



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSOANELOR VÂRSTNICE
AMPDSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA "DUNĂREA DE JOS" DIN GALAȚI
FACULTATEA DE MECANICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

**CERCETĂRI TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE
PRIVIND ADEZIUNEA LA INJECTAREA
BICOMPONENT A UNOR MATERIALE POLIMERICE**

**THEORETICAL AND EXPERIMENTAL RESEARCHES
ON ADHESION OF POLYMERIC MATERIALS AT
TWO-COMPONENT INJECTION MOULDING**

Autor: Ing. Daniel-Valentin DOBREA

Conducător științific: Prof. Dr. ing. Cătălin FETECĂU

CUPRINS

CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL INJECTĂRII BICOMPONENT A MATERIALELOR POLIMERICE	5
1.1. INTRODUCERE	5
1.2. PROCESUL DE INJECTARE MULTICOMPONENT A MATERIALELOR POLIMERICE	5
1.3. ASPECTE PRIVIND FENOMENUL DE ADEZIUNE DINTRE DOI POLIMERI	5
1.3.2. Metode de testare a adeziunii.....	6
1.3.2.1. Încercarea la delaminare	6
1.3.2.3. Teste de tracțiune cap-la-cap (Stud/butt test).....	6
1.4. REZULTATE ALE CERCETĂRILOR TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE PRIVIND ADEZIUNEA DINTRE COMPONENTELE POLIMERICE ALE REPERELOR MULTICOMPONENT.....	6
1.5. UTILIZAREA MATERIALELOR COMPOZITE RANFORSATE CU NANOTUBURI DE CARBON (CNT) ÎN CADRUL PROCESULUI DE INJECTARE	7
1.6. CONCLUZII	7
1.7. SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT.....	8
CAPITOLUL 2. METODOLOGIA CERCETĂRII TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE.....	9
CAPITOLUL 3. MATERIALE, ECHIPAMENTE ȘI PLANIFICAREA EXPERIMENTELOR.....	10
3.1. MATERIALE UTILIZATE ÎN CADRUL CERCETĂRILOR	10
3.1.1. Polietilena (LDPE, HDPE)	10
3.1.2. Acrilonitril-butadien-stiren (ABS).....	10
3.1.3. Poliuretan termoplastice (TPU).....	11
3.1.4. Nanocompozit cu matrice polimerică de tip LDPE-MWCNT.....	11
3.2. DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ PRIN ANALIZA DSC A CARACTERISTICILOR CARE DESCRIU COMPORTAMENTUL TERMIC AL MATERIALELOR ANALIZATE.....	11
3.3. INJECTAREA EPRUVETELOR MONO ȘI BI-COMPONENT.....	11
3.4. DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A CARACTERISTICILOR CARE DESCRIU COMPORTAMENTUL MECANIC AL MATERIALELOR ANALIZATE	13
3.5. METODOLOGIA DETERMINĂRII EXPERIMENTALE A TENACITĂȚII PRIN ÎNCERCAREA LA DELAMINARE A EPRUVETELOR BICOMPONENT	14
3.6. ANALIZA DATELOR EXPERIMENTALE	14
3.6.1. Planificarea experimentelor folosind Metoda Taguch	14
3.6.3. Regresia liniară multiplă.....	15
3.7. CONCLUZII	16
CAPITOLUL 4. MODELAREA ȘI SIMULAREA NUMERICĂ A PROCESULUI DE CURGERE PENTRU DOUĂ MATERIALE POLIMERICE	16
4.1. CARACTERIZAREA TERMICĂ A MATERIALELOR POLIMERICE PRIN ANALIZA DSC	16
4.2. MODELAREA ANALITICĂ A PROFILULUI CÂMPULUI DE TEMPERATURI DE LA INTERFAȚA TOPITURĂ-SOLID. 16	
4.2.2. Rezultate și comentariu privind modelarea analitică.....	17
4.3. SIMULAREA PROCESULUI DE INJECTARE A EPRUVETELOR BICOMPONENT CU AJUTORUL METODEI DE ANALIZA CU ELEMENTE FINITE	19
4.4. REZULTATE	20
4.4.1. Transferul termic la simularea injectării bicomponent.....	20
4.5. CONCLUZII	21
CAPITOLUL 5. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENȚA PARAMETRILOR DE PROCES ASUPRA ADEZIUNII LA INJECTAREA BICOMPONENT A POLIETILENEI DE JOASĂ ȘI ÎNALTĂ DENSITATE.....	22
5.1. CARACTERIZAREA MECANICĂ A LDPE ȘI HDPE	22
5.2. REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND ADEZIUNEA LA INJECTAREA BICOMPONENT A CUPLULUI DE MATERIALE LDPE/LDPE – SUBSTRAT LDPE	23
5.2.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii cuplului LDPE/LDPE	25
5.3. REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND ADEZIUNEA LA INJECTAREA BICOMPONENT A CUPLULUI DE MATERIALE HDPE/HDPE - SUBSTRAT HDPE	26
5.3.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii cuplului HDPE/HDPE.....	27
5.4. REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND ADEZIUNEA LA INJECTAREA BICOMPONENT A CUPLULUI DE MATERIALE HDPE/LDPE - SUBSTRAT HDPE.....	28
5.4.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii cuplului HDPE/LDPE	29
5.5. REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND ADEZIUNEA LA INJECTAREA BICOMPONENT A CUPLULUI DE MATERIALE LDPE/HDPE - SUBSTRAT LDPE	30

5.5.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii cuplului LDPE/HDPE	31
5.6. MODELAREA CU ELEMENTE FINITE A ÎNCERCĂRII LA TRACȚIUNE A EPRUVETELOR MONO ȘI BICOMPONENT	32
5.6.2. Modelarea cu elemente finite a testului de tracțiune a epruvetelor monocomponent	32
5.6.3. Modelarea cu elemente finite a testului de tracțiune a epruvetelor bicomponent	32
5.7. CONCLUZII	34
CAPITOLUL 6. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENȚA PARAMETRILOR DE PROCES ASUPRA ADEZIUNII LA INJECTAREA BICOMPONENT A CUPLULUI DE MATERIALE LDPE/MWCNT-LDPE	35
6.1. CARACTERIZAREA MECANICĂ A MATERIALELOR LDPE/MWCNT, LDPE-R ȘI LDPE	35
6.2. MODEL EXPERIMENTAL AL FORȚEI DE RUPERE, FR, ALUNGIREA LA RUPERE, ΔL_R , MODULUI DE ELASTICITATE, E, TENSIUNEA LA CURGERE, Σ_c ,	36
6.3. INFLUENȚA PARAMETRILOR PROCESULUI DE INJECTARE ASUPRA ADEZIUNII OBTINUTE LA INJECTARE BICOMPONENT A CUPLULUI DE MATERIAL LDPE/MWCNT – LDPE	38
6.3.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii LDPE/MWCNT-LDPE.....	39
6.5. MĂSURAREA PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE ALE MATERIALELOR POLIMERICE INJECTATE	40
6.6. CONCLUZII	42
CAPITOLUL 7. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENȚA PARAMETRILOR DE PROCES ASUPRA ADEZIUNII LA INJECTAREA BI-COMPONENT A ACRILONITRIL BUTADIEN STIREN ȘI POLIURETAN TERMOPLASTIC	42
7.3. REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND ADEZIUNEA LA INJECTAREA BICOMPONENT A CUPLULUI DE MATERIALE ABS/ABS – SUBSTRAT ABS.....	43
7.3.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii cuplului ABS/ABS	44
7.4. REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND ADEZIUNEA LA INJECTAREA BICOMPONENT A CUPLULUI DE MATERIALE TPU/TPU – SUBSTRAT TPU	45
7.4.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii cuplului TPU/TPU.....	46
7.5. REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND ADEZIUNEA LA INJECTAREA BICOMPONENT A CUPLULUI DE MATERIALE ABS/TPU – SUBSTRAT ABS.....	47
7.5.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii cuplului ABS/TPU.....	48
7.7. EVALUAREA ADEZIUNII DINTRE CUPLUL DE MATERIALE ABS/TPU PRIN ÎNCERCAREA LA DELAMINARE ...	49
7.8. CONCLUZII	51
CAPITOLUL 8. CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE	52
8.1. CONCLUZII GENERALE.....	52
8.2. CONTRIBUȚII PERSONALE	54
8.3 DIRECȚII DE CERCETARE VIITOARE.....	55
BIBLIOGRAFIE.....	56

CAPITOLUL 1

Stadiul actual al cercetărilor în domeniul injectării bicomponent a materialelor polimerice

1.1. Introducere

Injectarea materialelor polimerice este unul dintre cele mai importante procedee folosite pentru producția în masă a reperelor din materiale plastice. Caracteristica generală a pieselor astfel obținute este faptul că acestea au foarte bune proprietăți dimensionale, forme geometrice unice, domenii noi de aplicabilitate, necesită puține operații ulterioare de finisare și/sau asamblare iar lista poate continua.

1.2. Procesul de injectare multicomponent a materialelor polimerice

Injectarea multicomponent este un proces complex de înaltă tehnologie în care mai mulți polimeri diferiți, compatibili din punct de vedere chimic și reologic [104, 107], sunt injectați în scopul obținerii unor reperi multicomponent ce pot prezenta proprietăți mecanice, estetice sau optice îmbunătățite.

Injectarea bicomponent în matrice folosind placă rotativă implică folosirea unor matrițe cu două unități de injectare (vezi Figura 1.1), în prima dintre ele realizându-se o pre-injectare, utilizând primul material (materialul A), după care, forma finală a piesei este dată prin injectarea celui de-al doilea material (materialul B) peste primul. În interiorul primei cavități se realizează pre-injectarea după care matrița este deschisă și este rotită cu 180° pentru a aduce piesa injectată în primă etapă, în poziția necesară pentru injectarea finală.

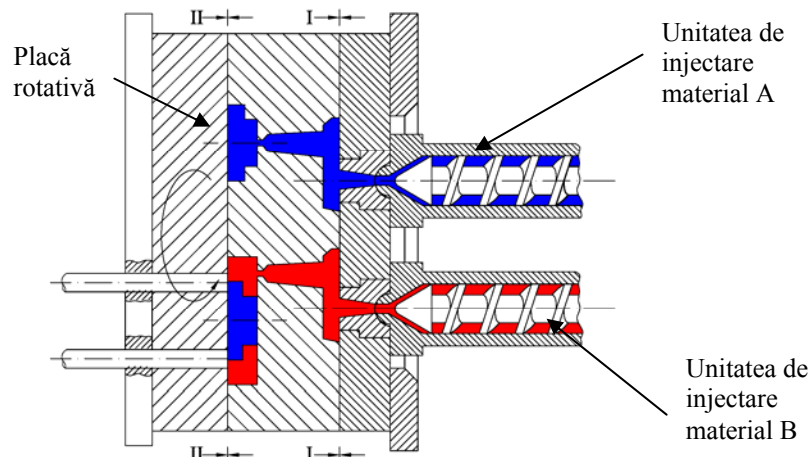


Figura 1.1. Schema matriței de injectat bicomponent folosind o matriță cu placă rotativă [60]

Un alt aspect important ce mai trebuie luat în calcul este compatibilitatea dintre materialele polimerice care compun reperul bicomponent. Condiția de compatibilitate a materialelor polimerice trebuie îndeplinită atât din punct de vedere al structurii și al compoziției chimice cât și din punct de vedere al comportării reologice și al proprietăților termice al celor două materiale polimerice.

1.3. Aspecte privind fenomenul de adeziune dintre doi polimeri

Există șase teorii cu ajutorul cărora poate fi explicat fenomenul de adeziune dintre doi polimeri.

Teoria adsorbției. adeziunea este considerată ca fiind rezultatul forțelor moleculare de interacțiune care se dezvoltă între topitura polimerică și substrat, în măsura în care formarea legăturilor moleculare la interfață și transferul macromoleculor din masa de polimer către interfață sunt fenomene tipice de adsorbție. Fenomenul de adsorbție presupune existența forțelor van der Waals la nivelul interfeței dintre materialele aflate în contact.

Teoria adeziunii chimice presupune formarea de legături covalente, ionice sau a unor legături de hidrogen la interfața celor două componente polimerice aflate în contact.

Teoria adeziunii prin difuziune a segmentelor de lanț la interfață are ca rezultat formarea unui strat intermediar, responsabil de conexiunea celor două componente la injectarea bicomponent. Compatibilitatea polimerilor joacă un rol important în cadrul acestei teorii.

Teoria electrică a adeziunii se bazează pe fenomene de transfer electronic în zonele de interfață, ducând la formarea straturilor dublu electrice. Formarea stratului dublu electric în cazul contactului dintre două corpuri amorfe presupune generarea sistemelor de tip donor/acceptor, considerând că una dintre suprafețe este saturată cu molecule de tip donor, iar cealaltă cu molecule de tip acceptor.

Teoria adeziunii între straturile limită este sprijinită și de o serie de argumente de natură termodinamică sau structurală. O bună înțelegere a modului în care se formează straturile limită pornește de la stăpânirea mecanismelor de formare a punctelor de joncțiune.

Teoria legăturilor mecanice se realizează în două etape. Prima etapă presupune mișcarea moleculelor polimerului către suprafața solidă a celui de al doilea polimer și presupune și o anumită orientare pe această suprafață. A doua etapă a procesului de adeziune implică interacțiunea directă dintre polimer și suprafața solidă ca rezultat al acțiunii a diferite tipuri de forțe. Forțele covalente sunt predominante pentru distanțe între atomi și molecule nu mai mari de 0,5nm; forțele ionice și van der Waals se exercită la distanțe mai mari [55] (între 1 și 100nm). Interacțiunea interatomică a celor două faze aflate în contact completează procesul de adeziune ce corespunde energiei minime de la interfață.

1.3.2. Metode de testare a adeziunii

Pentru evaluarea adeziunii se folosesc o serie de metode cum ar fi cele directe și cele indirecte. Metodele directe de evaluare a adeziunii presupun realizarea de teste destructive și extragerea valorilor numerice pentru forță, tensiune, tenacitate măsurate la momentul ruperii. Metodele indirecte constau în evaluarea adeziunii prin teste neinvazive precum microscopie electronică, difractometrie cu raze X.

1.3.2.1. Încercarea la delaminare

Încercarea la delaminare este o primă metodă de evaluare a adeziunii. În Figura 1.2 sunt prezentate schematic cele mai utilizate scheme de realizare a încercării de delaminare. Încercarea la delaminare de tip “T” a fost utilizată pentru a delamina epruvete din polipropilenă și polietilenă lipite prin intermediul unei etilene catalizată Ziegler Natta (ZNPE). În acest studiu delaminarea s-a propagat prin aplicarea unei forțe constante, permițând astfel calcularea tenacității la delaminare

$$G = \frac{2F}{W}, \quad (1.1)$$

în care: F este valoarea medie a forței de delaminare [N]; W - lățimea probei [mm].

Problema întâlnită în acest studiu a fost contribuția deformației plastice la valoarea tenacității de delaminare calculată, G .

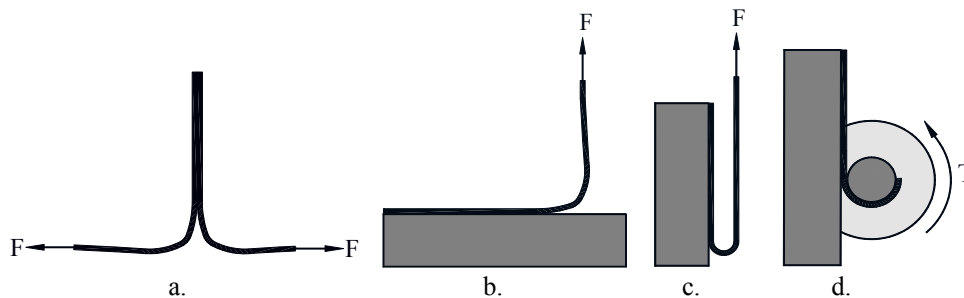


Figura 1.2. Diferite scheme de realizare a încercării de delaminare:

a. delaminare în ‘T’; b. delaminare la 90°; c. delaminare la 180°; d. delaminare cu tambur rotativ.

În timp ce în unele studii s-a demonstrat ulterior că prin reducerea vitezei de delaminare se poate reduce contribuția deformației plastice [47] alte studii nu au confirmat aceste aspecte [114].

1.3.2.3. Teste de tracțiune cap-la-cap (Stud/butt test)

Încercările la tracțiune cap-la-cap sunt de regulă utilizate pentru a măsura adeziunea între un substrat și o depunere. Forța este aplicată perpendicular pe suprafața de contact cu o viteză de testare constantă. Testele de tracțiune cap-la-cap oferă o măsurare mai bună a adeziunii pentru sistemele de tip polimer-metal [23] dar este folosit și pentru sisteme de tip polimer-polimer [71]. **Chiang și Hsieh** [30] au arătat că adeziunea unei rășini scade cu creșterea conținutului de material de ranforsare anorganic. Încercarea la tracțiune cap-la-cap a fost utilizată pentru a evalua rezistența la adeziune la interfața metal-polimer din cadrul circuitelor electronice printate. Încercarea la tracțiune cap-la-cap împreună cu măsurarea unghiului de contact și analize XPS au fost utilizate pentru evaluarea interfeței dintre o polipropilenă și particule din sticlă cu formă sferică. S-a arătat că adeziunea crește atunci când suprafața polipropilenei este tratată cu grupări de tip hidrocarburi în comparație cu grupări de tip fluorocarburi [135].

1.4. Rezultate ale cercetărilor teoretice și experimentale privind adeziunea dintre componentele polimerice ale perelilor multicomponent

Studiile experimentale realizate în decursul anilor referitoare la evaluarea adeziunii dintre diferite cupluri de materiale polimerice au fost axate pe studiul influenței parametrilor procesului de injectare și/sau a

ordinii de injectare a materialelor în timpul procesului de injectare bicomponent. Adeziunea la injectarea bicomponent poate fi comparată cu studiul rezistenței liniilor de sudură specifice injectării convenționale.

Astfel în cadrul cercetărilor experimentale realizate în decursul anilor privind rezistența liniilor de sudură s-au stabilit următoarele aspecte:

- creșterea temperaturii topirii crește rezistența liniilor de sudură [108, 31, 125, 148]
- creșterea temperaturii topirii crește rezistența liniilor de sudură [31]
- creșterea presiunii de injectare crește rezistența liniilor de sudură [108]
- creșterea presiunii de menținere scade rezistența liniilor de sudură [108]
- rezistența liniilor de sudură este influențată de prezența pe suprafața de contact a golurilor de aer, a unor fisuri și de existența unor procese de difuzie moleculară incomplete[83]

Nivelul adeziunii la injectarea bicomponent a materialelor polimerice este în strânsă legătură cu parametrii procesului de injectare [59, 66, 71, 72, 74, 75, 121]. Adeziunea obținută în urma procesului de injectare a fost studiată în ultimii ani în cazul mai multor cupluri de materiale, încercând astfel să se explice mecanismele de adeziune predominante ce acționează la interfața dintre cele două materiale cât și influența unor parametri ai procesului de injectare asupra adeziunii obținute [71-75, 95, 121].

1.5. Utilizarea materialelor compozite ranforsate cu nanotuburi de carbon (CNT) în cadrul procesului de injectare

Nanotuburile de carbon (CNT) sunt cilindri tubulari compuși dintr-unul sau mai multe straturi concentrice de atomi de carbon într-un aranjament grilaj, fagure de miere, ca în Figura 1.3.

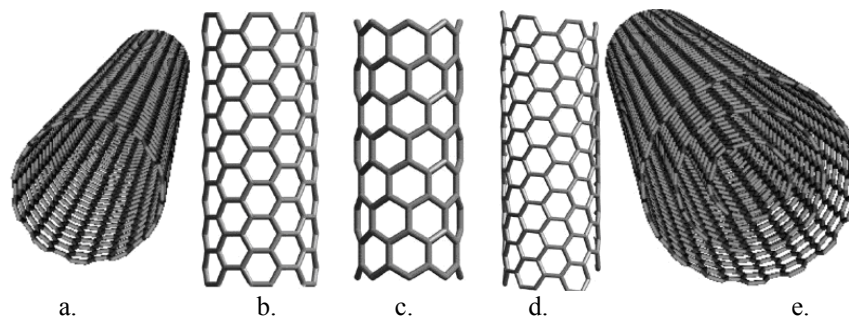


Figura 1.3. Tipuri și structuri de nanotuburi de carbon [163]:

a. CNT cu un singur perete; b. SWCNT drept; c. SWCNT zigzag; d. SWCNT spirală; e. CNT cu pereți multipli.

Din punct de vedere structural, nanotuburile de carbon (CNT) se împart în două categorii [80]:

- CNT cu un singur perete (SWCNT), care se pot forma în trei modalități structurale, în funcție de roluirea diferită a grafenelor (tuburi drepte, tuburi în zigzag și tuburi în spirală –Figura 1.3 b-d);
- CNT cu pereți multipli (MWCNT), care reprezintă fie nanotuburi concentrice de carbon, fie o grafenă roluită în spirală, cu o distanță între pereții rezultanți de aproximativ 3,3Å, valoare foarte apropiată de cea dintre grafenele ce formează grafitul.

În ceea ce privește modulul de elasticitate, s-a arătat în numeroase studii [33] că modificarea chimică a nanotuburilor produce o creștere semnificativă a modulului de elasticitate în comparație cu matricea polimerică. Cu toate acestea, îmbunătățirea tensiunii la rupere a materialelor compozite este sub cea a nanotuburilor de carbon care este cuprinsă între 60 și 150GPa [156]. S-au observat îmbunătățiri ale comportării mecanice funcție de volumul de CNT-uri înglobate și gradul de funcționalizare. În privința proprietăților electrice ale materialelor nanocompozite [7, 12, 62] s-a arătat o creștere a conductivității electrice prin adăugarea de nanotuburi de carbon. Conductibilitatea electrică a materialelor compozite armate cu CNT a condus la o creștere a cercetărilor în domeniu pentru obținerea pe viitor a unor materiale compozite ranforsate cu CNT care să dețină și proprietăți electrice. Utilizarea procesului de injectare a materialelor polimerice ranforsate cu CNT-uri oferă posibilitatea obținerii de repere la scară largă ce prezintă proprietăți mecanice îmbunătățite cât și noi proprietăți precum cele electrice. Cercetările experimentale au fost realizate fie pe materiale ranforsate cu CNT obținute în laborator fie pe materiale polimerice comerciale ce au înglobate CNT-uri la diferite concentrații [1, 4, 86, 89, 90, 130, 153].

1.6. Concluzii

În urma analizei efectuate pot fi sintetizate următoarele aspecte:

- Cele mai des folosite tipuri de încercări identificate în privința determinării gradului de adeziune sunt încercările de delaminare și testele de tracțiune, acestea având și posibilitatea obținerii unor informații cantitative cu privire la adeziunea dintre două materiale polimerice. Pentru o evaluare completă a adeziunii se propune combinarea încercărilor mecanice cu tehnici de caracterizare a suprafeței precum XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), ToF-SIMS (Time-of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) și măsurarea unghiului de contact.

- Adeziunea la injectarea bicomponent este un fenomen complex ce ține seama de mai multe aspecte legate de condițiile de procesare ale materialelor, starea suprafeței de contact dintre cele două materiale dar și de modul de selectare al cuplului de materiale. Alegerea cuplului de materiale se face respectând condiția de compatibilitate chimică și reologică dintre cele două materiale. Parametrii procesului de injectare joacă un rol important în obținerea unui grad ridicat de adeziune la injectarea bicomponent. În privința adeziunii temperatura la interfață joacă un rol semnificativ însă studiile realizate au arătat că și parametrii precum presiunea de injectare, timpul de menținere, viteza de injectare etc. influențează gradul de adeziune obținut.
- Simularea procesului de injectare bicomponent a fost aplicată în direcția vizualizării profilului umplerii cavității matriței la etapa de suprainjectare cât și în direcția studierii influenței dimensiunilor geometrice ale componentei suprainjectate și a parametrilor procesului de suprainjectare asupra deformațiilor finale ale reperului bicomponent.
- Studiile experimentale, parametrii procesului de injectare care au o influență semnificativă asupra adeziunii reperelor bicomponent sunt temperatura topiturii și temperatura matriței. În același timp viteza de injectare, presiunea de injectare și presiunea de menținere au avut o influență redusă asupra adeziunii reperelor bicomponent injectate.
- Temperatura de la interfață la momentul suprainjectării este extrem de importantă în cazul adeziunii celor doi polimeri. Dacă cei doi polimeri nu pot să se topească în timpul suprainjectării, acest lucru va conduce în mod uzual la obținerea unei adeziuni slabe. Proprietățile termice și de transfer termic a celor doi polimeri influențează temperatura de la interfață și adeziunea.
- Rugozitatea suprafeței de la interfață crește legarea mecanică și zona retopită de material de la interfață, rezultând un nivel ridicat al adeziunii.
- Utilizarea materialelor polimerice nanocompozite în cadrul procesului de injectare oferă posibilitatea obținerii de repere având o rezistență mecanică ridicată și mai mult, ce prezintă și proprietăți electrice.

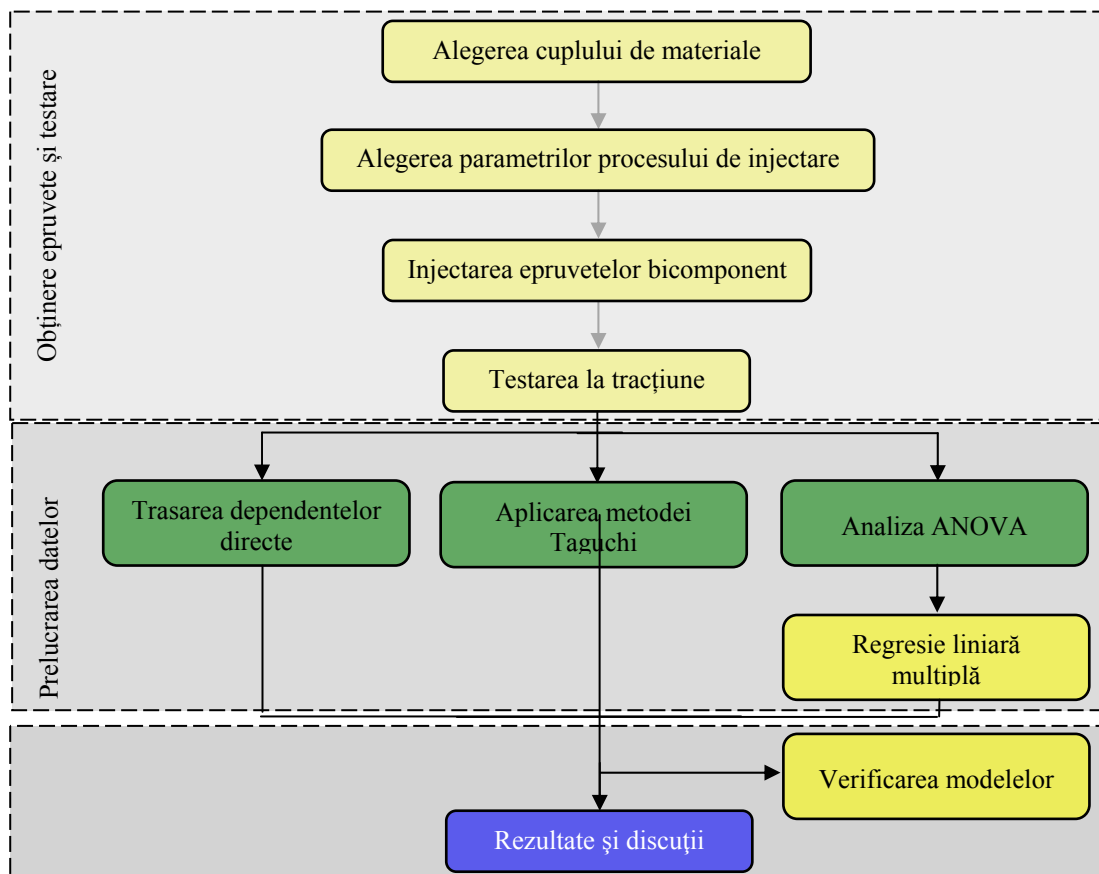


Figura 1.4. Reprezentarea schematică a metodologiei de cercetare aplicate în cadrul cuplurilor de materiale LDPE-HDPE și LDPE/MWCNT-LDPE

1.7. Scopul și obiectivele tezei de doctorat

Fenomenul de adeziune specific procesului de injectare bicomponent este unul complex fiind implicați nu doar unul ci mai mulți factori ce influențează calitatea adeziunii dintre cei doi polimeri. Mecanismele de adeziune predominante în cadrul adeziunii procesului de injectare bicomponent sunt mecanismul de legare

mecanică ce este în directă legătură cu rugozitatea suprafeței de la interfața celor doi polimeri și mecanismul de difuziune care însă este în directă legătură cu proprietățile termice și transferul termic dintre cei doi polimeri injectați.

Ca urmare, în urma studiului literaturii de specialitate privind fenomenul de adeziune la injectarea reperelor bicomponent se propun ca direcții de cercetare:

- *Studiul influenței parametrilor de injectare asupra adeziunii reperelor bicomponent pentru un număr de trei cupluri de materiale polimerice distincte;*

Scopul acestui studiu este determinarea parametrilor optimi ai procesului de injectare astfel încât adeziunea dintre cele două materiale polimerice să fie maximizată. Alegerea parametrilor procesului de injectare cât și valoarea acestora se vor face ținând seama de cercetările experimentale efectuate în domeniu ce au fost prezentate. Va fi utilizată o combinație a analizei ANOVA și a regresiei liniare multiple pentru determinarea unei relații matematice cu ajutorul căreia să se facă legătura între adeziunea obținută și nivelul parametrilor procesului de injectare. În final modelele obținute vor fi verificate utilizând nivelurile optime determinate ale fiecărui parametru al procesului de injectare analizat. În Figura 1.4 este prezentată schematic metodologia folosită pentru realizarea studiului propus. Astfel se vor injecta în matriță epruvete bicomponent pentru diferite cupluri de material iar determinarea nivelului de adeziune se va realiza urmând pașii prezentați.

În cadrul studiului se va analiza influența temperaturii topiturii și a matriței din cadrul etapei de suprainjectare asupra adeziunii și nu în ultimul rând influența rugozității suprafeței de la interfață.

Pentru fiecare cuplul de materiale analizat se vor realiza toate combinațiile posibile de injectare în scopul determinării influenței ordinii de injectare asupra adeziunii între două materiale polimerice.

- *Modelarea numerică și simularea procesului de injectare bicomponent din perspectiva vizualizării câmpului de temperaturi la interfața dintre componentele cuplurilor de materiale studiate;*

- *Studiul experimental privind utilizarea materialelor polimerice compozite ranforsate cu nanotuburi de carbon în cadrul procesului de injectare bicomponent;*

Scopul acestui studiu este obținerea de repere ce prezintă atât componente cu rezistență mecanică ridicată cât și proprietăți de conductibilitate electrică.

- *Determinarea unui model matematic, utilizând metoda regresiei liniare multiple.*

Prin elaborarea modelului matematic se urmărește stabilirea unei legături între parametrii procesului de injectare la etapa de suprainjectare și nivelul de adeziune obținut.

