

ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI
Școala doctorală de Inginerie



TEZĂ DE DOCTORAT

**Contribuții la injectarea reperelor cu
pereți subțiri din materiale polimerice**

**Contributions to thin-walled injection
molding polymer parts**

Doctorand:
Ing. SANDU Ionuț – Laurențiu

Coordonator științific:
Prof. Dr. Ing. FETECĂU Cătălin

Seria I 4: Inginerie industrială nr. 18, GALAȚI – 2014



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSOANELOR VĂRSTNICE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



UNIVERSITAS
GALATIENSIS



ROMÂNIA
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE

C 5236/30.06.2014

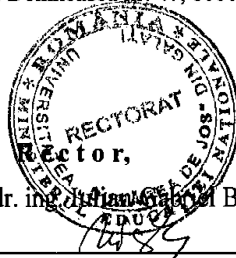
C ă t r e

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați vă face cunoscut că, în data de **31.07.2014**, ora **11.00**, în sala **D 12 a Facultății de Mecanică**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: **„CONTRIBUȚII LA INJECTAREA REPERELOR CU PEREȚI SUBȚIRI DIN MATERIALE POLIMERICE”**, elaborată de doamna/domnul **SANDU IONUȚ-LAURENȚIU**, în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul de doctorat **Inginerie industrială**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1. Președinte | Prof.univ.dr.ing. Elena SCUTELNICU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 2. Conducător de doctorat | Prof.univ.dr.ing. Cătălin FETECĂU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 3. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Gigel PARASCHIV
Universitatea POLITEHNICA din București |
| 4. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Cristian-Vasile DOICIN
Universitatea POLITEHNICA din București |
| 5. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Iulian-Gabriel BÎRSAN
Rector - Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat, și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa universității, str. Domnească nr. 47, 800008 Galați, Fax 0236 / 461353, e-mail rectorat@ugal.ro.



Prof. univ. dr. ing. **Iulian-Gabriel BÎRSAN**

CUPRINS

Capitolul 1	1
Stadiul actual al cercetărilor privind injectarea în matriță a reperelor cu pereți subțiri din materiale polimerice	1
1.1. Primele atestări, scurt istoric și ultimele materiale polimerice descoperite	1
1.2. Clasificarea operațiilor de injectare	1
1.3. Clasificarea reperelor din materiale polimerice	1
1.4. Stadiul actual al cercetărilor teoretice și/sau experimentale în domeniul injectării în matriță a reperelor cu pereți subțiri din materiale termoplaste	2
1.4.1. Stadiul actual privind apariția liniilor de sudare și rezistența mecanică a reperelor cu pereți subțiri	2
1.4.1.1. Influența parametrilor de proces asupra rezistenței liniilor de sudare	2
1.4.2. Stadiul actual privind deformațiile reperelor cu pereți subțiri injectate în matriță	4
1.4.2.1. Influența geometriei reperului, a structurii materialului și a parametrilor de proces asupra deformațiilor	4
1.4.3. Stadiul actual privind determinarea lungimii de curgere pentru materialele polimerice termoplaste	5
1.4.3.1. Influența parametrilor de injectare, a grosimii pereților reperului și a digului de alimentare asupra lungimii de curgere	6
1.5. Determinarea proprietăților reologice ale materialelor polimerice termoplaste	7
1.5.4. Studii privind determinarea vitezei de forfecare aparente, a viscozității aparente și a viscozității de forfecare	7
1.6. Concluzii generale privind stadiul actual al cercetărilor în domeniul injectării reperelor cu pereți subțiri	7
1.7. Scopul, obiectivele și direcții de cercetare ale tezei de doctorat	10
Capitolul 2	11
Metodologia cercetărilor teoretice și experimentale	11
Capitolul 3	14
Materiale, echipamente și planificarea experimentelor	14
3.1. Materiale utilizate în cadrul cercetărilor	14
3.2. Determinarea experimentală prin analiza calorimetrică cu scanare diferențială, DSC a caracteristicilor care descriu comportamentul termic al materialelor utilizate în cercetări	14
3.3. Determinarea experimentală a indicelui de curgere pentru materialele analizate	15
3.4. Determinare viscozității materialelor termoplaste utilizând testul de determinare a indicelui de curgere	16
3.5. Determinarea experimentală a deformațiilor și optimizarea acestora pentru un reper cu pereți subțiri injectat în matriță	16
3.6. Obținerea epruvetelor pentru determinarea caracteristicilor care descriu comportamentul mecanic pentru materialele analizate	17
3.7. Obținerea epruvetelor pentru determinarea lungimii de curgere	18
3.8. Determinarea temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță	20
3.9. Determinarea experimentală a proprietăților care descriu comportamentul mecanic al materialelor utilizate în cercetări	21
3.9.1. Testarea la tracțiune uniaxială	21
3.9.2. Testarea la indentare (compresiune inversă)	21
3.10. Determinarea experimentală a proprietăților electrice privind unele nanocompozite ranforsate cu nanotuburi de carbon cu pereți multipli	22
3.11. Caracterizarea morfologică a materialelor	23
3.11.1. Microscopia cu scanare electronică de baleiaj – SEM	23
3.12. Proiectarea și planificarea experimentelor	23
3.14. Concluzii	23
Capitolul 4	24
Cercetări experimentale privind injectarea în matriță a reperelor cu pereți subțiri	24
4.1. Cercetări experimentale prin analiză DSC privind caracterizarea comportamentului termic	24
4.2. Cercetări experimentale privind comportamentul la curgere a materialelor polimerice termoplaste prin analiza indicelui de curgere și a energiei de activare	26
4.3. Cercetări experimentale privind influența parametrilor de injectare asupra deformațiilor reperului cu pereți	28

subțiri „Priză cu 8 posturi”	
4.4. Cercetări experimentale privind influența parametrilor de injectare și a zonei de prelevare a probelor asupra comportamentului mecanic a reperului cu pereți subțiri „Priză cu 8 posturi”	29
4.5. Cercetări experimentale privind influența parametrilor de injectare și a concentrației de MWCNT dintr-o matrice polimerică de PP asupra proprietăților mecanice și electrice	32
4.5.1. Cercetări experimentale privind influența parametrilor de injectare și a concentrației de MWCNT asupra proprietăților mecanice	33
4.5.2. Cercetări experimentale privind influența parametrilor de injectare și a concentrației de MWCNT asupra proprietăților electrice	35
4.5.3. Analiza morfologică a suprafeței de rupere și microscopia electronică de baleiaj	37
4.6. Cercetări experimentale privind influența parametrilor de injectare și a concentrației de MWCNT dintr-o matrice polimerică de PP asupra proprietăților mecanice determinate la indentare	38
4.7. Cercetări experimentale privind determinarea lungimii de curgere precum și a temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță pentru un reper cu pereți subțiri	40
4.8. Concluzii	42
Capitolul 5	45
Modelarea și simularea numerică a procesului de injectare în matriță a unor reperi cu pereți subțiri	45
5.1. Modelarea și simularea numerică a procesului de injectare în matriță	45
5.2. Simularea numerică a procesului de injectare utilizând programele Autodesk Moldflow Insight și Moldex3D	45
5.2.1. Rezultatele simulării numerice și compararea acestora cu rezultatele experimentale	46
5.2.2. Prelucrarea statistică și interpretarea rezultatelor analizelor numerice	49
5.3. Concluzii	49
Capitolul 6	51
Concluzii generale și contribuții personale	51
6.1. Concluzii generale	51
6.2. Contribuții personale	56
6.3. Direcții viitoare de cercetare	57
Bibliografie	59
Activitatea științifică	61

Capitolul 1

Stadiul actual al cercetărilor privind injectarea în matriță a reperelor cu pereți subțiri din materiale polimerice

1.1. Primele atestări, scurt istoric și ultimele materiale polimerice descoperite

Primele referiri la materialele plastice naturale pot fi regăsite în *Vechiul Testament*, acestea aflându-se la baza materialelor polimerice moderne din ziua de azi.

Materialele plastice timpurii erau bio-derivate din materialele naturale cum ar fi gălbenușul de ou, cazeina din lapte și proteinele din sânge care sunt polimeri organici sau coarne de bovine ori carapacea de broască țestoasă utilizate pentru ferestre, felinare sau piepteni.

În perioada de după primul război mondial datorită îmbunătățirilor tehnologice din domeniul chimiei apare o explozie de noi materiale polimerice ca: *PCV* (1920), *PS* (1930), *PE* (1933), *PET* (1941), *PP* (1954) etc.

În **2014** după o pauză de mai bine de două decenii, Jamie Garcia chimist în cadrul *IBM* tot dintr-o greșeală descoperă două noi materiale polimerice sintetice cu proprietăți remarcabile. Cele două materiale (unul gelatinos elastic și unul amorf) fac parte din clasa de materiale *PHT* și sunt ușoare, mai rezistente ca un os dar în același timp flexibile, ieftine, reciclabile, rezistente la solvenți, cu proprietăți de semiconductori dar nu în ultimul rând cu memorie. Domeniile de utilizare a acestor noi materiale sunt variate putând fi folosite ca materiale reciclabile ieftine, în industria prelucrătoare, aerospațială sau auto [1 - 4].

1.2. Clasificarea operațiilor de injectare

În ultimele decenii s-au dezvoltat o serie de procese alternative cu scopul îmbunătățirii operației de injectare. Dintre procesele alternative operației de injectare putem aminti:

- Co-injectarea (injectarea de tip sandwich);
- Injectarea cu miez fuzibil;
- Injectarea asistată de gaz;
- Formarea prin injecție-compresie;
- Injectarea lamelară (în microstraturi);
- Injectarea cu alimentare activă;
- Injectarea la presiune joasă;
- Injectarea în contratimp;
- Injectarea cu reacție;
- Injectarea cu spumă de structură;
- **Injectarea cu pereți subțiri** [5].

1.3. Clasificarea reperelor din materiale polimerice

Din punct de vedere al grosimii pereților, reperatele din materiale polimerice termoplaste se pot clasifica în [5, 6 - 9]:

a. repere convenționale la care grosimea nominală a peretelui are în general valori cuprinse între $(2 \div 4)$ mm;

b. reperatele cu pereți subțiri sunt reperatele care respectă una din condițiile următoare:

- grosimea nominală a pereților variază între $(1,2 \div 2)$ mm;
- raportul dintre lungimea de curgere și grosimea peretelui poate varia între $(100 \div 150)$ și chiar mai mult;
- grosime nominală a pereților de 1 mm sau mai puțin și o arie a suprafeței de cel puțin 50 cm^2 .

c. repere cu pereți ultrasubțiri sunt reperatele la care grosimea nominală a pereților este mai mică de 1 mm.

1.4. Stadiul actual al cercetărilor teoretice și/sau experimentale în domeniul injectării în matriță a reperelor cu pereți subțiri din materiale termoplaste

Injectabilitatea unui material plastic exprimă capacitatea acestuia de a fi prelucrat la anumiți parametri de proces prin injectare. Pentru obținerea unui reper cu calități superioare, parametrii de proces trebuie să fie convenabil aleși funcție de material, matriță sau mașina de injecare, astfel încât să nu existe defecte. Cele mai importante defecte întâlnite la procesul de injectare în matriță a reperelor cu pereți subțiri, și în același timp unele dintre cele mai greu de controlat sunt: umplerea incompletă, deformațiile reperului după demulare, golurile de aer din reper, liniile de sudare și tensiuni remanente în materialul plastic solidificat.

1.4.1. Stadiul actual privind apariția liniilor de sudare și rezistența mecanică a reperelor cu pereți subțiri

Liniile de sudare sunt probabil unele dintre cele mai întâlnite și dificil de eliminat defecte, ele reprezentând rezultatul întâlnirii în matriță a două sau mai multe fronturi de topitură [10]. Pentru reperatele care funcționează în regim dinamic, liniile de sudare pot reprezenta concentratori de tensiuni afectând integritatea reperului, și în final a întregii structuri din care fac parte, în timp ce pentru reperatele care nu funcționează în regim dinamic liniile de sudare reprezintă un defect de aspect. O linie de sudare poate afecta în general 20% din rezistența întregii structuri a reperului și poate ajunge până la chiar 100% în funcție de o serie de variabile de proces.

În funcție de proprietățile reologice sau condițiile de injectare unele materiale sunt mai predispuse la apariția liniilor de sudare.

1.4.1.1. Influența parametrilor de proces asupra rezistenței liniilor de sudare

Temperatura de injectare și/sau a matriței sunt unele dintre cele mai importante variabile de proces care determină în cea mai mare măsură morfologia și structura unui material.

Pentru materialele semi-cristaline temperatura matriței este importantă pentru stabilirea gradului/factorului de cristalinitate a polimerului. Polimerii semi-cristalini au posibilitatea ca la procesul de solidificare să-și „aranjeze” o parte a lanțului molecular. Zonele cristaline se vor comporta ca o ranforsare în material similară cu adăugarea „*filler-ului*”, determinând o creștere a rigidității materialului. Gradul de cristalinitate reglementează parametrii de performanță mecanică, inclusiv rezistență la fluaj, oboseală sau uzură precum și stabilitatea dimensională. Când se injectează materiale semi-cristaline, ideal ar fi ca temperatura matriței să fie peste temperatura de cristalizare pentru ca polimerului să aibă timp suficient să cristalizeze. Cele mai bune rezultate mecanice ale reperelor injectate din materiale semi-cristaline, din punct de vedere al modulului de elasticitate, se obțin atunci când temperaturi ridicate ale matriței sunt combinate cu temperaturi mai scăzute ale topiturii. Din păcate acest lucru este contrar cu practica industrială unde temperatura topiturii este mult mai mare decât ar fi ideal datorită faptului că se consideră că singurul factor disponibil pentru reducerea viscozității este creșterea temperaturii topiturii [11,12].

La polimerii termoplastici amorfii, prin comparație cu termoplastele semi-cristaline unde rigiditatea încearcă să se păstreze datorită prezenței cristalelor, curgerea frontului de topitură va crește odată cu creșterea temperaturii de injectare. Creșterea temperaturii topiturii, în scopul obținerii unei curgeri mai bune a frontului, nu poate fi la infinit, deoarece la un moment dat materialul va atinge temperatura de degradare. Nișa de prelucrare a unui material amorf este între punctul care asigură o temperatură la care materialul este suficient de fluid și temperatura de degradare, în timp ce la materialele semi-cristaline aceasta este între temperatura de topire și temperatura de degradare [13].

Materialele amorfe, în general au linii de sudare mai rezistențe decât materialele semi-cristaline [14] și o predispoziție mai slabă la apariția liniilor de sudare la diferențele de nivel dintre pereții matriței.

Pentru o înțelegere mai bună a comportamentului și formării liniilor de sudare au fost întreprinse o serie de studii care s-au concentrat în principal asupra predicției poziției acestora și pe studiul influenței proprietăților termo-reologice asupra rezistenței liniilor de sudare.

Tham Nguyen-Chung [15] afirmă faptul că din punct de vedere morfologic pot fi distinse două tipuri de linii de sudare:

- *linii inerte* reci sau neprogresive „*stagnating*” formate prin unirea frontală a două fronturi de topitură la un unghi $\theta < 135^\circ$ și care nu au o curgere ulterioară;
- *linii curgătoare* calde „*flowing*” care apar prin unirea a două fronturi de topitură la un unghi $\theta > 135^\circ$ și care continuă să înainteze.

În Figura 1.1 se evidențiază cele două tipuri de linii de sudare care apar în timpul injectării reperelor din materiale polimerice termoplaste. Reperul din figură are prevăzută în mod intenționat un obstacol paralelipipedic pentru evidențierea și favorizarea apariției liniilor de sudare. Frontul de topitură se împarte în două în dreptul obstacolului, pentru ca după ocolirea acestuia să se reunească formând în primă fază linia de sudare inertă și ulterior linia de sudare curgătoare.

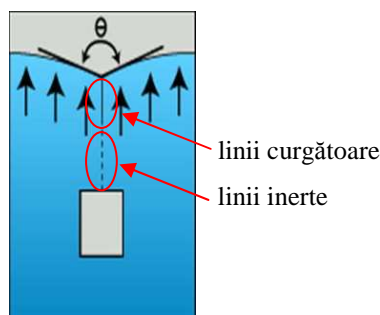


Figura 1.1. Formarea liniilor de sudare¹

Bociaga [17] a definit liniile de sudare ca fiind întâlnirea a două fronturi de topitură sub un unghi mai mic de 135° , în cazul contrar acesta considerând că se poate vorbi de linii de topitură. Rezultatele umplerii cavității matriței au arătat că dacă timpul de injectare ar fi suficient de mare, presiunea topiturii ar crește și ea, iar liniile de curgere nu ar mai fi vizibile. Experimental s-a remarcat că liniile de curgere sunt mai proeminente în capătul opus canalului de alimentare și dispar de la canalul de alimentare spre capătul cuibului odată cu creșterea timpului de injectare. Concluziile studiului constau în faptul că, liniile de curgere pot fi vizualizate atât în condițiile unor viteze de injectare scăzute cât și în cazul unor viteze ridicate, apariția liniilor de sudare fiind favorizată de existența obstacolelor în special atunci când acestea sunt în imediata vecinătate a pereților matriței. Apariția liniilor de curgere scade odată cu creșterea timpului de injectare sau scăderea grosimii pereților și rezultatele din simulări nu pot anticipa fenomenul fluxului de curgere din zona canalului de alimentare și nici fluxul secundar de curgere din colțurile cuiburilor.

Utilizând metoda Taguchi, **Liu** [18] a demonstrat faptul că temperatura matriței și temperatura topiturii sunt principalii factori care influențează proprietățile liniilor de sudare pentru materialele termoplaste injectate în matriță. De reținut este și faptul că rezistența liniilor de sudare depinde nu numai de proprietățile materialului și condițiile de procesare ci și de metoda de testare aplicată [19].

Tomari [20] a explicat stuctura fisurii în *V* „*V notch structure*” și efectul acesteia pe un polystiren, *PS* injectat în matriță. Rezultatele au condus la faptul că efectul de fisură *V* este determinat de slaba adeziune dintre suprafețele fronturilor de topitură. O altă cauză o poate reprezenta golurile de aer dintre unirea a două fronturi de topitură [21], contracțiilor mari datorate orientării moleculare foarte mari indusă la sfârșitul umplerii [15] cât și contracției volumetrice din timpul răcirii [22]. Liniile de sudare sunt mai sensibile la starea de curgere locală decât la condițiile de prelucrare globale [15].

¹ preluată din [16].

Chien [23] a studiat efectul condițiilor de prelucrare asupra rezistenței mecanice a liniilor de sudare. Acesta a efectuat experimente în care a injectat epruvete de tracțiune de trei grosimi diferite folosind unul sau două canale de alimentare pentru a obține repere cu și fără linii de sudare. În urma experimentelor a ajuns la concluzia că, atât creșterea temperaturii topiturii și matriței cât și mărirea vitezei de injectare cresc considerabil rezistența mecanică a liniilor de sudare. În schimb, rezistența mecanică a liniilor de sudare este mai scăzută în cazul reperelor cu pereți subțiri decât în cazul celor cu pereți convenționali.

1.4.2. Stadiul actual privind deformațiile reperelor cu pereți subțiri injectate în matriță

Deformațiile materialelor polimerice reprezintă rezultatul contracțiilor diferențiate după cele trei axe de coordonate, induse de tensiunile reziduale din timpul răcirii în matriță a reperelor injectate (Figura 1.2). În mod ideal contracțiile unui reper se doresc a fi uniforme după toate axele pentru a putea controla cota finală a repelui, însă în producție acest lucru nu se întâmplă tot timpul, fapt care determină studii și experimente pentru a înțelege mai bine acest fenomen complex. Fenomenul apariției deformațiilor devine cu adevărat un defect de fabricație atunci când acestea afectează precizia și stabilitatea dimensională a reperului injectat prin abaterea de la cota și toleranța valorii contracției prevăzute la proiectare.

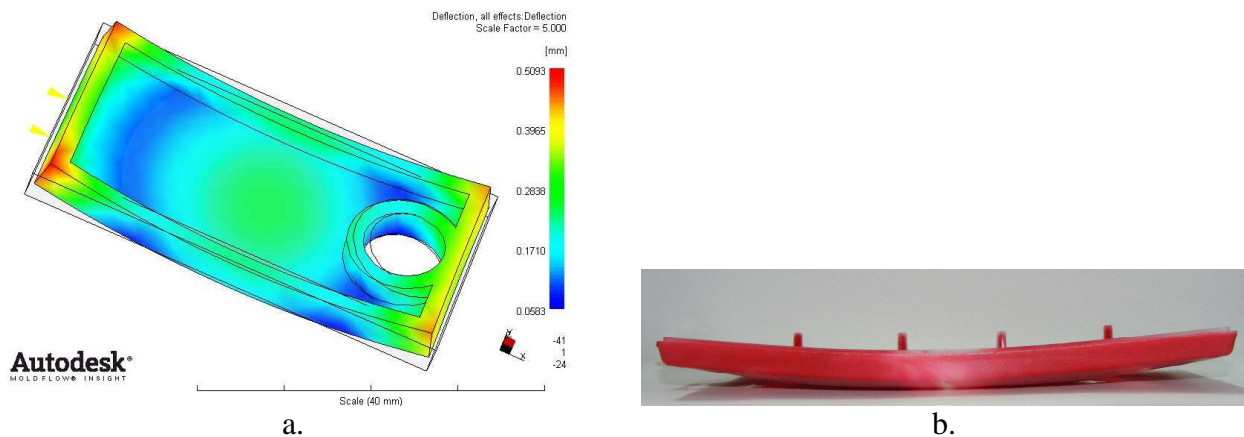


Figura 1.2. Deformații datorate efectul contracțiilor și condițiilor de prelucrare:
a. simulare numerică în programul Moldflow; b. exemplu real.

1.4.2.1. Influența geometriei reperului, a structurii materialului și a parametrilor de proces asupra deformațiilor

Geometria reperului, structura reperului și parametrii de proces influențează mărimea deformațiilor după cum urmează:

- *Variații în grosimea pereților reperului.* Dacă variațiile în grosime ale pereților matriței nu au viteze de răcire diferite vor rezulta niveluri de cristalizare diferențiate între pereții reperului. Putem afirma faptul că vom obține contracții volumetrice mari la niveluri de cristalizare ridicate pentru domenii de răcire lente. Aceste contracții volumetrice ulterioare vor induce în reper deformații. În urma răcirii complete zonele cu pereți mai groși vor avea deformații mai mari față de zonele cu pereți mai subțiri datorită contracțiilor diferențiate la răcire [24].

- *Structura și anizotropia materialului.*

Materialele amorfe au de obicei contracții mici, izotopice. Materialele cu un grad ridicat al orientării moleculare pe o anumită direcție determină o contracție asimetrică, mult mai mare pe direcția orientării moleculare decât pe direcția transversală.

Materialele semicristaline au contracții mult mai mari față de materialele amorfe datorită reducerii volumului în timpul cristalizării. Gradul de cristalinitate afectează valoarea contracției. Zonele cu pereți mai groși necesită perioade de răcire mai îndelungate, timp în care materialul cristalizează pe o perioadă mai lungă de timp [24].

- *Prezența ranforsărilor în matricea polimerică.* Matricile polimerice care prezintă ranforsări au o tendință total inversă (la 180°) a deformațiilor față de deformațiile materialului de bază mai ales în cazul în care configurația reperului prezintă și nervuri pentru mărirea rezistenței structurii.

- *Parametrii de proces.* Parametrii de proces au și ei o influență foarte importantă asupra contracțiilor. Creșterea temperaturii matriței, a temperaturii topiturii și a grosimii pereților determină o creștere a contracțiilor, în timp ce creșterea presiunii și timpul de menținere determină o scădere a valorilor contracțiilor. La valori mici și mari ale vitezei de injectare există o tendință de creștere a valorii contracțiilor.

Tang [25] a studiat deformațiile unui reper cu pereți subțiri confecționat dintr-un acrilonitril butadien stiren, *ABS* utilizând metoda de planificare și reducere a numărului de experimente Taguchi. În urma prelucrării rezultatelor experimentale au fost obținuți parametrii optimi de injectare pentru care deformațiile reperului sunt minime și anume: temperatura topiturii 240°C; timpul de umplere 0,5s; presiunea de menținere 90% din valoarea presiunii maxime de injectare și timpul de menținere 0,6s. Dintre acești parametri temperatura topiturii s-a dovedit a fi cel mai influent factor asupra deformațiilor reperului și timpul de umplere cel mai puțin influent factor.

Chen [26] a utilizat programul de analiză cu elemente finite Moldflow și metoda de planificare și reducere a numărului de experimente Taguchi pentru studiul minimizării deformațiilor unui reper cu pereți subțiri injectat dintr-o poliamidă, *PA*. Rezultatele studiului au determinat nivelurile optime ale parametrilor experimentali cât și nivelurile optime pentru simularea procesului de injectare astfel încât deformațiile să fie minime.

Huang [27] a studiat parametrii de proces care favorizează apariția deformațiilor în cazul unui reper cu pereți subțiri folosind un plan de experiment Taguchi L_{27} . Rezultatele au arătat faptul că, dintre toți factorii studiați influența cea mai mare asupra apariției deformațiilor o are presiunea de menținere, cu 15,59%, urmată de temperatura matriței, cu 12,14%, temperatura topiturii, cu 10,76% și de timpul de menținere, cu 9,61%, în timp ce factorii cu influența cea mai mică sunt digul de alimentare și timpul de umplere.

Ozcelik [28] a studiat influența presiunii de menținere, a temperaturii matriței și topiturii, a timpului de menținere și răcire, a tipului canalelor de alimentare și a poziției punctului de injectare asupra deformațiilor unui reper cu pereți subțiri din polyacetal, *POM*. Parametrul determinat ca având influența cea mai mare asupra deformațiilor a fost presiunea de menținere cu o influență de 33,7%, urmată de temperatura matriței, cu 21,6%, temperatura topiturii, cu 20,5%, timpul de menținere, cu 16,1%, timpul de răcire, cu 5,1%, tipul canalelor de alimentare, cu 1,5% și punctul de injectare cu 1,3%. După implementarea procesului de optimizare, deformațiile reperului realizat au fost minimizezate cu aproximativ 51%.

Sánchez [29] a studiat deformațiile a două repere cu forme diferite: un pahar și o cutie dreptunghiulară. Parametrii care au fost variați pentru a determina contribuția acestora asupra deformațiilor au fost: temperatura topiturii, timpul de răcire și condițiile de răcire. Pentru fiecare linie experimentală a ambelor repere au fost injectate zece repere și au fost lăsate să se deformeze liber mai multe ore până ce au atins temperatura mediului ambiant dintre care doar la cinci au fost măsurate deformațiile. Măsurarea deformațiilor s-a realizat cu ajutorul unui scanner laser, realizându-se fără contact. Rezultatele studiului au arătat că deformațiile ambelor repere cresc odată cu creșterea temperaturii topiturii și scad odată cu creșterea timpului de răcire. Prin comparație, deformațiile celor două repere sunt mai pronunțate la reperul dreptunghiular decât la cel circular iar cel mai important factor în minimizarea deformațiilor este timpul de răcire. Temperatura topiturii este cel mai puțin important factor, în timp ce debitul fluidului de răcire este neglijabil.

1.4.3. Stadiul actual privind determinarea lungimii de curgere pentru materialele polimerice termoplaste

Alături de viscozitate și indicele de curgere o altă proprietate importantă pentru reperele cu pereți subțiri este reprezentată și de lungimea de curgere. Funcție de aceasta se poate stabili dacă un anumit material sau anumiți parametri de proces sunt recomandați a fi utilizați pentru a obține

repere fără defecte de injectare, în mare parte datorate umplerii incorecte sau incomplete a cuiburilor matriței.

Lungimea de curgere este definită ca fiind distanța maximă de la canalul de alimentare până la cel mai îndepărtat punct situat pe secțiunea transversală a reperului. În general, producătorii de materiale polimerice termoplaste testează lungimile de curgere pentru materialele furnizate cu ajutorul matrițelor în serpentine sau cu ajutorul matrițelor spirală. Testarea materialelor pentru obținerea lungimilor de curgere se realizează la diferite valori ale temperaturii matriței și topiturii, viteze și presiuni de injectare etc. Astfel, în funcție de fiecare material, este obținută experimental lungimea maximă de curgere pentru anumite condiții de testare.

1.4.3.1. Influența parametrilor de injectare, a grosimii pereților reperului și a digului de alimentare asupra lungimii de curgere

Lungimea de curgere este influențată de parametrii de injectare, grosimea pereților reperului și digul de alimentare astfel:

- Creșterea temperaturii topiturii și a temperaturii matriței determină o scădere a rezistenței la înaintarea a frontului de topitură datorită scăderii viscozității materialului, rezultând în final o lungime de curgere mai mare;

- Creșterea presiunii de injectare sau a vitezei de injectare determină deasemenea o scădere a rezistenței la înaintarea a frontului de topitură având același efect ca și în cazul creșterii temperaturii topiturii și anume, o lungime de curgere mai mare;

- Grosimea pereților unui reper este primordială în obținerea unei lungimi de curgere cât mai bune. Scăderea grosimii pereților reperelor determină o scădere a lungimii de curgere. Acest aspect va trebui compensat ori prin creșterea temperaturilor de injectare ori prin creșterea presiunilor sau vitezelor de injectare;

- Dimensiunea digului de alimentare are o influență importantă în stabilirea lungimii de curgere. Creșterea secțiunii transversale a digului de alimentare va determina o creștere a lungimii de curgere în timp ce scăderea secțiunii transversale a acestuia va determina blocarea înaintării frontului de topitură în cuibul matriței.

Cel mai simplu mod de a introduce în studii influența grosimii cavității este acela de a folosi inserții metalice (cazul cel mai frecvent) sau utilizarea de plăci cu miezuri interschimbabile. Astfel, în urma acestor teste de curgere este obținută injectabilitatea diferiților polimeri termoplastici pentru anumite regimuri de injectare și la diferite grosimi ale cavității matriței.

Proiectarea reperelor și a matrițelor doar pe baza rezultatelor testelor de curgere în matrițele spirală și/sau în serpentine poate fi greșită pentru garantarea succesului unei aplicații. Rezultatele obținute în urma testelor de curgere reprezintă lungimea maximă care o poate parcurge un material în urma injectării printr-un canal fără a întâlni obstacole în respectivele condiții de prelucrare. Rareori, o aplicație prezintă condițiile unei curgeri simple prin canale, ceea ce face dimensionarea unui reper cu formă complexă utilizând valorile maxime să fie în general riscantă, mai ales dacă frontul de topitură mai întâlnește și obstacole în înaintarea sa [30].

Jones [31] a pus la punct o metodă litografică pentru măsurarea lungimii de curgere utilizând un reper de forma unei spirale arhimedice de secțiune dreptunghiulară. Epruvetele injectate au fost scanate cu ajutorul unui scanner, imaginile captate fiind importate în AutoCAD pentru măsurarea lungimii spiralelor prin intermediul unei construcții de linii și arcuri. La fiecare 25,4 mm lungimi ale spiralei arhimedice au fost practicate canale pe matriță pentru ușurarea măsurătorilor. Astfel pentru măsurarea lungimii de curgere s-au înmulțit numărul de sectoare complete cu 25,4 mm rămânând de calculat și adăugat distanța ultimului sector adică distanța până la cel mai îndepărtat punct de pe fața plană a spiralei. Măsurarea sectorului incomplet s-a realizat prin două metode de măsurare a lungimii, utilizând imaginile importate în AutoCAD. Prima metodă stabilește lungimea de curgere pe muchia exterioară în timp ce a doua metodă stabilește lungimea de curgere pe zona mediană. Măsurători similare au fost realizate și cu ajutorul unui proiector cu un dispozitiv de citire digitală atât pe muchia exterioară cât și pe linia mediană.

Validarea măsurătorilor s-a realizat în urma testelor de calibrare pentru cele două metode iar diferențe între rezultatele medii au fost de 0,55%.

Pentru măsurarea lungimii de curgere pe muchia exterioară între metoda AutoCAD și cea a proiecteurului a fost sesizată a diferență între măsurători de 0,09% în timp ce pentru linia mediană au fost înregistrate diferențe de 0,07% între cele două metode.

Studiul a demonstrat faptul că se pot măsura cu precizie foarte bună dimensiuni ale obiectelor utilizând atât metoda propusă cu un scanner cât și cu programul AutoCAD. Metoda de măsurare litografică propusă are avantajul că este mult mai rapidă față de metoda în care este utilizat un proiector, dar are dezavantajul major că se pot măsura doar obiecte plane.

1.5. Determinarea proprietăților reologice ale materialelor polimerice termoplaste

Dezvoltarea industriei maselor plastice din ultimii ani a determinat apariția a numeroși produși polimerici noi, cu proprietăți dintre cele mai variate. În prezent, materialele polimerice acoperă mai toate domeniile, ajungând să înlocuiască progresiv materialele clasice datorită proprietăților remarcabile pe care aceste noi materiale le prezintă. Comportamentul acestor materiale polimerice noi necesită studii aprofundate pentru determinarea legilor de material din punct de vedere mecanic, termic, reologic, pVT (presiune-volum-temperatură), optic și/sau electric.

Cunoașterea comportamentului reologic al materialelor polimerice este foarte important, și absolut necesare a fi cunoscute pentru realizarea de simulări numerice cât mai precise care să confirme rezultatele experimentale. În general, determinarea curbelor reologice se realizează pe viscozimetre, reometre rotative și capilare, însă, de curând aceste proprietăți se pot determina și pe matrițe cu configurații speciale (tip halteră, tip spirale arhimedice, în serpentine etc.) care au introduse în construcția lor, la suprafața de contact minim doi traductori de temperatură și doi de presiune [32, 33], domeniile de măsurare a viscozității materialelor polimerice variind în intervalul $10^{-2} \div 10^5 Pa s$.

