre de verre avec le nylon. Les 5 dernières lignes du tableau 5 montrent l'effet de 10% de nano silice dans le nylon 6. Il convient de noter que l'additif augmente considérablement la résistance à la traction et le module de flexion du nylon 6 sans aucune fibre de verre dans cette matrice. Ces résultats indiquent que l'additif de nano silice pourrait être utilisé en combinaison avec la fibre de verre pour obtenir des propriétés de résistance similaires tout en réduisant l'usure du moule et en améliorant le temps de cycle grâce à la réduction de la quantité de fibres de verre.

Une étude approfondie de la synergie entre la nano silice et la fibre de verre est prévue dans le cadre de futurs travaux avec différents polymères. Les résultats seront communiqués prochainement.

Le tableau 6 montre l'effet de la nano silice sur les propriétés physiques du PBT non chargé, qui est presque exclusivement utilisé dans le moulage de composants électriques. Si la plupart des propriétés restent inchangées, la résistance et la ténacité augmentent, comme le montrent les données relatives à la résistance à la traction et au module de flexion. Il est très intéressant de noter que si la nano silice n'a aucun effet négatif sur les propriétés physiques, elle entraîne une augmentation de 3% à 8% de la résistance et de la ténacité du PP, du nylon et du PBT, cet additif pourrait être considéré comme un bon renfort pour ces polymères, comme le montre cette étude, afin d'améliorer l'usure des outils et de réduire les coûts énergétiques.

Le véritable avantage de l'additif de nano silice réside dans la réduction significative (20 à 30%) du temps de cycle, comme indiqué ci-dessus.

EFFET DE LA NANO SILICE SUR LA DISPERSION DES COULEURS ET LES LIGNES DE FLUX

Nous avons soigneusement examiné l'effet de la nano silice dans le moulage du PP et du nylon sur la capacité de dispersion des couleurs et la qualité globale de la surface. Nous nous réjouissons d'annoncer que cet additif s'est révélé très efficace pour améliorer la dispersion des colorants rouges, jaunes et dorés dans le PP et les nylons. L'additif de nano silice améliore également les lignes de flux et les imperfections de surface du nylon 6 et du nylon 66 chargé de fibres de verre.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Sur la base des résultats de cette étude, nous pouvons tirer des conclusions significatives suivantes concernant l'efficacité de l'additif de nano silice :

1. L'additif de nano silice s'est révélé être un auxiliaire de fabrication très efficace pour **réduire les temps de cycle du moulage par injection de 20 à 30%** dans les matériaux PP non chargés, nylon 6, nylon 66 chargé de fibres de verre, PBT et ABS.
2. L'additif de nano silice s'est aussi révélé être une charge de renforcement efficace pour améliorer la résistance à la traction et le module de flexion des nylons, du PP et du PBT de 3 à 8%.
3. L'additif de nano silice s'est également révélé améliorer **la dispersion de la couleur** des pièces moulées en PP et nylon chargés et non chargés, tout en réduisant les lignes de flux et les défauts de surface.
4. L'additif de nano silice a le potentiel de fonctionner en synergie avec la fibre de verre afin d'offrir de bonnes propriétés de résistance tout en **préservant les outils de l'usure et en nécessitant une moindre quantité d'énergie** pour le moulage des pièces en plastique.
5. Les données rhéologiques de couple Brabender avec 1% d'additif de nano silice avec du PP montrent une réduction significative du couple de serrage et une diminution de la viscosité d'équilibre. Ces résultats indiquent que l'additif pourrait agir comme un **dissipateur thermique pour réduire le couple moteur et la quantité d'énergie nécessaire dans le processus de moulage et d'extrusion en réduisant la chaleur de friction**. Des travaux supplémentaires sont nécessaires dans ce domaine pour expliquer le comportement de l'extrudat avec l'additif de nano silice à l'état fondu avec différents polymères.