CAPITOLUL 2

Metodologia cercetării teoretice și experimentale

Pe baza studiului bibliografic prezentat în capitolul 1, cercetările teoretice și experimentale au fost axate pe studierea, influenței parametrilor procesului de injectare asupra adeziunii obținute la injectarea bicomponent a materialelor polimerice termoplaste, Figura 2.1.

Pentru început a fost analizată modalitatea de selectare a materialelor polimerice ce vor forma cuplul de materiale. Selectarea materialelor s-a realizat în urma analizei tabelelor de compatibilitate a materialelor polimerice, utilizate la injectarea bicomponent și s-au avut în vedere și cuplurile de materiale utilizate în practica industrială (ABS/TPU, PP/TPU, etc.). Astfel, s-a propus realizarea inițială a unui studiu privind adeziunea la interfața polimer-polimer, din cadrul reperelor obținute prin procesul de injectare bicomponent, pentru trei grupe (cupluri) de materiale polimerice.

Pentru aceste cupluri de materiale adeziunea a fost evaluată din punct de vedere al forței la rupere măsurată în cadrul încercărilor la tracțiune. Pentru aceasta au fost considerate două tipuri constructive de epruvete specifice încercării la tracțiune având dimensiunile geometrice în conformitate cu standardul internațional ISO 527-1,2. Mai mult, în cazul cuplului de materiale ABS-TPU, în completarea încercărilor la tracțiune s-au realizat și încercări de delaminare.

Obținerea epruvetelor ar presupune în mod normal proiectarea și realizarea unui număr de 3 matrițe distincte pentru injectare. S-a realizat, în schimb, o singură matriță pentru injectarea celor trei tipuri de epruvete, care este prevăzută cu plăci active, interschimbabile corespunzătoare fiecărui tip de epruvetă.

Pentru evaluarea adeziunii la interfața polimer-polimer s-a făcut mai întâi planificarea cercetărilor experimentale stabilind numărul de factori ce vor fi variați în cadrul procesului de injectare bicomponent și metodologia de realizare a determinărilor experimentale (viteza de testare precum și standardul ce va fi respectat în timpul realizării încercărilor).

Injectarea epruvetelor s-a realizat utilizând matrița proiectată cu plăci active interschimbabile, urmând planificarea și condițiile de injectare stabilite pe mașina de injectat Arburg Allrounder C320 ce se află în dotarea Laboratorului de Cercetare Materiale Polimerice din cadrul Facultății de Mecanică de la Universitatea „Dunărea de Jos din Galați”.

Determinarea nivelului de adeziune obținut la injectarea bicomponent s-a realizat prin teste de tracțiune pe mașina de încercat universală care se află în dotarea Laboratorului de Cercetare Materiale Polimerice. După obținerea rezultatelor experimentale, prin metode de prelucrare statistică, s-a determinat valoarea medie și abaterea medie pătratică a forței la rupere. Mai mult, s-a determinat, prin analiza ANOVA, factorii semnificativi și efectele acestora asupra adeziunii. Utilizând metoda regresiei liniare multiple s-a obținut o relație matematică liniară între adeziunea obținută și factorii analizați care a fost validată experimental.

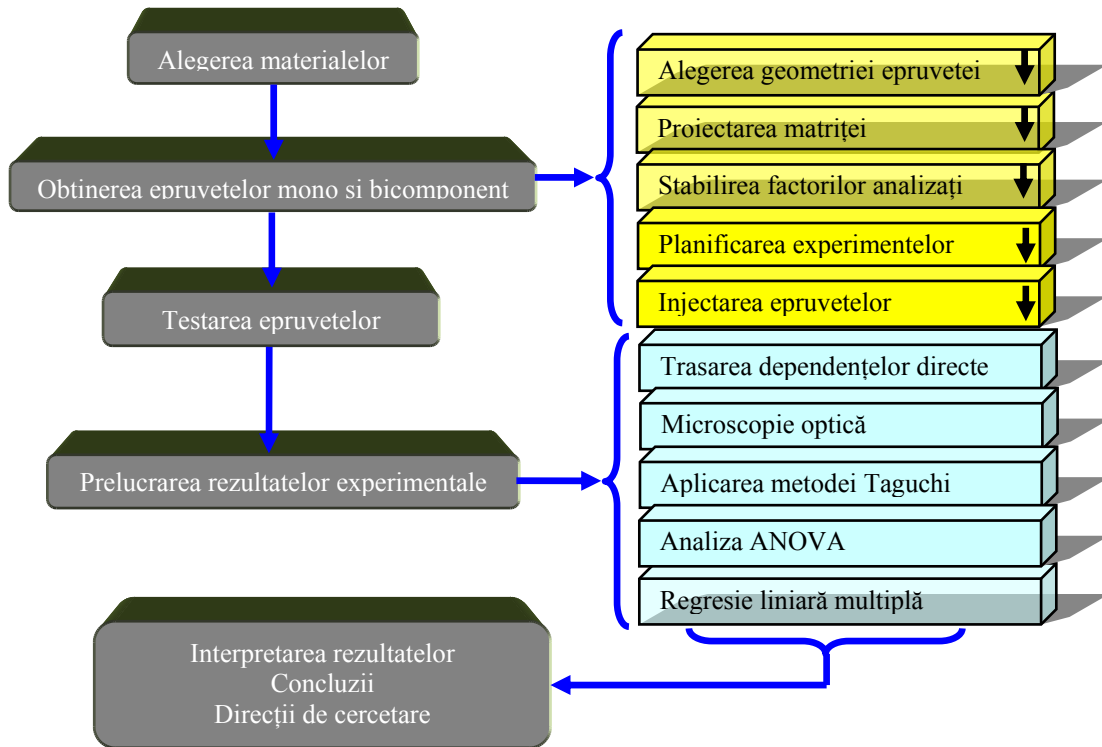


Figura 2.1. Reprezentarea schematică a modului de realizare a cercetărilor experimentale

Pentru înțelegerea apariției și evoluția fenomenului de adeziune la interfața polimer-polimer s-a realizat simularea procesului de injectare bicomponent utilizând programul ce are la bază metoda elementelor finite produs de Autodesk MoldFlow Insight. S-a încercat astfel, înțelegerea apariției adeziunii la interfața polimer-polimer și a tipului acestei adeziuni funcție de mecanismele de adeziune prezentate în capitolul 1.

Prin corelarea rezultatelor experimentale cu cele numerice s-a realizat o imagine de ansamblu asupra fenomenului de adeziune de la interfața polimer-polimer ce apare la injectarea bicomponent oferind în final indicații cu privire la modul în care poate fi controlat sau maximizat nivelul de adeziune dintre cele două materiale polimerice. Utilizând informațiile furnizate de rezultatele experimentale s-a realizat un calcul estimativ al nivelului de adeziune obținut pentru cele trei cupluri de materiale iar din rezultatele analizelor numerice s-a făcut o predicție asupra tipului de adeziune obținut (adeziune mecanică, difuziune, etc.).

CAPITOLUL 3

Material, echipamente și planificarea experimentelor

3.1. Materiale utilizate în cadrul cercetărilor

În cadrul cercetărilor experimentale au fost utilizate un număr de șase materiale polimerice. Pentru a acoperi o gamă variată de tipuri de materiale polimerice au fost selectate două materiale din clasa poliolefinelor (PE, LDPE, HDPE, etc.) un copolimer de tip acrilonitril butadien stiren (ABS) și un elastomer (TPU).

3.1.1. Polietilena (LDPE, HDPE)

Polietilena (PE) este unul dintre cele mai utilizate materiale polimerice termoplaste în industria producătoare de reperi din materiale polimerice și se obține prin procesul de polimerizare al etilenei. După modul de obținere, polietilenele se împart în: polietilene de joasă densitate și polietilene de înaltă densitate.

3.1.2. Acrilonitril-butadien-stiren (ABS)

Acrilonitril-butadien-stiren (ABS) este un compus al polistirenului și rezultă din copolimerizarea a trei monomeri: acrilonitril, butadienă și stiren. Variația proporțiilor din fiecare monomer conduce la obținerea unor tipuri de ABS cu diferite proprietăți.

3.1.3. Poliuretan termoplastic (TPU)

Poliuretanul (TPU) face parte din categoria elastomerilor și se obține din reacția dintre izocianat (aromatic sau alifatic) și un polioli (de obicei glicol, polipropilena sau un poliester) în prezența catalizatorilor, pentru a crește viteza de reacție și a altor aditivi, pentru a da anumite caracteristici materialului obținut.

3.1.4. Nanocompozit cu matrice polimerică de tip LDPE-MWCNT

Utilizând procesul de extrudare s-a înglobat într-o polietilenă de joasă densitate un procent de 2,5wt% nanotuburi de carbon cu pereți multipli obținându-se astfel granule pentru injectare de LDPE cu 2,5wt% MWCNT. Nanotuburile de carbon (MWCNT) au fost obținute prin metoda descărcării în arc electric [80]. Procesul de înglobare al nanotuburilor de carbon în LDPE s-a realizat în cadrul Institutului de Cercetări pentru Fibre Sintetice Săvinești (ICEFS), România.

3.2. Determinarea experimentală prin analiza DSC a caracteristicilor care descriu comportamentul termic al materialelor analizate

Analiza DSC a fost utilizată pentru determinarea proprietăților termice: temperatura de topire, temperatura de cristalizare și energia de activare. Testele au fost efectuate ținând cont de specificațiile standardelor ASTM D3418 și ASTM E1269 [26, 111]. Calorimetria diferențială de baleiaj (DSC - Differential Scanning Calorimetry) este o tehnică pentru studiul termic al polimerilor atunci când sunt încălziți. Pentru efectuarea determinărilor experimentale s-a folosit instrumentul DSC1 de la METTLER TOLEDO, fără fluid de răcire. Softul folosit pentru prelucrarea rezultatelor și extragerea acestora a fost STAR SW9.10.

3.3. Injectarea epruvetelor mono și bi-component

Cercetările experimentale au fost efectuate pe trei tipuri de epruvete având dimensiunile geometrice prezentate în Figura 3.1 și Figura 3.2. În Figura 3.3a,b,c se pot observa configurațiile celor trei tipuri de epruvete injectate cu rețeaua de alimentare și poziționarea digului în raport cu geometria epruvetei.

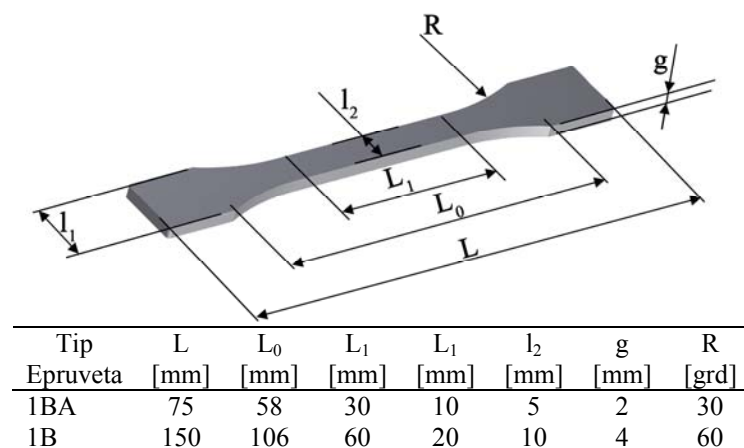


Figura 3.1. Epruveta pentru încercarea la tracțiune STAS ISO 527, a. tip 1BA; b. tip 1B.

Pentru obținerea epruvetelor prin procesul de injectare a fost concepută, proiectată și realizată o matriță complexă cu plăci interschimbabile având configurația corespunzătoare celei din Figura 3.4b. Astfel, prin intermediul a trei plăci active interschimbabile se pot obține trei tipuri constructive de epruvete. Două plăci active sunt pentru injectarea de epruvete pentru încercarea la tracțiune și un tip pentru încercarea la delaminare a materialelor polimerice Figura 3.4b.1. Plăcile pentru injectarea de epruvete pentru încercarea la tracțiune oferă posibilitatea obținerii a două tipuri de epruvete conform STAS ISO 527 de tip 1B, Figura 3.4b.2, 4 și respectiv 1BA, Figura 3.4b.3.

Procesul de injectare bicomponent constă în parcurgerea a două faze. În prima fază se realizează injectarea substratului. Atât în cazul epruvetelor pentru încercarea la tracțiune cât și în cazul epruvetelor de tip placă pentru injectarea substratului s-au folosit inserturi metalice pentru delimitarea cavității matriței la această etapă, Figura 3.5a. După poziționarea insertului metalic se pornește ciclul de injectare în vederea obținerii substratului. În etapa a doua se va obține reperul final prin suprainjectarea peste substratul injectat în prima etapă a unui alt material. Epruvetele mono și bicomponent au fost obținute utilizând mașina de injectat Arburg Allrounder 320C Golden Edition în cadrul Centrului de Excelență – Cercetare și Dezvoltare în Modelare și Simulare Numerică - CE-CDMSN, Laboratorul de Injectare a Materialelor Termoplastice - LIMT. Mașina de injectat are o forță de închidere de 500kN și este echipată cu un sistem hidraulic de injectare.

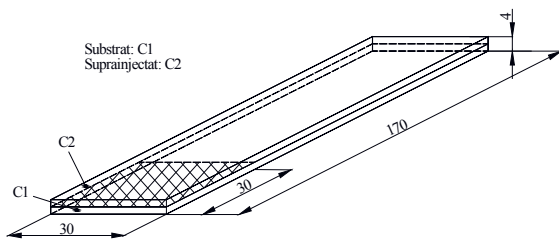


Figura 3.2. Geometria epruvetei bicomponent pentru încercarea la delaminare

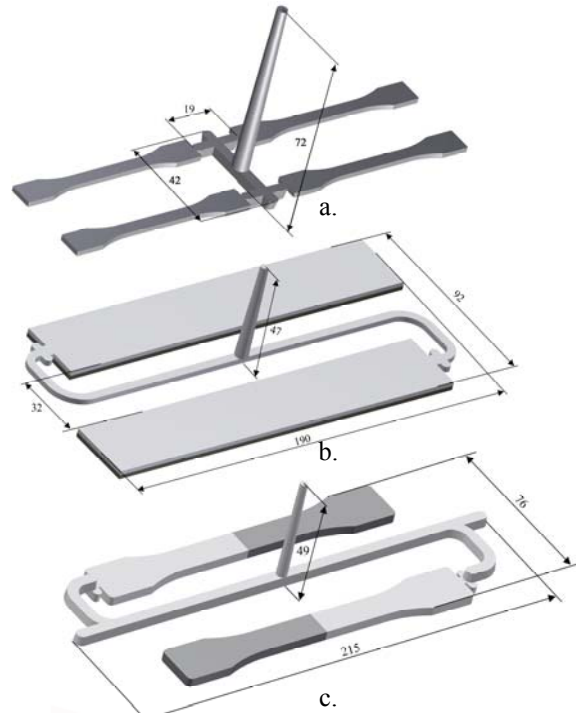
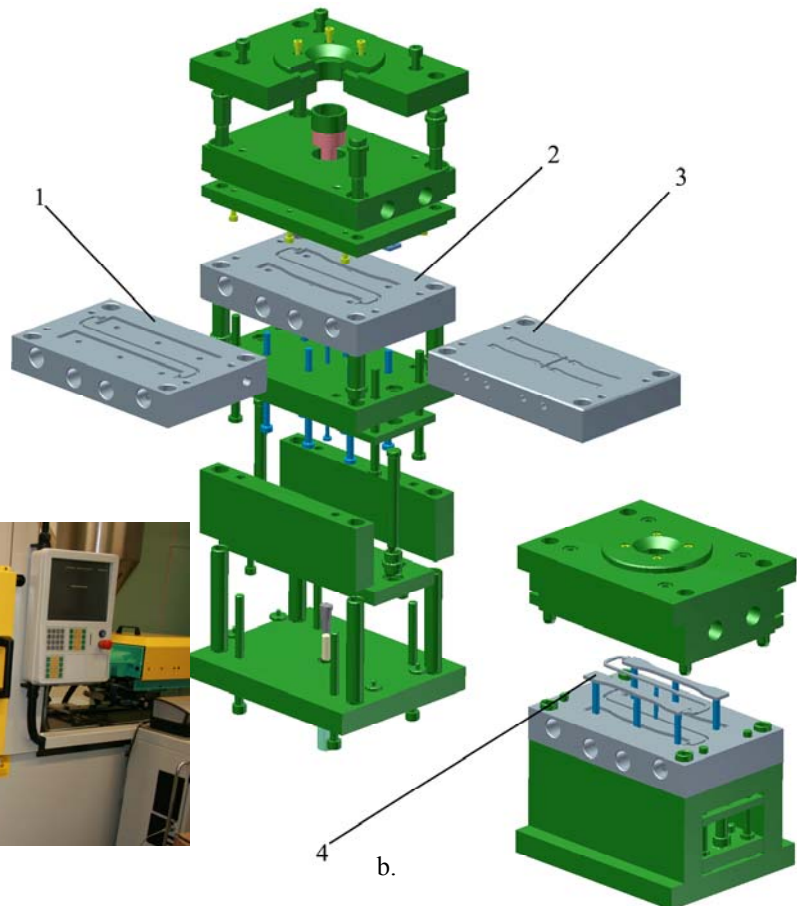


Figura 3.3. Modelul 3D al epruvetelor cu rețea de alimentare: a. epruvete de tip 1BA pentru încercarea la tracțiune; b. epruvete de tip 1B pentru încercarea la tracțiune; c. epruvete pentru încercarea la delaminare.



a.



b.

Figura 3.4. Echipamente folosite în experimente: a. Mașina de injectat Arburg Allrounder 320 C 500-170 Golden Edition; b. Matrița pentru injectarea a trei tipuri de epruvete.

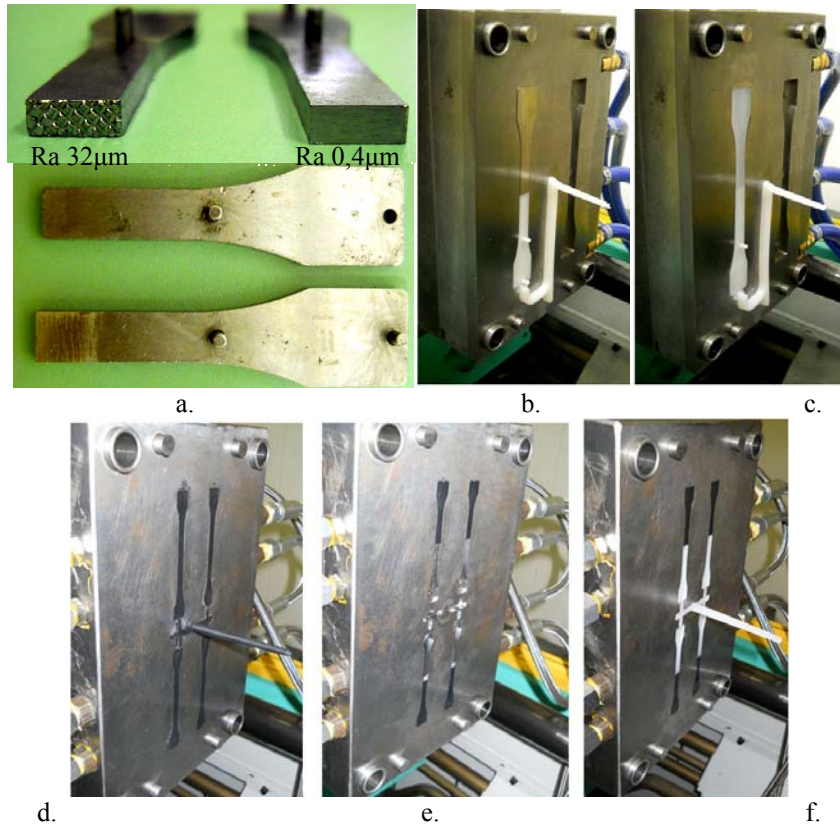


Figura 3.5. a. Inserturi metalice pentru injectarea epruvetei de tip 1B; b. injectare substrat; c. suprainjectare; d. Injectare substrat (monocomponent) epruveta 1BA; e. poziționare substrat; f. suprainjectare epruveta 1BA.

3.4. Determinarea experimentală a caracteristicilor care descriu comportamentul mecanic al materialelor analizate

Încercările la tracțiune uniaxială au fost realizate pe o mașină de încercat universală Testometric M350 - 5AT de 5kN, în cadrul Centrului de Excelență – Cercetare și Dezvoltare în Modelare și Simulare Numerică - CE-CDMSN, Laboratorul pentru Testarea Proprietăților Mecanice, Optice și Termice A Materialelor Polimerice – LTPMOTMP, Facultatea de Mecanică din „Universitatea Dunărea de Jos” din Galați, utilizând o viteză de testare de 5mm/min. Pentru fiecare linie din planul de experimente au fost încercate la tracțiune uniaxială un număr de opt epruvete pentru calcularea mediei și a abaterii medii pătratice a rezultatelor experimentale obținute.

Determinarea caracteristicilor mecanice ale materialelor plastice s-a realizat conform STAS ISO 527. Pentru fiecare epruvetă testată s-a calculat tensiunea și deformația nominală necesare pentru calculul modului de elasticitate. S-a calculat apoi media și abaterea medie pătratică pentru un număr de minim 5 epruvete testate corespunzătoare aceluiași nivel din planul de experiment.

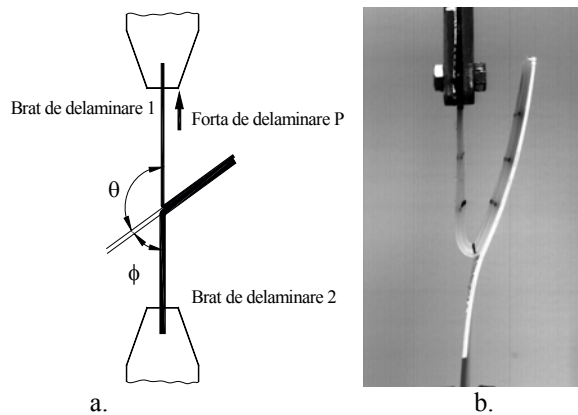


Figura 3.6. Epruveta în timpul încercării la delaminare a. reprezentare schematică; b. imagine reală (ABS/TPU)

3.5. Metodologia determinării experimentale a tenacității prin încercarea la delaminare a epruvetelor bicomponent

Probele pentru determinarea rezistenței de delaminare sunt epruvete dreptunghiulare în care cele două părți ale laminatului sunt lipite direct prin procesul de injectare bicomponent existând și o zonă de 30mm în care cele două materiale nu au aderat unul la altul. Încercările la delaminare au fost realizate pe o mașină de încercat universală Testometric M350 - 5AT de 5kN, în cadrul Laboratorului de Cercetare Materiale Polimerice din cadrul Facultății de Mecanică al Universității „Dunărea de Jos” din Galați, utilizând o viteză de testare de 254mm/min. Pentru fiecare set de condiții au fost testate un număr de 8 epruvete. Epruveta este montată pe mașina de testat universală, unde brațul de delaminare 1 reprezentat de componenta flexibilă suprainjectată (TPU) este prins de bacul mobil al mașinii de testare iar brațul de delaminare 2 reprezentat de componenta rigidă (ABS) este prins de bacul fix al mașinii de testat. În timpul încercării la delaminare, configurația epruvetei între bacurile mașinii de testare va fi similară cu cea din Figura 3.6.

3.6. Analiza datelor experimentale

3.6.1. Planificarea experimentelor folosind Metoda Taguch

Cercetarea experimentală presupune în mod normal parcurgerea unor programe experimentale laborioase cu o întindere de regulă foarte mare din punct de vedere al numărului de experimente necesare a fi realizate. S-a utilizat metoda Taguchi pentru stabilirea planului de experimente funcție de numărul și nivelurile de variație al parametrilor analizați. Utilizarea raportului Semnal/Zgomot (S/N) permite găsirea unei prime combinații a nivelurilor factorilor care trebuie controlați, care se dovedesc cei mai insensibili la factorii zgomote.

Relația raportului S/N are forme diferite funcție de tipul criteriului de optimizare utilizat [38].

$$S/N^{„larger is best”} = -10 \cdot \log(\Sigma(1/y^2)/n) \text{ [dB]} \quad (3.1)$$

în care: \bar{y} este media aritmetică a valorilor măsurate; s - abaterea standard a valorii măsurate; n - numărul de măsurători efectuate.

Tabelul 3.1

Parametrii procesului de injectare utilizați pentru injectarea epruvetelor bicomponent									
Factori	Cupluri de materiale	Ra	T _t	T _m	p _{inj}	p _m	Q _{inj}	t _m	t _r
		[μm]	[°C]	[°C]	[MPa]	[MPa]	[cm ³ /s]	[s]	[s]
		A	B	C	D	E	F	G	H
HDPE-LDPE, LDPE-LDPE	1	0,4	215	30	-	-	-	-	-
	Nivel 2	32	235	40	-	-	-	-	-
	3	-	255	50	-	-	-	-	-
LDPE-HDPE, HDPE-HDPE	1	0,4	240	30	-	-	-	-	-
	Nivel 2	32	255	40	-	-	-	-	-
	3	-	270	50	-	-	-	-	-
LDPE\MWCNT-LDPE	Nivel 1	-	190	40	-	70	30	-	-
	2	-	230	60	-	90	40	-	-
ABS-TPU TPU-TPU	1	0,4	190	30	75	-	-	10	20
	Nivel 2	32	210	40	90	-	-	15	40
	3	-	230	50	100	-	-	20	60
ABS-ABS	1	0,4	230	40	70	-	-	10	20
	Nivel 2	32	240	60	105	-	-	15	40
	3	-	250	80	140	-	-	20	60

Parametrii procesului de injectare la etapa de suprainjectare din cadrul procesului de obținere al epruvetelor bicomponent au fost rugozitățile suprafeței substratului la interfața de suprapunere a celor două materiale, Ra, temperatura topiturii la suprainjectare, T_t și temperatura matriței, T_m în cazul cuplului de materiale LDPE-HDPE iar pentru cuplul de materiale LDPE-LDPE/MWCNT parametrii variați ai procesului de injectare au fost temperatura topiturii la suprainjectare, T_t, temperatura matriței, T_m, presiunea de menținere, p_m și viteza de injectare, Q_{inj}.

În Tabelul 3.1 sunt prezentați factorii controlați ai procesului de injectare cu ajutorul cărora se vor realiza epruvetele bicomponent pentru cele patru cupluri de materiale amintite mai sus. Temperatura topiturii și a matriței au fost variate pe trei nivele iar rugozitatea pe două. Rugozitatea suprafeței substratului s-a obținut prin intermediul prelucrării din așchiere a insertului folosit la etapa de injectare a substratului. Valorile fiecărui nivel al temperaturii topiturii și a matriței au fost selectați într-un interval cuprins între (215÷270)°C și respectiv (30÷60)°C, în scopul obținerii de informații privind fenomenul de adeziune într-un domeniu cât mai larg de temperaturi fără a depăși în schimb temperaturile maxime de procesare ale materialelor.

Tabelul 3.2

Plan de experiment pentru injectare bicomponent (L₁₈) LDPE-HDPE

Nr. Crt.	T _b [°C]	T _m [°C]	Ra, [μm]	Nr. Crt.	T _b [°C]	T _m [°C]	Ra, [μm]
1	1	1	1	10	2	2	2
2	1	1	2	11	2	3	1
3	1	2	1	12	2	3	2
4	1	2	2	13	3	1	1
5	1	3	1	14	3	1	2
6	1	3	2	15	3	2	1
7	2	1	1	16	3	2	2
8	2	1	2	17	3	3	1
9	2	2	1	18	3	3	2

Tabelul 3.3

Plan de experiment pentru injectare bicomponent (L₁₆) LDPE/MWCNT-LDPE

Nr. Crt.	T _b [°C]	T _m [°C]	p _m [MPa]	Q _{inj} [cm ³ /s]	Nr. Crt.	T _b [°C]	T _m [°C]	p _m [MPa]	Q _{inj} [cm ³ /s]
1	1	1	1	1	9	1	1	1	2
2	2	1	1	1	10	2	1	1	2
3	1	2	1	1	11	1	2	1	2
4	2	2	1	1	12	2	2	1	2
5	1	1	2	1	13	1	1	2	2
6	2	1	2	1	14	2	1	2	2
7	1	2	2	1	15	1	2	2	2
8	2	2	2	1	16	2	2	2	2

Tabelul 3.4

Plan de experiment pentru injectare monocomponent ABS, TPU

Nr. Crt.	T _t [°C]	T _m [°C]	p _{inj} [MPa]	t _m [s]	t _r [s]
1	190	30	90	10	20
2	210	30	90	10	20
3	230	30	90	10	20
4	210	40	90	10	20
5	210	50	90	10	20
6	210	30	75	10	20
7	210	30	105	10	20
8	210	30	90	15	20
9	210	30	90	20	20
10	210	30	90	10	40
11	210	30	90	10	60

Utilizând programul Minitab au fost generate planuri de experimente pentru fiecare cuplu de materiale analizat folosind funcția „Design Of Experiment” (DOE). A fost generat câte un plan de experiment pentru fiecare dintre combinațiile de material prezentate în Tabelul 3.1. Pentru cuplul de materiale LDPE-HDPE s-a generat un plan de experiment cu 18 linii și 3 coloane (L₁₈ din Tabelul 3.2) iar pentru cuplul de materiale LDPE/MWCNT-LDPE s-a generat un plan de experiment cu 16 linii și 3 coloane (L₁₆ din Tabelul 3.3). În cazul cuplului de materiale ABS-TPU s-a generat un plan de experiment cu 36 linii și 3 coloane (L₃₆). Mai mult pentru studierea comportamentului mecanic al celor trei cupluri de materiale polimerice s-au injectat epruvete monocomponent pentru încercarea la tracțiune iar realizarea acestora s-a făcut după planurile de experiment prezentate în Tabelul 3.2-Tabelul 3.4.

3.6.3. Regresia liniară multiplă

Aplicând metoda regresiei liniare se va obține un model liniar ce va exprima legătura între forța la rupere și parametrii procesului de injectare analizați cât și legătura între interacțiunile dintre acești factori.

Ecuatia regresiei liniare multiple este

$$Y=C_0+C_1 \cdot a+C_2 \cdot b+C_3 \cdot c+C_4 \cdot (ab)+C_5 \cdot (ac)+C_6 \cdot (bc), \quad (3.2)$$

în care: Y este variabila dependentă reprezentată de forța la rupere, F_r ; C_0 - termen liber; a, b, c - variabile independente (R_a, T_1, T_m); ab, ac, bc - interacțiunile dintre parametri variabile independente; C_1, \dots, C_6 - sensibilitatea lui Y în raport cu variabilele independente și interacțiunile dintre acestea.

3.7. Concluzii

Realizarea obiectivelor și a cercetărilor preconizate în prezenta lucrare presupune parcurgerea unor etape bine determinate. Astfel:

- Au fost alese și prezentate materialele polimerice ce vor fi utilizate în cadrul cercetărilor experimentale. Au fost prezentate echipamentele și aparatura utilizate în cadrul cercetărilor experimentale. În cazul materialului nanocompozit a fost prezentată metodologia de înglobare a nanotuburilor de carbon în matricea polimerică;
- A fost necesară, proiectarea și realizarea unei matrițe complexe cu un număr de trei plăci active interschimbabile în scopul obținerii epruvetelor monocomponent și bicomponent prin procesul de injectare;
- Determinarea experimentală prin analiza DSC a caracteristicilor care descriu comportamentul termic al materialelor polimerice este necesară și justificată de faptul că valorile acestora stabilesc domeniile de temperatură în care reperetele bicomponent analizate pot fi prelucrate;
- Determinarea indicelui de curgere (MFI) se impune întrucât epruvetele, din materialele analizate, au fost realizate prin injectare în matriță de concepție proprie;
- Planificarea experimentelor s-a realizat pe baza matricelor de experimente ortogonale, fracționate, standard sau pe baza tabelelor triunghiulare sau a grafurilor liniare folosind Metoda Taguchi.