1.5.4. Studii privind determinarea vitezei de forfecare aparente, a viscozității aparente și a viscozității de forfecare

Martinez [32] a studiat comportamentului reologic caracteristic procesului de decorare în matriță utilizând o matriță care avea configurația unei spirale arhimedice cilindrice, în care au fost introduși pe poziții diferite doi traductori de presiune (la 60 mm și 144 mm față de canalul de alimentare). După setarea parametrilor de proces și verificarea ipotezei fluxului izoterm, Martinez a reușit să determine viteza de forfecare aparentă, γ_{ap} și viscozitatea aparentă, η_{ap} ; în timp ce cele șase constante ale modelului *Moldflow second order* au fost determinate utilizând un program de aproximare matematic. Validarea rezultatelor numerice simulate cu cele șase constante ale modelului reologic a fost realizată prin comparație cu rezultatele experimentale. Pentru cazurile în care au existat diferențe considerabile, Martinez a fost propusă și aplicat o corecție privind apariția stratului înghețat. În final a fost recalculată viteza de forfecare și viscozitatea aparentă, iar cu noii coeficienți ai modelului reologic au fost reluate simulările pentru validarea rezultatelor.

1.6. Concluzii generale privind stadiul actual al cercetărilor în domeniul injectării reperelor cu pereți subțiri

Dezvoltarea din ultimii ani a industriei maselor plastice dar și a tehnicii și tehnologiilor de testare a permis și necesitat caracterizarea comportamentului reologic, mecanic sau termic a unui număr tot mai mare de materiale polimerice termoplaste.

Calitatea rezultatelor din simulările numerice ale operației de injectare în matriță depinde în foarte mare măsură de cunoașterea comportamentului la curgere a materialului utilizat în simulări. Astfel, programele dedicate de simulare numerică pot oferi soluții cât mai aproape de realitate numai dacă sunt utilizate modele care să descrie precis comportamentul materialelor.

Determinarea comportamentului la curgere a unui material polimeric termoplastic se poate realiza pe mai multe tipuri de aparate, cele mai frecvente și utilizate fiind sunt viscozimetrele, reometrele rotative și reometrele capilare. Domeniul de măsurare al vitezelor de forfecare pentru aceste echipamente este între $(10^{-2} \div 10^2) [s^{-1}]$ pentru reometrul rotativ în timp ce la reometrul capilar viteze de forfecare ajung până la $10^7 [s^{-1}]$. Determinarea corectă a proprietăților la curgere se realizează numai după aplicarea unui set de corecții matematice dintre care amintim: corecția Bagley și Weissenberg-Rabinowitsch, aplicate pentru determinarea valorilor tensiunii de forfecare reale și a viscozității reale.

În afară de proprietățile mai sus amintite, în simulările numerice sunt necesare a fi cunoscute și proprietățile $p\nu T$ pentru studiul compresibilității materialelor în timpul etapei de menținere precum și pentru cunoașterea contracțiilor și deformațiilor reperelor după eliminarea acestora din matriță. Actualmente, determinarea acestor proprietăți $p\nu T$ se realizează utilizând metode directe chiar pe mașinile de injectat folosind matriței speciale de testare echipate cu traductori de temperatură, presiune și deplasare sau pe standuri de testare. Avantajul major al acestor metode directe îl constituie faptul că determinarea proprietăților $p\nu T$ față de proprietățile la curgere se realizează în condiții care redau fidel condițiile industriale de injectare. Dintre metodele de determinare a proprietăților $p\nu T$ amintim: tehnica piston-matriță, tehnica constrângerii fluidului sau tehnicile unde sunt folosite matrițe speciale (de tip dilatometru, pahar sau cameră-capilar).

Toate tehnicile mai sus amintite reprezintă metode de determinare a proprietăților reologice sau $p\nu T$. Pentru a bună încredere a rezultatelor experimentale, cele mai indicate metode a fi utilizate pentru determinarea proprietăților le reprezintă metodele directe datorită condițiilor de testare care reproduc condițiile industriale de injectare.

Cele mai recente cercetări în domeniul formării și rezistenței liniilor de sudare a reperelor cu pereți subțiri injectate în matriță din materiale polimerice termoplaste au evidențiat faptul că:

- Morfologic pot fi distinse două tipuri de linii de sudare: linii de sudare inerte (reci sau neprogressive) formate prin unirea frontală a două fronturi de topitură la un unghi mai mic de 135° și care nu au o curgere ulterioară și linii de sudare curgătoare (calde) care apar prin unirea a două fronturi de topitură la un unghi mai mare 135° și care continuă să înainteze;

- Dintre parametrii de injectare, temperatura topiturii și matriței împreună cu presiunea și viteza de injectare joacă rolul cel mai important asupra apariției și rezistenței liniilor de sudare. Astfel, o creștere a valorilor acestor parametri va determina o linie de sudare mai rezistentă și cu o lungime mai mică;

- Creșterea vitezei de injectare crește considerabil rezistența liniilor de sudare;

- Creșterea temperaturii topiturii pentru a menține frontul de material cât mai cald la înaintarea între pereții matriței conduce la o scădere a rezistenței liniei de sudare în imediata apropiere a temperaturii de degradare a materialui;

- Rezistența liniilor de sudare depinde nu numai de proprietățile materialului și condițiile de procesare ci și de metoda de testare aplicată sau orientarea moleculară;

- Rezistența liniilor de sudare este mai scăzută în cazul reperelor cu pereți subțiri decât în cazul celor cu pereți convenționali;

- Presiunea și temperatura topiturii sunt minime în zona fuziunii fronturilor de topitură iar produsul are o calitate relativ redusă în această zonă datorită faptului că topitura nu se poate contopi în întregime la presiuni și temperaturi scăzute;

- Creșterea în adâncime a crestăturii V determină scăderea rezistenței liniei de sudare;

- Formarea liniilor de sudare și relațiile dintre ele pot fi considerate punctul de plecare pentru problemele termo-reologice ajutând totodată la o mai bună înțelegere a mecanismelor de formare a liniilor de sudare.

În concluzie, cel mai important factor în apariția liniilor de sudare îl reprezintă temperatura și continuitatea frontului de topitură, reducea riscului apariției acestora realizându-se prin minimizarea obstacolelor din fața frontului de topitură, poziționarea corectă a canalelor de alimentare dar și reducerea la minim a numărului canalelor de alimentare.

Datorită faptului că liniile de sudare sunt defecte greu de eliminat (dacă nu imposibil în unele cazuri) principalele direcții de studiu în procesul de injectare în matriță a materialelor polimerice termoplaste se concentrează atât asupra creșterii rezistenței mecanice a acestora cât și asupra predicției și controlului poziției lor, prin realizarea de simulări numerice și poziționarea convenabilă a canalelor de alimentare.

Cele mai recente cercetări în domeniul deformațiilor reperelor cu pereți subțiri injectate în matriță din materiale polimerice termoplaste au evidențiat faptul că:

- Principalele cauze în apariția deformațiilor sunt reprezentate de instabilitatea contracțiilor și de valoarea tensiunilor reziduale din reper generate în urma procesului de injectare;

- Deformațiile cresc odată cu creșterea temperaturii topiturii, temperaturii matriței sau grosimea pereților și scad odată cu creșterea timpului de răcire, timpului de menținere sau presiunii de menținere;

- Funcție de complexitatea geometrică a reperului, cei mai influenți parametri de injectare asupra deformațiilor sunt: presiunea de menținere, temperatura matriței, temperatura topiturii, timpul de menținere și timpul de umplere, în timp ce influența cea mai mică asupra deformațiilor o are forma și dimensiunile digului de alimentare, punctul de injectare, debitul fluidului de răcire și în unele cazuri timpul de umplere;

- Programele de analiză cu elemente finite și metoda de planificare a experimentelor Taguchi sunt metode eficiente în studiul și optimizarea deformațiilor reperelor injectate în matriță;

- Deformațiile sunt mai pronunțate la reperate dreptunghiulare decât la cele circulare;

- Prin implementarea proceselor de optimizare, deformațiile reperelor pot fi minimizează cu până la 50% din valoarea lor inițială.

Tendința actuală a mediului tehnico-economic este de a realiza reperate cu grosimi ale pereților din ce în ce mai mici ceea ce face ca subiectul studiului deformațiilor acestor reperate să fie de mare actualitate.

Cele mai recente cercetări privind curgerea și determinarea lungimii de curgere a reperelor cu pereți subțiri injectate în matriță din materiale polimerice termoplaste au evidențiat faptul că:

- În general, producătorii și cercetătorii în domeniul materialelor polimerice termoplaste testază lungimea de curgere pe matrițe cu configurații speciale de tip spirală arhimedică sau pătratice, în serpentine, în zig-zag, tip potcoavă etc;

- Cei mai importanți factori care intervin în procesul de testare a lungimii de curgere sunt reprezentați de: temperatura matriței și a topiturii, presiunea și viteza de injectare, secțiunea transversală a reperului și dimensiunile digului de alimentare;

- Măsurarea lungimii de curgere se poate realiza utilizând: metoda litografică prin scanarea epruvetei și introducerea imaginii în programe CAD, cu ajutorul unui proiector prevăzut cu un dispozitiv de citire digitală sau cu ajutorul metodei constanței volumelor atunci când se cunoaște densitatea materialului injectat și secțiunea transversală a epruvetei;

- Pentru ușurarea măsurătorilor, epruvetelor li se poate realiza direct din construcția matriței sectoare marker cu lungimi cunoscute pentru ca în final măsurătoarea să se realizeze doar la sectorul incomplet la care se adaugă lungimea sectoarelor complete.

Testarea în vederea obținerii lungimii de curgere nu garantează succesul unei aplicații, rezultatele obținute având un rol mai mult informativ despre injectabilitatea unui anumit material. Bineînțeles, pentru aplicațiile simple unde nu există obstacole importante în fața frontului de topitură sau unde complexitatea reperului nu este foarte mare, rezultatele testării lungimii de curgere pot fi suficiente însă nu putem afirma același lucru și pentru reperatele cu configurații complexe unde obstacolele în calea frontului de topitură sunt numeroase. În acest caz, în sprijinul proiectantului de matrițe intervin programele de simulare și analiza numerică dar numai după ce se cunosc principalele caracteristici termice, mecanice și reologice necesare realizării simulării curgerii unui anumit material.

Testarea lungimii de curgere este și va rămâne o problemă de actualitate datorită competiției industriale tot mai acerbă dintre producătorii de mase plastice pentru obținerea de materiale noi care să le confere acestora plusuri tehnologice.

1.7. Scopul, obiectivele și direcții de cercetare ale tezei de doctorat

În urma studiului bibliografic a fost identificat faptul că proiectarea și optimizarea aplicațiilor inginerești la injectarea în matriță a reperelor cu pereți subțiri se realizează întotdeauna funcție de grosimea pereților reperelor cât și de gradul de injectabilitate ale materialelor utilizate.

Datorită faptului că pereții reperelor sunt foarte subțiri, frontul de topitură ce va curge printre pereții matriței se va solidifica foarte repede, apărând aproape instant stratul înghețat la contactul topiturii de polimer cu pereții matriței. Acest lucru va diminua și mai mult dimensiunea canalului printre care curge frontul topiturii de polimer, apărând la injectare probleme cu privire la umplerea cuiburilor matrițelor.

Pe lângă aspectele mai sus amintite, reperatele cu pereți subțiri realizate din materiale polimerice termoplaste injectate în matrițe sunt în marea lor majoritate reperate cu configurații complexe, ceea ce face și mai complicată curgerea topiturilor de polimeri. Complexitatea geometrică a acestor reperate favorizează apariția defectelor la injectare, cele mai importante și mai greu controlabile fiind reprezentate de: umplerile incomplete, deformațiile reperului după demulare, golurile de aer din reper, liniile de sudare și tensiuni remanente în materialul polimeric solidificat.

Corecția, controlul și studiul acestor defecte este în continuare de mare actualitate datorită scăderii tot mai accentuate a grosimii pereților reperelor. O reală problemă de rezistență a reperelor cu pereți subțiri injectate în matriță apare datorită faptului că, odată cu scăderea grosimii pereților scade și rezistența liniilor de sudare, fiind mai pronunțată la reperatele cu pereți subțiri față de reperatele cu pereți convenționali.

O altă problemă deosebit de importantă pentru reperatele cu pereți subțiri injectate în matriță din materiale polimerice termoplaste este determinată și de gradul de injectabilitate materialelor utilizate. Lungimea de curgere definită ca distanța maximă de la canalul de alimentare până la cel mai îndepărtat punct situat pe secțiunea transversală a reperului este o proprietate caracterizată în mare parte de valoarea viscozității materialelor. Cercetările în domeniu au încercat și chiar au formulat o legătură între lungimea de curgere și viscozitate, concretizată prin legea Hagen-Poiseuille's.

În urma studiului bibliografic prezenta lucrare își propune să abordeze și să studieze probleme legate de:

- Aplicarea tehnicilor de optimizare pentru minimizarea deformațiilor reperelor cu pereți subțiri;
- Identificarea proprietăților mecanice pe probe prelevate din reperatele cu pereți subțiri injectate în matriță;
- Identificarea posibilităților de creștere a rezistenței mecanice pentru reperatele cu pereți subțiri și atribuirea de proprietăți de semiconductori;
- Optimizarea curgerii frontului de topitură la injectarea reperelor cu pereți subțiri;
- Modelarea și simularea numerică a procesului de injectare pentru reperatele cu pereți subțiri.

Obiectivele generale ale tezei de doctorat constau în:

- Identificarea influenței și contribuției procentuale a parametrilor de injectare asupra deformațiilor reperelor cu pereți subțiri;
- Compararea rezultatelor testelor realizate pe probe prelevate ce cele obținute pe probe standardizate direct injectare;
- Determinarea concentrației de *MWCNT* pentru care proprietățile mecanice și electrice sunt maximizate;
- Studiul lungimii de curgere în matrițe speciale de testare și determinarea presiunii și temperaturii la interfața reper-matriță pentru reperatele cu pereți subțiri. Compararea rezultatelor experimentale cu cele numerice.

Capitolul 2

Metodologia cercetărilor teoretice și experimentale

Pe baza studiului bibliografic prezentat în Capitolul 1, cercetările teoretice și experimentale întreprinse au fost axate pe studiul minimizarea și/sau înlăturarea principalelor defecte care apar la injectarea reperelor cu pereți subțiri determinând în același timp comportamentul la curgere, termic, mecanic și electric pentru materialele polimerice termoplaste utilizate în cercetări.

Lungimea de curgere cât și presiunea și temperatura la interfața reper-matriță au fost determinate pentru un număr de șase materiale polimerice termoplaste funcție de parametrii de injectare variați.

Deformațiile unui reper cu pereți subțiri au fost studiate de-a lungul muchiilor longitudinale, proprietățile mecanice ale acestui reper fiind determinate și comparate cu rezultatele obținute pe probe standardizate.

Proprietățile mecanice ale nanocompozitului cu matrice polimerică de polipropilenă ranforsat cu nanotuburi de carbon cu pereți multipli au fost determinate utilizând două metode de testare și anume încercarea la tracțiune și indentare (compresiune inversă). La acest nanocompozit au mai fost determinate și proprietățile electrice utilizând testul de rezistență la izolație.

Metodologia cercetărilor teoretice și experimentale este prezentată în Figura 2.1.

Pentru determinarea comportamentului termic și a punctelor critice ale materialelor utilizate în cercetări au fost efectuate analize termice de calorimetrice cu scanare diferențială, *DSC*. Astfel, au fost determinate valorile temperaturii de topire, de cristalizare și de eliminarea din matriță, a entalpiei la topire și cristalizare, cristalinitatea și intervalul de injectare pentru materialele utilizate în cercetări.

Ulterior, pentru determinarea comportamentului la curgere a materialelor utilizate în cercetările experimentale au fost realizate studii, privind analiza indicelui de curgere și determinarea energiei de activare termică utilizând un plan de experiment care a presupus testarea materialelor la cinci mase de testare în combinație cu cinci temperaturi de testare.

Într-o a treia etapa a fost injectat un reper cu pereți subțiri după un plan de experiment de tip Taguchi L_9 care a presupus injectarea acestuia la trei niveluri ale temperaturii topiturii, temperaturii matriței, vitezei de injectare și presiunii de menținere. La acest reper a fost urmărită și studiată atât influența parametrilor de injectare asupra deformațiilor cât și determinarea parametrilor semnificativi și contribuția acestora asupra deformațiilor. Ulterior, din reper au fost prelevate în vederea testării mecanice la tracțiune, epruvete tip halteră cu geometria conform procedurii ISO 527, rezultatele fiind comparate cu cele obținute pe epruvete injectate direct în matriță.

A patra etapa a presupus proiectarea și realizarea unei matrițe spirală cu două miezuri de formare care asigura injectarea de repere spirală la trei grosimi diferite, în vederea determinării experimentale a lungimii de curgere și a temperaturii la interfața reper – matriță. Pentru început, lungimea de curgere a fost determinată după un plan de experiment extins în care au fost variați patru parametrii la trei niveluri pentru două materiale, după care, determinarea experimentală a lungimii de curgere, a temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță a fost reluată și realizată după un plan de experiment restrâns în care au fost variați doar parametrii semnificativi determinați în urma analizei statistice după planul extins. Pentru determinarea temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță, matrița a fost prevăzută cu 18 alezaje în care au fost introduse doi traductori de temperatură și doi traductori de presiune, restul alezajelor fiind blocate cu cepuri. Pe toată durata testelor, traductorii de presiune au fost poziționați între traductorii de temperatură pentru a fi verificată curgerea izotermă a frontului de topitură. Achiziția datelor de la traductori a fost realizată utilizând un soft de achiziție de date scris în programul LabView.

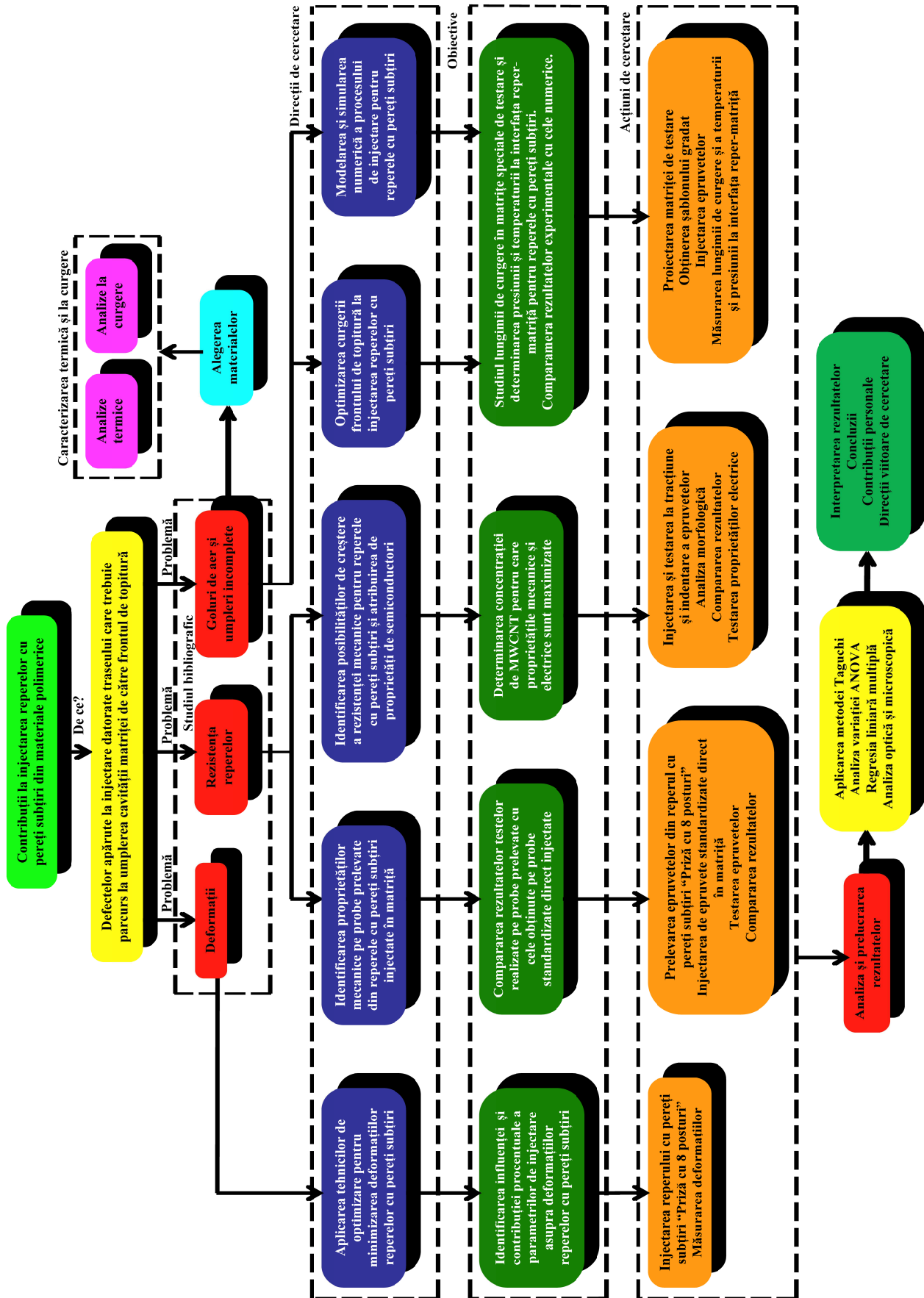


Figura 2.1. Reprezentarea schematică a modului de realizare a cercetărilor doctorale

Următoarea etapă a studiului a presupus injectarea de repere halteră cu geometria conform procedurii ISO 527, realizate dintr-un material nanocompozit cu nanotuburi de carbon cu pereți multipli la trei concentrații masice, în vederea determinării la tracțiune și compresiune inversă (indentare) a influenței concentrației de nanotuburi de carbon din matricea polimerică asupra proprietăților mecanice. Suplimentar în cadrul testelor de indentare a fost studiată și variația proprietăților mecanice de-a lungul lungimii de curgere a reperului. Fiind vorba de un nanocompozit ranforsat cu nanotuburi de carbon cu pereți multipli, acesta a fost testat și electric în vederea determinării proprietăților electrice funcție de concentrația de nanotuburi de carbon .

Ultima etapă a cercetărilor a presupus realizarea de simulări numerice în vederea comparării rezultatelor numerice cu cele experimentale. Astfel au fost realizate simulări numerice pentru determinarea lungimii de curgere și a temperaturii și presiunii la interfața reper-matriță utilizând două programe: Autodesk Moldflow Insight 2010 și Moldex3D.

În urma analizei și interpretării statistice a tuturor rezultatelor numerice și experimentale au fost desprinse concluziile cercetărilor și direcțiile viitoare de cercetare.

Capitolul 3

Materiale, echipamente și planificarea experimentelor

3.1. Materiale utilizate în cadrul cercetărilor

În cadrul cercetărilor au fost utilizate un număr de șase materiale polimerice termoplaste: o polietilenă de înaltă densitate, *HDPE*, o polietilenă de joasă densitate, *LDPE*, o polipropilenă, *PP* și un nanocompozit ranforsat cu nanotuburi de carbon cu pereți multipli, *MWCNT* cu trei concentrații diferite. Matricea polimerică a nanocompozitului în care au fost înglobate nanotuburile este din *PP*, în această fiind introduse *MWCNT* în proporții masice de 1, 3 și 5 wt.%. Motivația alegerii acestor materiale a constat în larga lor posibilitate de utilizare pe plan mondial în aplicațiile industriale dar și datorită nivelului ridicat al volumului de producție pentru aceste materiale.

3.2. Determinarea experimentală prin analiza calorimetrică cu scanare diferențială, *DSC* a caracteristicilor care descriu comportamentul termic al materialelor utilizate în cercetări

Analiza termică reprezintă totalitatea metodelor analitice în care sunt investigate proprietățile fizico-chimice ale materialelor la diferite viteze de încălzire, respectiv răcire.

Caracterizarea termică a materialelor polimerice este o etapă extrem de importantă în vederea stabilirii și cunoașterii punctelor termice critice precum: temperatura de topire a polimerului T_t , temperatura de cristalizare T_c sau temperatura de tranziție vitrosă (sticloasă) T_{tranz} . Cunoașterea valorilor acestor temperaturi este foarte importantă pentru reperatele cu pereți subțiri injectate în matriță din materiale polimerice termoplaste datorită proprietăților pe care aceste puncte le pot imprima reperelor injectate. Spre exemplu, la obținerea pieselor complexe cu pereți subțiri injectate în matriță trebuie avut în vedere în special temperatura de topire și temperatura la care are loc cristalizarea datorită faptului că funcție de acestea vor depinde mai departe proprietățile mecanice ale reperului, generate în particular de etapa de cristalizare.

Funcție de temperatura de topire se stabilește temperatura la care un material polimeric se poate injecta astfel încât curgerea frontului de topitură să asigure o umplere completă și compactă a cuibului matriței. De asemenea trebuie să ne asigurăm că această curgere a frontului de topitură nu generează linii de sudare importante în reper și nici goluri de aer care să afecteze integritatea structurală a reperului.

O altă caracteristică foarte importantă pentru reperatele cu pereți subțiri este constituită din grosimea stratului înghețat generat în orice proces de injectare datorită curgerii fântână „*fountain flow*” a frontului de topitură. Acesta i-a naștere la contactul cu pereții mai reci ai matriței și va crește ca dimensiune odată cu scăderea temperaturii frontului de topitură și avansului acestuia. De asemenea o temperatură de injectare scăzută v-a genera la un moment dat o umplere incompletă în cuibul matriței determinată de blocarea traseului de alimentare de statul înghețat. La suprafața de separație dintre stratul înghețat și pereții matriței are loc pentru prima dată apariția și dezvoltarea în reper a formării cristalelor de polimer dar și a lanțurilor moleculare. Funcție de nivelul temperaturii matriței și a topiturii de polimer formarea și dezvoltarea cristalelor are loc pentru o durată mai îndelungată sau mai scurtă. Astfel pentru o menținere mai îndelungată și mai ridicată a temperaturii la interfață, este favorizată dezvoltarea și apariția cristalelor și creșterea lanțurilor moleculare ceea ce determină proprietăți mecanice mai ridicate pentru interfață și structura reperului.

Analiza *DSC*, măsoară căldura schimbată de proba analizată în raport cu o probă de referință, atunci când cele două sunt încălzite cu o viteză constantă, într-un interval de timp-

temperatură dat. Proba de referință este un creuzet gol, inert, din alumina, de același tip cu cel în care se introduce materialul de testare.

Utilizând echipamentul de calorimetrie cu scanare diferențială au fost determinate proprietăți precum temperatura de topire, temperatura de cristalizare, entalpia la topire și cristalizare cât și gradul de cristalinitate al materialelor.

Prelucrarea datelor pentru determinarea acestor proprietăți s-a determinat pe curbele temperatură funcție de fluxul de căldură. În timpul încălzirii/răcirii în materialul polimeric au fost înregistrate variații de flux de căldură asociate sub forma unor puncte de maxim sau minim. Temperatura de tranziție și temperatura de topire a materialelor s-a determinat pe curbele de încălzire, în timp ce temperatura de cristalizare s-a determinat pe curbele de răcire.

În cadrul studiilor, materialele utilizate în cercetări au fost caracterizate termic utilizând calorimetria cu scanare diferențială, DSC teste fiind realizate în conformitate cu cerințele procedurilor ASTM D3418 și ASTM E1269.

Analiza calorimetrică diferențială pentru cele șase materiale analizate s-a realizat pe echipamentul TA Instruments – Q10 în cadrul Laboratorului de Analiză Termică al Centrului de Nanostructuri și Materiale Funcționale al Facultății de Ingineria Materialelor și a Mediului din cadrul UDJ Galați.

Programul de testare a presupus menținerea probei într-un creuzet închis din alumina de 40 μl , izoterm la temperatura T_1 timp de trei minute, după care, în mod dinamic proba a fost încălzită cu o viteză de încălzire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ până la temperatura T_2 . Ciclul de răcire a presupus menținerea probei, izoterm timp de cinci minute, la temperatura T_2 , după care răcirea s-a efectuat dinamic cu o viteză de răcire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, până la temperatura T_1 . Variația fluxului de căldură schimbat de probă cu mediul s-a realizat în raport cu un creuzet gol de 40 μl tip TA T120911 Elveția cu capac tip TA 120824 Elveția, ambele realizate din alumina. Masa probei de testare pentru fiecare experiment a fost de 10 mg, răcirea controlată fiind realizată de sistemul de răcire a echipamentului TA Instruments – Q10. Fiecare linie experimentală din planul de experiment a fost testată la două cicluri de încălzire și două de răcire pentru a determina proprietățile materialului de bază, respectiv a granulelor înainte de injectare cât și comportarea materialului reperului injectat din punct de vedere termic.

3.3. Determinarea experimentală a indicelui de curgere pentru materialele analizate

Indicele de curgere, *MFI* „Melt Flow Index” reprezintă masa de polimer măsurată în g/10 min care curge printr-un capilar (duză) de diametru $2,0955^{+0.0051}_{-0.0051}$ mm și lungime $8,000^{+0.025}_{-0.025}$ mm la o anumită temperatură și sub acțiunea unor mase de testare care acționează prin greutatea proprie asupra unui piston.

Viteza de curgere a topiturii de polimer este o măsură indirectă a greutatei moleculare și a viscozității. O greutate moleculară mică determină o viteză de curgere mare iar o creștere a temperaturii sau masei de testare determină o îmbunătățire a curgerii topiturii datorită scăderii viscozității.

Determinarea *MFI* s-a realizat conform procedurii ISO 1133 și ASTM D 1238 utilizând echipamentul de măsurare a indicelui de curgere Melt Flow Quick Index, CEAST din cadrul Laboratorului pentru Testarea Proprietăților Mecanice, Optice și Termice a Materialelor Polimerice al Centrului de Excelență Cercetare și Dezvoltare în Modelare și Simulare Numerică al Facultății de Mecanică de la UDJ Galați.

Procedura de testare a presupus:

- setarea echipamentului la temperatura de testare și menținerea acesteia pentru o perioadă de până la 15 min pentru uniformizarea temperaturii în cilindrul aparatului, a duzei și a pistonului;
- granulele din material polimeric, însumând între (4 ÷ 8) g, au fost introduse în cilindrul aparatului după care s-a așteptat până la 5 min pentru uniformizarea materialului și eliminarea bulelor de aer din material; această etapă realizându-se cu presarea pistonului pe material (opțional și cu o masă pe piston);

- ulterior, pentru prelevarea probelor sub anumite temperaturi și presiuni de testare, pe capul pistonului s-au poziționat diverse mase de testare standardizate, care împreună cu pistonul însumau mase de 1,2, 2,16, 3,8, 5 și 10 kg;
- prelevarea probelor s-a realizat într-un interval de timp precis, astfel încât lungimea acestora să se încadreze, pe cât posibil în intervalul $(10 \div 20)$ mm;
- pentru determinarea *MFI* a fost utilizată relația (3.1) numai după ce probele au fost cântărite în prealabil cu ajutorul unei balanțe Mettler Toledo.

$$MFI(T, m_{nom}) = \frac{600 \cdot m}{t}, \quad (3.1.)$$

în care:

T este temperatura topiturii de polimer, [$^{\circ}C$];

m_{nom} – masa de testare, [kg];

m – media maselor probelor prelevate, [g];

t – timpul de prelevare a probelor, [s].

Pentru fiecare linie experimentală din planul de experiment, rezultatele *MFI* au fost stabilite în urma calculului mediei a două teste.

Raportând două valori succesive ale *MFI* pentru același material, determinate la aceeași temperatură, dar cu mase de testare diferite, se obține raportul debitelor, *FRR* „Flow Rate Ratio”. Acest indicator este folosit pentru a arăta în ce fel sunt influențate proprietățile reologice ale materialului funcție de distribuția masei moleculare în material.

Utilizând aproximarea Arrhenius [34, 35] și rezultatele *MFI* obținute cu aceeași masă de testare, la mai multe temperaturi, a putut fi determinată energia de activare în două forme.

3.4. Determinare viscozității materialelor termoplaste utilizând testul de determinare a indicelui de curgere

Indicele de curgere reprezintă masa topiturii de polimer care este extrudată print-o duză sub acțiunea unei mase de testare într-un interval de 10 min. Dacă echipamentul de determinare a indicelui de curgere este privit ca un reometru, pe baza teoriei extrudării unui material, debitul de material extrudat la curgere prin duza de testare poate descrie expresiile convenționale ale vitezei de forfecare și tensiunii de forfecare. Astfel în cazul în care indicele de curgere este determinat la diverse temperaturi de testare pentru mase de testare diferite, pe baza teoriei extrudării se poate descrie relația vitezei de forfecare, $\dot{\gamma}$ și a tensiunii de forfecare, τ [36]. Raportând tensiunea de forfecare la viteza de forfecare se poate determina expresia matematică a viscozității unui material polimeric termoplast, η .

3.5. Determinarea experimentală a deformațiilor și optimizarea acestora pentru un reper cu pereți subțiri injectat în matriță

Deformațiile reperelor injectate în matriță din materiale polimerice termoplaste reprezintă rezultatul contracțiilor diferențiate după pe cele trei axe de coordonate, apărând ca urmare a abaterii suprafeței piesei injectate de la geometria proiectată a matriței. Cauzele și principalii factori care conduc la apariția deformațiilor sunt multiple, dintre care amintim: materialul și forma reperului, anizotropia materialelor polimerice, rigiditatea reperului, tensiunile remanente, variații pe direcții paralele și perpendiculare ale dimensiunilor reperului, variații în grosimea pereților reperului, structura și materialul matriței, temperatura neuniformă a matriței, condițiile de injectare, direcția și distanța de curgere, variații ale contracției pe diferite regiuni etc.