À ce stade, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer le mécanisme précis par lequel l'additif agit pour réduire le temps de cycle et améliorer les propriétés de résistance des polymères mentionnés dans cette étude. Cependant, nous pensons que des travaux supplémentaires permettront de mieux comprendre notre hypothèse selon laquelle la nano silice est un additif précieux pour les applications de moulage par injection. Il semble agir efficacement non seulement

comme dissipateur thermique, mais aussi comme agent de couplage et charge synergique avec la fibre de verre et d'autres matériaux, offrant ainsi une alternative moins abrasive pour réduire l'usure des outils. Cette formulation de matière première pourrait être plus économique et moins énergivore, tout en améliorant l'orientation de l'extrudat, qu'il s'agisse de polymères chargés ou non chargés.

Les nouveaux développements concernant la technologie des mélanges de nano silice feront l'objet d'un prochain article technique.

Tableau 1 : Nano Silica – Propriétés chimiques et physiques

Propriétés chimiques typiques	
Silice	99,9%
Sodium	0,01-0,03%
Aluminium	0,001-0,003%
Fer	<0,001%
Magnésium	<0,001%
Teneur en humidité	0,3%

Propriétés physiques	
Apparence	poudre blanche fine
Diamètre des particules	0,02-0,55 µm
Forme des particules	sphérique
Masse volumique	15,5 lbs/cft
Indice de réfraction	1,46
PH (5% solution aqueuse)	4,9
Perte de feu	0,7% en poids à 1.000°C
Forme des rayons X	amorphe

Tableau 2 : Effet de la nano silice sur le moulage par injection

Chaque polymère contient 0,8% en poids de Nano Silica				
Matériau	Test 1	Test 2	Test 3	Réduction en % du temps de cycle
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%

**N'inclue pas d'autres tableaux sur les résines,
étant donné que nous nous concentrons sur le PP**

Tableau 6 : Nano Silica – PP – Propriétés physiques

Échanti	Test #	Limite de ruptur e à la traction	Allonge ment au seuil de fluage (%)	Résista nce à la rupture	Allonge ment à la rupture (%)	Module de résista nce (psi)	Interpréta tion résistanc e au choc Gardner	Mod ule de flexi on (psi)	Résista nce à la flexion	Poi nt de fusi on	Indic e de fluidi té en fond
PP		(psi)		(psi)			Energy				
Control	1	3050	9,4	4060	610	147000	2,17	1120	3320	168	8
P-00	2	3010	9,9	4070	670	144000	2,18	1130	3400	167	8
	3	2960	9,9	3390	540	142000	2,19	1130	3340	169	
	4	2990	9,6	3170	470	150000	2,18	1100	3320	168	
	5	2970	9,7	4020	470	140000	2,18	1140	3380	168	
	Moye	3000	9,7	3740	550	145000	2,18	1120	3350	168	8
		36	0,2	429	58	3970		1520	36		
P-04	1	3040	8	2460	260	156000	2,14	1220	3600	163	8,3
0,40%	2	3040	9,1	2990	470	15500	2,16	1210	3500	162	8,2
Nano	3	3030	9,2	3090	480	149000	2,16	1210	3560	164	
	4	2990	9,2	2980	470	153000	2,15	1220	3590	163	

	5	3000	8,9	2990	440	141000	2,14	1220	3600	163	
	Moye	3020	8,9	2900	420	151000	2,15	1220	3570	163	8,2
		23	0,5	251	93	6100		548	42		
P-08	1	2920	8,5	2370	430	145000	2,11	1170	3420	160	8,4
0,80%	2	2940	8,1	2620	430	143000	2,13	1190	3540	161	8,3
Nano	3	2950	8,6	2330	370	149000	2,12	1240	3640	159	
	4	2900	8,1	2290	240	121000	2,12	1170	3500	161	
	5	2940	7,9	2350	230	161000	2,12	1150	3500	161	
	Moye	2930	8,2	2390	340	144000	2,12	1180	3520	160	8,3
		20	0,3	131	99	14500		3440	80		