CAPITOLUL 4

Modelarea și simularea numerică a procesului de curgere pentru două materiale polimerice

În domeniul procesului de injectare al materialelor polimerice există pe piață programe dedicate, precum Autodesk Moldflow, C-Mold sau Moldex, care pot permite realizarea simulării procesului de injectare, care, sunt capabile să simuleze procesul de fabricație, pe întreg ciclul de injectare: umplere, menținere, răcire, deformații post injectare etc. În cadrul acestui capitol este prezentat pentru început un model numeric pentru calculul temperaturii la interfața dintre doi polimeri la injectarea bicomponent. Apoi, se vor prezenta rezultatele analizei cu elemente finite a procesului de injectare bicomponent, realizată cu ajutorul programului Autodesk Moldflow Insight.

Rezultatele obținute în privința temperaturii la interfață atât pentru modelarea numerică, cât și pentru analiza cu elemente finite sunt rezultate calitative, deoarece nu a fost posibilă determinarea pe cale experimentală a temperaturii în zona de interes.

Tabelul 4.1

Valorile temperaturii de topire și cea de cristalizare determinate pentru cele patru materiale polimerice utilizate

Materiale	T_{topire} [°C]	ΔH_{topire} [J/g]	$T_{\text{cristalizare}}$ [°C]	$\Delta H_{\text{cristalizare}}$ [J/g]
LDPE aditiv	110	199,661	99	255,412
LDPE / MWCNT	110	192,927	99	243,540
LDPE Ropoten	108	267,026	94	481,995
HDPE 277-75	129	256,488	117	264,037
ABS	113	-	121	-
TPU	152	2.108	120	-

4.1. Caracterizarea termică a materialelor polimerice prin analiza DSC

Prima etapă în realizarea cercetărilor teoretice constă în caracterizarea termică a materialelor polimerice utilizate. În cadrul adeziunii la injectarea bicomponent, temperatura de la interfață are un rol foarte important în determinarea tipului de adeziune (mecanică, difuziune)[37, 39, 42, 69, 73]. În analiza adeziunii la interfața solid-topitură, specifică procesului de injectare bicomponent, cunoașterea punctelor termice critice, precum temperatura de topire a polimerului, temperatura de cristalizare sau temperatura de tranziție explică, din punct de vedere termic, apariția și nivelul adeziunii. Calorimetria cu scanare diferențială (DSC) a fost utilizată pentru caracterizarea din punct de vedere termic a materialelor.

În Tabelul 4.1 sunt prezentate rezultatele centralizate pentru caracterizarea termică a materialelor polimerice studiate.

4.2. Modelarea analitică a profilului câmpului de temperaturi de la interfața topitură-solid

În cadrul acestui subcapitol se vor prezenta aspecte privind influența temperaturii la interfața solid-topitură dintre doi polimeri, asupra mecanismelor de adeziune, cu referire la mecanismul de difuziune.

Pentru studiul influenței temperaturii la interfața solid-topitură s-a considerat epruveta pentru încercarea la tracțiune uniaxială de tip 1B care are geometria conform STAS SR EN ISO 527. Dacă temperatura topiturii polimerice a celui de al doilea polimer este suficient de ridicată, transferul termic la interfața solid-topitură poate cauza topirea unui strat de pe suprafața substratului. Grosimea stratului de material retopit de la interfață este mai mare spre centrul epruvetei decât în apropierea pereților matriței, datorită influenței temperaturii matriței.

$$\frac{\delta\theta}{\delta t} = \frac{k_i}{\rho_i c_{p_i}} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right), \quad (4.1)$$

în care: $i=s$ - pentru solid; $i=l$ - pentru lichid (topitura); θ - temperatura (adimensional).

Majoritatea transferului termic va fi preponderent pe direcția axei Z (vezi Figura 4.1).

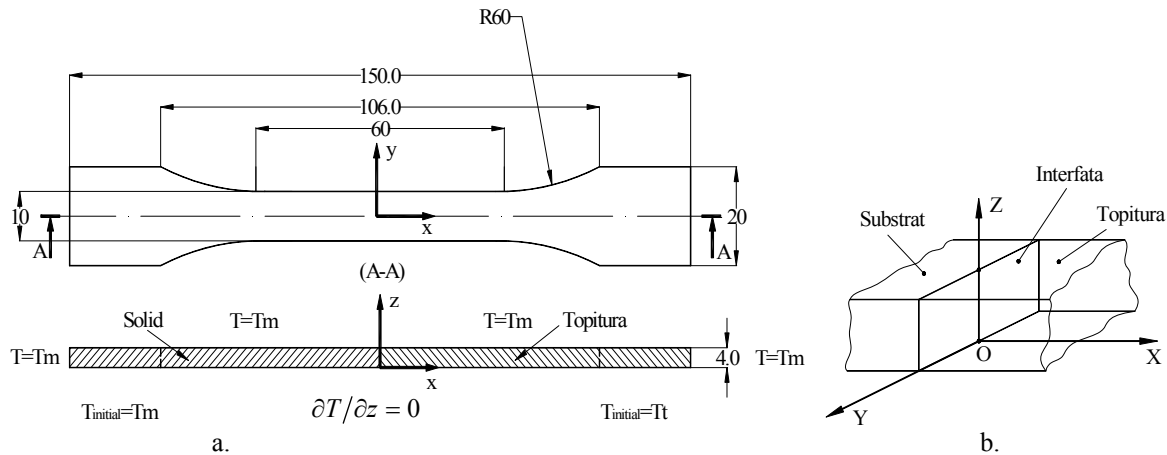


Figura 4.1. Reprezentarea schematică a modelului pentru analiza transferului termic: a. epruveta bicomponent și condițiile inițiale și de contur; b. detaliul zonei de la interfață.

4.2.1. Ipoteze de lucru și planul de experimentare

Difuzia dintre materialele polimerice aflate în contact este posibilă dacă temperatura ambilor polimeri este mai mare decât temperatura de topire a substratului, pentru cazurile în care sunt analizați polimeri semicristalini a căror temperatură de tranziție este în domeniul negativ, iar pentru copolimeri, temperatura trebuie să fie mai mare decât temperatura de tranziție, T_g . Pentru a investiga dacă se produce procesul de difuzie între polimeri în timpul injectării bicomponent se vor folosi relațiile 4.2 și 4.4 și un program scris în Matlab.

Programul calculează și reprezintă grafic temperatura la interfața solid-topitură a polimerilor pe durata etapei de menținere și răcire a procesului de injectare.

Modelul analitic presupune următoarele ipoteze:

- temperatura matriței este constantă în timpul procesului de injectare;
- la etapa de suprainjectare temperatura substratului este aceeași cu temperatura matriței.

A fost determinată influența temperaturii la interfața solid-topitură pentru mai multe cupluri de material. Materialele polimerice ce vor forma cuplurile de materiale utilizate în cadrul cercetărilor teoretice sunt prezentate în Tabelul 4.2. S-au obținut două cupluri de materiale de tipul ABS-TPU și LDPE-HDPE, pentru fiecare din ele realizându-se toate combinațiile privind ordinea de injectare. În Tabelul 4.3 se prezintă valorile temperaturii topiturii și ale matriței utilizate pentru determinarea câmpului de temperaturi de la interfața topitură-solid.

Tabelul 4.2

Proprietățile materialelor polimerice utilizate					
Material	ρ [g/cm ³]	k [W/mC]	C_p [J/kgC]	T_g [°C]	T_{topire} [°C]
HDPE 277-73	0,964	0,248	3473	-	117
LDPE Ropoten FV 20-205-3	0,947	0,225	3182	-	99
ABS Novodur P2H-AT	0,945	0,129	2400	108	
COIM LPR 4525	1,22	0,142	2257	116	

4.2.2. Rezultate și comentariu privind modelarea analitică

Din analiza numerică a profilului câmpului de temperaturi pentru cazurile analizate se observa trei situații distincte. În prima situație nu se îndeplinesc condițiile necesare pentru realizarea difuziei la interfață. Profilul câmpului de temperaturi la interfața cuplului de materiale TPU/TPU este prezentat în Figura 4.2.

Temperatura la interfața solid-topitura este sub temperatura de topire a poliuretanului pentru cazul în care temperatura topitului, T_i , este de 190°C iar temperatura matriței este de 30°C . Aceasta înseamnă ca pentru acest caz nu exista difuzie între polimeri. Astfel, polimerii sunt conectați prin legături mecanice și prin procese de adsorbție, legături ce sunt mai slabe în comparație cu cazul în care avem și difuzie. Peste aceasta valoare a temperaturii topitului procesul de difuziune la interfața apare pe întreg intervalul de temperaturi considerat adeziunea obținută în aceste cazuri va fi mai mare decât în cazul prezentat în Figura 4.2.

Tabelul 4.3

Plan de experiment pentru modelarea numerică a profilului temperaturii la interfață

Cupluri de materiale	Parametru	1	2	3	4	5
LDPE/LDPE, HDPE/LDPE	T_i , [$^{\circ}\text{C}$]	215	235	255	235	235
	T_m , [$^{\circ}\text{C}$]	30	30	30	40	50
	t_m [s]	7	7	7	7	7
HDPE/HDPE, LDPE/HDPE	T_i , [$^{\circ}\text{C}$]	240	255	270	255	255
	T_m , [$^{\circ}\text{C}$]	30	30	30	40	50
	t_m [s]	7	7	7	7	7
TPU/TPU, ABS/TPU	T_i , [$^{\circ}\text{C}$]	190	210	230	210	210
	T_m , [$^{\circ}\text{C}$]	30	30	30	40	50
	t_m [s]	10	10	10	10	10
ABS/ABS	T_i , [$^{\circ}\text{C}$]	230	240	250	240	240
	T_m , [$^{\circ}\text{C}$]	40	40	40	60	80
	t_m [s]	10	10	10	10	10

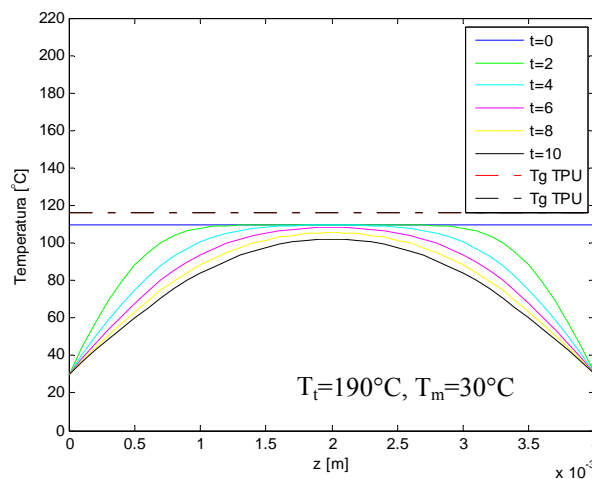


Figura 4.2. Profilul temperaturii la interfața solid-topitură pentru cuplul de materiale TPU/TPU pentru $T_i=190^{\circ}\text{C}$, $T_m=30^{\circ}\text{C}$

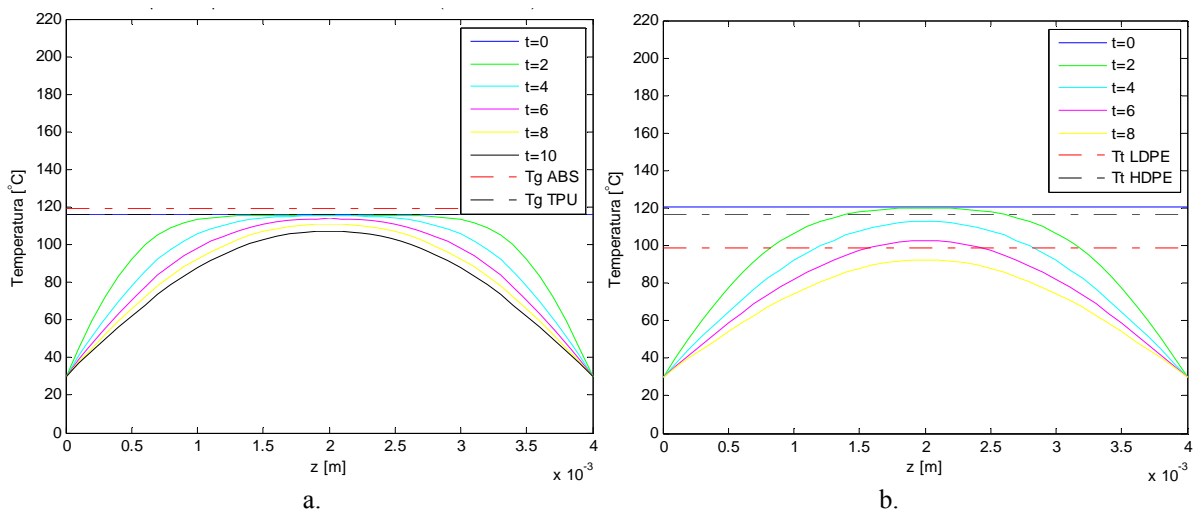


Figura 4.3. Profilul temperaturii la interfața solid-topitură pentru cuplul de materiale
a. ABS/TPU pentru $T_i=190^{\circ}\text{C}$, $T_m=30^{\circ}\text{C}$; b. HDPE/LDPE $T_i=215^{\circ}\text{C}$, $T_m=30^{\circ}\text{C}$

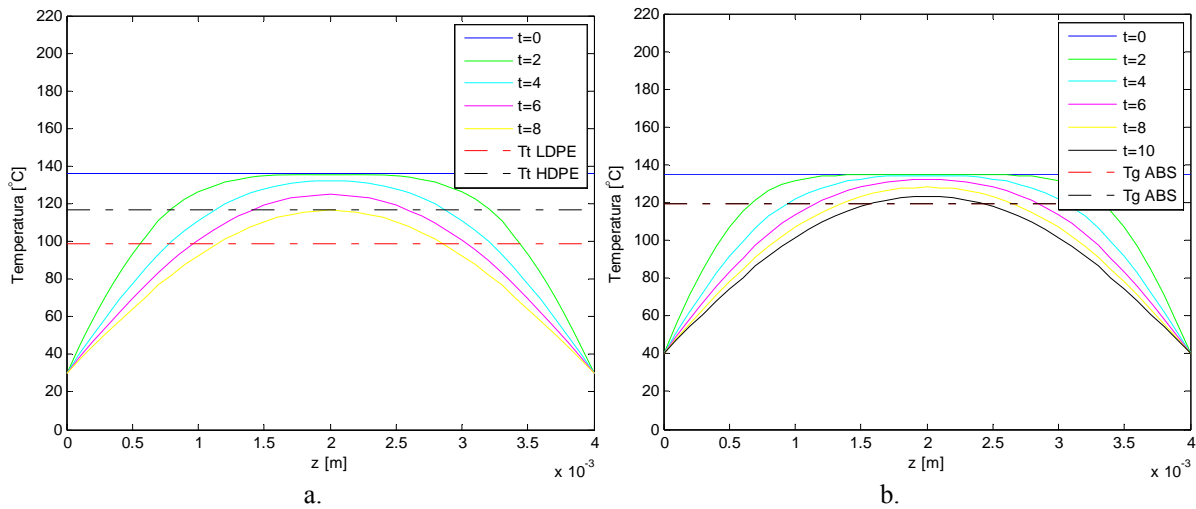


Figura 4.4. Profilul temperaturii la interfața solid-topitură pentru cuplul de materiale a. LDPE/HDPE $T_i=240^\circ\text{C}$, $T_m=30^\circ\text{C}$; b. ABS/ABS $T_i=230^\circ\text{C}$, $T_m=40^\circ\text{C}$

A doua situație, este atunci când, procesul de difuzie apare dar se realizează pentru un interval de timp mai mic decât cel stabilit a fi analizat. Astfel, în cazul cuplului de materiale ABS/TPU (Figura 4.3a) condițiile de realizare a difuziei sunt îndeplinite doar în intervalul $t=0-4\text{s}$. Acest lucru va rezulta într-un nivel mai scăzut al adeziunii în comparație cu celelalte cazuri considerate pentru acest cuplul de materiale. Rezultatele profilului câmpului de temperaturi pentru toate cuplurile de materiale analizate sunt prezentate detaliat în Anexa A3.1. O situație similară este întâlnită și pentru cuplul de materiale HDPE/LDPE pentru $T_i=215^\circ\text{C}$ și $T_m=30^\circ\text{C}$ (Figura 4.3b). În această situație difuzia se realizează doar în intervalul de timp 0-2s.

În ultimul caz, se observă că, temperatura polimerilor este la interfață este peste temperatura de topire a substratului pe întreg intervalul de timp analizat (Figura 4.4) și corespunde nivelului temperaturii de procesare cel mai mic. Pentru aceasta situație este de așteptat ca adeziunea să fie maximă.

4.3. Simularea procesului de injectare a epruvetelor bicomponent cu ajutorul metodei de analiza cu elemente finite

Studiile realizate privind simularea procesului de injectare au ca scop principal analiza și evidențierea deformațiilor și a contracțiilor reperelor bicomponent cât și optimizarea procesului de injectare pentru reducerea deformațiilor totale ale reperelor bicomponent funcție de cuplul de materiale utilizat și parametrii procesului de injectare.

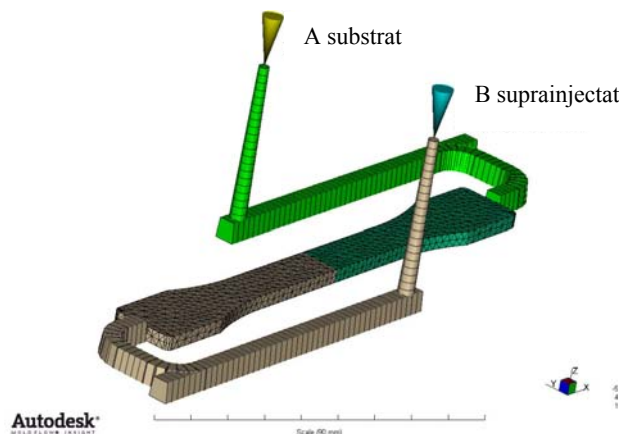


Figura 4.5. Epruveta bicomponent discretizată și cele două puncte de injectare considerate [36-37]

În Figura 4.5 se prezintă poziționarea punctelor de injectare și rețeaua de discretizare a modelului 3D al epruvetei bicomponent. În cadrul etapei de generare a rețelei de discretizare au fost utilizate elementele de tip tetraedru. Astfel discretizarea epruvetei bicomponent s-a realizat cu un număr de 85417 de elemente de tip tetraedru. Rețeaua de alimentare pentru fiecare material a fost generată în interiorul programului și discretizată utilizând 199 de elemente de tip bară.

Utilizând aceste materiale s-au realizat simulări pentru injectarea bicomponent în cazul LDPE/LDPE, HDPE/HDPE, HDPE/LDPE, LDPE/HDPE, TPU/TPU, ABS/ABS și ABS/TPU unde primul material reprezintă materialul ce va fi injectat ca substrat iar cel de al doilea reprezintă materialul suprainjectat.

Parametrii procesului de injectare care sunt necesari în simulări, pentru cuplurile de materiale analizate, sunt prezentați în Tabelul 4.4 și Tabelul 4.5.

Tabelul 4.4

Parametrii procesului de suprainjectare utilizați în cadrul analizei numerice pentru cuplul de materiale LDPE-HDPE

Parametri		nivel 1	nivel 2	nivel 3
T_t [°C]	A	*215	235	255
		**240	255	270
T_m [°C]	B	30	40	50
p_{inj} [MPa]	C	100		
t_m [s]	D	7		
t_r [s]	E	35		

* suprainjectare LDPE
** suprainjectare HDPE

Tabelul 4.5

Parametrii procesului de suprainjectare utilizați în cadrul analizei numerice pentru cuplul de materiale ABS-TPU

Parametri		nivel 1	nivel 2	nivel 3
T_t [°C]	A	*190	210	230
		**230	240	250
T_m [°C]	B	*30	40	50
		**40	60	80
p_{inj} [MPa]	C	*75	90	100
		**70	105	140
t_m [s]	D	10	15	20
t_r [s]	E	20	40	60

* suprainjectare TPU

** suprainjectare ABS

4.4. Rezultate

Simularea procesului de injectare a epruvetelor bicomponent pentru cele șapte cazuri analizate, patru cazuri pentru cuplul de materiale HDPE-LDPE și trei în cazul cuplului de materiale ABS-TPU, a fost realizată în scopul obținerii de informații calitative cu privire la variația temperaturii, la interfața dintre cele două componente polimerice, care compun epruveta bicomponent pentru încercarea la tracțiune.

Scăderea timpului de umplere a cavității matriței este determinată de scăderea vâscozității topitului de polimer, sau de creșterea presiunii de injectare. Scăderea vâscozității topitului de polimer este realizată prin creșterea temperaturii de procesare a polimerului. Presiunea de injectare poate conduce și ea la o scădere a vâscozității datorită, creșterii temperaturii topitului, ca efect al frecării intermoleculare din topitura de polimer [40, 71].

4.4.1. Transferul termic la simularea injectării bicomponent

Pentru vizualizarea transferului termic la interfață a fost utilizat un plan de secționare, poziționat în zona mediană a epruvetei astfel încât să poată fi vizibilă evoluția temperaturii pe direcția Z, Figura 4.6. În această figură sunt evidențiate cele trei noduri N11963, N12599 și N11412 de pe interfață în care s-a măsurat evoluția temperaturii în timpul procesului de suprainjectare. Distanța dintre fiecare din cele trei noduri considerate este de 1mm. s-au generat grafice de variație în timp a temperaturii în cele trei noduri.

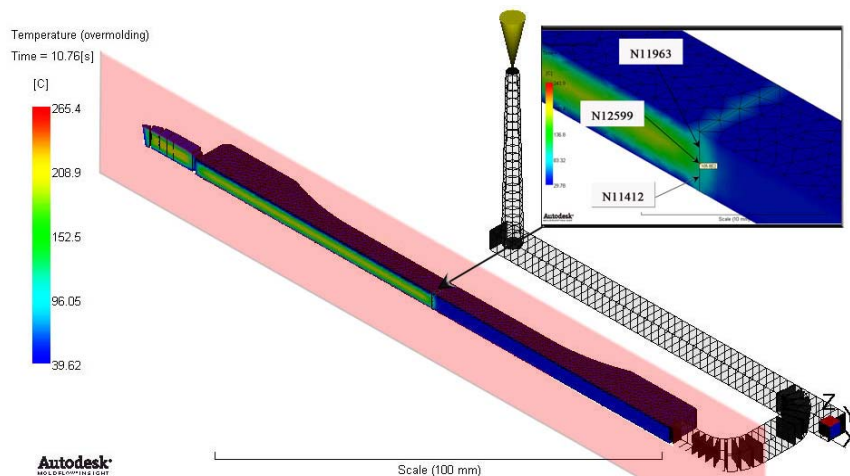


Figura 4.6. Analiza temperaturii la interfață în nodurile N11963, N12599 și N11412

În Figura 4.7 se prezintă graficele de variație ale temperaturii topitului la interfață în nodurile N11963, N12599 și N11412 de pe interfață pentru cuplurile de materiale TPU-TPU. În Figura 4.7a se observă și variația

în timpul procesului de suprainjectare pentru condițiile de injectare T_t 190°C, T_m 30°C ale cuplului de materiale TPU/TPU. Din Figura 4.7b se poate observa faptul că în afară de temperatura de procesare și de temperatura matriței, ceilalți parametri ai procesului de injectare analizați nu produc nici o schimbare a temperaturii.

Deși în cazul cuplului de materiale TPU/TPU, modelarea numerică a estimat că pentru temperatura de procesare a topiturii de polimer de 190°C, la interfață nu se creează condițiile necesare unei topiri pe suprafața de contact a substratului decât la momentul $t = 0s$. În cazul tuturor simulărilor realizate, utilizând Autodesk Moldflow, s-a obținut o retopire a suprafeței la interfața de contact dintre cele două componente polimerice.

Prin realizarea corelației dintre timpul de umplere la suprainjectare și temperatura la interfață, Figura 4.8, se observă creșterea temperaturii la interfață cu reducerea timpului de umplere. S-a observat că valoarea temperaturii la interfață pentru cuplurile de materiale ABS-TPU reprezintă aproximativ 60% din valoarea parametrului temperatură de procesare, T_t . Temperatura topiturii, T_t și temperatura matriței, T_m , produc o creștere de maxim 22,01% respectiv 5,79% a temperaturii la interfață pentru cuplul de materiale TPU/TPU, 10,02% și respectiv 13,14% pentru cuplul de materiale ABS/ABS și 0,1% respectiv 18,52% pentru cuplul de materiale ABS/TPU.

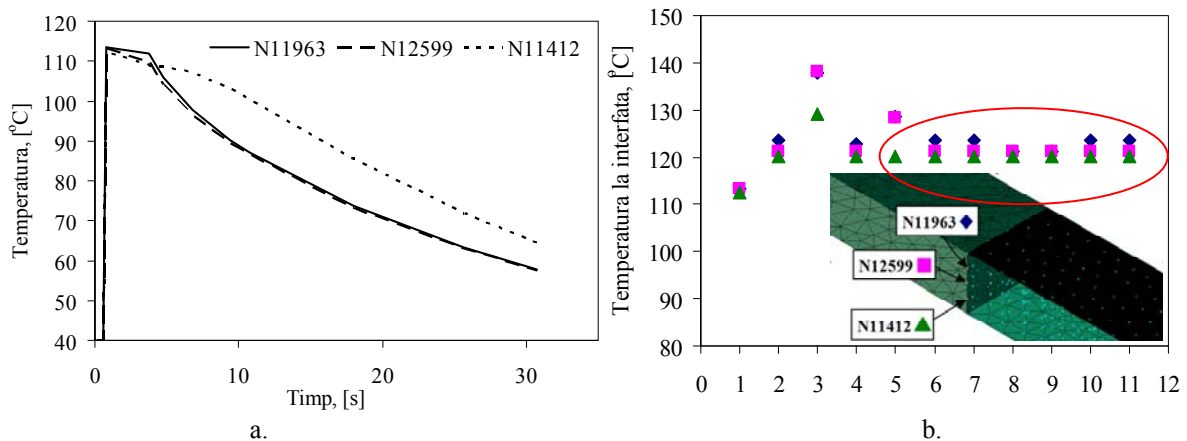


Figura 4.7. a. Variația temperaturii la interfață în cele trei noduri de pe interfață considerate; b. Variația temperaturii în nodurile de pe interfață funcție de t_b , p_{inj} , t_m , t_r pentru cuplul de materiale TPU/TPU.

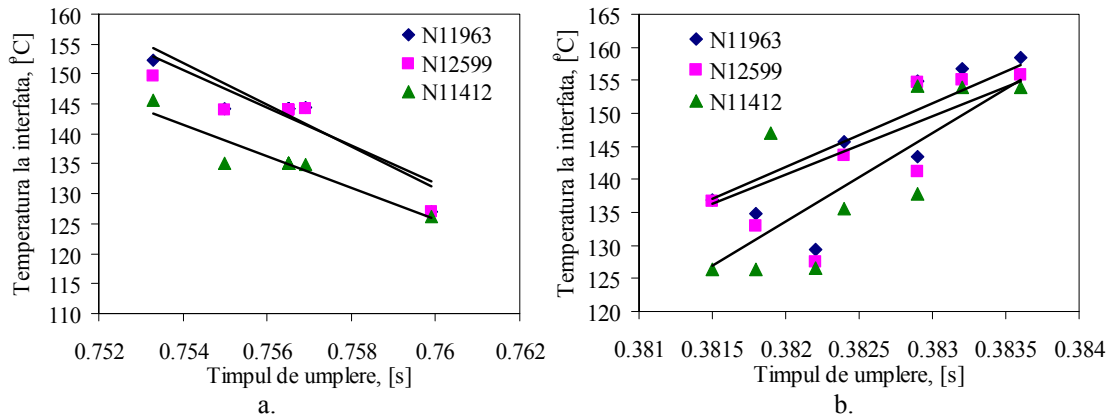


Figura 4.8. Corelația dintre timpul de umplere și temperatura la interfață pentru: a. cuplul ABS/TPU; b. HDPE/LDPE.

Temperatura la interfață pentru cuplurile de materiale LDPE-HDPE reprezintă în acest caz aproximativ 56% din valoarea temperaturii de procesare la suprainjectare, T_t .

4.5. Concluzii

În acest capitol au fost prezentate rezultatele cercetărilor teoretice privind influența parametrilor procesului de injectare bicomponent asupra adeziunii din punct de vedere al temperaturii la interfața de contact solid-topitură utilizând două metode: o metodă analitică și o metodă numerică. S-a analizat influența temperaturii topiturii și a temperaturii matriței la etapa de suprainjectare asupra temperaturii de la interfață.

Din studiul experimental realizat se desprind următoarele concluzii:

- Simplitatea modelării numerice a profilului temperaturii a oferit posibilitatea estimării rapide a temperaturii de la interfață în etapa de suprainjectare fără a dispune de informații detaliate privind caracteristicile termice și reologice ale materialelor polimerice.

- Modelarea numerică în mediul Matlab a transferului termic la interfața dintre doi polimeri a făcut posibilă determinarea temperaturii de procesare minime astfel încât retopirea suprafeței substratului în timpul etapei de suprainjectare să fie posibilă. Din rezultatele prezentate s-a putut observa lungimea zonei de retopire pe direcția axei Z. Așa cum s-a arătat, această zonă, variază funcție de nivelul temperaturii de procesare, T_t .
- Determinarea profilului câmpului de temperaturi la interfață între doi polimeri în timpul etapei de suprainjectare a evidențiat diferența de temperatură dintre cea de procesare și cea de la contactul frontului de topitură cu suprafața substratului. Mai mult, trebuie să precizăm că această diferență este dependentă de configurația geometrică a reperului injectat de lungimea de curgere și poziția digului față de suprafața de contact. Timpul de menținere optim pentru care există condiții de retopire a substratului poate fi deteminat prin modelarea numerică a temperaturii.
- Fenomenul de difuzie apare în cazul cuplurilor de materiale LDPE-HDPE și ABS-TPU și joacă un rol important în obținerea unui nivel ridicat al adeziunii la injectarea bicomponent. Prima condiție în obținerea difuziei este atingerea temperaturii de tranziție sau a temperaturii de topire a substratului la momentul suprainjectării. Un alt parametru important al procesului de difuziune este timpul de difuziune. Un timp redus în care difuzia are loc rezultă într-o valoare scăzută a adeziunii. Creșterea timpului de difuzie se realizează prin controlul temperaturii de procesare a polimerului suprainjectat (T_t) și a temperaturii matriței. Deoarece acest model generează profilul temperaturii la interfața solid-topitură fără a ține cont de toate condițiile de procesare (presiune, rugozitate, viteză de injectare, etc.) s-a realizat simularea procesului de injectare bicomponent pentru cele patru cupluri de material folosind metoda elementelor finite.
- Utilizarea analizei cu elemente finite pentru simularea procesului de suprainjectare oferă posibilitatea analizei distribuției câmpului de temperaturi la interfața de contact dintre doi polimeri. Temperatura la interfață este influențată de nivelul temperaturii de procesare în timpul etapei de suprainjectare. Valoarea temperaturii la interfață s-a observat a fi 56% și 60% din temperatura de procesare T_t , pentru cuplurile de materiale LDPE-HDPE și respectiv ABS-TPU.
- Coeficientul de transfer termic al celor două materiale joacă un rol important în atingerea temperaturii de topire a substratului. O valoare ridicată a acestuia conduce la un transfer termic mai mare până la momentul umplerii complete a cavității matriței și implicit o valoare mai mică a topiturii de polimer la momentul contactului cu substratul. Compensarea pierderii de temperatură cauzată de transferul termic dintre topitură și matriță în timpul etapei de umplere se face prin creșterea temperaturii de procesare T_t și a temperaturii matriței, T_m .
- Creșterea valorilor temperaturii topiturii și a temperaturii matriței produc o reducere a timpului de umplere la etapa de suprainjectare și în consecință creșterea temperaturii la interfață. Cu cât timpul de parcurgere al topiturii polimerice este mai mic prin sistemul de alimentare și întreaga cavitate a matriței, cu atât transferul termic dintre topitura de polimer și matriță este mai redus. În concluzie, etapa de umplere la suprainjectare a reperelor trebuie să fie realizată într-un timp cât mai scurt. Creșterea temperaturii topiturii la suprainjectare reduce vâscozitatea topiturii de material și în consecință timpul de umplere.
- Pentru cuplurile de materiale ABS-TPU unde au fost analizate și influențele presiunii de injectare, a timpului de menținere și a timpului de răcire, s-a observat că aceștia nu modifică temperatura.