Reperele cu pereți subțiri, în special cele cu geometrie complexă au o predispoziție mai mare la apariția deformațiilor față de reperele convenționale. Deformațiile reperelor cu pereți subțiri devin cu adevărat o problemă în momentul în care reperele fac parte dintr-un subansamblu. Pentru a evita eventuale deformații diferențiate ale subansamblelor practica industrială a adoptat soluția injectării acestora (atât cât este permis tehnologic) dintr-o singură cursă a melcului-piston, pe aceeași matriță de injectare care poate avea două sau mai multe cuiburi diferite, în funcție de numărul de subansambluri. Acest lucru este avantajos din cel puțin două puncte de vedere și anume: deformația subansamblurilor va fi comună datorită îmbinării între ele a elementelor, iar la sfârșitul procesului de injectare vom putea vorbi de produse finite și nu de subansambluri. Exemple ale acestei soluții sunt multiple în special pentru industria electrică, electronică și tehnologia informației, în special acolo unde este vorba de carcase ale echipamentelor.

Pentru determinarea experimentală a deformațiilor și optimizarea acestora a fost selectat un reper cu pereți subțiri denumit generic „Priză cu 8 posturi” (Figura 3.1). Acest reper este format din două subansambluri: un capac și un soclu fiind injectat din *PP J900*. Injectarea celor două subansambluri s-a realizat în două cuiburi pe o mașină de injectare model SK 1600-810 la firma S.C. Insta Electric S.A. Focșani. După injectare pentru a studia deformațiile reperelor, acestea au fost lăsate să se deformeze liber 72 de ore, nefiind ansamblat în această perioadă capacul de soclu. Măsurarea deformațiilor reperului s-a realizat în zona canalului de îmbinare dintre capac și soclu de-a lungul muchiilor longitudinale (Figura 3.1).

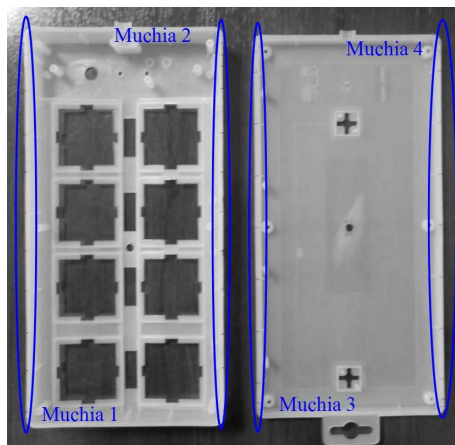


Figura 3.1. Reperul „Priză cu 8 posturi”

Deformațiile muchiilor longitudinale au fost determinate utilizând un proiector de profiluri orizontal, obținându-se deformațiile a 14 puncte pentru capac și 11 puncte pentru soclu. Punctele de măsurare a deformațiilor au fost alese astfel încât să corespundă atât zonelor de interes de la îmbinarea capacului cu soclul cât și la marginea nervurilor de rezistență ale capacului și soclului.

3.6. Obținerea epruvetelor pentru determinarea caracteristicilor care descriu comportamentul mecanic pentru materialele analizate

Cercetările experimentale privind descrierea comportamentului mecanic al materialelor utilizate în cercetări au fost realizate utilizând două tipuri de epruvete de testare cu geometria conform procedurii *ISO 527*. Epruvetele de tip *IB* au fost obținute în două cuiburi prin procesul clasic de injectare în matriță, în timp ce epruvetele de tip *IBA* au fost obținute în patru cuiburi atât prin procesul clasic de injectare în matriță cât și prin prelevarea acestora cu ajutorul unui echipamentului de tăiere cu jet de apă și nisip din soclul „Prizei cu 8 posturi”.

Atât epruvetele de tip *IB* injectate în două cuiburi (Figura 3.2a) cât și epruvetele de tip *IBA* injectate în patru cuiburi (Figura 3.2b) au fost obținute cu ajutorul unei mașini de injectare model Arburg Allrounder 320C Golden Edition. Al doilea set de epruvete de tip *IBA* au fost obținute prin tehnica de tăiere cu jet de apă și nisip pe echipamentul *IMW*. Prelevarea epruvetelor s-a realizat la

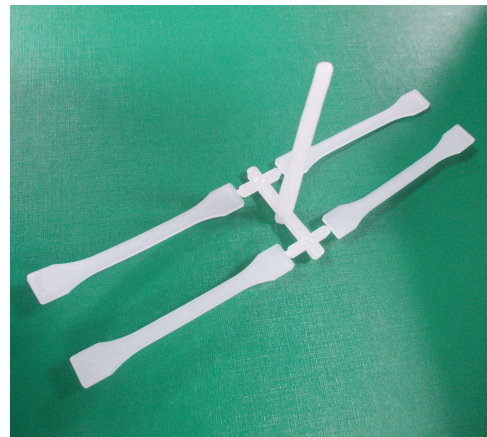
presiuni de 2000 *bar* cu un fir de tăiere de $\text{Ø}0,5 \text{ mm}$ din soclul reperului cu pereți subțiri „Priză cu 8 posturi” obținut prin procesul clasic de injectare în matriță (Figura 3.1). Acest set de epruvete a fost realizat cu scopul de a compara rezultatele proprietăților mecanice determinate la tracțiune uniaxială cu cele obținute pe epruvetele realizate prin procesul clasic de injectare în matriță. Astfel a fost urmărită influența parametrilor de injectare, proprietățile mecanice dar și influența pe care o are direcția de curgere a frontului de topitură asupra acestora.

Traseul de tăiere pentru epruvetele prelevate din soclul reperului „Priză cu 8 posturi” a fost ales astfel încât epruvetele obținute să fie prelevate atât din zona direcției de curgere cât și perpendicular pe aceasta, în final rezultând 17 epruvete împărțite în cinci zone de interes (Figura 3.3). Epruvetele prelevate au fost curățate de bavuri și de rețeaua de tăiere, și inspectate cu privire la existența fisurilor sau a concentratori de tensiune, cele neconforme fiind eliminate din studii.

Epruvetele de tip *IBA* au fost realizate din *PP J900* în timp ce epruvetele de tip *IB* au fost realizate din *PP* ranforsată cu 1, 3 și respectiv 5 *wt.% MWCNT*.



a.



b.

Figura 3.2. Epruvetele utilizate pentru caracterizarea mecanică:
a. epruvete tip *IB* injectate; b. epruvete tip *IBA* injectate.



Figura 3.3. Operația de tăiere cu jet de apă și nisip pentru prelevarea epruvetelor de tip *IBA*

3.7. Obținerea epruvetelor pentru determinarea lungimii de curgere

Alături de viscozitate și indicele de curgere, lungimea de curgere este una dintre cele mai importante proprietăți pentru reperatele cu pereți subțiri. Definită ca distanța maximă de la canalul de alimentare până la cel mai îndepărtat punct situat pe secțiunea transversală a reperului,

experimental, lungimea de curgere se determină pe matrițe cu configurații speciale de tip spirală arhimedică cilindrică sau pătratică, pe matrițe în serpentine sau în zig-zag, epruvetele având în funcție de configurația matriței secțiuni circulare, dreptunghiulare, trapezoidale sau semicirculare.

Pentru determinarea lungimii de curgere la diferite regimuri de injectare a materialelor utilizate în cercetări, a fost proiectată o matriță specială de testare cu configurația unei spirale arhimedice de secțiune dreptunghiulară (Figura 3.4a). Pentru a determina și influența ariei secțiunii transversale a spiralei asupra lungimii de curgere, matrița a fost echipată cu două pastile interschimbabile (dintre care una cu două fețe) care permit obținerea unor epruvete spirală cu grosimi de 1, 1,5 și 2 mm. Caracteristicile geometrice și dimensionale ale spiralei au fost: raza interioară de 10 mm, lățimea spiralei de 4 mm, distanța dintre spire de 3 mm și un număr de 8 spire (revoluții *ul*) determinând posibilitatea injectării unui reper de o lungime maximă desfășurată după o linie dreaptă de ≈ 2011 mm (Figura 3.4b).

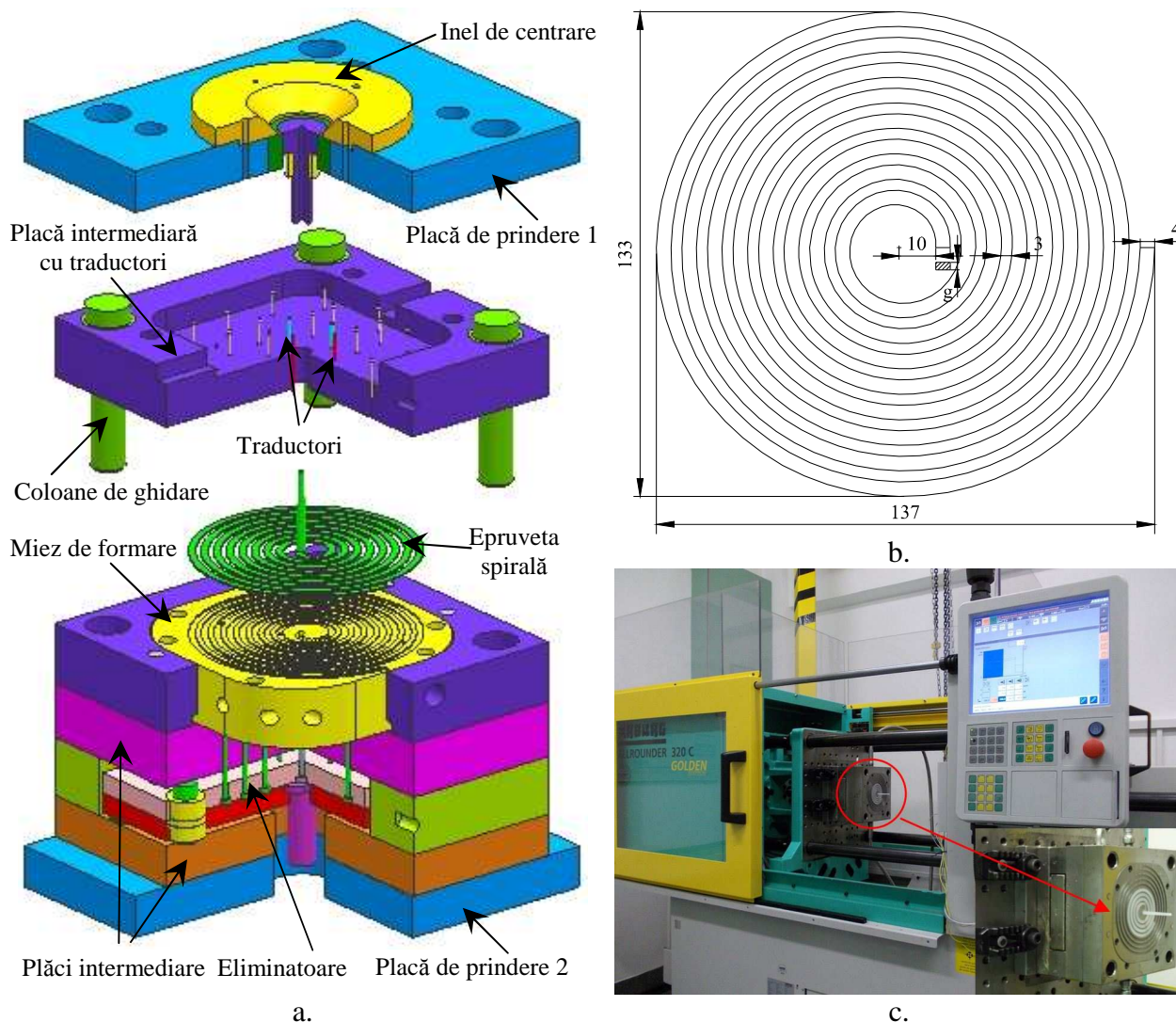


Figura 3.4. Echipamente pentru determinarea lungimii de curgere:
 a. matrița 3D pentru obținerea epruvetelor spirală; b. epruveta spirală;
 c. mașina de injectare Arburg Allrounder 320C Golden Edition.

Injectarea epruvetelor de tip spirală arhimedică a fost realizată cu ajutorul unei mașini de injectare model Arburg Allrounder 320C Golden Edition (Figura 3.4c). Măsurarea lungimii de curgere s-a realizat în două moduri: utilizând metoda constanței volumelor, *MCV* și metoda litografică, *ML*.

MCV este o metodă care se aplică atunci când se cunoaște cu exactitate densitatea materialului și lățimea și grosimea probelor. Pentru determinarea lungimii de curgere în cazul *MCV*, este

necesară și cunoașterea masei probelor spirală injectate (fără dig și culee), etapă care poate fi realizată utilizând o balanță electronică.

Cea de-a doua metodă de determinare a lungimii de curgere, metoda litografică, *ML* a presupus utilizarea unui șablon gradat peste care au fost suprapuse și măsurate reperatele obținute la injectare. Acest șablon a fost gradat pe o lungime de $(0 \div 500) \text{ mm}$ cu un pas de 5 mm iar de la $(500 \div 2011) \text{ mm}$ cu un pas de 100 mm (Figura 3.5). Gradațiile pe șablon au fost realizate utilizând un program de proiectare CAD utilizând în calcule volumele și ariile specifice pentru fiecare lungime de tronson.

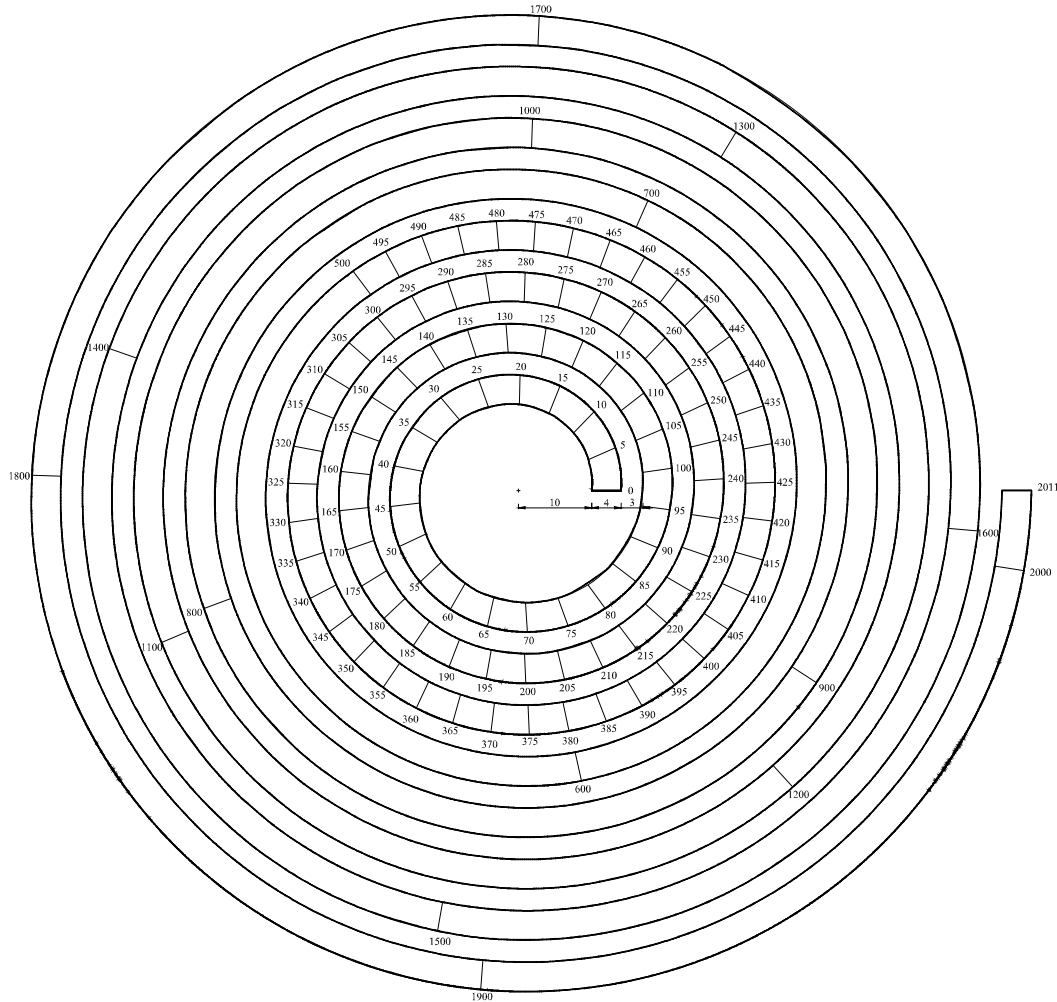


Figura 3.5. Spirala arhimedică cilindrică, gradată

3.8. Determinarea temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță

Determinarea temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță a fost realizată utilizând matrița pentru determinarea lungimii de curgere în interiorul căreia pe semimatrița fixă au fost introduși doi traductori de temperatura Kistler tip 6193BG și doi traductori de presiune Kistler tip 6183AE. În acest sens pe placa fixă a matriței de testare au fost practicate 28 de alezaje tehnologice pe linia mediană a spiralei pentru fixarea traductorilor de temperatură și presiune, restul de 24 de alezaje rămânând blocate cu poansoane pe toată durata testelor. Pentru înregistrarea valorilor de testare, cei patru traductori au fost conectați la un sistem de achiziție de date format dintr-un amplificator de măsurare a temperaturii, un circuit de adaptare și un program care permite vizualizarea și stocarea datelor într-un computer, toate acestea fiind dezvoltate de S.C. Sangari Engineering Services (Romania) S.R.L. Pe toată durata testelor traductorii de presiune au fost introduși între traductorii de temperatură pentru a ne asigura că frontul de topitură are o curgere izotermă.

3.9. Determinarea experimentală a proprietăților care descriu comportamentul mecanic al materialelor utilizate în cercetări

3.9.1. Testarea la tracțiune uniaxială

Testarea la tracțiune uniaxială a fost realizată conform ISO 527 „General Principles for the Determination of Tensile Properties” și ASTM D 638 „Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics” [37, 38] pe două tipuri de epruvete, tip *IB* și *IBA* utilizând o mașină universală de încercat la tracțiune uniaxială Testometric M350 – 5AT la viteze de testare cuprinse între $(1 \div 50)$ mm/min.

Scopul realizării testelor de tracțiune uniaxială a fost acela de a determina comportamentul mecanic a materialelor utilizate în cercetări. În urma testelor s-a obținut reacția materialului sub forma unui grafic forță-deplasare care ulterior a fost convertit în tensiune-deformație pentru a determina proprietățile de material. Proprietățile mecanice de material fost determinate pe curbele tensiunii-deformației reale deoarece s-a dorit să de țină cont de modificarea ariei secțiunii transversale a reperului din timpul procesului de testare. Din curbele tensiune-deformație reale au fost extrase rezultatele modulului de elasticitate, a tensiunii/deformației la curgere, la rupere, maximă și 0,2% deformație.

3.9.2. Testarea la indentare (compresiune inversă)

Indentarea (compresiunea inversă) este o metodă mecanică de testare simplă aplicată pentru prima dată de Mohs [39] în 1822. Chiar dacă în prezent nu există o procedură comună pentru testarea la indentare a materialelor viscoelastice, această metodă de testare se aplică materialelor polimerice termoplaste și nu numai, pe baza unei cunoașteri în prealabil a proprietăților acestora prin asocierea lor cu alte materiale deja cunoscute și studiate.

Avantajul major al testului mecanic la indentare față de testul mecanic la tracțiune uniaxială constă în faptul că se pot extrage proprietățile mecanice direct pe repere, fiind binecunoscut faptul că proprietățile determinate pe epruvetele standard nu reflectă realitatea industrială, valorile obținute pe acestea fiind diferite de cele reale. Proprietățile mecanice determinate la indentare pe repere reflectă proprietățile locale față de testarea la tracțiune unde obținem o stare de proprietăți generale în secțiunea centrală (transversală) a epruvetei.

În cadrul cercetărilor testarea la indentare a fost realizată cu un indentor cilindric plan cu $\varnothing 1$ mm (Figura 3.6b) pe mașina universală de încercat la tracțiune uniaxială Testometric M350 – 5AT (Figura 3.6a). În teste au fost utilizate epruvete halteră tip *IB* cu geometria conform ISO 527 obținute în urma procesului de injectare în două cuiburi în matriță. Testarea epruvetelor a fost realizată de-a lungul lungimii de curgere pe linia medie a epruvetei începând de la canalul de alimentare spre capătul epruvetei cu o viteză de testare de 1 mm/min. Astfel au fost obținute proprietățile viscoelastice a 13 puncte de indentare distanțate între ele cu 10 mm, indentarea realizându-se pe o adâncime maximă de testare de 1,25 mm (Figura 3.6c).

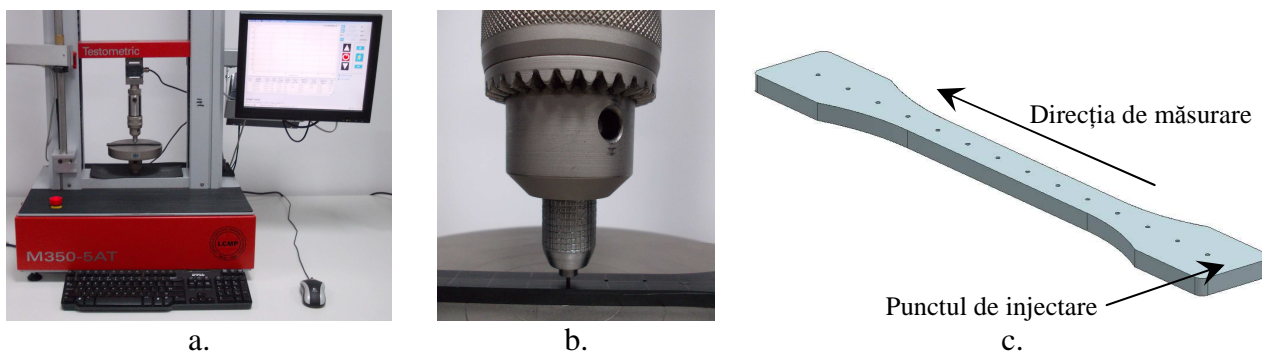
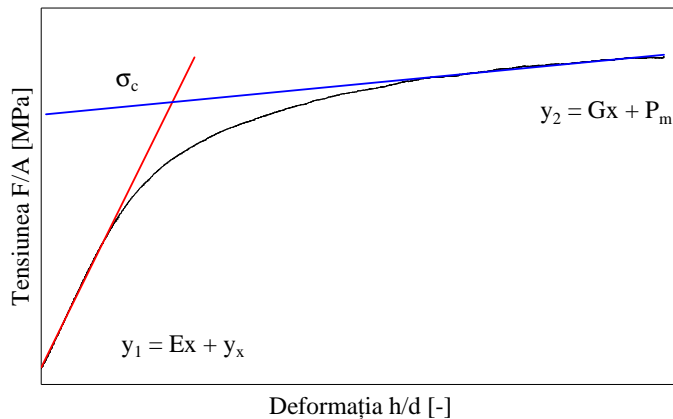


Figura 3.6. Testarea mecanică la indentare și relaxare la indentare:

a. mașină de încercat universală Testometric M350-5AT; b. detaliu indentor; schema de indentare.

Prelucrarea rezultatelor experimentale obținute în urma testelor de indentare s-a realizat pe curbele tensiune – deformație conform schemei prezentate în Figura 3.7.



F – forța de reacțiune a materialului, [N];
 A – aria suprafeței de contact dintre capul indector și probă, A [mm^2];
 h – adâncimea de indentare, [mm];
 d – diametrul indectorului, [mm];
 E – modulul de elasticitate, [MPa];
 G – modulul tangent (de ecrisare), [MPa];
 P_m – presiunea medie, [MPa];
 σ_c – tensiunea la curgere, [MPa].

Figura 3.7. Schema de prelucrare a rezultatelor la indentare

3.10. Determinarea experimentală a proprietăților electrice privind unele nanocompozite ranforsate cu nanotuburi de carbon cu pereți multipli

Testarea proprietăților electrice în vederea determinării rezistivității este un test nedistructiv standardizat internațional de ASTM D4496, CEI IEC 167, CTM E042 și CTM E043. Testarea rezistivității unui material se realizează utilizând două metode: determinarea rezistivității de suprafață și determinarea rezistivității în volum. Ambele metode sunt utilizate cu scopul de a determina comportamentul electric al materialelor (conductoare semiconductoare sau izolatoare) și răspunsul acestora la diferitele tensiuni de lucru aplicate.

Pentru determinării rezistivității electrice a nanocompozitului cu matrice polimerică de PP ranforsată cu MWCNT a fost selectată metoda de determinare a comportamentului electric în volum, epruvetele testate fiind de aceleași tip ca și cele utilizate la determinarea proprietăților mecanice. Metoda de testare presupune utilizarea unui teraohmetru Metrel, model MI2077 de 5kV, prinderea epruvetelor realizându-se între cei doi crocodili de măsurare, la o distanță de 60 de mm unul față de altul și la 30 de mm față de centrul epruvetei de testare (Figura 3.8). Sensul curentului electric injectat prin probă a fost în direcția de injectare a epruvetelor, datorită faptului că se presupune că alinierea nanotuburilor în reper se realizează în direcția de injectare a acestora. Astfel, au fost realizate măsurători ale rezistenței de izolație a materialului utilizând trei tensiuni de lucru ale curenților: 500, 1000 și 1500V.



Figura 3.8. Măsurarea rezistenței electrice de izolație a probelor

În urma măsurătorilor a fost determinată direct de aparat rezistența electrică la izolație a materialului, ulterior cu aceasta fiind determinată rezistivitatea de volum a materialului.

3.11. Caracterizarea morfologică a materialelor

3.11.1. Microscopia cu scanare electronică de baleiaj – SEM

Cu ajutorul acestei metode de testare a fost posibilă urmărirea prezenței, orientării și dispunerea nanotuburilor în matricea polimerică de *PP* ranforsată cu 1, 3 și 5 wt.% *MWCNT*.

Probele din *PP* ranforsate cu nanotuburi de carbon au fost pregătite pentru analiza *SEM* în prealabil, utilizând metoda criofracturării cu azot lichid după un plan de secționare transversal urmată de curățare cu ultrasunete și acoperire cu carbon pe dispozitivul AGAR. Criofracturarea probelor cu azot lichid a fost realizată pentru a obține o suprafață de rupere netedă și curată, în timp ce acoperirea cu carbon în vid conferă probei conductibilitate electrică pentru a evita încărcarea electrostatică a suprafeței de inspecție și degradarea termică a acesteia. Analizele *SEM* au fost realizate pe Microscopul FEI Quanta 200 3D produs de compania Philips.

3.12. Proiectarea și planificarea experimentelor

Toate cercetările, experimentale sau numerice; fizice, mecanice sau chimice din domeniul ingineriei necesită măsurarea unor proprietăți. Obținerea și prelucrarea acestor date pentru stabilirea concluziilor, ipotezelor și valorificarea rezultatelor necesită un studiu laborios din partea cercetătorului pentru evoluția fenomenului studiat.

În cadrul cercetărilor, au fost utilizate planurile de experimente Taguchi datorită faptului că, față de planurile de experimente clasice, acestea se bazează pe reducerea numărului de experimente necesare formulării concluziilor, pe calculul interacțiunilor și a efectelor medii dar și printr-o mai ușoară modelare matematică a rezultatelor. Pe lângă aspectele anterior amintite, planurile de experimente Taguchi utilizează indicatori de performanță, adică analiza raportului semnal/zgomot „*S/N ratio*” care permite identificarea soluției optime pentru un proces de optimizare, prin selectarea caracteristicii de calitate dorite.

Planificarea experimentelor s-a realizat pe baza matricelor liniare ortogonale și standard în urma cărora au fost obținute planuri de experiment full factoriale cât și planuri de tip Taguchi L_9 , L_{25} , L_{27} și L_{81} .

3.13. Concluzii

Desfășurarea acțiunilor care conduc la îndeplinirea obiectivelor și stabilirea concluziilor cercetărilor, necesită și presupune parcurgerea unor etape coerente bine definite. Astfel, în acest capitol:

- au fost alese și prezentate materialele polimerice termoplaste utilizate în cadrul cercetărilor numerice și experimentale;
- au fost stabilite aparatura și echipamentele utilizate în cadrul cercetărilor;
- a fost imaginată și proiectată o matriță specială de testare pentru determinarea lungimii de curgere și a temperaturii și presiunii la interfață reper – matriță;
- au fost prezentate modurile de obținere a epruvetelor de testare;
- au fost stabilite planurile de experimente și metodologiile experimentale;
- au fost prezentate metodologiile de determinare a proprietăților fizice, termice, mecanice, electrice, morfologice și la curgere;
- a fost prezentată metodologia de determinare a deformațiilor unui reper cu pereți subțiri;
- a fost stabilită metodologia privind analiza statistică a rezultatelor și procesul de optimizare al acestora.

Capitolul 4

Cercetări experimentale privind injectarea în matriță a reperelor cu pereți subțiri

4.1. Cercetări experimentale prin analiză DSC privind caracterizarea comportamentului termic

Pentru caracterizarea din punct de vedere termic a materialelor utilizate în cadrul cercetărilor a fost utilizată calorimetria cu scanare diferențială, *DSC* echipamentul utilizat și metodologia fiind prezentate în Capitolul 3.

În diagramele din Figura 4.1 se prezintă rezultatele analizei *DSC*, obținute exotermic respectiv endotermic pe prima curbă de încălzire respectiv răcire, cu rezultatele punctelor critice centralizate în Tabelul 4.1.

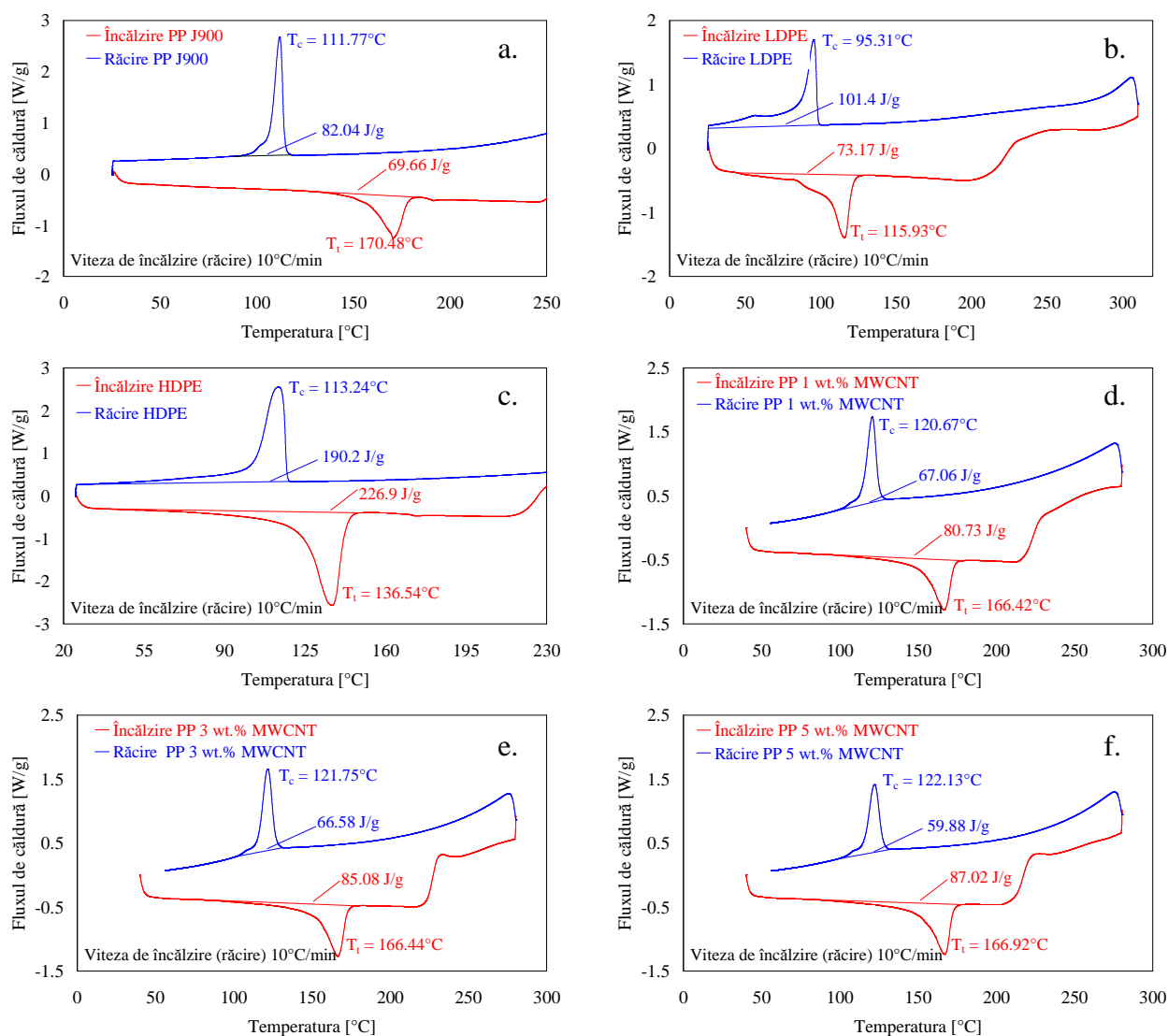


Figura 4.1. Diagrama *DSC* (ciclul 1), la încălzire și răcire, pentru:

a. PP J900; b. LDPE; c. HDPE; d. PP 1 wt.% MWCNT; e. PP 3 wt.% MWCNT; f. PP 5 wt.% MWCNT.

Tabelul 4.1.