CAPITOLUL 5

Cercetări experimentale privind influența parametrilor de proces asupra adeziunii la injectarea bicomponent a polietilenei de joasă și înaltă densitate

Caracterizarea mecanică a celor două materiale polimerice utilizate în acest studiu s-a realizat în scopul comparării comportamentului mecanic al epruvetelor bicomponent cu cel al epruvetelor monocomponent, respectiv de a stabili ce material conferă cuplului de materiale comportamentul mecanic specific. În plus, se va stabili modul în care comportamentul mecanic al reperelor bicomponent reprezintă o combinație între comportarea materialelor de bază, acolo unde cuplul de materiale le conține pe ambele (HDPE/LDPE, LDPE/HDPE).

5.1. Caracterizarea mecanică a LDPE și HDPE

În Figura 5.1 se observă comportarea mecanică a materialului polimeric. Creșterea temperaturii topiturii duce la o creștere a forței și a elongației la rupere. Creșterea temperaturii matriței în schimb duce la scăderea forței și elongației la rupere.

Creșterea temperaturii topiturii duce la o creștere a forței și a elongației la rupere. Creșterea temperaturii matriței în schimb duce la scăderea forței și elongației la rupere. Creșterea temperaturii topiturii și a temperaturii matriței conduce la o creștere a modului de elasticitate având un maxim al valorii medii calculate de 1442,338MPa ce corespunde T_t 270°C și T_m 50°C. Datorită alungirii specifice foarte mari ale HDPE în timpul încercării la tracțiune, materialul nu a putut fi testat până la limita de rupere a acestuia (Figura 5.2), mașina de

încercat universală fiind limitată la o deplasare a bacurilor de prindere de maxim 1052mm. Încercările pentru acest material au fost oprite după limita de curgere a materialului.

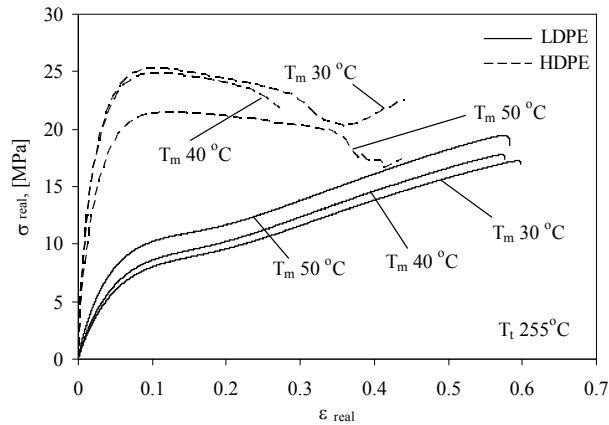


Figura 5.1. Graficele de variație tensiune-deformație reală pentru LDPE și HDPE injectate la $T_i=255^\circ\text{C}$



Figura 5.2. Epruvete monocomponent după testarea la tracțiune[41]

5.2. Rezultatele experimentale privind adeziunea la injectarea bicomponent a cuplului de materiale LDPE/LDPE – substrat LDPE

Pentru a putea observa în mod direct influența parametrilor de injectare asupra adeziunii materialelor polimerice s-au realizat teste de tracțiune, folosind pentru început polietilena de joasă densitate (LDPE), atât în cazul injectării substratului cât și la suprainjectare. Astfel, în cazul cuplului de materiale LDPE/LDPE s-a injectat secvențial substratul, utilizând parametrii de injectare $T_i=255^\circ\text{C}$, $T_m=50^\circ\text{C}$, $p_{inj}=100\text{MPa}$, $p_m=70\text{MPa}$, $t_m=0\text{s}$ și $t_r=35\text{s}$ și apoi suprainjectarea LDPE peste substrat, corespunzător planului de experiment. Rugozitatea suprafeței de contact a fost variată pe două nivele $R_a=0,4\mu\text{m}$ și $32\mu\text{m}$.

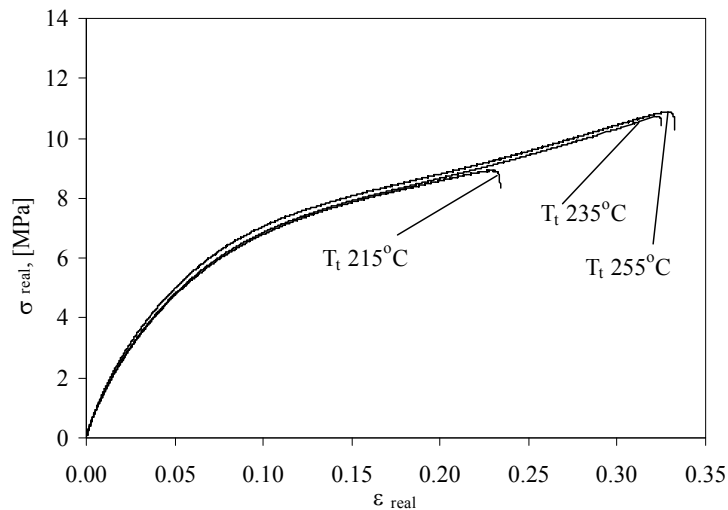


Figura 5.3. Graficele de variație tensiune-deformație reală pentru cuplul de materiale LDPE/LDPE pentru diferite valori ale temperaturii topirii, $T_m=30^\circ\text{C}$, $R_a=0,4\mu\text{m}$

Curbele de variație tensiune-deformație corespunzătoare celor trei temperaturi ale topirii sunt prezentate în Figura 5.3. Se poate observa o creștere a alungirii la rupere odată cu creșterea temperaturii. În cazul injectării cuplului de materiale LDPE/LDPE se observă tendința de creștere a forței la rupere cu creșterea valorii parametrilor T_b , T_m și R_a (vezi Figura 5.4). În cadrul încercării la tracțiune pentru toate epruvetele testate, ruperea s-a produs la interfața dintre materiale.

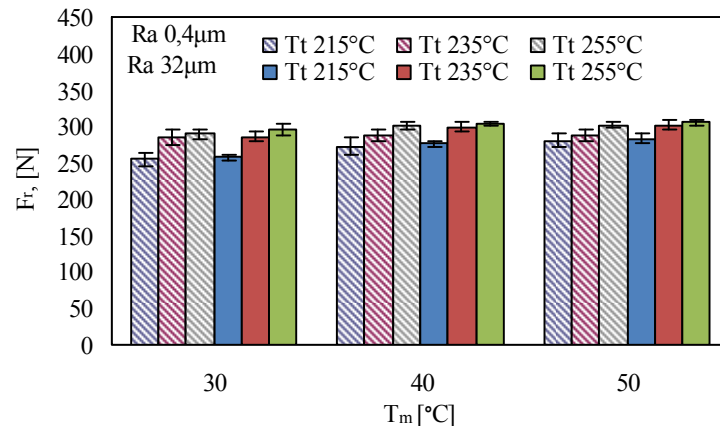


Figura 5.4. Variația forței de rupere cu temperatura matriței la suprainjectare pentru cuplul de materiale LDPE/LDPE pentru $T_t = 215^\circ\text{C}$, 235°C și respectiv 255°C

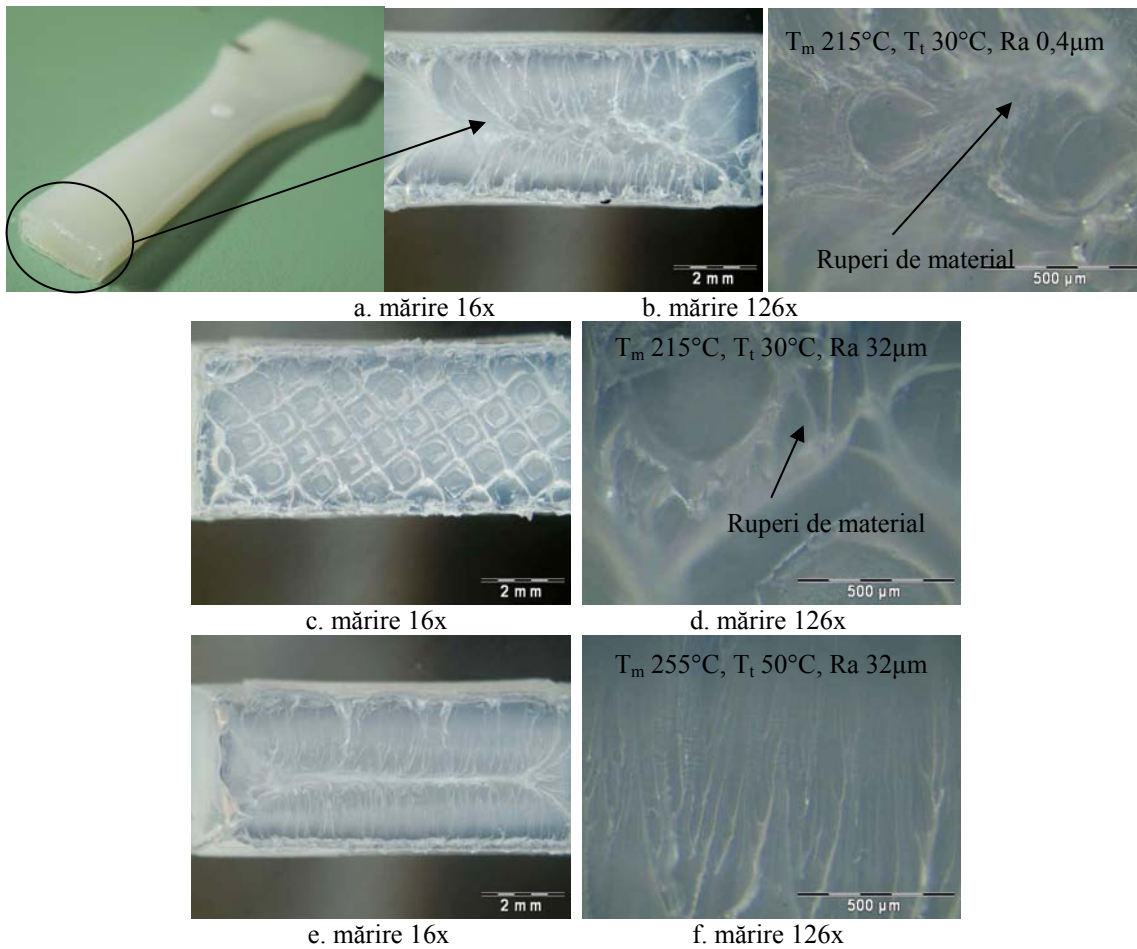


Figura 5.5. Analiza morfologică a interfeței după încercarea la tracțiune

Analiza morfologică a suprafeței de la interfața LDPE/LDPE, după rupere, pentru $T_t = 215^\circ\text{C}$, 255°C și $Ra = 0,4\mu\text{m}$ și $32\mu\text{m}$ se prezintă în Figura 5.5. Deși ruperea a fost observată vizual (macroscopic), la nivelul interfeței se observă însă prin microscopia optică faptul că ruperea este asemănătoare fracturării în LDPE, ruperile de material se regăsesc pe toată suprafața de contact. Acesta este rezultatul topirii pe o suprafață mai mare a interfeței și realizarea unui nivel ridicat al amestecului lanțurilor moleculare ale celor două componente polimerice (difuziune). Creșterea temperaturii topiturii produce o retopire a întregii suprafețe de contact de la nivelul substratului, fenomenul de difuziune este accentuat iar după rupere la nivelul interfeței nu mai poate fi observată morfologia inițială a substratului (Figura 5.5 e,f).

Cu cât crește temperatura topiturii la suprainjectare și a matriței, se creează condiții pentru o creștere a suprafeței efective de pe substrat ce se topește la contactul cu topitura de LDPE. Astfel, adeziunea dintre cele două componente este o combinație între adeziune mecanică și difuziune.

5.2.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii cuplului LDPE/LDPE

Pentru determinarea parametrilor procesului de injectare care au un efect semnificativ asupra forței la rupere măsurate în cazul cuplului de materiale LDPE/LDPE, a fost utilizată analiza ANOVA.

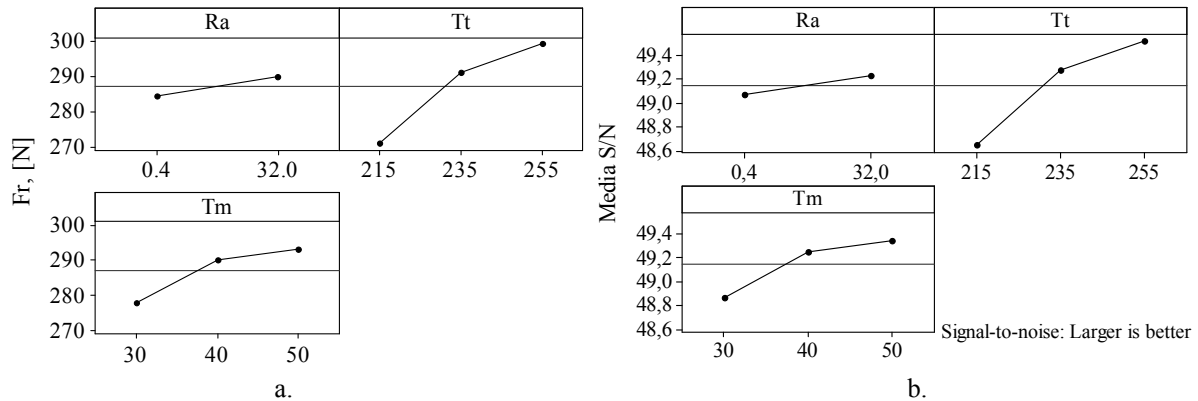


Figura 5.6. Graficul efectelor medii al parametrilor procesului de injectare asupra: a. F_r ; b. raportul S/N .

Utilizând criteriul de optimizare „larger is best” în Minitab s-a calculat valoarea raportului Semnal/Zgomot (raportul S/N) (relația 3.25 capitolul 3) pentru cele 18 linii ale planului de experiment după care s-a realizat analiza varianței pentru F_r și S/N , obținând efectele factorilor independenți asupra variabilei dependente F_r . Nivelul optim al parametrilor variați în cadrul procesului de suprainjectare au fost determinați prin analiza valorii raportului S/N . În Figura 5.6 sunt prezentate efectele medii al parametrilor procesului de injectare asupra F_r și raportul S/N . Din graficul efectelor medii (Figura 5.6) se observă faptul că parametrul care are contribuția cea mai importantă asupra forței la rupere este temperatura topiturii la suprainjectare și este dat de panta dreptei corespunzătoare parametrului analizat. Cu cât panta este mai mare cu atât efectul este mai puternic. Orientarea dreptei precizează sensul de creștere sau descreștere al F_r funcție de creșterea valorii parametrului analizat. Variația pantei cu creșterea valorii parametrului analizat denotă o reducere a efectului asupra F_r cât și S/N ceea ce înseamnă că dependența între F_r și parametrii procesului de injectare nu este strict liniară. Temperatura matriței este al doilea parametru care are un efect semnificativ asupra F_r cât și S/N din punct de vedere al efectului. Efectul mediu al rugozității este mai redus în comparație cu T_t și T_m . Se observă astfel că o creștere a valorilor celor trei parametri analizați conduc la creșterea valorii lui F_r cât și S/N și implicit a adeziunii obținute pentru acest cuplu de materiale. Pentru determinarea influenței parametrilor procesului de injectare și al interacțiunilor relevante în cazul analizei forței la rupere se analizează valoarea termenului P din Tabelul 5.1. Dacă valoarea acestui termen este mai mică sau egală cu 0,05 (nivelul de semnificație α) atunci parametrul sau interacțiunea respectivă are un efect semnificativ asupra valorii F_r . Astfel, se observă că interacțiunile dintre cei trei parametri nu sunt semnificative. Din punct de vedere al forței la rupere doar parametrii procesului de injectare variați au un efect semnificativ.

Tabelul 5.1.

Analiza varianței pentru F_r

Sursă	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P	P%	Semnificativ
Ra	1	128,2	128,2	128,2	11,65	0,027	3,43	DA
T_t	2	2580,78	2580,78	1290,39	117,24	0	69,01	DA
T_m	2	790,02	790,02	395,01	35,89	0,003	21,13	DA
Ra* T_t	2	25,33	25,33	12,66	1,15	0,403	0,68	NU
Ra* T_m	2	9,04	9,04	4,52	0,41	0,688	0,24	NU
T_t * T_m	4	162,36	162,36	40,59	3,69	0,117	4,34	NU
Eroare	4	44,03	44,03	11,01				
Total	17	3739,76						

Parametrii optimi pentru injectarea cuplului de materiale LDPE/LDPE astfel încât forța la rupere să fie maximă sunt determinați analizând valorile raportului S/N . Astfel pentru maximizarea variabilei dependente, F_r , combinația optimă a variabilelor independente este A2 B3 C3 și anume $Ra=32\mu m$, $T_t=255^\circ C$, $T_m=50^\circ C$.

Utilizând metoda regresiei liniare se poate obține un model asemănător cu cel prezentat în ecuația (3.27). În acest caz, pentru obținerea modelului regresiei liniare al forței la rupere s-au considerat doar cei trei parametri (Ra , T_t , T_m). În urma estimării parametrilor în Minitab s-a obținut ecuația modelului

$$F_r = 86,288 + 0,169 \cdot Ra + 0,712 \cdot T_t + 0,768 \cdot T_m, [N] \tag{5.2}$$

Raportul de determinație ne arată ce procent din variația lui F_r poate fi atribuit factorilor semnificativi. Acesta are valoarea de 0,8749, fapt ce relevă că aproximativ 87,49% din F_r se datorează variației T_t , T_m și a interacțiunilor $T_t * T_m$, restul variației fiind influențată de către alți factori. Raportul de determinație ajustat cu gradele de libertate are valoarea $R^2_{ajustat} = 84,81\%$.

5.3. Rezultatele experimentale privind adeziunea la injectarea bicomponent a cuplului de materiale HDPE/HDPE - substrat HDPE

În cazul cuplului de materiale HDPE/HDPE s-au injectat secvențial cele două materiale, substratul fiind injectat din HDPE având parametrii de injectare $T_t=255^\circ\text{C}$, $T_m=50^\circ\text{C}$, $p_{inj}=100\text{MPa}$, $p_m=70\text{MPa}$, $t_m=10\text{s}$ și $t_r=35\text{s}$.

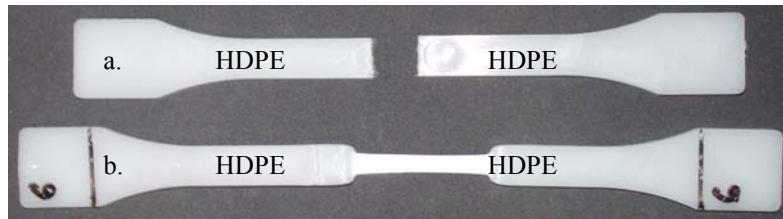


Figura 5.7. Ruperea epruvetelor bicomponent pentru cuplul de materiale HDPE/HDPE: a. rupere la interfață; b. apariția fenomenului de gâtuire (nu se produce ruperea)

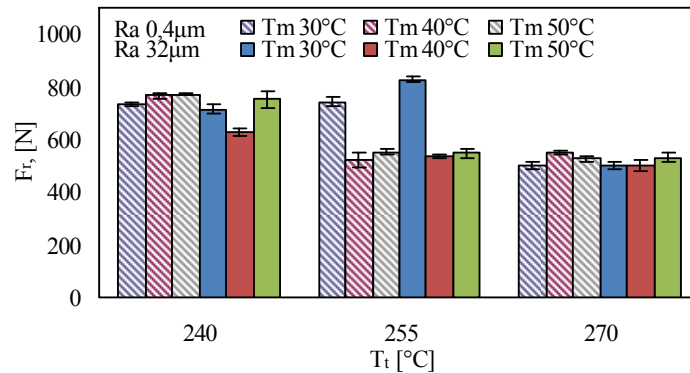


Figura 5.8. Variația forței de rupere cu temperatura topirii la suprainjectare pentru cuplul de materiale HDPE/HDPE pentru $T_m=30^\circ\text{C}$, 40°C și respectiv 50°C

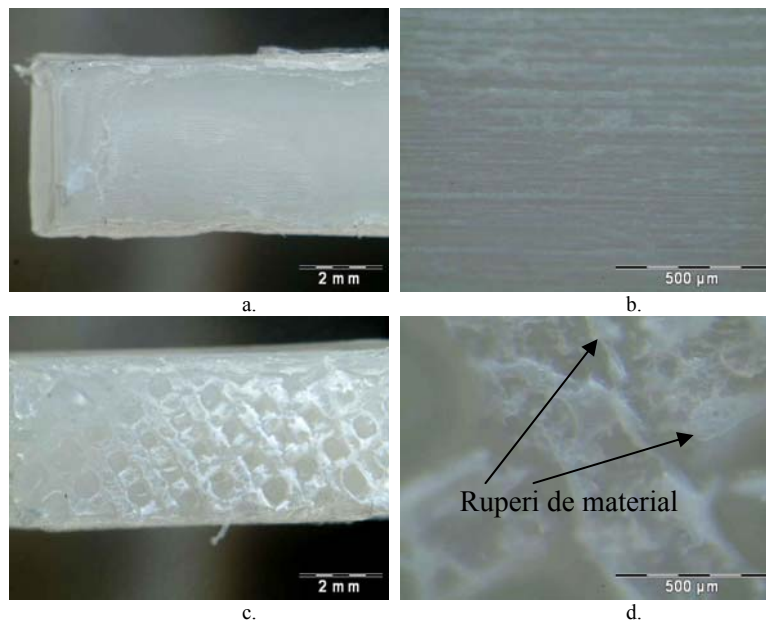


Figura 5.9. Analiza morfologică a interfeței după încercarea la tracțiune pentru HDPE/HDPE, $T_t=240^\circ\text{C}$, $T_m=30^\circ\text{C}$,

$R_a=0,4\mu\text{m}$: a. mărire 16 x; b. mărire 126 x; $R_a=32\mu\text{m}$: c. mărire 16 x; d. mărire 126 x

Parametrii procesului de injectare folosiți la etapa de suprainjectare a HDPE care au fost menținuți constanți în cadrul procesului de injectare au fost $p_{inj}=100\text{MPa}$, $p_m=85\text{MPa}$, $t_m=7\text{s}$ și $t_r=35\text{s}$ iar pentru T_t și T_m valorile au fost variate corespunzător planului de experiment. Adeziunea dintre HDPE/HDPE obținută prin procesul de injectare bicomponent atinge de asemenea un prag limită de la care ruperea nu se mai realizează la

interfață (vezi Figura 5.7). În acest caz ruperea nu se produce. Așa cum se poate observa în Figura 5.7b pentru temperatura topiturii de 255°C și 40°C temperatura matriței, în timpul testării apare fenomenul de gătuire al epruvetei iar valoarea medie a forței măsurate după gătuire este de 526,368N pentru aceste cazuri.

Se observă și în acest caz că acolo unde ruperea nu se realizează la interfață, valoarea forței măsurate este mai mică cu aproximativ 30% față de valoarea medie a forței la rupere măsurată pentru ruperea la interfață.

În Figura 5.9 este prezentată analiza morfologică a suprafeței de la interfața HDPE/HDPE pentru $T_t=240^\circ\text{C}$, $T_m=30^\circ\text{C}$ și $Ra=0,4\mu\text{m}$. În cazul rugozității de $0,4\mu\text{m}$ doar la o mărire de 126x se pot observa desprinderi de material de pe suprafața însă pentru $Ra=32\mu\text{m}$ (exp. 2), pe suprafață se pot observa zone în care în urma fracturării epruvetelor a rămas prins pe substrat HDPE (Figura 5.9c, d).

5.3.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii cuplului HDPE/HDPE

Utilizând criteriul de optimizare „larger is best” în Minitab s-a calculat valoarea raportului Semnal/Zgomot (raportul S/N) pentru cele 18 linii ale planului de experiment după care s-a realizat analiza varianței pentru F_r și pentru raportul S/N obținând efectele factorilor independenți asupra variabilei dependente F_r .

În Figura 5.10 sunt prezentate efectele medii al parametrilor procesului de injectare asupra F_r și raportul S/N . Parametrul care are contribuția cea mai importantă asupra forței la rupere este temperatura topiturii la suprainjectare. De la valoarea de 255°C pentru T_t și 40°C pentru T_m nu a mai fost obținută ruperea epruvetelor bicomponent (vezi Figura 5.7b). Valoarea medie a forței măsurate pentru această situație este de 526,368N și este explicată de reducerea în secțiune a epruvetei.

Deoarece F_r măsurat în cazul ruperii în HDPE este mai mic decât în cazul ruperii de la interfață, orientarea pantei ne indică faptul că pentru o maximizare a valorii F_r trebuiesc utilizați parametrii Ra , T_t și T_m la nivelul cel mai mic. Corelând rezultatul analizei statistice cu observațiile legate de modul de rupere al epruvetelor, maximizarea adeziunii se va realiza pentru acest cuplu de materiale prin creșterea T_t și T_m cât despre Ra se observă că acest parametru are un efect foarte mic asupra adeziunii.

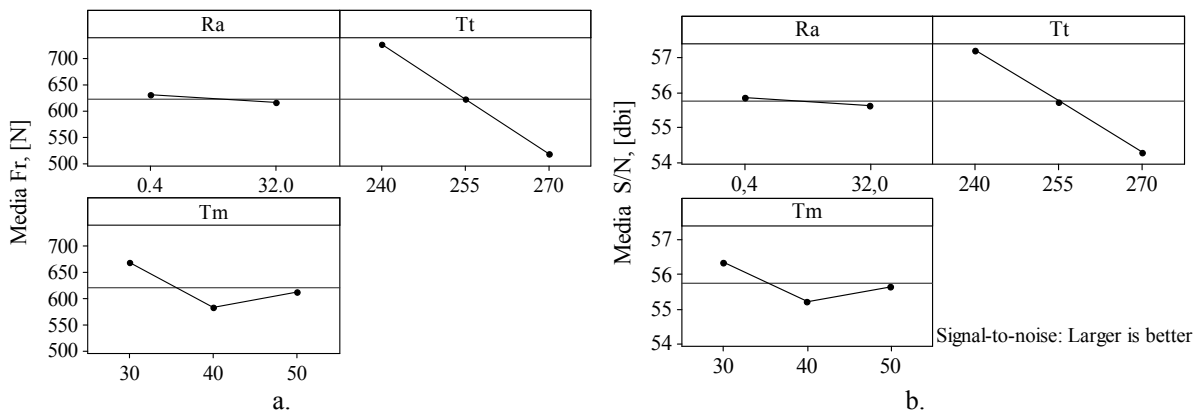


Figura 5.10. Graficul efectelor medii al parametrilor procesului de injectare asupra:
a. F_r ; b. raportul S/N .

Tabelul 5.2.

Analiza varianței pentru F_r									
Sursă	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P	P%		Semnificativ
Ra	1	1026	1026	1026	1,36	0,308	0,44		NU
T_t	2	132184	132184	66092	87,69	0	56,86		DA
T_m	2	22508	22508	11254	14,93	0,014	9,68		DA
$Ra*T_t$	2	6254	6254	3127	4,15	0,106	2,69		NU
$Ra*T_m$	2	4762	4762	2381	3,16	0,15	2,05		NU
T_t*T_m	4	62713	62713	15678	20,8	0,006	26,98		DA
Eroare	4	3015	3015	754					
Total	17	232463							

Pentru determinarea parametrilor procesului de injectare și al interacțiunilor relevante în cazul studiului forței la rupere se analizează valoarea termenului P din Tabelul 5.2. Astfel pentru cuplul de materiale HDPE/HDPE se observă influențe semnificative asupra valorii variabilei dependente, F_r , doar pentru variabilele independente T_t , T_m și interacțiunea " T_t*T_m " dintre acestea. Parametrii optimi pentru injectarea cuplului de materiale HDPE/HDPE astfel încât forța la rupere să fie maximă sunt determinați analizând valorile raportului

S/N. Pentru maximizarea variabilei dependente, F_r , combinația optimă a variabilelor independente este A1 B1 C1 și anume $R_a=0,4\mu\text{m}$, $T_t=240^\circ\text{C}$, $T_m=30^\circ\text{C}$.

În urma estimării parametrilor în Minitab, s-a obținut ecuația modelului regresiei liniare:

$$F_r = 2398.2 - 6.527 \cdot T_t + 0.213 \cdot T_m - 0.012 \cdot T_t \cdot T_m, \text{ [N]}. \quad (5.3)$$

5.4. Rezultatele experimentale privind adeziunea la injectarea bicomponent a cuplului de materiale HDPE/LDPE - substrat HDPE

În cazul cuplului de materiale HDPE/LDPE s-au injectat secvențial cele două materiale, substratul fiind injectat din HDPE având parametrii de injectare $T_t=255^\circ\text{C}$, $T_m=50^\circ\text{C}$, $p_{inj}=100\text{MPa}$, $p_m=70\text{MPa}$, $t_m=10\text{s}$ și $t_r=35\text{s}$. Parametrii procesului de injectare folosiți la etapa de suprainjectare a LDPE care au fost menținuți constanți în cadrul procesului de injectare au fost $p_{inj}=100\text{MPa}$, $p_m=85\text{MPa}$, $t_m=7\text{s}$ și $t_r=35\text{s}$ iar pentru T_t și T_m valorile au fost variate corespunzător planului de experiment.

În Figura 5.11 se prezintă graficele de variație tensiune-deformație corespunzătoare celor trei valori ale temperaturii topiturii, restul parametrilor fiind păstrați constanți ($T_m=30^\circ\text{C}$, $R_a=0,4\mu\text{m}$). Pentru acest cuplu ruperea epruvetelor s-a produs în toate cele 18 cazuri ale planului de experiment la nivelul interfeței. Astfel, creșterea temperaturii topiturii și a matriței în etapa de suprainjectare determină o creștere a forței la rupere.