Valorile temperaturilor de topire și cele de cristalizare ale materialelor utilizate, determinate după primul ciclu de încălzire – răcire²

	Material	T _{topire} [°C]	T _{cristalizare} [°C]	Entalpia ΔH [J/g]		Încălzire 1		Răcire 1		Cristalinitatea X _c [%]
				Topire	Cristalizare	Onset [°C]	Endset [°C]	Onset [°C]	Endset [°C]	
Din granulă	PP J900	170,48	111,77	69,66	82,04	110,08	185,95	87,67	121,62	33,33
	LDPE	115,93	95,31	73,17	101,4	59,77	126,80	29,36	102,95	25,41
	HDPE	136,54	113,24	226,9	190,2	49,24	156,63	26,70	122,96	78,98
	PP 1 wt.% MWCNT	166,42	120,67	80,73	67,06	85,38	183,15	94,77	131,06	39,02
	PP 3 wt.% MWCNT	166,44	121,75	85,08	66,58	73,40	183,20	98,8	133,75	41,97
	PP 5 wt.% MWCNT	166,92	122,13	87,02	59,88	83,80	186,67	96,57	133,74	43,83
Din probă injectată	PP 1 wt.% MWCNT (exp. 2)	164,63	122,31	79,29	101,7	92,04	178,94	66,67	132,74	38,32
	PP 1 wt.% MWCNT (exp. 5)	166,11	121,07	84,24	69,36	109,36	183,19	94,42	132,40	29,55
	PP 1 wt.% MWCNT (exp. 8)	165,68	121,99	76,10	78,87	106,10	179,32	75,10	131,99	26,76
	PP 3 wt.% MWCNT (exp. 2)	166,14	121,03	79,52	63,54	109,65	180,62	78,9	132,74	39,22
	PP 3 wt.% MWCNT (exp. 5)	166,30	121,36	85,63	70,71	93,06	176,39	70,59	136,61	30,65
	PP 3 wt.% MWCNT (exp. 8)	165,33	122,30	75,42	75,46	106,07	180,9	74,68	138,80	27,06
	PP 5 wt.% MWCNT (exp. 2)	165,83	121,92	79,53	52,52	109,73	180,49	91,31	133,04	40,06
	PP 5 wt.% MWCNT (exp. 5)	164,99	123,20	77,77	63,82	106,48	180,63	90,34	135,81	28,42
	PP 5 wt.% MWCNT (exp. 8)	165,91	122,34	77,25	58,33	106,11	180,28	80,00	132,01	28,30

În urma analizei DSC după primul ciclu de încălzire respectiv răcire, a rezultat o temperatură de topire $T_t = 170,48^\circ\text{C}$ pentru materialul PP J900, pentru materialul LDPE, $T_t = 115,93^\circ\text{C}$ în timp ce pentru materialul HDPE, $T_t = 136,54^\circ\text{C}$.

Temperatura de cristalizare T_c , obținută în urma analizei DSC a fost de $111,77^\circ\text{C}$ pentru PP J900, $95,31^\circ\text{C}$ pentru materialul LDPE în timp ce pentru materialul HDPE temperatura de cristalizare este de $113,24^\circ\text{C}$.

Entalpia de topire respectiv cristalizare ΔH , determinată ca arie a pick-ului de topire respectiv cristalizare are valoarea de 69,66 respectiv 82,04 J/g pentru materialul PP J900, 73,17 respectiv 101,4 J/g pentru LDPE, în timp ce pentru HDPE entalpia de topire respectiv cristalizare are valoarea de 226,9 respectiv 190,2 J/g.

Valorile entalpiei teoretice ale materilelor 100% cristaline au fost extrase din literatura de specialitate. Astfel valoarea entalpiei teoretice a PP integral cristalină este de $\Delta H_{PP} = 207,1[\text{J/g}]$ [41], pentru LDPE, $\Delta H_{LDPE} = 288[\text{J/g}]$ [42], în timp ce pentru HDPE, $\Delta H_{HDPE} = 287,3[\text{J/g}]$ [43]. În urma calculelor pentru materialul PP J900 a fost obținută o cristalinitate de 33,33%, pentru LDPE o cristalinitate de 25,41% în timp ce pentru HDPE a fost obținută o cristalinitate de 78,98%.

Analizând rezultatele nanocompozitului cu matrice polimerică de PP ranforsată cu nanotuburi de carbon (granulele neinjectate) obținute după primul ciclu DSC (Figura 4.1d, e și f) se observă că temperatura de topire nu variază semnificativ odată cu creșterea concentrației de nanotuburi de carbon, aceasta prezentând un singur punct endotermic în jurul valorii de 166°C . Ca și în cazul temperaturii de topire și pentru temperatura de cristalizare nu s-a înregistrat o variație semnificativă a acesteia odată cu creșterea concentrației de nanotuburi de carbon, evidențiându-se un singur punct exotermic în jurul valorii de 122°C . Cristalinitatea nanocompozitului crește odată cu creșterea concentrației de MWCNT de la 39,02% pentru PP 1 wt.% MWCNT la 43,83% pentru PP 5 wt.% MWCNT, lucru datorat numărului tot mai mare de MWCNT din nanocompozit care se comportă ca niște agenți de nucleere.

Comparând rezultatele nanocompozitului cu matrice polimerică de PP ranforsată cu MWCNT cu cele ale unei PP neranforsate respectiv cu cele ale materialului PP J900 putem afirma faptul că ranforsarea cu MWCNT nu determină schimbări semnificative ale temperaturii de topire în timp ce temperatura de cristalizare a crescut cu circa 10°C . Din punct de vedere a cristalinității aceasta a crescut de la valoarea de 33,33% pentru materialul neranforsat la valori de 43,83% pentru nanocompozitul ranforsat cu 5 wt.% MWCNT, datorită prezenței MWCNT care se comportă ca niște agenți de nucleere.

² rezultate publicate în [40].

Analizând rezultatele nanocompozitelor cu matrice polimerică de *PP* ranforsată cu *MWCNT* și comparându-le cu cele din literatura de specialitate [44 - 50] putem afirma faptul că există o puternică legătură între formarea și dezvoltarea germeilor de cristalizare. La concentrații mici de *MWCNT*, în matricea polimerică de *PP* rezultă o creștere rapidă a siturilor germeilor de cristalizare, o creștere a vitezei de cristalizare dar și a gradului de cristalinitate [44 - 47]. Pe de altă parte, pe măsură ce conținutul de *MWCNT* crește, acestea imprimă o limitare privind mișcarea lanțurilor de polimer și împiedică formarea și creșterea cristalelor [48 - 51].

Rezultatele obținute în urma analizei *DSC* sugerează faptul că pentru conținuturi de *MWCNT* cuprinse între 1 și 5 wt.% cu cât se adaugă mai multe nanotuburi saturația siturilor germeilor de cristalizare este atinsă și efectul de accelerare asupra procesului de cristalizare dispare. În al doilea rând, formarea cuiburilor și a rețelei de nanotuburi restricționează mișcarea lanțurilor polimerice, și prin urmare cristalele formate nu pot crește corespunzător, scăzând cristalizarea.

Dezvoltarea cristalinității unui polimer în cadrul procesului de injectare este un fenomen complex care implică existența unor tensiuni termomecanice, viteze de forfecare și viteze de răcire. Se poate concluziona faptul că pentru un reper realizat dintr-o *PP* ranforsată cu *MWCNT* injectat în matriță, gradul de cristalinitate scade cu creșterea concentrației de nanotuburi lucru datorat formării rețelelor de nanotuburi care limitează mobilitatea catenelor de polimer, nanotuburile neavând o comportare comparabilă cu cea a unor agenți de nucleere. În același timp, cristalinitatea *PP* ranforsate cu *MWCNT* scade și cu creșterea temperaturii de injectare a topiturilor de polimer.

Analizând rezultatele *DSC* privind prima curbă de răcire se mai pot determina atât valorile temperaturii de tranziție cât și cele ale temperaturii de eliminare a reperului din matriță (Tabelul 4.2). Aceste valori sunt absolut necesare a fi cunoscute, în special pentru realizarea simulărilor numerice a procesului de injectare în matriță sau pentru alegerea unui material din baza de date a programului de simulare. Valoarea temperaturii de tranziției se referă la acea valoare, pe care programele dedicate de simulare a injectării în matriță o folosesc pentru partea de răcire, și corespunde aceluși punct pe care programul îl consideră ca fiind punctul în care materialul începe să treacă de la starea de topitură la starea solidă.

Tabelul 4.2.

Valorile temperaturilor de tranziție și eliminare a reperului din matriță, determinate pe granule

Material	Temperatura de tranziție a materialului,	Temperatura de eliminare a reperului,
	$T_{\text{tranzitie}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{eliminare}} [^{\circ}\text{C}]$
<i>PP J900</i>	114,42	106,13
<i>LDPE</i>	98,20	88,16
<i>HDPE</i>	117,15	103,30
<i>PP 1 wt.% MWCNT</i>	125,26	114,03
<i>PP 3 wt.% MWCNT</i>	126,90	115,24
<i>PP 5 wt.% MWCNT</i>	127,72	115,01

După cum observă în Tabelul 4.2, creșterea concentrației de *MWCNT* în matricea polimerică de *PP* nu influențează considerabil valoarea temperaturii de tranziție și nici pe cea a temperaturii de eliminare din matriță a reperului.

4.2. Cercetări experimentale privind comportamentul la curgere a materialelor polimerice termoplaste prin analiza indicelui de curgere și a energiei de activare

Indicele de curgere „*melt flow index*” *MFI*, alături de viscozitate, sunt caracteristici foarte importante pentru materiale polimerice termoplaste, necesare a fi cunoscute mai ales pentru injectarea reperelor complexe și/sau cu pereți subțiri, la care traseul frontului de topitură este foarte complicat, acesta întâlnind în calea sa numeroase obstacole.

Necesitatea determinării și cunoașterii indicelui de curgere este foarte importantă, deoarece oferă posibilitatea anticipării dacă un material polimeric termoplastic se pretează a fi sau nu utilizat pentru o anumită aplicație la injectarea în matriță.

În acest sens, pentru caracterizarea experimentală a comportamentului la curgere a materialelor utilizate în analize, a fost utilizat testul de determinare a *MFI*, echipamentele utilizate și metodologia fiind prezentate în Capitolul 3.

În diagramele din Figura 4.2 sunt prezentate rezultatele variației *MFI* pentru materialele analizate funcție de masa de testare. Din grafice se observă că *MFI* crește odată cu creșterea temperaturii de testare cât și cu creșterea masei de testare, curbele de creștere fiind approximate utilizând curbe putere care au avut un factor de corelație de cuprins între 0,93 și 0,99.

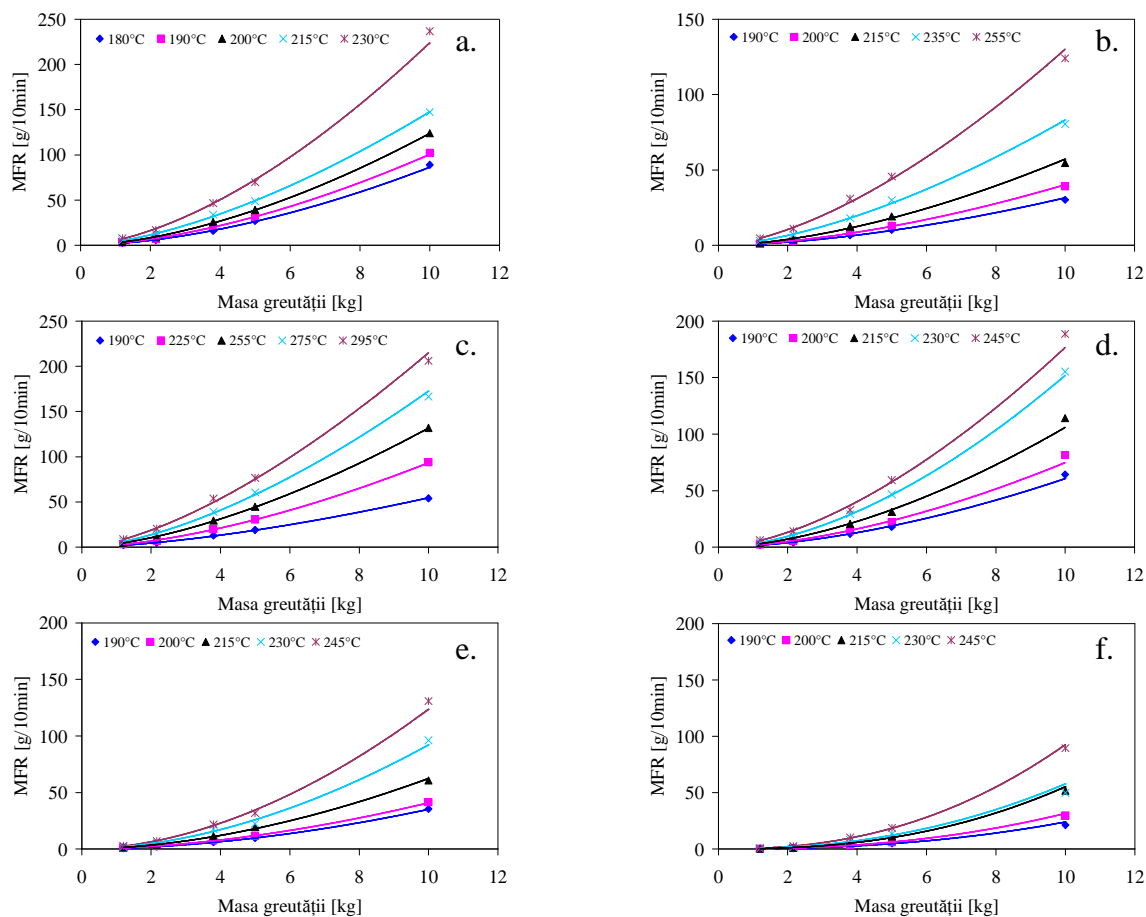


Figura 4.2. Variația indicelui de curgere funcție de masa de testare pentru: a. *PP J900*; b. *LDPE*; c. *HDPE*; d. *PP 1 wt.% MWCNT*; e. *PP 3 wt.% MWCNT*, f. *PP 5 wt.% MWCNT*.

Deasemenea, din graficele curbelor de variație, se mai poate observa că pentru nanocompozitul ranforsat cu *MWCNT* și matrice polimerică de *PP* indicele de curgere scade odată cu creșterea concentrației de *MWCNT* din matricea polimerică de *PP* și crește odată cu creșterea temperaturii de testare și a masei de testare.

Explicația creșterii *MFI* pentru materialele analizate odată cu creșterea masei de testare sau a temperaturii de testare, constă în modificarea valorilor viscozității și a maselor moleculare ale materialelor, care variază cu temperatura și presiunea. Referitor la scăderea *MFI* odată cu creșterea concentrației de *MWCNT* din nanocompozitul cu matrice polimerică de *PP*, putem afirma că ranforsarea cu *MWCNT* determină o curgere mai deficitară a frontului de topitură față de un material neranforsat și efectul se va accentua pe măsură ce va crește procentajul de *MWCNT* din matricea polimerică. Într-un cuvânt putem afirma faptul că ranforsarea *MWCNT* și creșterea concentrației acestora în matricile polimerice conduce la înrăutățirea modului în care se realizează avasul fronturilor de topitură la injectare. Corectarea *MFI*, prin creșterea valorii acestuia, se poate realiza numai prin creșterea temperaturii de injectare și a presiunii de injectare a materialelor, însă, acești parametri nu fi pot crește la infinit datorită faptului că materialele polimerice pot suferi degradări termice.

Urmărind și comparând graficele variației *MFI* funcție de masa de testare se observă că *MFI* are o creștere mult mai accentuată pentru mase de testare mai mari, ceea ce poate fi interpretat prin faptul că la injectare mai întâi trebuie crescută presiunea de injectare și mai apoi, dacă nu sunt satisfăcute cerințele unei aplicații se crește și temperatura de injectare.

Utilizând rezultatele indicelui de curgere determinate la mai multe temperaturi și mase de testare și aproximarea Arrhenius a mai fost posibilă și determinarea energiei de activare în două forme. Conform literaturii de specialitate, [52] energia de activare la curgere a *PP* neaditivată este estimată la valori de 41,8 kJ/mol. Pentru nanocompozitul cu matrice polimerică de *PP* ranforsată cu *MWCNT* se observă că o creștere a concentrației de *MWCNT* determină o creștere a energiei de activare necesară activării procesului de curgere la injectare.

În cazul materialelor nanocompozite cu matrice polimerică de *PP* și ranforsate cu *MWCNT* se observă că ranforsarea cu *MWCNT* determină o creștere a viscozității materialului datorită modificării maselor moleculare prin introducerea *MWCNT* în matricea polimerică de *PP*. O creștere a concentrației de *MWCNT* în matricea polimerică determină o creștere a viscozității, în timp ce indicele de curgere scade. Toate aceste rezultate privind creșterea viscozității materialului prin ranforsarea cu *MWCNT* se justifică datorită creșterii masei moleculare determinate de volumul tot mai mare de *MWCNT* din matricea polimerică.

4.3. Cercetări experimentale privind influența parametrilor de injectare asupra deformațiilor reperului cu pereți subțiri „Priză cu 8 posturi”

Deformațiile reperelor polimerice injectate în matriță sunt rezultatul contracțiilor diferențiate după cele trei axe de coordonate. Reperele cu pereți subțiri injectate în matriță au o predispoziție mai ridicată la apariția deformațiilor față de reperatele convenționale datorită faptului că una dintre dimensiuni (lungimea de curgere) este mult mai mare față de alta (grosimea peretelui) ajungându-se la rapoarte care pot varia între 100 și 150 sau chiar mai mari dacă vorbim de reperatele cu pereți ultrasubțiri. Deși se încearcă anularea efectului deformațiilor încă din faza de proiectare, când matrițele sunt prevăzute cu toleranțe la cotele de execuție pentru a putea controla cota finală a repelui, iar punctul de injectare este poziționat pe cât posibil cât mai convenabil, reperatele injectate tot sunt predispuse la apariția deformațiilor datorită neuniformității contracțiilor.

Importanța cunoașterii și controlării deformațiilor unui reper intervine în momentul în care acesta este parte componentă a unui ansamblu sau subansamblu. O cota prea mică poate determina o îmbinare forțată care poate afecta integritatea structurală a întregului ansamblu iar o cota prea mare poate face ca reperul să nu poate fi integrat în ansamblu.

În acest sens, pentru a determina influența parametrilor de injectare asupra deformațiilor, a fost ales un reper complex cu pereți subțiri denumit generic „Priză cu 8 posturi”. Scopul studiului a urmărit minimizarea deformațiilor și determinarea parametrilor de injectare considerați a fi optimi.

Deformațiilor celor patru muchii longitudinale ale reperului „Priză cu 8 posturi” au fost măsurate după 72 ore de la injectare, din această perspectivă capacul și soclul fiind lăsate să se deformeze liber, nefiind ansamblate.

Pentru a analiza deformațiile mediilor muchiilor longitudinale a fost utilizat criteriul de optimizare „smaller is better” cu ajutorul căruia a fost determinată valoarea raportului semnal-zgomot. Scopul realizării acestei analize este acela de a determina nivelul optim al parametrilor variați în cadrul procesului de injectare pentru care valoarea deformațiilor este minimă. Nivelul optim a fost determinat prin selectarea din graficele raportului *S/N* a valorii celei mai mari corespunzătoare fiecărui parametru. Astfel, combinația optimă a parametrilor de injectare pentru care deformațiile muchiei 1 sunt minime este dată de combinația de parametri $T_t = 180^\circ\text{C}$, $T_m = 50^\circ\text{C}$, $V_{inj} = 90 \text{ mm/s}$, $P_m = 65 \text{ MPa}$.

Datorită faptului că injectarea se realizează la o singură valoare a nivelului pentru fiecare parametru, (reperul neputând fi injectat simultan la toate cele patru nivele optime pentru a obține minimul deformației pentru fiecare muchie) s-a ales ca fiind reprezentativ un nivel optim de mijloc dat de combinația de parametri $T_t = 190^\circ\text{C}$, $T_m = 30^\circ\text{C}$, $V_{inj} = 90 \text{ mm/s}$, $P_m = 55 \text{ MPa}$. Pentru

determinarea influenței procentuale a parametrilor de injectare asupra deformațiilor fiecărei muchii longitudinale a fost utilizată analiza ANOVA folosind în analize, ca parametru de intrare, media celor 14 respectiv 11 puncte pentru fiecare regim. În urma analizei ANOVA realizată cu programul MINITAB 16 a fost stabilită influența procentuală a parametrilor de injectare asupra deformațiilor.

Pentru soclul reperului analizat, cel mai important parametru cu influența cea mai mare asupra deformațiilor a fost determinat ca fiind reprezentat de presiunea de menținere cu o influență procentuală medie de 71,99%, urmat de temperatura matriței cu o influență procentuală medie de 12,93% și temperatura topiturii și viteza de injectare cu o influență de 7,55% respectiv 7,52% (Figura 4.3).

Pentru capacul reperului analizat, cel mai important parametru, cu influența cea mai mare asupra deformațiilor este determinat de temperatura topiturii cu o influență procentuală medie de 45,95% urmată de presiunea de menținere cu o influență procentuală de 28,16%, temperatura matriței cu 16,10% și respectiv viteza de injectare cu 9,77% (Figura 4.3).

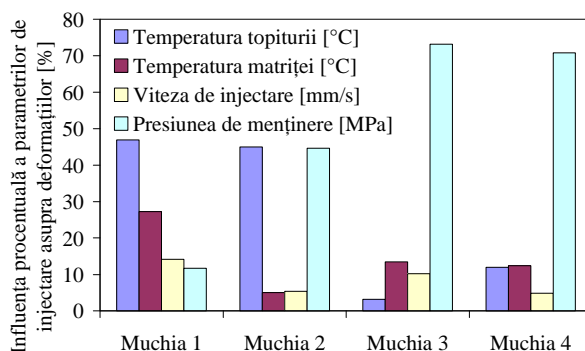


Figura 4.3. Influența parametrilor de injectare asupra deformațiilor

În urma analizelor a fost concluzionat faptul că, deformațiile reperului analizat, sunt cauzate în marea lor majoritate atât de valoarea presiunii de menținere cât și de valoarea temperaturii de injectare a topiturii de polimer. Pentru a evita apariția deformațiilor pentru un reper cu pereți subțiri se recomandă ca valoarea presiunii de menținere să aibă o valoare cât mai ridicată, concomitent cu asigurarea unui timp de menținere a reperului în matriță cât mai îndelungat fapt care ar constrânge reperul să preia mai bine din dimensiunile cavității matriței și să aibă o deformație mai redusă. În același timp, temperatura topiturii de polimer nu trebuie să fie foarte ridicată, deoarece este bine știut faptul că viscozitatea scade cu creșterea temperaturii, lucru care ar conduce la o umplere rapidă a cuibului matriței, cu o densitate de material scăzută și cu deformații mari după răcirea completă a reperului.

4.4. Cercetări experimentale privind influența parametrilor de injectare și a zonei de prelevare a probelor asupra comportamentului mecanic a reperului cu pereți subțiri „Priză cu 8 posturi”

Scopul acestui studiu a fost acela de a determina proprietățile mecanice ale reperi injectate și de a realiza comparația între influența parametrilor de injectare, a direcției de curgere și a zonei de prelevare a probelor halteră tip IBA prelevate din reperul cu pereți subțiri analizat și aceleași tip de probe halteră dar de această dată direct injectate în matriță.

Motivația acestui studiu este reprezentată de intenția de a răspunde la întrebarea: „Sunt testele mecanice de tracțiune realizate pe epruvetele de testare standardizate ISO 527 și ASTM D 638 reprezentative pentru reperi injectate?”.

Pentru a răspunde la această întrebare au fost obținute prin tehnica de tăiere cu jet de apă și nisip din soclul unui reper cu pereți subțiri injectat în matriță și denumit generic „Priză cu 8 posturi” probe halteră tip IBA conform procedurii ISO 527 și probe de același tip direct injectate în matriță după un plan de experiment identic. Din soclul „Prizei cu 8 posturi” au fost prelevate probe

din cinci zone de interes denumite zona *L*, *V*, *O*, *M* și *N* atât din zona specifică direcției de curgere cât și perpendicular pe aceasta.

Ulterior toate probele atât cele prelevate cât și cele injectate au fost testate mecanic la tracțiune cu o viteză de testare de 5 mm/min. În Figura 4.4 și Figura 4.5 sunt prezentate epruvetele prelevate și cele injectate, după solicitarea la tracțiune. Se observă că ruperea epruvetelor solicitate perpendicular pe direcția de curgere s-a produs mult mai devreme cu o alungire mult mai mică față de cele solicitate în direcția de curgere.

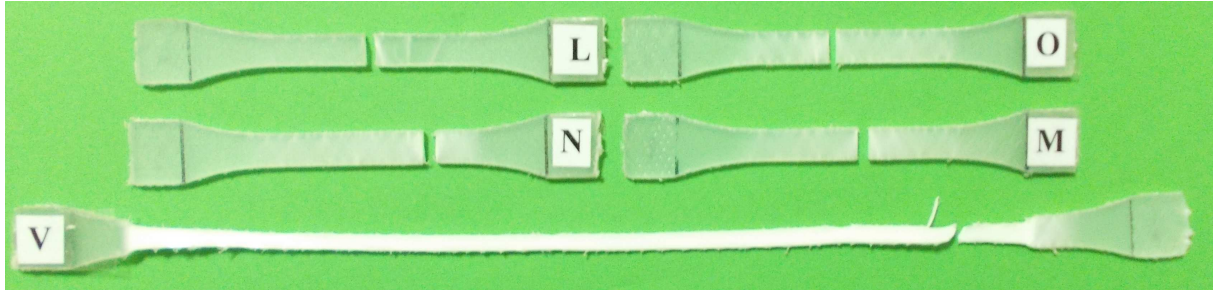


Figura 4.4. Epruvetele prelevate din socul „Prizei cu 8 posturi” după testarea la tracțiune

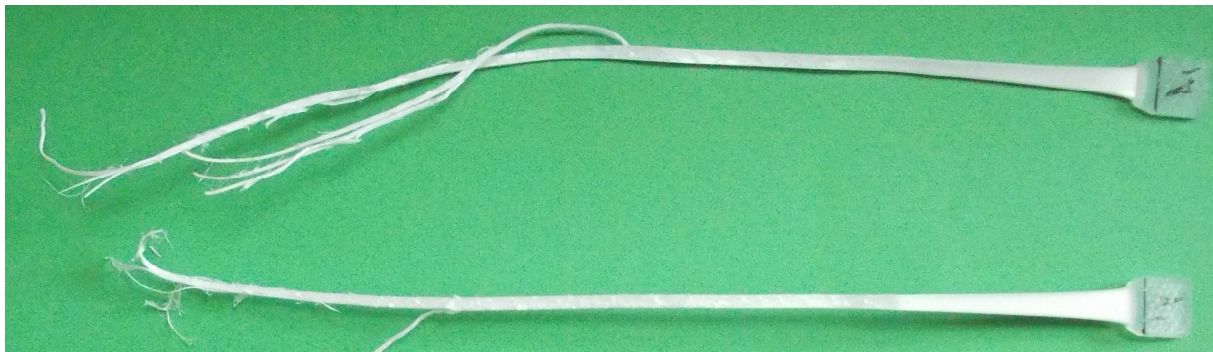


Figura 4.5. Epruvetele injectate după testarea la tracțiune

Rezultatele testelor mecanice de tracțiune au fost prelucrate conform ISO 527 pe curbele de tensiune-deformație reală din media a cinci măsurători aferente fiecărei linii experimentale, de unde au fost extrase rezultate cu privire la modulul de elasticitate, tensiunea la curgere, la rupere și maximă, deformația la curgere și la rupere, și alungirea la rupere utilizând diagramele din Figura 4.6.

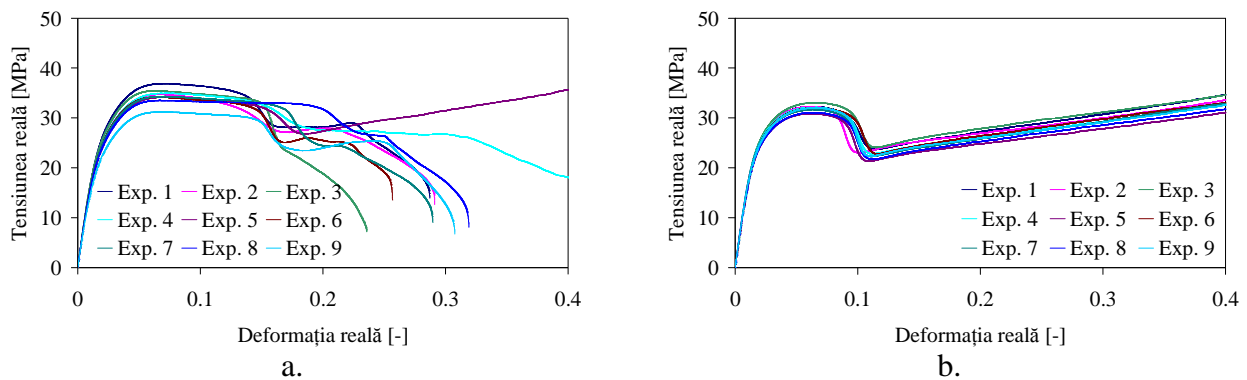


Figura 4.6. Graficul tensiune-deformație reală privind testarea epruvetelor:
a. din zona *V*; b. epruvetele injectate.

În diagramele din Figura 4.7 se observă corelația probelor injectate comparativ cu cele prelevate pentru rezultatele tensiunii la curgere (maxime), σ_c (σ_M) și a modulului de elasticitate, E . Analizând rezultatele coeficienților de corelație care se încadrează în intervalul (0,13 ÷ 0,60) pentru valorile tensiunii și între (0,45 ÷ 0,55) pentru valorile modulului de elasticitate putem afirma faptul

că există o corelație slabă între testele realizate pe epruvete standardizate și cele prelevate prin tăiere din socul „Prizei cu 8 posturi”. Prin urmare, pentru cazul analizat proprietățile de material ar trebui să fie determinate direct pe repere injectate și nu pe probe standardizate.

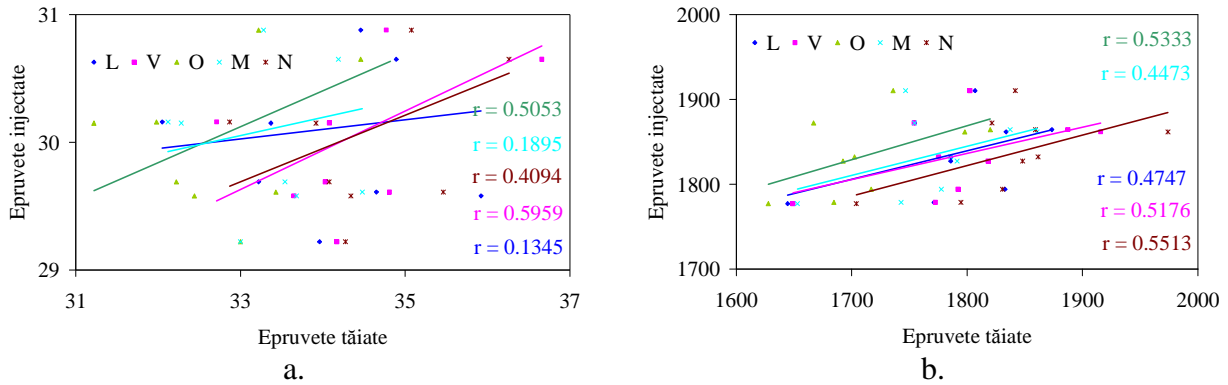


Figura 4.7. Corelația dintre probele injectare și cele tăiate pentru³:
a. tensiunea la curgere (maxime), σ_c (σ_M); b. modulul de elasticitate, E .

Rezultatele testelor mecanice de tracțiune au fost prelucrate statistic utilizând raportul semnal-zgomot și analiza varianței ANOVA, în programul MINITAB 16 în vederea stabilirii influenței parametrilor de injectare, a zonei de prelevare a probelor dar și pentru a determina nivelul optim pentru care caracteristicile mecanice de material sunt maxime, selectând caracteristica de calitate „larger is better”.

În urma analizei ANOVA a fost obținută influența procentuală a fiecărui parametru asupra modulului de elasticitate, a tensiunii la curgere și la rupere cu contribuția procentuală trasată grafic în Figura 4.8. După cum se observă, parametrul cu influența cea mai mare asupra proprietăților mecanice celor două epruvete de testare este temperatura topiturii, urmat de viteza de injectare și temperatura matriței, presiunea de menținere neavând o influență considerabilă asupra proprietăților mecanice.

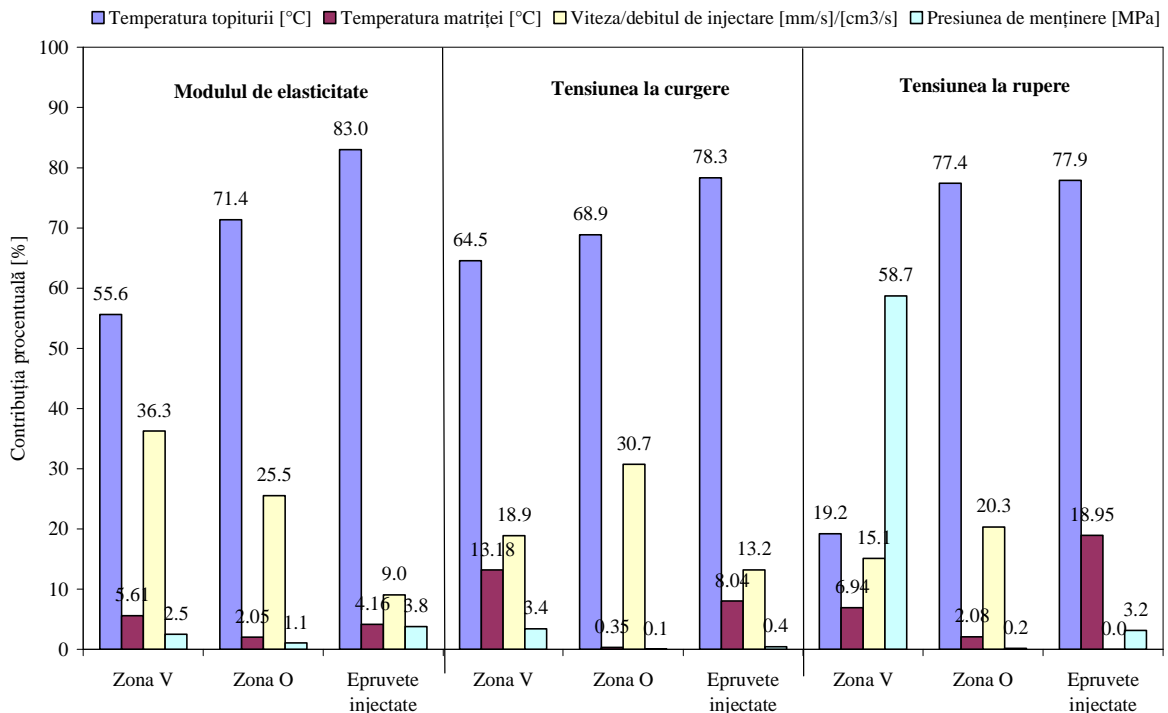


Figura 4.8. Contribuția procentuală a parametrilor de injectare asupra rezultatului modulului de elasticitate, a tensiunii la curgere și a tensiunii la rupere funcție de zona de testare³

³ rezultate publicate în [53].

Optimul fiecărui parametru a fost stabilit prin selectarea din graficele raportului semnal-zgomot a valorii celei mai mari corespunzătoare fiecărui parametru. Astfel, în Tabelul 4.3 se prezintă rezultatul regimului optim pentru epruvetele prelevate din soclul „Prizei cu 8 posturi” în timp ce în Tabelul 4.4 se prezintă rezultatul regimului optim pentru epruvetele injectate, unde proprietățile mecanice sunt maxime. Ca și în cazul studiului deformațiilor muchiilor longitudinale, și la epruvetele prelevate din soclul „Prizei cu 8 posturi” a fost necesară stabilirea unui regim de injectare optim, care să caracterizeze atât epruvetele prelevate din zona V cât și cele din zona O.

Tabelul 4.3.

Nivelul optim al parametrilor de injectare pentru obținerea caracteristicilor mecanice maxime pentru reperul „Priză cu 8 posturi”

Parametru	Modulul de elasticitate		Tensiunea la curgere		Tensiunea la rupere		Nivelul optim
	Zona V	Zona O	Zona V	Zona O	Zona V	Zona O	
Temperatura topiturii, T_t [$^{\circ}\text{C}$]	180	180	180	180	190	180	180
Temperatura matriței, T_m [$^{\circ}\text{C}$]	30	30	30	30	30	40	30
Viteza de injectare, V_{inj} [mm/s]	70	110	70	110	110	70	70/110
Presiunea de menținere, P_m [MPa]	60	65	65	65	55	65	65

Tabelul 4.4.

Nivelul optim al parametrilor de injectare pentru obținerea caracteristicilor mecanice maxime pentru epruvetele injectate

Parametru	Modulul de elasticitate	Tensiunea la curgere	Tensiunea la rupere	Nivelul optim
Temperatura topiturii, T_t [$^{\circ}\text{C}$]	180	180	200	180
Temperatura matriței, T_m [$^{\circ}\text{C}$]	30	50	50	50
Debitul de injectare, Q_{inj} [cm^3/s]	12,5	12,5	15	12,5
Presiunea de menținere, P_m [MPa]	60	65	65	65

Revenind la întrebarea și motivația acestui studiu formulată la începutul subcapitolului, și consultând regimul optim din Tabelul 4.3 și Tabelul 4.4 putem afirma faptul că testele mecanice realizate pe epruvetele de testare nu sunt reprezentative pentru reperatele cu pereți subțiri decât într-o măsură restrânsă.

O soluție mai rapidă și mai ieftină în acest sens este reprezentată de testarea mecanică la compresiune inversă (indentare) unde testele se pot realiza direct de reperatele injectate fără a mai fi necesară prelevarea de probe din acestea. Dezavantajele indentării constau în faptul că proprietățile se pot determina doar pe probele plane iar diametrul indenterului trebuie să fie de cel puțin patru ori mai mic decât grosimea peretelui reperului. Mai trebuie avut în vedere și faptul că indentarea oferă răspunsul materialului la o stare de tensiuni locală în timp ce la tracțiune, materialul oferă răspunsul la o stare de tensiuni generală.

4.5. Cercetări experimentale privind influența parametrilor de injectare și a concentrației de MWCNT dintr-o matrice polimerică de PP asupra proprietăților mecanice și electrice

Tendența industriei din ultimii 50 de ani a fost de a realiza reperate cât mai ușoare, mai rezistente și mai durabile cu o grosime a pereților din ce în ce mai mică, care au înlocuit cu succes în mai toate domeniile, multe din componentele și reperatele produselor finite realizate din materiale clasice (metalice și/sau lemnoase). Actualmente, industria maselor plastice, chiar și în condițiile unui impact negativ asupra mediului înconjurător, își canalizează atenția și asupra realizării de reperate cu proprietăți electrice, dielectrice sau cu proprietăți izolatoare, dar care să păstreze sau să îmbunătățească rezistența mecanică a structurilor. Realizarea reperelor din materiale polimerice cu proprietăți electrice este posibilă prin ranforsarea acestora cu nanotuburi de carbon cu pereți simpli, dubli sau multipli și formarea unui nanocompozit polimeric.

Scopul acestui studiu a fost acela de a determina influența parametrilor de injectare, a tensiunii de lucru aplicate și a concentrației de *MWCNT* asupra proprietăților mecanice și electrice utilizând regimuri de injectare care să reproducă condițiile industriale. Datorită faptului că, în timpul procesului de injectare dispersia nanotuburilor de carbon în matricea polimerică nu a putut fi controlată, o atenție deosebită a fost îndreptată asupra acesteia prin realizarea de analize microscopice utilizând microscopia electronică de baleiaj *SEM*.

În acest sens pentru realizarea celor două studii au fost injectate în matriță epruvete halteră tip *IB* cu geometria conform procedurii *ISO 527*. Testarea în vederea determinării proprietăților mecanice s-a realizat utilizând testul de tracțiune monoaxială la trei viteze de testare, în timp ce identificarea proprietăților electrice a fost realizată utilizând trei tensiuni de lucru aplicate.

4.5.1. Cercetări experimentale privind influența parametrilor de injectare și a concentrației de *MWCNT* asupra proprietăților mecanice

În Figura 4.10 sunt prezentate epruvetele testate după solicitarea la tracțiune uniaxială, fiind omise, datorită unei alungiri foarte mari, epruvetele realizate din nanocompozitul *PP 1 wt.% MWCNT* solicitate la viteza de 5 și 20 *mm/min*.

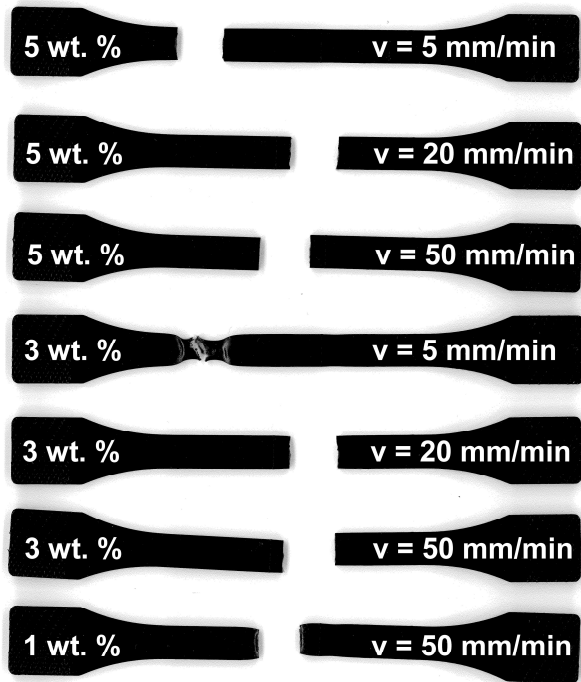


Figura 4.10. Epruvetele nanocompozite după testarea la tracțiune

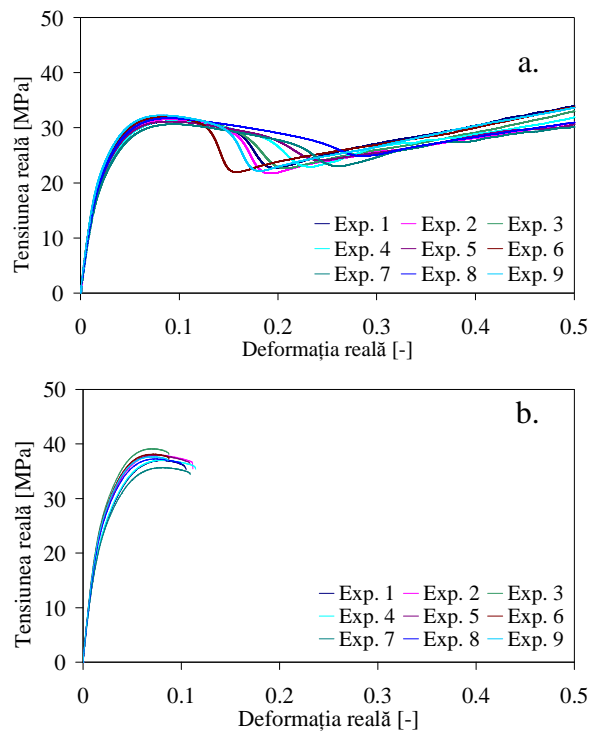


Figura 4.9. Graficul tensiune-deformație reală pentru: a. *PP 1 wt.% MWCNT*; $v_{testare} = 5 \text{ mm/min}$; b. *PP 5 wt.% MWCNT*; $v_{testare} = 50 \text{ mm/min}$.

Rezultatele testelor de tracțiune au fost prelucrate pe curbele de tensiune-deformație reală, din media a cinci măsurători aferente fiecărei linii experimentale, de unde au fost extrase rezultate cu privire la modulul de elasticitate, tensiunea la curgere, rupere și maximă, deformația la curgere și rupere, și alungirea la rupere utilizând diagramele din Figura 4.9.

Analizând aceste grafice de variație, se pot formula prime concluzii cu privire la comportamentul nanocompozitelor. Se observă că, la concentrații de 1 *wt.% MWCNT*, nanocompozitul are un comportament ductil având o alungire procentuală foarte mare, care ajunge la valori de peste 400% pentru viteza de testare de 1 *mm/min*. Crescând concentrația de *MWCNT* și/sau în viteza de testare comportamentul nanocompozitului se schimbă ajungând să se comporte fragil, cu alungiri procentuale de până la 10% pentru viteze de testare de 50 *mm/min* coroborat cu o concentrație de 5 *wt.% MWCNT*.

Variația modului de elasticitate și a tensiunii la curgere funcție de linia experimentală din planul de experiment sunt reprezentate grafic în Figura 4.11.

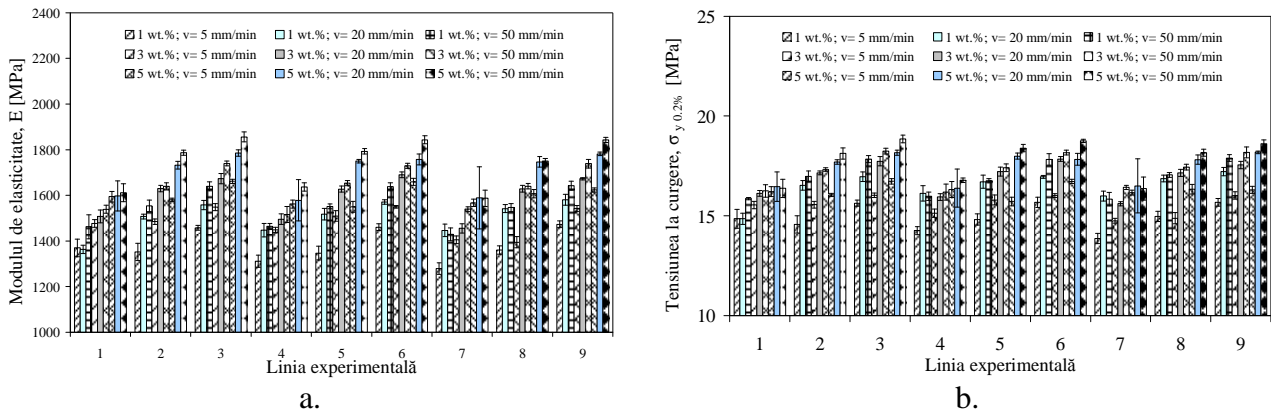


Figura 4.11. Rezultatele testelor mecanice de tracțiune pentru materialele nanocompozite privind variația: a. modului de elasticitate (prelucrat conform părții liniare); b. tensiunii la curgere, $\sigma_{y,0,2\%}$.

Pentru determinarea influenței parametrilor de injectare, a concentrației de *MWCNT* dar și a vitezei de testare a fost utilizată prelucrarea statistică a datelor utilizând analiza semnal-zgomot. Tot în cadrul acestor analize statistice a fost determinat și nivelul optim al parametrilor pentru care proprietățile mecanice sunt maximizate, determinarea parametrilor și a interacțiunilor semnificative realizându-se cu ajutorul analizei varianței ANOVA.

Pentru determinarea nivelului optim pentru care caracteristicile mecanice de material sunt maximizate a fost aleasă caracteristica de calitate „*larger is better*”, optimul fiind determinat prin selectarea din graficele raportului semnal-zgomot a valorii celei mai mari, corespunzătoare fiecărui parametru.

În Tabelul 4.5 se prezintă rezultatul regimului optim privind analiza rezultatelor proprietăților mecanice. Ca și în cazul studiului deformațiilor muchiilor longitudinale, sau a studiului reperelor prelevate prin tehnica de tăiere cu jet de apă și nisip dintr-un reper cu pereți subțiri prezentate anterior, și în acest caz este necesară stabilirea unui regim optim, caracteristic tuturor proprietăților mecanice, determinat de combinația $C_n = 5 \text{ wt.}\%$, $v_{test} = 50 \text{ mm/min}$, $T_t = 200^\circ\text{C}$, $P_{inj} = 90 \text{ MPa}$.

Tabelul 4.5.

Nivelul optim al parametrilor de injectare privind obținerea caracteristicilor mecanice maxime la tracțiune.

Parametru	E (ISO 527) [MPa]	E (liniar) [MPa]	$\sigma_{y,0,2\%}$ [MPa]	σ_M [MPa]	σ_r [MPa]	A_r [%]	Nivelul optim
Concentrația de nanotuburi, C_n [wt.%]	5	5	5	5	1	1	5
Viteza de testare, v_{test} [mm/min]	50	50	50	50	5	5	50
Temperatura topiturii, T_t [°C]	200	200	215	200	215	200	200
Presiunea de injectare, P_{inj} [MPa]	90	90	90	90	80	70	90

După realizarea analizei varianței ANOVA a tuturor parametrilor și interacțiunilor posibile, au fost păstrate doar interacțiunile și parametrii semnificativi, prin selectarea acelor pentru care valoarea lui „*P*” este mai mică de 0,05, restul nefiind considerați a fi semnificativi din punct de vedere statistic asupra rezultatelor finale.

Contribuția procentuală a parametrilor și a interacțiunilor asupra rezultatelor este prezentată în Figura 4.12. Conform graficului, influența cea mai mare asupra proprietăților mecanice este dată de concentrația de *MWCNT*, urmată de viteza de testare, presiunea de injectare și interacțiunea concentrația de nanotuburi*viteza de testare.

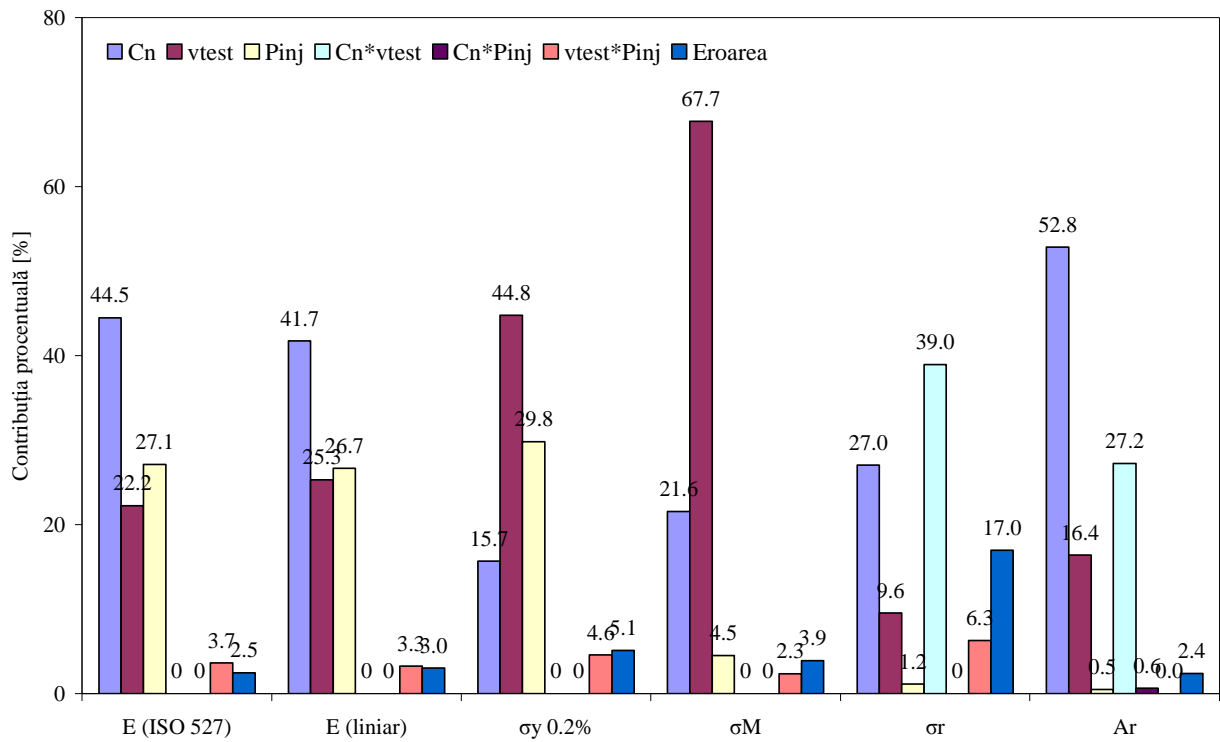


Figura 4.12. Contribuția procentuală a parametrilor și interacțiunilor asupra rezultatelor

Modelele de regresie liniară din ecuațiile (4.1) ÷ (4.6), caracteristice fiecărui rezultat au fost realizate utilizând doar parametrii și interacțiunile semnificative determinate după analiza varianței ANOVA.

$$E(\text{ISO 527}) = 1053,72 + 53,10 \cdot C_n - 6,58 \cdot v_{\text{test}} + 5,28 \cdot P_{\text{inj}} + 1,19 \cdot 10^{-1} \cdot v_{\text{test}} \cdot P_{\text{inj}} \text{ [MPa]}; \quad (4.1.)$$

$$E(\text{liniar}) = 897,9 + 51,49 \cdot C_n - 5,29 \cdot v_{\text{test}} + 5,57 \cdot P_{\text{inj}} + 1,06 \cdot 10^{-1} \cdot v_{\text{test}} \cdot P_{\text{inj}} \text{ [MPa]}; \quad (4.2.)$$

$$\sigma_{y 0.2\%} = 11,38 + 2,73 \cdot 10^{-1} \cdot C_n - 6,26 \cdot 10^{-2} \cdot v_{\text{test}} + 4,43 \cdot 10^{-2} \cdot P_{\text{inj}} + 1,22 \cdot 10^{-3} \cdot v_{\text{test}} \cdot P_{\text{inj}} \text{ [MPa]}; \quad (4.3.)$$

$$\sigma_M = 29,73 + 5,3 \cdot 10^{-1} \cdot C_n - 1,31 \cdot 10^{-2} \cdot v_{\text{test}} + 2 \cdot 10^{-2} \cdot P_{\text{inj}} + 1,12 \cdot 10^{-3} \cdot v_{\text{test}} \cdot P_{\text{inj}} \text{ [MPa]}; \quad (4.4.)$$

$$\sigma_r = 175,07 - 15,34 \cdot C_n - 3,77 \cdot v_{\text{test}} - P_{\text{inj}} + 3,79 \cdot 10^{-1} \cdot C_n \cdot v_{\text{test}} + 2,84 \cdot 10^{-2} \cdot v_{\text{test}} \cdot P_{\text{inj}} \text{ [MPa]}; \quad (4.5.)$$

$$A_r = 720,98 - 157,81 \cdot C_n - 8,84 \cdot v_{\text{test}} - 3,23 \cdot P_{\text{inj}} + 1,99 \cdot C_n \cdot v_{\text{test}} + 6,99 \cdot 10^{-1} \cdot C_n \cdot P_{\text{inj}} \text{ [MPa]}. \quad (4.6.)$$

4.5.2. Cercetări experimentale privind influența parametrilor de injectare și a concentrației de MWCNT asupra proprietăților electrice

În graficele din Figura 4.13, Figura 4.14 sunt prezentate rezultatele proprietăților electrice obținute din media a cinci măsurători aferente fiecărei linii experimentale.

Analizând rezultatele din Figura 4.13 putem afirma faptul că pentru nanocompozitul cu concentrația 5 wt.% MWCNT rezistivitatea acestuia scade odată cu creșterea tensiunii de lucru aplicată. Rezultatele rezistivității prezintă o dependență mică față de valoarea tensiunii de lucru aplicate indiferent de regimul de injectare utilizat. Aceasta înseamnă că tensiunea aplicată nu produce modificări semnificative în distribuția spațială a MWCNT în matricea polimerică de PP iar densitatea acestora nu permite percolația.

Pentru rezultatele din Figura 4.14 se observă că creșterea concentrației de MWCNT pentru aceeași valoare a tensiunii de lucru aplicate determină o scădere a rezistivității materialului. Aceasta înseamnă că, la valoarea temperaturii mediului ambiant sub acțiunea câmpului electric aplicat, MWCNT se orientează pe direcția câmpului. Este de așteptat ca la valori mai coborâte de temperatură acest comportament să nu fie observabil datorită rigidității polimerului. De asemenea,

este de așteptat ca la valori ridicate ale temperaturii mediului ambiant să apară o scădere a rezistivității odată cu scăderea concentrației de *MWCNT* datorată perturbării transportului de purtători de sarcină ale vibrațiilor *MWCNT* și ale vibrațiilor lanțurilor polimerice.

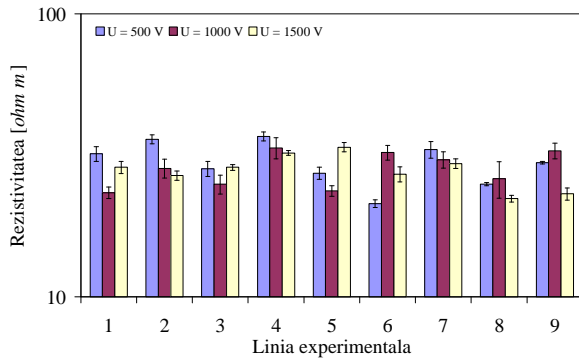


Figura 4.13. Variația rezistivității funcție de tensiunea de măsurare aplicată pentru *PP 5 wt.% MWCNT*.

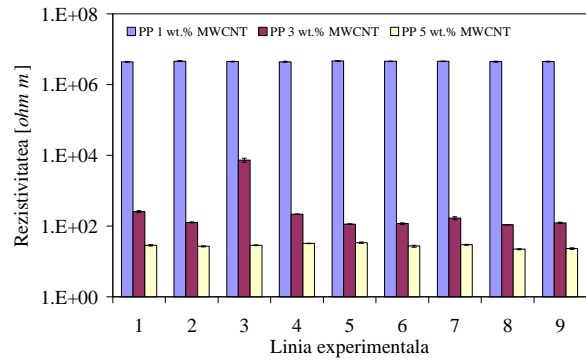
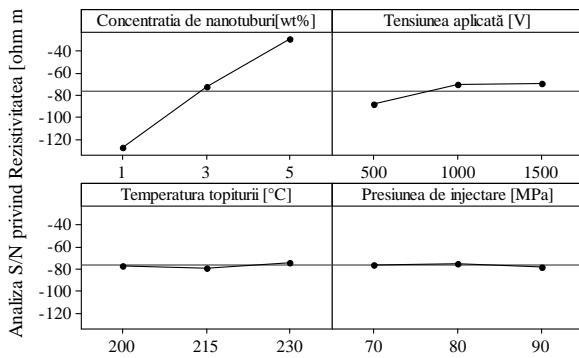


Figura 4.14. Variația rezistivității funcție de concentrația de *MWCNT* pentru tensiunea de 1500 V.

Pentru determinarea influenței parametrilor de injectare, a concentrației de *MWCNT* dar și a tensinii de lucru aplicate a fost utilizată prelucrarea statistică a datelor utilizând analiza semnal-zgomot. Tot în cadrul acestei analize a fost determinat și nivelul optim al parametrilor pentru care proprietățile electrice sunt maximizate (rezistivitate mică), determinarea parametrilor și a interacțiunilor semnificative realizându-se cu ajutorul analizei varianței *ANOVA*.

În Figura 4.15 este prezentată analiza raportului semnalului-zgomot privind rezistivitatea, unde, datorită faptului că se dorește obținerea unui nanocompozit cu proprietăți electrice superioare s-a ales caracteristica de calitate „smaller is better”. O rezistivitate cât mai mică a materialului va determina o rezistență mai mică și implicit proprietăți superioare din punct de vedere al trecerii curentului electric prin masa de material. Din grafice, se observă că doar parametrii concentrația de nanotuburi și tensiunea aplicată prezintă o influență semnificativă asupra rezistivității.



Signal-to-noise: Smaller is better

Figura 4.15. Analiza S/N privind rezistivitatea

Tabelul 4.6.

Analiza ANOVA privind rezistivitatea

Sursa	DF	Seq SS, Adj SS	Adj MS	F	P	P [%]
C_n [wt.%]	2	1,22x10 ¹⁴	6,10x10 ¹³	1005,77	0	69,44
U [V]	2	8,82x10 ¹²	4,41x10 ¹²	72,64	0	5,02
C_n [wt.%]* U [V]	4	4,05x10 ¹³	1,01x10 ¹³	166,97	0	23,06
Eroarea	72	4,37x10 ¹²	6,07x10 ¹⁰			2,49
Total	80	1,76x10 ¹⁴				100

$S = 246373$; $R^2 = 97,51\%$; R^2 (adj) = 97,24%

Realizând analiza varianței *ANOVA* (Tabelul 4.6) se observă că cel mai important parametru, cu influența cea mai mare asupra rezistivității, este parametrul concentrația de *MWCNT* cu o influență procentuală de aproximativ 70%, urmat de interacțiunea concentrația de nanotuburi*tensiunea aplicată cu 23% și tensiunea aplicată cu o influență de 5%.

După realizarea analizei varianței *ANOVA* a tuturor parametrilor și interacțiunilor posibile, au fost păstrate doar interacțiunile și parametrii semnificativi, cu aceștia fiind obținut modelul de regresie liniară dar de ecuația

$$\rho = 238314 + 51091 \cdot C_n + 2867,57 \cdot U - 741,18 \cdot C_n \cdot U \text{ [Ohm} \cdot \text{m]} \quad (4.7.)$$

4.5.3. Analiza morfologică a suprafeței de rupere și microscopia electronică de baleiaj

Analiza morfologică a suprafeței de rupere caracteristică nanocompozitului cu matrice polimerică de *PP* ranforsată cu *MWCNT* specifică testului mecanic de tracțiune uniaxială a fost realizată utilizând un stereomicroscop optic Olympus SZX10 la două mărimi 12,6x și 64x. În urma analizei au fost identificate două situații de propagare a ruperii, prima caracteristică probelor care au avut un comportament ductil, de forma unor solzi de pește (sau con de brad) și a doua specifică probelor fragile de forma unui fagure spongios.

Determinările *SEM* au fost realizate utilizând echipamentul FEI Quanta 200 3D, *MWCNT* fiind identificate sub forma unor puncte alb strălucitoare așa cum se poate observa în Figura 4.16⁴.

Analizând reprezentările morfologice la mărirea de 5.000x putem afirma faptul că *MWCNT* sunt aliniate în direcția de injectare a topiturii de polimer cu o bună distribuție spațială. În cazul în care alinierea *MWCNT* nu ar fi fost în direcția de injectare a topiturii de polimer ci perpendicular pe aceasta, *MWCNT* ar fi fost vizualizate în întregimea lor și nu doar circumferința așa cum a fost înregistrat.

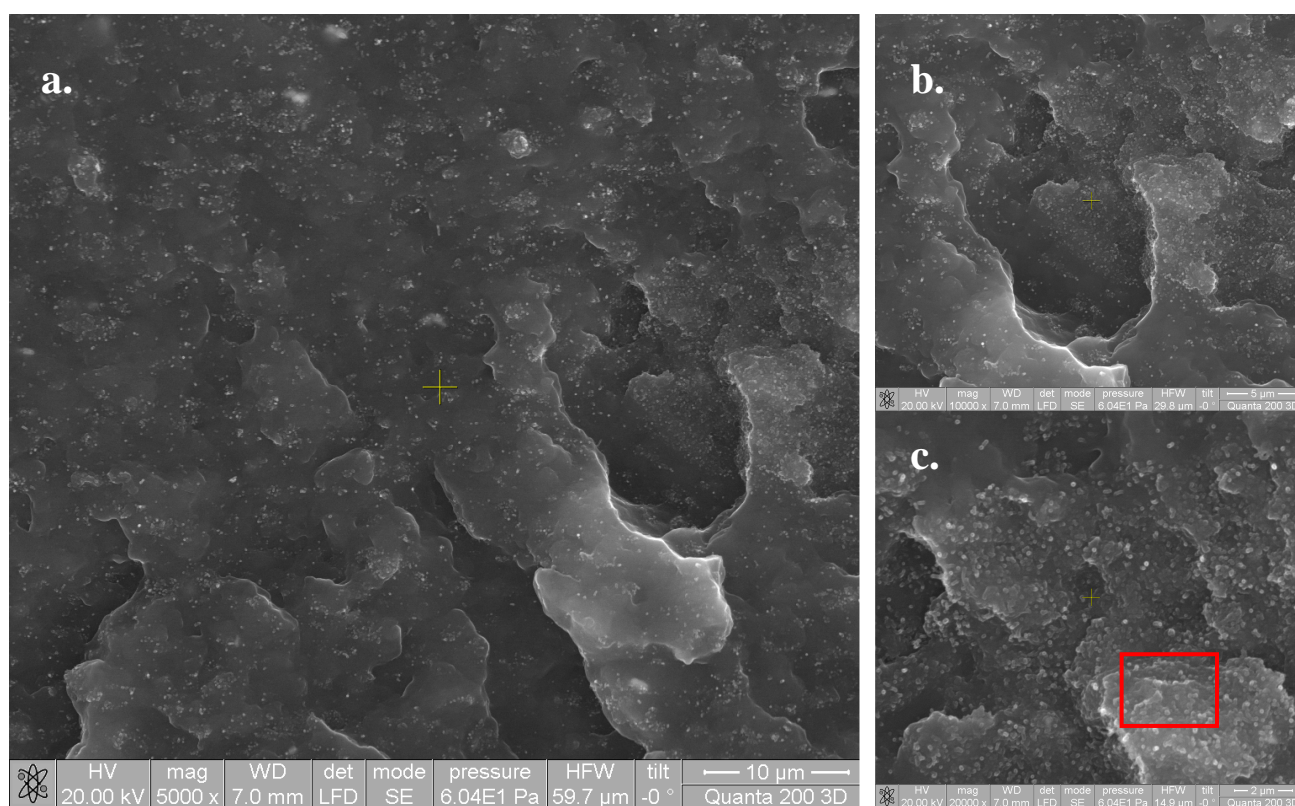


Figura 4.16. Microscopia electronică de baleiaj pentru nanocompozitul *PP* 5 wt.% *MWCNT* injectat la presiunea de 90 MPa la mărirea de: a. 5.000x; b. 10.000x; c. 20.000x.

Din morfologia suprafețelor de rupere ale nanocompozitelor cu matrice polimerică de *PP* ranforsată cu *MWCNT* se identifică trei situații de dispunere a nanotuburilor: nanotuburi individuale, aglomerații compacte (cuiburi de nanotuburi – mărirea de 20.000x) și aglomerații dispersate continue, influențate de concentrația masică de nanotuburi din matricea polimerică și condițiile de injectare. S-a observat că aglomerațiile compacte de nanotuburi cresc ca număr și arie odată cu creșterea concentrației de *MWCNT*, pentru ca la concentrația de 5 wt.% *MWCNT* dispersia acestora ajungând să fie una omogenă (Figura 4.16).

Comparând rezultatele reprezentărilor *SEM* a reperelor injectate la presiunea de 70 MPa cu cele injectate la presiunea de 90 MPa s-a observat că dispersia nanotuburilor este mai omogenă în cazul probelor injectate la 90 MPa. Putem astfel afirma faptul că odată cu creșterea presiunii de

⁴ rezultate publicate în [40].

injectare crește și omogenitatea nanotuburilor din matricea polimerică și chiar se observă o rugozitate mai fină a suprafeței de rupere.

4.6. Cercetări experimentale privind influența parametrilor de injectare și a concentrației de MWCNT dintr-o matrice polimerică de PP asupra proprietăților mecanice determinate la indentare

Scopul acestui studiu a fost acela de a determina influența parametrilor de injectare și a concentrației de nanotuburi de carbon asupra proprietăților mecanice determinate prin testul mecanic de indentare de-a lungul lungimii de curgere și compararea valorilor obținute cu proprietățile mecanice determinate în urma testelor mecanice de tracțiune uniaxială.

Epruvetele utilizate în testele mecanice de indentare au fost de tip *IB* identice cu cele utilizate la determinarea proprietăților mecanice la tracțiunea uniaxială. Indentarea a fost realizată pe linia medie a epruvetei de-a lungul lungimii de curgere, fiind extrase proprietățile mecanice a 13 puncte dintanțate între ele cu 10 mm. În testele de indentare a fost evitată testarea punctului corespunzător valorii lungimii de curgere de 40 mm datorită faptului că în această zonă, pe epruvetă, erau prezente de la injectare urme ale aruncătorului. Adâncimea maximă la care a fost realizată indentarea a fost de 1,25 mm, testele realizându-se cu o viteză de testare de 1 mm/min. Pentru a evita contactul imperfect dintre indenter și material, la prelucrarea datelor curbilor tensiune-deformație a fost considerat ca punct de start al testului momentul în care a fost înregistrată o valoare a forței de 10 N, respectiv o preîncărcare de 10 N.