În Figura 5.12 se observă tendința generală de creștere a forței la rupere odată cu creșterea valorii temperaturii topiturii. Creșterea temperaturii topiturii la suprainjectare produce o creștere a temperaturii la interfață îmbunătățindu-se astfel condițiile de retopire a unui strat superficial de pe suprafața substratului în care lanțurile moleculare ale celor două materiale polimerice pot să se întrepătrundă (interdifuziune). Creșterea temperaturii matriței cu 20°C produce o creștere de maxim 25,374% în cazul $T_t=215^\circ\text{C}$, $R_a=0,4\mu\text{m}$. Pentru $T_t=235^\circ\text{C}$ și 255°C creșterea maximă generată de creșterea temperaturii matriței este de 8,255% respectiv 3,525% pentru $R_a=0,4\mu\text{m}$.

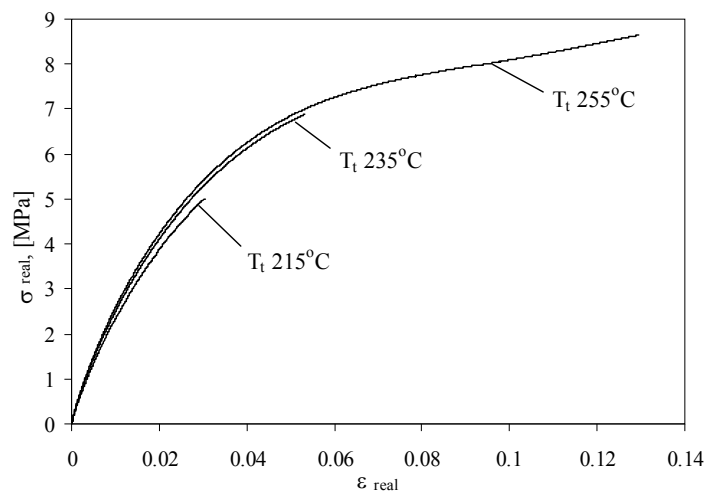


Figura 5.11. Graficele de variație tensiune-deformație reală pentru cuplul de materiale HDPE/LDPE pentru diferite valori ale temperaturii topiturii

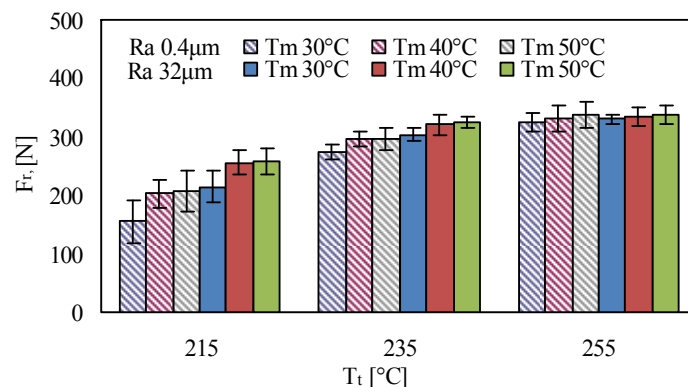


Figura 5.12. Variația forței de rupere cu temperatura topiturii la suprainjectare pentru cuplul de materiale HDPE/LDPE pentru $T_m=30^\circ\text{C}$, 40°C și respectiv 50°C

Temperatura topiturii este factorul cel mai important ce influențează adeziunea între cei doi polimeri. Creșterea maximă înregistrată pentru valoarea forței la rupere între minimul și maximum temperaturii topiturii este de 52,54% în cazul unei $T_m=30^\circ\text{C}$ și $R_a=0,4\mu\text{m}$. Influența rugozității suprafeței de la interfață conduce la o

creștere a forței la rupere de maximum 38,4%. În același timp, creșterea temperaturii topiturii și a matriței reduce efectul rugozității suprafeței de la interfață asupra forței la rupere. Astfel, în cazul experimentului 18 din planul de experimente prezentat, creșterea rugozității produce o creștere a forței de doar 0,08%.

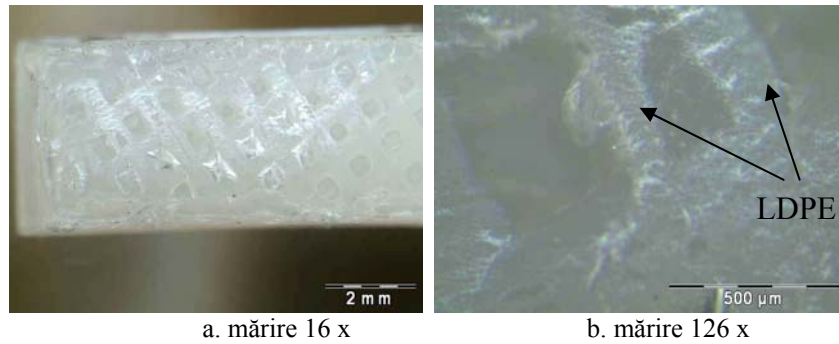


Figura 5.13. Analiza morfologică a interfeței după încercarea la tracțiune

În Figura 5.13 este prezentată analiza morfologică a suprafeței de la interfața HDPE/LDPE pentru $T_t=255^\circ\text{C}$ și $Ra=32\mu\text{m}$. Cu cât crește temperatura topiturii la suprainjectare și a matriței, se creează condiții pentru o creștere a suprafeței efective de pe substrat ce se topește la contactul cu topitura de LDPE.

5.4.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii cuplului HDPE/LDPE

Efectele medii al parametrilor procesului de injectare asupra F_r și raportul S/N sunt prezentate în Figura 5.14. Din graficul efectelor medi se observă faptul că parametrul cu efectul cel mai important asupra forței la rupere este temperatura topiturii la suprainjectare. În același timp, temperatura topiturii și rugozitatea suprafeței produc o creștere a forței la rupere odată cu creșterea valorii acestora.

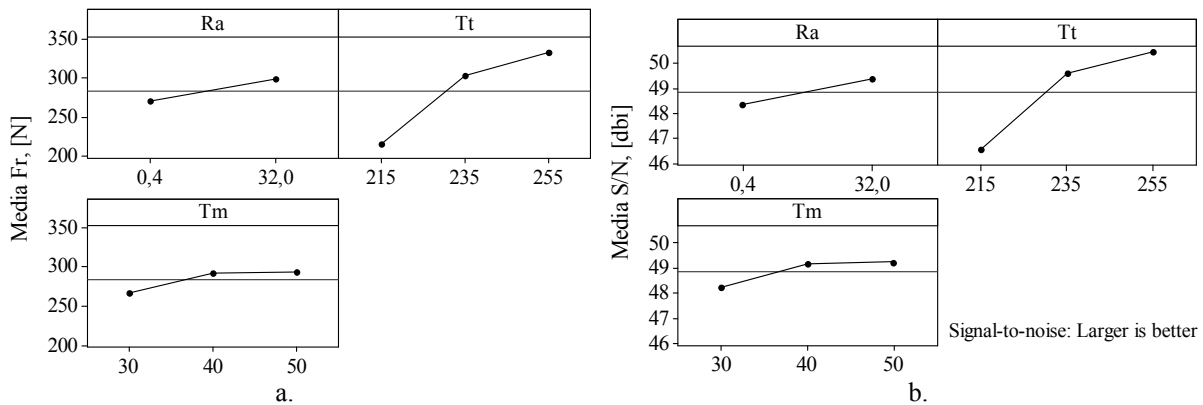


Figura 5.14. Graficul efectelor medii al parametrilor procesului de injectare asupra a. F_r ; b. raportul S/N .

Tabelul 5.3.

Analiza varianței pentru F_r								
Sursă	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P	P%	Semnificativ
Ra	1	3695,5	3695,5	3695,5	2202	0	6,80	DA
T _t	2	44866	44866	22433	13366,93	0	82,60	DA
T _m	2	2692,9	2692,9	1346,4	802,28	0	4,96	DA
Ra*T _t	2	1994,8	1994,8	997,4	594,31	0	3,67	DA
Ra*T _m	2	22,3	22,3	11,1	6,63	0,054	0,04	NU
T _t *T _m	4	1040,5	1040,5	260,1	155	0	1,92	DA
Eroare	4	6,7	6,7	1,7				
Total	17	54318,6						

Pentru determinarea parametrilor procesului de injectare și a interacțiunilor relevante în cazul analizei forței la rupere se analizează valoarea termenului P din Tabelul 5.3. Dacă valoarea acestui termen este mai mică sau egală cu 0,05 atunci parametrul sau interacțiunea respectivă are un efect semnificativ privind valoarea F_r . Se observă astfel că pentru interacțiunea "Ra*T_m" valoarea lui P este de 0,054.

Pentru obținerea modelului regresiei liniare al forței la rupere s-au considerat atât cei trei parametri (Ra, T_t, T_m) cât și interacțiunile dintre aceștia (Ra*T_t, T_t*T_m) după cum reiese din analiza varianței (vezi Tabelul 5.3). În urma estimării parametrilor în Minitab s-a obținut ecuația regresiei liniare multiple pentru cuplul de materiale HDPE/LDPE

$$F_r = -1084,42 + 10,495 \cdot Ra + 5,531 \cdot T_t + 12,683 \cdot T_m - 0,041 \cdot Ra \cdot T_t - 0,048 \cdot T_t \cdot T_m \quad [N] \quad (5.4)$$

Raportul de corelație ne arată ce procent din varianța lui F_r poate fi atribuit factorilor semnificativi. În cazul nostru acesta are valoarea de 0,9225, fapt ce relevă că aproximativ 92,25% din F_r se datorează variației Ra , T_t , T_m și a interacțiunilor $Ra \cdot T_t$, $T_t \cdot T_m$, restul variației fiind influențată în proporție de 7,75 % de către alți factori.

5.5. Rezultatele experimentale privind adeziunea la injectarea bicomponent a cuplului de materiale LDPE/HDPE - substrat LDPE

În cazul cuplului de materiale LDPE/HDPE s-au injectat secvențial cele două materiale conform metodologiei pentru injectarea epruvetelor bicomponent prezentat în capitolul 3, substratul fiind injectat din LDPE având parametrii de injectare: $T_t=255^\circ C$; $T_m=50^\circ C$; $p_{inj}=100 MPa$; $p_m=70 MPa$; $t_m=10s$ și $t_r=35s$ iar suprainjectarea s-a realizat conform planului de experiment L_{18} .

În cazul cuplului de materiale LDPE/HDPE s-a obținut o adeziune ridicată astfel încât pentru valori mai mari ale temperaturii topirii de $255^\circ C$ și $30^\circ C$ pentru temperatura matriței ruperea epruvetelor s-a realizat în LDPE și nu la interfață (Figura 5.15). Drept urmare discuția privind forța la rupere ce cuantifică cantitativ adeziunea la injectarea bicomponent a materialelor polimerice se va rezuma doar pentru cazul în care ruperea s-a produs la interfață. În celelalte cazuri forța la rupere, după cum poate fi observat în Figura 5.16, a fost cuprinsă între 255N și 265N.

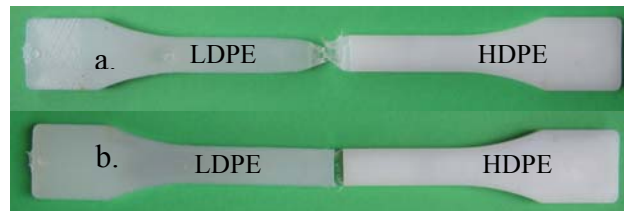


Figura 5.15. Ruperea epruvetelor bicomponent:

a. $T_t=255^\circ C$ și $T_m=40^\circ C$ (fracturare la nivelul LDPE); b. $T_t=240^\circ C$ și $T_m=30^\circ C$ (rupere la interfața LDPE/HDPE)[41]

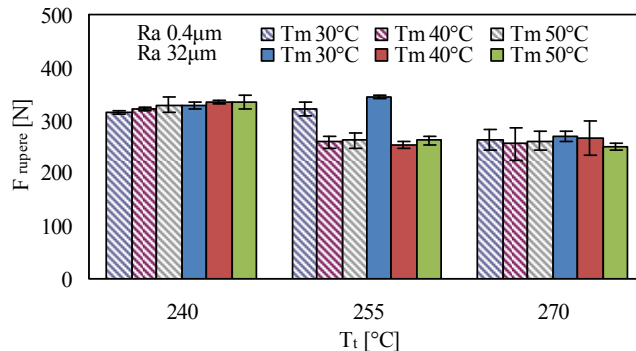


Figura 5.16. Variația forței de rupere cu temperatura topiturii la suprainjectare pentru cuplul de materiale LDPE/HDPE pentru $T_m=30^\circ C$, $40^\circ C$ și respectiv $50^\circ C$

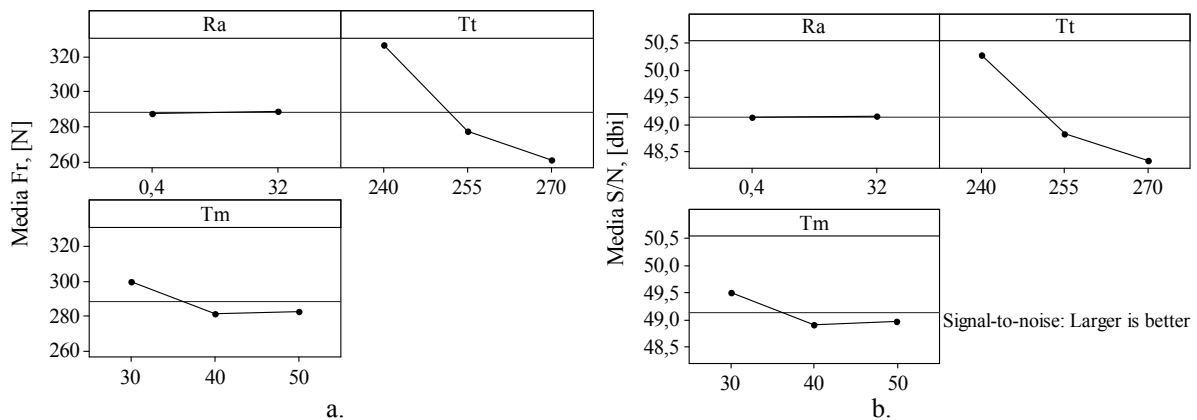


Figura 5.17. Graficul efectelor medii al parametrilor procesului de injectare asupra:

a. F_r ; b. raportul S/N.

În Figura 5.16 se observă influența redusă a creșterii valorii temperaturii matriței (T_m) asupra F_r . Creșterea temperaturii topiturii cu 15°C , de la 240°C la 255°C produce o creștere a forței la rupere de 4%. Acest lucru se poate explica prin atingerea unui prag limită de la care adeziunea între cele două materiale este suficient de ridicată încât ruperea nu se realizează la interfață iar influența parametrilor studiați nu poate fi studiată corespunzător. Se observă și în acest caz că acolo unde ruperea nu se realizează la interfață, valoarea forței măsurate este mai mică cu aproximativ 30% față de valoarea medie a forței la rupere măsurată pentru ruperea la interfață. Rugozitatea suprafeței nu produce o creștere semnificativă a forței la rupere. De asemenea temperatura matriței are un efect redus asupra F_r , ceea ce înseamnă că pentru acest cuplu de materiale T_t este parametrul cel mai important ce influențează adeziunea dintre substratul de LDPE și HDPE. Din analiza morfologică, a suprafeței, de la interfața LDPE/HDPE, se poate observa distrugerea în totalitate a morfologiei suprafeței cauzată de nivelul ridicat al temperaturii de la interfață la etapa de suprainjectare a HDPE.

5.5.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii cuplului LDPE/HDPE

A fost utilizată analiza ANOVA pentru determinarea parametrilor procesului de injectare ce au un efect semnificativ asupra forței la rupere măsurate în cazul cuplului de materiale LDPE/HDPE. În Figura 5.17 sunt prezentate efectele medii al parametrilor procesului de injectare asupra F_r și raportul S/N . Din graficul efectelor medii (vezi Figura 5.17) se observă faptul că parametrul cu efectul cel mai important asupra forței la rupere este temperatura topiturii la suprainjectare. Pentru acest cuplu de materiale, de la valoarea de 255°C pentru T_t și 40°C pentru T_m , ruperea nu s-a mai produs la interfață (vezi Figura 5.15a) datorită unei bune adeziuni. Pentru determinarea parametrilor procesului de injectare și al interacțiunilor relevante, în cazul analizei forței la rupere, se analizează valoarea termenului P din Tabelul 5.4. Se observă astfel că variabila independentă, R_a și interacțiunile acesteia cu T_t și T_m nu sunt semnificative.

Termenul F din Tabelul 5.4 descrie aportul fiecărui parametru și a interacțiunilor privind forța la rupere. Cu cât valoarea lui F este mai mare cu atât parametrul respectiv are un aport mai mare pentru obținerea rezultatului. În același timp se poate realiza și o ierarhizare a influenței parametrilor funcție de valoarea termenului F . Parametrul predominant este în acest caz T_t urmat de T_m și apoi R_a .

Tabelul 5.4

Analiza varianței pentru F_r

Sursă	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P	P%	Semnificativ
R_a	1	8,1	8,1	8,1	0,170	0,70	0,04	NU
T_t	2	14182,3	14182,3	7091,1	146,580	0,00	75,86	DA
T_m	2	1286,8	1286,8	643,4	13,300	0,02	6,88	DA
R_a*T_t	2	259,6	259,6	129,8	2,680	0,18	1,39	NU
R_a*T_m	2	56,1	56,1	28,1	0,580	0,60	0,30	NU
T_t*T_m	4	2709,2	2709,2	677,3	14,000	0,01	14,49	DA
Eroare	4	193,5	193,5	48,4			1,03	
Total	17	18695,7						

Pentru obținerea modelului regresiei liniare al forței la rupere s-au considerat atât cei trei parametri (R_a , T_t , T_m) cât și interacțiunile dintre T_t și T_m , în urma analizei obținându-se următorul model.

$$F_r = 563,433 - 0,946*T_t + 7,147*T_m - 0,032*T_t*T_m \text{ [N]} \quad (5.5)$$

Valoarea raportului de determinare reprezintă capacitatea de predicție a modelului obținut. Pentru acest cuplu de materiale $R^2=75,58\%$. Astfel obținem R^2 ajustat= $70,35\%$.

În concluzie în cazul cuplului de materiale LDPE-HDPE s-a studiat influența parametrilor procesului de injectare asupra adeziunii la injectarea bicomponent. Din analiza varianței (ANOVA) se observă de asemenea că parametrul cel mai important ce influențează adeziunea obținută la interfața celor două materiale ale cuplurilor de materiale este temperatura topiturii, urmat de temperatura matriței și apoi rugozitatea suprafeței. Interacțiunile dintre T_t și T_m au o influență semnificativă asupra adeziunii.

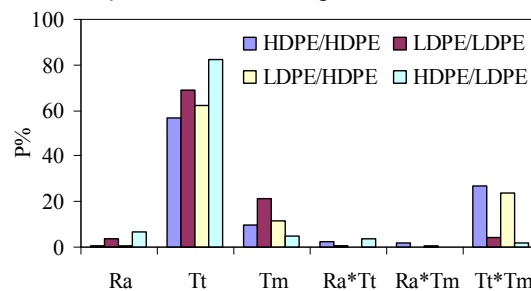


Figura 5.18. Contribuția procentuală a parametrilor procesului de injectare asupra F_r

În Figura 5.18 se poate observa contribuția procentuală (P%) a fiecăruia dintre cei trei parametri ai procesului de suprainjectare analizați, temperatura topiturii are o contribuție asupra forței la rupere cuprinsă între 57% și 83%, temperatura matriței are o contribuție asupra forței la rupere cuprinsă între 5% și 21% iar rugozitatea suprafeței 0,4% – 6,8%. Mai mult pentru cuplurile HDPE/HDPE și LDPE/HDPE contribuția procentuală a interacțiunii dintre T_t și T_m este de 26,98% respectiv 23,55%. Creșterea semnificației interacțiunii dintre T_t și T_m este observată pentru cazurile în care valoarea temperaturii topiturii la suprainjectare este cea mai mare (suprainjectarea HDPE).

5.6. Modelarea cu elemente finite a încercării la tracțiune a epruvetelor mono și bicomponent

În acest subcapitol se va prezenta rezultatele unui studiu care a avut ca scop modelarea cu elemente finite a încercării la tracțiune realizată pe epruvetele mono și bicomponent. Utilizând rezultatele experimentale prezentate anterior se va modela în softul dedicat MSC Marc geometria unei epruvete pentru încercarea la tracțiune. Prin utilizarea analizei cu elemente finite în cadrul reperelor bicomponent se pot determina stările de tensiuni și deformații la nivelul interfeței dintre cele două componente polimerice în timpul solicitării la tracțiune uniaxială. Pentru modelarea comportării mecanice a materialelor polimerice a fost utilizat modelul G'Sell atât pentru testele monocomponent cât și pentru bicomponent.

Tabelul 5.5.

Parametrii experimentali ai ecuației constitutive.

Material	Condiții de injectare		Coeficienți model G'Sell			Coeficient de corelație R^2
	T_t , [°C]	T_m , [°C]	K	h	w	
LDPE	215	30	8,554	3,969	23,64	0,9998
LDPE	215	50	9,324	3,824	25,35	0,9998
LDPE	255	30	8,683	3,824	24,59	0,9998
LDPE	255	50	8,247	3,574	24,51	0,9997
HDPE	255	50	20,670	1,793	47,66	0,9973

Realizarea modelării cu elemente finite a încercării la tracțiune a epruvetelor mono și bicomponent a fost realizată pentru un număr restrâns de experimente. Analiza cu elemente finite s-a realizat doar în cazul cuplului de material HDPE-LDPE, luând în considerare doar cazurile prezentate Tabelul 5.5. Parametrii constitutivi K , w , și h ai modelului G'Sell obținuți sunt prezentați în Tabelul 5.5

5.6.2. Modelarea cu elemente finite a testului de tracțiune a epruvetelor monocomponent

Analiza cu elemente finite a fost făcută pentru a determina starea de tensiuni și deformații din epruvetele monocomponent în timpul testului de tracțiune. Coeficienții modelului G'Sell (vezi Tabelul 5.5) au fost determinați cu respectarea condițiilor de injectare a celor două materiale iar aceste valori au fost introduse în modelul FEM, sub forma unei funcții, pentru a descrie comportamentul materialului.

Rețeaua de discretizare a fost realizată cu un număr de 4448 elemente hexagonale. Epruveta a fost fixată la un capătul iar la capătul opus s-a aplicat o deplasare pe direcția axei X, cu viteza de 5mm/min în conformitate cu experimentul. În Figura 5.19 pot fi văzute distribuțiile tensiunilor σ_{xx} la un anumit moment de timp.

5.6.3. Modelarea cu elemente finite a testului de tracțiune a epruvetelor bicomponent

Modelul FEM a epruvetei bicomponent este compus din două corpuri lipite, fiecare dintre aceste părți având caracteristicile unuia dintre materialele considerate. Fiecare parte a modelului a fost modelată cu un număr de 2224 elemente hexaedrale.

Criteriul de separare introdus, în Marc, al componentelor polimerice a epruvetei bicomponent este reprezentat de forța medie la rupere obținută din determinările experimentale corespunzătoare condițiilor de procesare considerate în simulare. Pentru temperatura topiturii de 215°C, valorile tensiunilor obținute la ruperea epruvetei au fost cuprinse între 1...5N/mm² iar în acest caz adeziunea dintre cele două materiale polimerice a fost slabă în timp ce pentru o temperatură a topiturii de 255°C valorile tensiunilor de rupere au fost cuprinse între 10...12N/mm², care corespunde limitei de rupere a polimerului LDPE.

Fenomenul de găuire a fost obținut în epruveta bicomponent, în materialul LDPE, pentru cazul în care temperatura topiturii a fost de 255°C și temperatura matriței de 50°C. În Figura 5.20 și Figura 5.21 poate fi văzută o bună corelare a datelor experimentale cu cele obținute din simulare.

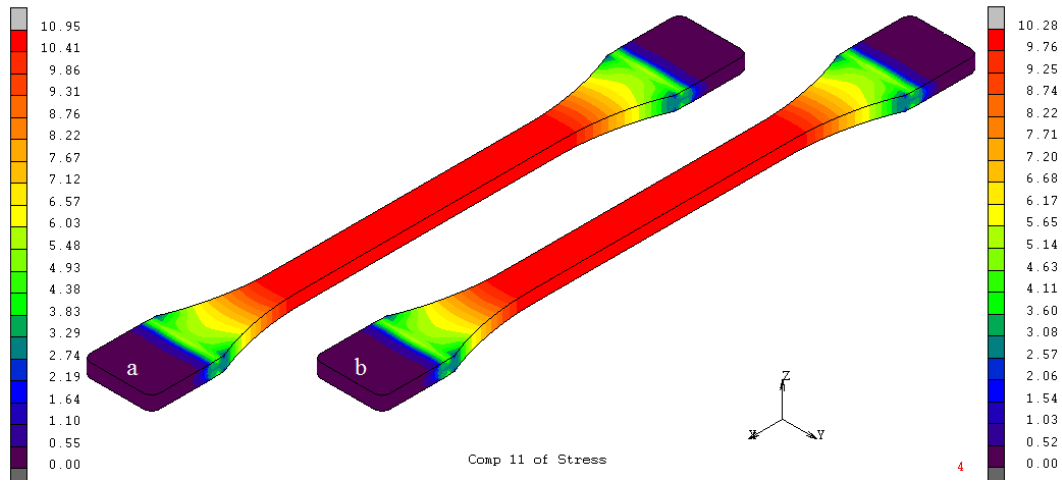


Figura 5.19. Distribuția tensiunilor σ_{xx} pentru LDPE la $T_i=255^\circ\text{C}$, (a) $T_m=30^\circ\text{C}$ și (b) $T_m=50^\circ\text{C}$ [41]

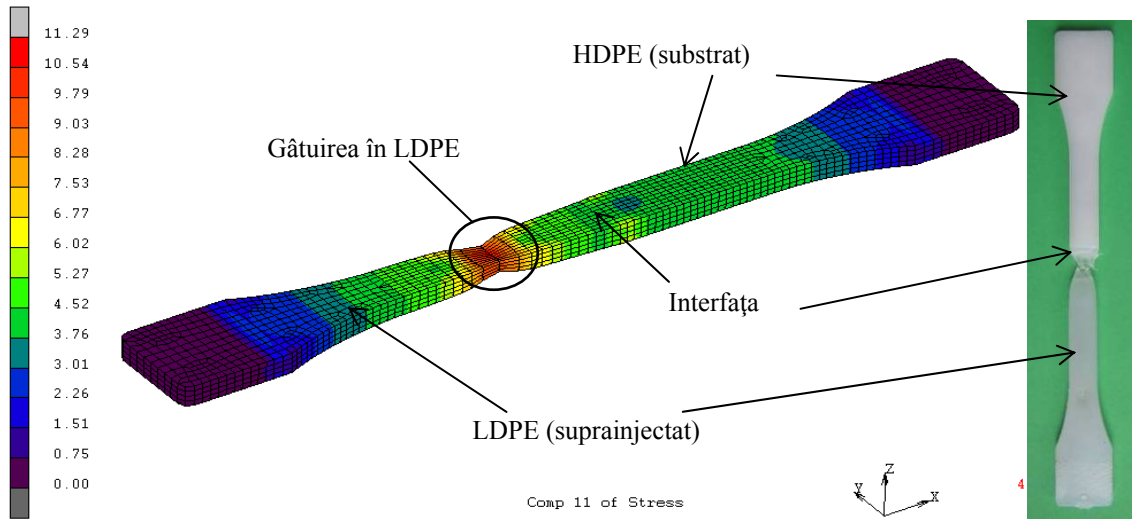


Figura 5.20. Componenta σ_{xx} la testul de tracțiune a epruvetei bicomponent injectată la $T_i=255^\circ\text{C}$ și $T_m=50^\circ\text{C}$ [41]

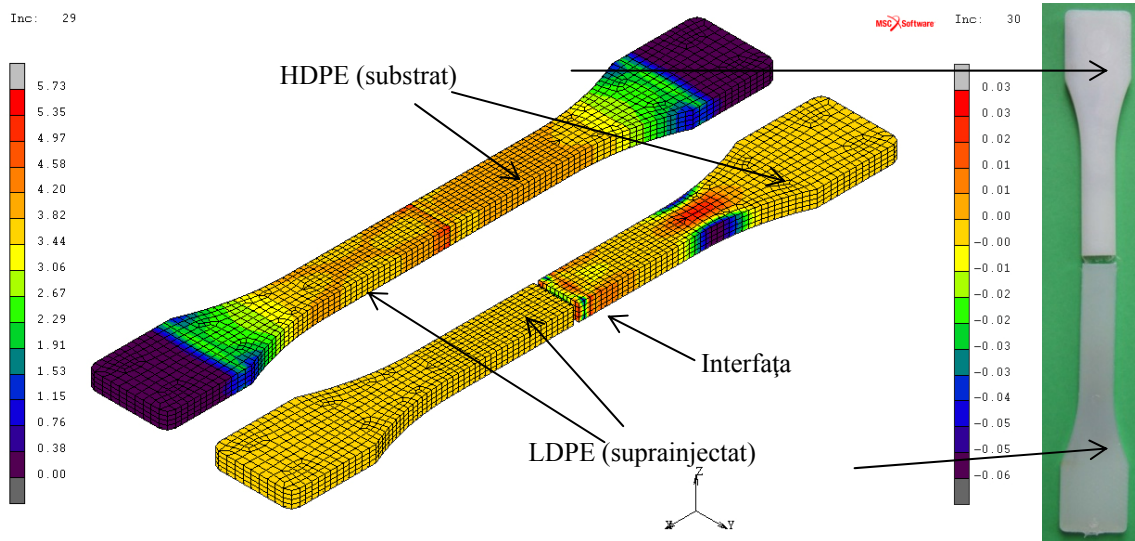


Figura 5.21. Componenta σ_{xx} la testul de tracțiune a epruvetei bicomponent injectată la $T_i=215^\circ\text{C}$ și $T_m=50^\circ\text{C}$ [41]

5.7. Concluzii

A fost realizat un studiu experimental privind influența parametrilor procesului de injectare bicomponent asupra adeziunii dintre două materiale polimerice diferite LDPE și HDPE. S-a studiat influența temperaturii topiturii și a temperaturii matriței la etapa de suprainjectare cât și influența rugozității suprafeței de contact. De asemenea prin realizarea tuturor combinațiilor s-a observat și influența ordinii de injectare asupra adeziunii obținute la injectare bicomponent.