Curbele tensiune-deformație specifice nanocompozitului PP 1 wt.% MWCNT și PP 5 wt.% MWCNT au fost trasate grafic în Figura 4.17.

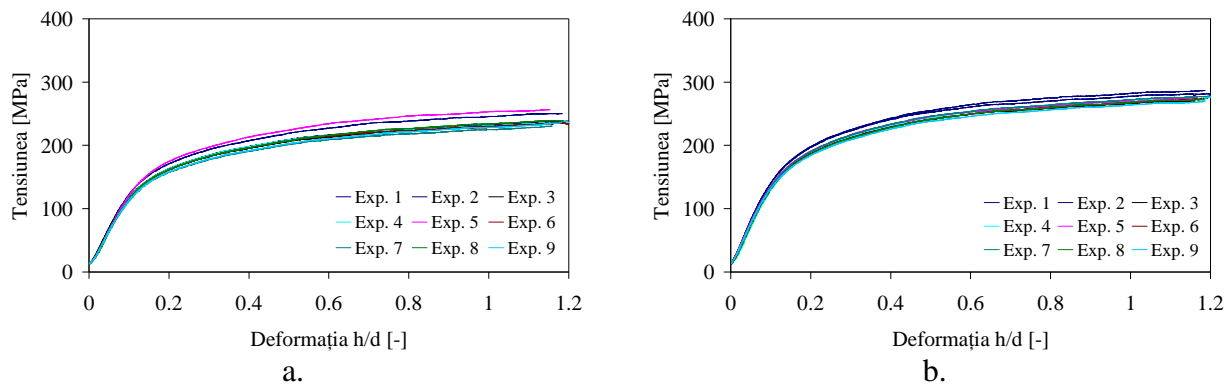


Figura 4.17. Graficul tensiune-deformație aferent testului de indentare la punctul 80 mm față de digul de alimentare pentru nanocompozitul: a. PP 1 wt.% MWCNT; b. PP 5 wt.% MWCNT.

În urma testelor de indentare, au fost extrase și prelucrate statistic rezultatele modulului de elasticitate, a tensiunii la curgere și a presiunii medii în vederea determinării parametrilor și interacțiunilor semnificative și comparate cu testele de tracțiune, rezultatele modulului de elasticitate corespunzător punctului de 80 mm (zona centrală a epruvetei). Modulului de elasticitate corespunzător punctului de 80 mm a avut valori mai mici la indentare față de rezultatele testelor de tracțiune, cantitativ, aceste diferențe fiind cuprinse între (10,51 ÷ 26,18)% pentru viteza de 5 mm/min, între (10,88 ÷ 32,26)% pentru viteza de 20 mm/min și între (11,64 ÷ 34,29)% pentru viteza de 50 mm/min.

În ceea ce privește tensiunea la curgere determinată la indentare, aceasta înregistrează valori cuprinse între (11,22 ÷ 15,83) de ori mai mari față de tensiunea la curgere determinată la tracțiune datorate în principal faptului că solicitarea la indentare reprezintă o compresiune inversă, unde tensiunile se disipă local în material, față de testul de tracțiune, unde se înregistrează o stare de tensiuni generală.

Rezultatele obținute la indentare cu privire la variația modulului de elasticitate și a presiunii medii pentru nanocompozitul 1 wt.% MWCNT sunt reprezentate grafic în Figura 4.18.

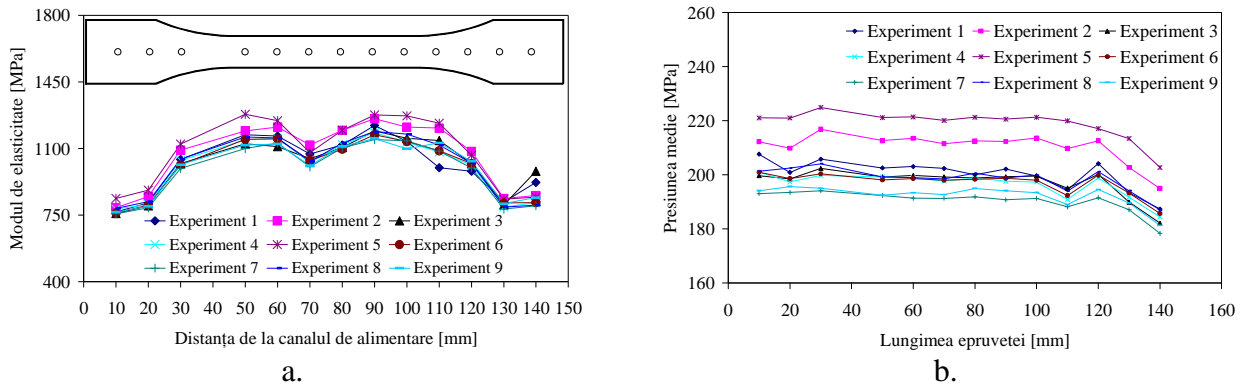


Figura 4.18. Rezultatele testelor mecanice de indentare pentru nanocompozitul *PP 1 wt.% MWCNT* privind variația: a. modulului de elasticitate; b. presiunii medii.

Din graficele de variație a modulului de elasticitate de-a lungul lungimii de curgere se observă că acesta prezintă o creștere de forma unui „clopot” cu două puncte de maxim în dreptul valorilor lungimii de curgere de 50 și 90 mm. Această aliniere a rezultatelor modulului de elasticitate ar putea fi justificată datorită formei reperului și curgerii frontului de topitură printre pereții matriței, unde la începutul etapei de injectare înaintează liber pe o secțiune de 80 mm² după care, ulterior la 22 mm față de canalul de alimentare, frontul este constrâns să înainteze pe o secțiune mai mică (ajungând la 40 mm²) creându-se astfel o presiune suplimentară pe zona centrală a epruvetei, pentru ca mai apoi spre sfârșitul etapei de umplere a cuibului matriței, să se revină la secțiunea de curgere de la începutul etapei de injectare. Se observă că modulul de elasticitate crește, condiționat de presiunea suplimentară creată la curgerea frontului de topitură de la o secțiune mai mare la o secțiune mai mică după care spre sfârșitul etapei de injectare, odată cu creșterea secțiunii de înaintare a frontului de topitură scade și modulul de elasticitate.

Din graficele variației tensiunii la curgere de-a lungul lungimii de curgere se observă că acestea prezintă o scădere odată cu avansul frontului de topitură fără a mai prezenta creșteri sau scăderi ale valorilor așa cum este cazul modulului de elasticitate.

Pentru a determina nivelul optim pentru care proprietățile mecanice ale punctului corespunzător valorii lungimii de curgere de 80 mm sunt maxime (zona centrală a epruvetei) cât și influența procentuală a parametrilor de injectare, a fost realizată analiza semnal-zgomot și analiza ANOVA utilizând programul MINITAB 16. În urma analizelor au mai fost determinate și ecuațiile de regresie liniară prezentate în relațiile

La fel ca și în cazul testelor mecanice de tracțiune uniaxială și în cazul testelor mecanice de indentare, cel mai important parametru, cu influența cea mai mare asupra proprietăților mecanice analizate, este concentrația de *MWCNT* cu o influență procentuală medie de peste 80%. Un alt parametru semnificativ care influențează proprietățile mecanice determinate la indentare este presiunea de injectare cu o influență procentuală care nu depășește 8,47% în timp ce parametrul temperatura topiturii, la fel ca la testele de tracțiune uniaxială, nu prezintă o influență semnificativă asupra proprietăților mecanice analizate.

Regimul optim rezultat, pentru care proprietățile mecanice determinate la indentare sunt maxime, este reprezentat de combinația de parametrii $C_n = 5 \text{ wt.}\% \text{ MWCNT}$, $T_t = 200^\circ\text{C}$ și $P_{inj} = 80 \text{ MPa}$.

Ecuațiile de regresie liniară specifice proprietăților mecanice analizate sunt prezentate în relațiile

$$E = 1611,33 + 145,6 \cdot C_n - 2,62 \cdot T_t - 7,98 \cdot P_{inj} - 0,34 \cdot C_n \cdot T_t - 0,21 \cdot C_n \cdot P_{inj} + 0,04 \cdot T_t \cdot P_{inj} \text{ [MPa]}; \quad (4.8.)$$

$$P_m = 319,7 + 19,25 \cdot C_n - 0,66 \cdot T_t - 1,13 \cdot P_{inj} - 0,01 \cdot C_n \cdot T_t - 0,1 \cdot C_n \cdot P_{inj} + 0,01 \cdot T_t \cdot P_{inj} \text{ [MPa]}; \quad (4.9.)$$

$$\sigma_c = 323,87 + 18,88 \cdot C_n - 0,65 \cdot T_t - 1,14 \cdot P_{inj} - 0,01 \cdot C_n \cdot T_t - 0,1 \cdot C_n \cdot P_{inj} + 0,01 \cdot T_t \cdot P_{inj} \text{ [MPa]}. \quad (4.10.)$$

4.7. Cercetări experimentale privind determinarea lungimii de curgere precum și a temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță pentru un reper cu pereți subțiri

Lungimii de curgere alături de viscozitate și indicele de curgere sunt cele mai importante proprietăți reologice necesare a fi cunoscute în vederea caracterizării curgerii unui material. Identificarea proprietăților de curgere a materialelor polimerice termoplaste injectate în matriță este absolut necesară pentru a putea stabili valoarea optimă a parametrilor de injectare care să determine o lungime de curgere cât mai mare a frontului de topitură în cuibul matriței.

În acest sens, pentru studiul influenței parametrilor de injectare și a grosimii pereților cuibului matriței, în determinarea lungimii de curgere precum și pentru determinarea temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță a fost aleasă o matriță specială de testare de forma unei spirale arhimedice cilindrice. Această matriță a fost prevăzută cu două miezuri de formare interschimbabile (dintre care unul față-verso) pentru a asigura cele trei grosimi de injectare ale secțiunii transversale a spiralelor. Cu ajutorul acestei matriței este posibilă injectarea de epruvete care să imite o lungime de curgere maximă după o linie dreaptă de 2011 mm la trei grosimi ale secțiunii transversale de 1; 1,5 și 2 mm, și o lățime de 4 mm.

Determinarea lungimii de curgere s-a realizat inițial după un plan de experiment extins în care au fost variate la trei niveluri temperatura topiturii, grosimea spiralei, presiunea de injectare și temperatura matriței pentru materialul *LDPE* și *HDPE*. Acest plan extins a fost realizat pentru a determina parametrii cei mai importanți, care afectează în proporția cea mai mare lungimea de curgere. Ulterior, utilizând doar cei mai importanți parametri determinați, a fost construit un plan de experiment restrâns în care au fost variate, la trei niveluri, temperatura topiturii și grosimea spiralei. Cu ajutorul acestui plan de experiment restrâns a fost studiată lungimea de curgere, temperatura și diferența de presiune la interfața reper-matriță pentru materialele *LDPE*, *HDPE*, *PP J900*, *PP 1 wt.% MWCNT*, *PP 3 wt.% MWCNT* și *PP 5 wt.% MWCNT*.

Lungimea de curgere pentru reperatele astfel injectate a fost stabilită după două metode de determinare: metoda litografică, *ML* (Figura 4.19) și metoda constanței volumelor, *MCV*.

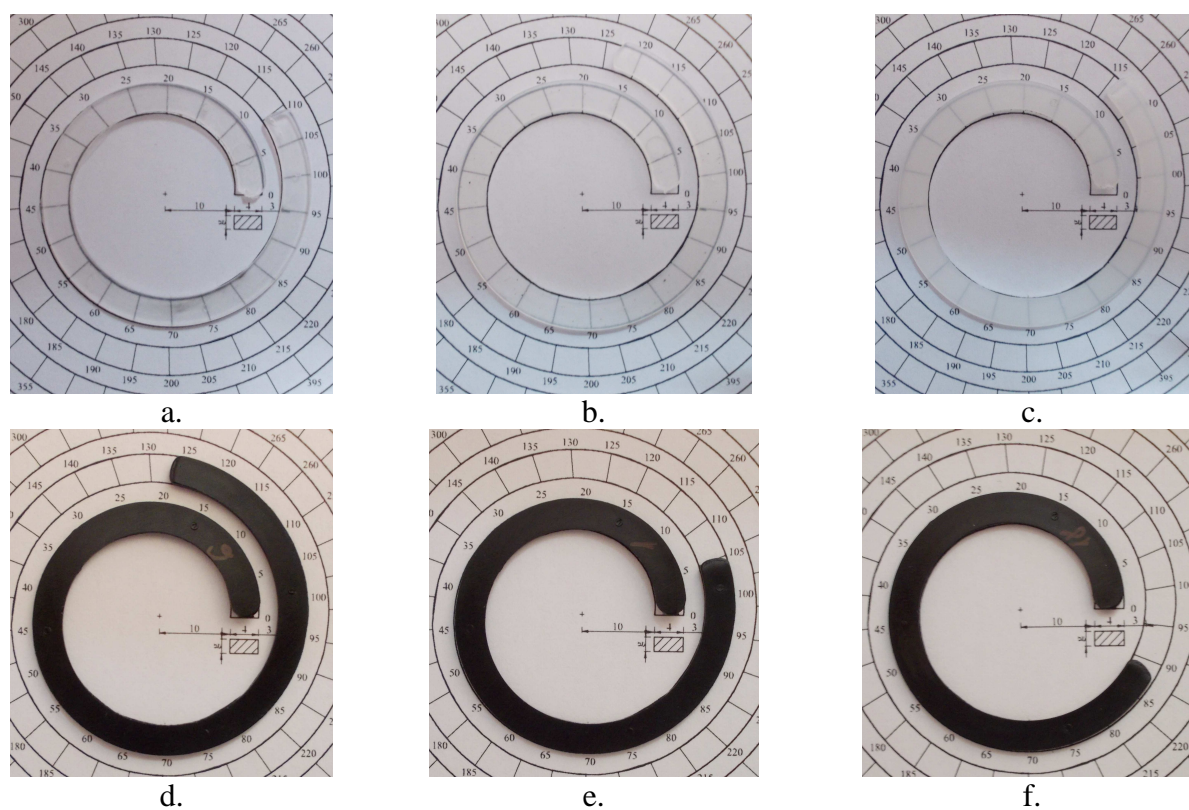


Figura 4.19. Măsurarea lungimii de curgere (exp. 1 planul scurt) utilizând șablonul gradat pentru: a. *PP J900*; b. *LDPE*; c. *HDPE*; d. *PP 1 wt.% MWCNT*; e. *PP 3 wt.% MWCNT*; f. *PP 5 wt.% MWCNT*.

Analiza diferenței de presiune de la interfața reper – matriță a fost realizată cu scopul de a determina dependența acesteia față de lungimea de curgere, în timp ce analiza temperaturii a fost realizată pentru a verifica dacă, curgerea frontului de topitură pe zona poziționării traductorilor de presiune este izotermă. În acest sens pe toată durata experimentelor, traductorii de presiune au fost fixați între traductorii de temperatură la o distanță de 45 și 75 mm față de digul de alimentare în timp ce traductorii de temperatură au fost localizați la o distanță de 15 și 100 mm față de digul de alimentare.

Analizând rezultatele lungimii de curgere obținute utilizând cele două metode de determinare, s-a determinat o eroare de măsurare între *MCV* și *ML* pentru toate cele șase materiale analizate ce se încadrează în intervalul $(0,87 \div 9,13)\%$.

Rezultatele lungimii de curgere și a diferenței de presiune dintre cei doi traductori au fost analizate din puncte de vedere statistic utilizând programul MINITAB 16. Cu ajutorul acestuia a fost posibilă identificarea parametrilor și interacțiunilor cu influența cea mai mare care afectează lungimea de curgere și diferența de presiune. Tot în interiorul acestui program a mai fost determinat și raportul semnal-zgomot din care a fost extrasă valoarea optimă pentru care lungimea de curgere și diferența de presiune este maximă, respectiv minimă. A fost realizată analiza varianței ANOVA unde a fost determinat nivelul de semnificație a parametrilor și contribuția procentuală a acestor asupra lungimii de curgere și diferenței de presiune și a fost stabilită ecuația de regresie liniară specifică planului de experiment extins și restrâns.

Din analizele varianței ANOVA s-a determinat faptul că pentru ambele materiale analizate după planul de experiment extins cel mai important parametru, cu influența cea mai mare asupra lungimii de curgere este grosimea spiralei, urmată cu o influență considerabil mai mică de temperatura topiturii. Din punct de vedere al presiunii de injectare și a temperaturii matriței, acestea nu prezintă o influență considerabilă asupra lungimii de curgere având o tendință mai mult constantă.

Valoarea optimă pentru care lungimea de curgere este maximă este determinată de combinația de parametri: temperatura topituri și grosimea spiralei la valorile cele mai ridicate utilizate în planul de experiment în cazul ambelor materiale.

Pentru realizarea analizei *S/N* în cazul lungimii de curgere a fost utilizată caracteristica de calitate „*larger is better*” în timp ce pentru rezultatele diferenței de presiune a fost utilizată caracteristica de calitate „*smaller is better*” deoarece se dorește o lungime de curgere cât mai mare și o cădere de presiune cât mai mică. Din analizele *S/N* după planul de experiment restrâns judecând după înclinația pantelor parametrilor temperatura topiturii și grosimea spiralei, se poate afirma faptul că pentru toate cele șase materiale, cel mai important parametru atât pentru cazul lungimii de curgere cât și pentru cazul diferenței de presiunii este parametrul grosimea spiralei.

Rezultatele analizei varianței ANOVA au arătat faptul că cel mai important parametru, cu contribuția cea mai importantă asupra lungimii de curgere dar și pentru diferența de presiune, pentru toate cele șase materiale, este grosimea spiralei, cu o influență procentuală cuprinsă între $(88,38 \div 99,06)\%$. Analizând parametrul temperatura topiturii, se observă că acesta are o influență procentuală mai ridicată în cazul lungimii de curgere cuprinsă între $(2,22 \div 8,44)\%$, în timp ce pentru diferența de presiune cu excepția unei singuri valori, temperatura topiturii nu are o influență procentuală mai mare de 4%.

Din rezultatele analizei *S/N* dar și din cele ale analizei varianței ANOVA putem concluziona faptul că, dacă se dorește curgerea unui volum cât mai mare a frontului de topitură, aceasta va putea fi posibilă prin mărirea suprafeței grosimii pereților printre care va curge frontul; creșterea temperaturii topiturii și matriței sau presiunii de injectare neavând o influență semnificativă. Concomitent cu creșterea lungimii de curgere datorată măririi ariei printre care curge frontul de topitură va rezulta o scădere a diferenței de presiune la interfața reper – matriță datorită faptului că viteza de forfecare și viscozitatea la înaintarea frontului vor înregistra valori mai scăzute.

În Figura 4.20 sunt prezentate diagramele experimentale de variație a presiunii și temperaturii la interfața reper – matriță pentru materialul *HDPE* după planul de experiment restrâns. În reprezentările grafice sunt exemplificate cazurile unde au fost înregistrate lungimile de curgere și

diferențele de presiune extreme (minim și maxim) adică cele în care au fost utilizate temperatura topitului cea mai mică împreună cu grosimea spiralei cea mai mică (experimentul 1) și temperatura topitului cea mai mare împreună cu grosimea spiralei cea mai mare (experimentul 9).

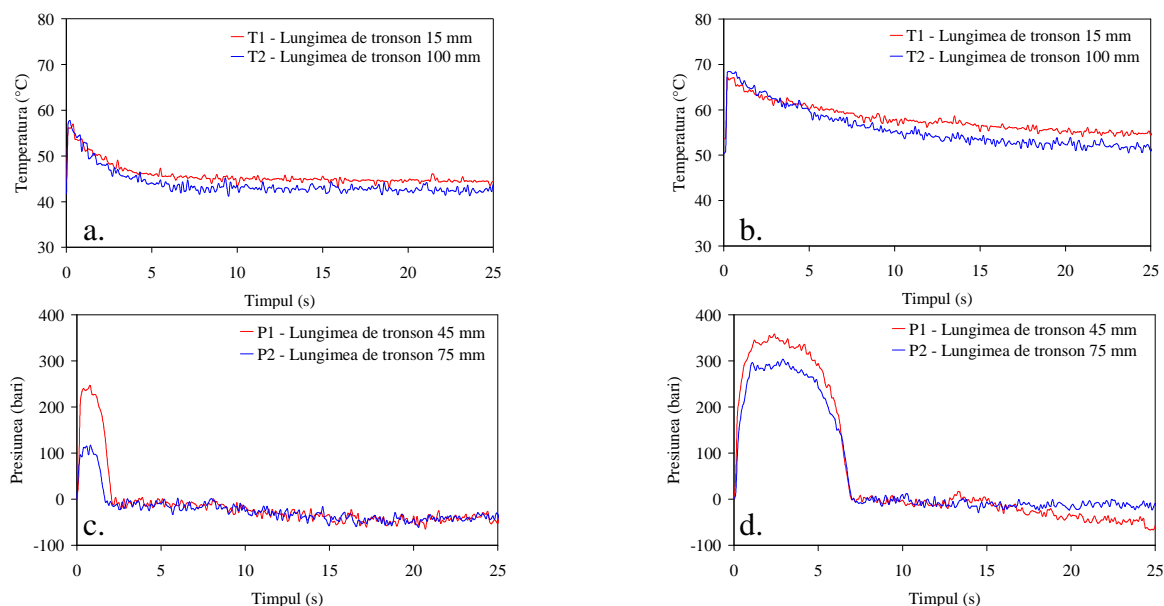


Figura 4.20. Diagrama de variație a temperaturii și presiunii la interfața reper – matrită pentru materialul *HDPE*: a. variația temperaturii (exp. 1); b. variația temperaturii (exp. 9); c. variația presiunii (exp. 1); d. variația presiunii (exp. 9).

Analizând diagrama de variație a temperaturii la interfața reper – matrită se poate concluziona faptul că pe intervalul în care se realizează măsurarea presiunii există o curgere izotermă a frontului de topitură, lucru care exprimă faptul că, diferența de presiune sesizată de cei doi traductori nu este afectată de variații ale temperaturii topitului ci doar de răspunsul materialelor la condițiile de injectare.

Analizând diagramele de variație a diferenței de presiune la interfața reper – matrită se poate observa faptul că presiunea crește rapid atingând valoarea maximă la sfârșitul etapei de umplere. După etapa de umplere presiunea scade rapid în interiorul etapei de menținere unde este atinsă valoarea minimă. În tot acest timp, are loc formarea și creșterea moleculelor de polimer care se organizează în lanțuri moleculare lungi formând totodată și cristale.

Comparând rezultatele diferenței de presiune pentru experimentele 1 cu cele obținute la experimentele 9 se observă că valorile maxime ale presiunii liniilor experimentele 9 sunt mai mari față de liniile experimentale 1. Acest lucru se datorează răcirii în matrită mai rapide a polimerilor care sunt injectați la grosimi mici ale pereților, susținut totodată și de mărimea „stratului înghețat” care apare la injectare datorită curgerii „fântână”. Formarea și creșterea în grosime a stratului înghețat va fi mai rapidă în cazul reperelor cu pereți mai mici, fapt care va determina o presiune la interfața reper – matrită mai mică, care va fi înregistrată pe un interval de timp mai mic. Acest aspect se observă și în diagramele de variație a diferenței de presiune, unde intervalul de măsurare a presiunii este mai mic în cazul reperelor cu grosimile de 1 mm față de reperatele injectate la o grosime a pereților de 2 mm.

Întotdeauna, o reducere a grosimii pereților reperelor va determina o creștere a viscozității materialului, urmată de o scădere a lungimii de curgere și o creștere a diferenței de presiune în cuib la interfața reper – matrită.

4.8. Concluzii

În acest capitol au fost prezentate studiile experimentale privind:

- analiza *DSC* a comportamentului termic al materialelor utilizate în analize;

- comportamentul la curgere al materialelor polimerice termoplaste studiate prin analiza indicelui de curgere, determinarea energiei de activare și viscozitatea acestora;
- influența parametrilor de injectare asupra deformațiilor unui reper cu pereți subțiri;
- influența parametrilor de injectare și a zonei de prelevare a probelor asupra comportamentului mecanic a unui reper cu pereți subțiri „Priză cu 8 posturi”;
- influența parametrilor de injectare și a concentrației de *MWCNT* dintr-o matrice polimerică de *PP* asupra proprietăților mecanice și electrice determinate pe probe standardizate;
- analiza morfologică a suprafeței de rupere și microscopia electronică de baleiaj;
- influența parametrilor de injectare și a concentrației de *MWCNT* dintr-o matrice polimerică de *PP* asupra proprietăților mecanice determinate la indentare;
- determinarea lungimii de curgere precum și a temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță pentru un reper cu pereți subțiri.

În urma cercetărilor au fost concluzionate următoarele:

- Înglobarea *MWCNT* în matricea polimerică de *PP* nu determină modificarea punctului de topire și cristalizare al nanocompozitului odată cu creșterea concentrației până la 5 wt.% *MWCNT*, temperatura de topire rămânând constantă în jurul valorii de 160°C în timp ce temperatura de cristalizare prezintă un singur punct exotermic în jurul valorii de 120°C;
- Cristalinitatea nanocompozitului crește odată cu creșterea concentrației de *MWCNT* datorită numărului tot mai mare de *MWCNT* din nanocompozit care se comportă ca niște agenți de nucleere;
- Există o puternică tendință de formare a germenilor de cristalizare care împiedică dezvoltarea acestora. La concentrații mici de *MWCNT*, în matricea de *PP* rezultă o creștere rapidă a siturilor germenilor de cristalizare, o creștere a vitezei de cristalizare dar și a gradului de cristalinitate. Pe de altă parte, pe măsură ce conținutul de *MWCNT* crește, acestea imprimă o limitare privind mișcarea lanțurilor de polimer și împiedică formarea și creșterea cristalelor;
- *MFI* are o creștere mult mai accentuată pentru mase de testare mai mari, ceea ce poate fi tradus prin faptul că la injectare mai întâi trebuie crescută presiunea de injectare și mai apoi, dacă nu sunt satisfăcute cerințele unei aplicații se poate crește și temperatura de injectare;
- Ranforsarea cu *MWCNT* determină o creștere a viscozității materialului datorită modificării maselor moleculare prin introducerea *MWCNT* în matricea polimerică de *PP*. O creștere a concentrației de *MWCNT* în matricea polimerică determină o creștere a viscozității, în timp ce indicele de curgere scade. Toate aceste rezultate, privind creșterea viscozității materialului prin ranforsarea cu *MWCNT* se justifică prin creșterea masei moleculare, determinată de volumul tot mai mare de *MWCNT* din matricea polimerică;
- Deformațiile reperelor cu pereți subțiri injectate în matriță din materiale polimerice termoplaste sunt cauzate în marea lor majoritate atât de către valoarea presiunii de menținere cât și de valoarea temperaturii de injectare a topiturii de polimer;
- Pentru a evita apariția deformațiilor pentru un reper cu pereți subțiri se recomandă ca valoarea presiunii de menținere să aibă o valoare cât mai ridicată concomitent cu un timp de menținere a reperului în matriță cât mai îndelungat, fapt care ar constrânge reperul să preia mai bine din dimensiunile cavității matriței și să aibă o deformație mai redusă. În același timp, temperatura topiturii de polimer nu trebuie să fie foarte ridicată deoarece este bine știut faptul că viscozitatea scade cu creșterea temperaturii, lucru care ar conduce la o umplere rapidă a cuibului matriței, cu o densitate de material scăzută și cu deformații mari după răcirea completă a reperului;
- Testele mecanice realizate pe epruvetele de testare standardizate în cazul analizat, nu sunt reprezentative pentru reperatele cu pereți subțiri decât într-o măsură restrânsă. O soluție mai rapidă și mai ieftină în acest sens este reprezentată de testarea mecanică la compresiune inversă (indentare) unde testele se pot realiza direct pe reperatele injectate fără a mai fi necesară prelevarea de probe din acestea;
- La concentrații de 1 wt.% *MWCNT* nanocompozitul cu matrice polimerică de *PP* are un comportament ductil având o alungire procentuală foarte mare care ajunge la valori de peste 400% pentru viteza de testare de 1 mm/min. Crescând concentrația de *MWCNT* și/sau viteza de testare,

comportamentul nanocompozitului se schimbă ajungând să se comporte fragil, cu alungiri procentuale de până la 10% pentru viteze de testare de 50 mm/min coroborat cu o concentrație de 5 wt.% MWCNT;

- Rezistivitatea nanocompozitului cu 1 wt.% MWCNT și matrice polimerică de PP crește odată cu creșterea tensiunii de lucru aplicate, în timp ce pentru concentrațiile de 3 wt.% și 5 wt.% MWCNT rezistivitatea nanocompozitelor scade odată cu creșterea tensiunii de lucru aplicată. Tensiunea aplicată nu produce modificări semnificative în distribuția spațială a MWCNT în matricea polimerică de PP iar densitatea acestora nu permite percolația. Cel mai important parametru, cu influența cea mai mare asupra rezistivității, este parametrul concentrația de MWCNT cu o influență procentuală de aproximativ 70%, urmat de interacțiunea concentrația de nanotuburi*tensiunea aplicată cu 23% și tensiunea aplicată cu o influență de 5%;

- Din reprezentările morfologice la mărirea de 5.000x putem afirma faptul că MWCNT sunt aliniate în direcția de injectare a topiturii de polimer cu o bună distribuție spațială. În cazul în care alinierea MWCNT nu ar fi fost în direcția de injectare a topiturii de polimer ci perpendicular pe aceasta, MWCNT ar fi fost vizualizate în întregime lor și nu doar capetele așa cum a fost obținut în imaginile SEM la măririle de 20.000x. Au fost identificate trei situații de dispunere a nanotuburilor: nanotuburi individuale, aglomerații compacte (cuiburi de nanotuburi – măririle de 20.000x) și aglomerații dispersate continue, influențate de concentrația masică de nanotuburi din matricea polimerică și condițiile de injectare. Aglomerațiile compacte de nanotuburi au crescut ca număr și arie odată cu creșterea concentrației de MWCNT, pentru ca la concentrația de 5 wt.% MWCNT dispersia acestora ajungând să fie una omogenă;

- Măsurătorile modulului de elasticitate au înregistrat valori mai mici ale rezultatelor determinate la indentare față de rezultatele testelor de tracțiune. Cantitativ aceste diferențele sunt cuprinse între (10,51 ÷ 26,18)% pentru viteza de 5 mm/min, între (10,88 ÷ 32,26)% pentru viteza de 20 mm/min și între (11,64 ÷ 34,29)% pentru viteza de 50 mm/min. În ceea ce privește tensiunea la curgere determinată la indentare aceasta înregistrează valori cuprinse între (11,22 ÷ 15,83) de ori mai mari față de tensiunea la curgere determinată la tracțiune datorate în principal faptului că solicitarea la indentare reprezintă o compresiune inversă unde tensiunile se disipă local în material față de testul de tracțiune unde se înregistrează o stare de tensiuni generală. La fel ca și în cazul testelor mecanice de tracțiune uniaxială și în cazul testelor mecanice de indentare cel mai important parametru, cu influența cea mai mare asupra proprietăților mecanice analizate este concentrația de MWCNT, cu o influență procentuală medie de peste 80%. Un alt parametru semnificativ care influențează proprietățile mecanice determinate la indentare este presiunea de injectare, cu o influență procentuală care nu depășește 8.47% în timp ce parametrul temperatura topiturii, la fel ca la testele de tracțiune uniaxială nu prezintă o influență semnificativă asupra proprietăților mecanice analizate;

- Din analizele la curgerea topiturilor de polimeri se observă că cel mai important parametru, cu influența cea mai mare asupra lungimii de curgere este grosimea spiralei, urmată cu o influență considerabil mai mică, de temperatura topiturii. Dacă se dorește curgerea unui volum cât mai mare a frontului de topitură, aceasta va putea fi posibilă prin mărirea suprafeței grosimii pereților printre care va curge frontul; creșterea temperaturii topiturii și matriței sau presiunii de injectare neavând o influență semnificativă. Concomitent cu creșterea lungimii de curgere datorată măririi ariei printre care curge frontul de topitură va rezulta o scădere a diferenței de presiune la interfața reper – matriță datorită faptului că viteza de forfecare și viscozitatea la înaintare a frontului vor înregistra valori mai scăzute;

- Răcirea polimerilor va fi mai rapidă în cazul reperelor cu pereți mai mici din cauza mărimii „stratului înghețat” care apare la injectare datorită curgerii „fântână”. Formarea și creșterea în grosime a stratului înghețat va fi mai rapidă în cazul reperelor cu pereți mai subțiri, fapt care va determina o presiune la interfața reper – matriță mai mică, care va fi înregistrată pe un interval de timp mai mic. Întotdeauna o reducere a grosimii pereților reperelor va determina o creștere a viscozității materialului urmată de o scădere a lungimii de curgere și o creștere a diferenței de presiune în cuib la interfața reper – matriță.

Capitolul 5

Modelarea și simularea numerică a procesului de injectare în matriță a unor reperi cu pereți subțiri

5.1. Modelarea și simularea numerică a procesului de injectare în matriță

Începând cu anii '80 s-a înregistrat o creștere a numărului de programe comerciale pentru simularea injectării în matriță a topiturilor de polimer. Impactul acestor programe asupra industriei producătoare de reperi și subansamble realizate din materiale polimerice a fost și este deosebit, deoarece se reduce semnificativ timpul și costul necesar proiectării unei matriței de injectare sau se reduce consumul de material și energia necesară reglării etapei de injectare.