Din studiul experimental realizat se desprind următoarele concluzii:

- Parametrii procesului de injectare ce au un rol semnificativ asupra adeziunii sunt în principal temperatura topiturii și temperatura matriței. Cu toate acestea, parametrul cel mai important care influențează adeziunea obținută prin procesul de injectare bicomponent este temperatura topiturii, la etapa de suprainjectare având un procent cuprins între 56% și 82,6% corespunzător cuplului de materiale HDPE/LDPE.
- Adeziunea la injectarea bicomponent este rezultatul unui mix a două mecanisme de adeziune: adeziune mecanică și difuziune. Analiza morfologică a arătat pentru valori mici ale temperaturii la interfață existența în același timp fenomenul de adeziune mecanică cât și fenomenul de difuziune. Microscopia optică a suprafeței fracturate a arătat că pentru nivelul inferior al temperaturii topiturii, adeziunea obținută este rezultatul legăturilor mecanice (ocuparea interstițiilor specifice rugozității suprafeței) care sunt în strânsă legătură cu rugozitatea suprafeței substratului la interfața dintre cei doi polimeri și al fenomenului de difuziune al materialului suprainjectat în substrat. Pentru valori mici ale temperaturii legăturile mecanice sunt predominante. Pe măsura ce crește temperatura, fenomenul de difuziune se accentuează și în același timp crește și forța la rupere (adeziunea).
- Creșterea temperaturii topiturii la suprainjectare produce o creștere a temperaturii la interfață îmbunătățindu-se astfel condițiile de realizare a procesului de retopire și difuzie a unui strat superficial de pe suprafața substratului în care lanțurile moleculare ale celor două materiale polimerice pot să se întrepătrundă. Mai mult, în cadrul procesului de injectare, temperatura matriței este cel de al doilea parametru ce poate influența adeziunea. Astfel, temperatura matriței influențează adeziunea la injectarea bicomponent a materialelor polimerice prin reducerea transferului termic dintre topitura de polimer și pereții matriței.
- S-a observat un prag limită de la care ruperea epruvetelor bicomponent nu se mai produce la interfață. Pentru valori ale temperaturii topiturii la suprainjectare de 255°C și temperatura matriței de 40°C, ruperea epruvetelor s-a produs în substrat ceea ce denotă un nivel ridicat al adeziunii pentru cuplurile de materiale HDPE/HDPE și LDPE/HDPE.

Tabelul 5.6

Cuplul de materiale	Influența parametrilor procesului de injectare asupra adeziunii			Observații
	Parametrii procesului de injectare analizați T_t , [°C]	T_m , [°C]	R_a , [μm]	
LDPE/LDPE	↗	↗	↗	Rupere la interfață
HDPE/HDPE	↘	↘	↘	Rupere în material de la $T_t=255^\circ\text{C}$, $T_m=40^\circ\text{C}$, $R_a=0,4\mu\text{m}$
HDPE/LDPE	↗	↗	↗	Rupere la interfață
LDPE/HDPE	↗	↘	↘	Rupere în material de la $T_t=255^\circ\text{C}$, $T_m=40^\circ\text{C}$, $R_a=0,4\mu\text{m}$

- Rugozitatea suprafeței are o influență redusă asupra adeziunii maxim 6,803% corespunzător cuplului de materiale HDPE/LDPE în comparație cu ceilalți doi parametri analizați deoarece pentru valori mari ale temperaturii topiturii se poate distruge morfologia inițială a suprafeței substratului.

- Valorile maxime ale forței la rupere s-au obținut în cazul cuplului de materiale HDPE/HDPE. În cazul cuplului de materiale HDPE/LDPE și LDPE/HDPE se poate observa că diferențele obținute cu privire la forța la rupere între aceste două cazuri sunt mici atunci când luăm în considerare cazurile în care ruperea epruvetei s-a produs la interfață. Forța la rupere pentru cazul ruperii de la interfață este cu aproximativ 30% mai mare decât atunci când ruperea este localizată în unul dintre materialele cuplului de materiale.

- Din analiza varianței (ANOVA) se observă de asemenea că parametrul cel mai important ce influențează adeziunea obținută la interfața celor două materiale ale cuplurilor de materiale este temperatura topiturii, urmat de temperatura matriței și apoi rugozitatea suprafeței. Interacțiunile dintre T_t și T_m au o influență semnificativă asupra adeziunii. Contribuția procentuală (P%) a fiecăruia dintre cei trei parametri ai procesului de suprainjectare analizați, temperatura topiturii are o contribuție asupra forței la rupere cuprinsă între 57% și 83%, temperatura matriței are o contribuție asupra forței la rupere cuprinsă între 5% și 21% iar rugozitatea suprafeței 0,4% – 6,8%. Mai mult pentru cuplurile HDPE/HDPE și LDPE/HDPE contribuția procentuală a interacțiunii dintre T_t și T_m este de 26,98% respectiv 23,55%. Creșterea semnificației interacțiunii dintre T_t și T_m este

observată pentru cazurile în care valoarea temperaturii topiturii la suprainjectare este cea mai mare (suprainjectarea HDPE).

- Prin aplicarea metodei Taguchi a fost determinat nivelul optim al parametrilor pentru maximizarea forței la rupere a epruvetelor bicomponent în cazul celor patru cupluri de materiale studiate. În cazul cuplurilor de materiale HDPE/LDPE și LDPE/LDPE unde ruperea s-a produs la interfață, nivelul optim al parametrilor pentru injectare este maximum parametrilor independenți, în timp ce pentru cuplurile de materiale HDPE/HDPE și LDPE/HDPE parametrii optimi variază. Această variație este produsă de diferența dintre forța la rupere măsurată la interfață și cea măsurată la ruperea în material (LDPE pentru cuplul de materiale LDPE/HDPE și respectiv HDPE pentru HDPE/HDPE).

- Utilizarea regresiei liniare oferă posibilitatea obținerii unei ecuații ce explică relația dintre variabila de ieșire, forța la rupere în cazul nostru și parametrii procesului de injectare (T_t , T_m , R_a –variabile independente) care au un efect semnificativ asupra forței la rupere. În cazul în care ruperea epruvetelor nu a apărut la interfață ci în interiorul unuia dintre cele două materiale (cuplurile de material LDPE/HDPE și HDPE/HDPE), datorită valorii mai mici a forței la rupere măsurate se observă o scădere a coeficientului de determinare $R-sq$ sub limita de validare a modelului ($R-sq \geq 80\%$). Cu toate acestea, ecuațiile regresiei liniare obținute au fost validate, eroarea de predicție a ecuațiilor modelului regresiei liniare multiple pentru cele patru cupluri de materiale fiind de maxim 3,86%.

- A fost dezvoltat un model FEM în Marc MENTAT pentru a simula și analiza epruvetele din materiale polimerice supuse la teste de tracțiune uniaxială conform standardului ASTM D527. Modelul constitutiv G'Sell-Jonas a fost utilizat pentru a descrie relația tensiune-deformație a polimerilor considerați. Simularea testului de tracțiune a epruvetelor monocomponent ne arată o corelație bună între datele experimentale și cele rezultate din modelul analitic dar și din cel FEM. Coeficientul de corelație a datelor este cuprins între 0,9973 și 0,9998. Au fost obținute nivele ridicate de încredere în cazul rezultatelor obținute pentru încercările la tracțiune monocomponent care au fost mai departe utilizate în cadrul analizei FEA pe epruvetele bicomponent (HDPE/LDPE). Utilizarea modelului constitutiv G'Sell oferă o bună predicție în privința comportării mecanice a epruvetei bicomponent atât în domeniul elastic de deformare cât și cel plastic. Fenomenul de gătuire observat experimental în cazul LDPE pentru valoarea temperaturii topiturii de 255°C a fost obținut și în cadrul analizei FEA.

CAPITOLUL 6

Cercetări experimentale privind influența parametrilor de proces asupra adeziunii la injectarea bicomponent a cuplului de materiale LDPE/MWCNT-LDPE

6.1. Caracterizarea mecanică a materialelor LDPE/MWCNT, LDPE-r și LDPE

Epruvetele monocomponent obținute prin procesul de injectare au fost supuse la încercarea la tracțiune în vederea obținerii de informații privind influența parametrilor procesului de injectare asupra comportării mecanice a celor trei materiale



Figura 6.1. Epruveta pentru tracțiune uniaxială STAS ISO 527, tip 1BA:

a. epruveta injectată din LDPE; b. epruveta injectată din LDPE-r; c. epruveta injectată din LDPE/MWCNT.

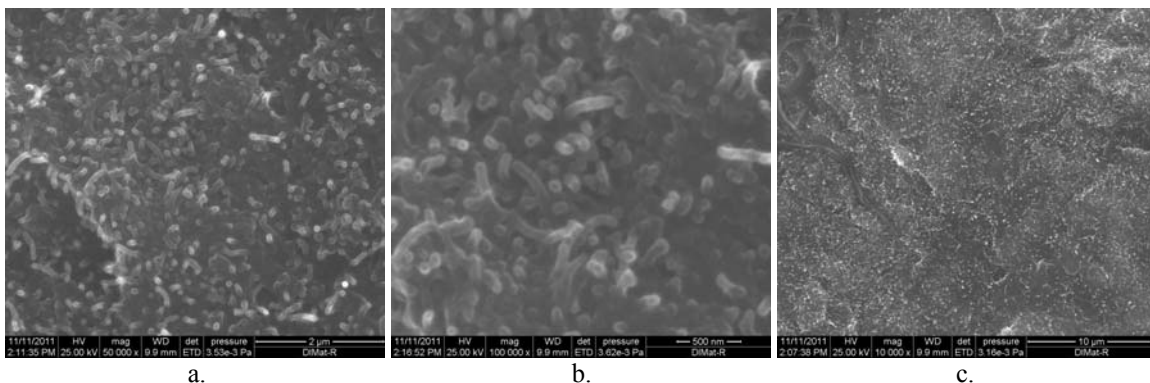


Figura 6.2. SEM realizat pe proba din LDPE/MWCNT la mărimi cuprinse între 10^4x și 10^5x

În Figura 6.2 sunt prezentate imagini privind morfologia suprafeței fracturate pentru LDPE/MWCNT 2,5wt% injectat la temperatura topiturii de 190°C, temperatura matriței de 60°C, presiune de menținere de 90MPa și debit de injectare de 30cm³/s la mărimi cuprinse între 10^4x și 10^5x . Se observă astfel suprafața fracturată

a probei prin metoda crio fracturării cât și distribuția nanotuburilor de carbon pe direcția de curgere a materialului (Figura 6.2 a-c). În

Figura 6.3 se prezintă epruvetele după încercarea la tracțiune a epruvetelor monocomponent injectate folosind parametrii corespunzători experimentului 5 și 7 din planul de experiment (vezi Tabelul 3.8). După cum se poate observa, epruvetele au prezentat, în timpul încercării la tracțiune, fenomenul de gătuire.

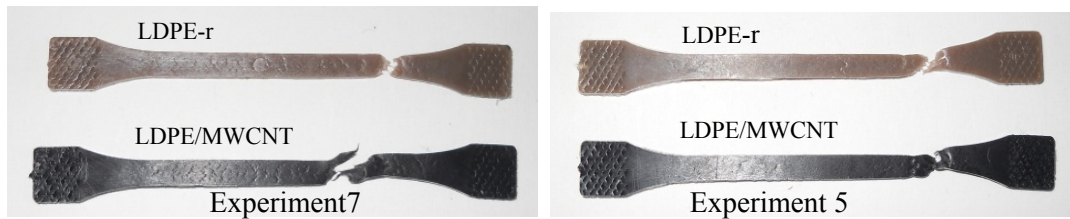


Figura 6.3. Epruvete din LDPE/MWCNT și LDPE-r încercate la tracțiune uniaxială pentru experimentul 5 și 7

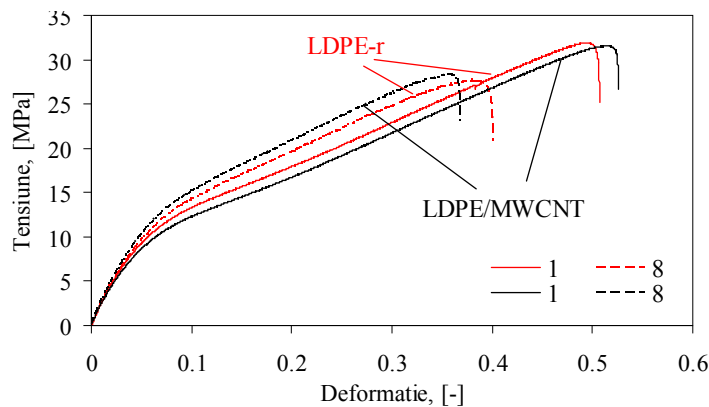


Figura 6.4. Graficele de variație tensiune-deformație pentru LDPE-r și LDPE/MWCNT corespunzătoare experimentelor 1 și 8 din planul de experiment

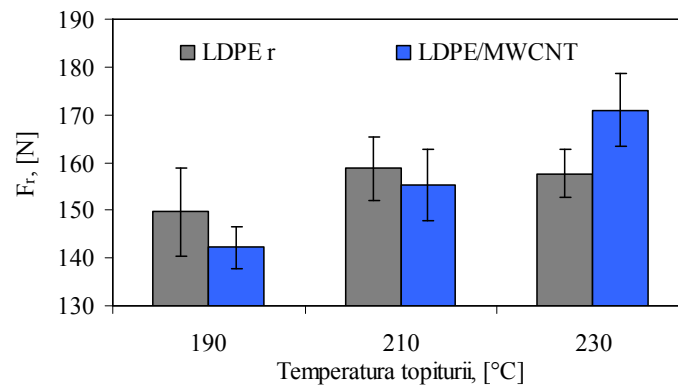


Figura 6.5. Graficul de variație al forței la rupere cu temperatura topiturii iar parametrii $T_m=60^\circ\text{C}$, $p_m=70\text{MPa}$, $Q_{inj}=30\text{cm}^3/\text{s}$ au fost menținuți constanți

În Figura 6.4 se observă că înglobarea unui procent de 2,5wt% de nanotuburi de carbon în matricea polimerică produce o creștere atât a tensiunii cât și a deformației la rupere.

Influența temperaturii topiturii și a temperaturii matricei asupra forței la rupere este prezentată în Figura 6.5. În cazul LDPE/MWCNT și LDPE-r, creșterea temperaturii topiturii la injectare duce la o creștere a valorii forței la rupere. Modulul de elasticitate, atât pentru LDPE-r cât și pentru LDPE-MWCNT are o tendință de scădere cu valoarea temperaturii topiturii și de creștere cu temperatura matricei.

6.2. Model experimental al forței de rupere, F_r , alungirea la rupere, ΔL_r , modului de elasticitate, E , tensiunea la curgere, σ_c ,

Aplicăm metoda Taguchi și analiza ANOVA pentru rezultatele experimentale în scopul determinării efectelor medii ale parametrilor procesului de injectare analizați asupra forței și alungirii la rupere, a modului de elasticitate și tensiunea la curgere.

Efectele parametrilor procesului de injectare asupra F_r , ΔL_r , E și σ_c pentru cele trei materiale polimerice sunt prezentate în Tabelul 6.1. Creșterea temperaturii topiturii la injectare și a presiunii de menținere ce conduce

la creșterea forței la rupere, în timp ce o creștere a temperaturii matriței și a vitezei de injectare duce la scăderea forței atât în cazul LDPE-r în care s-au înglobat CNT cât și în cazul LDPE/MWCNT.

Tabelul 6.1

Influența parametrilor procesului de injectare asupra caracteristicilor mecanice F_r , ΔL_r , E și σ_c

Cuplul de materiale	Parametrii procesului de injectare analizați			
	T_t , [°C]	T_m , [°C]	p_m , [MPa]	Q_{inj} , [cm ³ /s]
F_r , [N]				
LDPE-r	↗	↘	↗	↘
LDPE/MWCNT	↗	↘	↘	↘
LDPE	↘	↘	↘	↗
ΔL_r , [mm]				
LDPE-r	↗	↘	↗	↘
LDPE/MWCNT	↗	↗	↗	↘
LDPE	↗	↘	↘	↘
E , [MPa]				
LDPE-r	↘	↗	↗	↘
LDPE/MWCNT	↘	↘	↘	↗
LDPE	↗	↗	↘	↗
σ_c , [MPa]				
LDPE-r	↘	↗	↗	↘
LDPE/MWCNT	↘	↘	↘	↘
LDPE	↘	↘	↗	↗

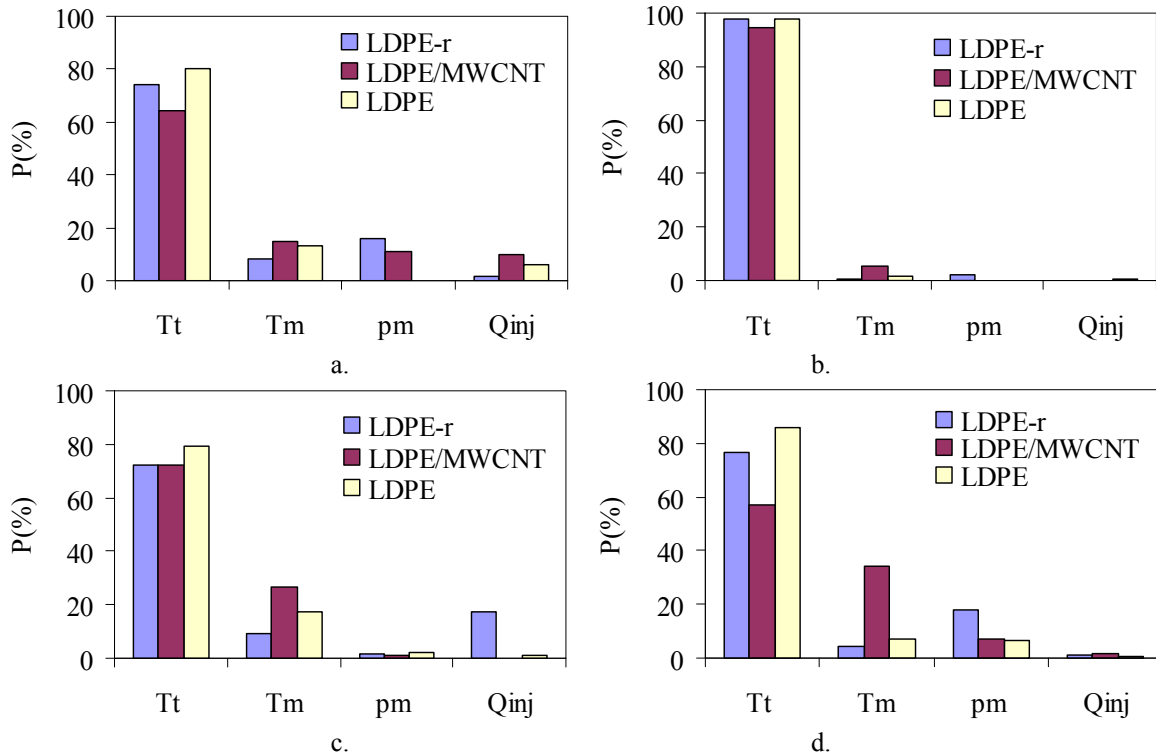


Figura 6.6. Contribuția procentuală a parametrilor procesului de injectare asupra: a. F_r ; b. ΔL_r ; c. E ; d. σ_c .

În Figura 6.6 sunt centralizate rezultatele analizei ANOVA privind contribuția procentuală ($P\%$) pe care parametrii procesului de injectare o au asupra F_r , ΔL_r , E și σ_c pentru cele trei materiale.

Analizând influența parametrilor procesului de injectare asupra celor patru variabile de ieșire F_r , ΔL_r , E și σ_c se observă că pentru cele trei materiale studiate parametrul ce are o contribuție predominantă cuprinsă între 57.29% și 97.88 % este temperatura topiturii. Temperatura matriței are o contribuție de maxim 34.13% corespunzătoare tensiunii la curgere, σ_c . Presiunea de menținere și debitul au contribuții reduse asupra caracteristicilor mecanice analizate.

Tabelul 6.2.

Parametrii optimi pentru obținerea unui maxim al variabilelor de ieșire				
Proprietate mecanică	F_r	ΔL_r	E	σ_c
LDPE	A2 B2 C2 D1	A1 B1 C2 D2	A1 B1 C2 D1	A1 B2 C2 D1
LDPE-r	A1 B2 C1 D2	A1 B1 C2 D1	A2 B2 C1 D2	A1 B1 C2 D1
LDPE/MWCNT	A1 B2 C1 D2	A1 B1 C1 D1	A2 B2 C2 D1	A2 B2 C2 D1

Tabelul 6.3.

Ecuatiile regresiei liniare pentru variabilele de ieșire analizate				
Proprietate mecanică	Ecuatia regresiei liniare			R^2
F_r [N]	LDPE	179,899 - 0,257 A - 0,211 B - 0,022 C + 0,286 D		80,07%
F_r [N]	LDPE-r	52,017 + 0,436 A - 0,291 B + 0,407 C - 0,244 D		98,73%
F_r [N]	LDPE/MWCNT	103,026 + 0,314 A - 0,299 B + 0,260 C - 0,495 D		99,06%
ΔL_r [mm]	LDPE	-15,621 + 0,247 A + 0,064 B - 0,021 C - 0,056 D		97,81%
ΔL_r [mm]	LDPE-r	-21,521 + 0,291 A + 0,037 B - 0,082 C - 0,006 D		92,89%
ΔL_r [mm]	LDPE/MWCNT	-34,733 + 0,298 A + 0,139 B + 0,012 C - 0,043 D		93,40%
E 1%[MPa]	LDPE	478,132 - 0,575 A - 0,535 B + 0,195 C - 0,28 D		80,91%
E 1%[MPa]	LDPE-r	389,718 - 0,473 A - 0,335 B + 0,133 C - 0,928 D		88,17%
E 1%[MPa]	LDPE/MWCNT	409,719 - 0,534 A - 0,645 B - 0,139 C + 0,033 D		75,20%
σ_c [MPa]	LDPE	2,744 - 0,004 A + 0,009 B + 0,032 C - 0,005 D		98,38%
σ_c [MPa]	LDPE-r	5,031 - 0,003 A - 0,003 B + 0,013 C - 0,004 D		56,83%
σ_c [MPa]	LDPE/MWCNT	1,739 + 0,004 A + 0,018 B + 0,023 C - 0,007 D		92,84%

Nivelul optim al parametrilor procesului de injectare pentru maximizarea F_r , ΔL_r , E și σ_c corespunde maximului valorii raportului S/N calculat pentru toate nivelele aceluia parametru, Tabelul 6.2.

Pentru obținerea *modelului regresiei liniare* al forței la rupere s-au considerat cei patru parametri ai procesului de injectare (T_b , T_m , p_m , Q_{inj}). În urma analizei s-a obținut câte un model pentru fiecare variabilă de ieșire analizată. În Tabelul 6.3 sunt prezentate ecuațiile regresiei liniare care fac legătura între parametrii procesului de injectare și caracteristicile mecanice ale celor trei materiale.

6.3. Influența parametrilor procesului de injectare asupra adeziunii obținute la injectare bicomponent a cuplului de material LDPE/MWCNT – LDPE

Studiul privind influența parametrilor de injectare asupra adeziunii obținute la injectarea bicomponent a cuplului de material LDPE/MWCNT – LDPE s-a realizat după un plan de experiment în care s-au analizat patru parametri ai procesului de injectare, temperatura topiturii, temperatura matriței, presiunea de menținere și viteza de injectare (vezi capitolul 3 secțiunea 3.8.1). Pentru fiecare set de parametri au fost testate un număr de 8 epruvete pentru care au fost calculate valorile medii ale forței la rupere măsurate și abaterea medie pătratică corespunzătoare. Evaluarea adeziunii dintre cele două materiale s-a realizat din punct de vedere al forței la rupere iar rezultatele obținute privind influența parametrilor procesului de injectare analizați asupra forței la rupere sunt prezentate în figurile următoare.

În Figura 6.7 a,b, se poate observa morfologia suprafeței după fracturarea a unei epruvete corespunzătoare unei temperaturi ale topiturii și ale matriței de 220°C respectiv, 40°C. la nivelul interfeței se observă faptul că ruperea se realizează la interfața iar pe suprafața de contact se pot observa ruperi de material. Acesta este rezultatul topirii la nivelul interfeței a unui strat superficial din substrat și la realizarea unui anumit nivel al amestecului lanțurilor moleculare ale celor două componente polimerice (difuziune). O creștere a parametrilor procesului de injectare produce mărirea reziduurilor corespunzătoare ruperilor de material de la nivelul interfeței, ceea ce înseamnă ca procesul de difuziune este preponderent pentru un nivel ridicat al parametrilor procesului de injectare (Figura 6.7 c, d). Temperatura topiturii la suprainjectare (LDPE) are ca efect creșterea adeziunii odată cu creșterea valorii acestui parametru prin creșterea temperaturii la interfață ca efect al scăderii transferului termic dintre polimer și pereții matriței (vezi Figura 6.8-Figura 6.9). Presiunea de menținere scade valoarea forței de rupere cu creșterea valorii presiunii ceea ce corespunde apariției la nivelul interfeței de contact dintre cele două componente a unor tensiuni reziduale.

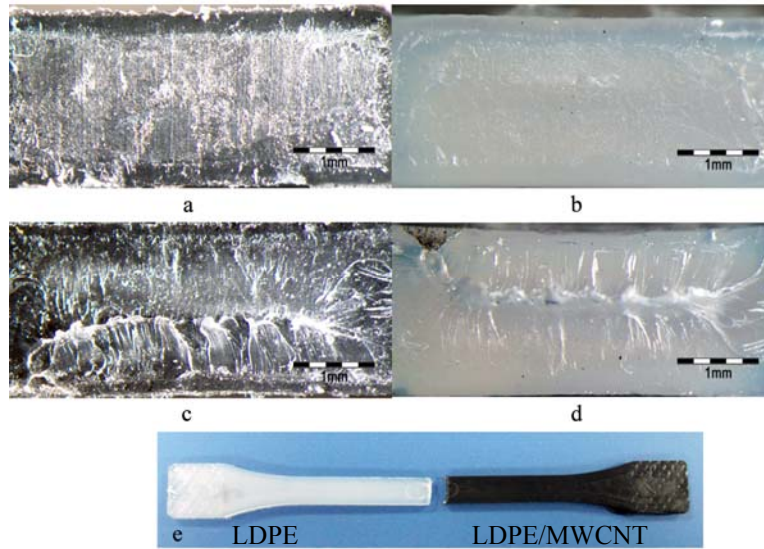


Figura 6.7. Analiza morfologică a suprafeței de la interfață după încercarea la tracțiune pentru epruveta bicomponent LDPE/MWCNT-LDPE: a. LDPE/MWCNT: $T_i=220^\circ\text{C}$, $T_m=40^\circ\text{C}$, $p_m=70\text{MPa}$, $Q_{inj}=30\text{cm}^3/\text{s}$; b. LDPE: $T_i=230^\circ\text{C}$, $T_m=60^\circ\text{C}$, $p_m=70\text{MPa}$, $Q_{inj}=30\text{cm}^3/\text{s}$; c. LDPE/MWCNT: $T_i=220^\circ\text{C}$, $T_m=40^\circ\text{C}$, $p_m=70\text{MPa}$, $Q_{inj}=30\text{cm}^3/\text{s}$; d. LDPE: $T_i=220^\circ\text{C}$, $T_m=40^\circ\text{C}$, $p_m=70\text{MPa}$, $Q_{inj}=30\text{cm}^3/\text{s}$; e. epruveta bicomponent după încercarea la tracțiune.

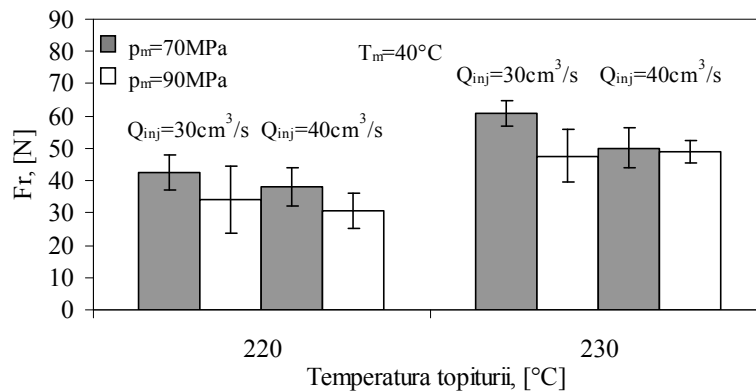


Figura 6.8. Influența parametrilor de injectare asupra adeziunii la LDPE/MWCNT-LDPE, $T_m=40^\circ\text{C}$

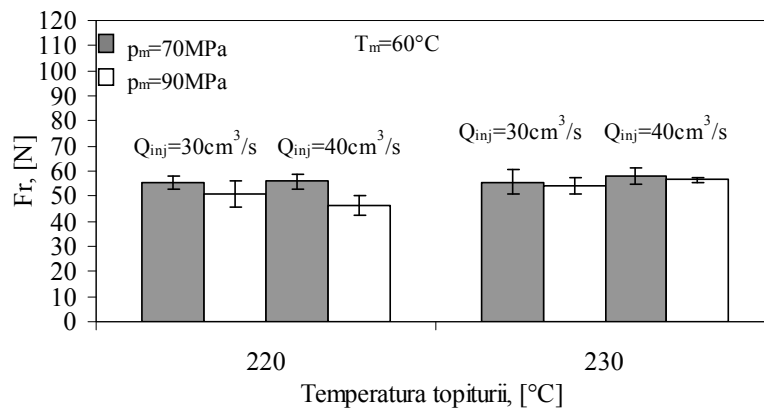


Figura 6.9. Influența parametrilor de injectare asupra adeziunii la LDPE/MWCNT-LDPE, $T_m=60^\circ\text{C}$

6.3.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii LDPE/MWCNT-LDPE

S-a calculat valoarea raportului Semnal/Zgomot (raportul S/N) pentru cele 16 linii ale planului de experiment după care s-a realizat analiza varianței pentru F_r și S/N obținând informații despre efectele parametrilor procesului de injectare asupra F_r și a raportului S/N

În Figura 6.10 se observă faptul că parametrii cu efectul cel mai important asupra creșterii forței la rupere sunt temperatura topiturii la suprainjectare și temperatura matriței. Presiunea de menținere și viteza de injectare având un efect de scădere al forței la rupere. Este evident și în cazul acestui cuplu de materiale, temperatura topiturii și a matriței la etapa de suprainjectare sunt parametrii ce au un rol important în obținerea unui anumit nivel al adeziunii dintre cele două materiale polimerice.

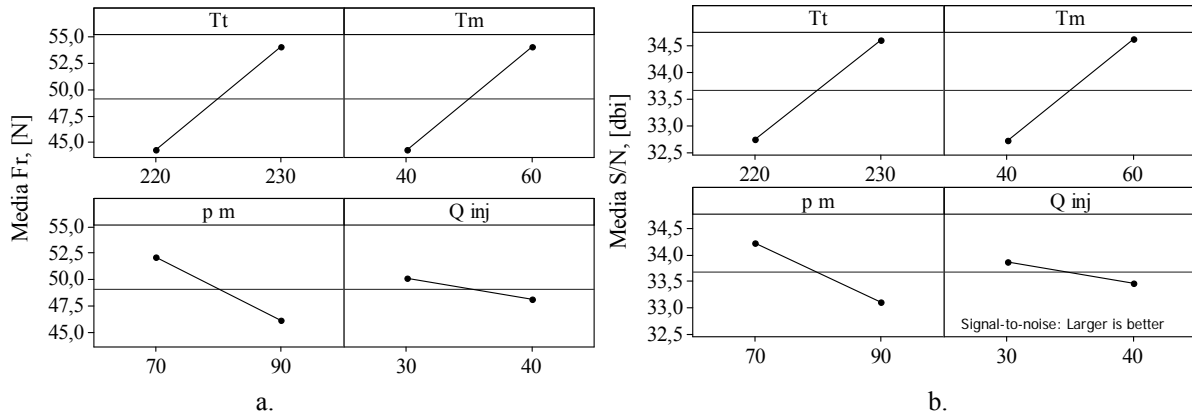


Figura 6.10. Graficul efectelor medii al parametrilor procesului de injectare asupra: a. F_r ; b. raportul S/N .

Tabelul 6.4.

Analiza varianței pentru F_r						
Sursă	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
T_t	1	381,6	381,6	381,6	37,45	0,002
T_m	1	392,37	392,37	392,37	38,5	0,002
p_m	1	141,12	141,12	141,12	13,85	0,014
Q_{inj}	1	16,19	16,19	16,19	1,59	0,263
$T_t * T_m$	1	131,24	131,24	131,24	12,88	0,016
$T_t * p_m$	1	9,39	9,39	9,39	0,92	0,381
$T_t * Q_{inj}$	1	3,24	3,24	3,24	0,32	0,597
$T_m * p_m$	1	10,27	10,27	10,27	1,01	0,362
$T_m * Q_{inj}$	1	20,68	20,68	20,68	2,03	0,214
$p_m * Q_{inj}$	1	4,41	4,41	4,41	0,43	0,54
Eroare	5	50,95	50,95	10,19		
Total	15	1161,48				
S = 3,19223		R-Sq = 95,61%		R-Sq(adj) = 86,84%		

Pentru determinarea parametrilor procesului de injectare și al interacțiunilor relevante în cazul studiului forței la rupere măsurate în cazul cuplului de materiale LDPE/MWCNT-LDPE se analizează valoarea termenului P din Tabelul 6.4. Astfel, se observa că doar T_t , T_m , p_m și $T_t * T_m$ influențează variabila de ieșire, F_r în sensul creșterii valorii forței. Corelând aceste informații cu cele din Figura 6.10 putem afirma că pentru maximizarea forței la rupere măsurate pentru acest cuplu de materiale trebuie crescute temperatura topiturii și a matriței și în același timp scăzute valorile presiunii de menținere și a vitezei de injectare.

Pentru obținerea modelului regresiei liniare al forței la rupere s-au considerat atât cei patru parametri (T_t , T_m , p_m) cât și interacțiunile dintre T_t și T_m , în urma analizei obținându-se următorul model:

$$F_r = -816,043 + 3,841 T_t + 13,383 T_m - 0,297 p_m - 0,057 T_t * T_m, [N] \quad (6.6)$$

S = 3.235; R-Sq = 90,09% - coeficient de corelație; R-Sq(adj) = 86,48% - coeficient de corelație ajustat

6.5. Măsurarea proprietăților electrice ale materialelor polimerice injectate

Unul din avantajele înglobării CNT în materiale polimerice este acela al proprietăților electrice ce îl poate conferi adiția de CNT-uri în matricea polimerică. În literatura de specialitate se observă creșterea proprietăților electrice ale materialelor polimerice ranforsate cu CNT odată cu creșterea concentrației de CNT [78].

S-a studiat influența temperaturii topirii și a matriței asupra conductivității electrice de volum a materialelor polimerice. Conductivitatea electrică de volum (σ) a fost calculată folosind relația

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{A \cdot R}, [\text{S/m}] \quad (6.3)$$

în care: ρ este rezistivitatea electrică de volum măsurată în Ω/m ; L - lungimea epruvetei sau distanța dintre electrozii de cupru $L=15 \times 10^{-3} \text{m}$; $A=5 \times 2 \times 10^{-6} \text{m}^2$ - aria secțiunii transversale a epruvetei; R - rezistența electrică măsurată de către aparatul de măsură în Ω .

Măsurarea rezistivității de volum și al conductivității electrice a fost realizată pe LDPE aditiv și LDPE/MWCNT pentru diferite valori ale temperaturii topirii la injectare. Măsurătorile au fost realizate cu ajutorul unui aparat special pentru măsurarea rezistenței electrice a materialelor izolatoare Megger BM 21/2, produs de AVO, Anglia. Schema de măsurare a rezistivității și a conductivității electrice este prezentată în Figura 6.11b. Probele au fost extrase din zona mediană (zona de măsurare) a epruvetelor pentru încercarea la tracțiune având o lungime de 15mm. Măsurarea proprietăților electrice s-a realizat pe o durată de 60 de secunde, aplicând o tensiune între electrozii aparatului de măsură de 1000, 2500 și respectiv 5000V.

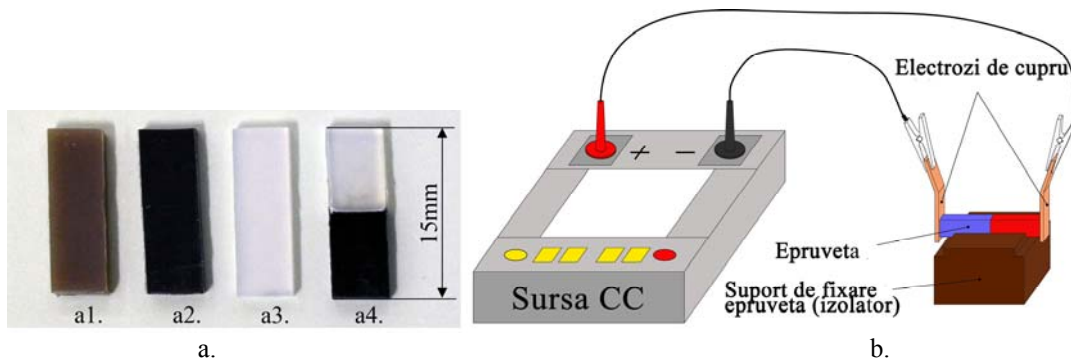


Figura 6.11. a. Epruvetele pentru măsurarea proprietăților electrice a materialelor polimerice; b. Schema de măsurare a rezistivității electrice [38, 122]

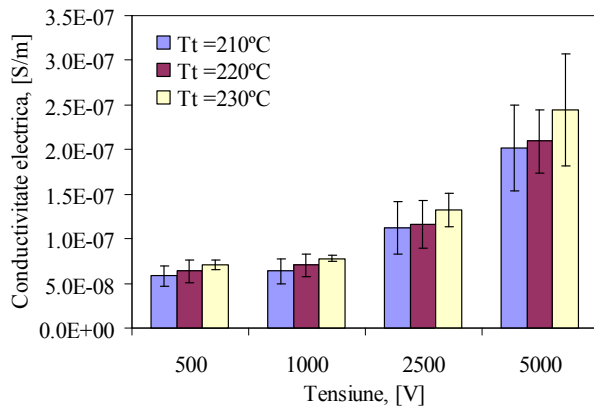


Figura 6.12. Variația conductivității electrice în cazul LDPE/MWCNT pentru T_m 60°C și trei valori ale temperaturii topirii [122]

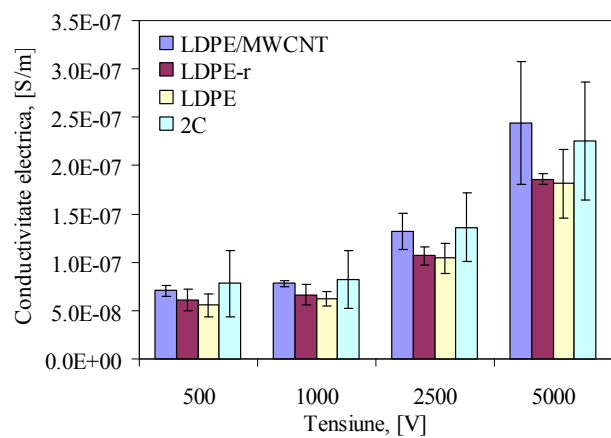


Figura 6.13. Variația conductivității electrice pentru LDPE/MWCNT, LDPE-r, LDPE și epruveta bicomponent [122]

În Figura 6.12, se observa ca, creșterea temperaturii topirii în cadrul procesului de injectare a LDPE/MWCNT produce o creștere a conductivității electrice ca efect al creșterii mobilității în topitură a nanotuburilor de carbon. De asemenea, pentru $T_t=230^\circ\text{C}$ se observă tendința de scădere a conductivității electrice odată cu creșterea tensiunii aplicate. De asemenea, se observă o tendință generală de creștere a conductivității electrice odată cu creșterea temperaturii matriței pentru LDPE/MWCNT, ceea ce înseamnă că o creștere a temperaturii matriței îmbunătățește orientarea nanotuburilor de carbon pe direcția de curgere a frontului de topitură.

În figura 6.13 este prezentată conductivitatea electrică a materialului nanocompozit măsurată pentru diferite valori ale tensiunii aplicate, în comparație cu matrița polimerică de bază în care au fost înglobate nanotuburile de carbon (LDPE-r), polietilena de joasă densitate utilizată la etapa de suprainjectare a epruvetelor bicomponent (LDPE) și epruveta bicomponent (2C). Temperatura topirii și a matriței a fost de 230°C respectiv 60°C. Se observă creșterea conductivității materialului nanocompozit având un maxim de 2,44E-07S/m.

6.6. Concluzii

A fost realizat un studiu experimental privind influența parametrilor procesului de injectare bicomponent asupra adeziunii dintre două materiale polimerice diferite LDPE/MWCNT și LDPE. S-a studiat influența temperaturii topitului și a temperaturii matriței, a vitezei de injectare și a presiunii de menținere la etapa de suprainjectare. De asemenea au fost măsurate proprietățile electrice ale materialului nanocompozit analizat.

Din studiul experimental realizat se desprind următoarele concluzii:

- Comportarea mecanică a reperelor obținute prin procesul de injectare al materialelor polimerice poate fi controlată prin intermediul parametrilor procesului de injectare. Ranforsarea cu 2,5wt% MWCNT induce valori diferite a maxim doi dintre parametri procesului de injectare, în cazul forței la rupere nivelul parametrilor procesului de injectare fiind același atât pentru LDPE-r cât și pentru LDPE MWCNT.

- Înglobarea a 2,5wt% MWCNT în LDPE produce îmbunătățiri reduse în ceea ce privește comportarea în domeniul elastic al materialului de bază. Îmbunătățirea comportamentului mecanic al reperelor din materiale polimerice ranforsate cu CNT-uri este în strânsă legătură cu procesul de injectare și configurația geometrică a reperelor. Orientarea CNT-urilor pe direcția de curgere a topitului de material în timpul procesului de injectare produce și această creștere a comportamentului mecanic. Datorită dimensiunilor epruvetei pentru încercarea la tracțiune folosite există posibilitatea obținerii unei orientări a nanotuburilor de carbon în interiorul epruvetei nesatisfăcătoare din punct de vedere al comportamentului mecanic.

- Analiza ANOVA a oferit informații privind influența parametrilor procesului de injectare (temperatura topitului, temperatura matriței, presiunea de menținere și viteza de injectare) asupra comportării mecanice a trei polietilene de joasă densitate diferite, LDPE-r, LDPE CNT și LDPE. Temperatura topitului este parametrul ce influențează, în sensul creșterii sau a scăderii, a valorilor forței la rupere, a modulului de elasticitate, a elongației la rupere și a elongației la curgere.

- Parametrii procesului de injectare ce au un rol semnificativ asupra adeziunii sunt în principal temperatura topitului și temperatura matriței. Presiunea de menținere și viteza de injectare produc o scădere a adeziunii prin inducerea unor tensiuni remanente la nivelul interfeței de contact a celor două componente polimerice.

- Măsurarea proprietăților electrice a evidențiat faptul că în cazul materialelor nanocompozite ranforsate cu MWCNT îmbunătățirea proprietăților electrice se poate realiza prin controlul temperaturii topitului și al matriței.

CAPITOLUL 7

Cercetări experimentale privind influența parametrilor de proces asupra adeziunii la injectarea bi-component a acrilonitril butadien stiren și poliuretan termoplastic

În acest capitol se vor prezenta rezultatele experimentale privind evaluarea adeziunii în cazul cuplului de materiale ABS-TPU. Pentru început s-au realizat teste de tracțiune pe epruvete monocomponent utilizând cele două materiale polimerice ABS și TPU în scopul determinării influenței parametrilor procesului de injectare asupra comportării mecanice a acestora. Pentru aceasta s-a generat un plan de experiment cu 11 linii de experimente pentru a observa cum influențează parametrii procesului de injectare comportarea mecanică a celor două materiale (vezi tabelul 3.9). Teste au fost realizate pe o mașină de încercat universală Testometric M350-AT utilizând o viteză de testare de 5mm/min.

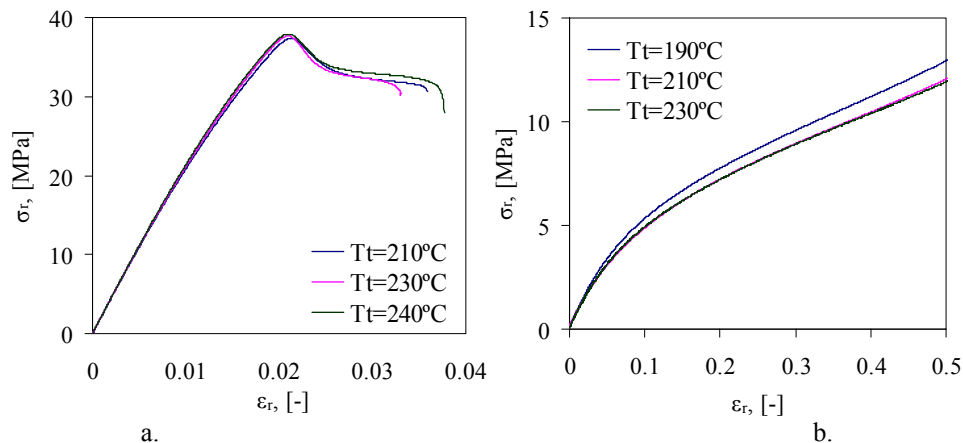


Figura 7.1. Graficele de variație tensiune-deformație la diferite valori ale temperaturii topitului pentru materialul: a. ABS; b. TPU.

În Figura 7.1a, se prezintă graficele de variație tensiune-deformație pentru ABS injectat la diferite valori ale temperaturii topiturii. După cum se observă nu există diferențe semnificative între cele trei curbe de variație. Influența temperaturii topiturii și a matriței este predominantă în zona de rupere a epruvetei monocomponent.

În cazul TPU datorită deformațiilor mari pe care acest material le poate susține, s-a atins limita maximă de deplasare a mașinii de încercat iar testele au fost oprite fără a determina tensiunea la rupere a acestuia. În Figura 7.1b se prezintă graficele de variație tensiune-deformație pentru TPU injectat la cele trei valori ale temperaturii topiturii. În cadrul studiului adeziunii dintre materialele polimerice prezentate mai sus se vor prezenta în continuare rezultate pentru cele trei cupluri de materiale studiate: ABS/ABS, TPU/TPU și ABS/TPU. Prin aplicarea acestei metodologii de realizare a studiului experimental se pot obține și informații cu privire la adeziunea materialelor de bază.

7.3. Rezultatele experimentale privind adeziunea la injectarea bicomponent a cuplului de materiale ABS/ABS – substrat ABS

Pentru a putea observa în mod direct influența parametrilor de injectare asupra adeziunii materialelor polimerice s-au realizat teste de tracțiune, folosind pentru început acrilonitril butadien stiren (ABS), atât în cazul injectării substratului cât și la suprainjectare. Astfel, substratul a fost injectat din ABS având parametrii de injectare $T_i=240^\circ\text{C}$, $T_m=50^\circ\text{C}$, $p_{mj}=100\text{MPa}$, $p_m=70\text{MPa}$, $t_m=10\text{s}$ și $t_f=35\text{s}$.

În Figura 7.2 sunt prezentate graficele de variație tensiune-deformație pentru cuplul de materiale ABS/ABS la diferite valori ale temperaturii topiturii de la etapa de suprainjectare. Se observă faptul că pentru acest cuplu creșterea temperaturii topiturii produce doar o creștere a tensiunii la rupere.

În Figura 7.3, se observă influența celor șase parametri ai procesului de injectare asupra forței la rupere și implicit asupra adeziunii. Astfel, creșterea temperaturii topiturii la suprainjectare (Figura 7.3a) produce o creștere a forței la rupere, lucru ce poate fi observat și în cazul temperaturii matriței (Figura 7.3b) cu precizarea că o creștere cu 40°C a temperaturii matriței la etapa de suprainjectare produce o creștere a forței la rupere de 78N iar temperatura topiturii de 328N.

Pentru presiunea de injectare (Figura 7.4b) se observă că forța la rupere crește pentru 70 și 105MPa și scade pentru valoarea maximă de 140MPa. Deducem de aici faptul că o creștere peste 105MPa a presiunii la injectare afectează în mod negativ adeziunea pentru acest cuplu de materiale.

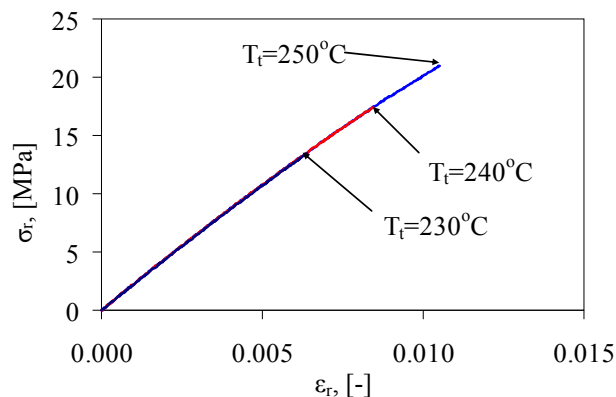


Figura 7.2. Graficele de variație tensiune-deformație reală pentru cuplul de materiale ABS/ABS pentru diferite valori ale temperaturii topiturii, $T_m=40^\circ\text{C}$, $Ra=0,4\mu\text{m}$

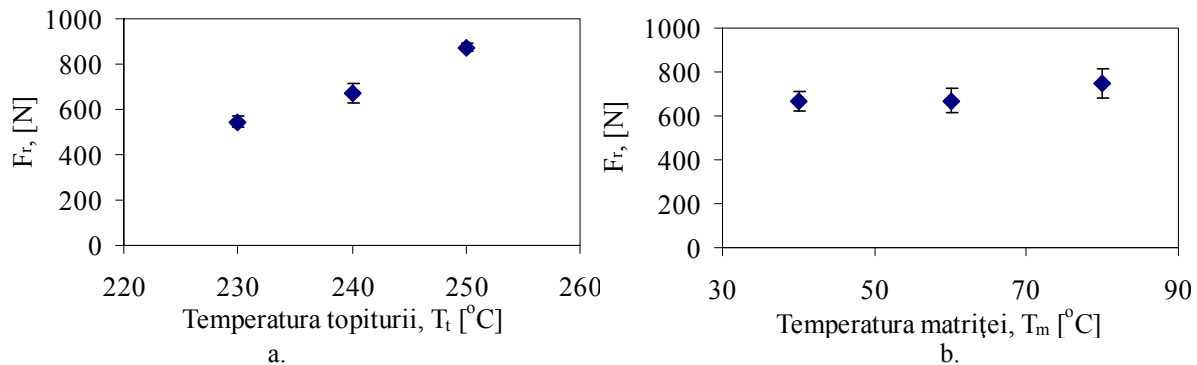


Figura 7.3. Graficul de variație al forței la rupere funcție de
a. Temperatura topiturii ($T_m=40^\circ\text{C}=\text{ct.}$); b. temperatura matriței ($T_i=230^\circ\text{C}=\text{ct.}$)

Creșterea rugozității suprafeței, a timpului de menținere și a timpului de răcire, conduce la o scădere ușoară a forței la rupere. Legătura dintre timpul de menținere și adeziune se face prin intermediul parametrului

presiune de menținere, astfel o durată mai mare a etapei de menținere poate produce apariția unor tensiuni reziduale la nivelul interfeței ca efect al presiunii de menținere.

Analiza morfologică a suprafeței de la interfața ABS/ABS, după rupere, pentru $T_f=230^\circ\text{C}$, 250°C și $R_a=0,4\mu\text{m}$ și $32\mu\text{m}$ este prezentată în Figura 7.5. Pentru rugozitatea suprafeței substratului de $0,4\mu\text{m}$ pot fi observate pe întreg domeniul de temperaturi ale topiturii ruperi de material de pe suprafața substratului. Se observă faptul că, și în cazul temperaturii de 250°C , morfologia inițială a substratului la interfață este încă vizibilă. Ruperile de material au avut loc în componenta suprainjectată. Ruperile de material sunt localizate la limita superioară a asperităților prezente pe suprafața substratului. Rugozitatea suprafeței are o influență redusă asupra adeziunii cuplului de materiale ABS/ABS deoarece prin creșterea rugozității în timpul procesului de injectare pot apărea goluri de aer la nivelul suprafeței și în același timp se obține o creștere a suprafeței de contact dintre cele două componente polimerice. Creșterea suprafeței de contact are ca efect o creștere a adeziunii mecanice și dacă sunt create condițiile necesare se poate crește și nivelul adeziunii datorat fenomenului de difuziune. Astfel, adeziunea dintre cele două componente este o combinație între adeziune mecanică și difuziune.

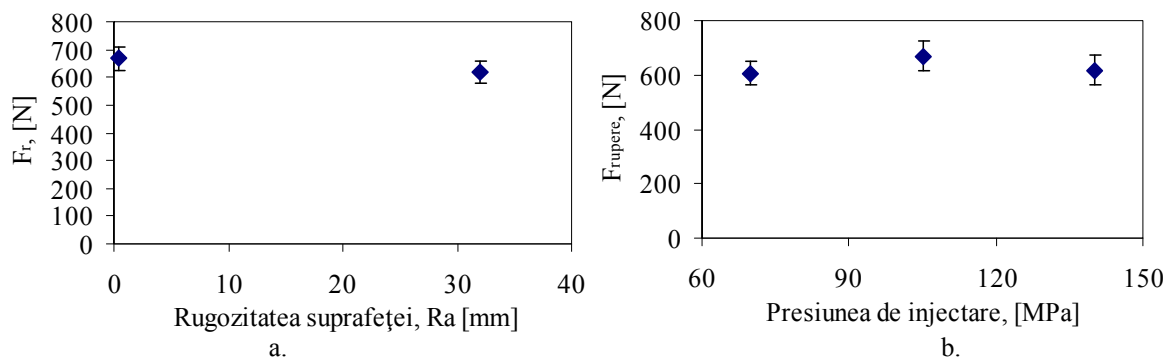


Figura 7.4. Graficul de variație al forței la rupere funcție de a. rugozitatea suprafeței; b. presiunea de injectare ($T_f=230^\circ\text{C}=\text{ct}$, $T_m=40^\circ\text{C}=\text{ct}$.)

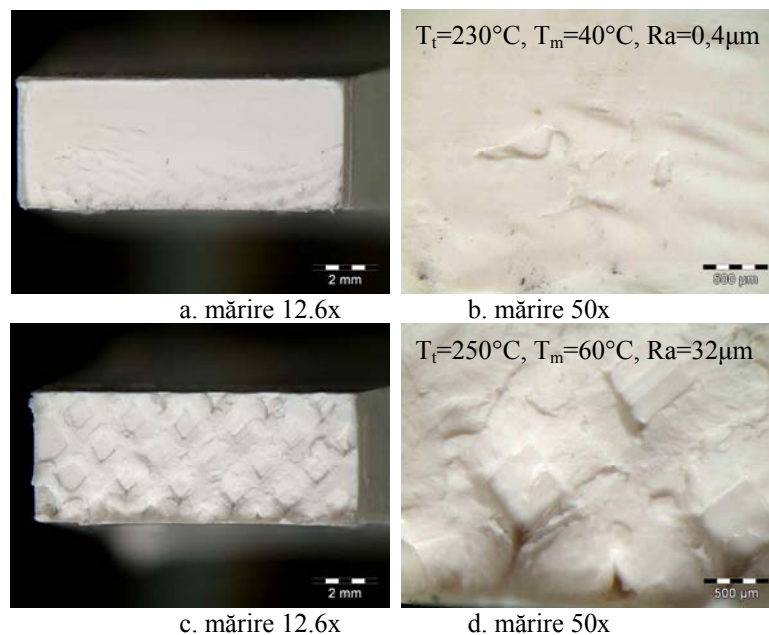


Figura 7.5. Analiza morfologică a interfeței după încercarea la tracțiune

7.3.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii cuplului ABS/ABS

Aplicăm metoda Taguchi rezultatelor experimentale pentru a stabili care sunt efectele medii ale parametrilor procesului de injectare asupra F_r și pentru a stabili nivelul optim al fiecărui parametru pentru maximizarea forței la rupere. Mai mult se va face și analiza tuturor interacțiunilor dintre parametri pentru a determina dacă există influențe semnificative între anumiți parametri.

Conform informațiilor prezentate în Figura 7.6 forța la rupere crește odată cu creșterea rugozității suprafeței de la interfață, a temperaturii topiturii și a temperaturii matriței la suprainjectare. Presiunea de injectare, timpul de menținere și timpul de răcire nu influențează semnificativ valoarea tensiunii la rupere.

Pentru determinarea influenței parametrilor procesului de injectare și al interacțiunilor relevante în cazul analizei forței la rupere se analizează valoarea termenului P din Tabelul 7.1. Dacă valoarea acestui termen este mai mică sau egală cu 0,05 (nivelul de semnificație α) atunci parametrul sau interacțiunea respectivă are un efect semnificativ asupra valorii F_r . Astfel, se observă că interacțiunile dintre cei trei parametri nu sunt semnificative. Din Tabelul 7.1 analiza ANOVA reiese că parametrii procesului de injectare care au un aport semnificativ asupra forței la rupere F_r sunt rugozitatea suprafeței de la interfață, temperatura topiturii și temperatura matriței la suprainjectare.

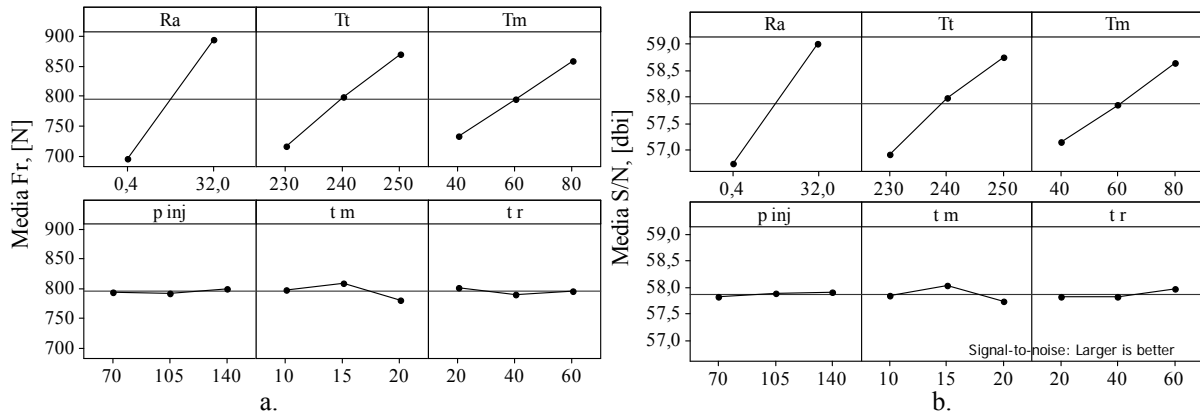


Figura 7.6. Graficul efectelor medii al parametrilor procesului de injectare asupra:
a. F_r ; b. raportul S/N.

Tabelul 7.1.

Analiza varianței pentru F_r

Sursa	DF	Seq SS	Adj SS	Seq MS	F	P	P%	Semnificativ
Ra	1	362597	77633	362597	180,44	0,000	54.386	DA
T_t	2	146123	146123	73061	36,36	0,000	21.917	DA
T_m	2	96005	25620	48003	23,89	0,000	14.400	DA
p_{inj}	2	359	3602	180	0,09	0,915	0.054	NU
t_m	2	5213	2355	2606	1,30	0,298	0.782	NU
t_r	2	773	3721	387	0,19	0,827	0.116	NU
$Ra * T_t$	2	3201	1299	1600	0,80	0,466	0.480	NU
$T_t * T_m$	4	16267	16267	4067	2,02	0,134	2.440	NU
Eroare	18	36170	36170	2009			5.425	NU
Total	35	666707						

S = 44,8270 R-Sq = 94,57% R-Sq(adj) = 89,45%

Utilizând metoda regresiei liniare se poate obține un model asemănător cu cel prezentat în ecuația (3.27). Astfel, în urma estimării parametrilor în Minitab, pentru cuplul de materiale ABS/ABS s-a obținut ecuația:

$$F_r = -1367,87 + 6,3519 Ra + 7,79494 T_t + 3,16227 T_m, [N] \quad (6.1)$$

pentru care s-a obținut R-Sq = 90,66% și R-Sq(adj) = 89,78%.

7.4. Rezultatele experimentale privind adeziunea la injectarea bicomponent a cuplului de materiale TPU/TPU – substrat TPU

Pentru a putea observa în mod direct influența parametrilor de injectare asupra adeziunii materialelor polimerice s-au realizat teste de tracțiune, folosind pentru început poliuretan termoplastice (TPU), atât în cazul injectării substratului cât și la suprainjectare. Astfel, substratul a fost injectat din TPU având parametrii de injectare $T_t=240^\circ\text{C}$, $T_m=40^\circ\text{C}$, $p_{inj}=100\text{MPa}$, $p_m=70\text{MPa}$, $t_m=10\text{s}$ și $t_r=35\text{s}$.



Figura 7.7. Epruveta bicomponent din TPU/TPU după testarea la tracțiune

În Figura 7.7 este prezentată o epruvetă bicomponent după încercarea la tracțiune. Se observă faptul că ruperea s-a produs la interfața de separație substrat-suprainjectat. În Figura 7.8 sunt prezentate graficele de variație tensiune-deformație pentru cuplul de materiale TPU/TPU la diferite valori ale temperaturii topiturii de la

etapa de suprainjectare. Se observă faptul că pentru acest cuplu creșterea temperaturii topiturii produce doar o creștere a tensiunii la rupere.

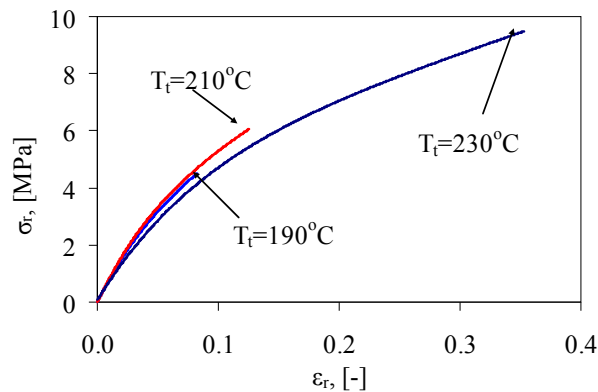


Figura 7.8. Graficele de variație tensiune-deformație reală pentru cuplul de materiale ABS/ABS pentru diferite valori ale temperaturii topiturii, $T_m=40^\circ\text{C}$, $R_a=0,4\mu\text{m}$

7.4.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii cuplului TPU/TPU

În Figura 7.9 sunt prezentate efectele medii pentru forța la rupere și raportul S/N. Forța la rupere crește odată cu creșterea temperaturii topiturii și a temperaturii matriței la suprainjectare. Rugozitatea suprafeței substratului și timpul de menținere produc o scădere a forței la rupere.