Deși la început, simularea cu elemente finite a procesului de injectare în matriță era foarte puțin înțeleasă și cunoscută din punct de vedere matematic, odată cu progresul tehnologiei și a cercetărilor în acest domeniu, au fost dezvoltate legi de material și modele de simulare a curgerii care oferă, predicții cât mai aproape de realitatea industrială.

Simularea numerică a procesului de injectare în matriță a materialelor polimerice termoplaste a fost studiată în acestei lucrări utilizând două programe educaționale: Autodesk Moldflow Insight 2010, *AMI* și Moldex3D, *M3D*.

5.2. Simularea numerică a procesului de injectare utilizând programele Autodesk Moldflow Insight și Moldex3D

Simularea numerică a procesului de injectare în vederea determinării lungimii de curgere pentru reperul cu pereți subțiri „Spirală arhimedică” a fost realizată cu scopul de a compara rezultatele numerice cu cele experimentale prezentate în Capitolul 4. Utilizând analiza numerică, pe lângă rezultatele lungimii de curgere au mai fost obținute rezultate cu privire la temperatura și presiunea la interfața reper – matriță. Ca și în cazul cercetărilor experimentale și în acest caz reperul utilizat în cercetări a fost de forma unei spirale arhimedice cilindrice de secțiune dreptunghiulară. Pentru a introduce în calcule și influența ariei secțiunii transversale a reperului asupra lungimii de curgere, au fost realizate simulări numerice pentru trei grosimi ale spiralei arhimedice la valori de 1; 1,5 și 2 mm.

Simularea procesului de injectare în vederea determinării lungimii de curgere a fost realizată în *AMI* și *M3D* utilizând două materiale: un *LDPE* (Tenite *LDPE* 1870 – Eastman Chemical Products) și un *HDPE* (SABIC *HDPE* M80063S – SABIC Europe B.V.). Cele două materiale au fost selectate din baza de date a programului Moldflow astfel încât proprietățile acestora să corespundă cu proprietățile materialelor utilizate în experimente. Alegerea celor două materiale s-a realizat pe baza proprietăților reologice la curgere (indicelui de curgere), a densității solide, a temperaturii de tranziție și de eliminare din matriță cât și a caracteristicilor mecanice (modulul de elasticitate).

Pentru a nu exista diferențe între cele două programe de simulare în ceea ce privește proprietățile de material, în programul *M3D* au fost editate două noi materiale cu proprietățile identice cu cele din *AMI*.

În ambele programe, discretizarea a fost realizată utilizând elemente triunghiulare, cu specificația că rețeaua de alimentare în *AMI* a fost realizată cu elemente de tip bară. Lungimea laturii triunghiului pentru realizarea discretizării în programul *AMI* a fost de 1 mm, în timp ce în *M3D* nivelul de acuratețe a fost ales la 3 datorită faptului că cu ajutorul acestuia, numărul de elemente rezultante se apropie de cel obținut în *AMI* pentru o discretizare 3D.

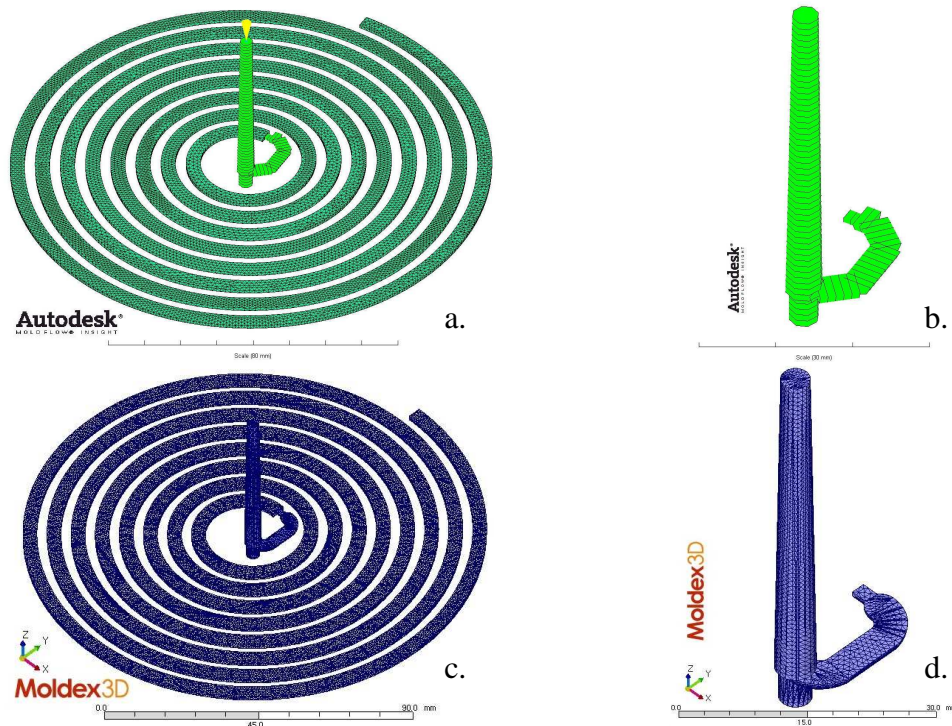


Figura 5.1. Discretizarea cavității și a rețelei de alimentare:

- a. cavitatea discretizată în AMI; b. rețeaua de alimentare discretizată în AMI;
c. cavitatea discretizată în M3D; d. rețeaua de alimentare discretizată în M3D.

După numeroase simulări în programul AMI, a fost preferată discretizarea de tip dual-domain adică de suprafață (2.5D) cu o lățime a laturii triunghiului de 1 mm, datorită faptului că cu aceasta au fost înregistrate aproximări ale lungimii de curgere mai bune într-un timp de calcul mai scurt față de rezultatele experimentale și față de discretizarea 3D realizată în același program.

Simularea numerică a procesului de injectare în matriță în vederea stabilirii influenței parametrilor de injectare asupra lungimii de curgere a fost realizată utilizând aceleași planuri de experiment ca și în cazul cercetărilor experimentale.

5.2.1. Rezultatele simulării numerice și compararea acestora cu rezultatele experimentale

Rezultatele simulărilor lungimii de curgere au fost extrase din analiza etapei de umplere fără a ține seama de contracțiile reperului. Astfel peste imaginile etapei de umplere a fost suprapus în AutoCAD același șablon gradat al spiralei arhimedice cilindrice utilizat și în cazul cercetărilor experimentale.

În figurile din Tabelul 5.1 este exemplificată determinarea lungimii de curgere obținută pentru materialul LDPE fiind reprezentate cele mai bune și cele mai slabe aproximări numerice ale lungimii de curgere obținute cu programul M3D.

În urma analizei comparative a rezultatelor experimentale cu cele numerice obținute cu cele două programe se simulează utilizate se poate afirma faptul că programul M3D are o calitate a predicției mult mai bună față de AMI pentru ambele materiale. Cea mai mică eroare relativă obținută în cazul simulărilor numerice față de o linie experimentală cu programul M3D este de 0,17% obținută în cazul materialului LDPE în timp ce cea mai mare eroare relativă este de 31,11% tot pentru materialul LDPE. În cazul programului AMI cea mai mică eroare este de 6,83% în cazul materialului HDPE cea mai mare eroare fiind de 115% în cazul materialului LDPE.

Calitatea predicției lungimii de curgere obținută după planul de experiment restrâns, L_9 cu cele două programe de simulare a injectării în matriță, și comparația rezultatelor acestora cu cele experimentale este prezentată în Figura 5.2. Analizând reprezentările grafice se observă că atât predicția lungimii de curgere determinată cu M3D cât și cea determinată cu AMI este grosieră însă programul M3D are o calitate a predicției mult mai bună.

Tabelul 5.1.

Comparație între experiment și simularea numerică utilizând *M3D* între cea mai bună și cea mai slabă aproximare numerică pentru materialul *LDPE*

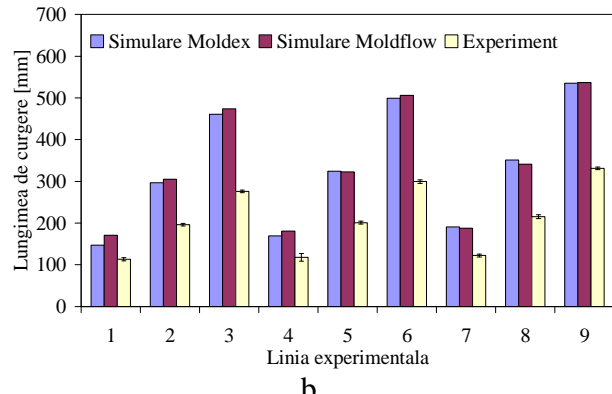
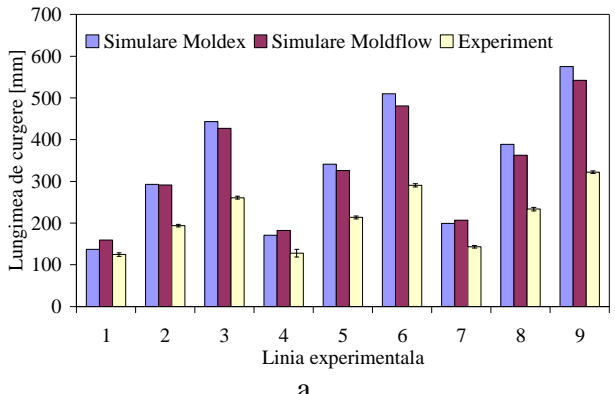
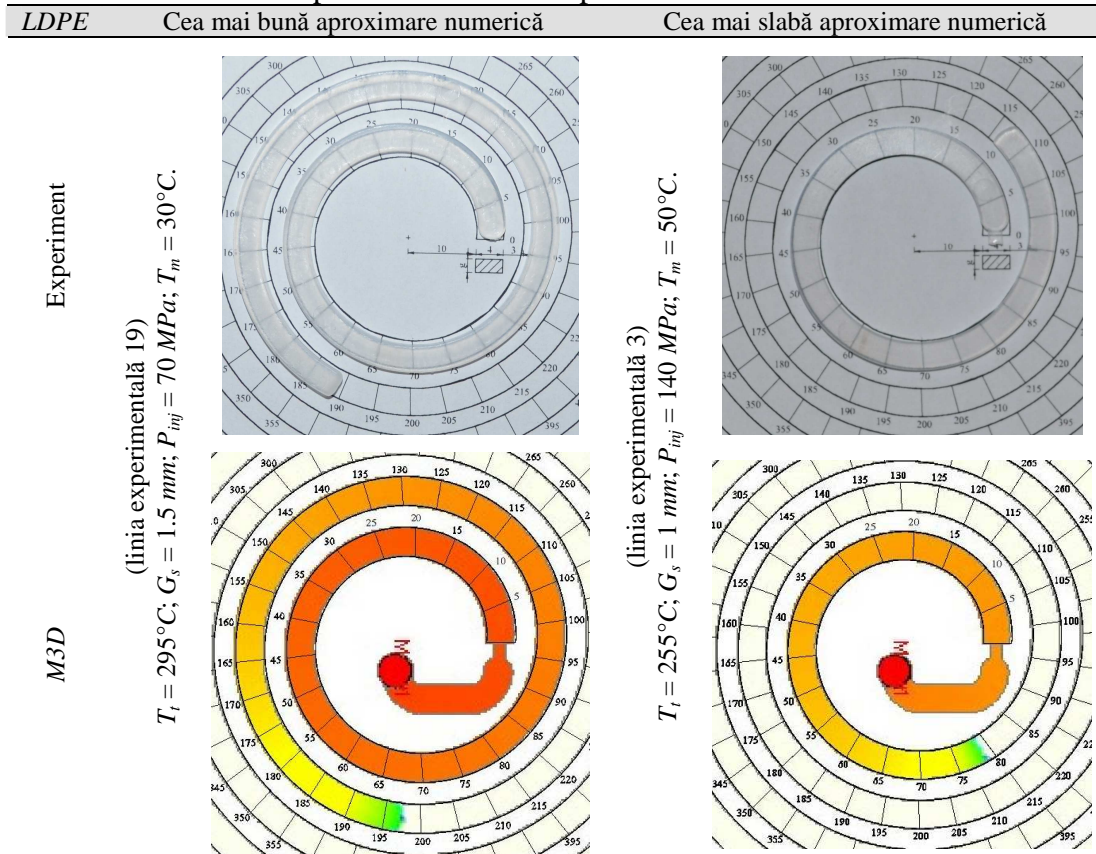


Figura 5.2. Calitatea predicției lungimii de curgere a programelor de simulare *M3D* și *AMI* față de rezultatele experimentale: a. *LDPE*; b. *HDPE*.

În Figura 5.3 sunt prezentate rezultatele presiunii la interfața reper – matriță obținute după planul de experiment restrâns L_9 , cu programul de simulare a injectării în matriță *M3D* și comparația acestora cu cele experimentale. Se observă că această predicție este de 1,52 până la 6,56 de ori mai mare față de rezultatele experimentale, lucru datorat probabil ca și în cazul lungimii de curgere, utilizării în simulările numerice a unor materiale cu proprietăți reologice asemănătoare și nu identice cu cele experimentale. În cazul diferenței de presiunea de la interfața reper – matriță sesizată de cei doi traductori (P_1 și P_2) se poate afirma faptul că aceasta scade progresiv de la digul de alimentare spre capătul spiralei odată cu creșterea lungimii de curgere, lucru observat atât în cercetările experimentale cât și în cazul simulărilor numerice efectuate cu ambele programe. Programele de simulare utilizate nu pot predicționa cu foarte mare acuratețe procesul de injectare care este foarte complex, calitatea predicției depinzând în foarte mare măsură de buna aproximare a

grosimii stratului înghețat, influențată de curgerea „fântână” în cuibul matriței a topiturilor de polimer dar și de viteză sau viteza de forfecare a materialului.

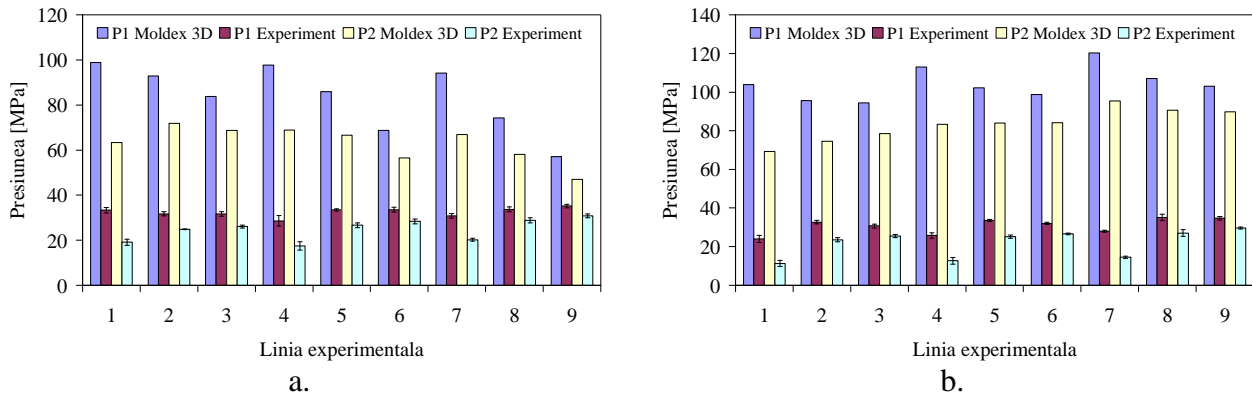


Figura 5.3. Graficul presiunii la interfața reper – matriță determinat numeric cu *M3D* și experimental: a. *LDPE*; b. *HDPE*.

Variația funcție de timp a temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță pentru materialul *HDPE* este prezentată în Figura 5.4. Din reprezentările grafice se observă că curgerea topiturilor de polimer este izotermă pe tot timpul procesului de injectare lucru care demonstrează faptul că lungimea de curgere nu este afectată de variațiile de temperatură ale frontului de topitură din timpul procesului de injectare. Frontul de topitură se va răci concomitent cu același factor, chiar dacă punctul de măsurare se află în imediata apropiere a canalului de alimentare sau în capătul opus acestuia.

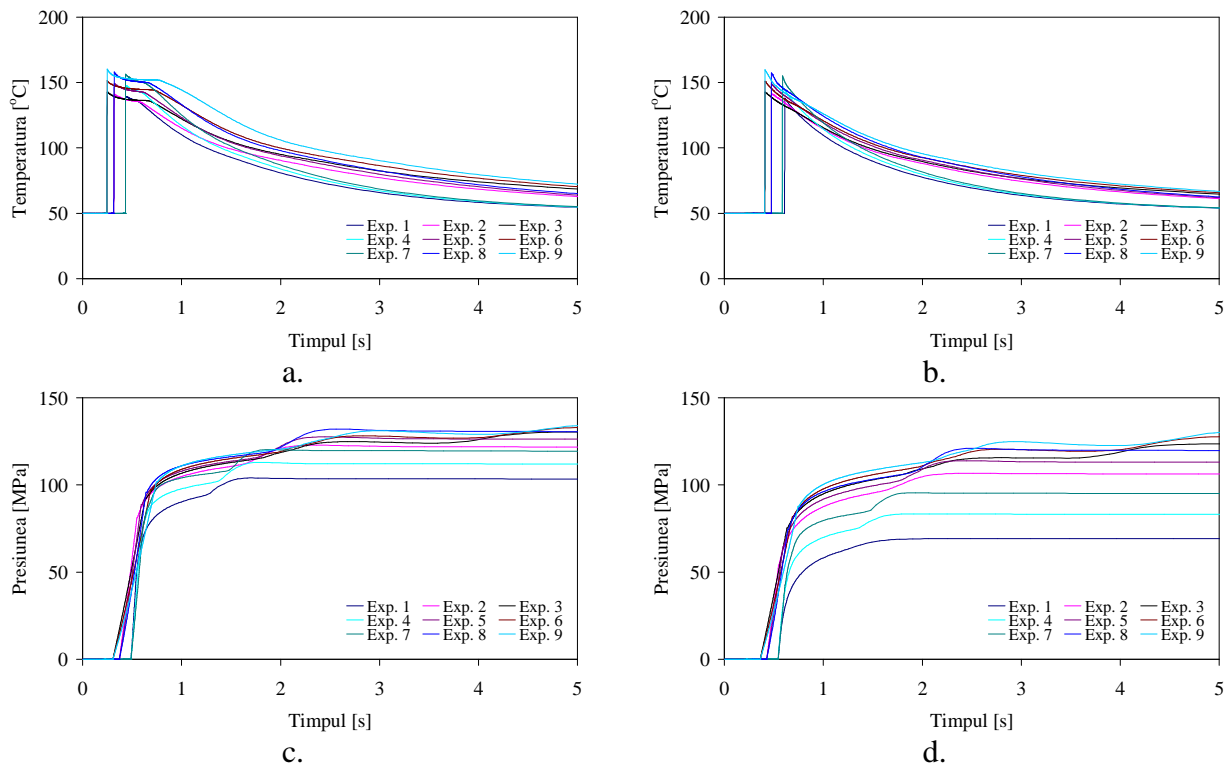


Figura 5.4. Graficele variației temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță obținute numeric în *M3D* pentru *HDPE*: a. primul traductor de temperatură; b. al doilea traductor de temperatură; c. primul traductor de presiune; d. al doilea traductor de presiune.

5.2.2. Prelucrarea statistică și interpretarea rezultatelor analizelor numerice

Pentru a determina influența fiecărui parametru asupra lungimii de curgere și a diferenței de presiune de la suprafața reper – matriță rezultatele analizelor numerice au fost prelucrate și analizate statistic utilizând programul MINITAB 16.

Pe baza planurilor de experiment utilizate au mai fost extrase și analizate rezultate cu privire la:

- regimul optim pentru care lungimea de curgere este maximă și diferența de presiune minimă;
- a fost realizată analiza varianței ANOVA și determinați parametrii semnificativi și contribuția acestora asupra rezultatului lungimii de curgere și diferenței de presiune;
- au fost dezvoltate ecuațiile de regresia liniară utilizând doar parametrii identificați a fi semnificativi.

Analiza semnal-zgomot „S/N ratio” privind rezultatele numerice ale lungimii de curgere obținute cu materialul LDPE a fost realizată cu caracteristica de calitate „larger is better”. Regimul optim determinat cu ambele programe de simulare pentru materialul LDPE pentru care lungimea de curgere este maximă, este format de combinația de parametri: $T_t = 255^\circ\text{C}$, $G_s = 2 \text{ mm}$, $P_{inj} = 140 \text{ MPa}$ și $T_m = 50^\circ\text{C}$. Analizând și pantele raportului semnal-zgomot, se poate afirma faptul că cel mai important parametru cu influența cea mai mare asupra lungimii de curgere este grosimea spiralei, urmat de temperatura topiturii, presiunea de injectare și temperatura matriței care nu a avut o influență considerabilă.

Utilizând analiza variației ANOVA a fost posibilă determinarea parametrilor și interacțiunilor semnificative și a contribuției acestora asupra lungimii de curgere. În urma analizei statistice pentru materialul LDPE a fost obținut faptul că cel mai important parametru este grosimea spiralei cu o contribuție de $(77 \div 87)\%$ urmat de presiunea de injectare și temperatura topiturii.

Utilizând doar parametrii și interacțiunile identificate ca fiind semnificative au fost determinate și ecuațiile de regresie liniară specifice lungimii de curgere obținute pentru materialul LDPE prezentate în relațiile

$$L_{C_{LDPE}}(Moldflow) = 14,97 - 26,25 \times 10^{-2} T_t - 219,67 G_s - 72,29 \times 10^{-2} P_{inj} + 81,11 \times 10^{-2} T_m + 130,83 \times 10^{-2} T_t \times G_s + 143,42 \times 10^{-2} G_s \times P_{inj}; \quad (5.1.)$$

$$L_{C_{LDPE}}(Moldex3D) = -56,42 - 29,86 \times 10^{-2} T_t - 111,88 G_s + 1,01 T_m + 1,23 T_t \times G_s. \quad (5.2.)$$

Din punct de vedere al analizei statistice privind diferența de presiune de la interfața reper matriță și de această dată cel mai important parametru cu influența cea mai mare a fost identificat ca fiind tot grosimea spiralei urmată de temperatura topiturii.

În concluzie, pentru a avea o diferență de presiune cât mai mică la interfața reper – matriță între diferitele zone ale reperelor, care să asigure o lungime de curgere cât mai mare este recomandată proiectarea de repere cu o grosime a pereților mai mare. Temperatura de injectare a topiturilor de polimeri trebuie să fie pe cât posibil cât mai mare, în limita recomandărilor pentru a-i imprima frontului de topitură o viscozitate și o viteză de forfecare cât mai mică.

5.3. Concluzii

Analiza rezultatelor simulărilor numerice și a celor experimentale a condus la stabilirea următoarelor:

- În urma analizelor statistice după planul de experiment L_{27} a fost concluzionat faptul că cel mai important parametru cu influența cea mai mare asupra lungimii de curgere pentru ambele materiale analizate este grosimea reperului urmată de temperatura topituii. Presiunea de injectare și

temperatura matriței pentru ambele materiale nu au o influență considerabilă asupra lungimii de curgere;

- Utilizând cele două programe de simulare a injectării și analiza *ANOVA* a rezultat faptul că grosimea reperului are o contribuție procentuală asupra lungimii de curgere între (77 ÷ 87)% pentru materialul *LDPE* și între (86 ÷ 93)% pentru materialul *HDPE*;

- Analizând comparativ rezultatele experimentale și cele numerice obținute cu cele două programe de simulare putem afirma faptul că programul *M3D* are o calitate a predicției mult mai bună față de *AMI* pentru ambele materiale analizate;

- Curgerea topiturilor de polimer este izotermă pe tot timpul procesului de injectare lucru care demonstrează faptul că lungimea de curgere nu este afectată de variațiile de temperatură ale frontului de topitură din timpul procesului de injectare. Frontul de topitură se va răci concomitent, cu același factor chiar dacă punctul de măsurare se află în imediata apropiere a canalului de alimentare sau în capătul la opus acestuia;

- Presiunea de injectare scade progresiv de la digul de alimentare spre capătul spiralei odată cu avansul frontului de topitură, lucru datorat solidificării materialului de la capătul frontului de topitură spre digul de alimentare;

- Programele de analiză numerică a simulării injectării în matriță sunt instrumente puternice în predicția comportamentului topiturilor de polimer. Fidelitatea predicțiilor va crește odată cu dezvoltarea legilor de material determinate pe cale experimentală.

În concluzie pentru a avea o diferență de presiune cât mai mică la interfața reper – matriță între diferitele zone ale reperelor, care să susțină o lungime de curgere cât mai mare este recomandată proiectarea de reperi cu o grosime a pereților mai mare, bineînțeles având în vedere și utilizarea reperului. Temperatura de injectare a topiturilor de polimeri trebuie să fie pe cât posibil cât mai mare pentru a-i imprima frontului de topitură o viscozitate și o viteză de forfecare cât mai mică.

Capitolul 6

Concluzii generale și contribuții personale

6.1. Concluzii generale

Prezenta lucrare abordează subiecte importante în domeniul injectării în matriță a materialelor polimerice termoplaste, și anume: studiul deformațiilor muchiilor longitudinale a unui reper cu pereți subțiri denumit „Priză cu 8 posturi”, compararea comportamentului mecanic determinat pe probe standardizate cu cel determinat pe probe prelevate din reperul „Priză cu 8 posturi” cât și determinarea numerică și experimentală a lungimii de curgere și a temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță pentru reperul cu pereți subțiri „Spirală arhimedică”. Pe lângă subiectele mai sus amintite, materialele utilizate în analize au fost caracterizate din punct de vedere termic la calorimetrie cu scanare diferențială, la curgere prin determinarea indicelui de curgere, morfologic utilizând microscopia electronică de baleiaj cât și electric sau mecanic (cele ranforsate cu *MWCNT*) utilizând testul de rezistență a izolației respectiv indentare (compresiunea inversă).

Deoarece grosimea pereților reperelor cu pereți subțiri este foarte mică, frontul de polimer în stare de topitură care curge printre pereții matriței se solidifică aproape instant, dând naștere la apariția unui strat înghețat la contactul dintre topitura de polimer cu pereții mai reci ai matriței. Chiar și în cazul unei supraîncălziri ai pereților matriței, apariția acestui fenomen al stratului înghețat este imposibil de înlăturat, conducând la diminuarea progresivă a dimensiunilor canalelor printre care curge frontul topiturii de polimer. În acest fel, injectarea reperelor cu pereți subțiri este afectată și predispusă la apariția a numeroase defecte de injectare din punct de vedere al umplerii cuiburilor matrițelor.

Complexitatea geometrică a reperelor cu pereți subțiri contribuie de asemenea la apariția defectelor de injectare din punct de vedere al umplerii cuiburilor matrițelor, introducând în fața frontului de topitură obstacole sub forma unor suprafețe cilindrice, triunghiulare, dreptunghiulare etc. În marea majoritate a cazurilor, înlăturarea acestor obstacole determină bifurcări și reuniri ulterioare ale fronturilor de topitură, generând astfel, goluri de aer și linii de sudare, care constituie concentratori de tensiuni, și care afectează mecanic sau din punct de vedere estetic reperul.

Fenomenul apariției deformațiilor devine cu adevărat un defect de fabricație atunci când acestea afectează precizia și stabilitatea dimensională a reperului injectat, prin abaterea de la cota și toleranța valorii contracției prevăzute la proiectare.

Studiul cu ajutorul matrițelor speciale de testare a lungimii de curgere și a temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță pentru reperatele cu pereți subțiri poate stabili dacă un anumit material sau anumiți parametri de proces sunt recomandați a fi utilizați pentru a obține reperate fără defecte de injectare, în mare parte datorate umplerii incorecte sau incomplete a cuiburilor matriței.

Necesitatea studierii injectării în matriță a reperelor cu pereți subțiri a apărut datorită faptului că tendința actuală a mediului tehnico-economic este aceea de a realiza reperate cu grosimi ale pereților din ce în ce mai mici, ceea ce face ca subiectul studiului, din punct de vedere al defectelor de injectare să fie de mare actualitate.

Astfel pentru identificarea problematicii injectării pieselor cu pereți subțiri cât și pentru identificarea principalilor factori care conduc la apariția defectelor de injectare din punct de vedere al umplerii cuiburilor matrițelor au fost întreprinse cercetări experimentale și/sau numerice privind:

- caracterizarea comportamentului termic și la curgere a materialelor utilizate în cercetări;
- optimizarea, identificarea, influența și contribuția procentuală a parametrilor de injectare în vederea minimizării deformațiilor reperelor cu pereți subțiri;

- identificarea proprietăților mecanice pe probe prelevate din repere cu pereți subțiri și compararea rezultatelor testelor cu rezultatele obținute pe probe standardizate direct injectate;
- identificarea și influența parametrilor de injectare cât și a concentrației de *MWCNT* pentru care proprietățile mecanice și electrice sunt maximizate;
- determinarea lungimii de curgere precum și a temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță utilizând matrițe de testare speciale de tip spirală arhimedică.

În urma cercetărilor numerice și experimentale au fost formulate și desprinse următoarele concluzii:

Ranforsarea cu *MWCNT* a matricei polimerică de *PP* nu determină modificarea punctului de topire al nanocompozitului odată cu creșterea concentrației de *MWCNT* de până la 5 wt.%, acesta rămânând constant în jurul valorii de 160°C. Același aspect este valabil și pentru temperatura de cristalizare care prezintă un singur punct exotermic în jurul valorii de 120°C. Cristalinitatea nanocompozitului cu matrice polimerică de *PP* crește odată cu creșterea concentrației de *MWCNT* datorită numărului tot mai mare al acestora din nanocompozit care se comportă ca niște agenți de nucleere. Pe lângă acest aspect la concentrații mici de *MWCNT* în matricea polimerică de *PP* rezultă o creștere rapidă a siturilor germenilor de cristalizare, o creștere a vitezei de cristalizare dar și a gradului de cristalinitate.

Comparând rezultatele nanocompozitului cu matrice polimerică de *PP* ranforsată cu *MWCNT* cu cele ale unei *PP* neaditivată putem afirma faptul că înglobarea cu *MWCNT* nu determină schimbări semnificative ale temperaturii de topire, în timp ce temperatura de cristalizare a crescut cu circa 10°C. Din punct de vedere a cristalinității aceasta a crescut de la valoarea de 33,33% pentru materialul neranforsat la valori de 43,83% pentru nanocompozitul ranforsat cu 5 wt.% *MWCNT*.

Și în cazul rezultatelor de calorimetrice, obținute pe probele injectate din nanocompozitului cu matrice polimerică de *PP*, temperatura de topire prezintă același punct endotermic în jurul valorii de 160°C în timp ce temperatura de cristalizare se situează la aceeași valoare de 120°C ca și în cazul rezultatelor obținute pe granule neinjectate. Cristalinitatea nanocompozitului polimeric a crescut odată cu creșterea temperaturii de injectare, de la 38,32% (injectat la temperatura de 200°C) la 40,06% (injectat la temperatura de 230°C). Aceeași tendință de creștere a cristalinității odată cu creșterea temperaturii de injectare se înregistrează și pentru nanocompozitul *PP* 3 wt.% *MWCNT* sau pentru *PP* 5 wt.% *MWCNT*.

Pentru materialele analizate variația indicelui de curgere funcție de masa de testare și de temperatura de testare crește după o curbă de aproximare de tip putere. În ceea ce privește nanocompozitul polimeric analizat, indicele de curgere scade odată cu creșterea concentrației de *MWCNT* și crește odată cu creșterea temperaturii și a masei de testare. Nanotuburile de carbon au o densitate de 1,85 g/cm³ în timp ce *PP* are o densitate de 0,9 g/cm³. Creșterea concentrației de nanotuburi de carbon în matricea polimerică va determina în final o creștere a densității și masei moleculare a nanocompozitului datorate volumului tot mai mare de *MWCNT* din matricea polimerică. Astfel creșterea indicelui de curgere odată cu creșterea temperaturii și masei de testare de datorează îmbunătățirii curgerii topiturii de polimer datorită scăderii viscozității nanocompozitului, a scăderii rezistenței la înaintare a moleculelor de polimer dar și a scăderii masei moleculare.

Analizând rezultatele energiei de activare a nanocompozitului polimeric, se observă o creștere a acesteia odată cu creșterea concentrației de nanotuburi de carbon de la 42,23 kJ/mol (0,44 eV) pentru nanocompozitul *PP* 1 wt.% *MWCNT* până la 49,25 kJ/mol (0,51 eV) pentru nanocompozitul *PP* 5 wt.% *MWCNT*. Comparativ cu o *PP* simplă, neaditivată care prezintă o energie de activare de 39,07 kJ/mol putem afirma faptul că odată cu creșterea concentrației de *MWCNT* crește și energia de activare. Această creștere a energiei de activare de datorează necesității activării pe lângă moleculele matricei polimerice de *PP* și a particulelor de *MWCNT* din nanocompozit.

Din punct de vedere al influenței parametrilor de injectare asupra deformațiilor unui reper cu pereți subțiri putem afirma faptul că deformațiile sunt cauzate în marea lor majoritate de către valoarea presiunii de menținere cât și de valoarea temperaturii de injectare a topiturii de polimer. Cel mai important parametru cu influența cea mai mare asupra deformațiilor reperului „Priză de 8 posturi” a fost determinat ca fiind pentru capac temperatura topiturii iar pentru soclu presiunea de menținere. Regimul optim pentru care deformațiile reperului analizat sunt minime este reprezentat de combinația de parametri temperatura topiturii 190°C, temperatura matriței 30°C, viteza de injectare 90 mm/s și presiunea de menținere 55 MPa.

Pentru a evita apariția deformațiilor pentru un reper cu pereți subțiri, se recomandă ca valoarea presiunii de menținere să aibă o valoare cât mai ridicată, concomitent cu un timp de menținere a reperului în matriță cât mai îndelungat, fapt care ar constrânge reperul să preia mai bine din dimensiunile cavității matriței și să aibă o deformație mai redusă. În același timp temperatura topiturii de polimer nu trebuie să fie foarte ridicată, deoarece este binecunoscut faptul că viscozitatea scade cu creșterea temperaturii, lucru care ar conduce la o umplere rapidă a cuibului matriței cu o densitate de material scăzută și cu deformații mari după răcirea completă a reperului.

Studiul influenței parametrilor de injectare și a zonei de prelevare a probelor asupra comportamentului mecanic al reperului „Priză cu 8 posturi” a urmărit să răspundă la întrebarea „Sunt testele mecanice de tracțiune realizate pe epruvetele de testare standardizate ISO 527 și ASTM D 638 reprezentative pentru reperatele injectate?”.

Rezultatele testelor au determinat două tipuri de comportări pentru epruvetele testate: una ductilă, cu alungiri mari, specifică probelor din zona V și pentru epruvetele injectate, și un comportament fragil, cu alungiri mici, pentru epruvetele din zona L, O, M și N. Diferența comportării a fost cauzată de orientarea frontului de topitură la testare care a fost perpendiculară pe direcția de injectare pentru epruvetele cu comportament fragil și în lungul direcției de injectare a topiturii pentru epruvetele cu comportament ductil.

Rezultatele modulului de elasticitate și a tensiunii la curgere pentru epruvetele testate din soclul „Prizei cu 8 posturi” au prezentat o slabă corelație comparativ cu rezultatele epruvetelor direct injectate, cu coeficienți de corelație cuprinși între 0,13 și 0,59.

Nivelul optim pentru care proprietățile mecanice sunt maxime la reper este definit de combinația de parametrii temperatura topiturii 180°C, temperatura matriței 30°C, viteza de injectare 70/110 mm/s și presiunea de menținere 65 MPa în timp ce pentru epruvetele direct injectate, nivelul optim este determinat de combinația temperatura topiturii 180°C, temperatura matriței 50°C, debitul de injectare 12,5 cm³/s și presiunea de menținere 65 MPa.

Din analiza varianței, ANOVA s-a determinat că parametrul cu influența cea mai mare asupra proprietăților mecanice este constituit din temperatura topiturii, urmat de viteza de injectare și temperatura matriței, presiunea de menținere având o influență considerabil mai mică.

În concluzie putem afirma faptul că, testele mecanice realizate pe epruvetele de testare standardizate nu sunt reprezentative pentru reperatele cu pereți subțiri decât într-o măsură restrânsă. O soluție mai rapidă și mai ieftină în acest sens este reprezentată de testarea mecanică la compresiune inversă (indentare) unde testele se pot realiza direct de reperatele injectate, fără a mai fi necesară prelevarea de probe din acestea. Trebuie avut în vedere însă că, indentarea oferă răspunsul materialului la o stare de tensiuni locală în timp ce tracțiunea oferă răspunsul materialului la o stare de tensiuni generală.

Cercetările privind influența parametrilor de injectare și a concentrației de nanotuburi de carbon asupra proprietăților electrice, și mecanice determinate la tracțiune au avut drept scop identificare parametrilor pentru optimi pentru care proprietățile electrice și mecanice sunt maxime.

Și în acest studiu a fost identificată prezența a două tipuri de comportament ale epruvetelor testate mecanic la tracțiune. Datorită concentrației mici de MWCNT (1 wt.%) prezente în matricea polimerică de PP dar și a vitezelor mici de deformare la testare (1 mm/min) epruvetele astfel testate au prezentat un comportament ductil cu alungiri de până la 400%. Odată cu creșterea în concentrație

de *MWCNT* (la 5 wt.%) și/sau a vitezelor de deformare la testare (la 50 mm/min) a fost identificat un comportament fragil cu alungiri de maxim 10%.

Din punct de vedere morfologic probele care au prezentat comportamentul fragil, prezintă o rupere sub forma unui fagure spongios mai dens la marginea epruvetei (în zona stratului înghețat) care crește și se aerisește spre zona centrală. În cazul probelor cu comportament fragil, morfologic, suprafața de rupere a fost identificată ca fiind asemănătoare cu cea a unui țesut de forma dispunerii solzilor de pește (sau con de brad).

Nivelul optim pentru care proprietățile mecanice la testare sunt maxime a fost determinat de combinația de parametrii: concentrația de nanotuburi 5 wt.%, viteza de testare 50 mm/min, temperatura topiturii 200°C și presiunea de injectare 90 MPa.

Influența cea mai mare asupra proprietăților mecanice determinată în urma analizei varianței este dată de concentrația de nanotuburi, urmată de viteza de testare, presiunea de injectare și interacțiunea concentrația de nanotuburi*viteză de testare.

Din punct de vedere al măsurătorilor testelor electrice privind nanocompozitul polimeric, creșterea concentrației de *MWCNT* din matricea polimerică de *PP* de la 1 la 5 wt.% *MWCNT* pentru aceeași valoare a tensiunii de lucru aplicate se înregistrează o scădere a rezistivității materialelor, indiferent de regimul de injectare utilizat, în timp ce rezistivitatea este dependentă față de valoarea tensiunii de lucru. Aceasta înseamnă că tensiunea aplicată nu produce modificări semnificative în distribuția spațială a *MWCNT* din matricea polimerică iar densitatea acestora nu permite atingerea pragului de percolare. În urma analizei statistice cel mai important parametru cu influența cea mai mare asupra rezistivității a fost determinat de concentrația de nanotuburi, cu o influență procentuală de aproximativ 70%.

Morfologia suprafețelor nanocompozitelor polimerice analizate la microscopia electronică de baleiaj a înregistrat trei situații de dispunere a nanotuburilor: nanotuburi individuale, aglomerații compacte (cuiburi) și aglomerații dispersate continue, toate influențate de concentrația masică de *MWCNT* în matricea polimerică și condițiile de injectare. S-a determinat că aglomerațiile de *MWCNT* cresc ca număr și arie odată cu creșterea concentrației acestora, dispersia lor ajungând să fie una omogenă la concentrația de 5 wt.%.

Tot din reprezentările *SEM* a mai fost determinat și faptul că *MWCNT* sunt aliniate în direcția de injectare a topiturii de polimer cu o bună distribuție spațială. În cazul în care alinierea *MWCNT* nu ar fi fost în direcția de injectare a topiturii de polimer ci perpendicular pe aceasta, *MWCNT* ar fi fost vizualizate în întregimea lor și nu doar capetele așa cum a fost observat în cazul de față.

Cercetările privind influența parametrilor de injectare și a concentrației de *MWCNT* asupra proprietăților mecanice determinate la indentare au avut drept scop determinarea influenței parametrilor de injectare și a concentrației de *MWCNT* asupra proprietăților mecanice determinate prin testul mecanic de indentare de-a lungul lungimii de curgere și compararea valorilor obținute cu proprietățile mecanice determinate în urma testelor mecanice de tracțiune uniaxială.

Măsurătorile modulului de elasticitate au înregistrat valori mai mici ale rezultatelor determinate la indentare față de rezultatele testelor de tracțiune. Cantitativ aceste diferențele sunt cuprinse între (10,51 ÷ 26,18)% pentru viteza de 5 mm/min, între (10,88 ÷ 32,26)% pentru viteza de 20 mm/min și între (11,64 ÷ 34,29)% pentru viteza de 50 mm/min. În ceea ce privește tensiunea la curgere determinată la indentare, aceasta înregistrează valori cuprinse între (11,22 ÷ 15,83) de ori mai mari față de tensiunea la curgere determinată la tracțiune datorate în principal faptului că solicitarea la indentare reprezintă o compresiune inversă unde tensiunile se disipă local în material față de testul de tracțiune unde se înregistrează o stare de tensiuni generală.

Din graficele de variație a modulului de elasticitate de-a lungul lungimii de curgere se observă că acesta prezintă o alătură de forma unui „clopot” cu două puncte de maxim corespunzător valorilor lungimii de curgere de 50 și 90 mm. Această alătură a rezultatelor modulului de elasticitate ar putea fi justificată datorită formei reperului și curgerii frontului de topitură printre pereții

matriței, unde la începutul etapei de injectare înaintează liber pe o secțiune de 80 mm^2 după care ulterior la 22 mm față de canalul de alimentare, frontul este constrâns să înainteze pe o secțiune mai mică (ajungând la 40 mm^2) creându-se astfel o presiune suplimentară pe zona centrală a epruvetei, pentru ca mai apoi spre sfârșitul etapei de umplere a cuibului matriței, să se revină la secțiunea de curgere de la începutul etapei de injectare. Se observă că modulul de elasticitate crește condiționat de presiunea suplimentară creată la curgerea frontului de topitură de la o secțiune mai mare la o secțiune mai mică, după care spre sfârșitul etapei de injectare odată cu creșterea secțiunii de înaintare a frontului de topitură scade și modulul de elasticitate.

Din graficele variației tensiunii la curgere și a presiunii medii de-a lungul lungimii de curgere se observă că acestea prezintă o scădere odată cu avansul frontului de topitură fără a mai prezenta creșteri sau scăderi ale valorilor așa cum este în cazul modulului de elasticitate.

La fel ca și în cazul testelor mecanice de tracțiune uniaxială și în cazul testelor mecanice de indentare, cel mai important parametru cu influența cea mai mare asupra proprietăților mecanice analizate este concentrația de *MWCNT* cu o influență procentuală medie de peste 80%. Un alt parametru semnificativ care influențează proprietățile mecanice determinate la indentare este presiunea de injectare cu o influență procentuală care nu depășește 8,47%, în timp ce parametru temperatura topiturii la fel ca la testele de tracțiune uniaxială nu prezintă o influență semnificativă asupra proprietăților mecanice analizate. Regimul optim rezultat pentru care proprietățile mecanice determinate la indentare sunt maxime este reprezentat de combinația de parametrii $C_n = 5 \text{ wt.}\%$, $T_t = 200^\circ\text{C}$ și $P_{inj} = 80 \text{ MPa}$.

Cercetările la curgere utilizând matrițele speciale de tip spirală arhimedică au fost realizate cu scopul de a determina influența parametrilor de injectare și a grosimii pereților cuibului matriței asupra lungimii de curgere precum și determinarea temperaturii și presiunii la interfața reper – matriță.

Lungimea de curgere a fost stabilită după două metode de determinare: metoda litografică și metoda constanței volumelor, cu o eroare de măsurare între cele două metode de $(0,87 \div 9,13)\%$.

Din analizele la curgerea topiturilor de polimeri se observă că cel mai important parametru cu influența cea mai mare asupra lungimii de curgere este grosimea spiralei, cu o influență procentuală de aproximativ 90%, urmată cu o influență considerabil mai mică de temperatura topiturii. Presiunea de injectare și temperatura matriței au fost determinate ca fiind parametri nesemnificativi asupra rezultatelor lungimii de curgere pentru reperul analizat.

Analiza presiunii și temperaturii la interfața reper – matriță a arătat faptul că curgerea topiturii de polimer măsurată între cei doi traductori de temperatură este izotermă în raport cu timpul pe toată durata ciclului de injectare iar diferența de presiune înregistrată între cei doi traductori de presiune este cu atât mai mare cu cât grosimea secțiunii reperelor cu pereți subțiri este mai mică. Întotdeauna o reducere a grosimii pereților reperului va determina o creștere a viscozității materialului urmată de o scădere a lungimii de curgere și o creștere a diferenței de presiune în cuib la interfața reper – matriță.

Răcirea polimerilor va fi mai rapidă în cazul reperelor cu pereți subțiri din cauza mărimii „stratului înghețat” care apare la injectare datorită curgerii „fântână”. Formarea și creșterea în grosime a stratului înghețat va fi mai rapidă în cazul reperelor cu pereți subțiri, fapt care va determina o presiune la interfața reper – matriță mai mică, și care va fi înregistrată pe un interval de timp mai mic.

Astfel dacă se dorește un volum de curgere cât mai mare a frontului de topitură, aceasta va putea fi posibil prin mărirea suprafeței grosimii pereților printre care va curge frontul; creșterea temperaturii topiturii și matriței sau presiunii de injectare neavând o influență semnificativă. Concomitent cu creșterea lungimii de curgere, datorată măririi ariei printre care curge frontul de topitură, va rezulta o scădere a diferenței de presiune la interfața reper – matriță, datorată faptului că viteza de forfecare și viscozitatea la înaintare a frontului vor înregistra valori mai scăzute.

Într-o concluzie finală, în această lucrare au fost analizate reperatele cu pereți subțiri injectate în matriță din materiale polimerice termoplaste. În urma studiilor, a fost demonstrat faptul că testarea

epruvetelor standard în vederea determinării proprietăților mecanice nu este reprezentativă pentru piesele cu pereți subțiri, rezultatele putând fi subdimensionate sau supradimensionate. O alternativă la această problemă este reprezentată de determinarea proprietăților mecanice direct pe repere și nu pe epruvetele standardizate direct injectate, prin prelevarea de epruvete cu aceeași geometrie ca și cea a celor standardizate. O altă alternativă pentru determinarea proprietăților mecanice este reprezentată de utilizarea testelor mecanice de indentare, care se pot realiza direct pe reper, însă există diferențe majore între indentare și tracțiune datorită tipului de solicitare care este diferit – compresiunea inversă determină o stare de tensiuni locală, în timp ce tracțiunea determină o stare de tensiuni generală. A mai fost determinat faptul că deformațiile reperelor cu pereți subțiri depind într-o foarte mare măsură de parametrii temperatura topiturii și presiunea de menținere, în timp ce curgerea reprezentată de parametrul lungimea de curgere depinde într-o foarte mare măsură de aria secțiunii transversale a peretelui cuibului matriței. Înglobarea nanotuburilor de carbon în matrici polimerice determină creșterea proprietăților mecanice ale reperului, înzestrându-l în același timp cu proprietăți electrice de semiconductor.

6.2. Contribuții personale

În urma cercetărilor, pe baza măsurătorilor efectuate, a prelucrării datelor cât și pe baza concluziilor rezultate, prezenta lucrare aduce în continuare următoarele contribuții personale:

- A fost realizat studiul bibliografic privind cercetările teoretice și experimentale în domeniul injectării reperelor cu pereți subțiri, cu precădere asupra principalelor defecte care apar la injectarea acestora și posibilitățile de îmbunătățire a curgerii frontului de topitură;

- Au fost identificate cele mai importante cauze și defecte care apar la injectarea reperelor cu pereți subțiri;

- Au fost identificate metodele de testare utilizate în determinarea comportamentului termic, a comportamentului la curgere, a deformațiilor, a lungimilor de curgere precum și a proprietăților mecanice pentru reperele cu pereți subțiri;

- Au fost caracterizate din punct de vedere termic și la curgere materialele polimerice termoplaste utilizate în studii;

- Au fost determinate deformațiile unui reper complex cu pereți subțiri denumit „Priză cu 8 posturi”;

- Au fost determinate lungimile cu curgere cât și presiunea și temperatura la interfața reper-matriță specifice materialele polimerice termoplaste utilizate în studii;

- Utilizând încercările la tracțiune și compresiune inversă cât și testarea rezistenței izolației au fost identificate proprietățile mecanice și electrice a unei *PP* ranforsată cu *MWCNT*, proprietățile mecanice determinate la tracțiune fiind ulterior comparate cu cele determinate la indentare (compresiune inversă);

- Prin colaborare cu Universitatea „Gheorghe Asachi” din Iași și firma S.C. Automobile Dacia S.A. Pitești a fost identificată caracterizarea morfologică a nanocompozitelor ranforsate cu *MWCNT* cu matrice polimerică de *PP*. În urma determinărilor au fost identificate dispunerea nanotuburilor sub formă de nanotuburi individuale, aglomerații compacte (cuiburi de nanotuburi) și aglomerații dispersate continue;

- Prin colaborare cu firma S.C. Formplast Design S.R.L. Oraștie a fost proiectată și realizată o matriță specială de testare de formă arhimedică cilindrică de secțiune dreptunghiulară cu două miezuri de formare interschimbabile (dintre care unul față-verso) cu care au fost obținute reperele la trei grosimi utilizare în studiul lungimii de curgere și a presiunii și temperaturii la interfața reper-matriță;

- Utilizând un program de proiectare CAD fost realizat un șablon gradat cu ajutorul căruia a putut fi identificată lungimea de curgere prin metoda litografică;

- Prin colaborarea cu firma S.C. Sangari Engineering Services (Romania) S.R.L. a fost realizat în mediul de programare LabView sistemul de achiziție de date de la traductorii de temperatură și presiune utilizați în identificarea presiunii și temperaturii la interfața reper-matriță;

- S-au realizat cercetările experimentale privind lungimea de curgere a *LDPE* și *HDPE* după un plan de experiment extins în care au fost variați parametrii temperatura topiturii, grosimea spiralei, presiunea de injectare și temperatura matriței. Utilizând doar parametrii identificați a fi semnificativi ulterior au fost realizate cercetări experimentale privind lungimea de curgere și presiunea și temperatura la interfața reper-matriță după un plan de experiment restrâns;

- Utilizând un echipament de tăiere cu jet de apă și nisip și o mașină universală de încercat la tracțiune au putut fi determinate proprietățile mecanice specifice pieselor finite. Ulterior acestea au fost comparate cu rezultatele epruvetelor standardizate direct injectate și a fost identificat faptul că testele mecanice realizate pe epuvete standardizate sunt reprezentative pentru reperatele cu pereți subțiri doar într-o măsură restrânsă;

- A fost realizată o comparație din punct de vedere a simulării injectării în vederea determinării lungimi de curgere și a temperaturii și presiunii la interfața reper-matriță între două programe de simulare numerică, respectiv Moldex3D și Autodesk Moldflow Insight 2010. Rezultatele celor două programe au fost comparate ulterior cu cele experimentale și a fost determinat faptul că programul Moldex3D are o aproximare mult mai bună față de Autodesk Moldflow Insight 2010;

- Cu ajutorul programului MINITAB au fost utilizate tehnicile statistice de analiză a varianței, analiza semnal-zgomot și regresia liniară în vederea identificării parametrilor semnificativi, a influenței acestora și a determinării ecuațiilor de regresie. Au fost analizate rezultatele proprietăților mecanice, a deformațiilor precum și a lungimilor de curgere sau presiunii și temperaturii la interfața reper-matriță. Modelele de regresie liniară obținute permit determinarea lungimii de curgere, a temperaturii și presiunii la interfața reper-matriță precum și a proprietăților mecanice sau electrice funcție de parametrii procesului de injectare.

6.3. Direcții viitoare de cercetare

Cercetările efectuate creează premisele dezvoltării unor posibile direcții viitoare de cercetare:

- Determinarea proprietăților pVT utilizând matrițe speciale de testare de tip pahar, direct pe mașinile de injectare convenționale și validarea rezultatelor coeficienților obținuți pe reometrul capilar.
- Compararea rezultatelor numerice cu cele experimentale privind injectarea reperelor cu pereți subțiri din punct de vedere al realizării simulărilor numerice cu date exacte de material obținute pe matrițele speciale de testare de tip pahar.
- Extinderea cercetărilor proprietăților electrice realizate în regim dinamic (mod Delta) pe materialele nanocompozite cu matrici polimerice, ranforsate cu *MWCNT*.

Bibliografie

- [1] C. Fetecău, (2007), *Injectarea materialelor plastice (ediția a doua)*, Editura Didactică și Pedagogică, București.
- [2] http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Plastics_History/Default.aspx
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Plastic>
- [4] <http://venturebeat.com/2014/05/15/ibm-researchers-discover-new-polymer-materials-that-are-stronger-than-bone-and-can-heal-themselves/>
- [5] J. Shoemaker, (2006), *Moldflow Design Guide: A Resource for Plastics Engineers*, Carl Hanser Verlag, München, Germany.
- [6] X. Guojun, (2004), *Study of thin-wall injection molding (Dissertation)*, The Ohio State University.
- [7] T.A. Osswald, L.-S. Turng, P.J. Gramann, (2002), *Injection Molding Handbook*, Carl Hanser Verlag, Munich, Germany
- [8] M. Mahishi, (1998), *Material characterization for thin wall molding simulation*, Society of Plastics Engineers, Conference, Proceedings ANTEC '98, vol. 44, pp. 547–551.
- [9] M.C. Song, Z. Liu, M.J. Wang, T.M. Yu, D.Y. Zhao, (2007), *Research on effects of injection process parameters on the molding process for ultra-thin wall plastic parts*, Journal of Materials Processing Technology, vol. 187–188, pp. 668–671.
- [10] S. Patcharaphun, B. Zhang, G. Mennig, (2007), *Simulation of Three-Dimensional Fiber Orientation in Weldline Areas during Push-Pull-Processing*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol. 26, no. 10, pp. 977–985.
- [11] <http://www.ptonline.com/columns/the-importance-of-melt-mold-temperature>
- [12] R. Su, K. Wang, Q. Zhang, F. Chen, Q. Fu, (2010), *Effect Of Melt Temperature On The Phase Morphology, Thermal Behavior And Mechanical Properties Of Injection-Molded Pp/Lldpe Blends*, Chinese Journal of Polymer Science, vol. 28, no. 2, 249–255.
- [13] Materials in Injection Molding: Thermoplastics
<http://www.injectionmoldingexpertise.com/injectionmoldingmaterial.html>
- [14] N.S. Muralisrinivasan, 2011, *The basics of troubleshooting in plastics processing: an introductory practical guide*, John Wiley & Sons, Inc, pp. 11.
- [15] N.-C. Tham, (2004), *Flow analysis of the weld line formation during injection mold filling of thermoplastics*, Rheologica Acta, Vol. 43, No. 3, pp. 240–245.
- [16] Autodesk Moldflow Insight Help
- [17] E. Bociaga, T. Jaruga, (2007), *Experimental investigation of polymer flow in injection mould*, Archives of Materials Science and Engineering, vol. 28, no. 3, pp. 165–172.
- [18] S.-J. Liu, J.-Y. Wu, J.-H. Chang, (2000), *An experimental matrix design to optimize the weld line strength in injection molded parts*, Polymer Engineering and Science, vol. 40, no. 5, pp. 1256–1262.
- [19] R. Selden, (1997), *Effect of processing on weld line strength in five thermoplastics*, Polymer Engineering and Science, vol. 37, no. 1, pp. 205–218.
- [20] K. Tomari, S. Tonogai, T. Harada, H. Hamada, K. Lee, T. Morii, Z. Maekawa, (1990), *The V-notch at weld lines in polystyrene injection molding*, Polymer Engineering and Science, vol. 30, no. 15, pp. 931–936.
- [21] E.M. Hagerman, (1973), *Weld-line fracture in molded parts*, Plastics Engineering, vol. 29, no. 10, pp. 67–69.
- [22] S. Piccarolo, M. Saiu, (1988), *Knit-line structure in the injection molding of polystyrene*, Plastics and Rubber Processing and Applications, vol. 10, pp. 11–16.
- [23] R.D. Chien, S.C. Chen, H.S. Peng, P.L. Su, (2004), *Investigation on the Weldline Tensile Strength of Thin-wall Injection Molded Parts*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol. 23, no. 6, pp. 575–588.
- [24] Part 1: Designing for Moldability http://www.mtn.com.tr/faydali/Injection_mould.pdf
- [25] S.H. Tang, Y.J. Tan, S.M. Sapuan, S. Sulaiman, N. Ismail, R. Samin, (2007), *The use of Taguchi method in the design of plastic injection mould for reducing warpage*, Journal of Materials Processing Technology, vol. 182, pp. 418–426.
- [26] C.-P. Chen, M.-T. Chuang, Y.-H. Hsiao, Y.-K. Yang, C.-H. Tsai, (2009), *Simulation and experimental study in determining injection molding process parameters for thin-shell plastic parts via design of experiments analysis*, Expert Systems with Applications, vol 36, pp. 10752–10759.
- [27] M.C. Huang, C.C. Tai, (2001), *The effective factors in the warpage problem of an injection-molded part with a thin shell feature*, Journal of Materials Processing Technology, vol 110, pp. 1–9.
- [28] B. Ozcelik, T. Erzurumlu, (2006), *Comparison of the warpage optimization in the plastic injection molding using ANOVA, neural network model and genetic algorithm*, Journal of Materials Processing Technology, vol. 171, pp. 437–445.
- [29] R. Sánchez, J. Aisa, A. Martinez, D. Mercado, (2012), *On the relationship between cooling setup and warpage in injection molding*, Measurement, vol. 45, no. 5, pp. 1051–1056.

- [30] L. Cosma, (1996), *Molding engineering resins into thin wall applications: issues and answers*, Society of Plastics Engineers, Annual Technical Conference, Proceedings ANTEC '96, vol 1, pp. 571–574.
- [31] M.P. Jones, R.N. Callahan, R.D. Bruce, (2011), *Flow Length Measurement of Injection Molded Spirals Using a Flatbed Scanner*, Journal of Industrial Technology, vol. 27, no. 1, pp. 1–8.
- [32] A. Martinez, J. Castany, D. Mercado, (2011), *Characterization of viscous response of a polymer during fabric IMD injection process by means a spiral mold* Measurement, no. 44, pp 1806–1818.
- [33] V. Speranza, U. Vietri, R. Pantani, (2011), *Monitoring of Injection Molding of Thermoplastics: Average Solidification Pressure as a Key Parameter for Quality Control*, Macromolecular Research, Vol. 19, No. 6, pp 542-554, DOI 10.1007/s13233-011-0610-9
- [34] J.M. Moseley, D.C. Miller, M.D. Kempe, Qurat-Ul-Ain Syed Jawed Shah, G. Tamizhmani, K. Sakurai, 2011, *Use of Melt Flow Rate Test in Reliability Study of Thermoplastic Encapsulation Materials in Photovoltaic Modules*, Colorado – National Renewable Energy Laboratory (Technical Report), pp. 1-8.
- [35] R.F. Speyer, 1994, *Thermal analysis of materials (Materials Engineering)* Edition: 1, Marcel Dekker, Inc., pp. 69.
- [36] A. V. Shenoy, D. R. Saini, 1984, *Rheological models for unified curves for simplified design calculations in polymer processing*, Rheol Acta 23, pp. 368-377.
- [37] ISO 527 (*General Principles for the Determination of Tensile Properties*).
- [38] ASTM D 638 (*Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*).
- [39] Anthony C. Fischer-Cripps, 2004, *Nanoindentation*, Springer, ISBN 0-387-22045-3.
- [40] F. Stan, L.I. Sandu, C. Fetecau, (2014), *Effect of processing parameters and strain rate on mechanical properties of carbon nanotube-filled polypropylene nanocomposites*, Composites Part B: Engineering, Vol. 59, pp. 109 – 122.
- [41] J.I. Velasco, C. Morhain, A.B. Martínez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. de Saja, (2002), *The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxides. Part 2. Thermal and dynamic mechanical properties*, Polymer, Vol. 43, pp. 6813–6819.
- [42] Y. Kong, J.N. Hay, (2002), *The measurement of the crystallinity of polymers by DSC*, Polymer, Vol. 43, Issue 14, pp. 3873–3878.
- [43] F.M. Mirabella, A. Bafna, (2002), *Determination of the crystallinity of polyethylene/α-olefin copolymers by thermal analysis: Relationship of the heat of fusion of 100% polyethylene crystal and the density*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 40, Issue 15, pp. 1637–1643.
- [44] Seo MK, Lee JR, Park SJ. *Crystallization kinetics and interfacial behaviors of polypropylene composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes*. Mater Sci Eng A 2005;404:79–84.
- [45] Zhou Z, Wang S, Zhang Y, Zhang YX. *Effect of different carbon fillers on the properties of PP composites: comparison of carbon black with multiwalled carbon nanotubes*. J Appl Polym Sci 2006;102:4823.
- [46] Yang BX, Shi JH, Pramoda KP, Goh SH. *Enhancement of the mechanical properties of polypropylene using polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes*. Compos Sci Technol 2008;68:2490–7.
- [47] Kim JY, Han SI, Kim DK, Kim SH. *Mechanical reinforcement and crystallization behavior of poly(ethylene 2,6-naphthalate) nanocomposites induced by modified carbon nanotube*. Compos Part A 2009;40:45–53.
- [48] Grady BP, Pompeo F, Shambaugh RL, Resasco DE. *Nucleation of polypropylene crystallization by single-wall carbon nanotubes*. J Phys Chem B 2002;106:5852–8.
- [49] Li SN, Li ZM, Yang MB, Hu ZQ, Xu XB, Huang R. *Carbon nanotubes induced nonisothermal crystallization of ethylene–vinyl acetate copolymer*. Mater Lett 2004;58:3967–70.
- [50] Jose MV, Dean D, Tyner J, Price G, Nyairo G. *Polypropylene/carbon nanotube nanocomposite fibers: process – morphology–property relationships*. J Appl Polym Sci 2007;103(6):3844–50.
- [51] Soitong T, Pumchusak J. *The relationship of crystallization behavior, mechanical properties, and morphology of polypropylene nanocomposite fibers*. J Mater Sci 2011;46:1697–704.
- [52] C. Vasile, M. Pascu, 2005, *Practical guide to polyethylene*, pp. 106, Ed. Rapra Tehnology Limited, ISBN 1-85957-493-9.
- [53] **L. I. Sandu**, S. Felicia C. Fetecau, (2013), *Correlation between mechanical properties in standard test specimens and injection molded thin-wall parts*, Proceedings of the ASME 2013 International Manufacturing Science and Engineering, MSEC2013, June 10-14, 2013, Madison, Wisconsin, USA, MSEC2013-1032

Activitate științifică

Articole ISI:

1. **Ionuț – Laurențiu Sandu**, (2011), Cătălin Fetecău, *Effects of injection process parameters on the warpage of thin-walled plastic parts*, MPLAAM (Materiale plastice) 48 (4), pp 315-321, ISSN 0025-5289.
2. **SANDU Ionuț – Laurențiu**, STAN Felicia, FETECĂU Cătălin, (2013), *Study of Flow Front Advancement During Filling Stage of a Spiral Mold*, Applied Mechanics and Materials, Vol. 371, pp. 534-538, © (2013) Trans Tech Publications, Switzerland, doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.371.534
3. **Laurențiu I. Sandu**, Felicia Stan, Cătălin Fetecău, (2013), *Correlation Between Mechanical Properties in Standard Test Specimens and Injection Molded Thin-Wall Parts*, ASME 2013 International Manufacturing Science and Engineering Conference collocated with the 41st North American Manufacturing Research Conference Volume 1: Processing Paper No. MSEC2013-1032, pp. V001T01A065; 10 pages doi:10.1115/MSEC2013-1032 Madison, Wisconsin, USA, June 10–14, 2013 Conference Sponsors: Manufacturing Engineering Division ISBN: 978-0-7918-5545-4.
4. Felicia Stan, **Laurențiu I. Sandu**, Cătălin Fetecău, (2014), *Effect of processing parameters and strain rate on mechanical properties of carbon nanotube-filled polypropylene nanocomposites*, Composites: Part B, vol. 59, pp. 109 – 122 <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.11.023>
5. Cătălin Fetecău, Felicia Stan, **Laurențiu I. Sandu**, (2014), *In-Mold Monitoring Of Temperature And Cavity Pressure During The Injection Molding Process*, Proceedings of the ASME 2014 International Manufacturing Science and Engineering Conference, MSEC2014, June 9-13, 2014, Detroit, Michigan, USA, MSEC2014-3928.

Articole naționale:

1. **Laurențiu Ionuț SANDU**, Cătălin FETECĂU, (2011), *Aplicații ale pieselor cu pereți subțiri*, Sesiunea Națională de Comunicări Științifice Studentești „Anghel Saligny” Galați 19-21 mai 2011, pp. 555-562.

Conferințe internaționale:

1. **Ionuț-Laurențiu SANDU**, Felicia STAN, Cătălin FETECĂU, (2013), *Study of flow front advancement during filling stage of a spiral mold*, IManE 2013 International Conference, May 23-24, Iași, ROMÂNIA.
2. **Laurențiu I. Sandu**, Felicia Stan, Cătălin Fetecău, (2013), *Correlation between Mechanical Properties in Standard Test Specimens and Injection Molded Thin-Wall Parts*, ASME 2013 International Manufacturing Science and Engineering Conference – MSEC2013, Madison, Wisconsin, USA, June 10–14, 2013.
3. Cătălin Fetecău, Felicia Stan, **Laurențiu I. Sandu**, (2014), *In-Mold Monitoring Of Temperature And Cavity Pressure During The Injection Molding Process*, ASME 2014 International Manufacturing Science and Engineering Conference, MSEC2014, June 9-13, 2014, Detroit, Michigan, USA.

Conferințe naționale:

1. **Laurențiu Ionuț SANDU**, Cătălin FETECĂU, (2011), *Aplicații ale pieselor cu pereți subțiri*, Sesiunea Națională de Comunicări Științifice Studentești „Anghel Saligny” Galați 19-21 mai 2011.
2. **Ionuț – Laurențiu Sandu**, Cătălin Fetecău, Felicia Stan, (2012), *Optimizarea lungimii de curgere la injectarea în matrită a pieselor cu pereti subtiri*, Sesiunea națională de comunicări științifice studentești „Anghel Saligny”.
3. **Ionuț – Laurențiu Sandu**, Felicia Stan, Cătălin Fetecău, (2012), *Influența concentrației de nanotuburilor de carbon asupra proprietăților mecanice a epruvetelor injectate din PP*, WORKSHOP, Ediția a IV – a, Galați.
4. **Ionuț – Laurențiu Sandu**, (2013), *Stadiul actual privind reologia aplicată la injectarea în matrită a pieselor cu pereți subțiri*, WORKSHOP, Ediția a V – a, Galați.
5. **Sandu Ionuț – Laurențiu**, Fetecău Cătălin, Stan Felicia, (2013), *Experimental research on the influence of the nanotubes concentration on the mechanical properties determined by macro indentation tests of the polypropylene nanocomposite*, Scientific Conference of Doctoral Schools from “Dunărea de Jos” University of Galati, Galați.
6. **Sandu Ionuț – Laurențiu**, Fetecău Cătălin, Stan Felicia, (2014), *Flow length experimental research of a reinforced PP with multi-wall carbon nanotubes*, Scientific Conference of Doctoral Schools from “Dunărea de Jos” University of Galați.