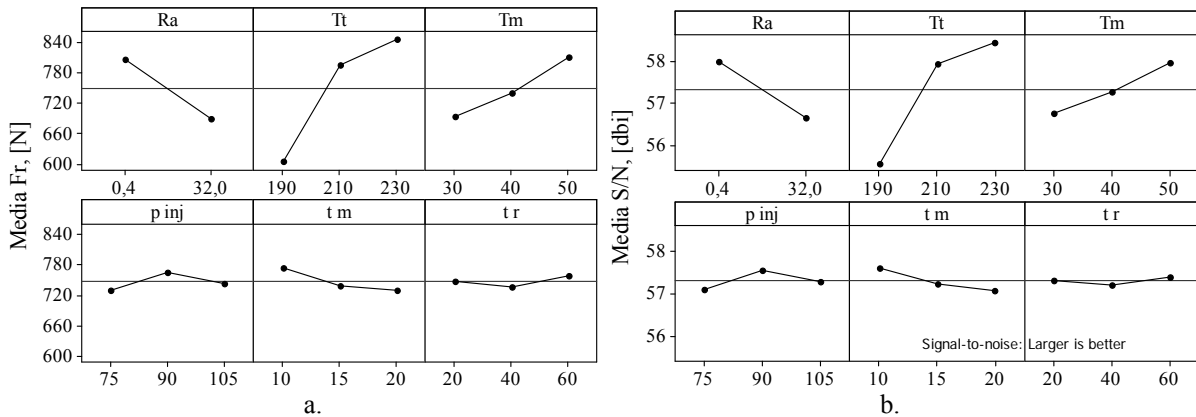


Figura 7.9. Graficul efectelor medii al parametrilor procesului de injectare asupra:
a. F_r ; b. raportul S/N.

Tabelul 7.2.

Analiza varianței pentru F_r								
Sursa	DF	Seq SS	Adj SS	Seq MS	F	P	P%	Semnificativ
Ra	1	123078	21415	123078	31,07	0,000	17.091	DA
T_t	2	388616	388616	194308	49,05	0,000	53.964	DA
T_m	2	84406	29789	42203	10,65	0,001	11.721	DA
p_{inj}	2	7761	20955	3881	0,98	0,395	1.078	NU
t_m	2	13365	14006	6682	1,69	0,213	1.856	NU
t_r	2	3202	1641	1601	0,40	0,673	0.445	NU
$R_a * T_t$	2	6955	8827	3478	0,88	0,433	0.966	NU
$T_t * T_m$	4	21444	21444	5361	1,35	0,289	2.978	NU
Eroare	18	71313	71313	3962			9.903	NU
Total	35	720140						

$S = 62,9430$ $R-Sq = 90,10\%$ $R-Sq(adj) = 80,74\%$

Pentru acest cuplu de materiale rugozitatea are un rol semnificativ asupra adeziunii însă efectul negativ deoarece în timpul procesului de suprainjectare presiunea de injectare deformează suprafața de contact dintre cele două componente polimerice. Presiunea de injectare crește nivelul adeziunii pentru valori cuprinse ale presiunii între 75 și 90MPa. În cazul în care presiunea de injectare este de 105MPa s-a observat o tendință de scădere a adeziunii.

Se analizează valoarea termenului P din Tabelul 7.2 și se stabilesc parametrii procesului de injectare și interacțiunile semnificative asupra valorii F_r . Astfel, se observă că interacțiunile dintre cei trei parametri nu sunt semnificative. Din analiza ANOVA, Tabelul 7.2., reiese că parametrii procesului de injectare care au un aport semnificativ asupra forței la rupere F_r sunt rugozitatea suprafeței de la interfață 17,09%, temperatura topiturii 53,96% și temperatura matriței la suprainjectare 11,72%.

Utilizând metoda regresiei liniare, pentru cuplul de materiale TPU/TPU, s-a obținut ecuația:

$$F_r = -695,677 - 3,701 R_a + 6,039 T_t + 5,882 T_m, \text{ [N]} \quad (6.2)$$

pentru care s-a obținut $R\text{-Sq} = 77,24\%$ și $R\text{-Sq}(\text{adj}) = 75,11\%$.

Raportul de determinare arată ce procent din varianța forței la rupere poate fi atribuit factorilor semnificativi (R_a , T_t și T_m). $R\text{-Sq}$ are valoarea 0,7724, fapt ce relevă că aproximativ 77,24% din forța la rupere se datorează variației parametrilor procesului de injectare. Pentru această ecuație eroarea calculată pentru toate cele 36 de linii de experiment este de maxim 18,96%.

7.5. Rezultatele experimentale privind adeziunea la injectarea bicomponent a cuplului de materiale ABS/TPU – substrat ABS

Pentru a putea observa în mod direct influența parametrilor de injectare asupra adeziunii materialelor polimerice s-au realizat teste de tracțiune, folosind pentru început acrilonitril butadien stiren (ABS), atât în cazul injectării substratului cât și la suprainjectare. Astfel, substratul a fost injectat din ABS având parametrii de injectare $T_t=240^\circ\text{C}$, $T_m=50^\circ\text{C}$, $p_{inj}=100\text{MPa}$, $p_m=70\text{MPa}$, $t_m=10\text{s}$ și $t_r=35\text{s}$.

În Figura 7.10 este prezentată o epruvetă bicomponent după încercarea la tracțiune. Se observă faptul că ruperea s-a produs la interfața de separație substrat-suprainjectat.

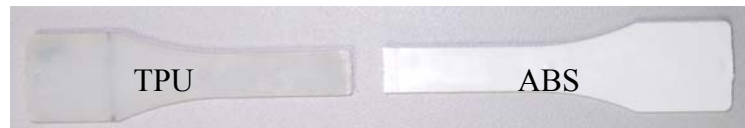


Figura 7.10. Epruveta bicomponent din ABS/TPU după testarea la tracțiune

Creșterea temperaturii topiturii la suprainjectare (Figura 7.11a) produce o creștere a forței la rupere lucru ce poate fi observat și în cazul temperaturii matriței (Figura 7.11b) cu precizarea că o creștere cu 40°C a temperaturii matriței la etapa de suprainjectare produce o creștere a forței la rupere de 55,32N iar temperatura topiturii de 49,31N.

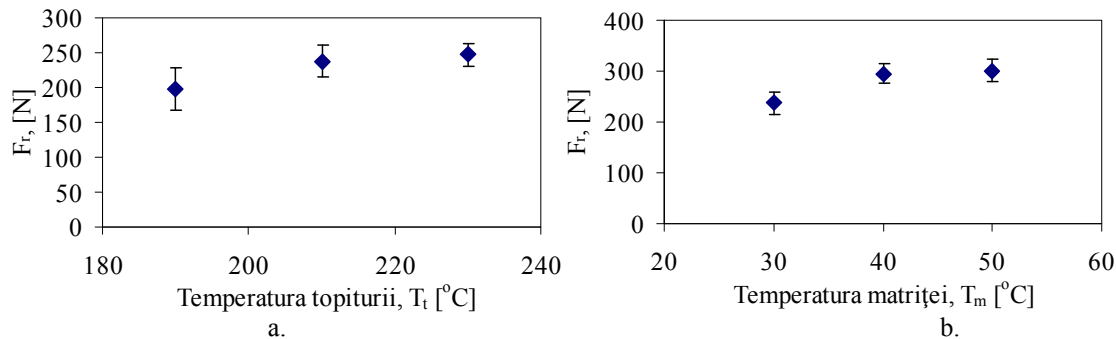


Figura 7.11. Graficul de variație al forței la rupere funcție de a. temperatura topiturii; b. temperatura matriței

În ceea ce privește presiunea de injectare, forța la rupere crește odată cu creșterea presiunii la injectare. Pentru valoarea presiunii de injectare de 95MPa forța la rupere scade. Creșterea rugozității suprafeței, a timpului de menținere și a timpului de răcire produce o creștere a forței la rupere.

Analiza morfologică a suprafeței de la interfața ABS/TPU, după rupere este prezentată în Figura 7.12. Pentru rugozitatea suprafeței substratului de $0,4\mu\text{m}$ pot fi observate pe întreg domeniul de temperaturi ale topiturii, ruperi de material de pe suprafața substratului. Astfel, apariția difuziunii la interfață poate fi considerată chiar și pentru temperatura topiturii și a matriței de 190°C respectiv 40°C . Ruperile de material au avut loc sunt localizate pe suprafața de contact de la interfață. Ruperile de material sunt localizate la limita superioară a asperităților prezente pe suprafața substratului. Rugozitatea suprafeței are o influență redusă asupra adeziunii cuplului de materiale ABS/TPU deoarece prin creșterea rugozității în timpul procesului de injectare pot apărea goluri de aer la nivelul suprafeței și în același timp se obține o creștere a suprafeței de contact dintre cele două componente polimerice. Creșterea suprafeței de contact are ca efect o creștere a adeziunii mecanice și dacă sunt create condițiile necesare se poate crește și nivelul adeziunii datorat fenomenului de difuziune. Și în acest caz adeziunea dintre cele două componente din punct de vedere al microscopiei optice este o combinație între adeziune mecanică și difuziune.

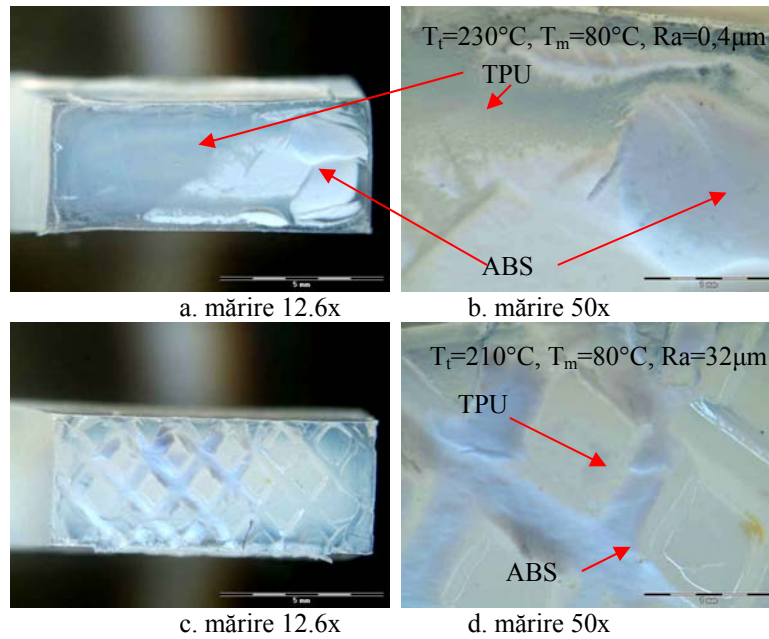


Figura 7.12. Analiza morfologică a interfeței după încercarea la tracțiune

7.5.1. Model experimental al forței de rupere, ca indice al adeziunii cuplului ABS/TPU

Conform informațiilor prezentate în Figura 7.13 forța la rupere crește odată cu creșterea rugozității suprafeței de la interfață, a temperaturii topirii și a temperaturii matriței la suprainjectare. Presiunea de injectare, timpul de menținere și timpul de răcire nu influențează semnificativ valoarea forței la rupere.

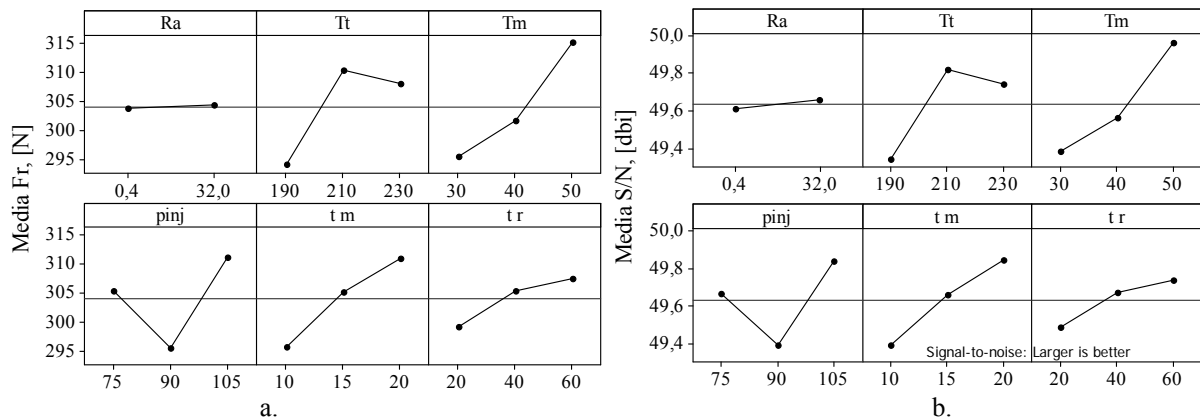


Figura 7.13. Graficul efectelor medii al parametrilor procesului de injectare asupra:
a. F_r ; b. raportul S/N.

Pentru determinarea influenței parametrilor procesului de injectare și al interacțiunilor relevante în cazul analizei forței la rupere se analizează valoarea termenului P din Tabelul 7.3. Dacă valoarea acestui termen este mai mică sau egală cu 0,05 (nivelul de semnificație α) atunci parametrul sau interacțiunea respectivă are un efect semnificativ asupra valorii F_r . Astfel, se observă că interacțiunile dintre parametrii procesului de injectare nu sunt semnificative.

Din analiza ANOVA, Tabelul 7.3, reiese că parametrii procesului de injectare care au un aport semnificativ asupra forței la rupere, F_r , sunt temperatura topirii și temperatura matriței la suprainjectare.

În urma estimării parametrilor în Minitab, pentru cuplul de materiale ABS/TPU s-a obținut ecuația:

$$F_r = 192,536 + 6,827 \cdot Ra - 0,012 \cdot T_t + 2,074 \cdot T_m + 2,006 \cdot p_{inj} - 13,542 \cdot t_m - 0,054 \cdot t_r - 0,015 \cdot Ra \cdot T_t - 0,084 \cdot Ra \cdot T_m - 0,035 \cdot Ra \cdot t_m + 0,005 \cdot Ra \cdot t_r - 0,009 \cdot T_t \cdot p_{inj} + 0,07 \cdot T_t \cdot t_m, [N] \quad (6.3)$$

pentru care s-a obținut $R-Sq = 51,74\%$ și $R-Sq(adj) = 26,56\%$.

Raportul de determinare ne arată ce procent din variația forței la rupere poate fi atribuit factorilor semnificativi (R_a , T_t și T_m). În cazul nostru acesta are valoarea 0,5174, fapt ce relevă că aproximativ 51,74% din forța la rupere se datorează variației parametrilor procesului de injectare. Pentru această ecuație eroarea calculată pentru toate cele 36 de linii de experiment este de maxim 17,16%.

În Figura 7.14 se observă diferențele nivelului de adeziune obținut, funcție de cuplul de materiale analizat. Pentru cuplurile ABS/ABS și TPU/TPU plaja de valori pentru forța la rupere măsurată în aceste două

cazuri este cuprinsă între 517,887N și 1090,88N. Mai mult, valoarea medie a forței la rupere determinată pentru epruvetele monocomponent din ABS este de 1088,89N și se poate observa că atât în cazul cuplului ABS/ABS cât și pentru TPU/TPU forța la rupere este situată sub această valoare. În cazul cuplului de materiale ABS/TPU se observă o scădere semnificativă de mai bine de 50% a valorii forței la rupere și implicit a adeziunii dintre cele două materiale. În același timp, se observă tendința de creștere/scădere a valorii forței la rupere pe parcursul planului de experimente în cazul cuplurilor de materiale ABS/ABS și TPU/TPU.

Tabelul 7.3

Analiza varianței pentru F_r								
Sursa	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P	P%	Semnificativ
Ra	1	26,7	84,5	84,5	0,35	0,571	0,155	NU
T_t	2	2453,4	2384,8	1192,4	4,93	0,04	14,270	DA
T_m	2	2294,4	1705,4	852,7	3,52	0,08	13,345	DA
p_{inj}	2	910,1	1443,4	721,7	2,98	0,108	5,294	NU
t_m	2	1596,3	675,5	337,7	1,4	0,302	9,285	NU
t_r	2	658,4	116	58	0,24	0,792	3,830	NU
$T_t * T_m$	4	4230,8	2109,6	527,4	2,18	0,162	24,608	NU
$T_t * p_{inj}$	4	373,2	409,5	102,4	0,42	0,788	2,171	NU
$T_m * p_{inj}$	4	2073,4	1341,7	335,4	1,39	0,321	12,060	NU
$T_m * t_m$	4	639,6	639,6	159,9	0,66	0,636	3,720	NU
Eroare	8	1936,5	1936,5	242,1			11,264	
Total	35	17192,6					100	

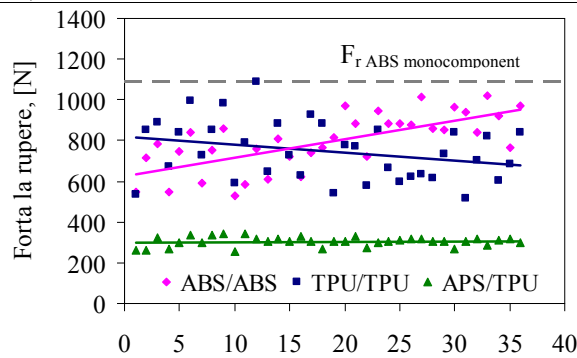


Figura 7.14. Forța la rupere determinată pentru cele trei cupluri de materiale

Scăderea (pentru cuplul TPU/TPU) sau creșterea (pentru cuplul ABS/ABS) forței are loc la momentul creșterii valorii rugozității suprafeței substratului. Răspunsul diferit al celor două cupluri de materiale este dat de structura și tipul materialelor polimerice. La suprainjectarea TPU, în cazul, cuplului de materiale TPU/TPU presiunea de injectare produce o deformare a suprafeței substratului anulând efectul rugozității asupra adeziunii. Mai mult, tensiunile reziduale induse la interfața substratului conduc la scăderea adeziunii. Efectul presiunii în timpul procesului de injectare a fost observat și de către Candal et al. [92]. Așa cum s-a văzut din graficele efectelor medii pentru cuplurile ABS/ABS și TPU/TPU rugozitatea suprafeței influențează adeziunea. În cazul cuplului ABS/ABS rugozitatea suprafeței de contact de la interfață crește și implicit adeziunea. În cazul cuplului de materiale TPU/TPU rugozitatea suprafeței nu influențează adeziunea. Datorită comportamentului elastic al polimerului, la etapa de suprainjectare morfologia suprafeței și implicit rugozitatea suprafeței poate suferi deformații ca efect al acțiunii la suprafața de contact a presiunilor din timpul procesului de injectare.

7.7. Evaluarea adeziunii dintre cuplul de materiale ABS/TPU prin încercarea la delaminare

O încercare specifică evaluării adeziunii dintre doi polimeri este încercarea la delaminare. Utilizând testele la delaminare ($v=254\text{mm/min}$) s-a determinat rezistența la delaminare dintre cele două materiale ca fiind raportul dintre forța medie de delaminare măsurată și lățimea epruvetei.

În Figura 7.15 este prezentat graficul de variație forță-deplasare pentru o epruvetă bicomponent injectată la $T_t=190^\circ\text{C}$, $T_m=30^\circ\text{C}$ și $T_t=230^\circ\text{C}$, $T_m=50^\circ\text{C}$. Se observă astfel că pentru $T_t=190^\circ\text{C}$, $T_m=30^\circ\text{C}$ graficul de variație forță-deplasare prezintă puncte de maxim și minim care reprezintă zone de delaminare specifice unei delaminări de tip coeziv (punctele de maxim) sau de tip adeziv (punctele de minim). Mai mult pentru $T_t=190^\circ\text{C}$, $T_m=30^\circ\text{C}$ forța de delaminare măsurată variază într-un interval cuprins între 27,98N și 65,58N pe aproximativ tot intervalul de delaminare. Creșterea temperaturii topiturii și a matriței produce o uniformizare a graficului de variație forță-deplasare, punctele de minim/maxim nefiind întâlnite. Forța de delaminare măsurată în acest caz are o tendință de creștere odată cu evoluția încercării la delaminare datorita faptului că din motive tehnice zona

de prindere a epruvetei a fost stabilită în partea opusă digului. Astfel, era de așteptat ca valoarea forței măsurate să crească în timpul delaminării ca efect al răcirii diferențiate pe lungimea epruvetei. Se observă totuși că pe intervalul 0-50mm variația forței este mai mică și ar putea fi considerată constantă.

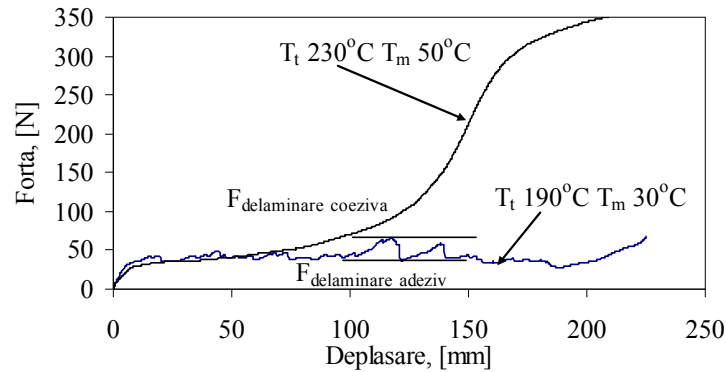


Figura 7.15. Graficele de variație forță-deplasare pentru cuplul de materiale ABS/TPU la diferite valori ale temperaturii topirii și ale matriței

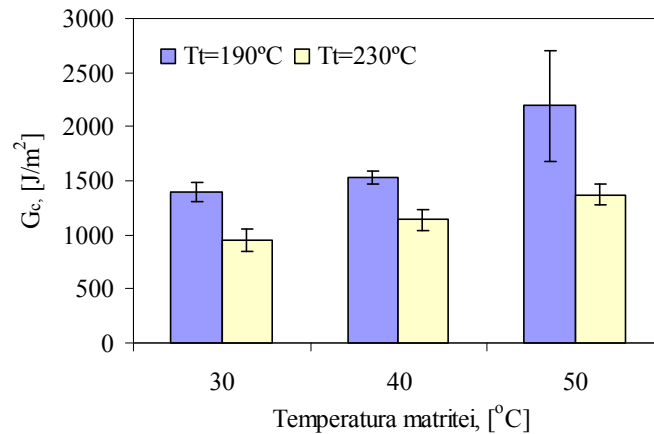


Figura 7.16. Graficul de variație al tenacității la rupere cu temperatura matriței la diferite valori ale temperaturii topirii

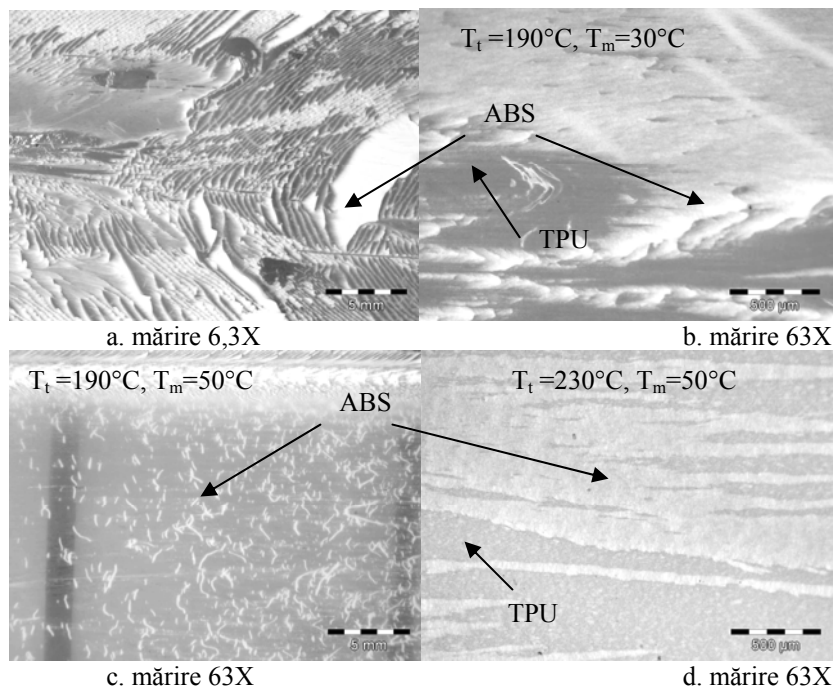


Figura 7.17. Analiza morfologică a interfeței după încercarea la delaminare

Tenacitatea la delaminare a fost determinată având la bază protocolul pentru determinarea tenacității la delaminare al L.F. Kawashita și D.R. Moore, ICPeel Digitised Stress-Strain (2007). Rezultatele obținute în urma încercărilor la delaminare au fost utilizate pentru determinarea tenacității la rupere G_C . În Figura 7.16 este prezentată variația tenacității la rupere funcție de temperatura topiturii și temperatura matriței. Creșterea temperaturii topiturii la suprainjectare conduce la o scădere a tenacității la delaminare în timp ce temperatura matriței are un efect de creștere al tenacității cu creșterea valorii acestui parametru.

În Figura 7.17 este prezentată analiza morfologică a suprafeței de la interfață pentru epruvetele supuse la încercarea de delaminare. Astfel, în Figura 7.17 a, b pentru temperaturi ale topiturii de 190°C, 30°C temperatura matriței se pot observa zone multiple pe suprafața TPU în care se regăsesc ruperi de ABS (substrat). Creșterea temperaturii matriței la etapa de suprainjectare conduce la apariția pe interfață a unor formațiuni de ABS având o orientare generală perpendiculară pe direcția de aplicare a forței de delaminare (Figura 7.17 b,c). La valoarea maximă a temperaturii topiturii și a matriței pe suprafața de contact a celor două materiale apar zone continue de ABS orientate pe direcția de aplicare a forței.

7.8. Concluzii

A fost realizat un studiu experimental privind influența parametrilor procesului de injectare bicomponent asupra adeziunii dintre două materiale polimerice diferite ABS și TPU evaluată din punct de vedere al forței la rupere. A fost analizată influența parametrilor: temperatura topiturii, temperatura matriței, presiunea de injectare, timpul de menținere, timpul de răcire corespunzător etapei de suprainjectare cât și influența rugozității suprafeței de contact. De asemenea prin realizarea tuturor combinațiilor s-a observat și influența ordinii de injectare asupra adeziunii obținute la injectare bicomponent.

Din studiul experimental realizat se desprind următoarele concluzii:

- Utilizând analiza ANOVA și regresia liniară multiplă au fost stabiliți parametrii ce au un efect semnificativ asupra adeziunii și mai mult au fost obținute ecuațiile regresiei liniare multiple ce fac legătura între parametrii semnificativi ai procesului de injectare și forța la rupere. Adeziunea la interfața ABS/TPU obținută prin intermediul procesului de injectare bicomponent este cu 50-60% mai mică decât adeziunea măsurată la interfața dintre ABS/ABS și TPU/TPU.
- În cazul cuplului de materiale TPU/TPU rugozitatea suprafeței a avut un efect de scădere a adeziunii (forța la rupere). Datorită proprietăților elastice ale TPU, în timpul suprainjectării, se produce anularea/reducerea rugozității suprafeței substratului prin deformarea locală a suprafeței ca efect al acțiunii presiunilor din cadrul procesului de injectare.
- Adeziunea în cazul cuplului de materiale ABS/TPU poate fi mărită prin creșterea temperaturii topiturii și a matriței la etapa de suprainjectare. În același timp presiunea de injectare produce o creștere a adeziunii. Timpul de menținere și de răcire de asemenea cresc nivelul adeziunii. Creșterea timpului de menținere are ca efect o creștere a timpului în care difuziunea poate avea loc prin aportul de material retopit în apropierea interfeței dintre cele două materiale. O analiză generală privind efectele parametrilor procesului de injectare asupra adeziunii obținută pentru cele 3 cupluri de materiale polimerice este prezentată în Tabelul 7.4.

Tabelul 7.4

Cuplul de materiale	Influența parametrilor procesului de injectare asupra adeziunii					
	Parametrii procesului de injectare analizați					
	Ra, [μm]	T_t , [$^{\circ}\text{C}$]	T_m , [$^{\circ}\text{C}$]	p_{ini} , [MPa]	t_m , [s]	t_r , [s]
ABS/ABS	↗	↗	↗	↘	↘	↘
TPU/TPU	↘	↗	↗	↗	↘	↘
ABS/TPU	↗	↗	↗	↗	↘	↘

- Din evaluarea adeziunii din punct de vedere al tenacității la delaminare a reieșit că temperatura matriței la etapa de suprainjectare este parametrul principal care conduce la o creștere a tenacității. În același timp temperatura topiturii are o tendință de creștere ușoară a tenacității. Reducerea efectului temperaturii topiturii întâlnit în cazul injectării bicomponent a epruvetelor de tip placă este datorat nivelului ridicat al transferului termic dintre topitură și pereții matriței în timpul etapei de umplere. Mai mult, forța la delaminare măsurată experimental nu este constantă ci variază cu distanța față de dig (punctul de intrare al topiturii polimerice în cavitatea matriței).

CAPITOLUL 8

Concluzii generale și contribuții personale

8.1. Concluzii generale

Lucrarea abordează un subiect important în domeniul injectării bicomponent a materialelor polimerice, și anume studiul adeziunii a trei cupluri de materiale polimerice injectate în condiții diferite, atât din punct de vedere al regimului de proces, cât și al condițiilor de contact la interfață.

Necesitatea studierii adeziunii la interfața dintre doi polimeri diferiți a apărut datorită avantajelor pe care procesul de injectare bicomponent le prezintă pentru industrie. Utilizarea acestui proces de fabricare elimină operațiile de asamblare a reperelor injectate și în același timp necesitatea utilizării adezivilor în cadrul proceselor de fabricare. Aplicabilitatea acestui proces de injectare particular este răspândită în domenii largi ale industriei.

Abordarea temei propuse a presupus modelarea și simularea proceselor, planificarea experimentelor și verificarea experimentală a concluziilor enunțate.

Adeziunea, la injectarea bicomponent, a materialelor polimerice, a fost studiată pentru un număr de cinci materiale polimerice distincte, LDPE, HDPE, LDPE/MWCNT, ABS, TPU, din categoria poliolefinelor și a copolimerilor. Adeziunea a fost analizată din punct de vedere al influenței parametrilor procesului de injectare, al ordinii de injectare a materialelor polimerice și a rugozității suprafeței de contact de la interfață (R_a). Astfel, s-a analizat efectul temperaturii topiturii (T_t), a temperaturii matriței (T_m), a presiunii de injectare (p_{inj}), a debitului de injectare (Q_{inj}), a presiunii de menținere (p_m), a timpului de menținere (t_m) și al timpului de răcire (t_r).

Modelarea numerică în mediul Matlab a transferului termic la interfața dintre doi polimeri a făcut posibilă determinarea temperaturii de procesare minime astfel încât retopirea suprafeței substratului în timpul etapei de suprainjectare să fie posibilă. Rezultatele prezentate au evidențiat că lungimea zonei de retopire variază în funcție de nivelul temperaturii topiturii (T_t), la etapa de suprainjectare. De asemenea, și temperatura matriței, (T_m), favorizează o creștere a temperaturii la interfață și implicit produce o creștere a timpului de difuziune intermoleculară prin scăderea transferului termic dintre topitură și matriță.

Fenomenul de difuzie apare în cazul cuplurilor de materiale LDPE-HDPE și ABS-TPU și joacă un rol important în obținerea unui nivel ridicat al adeziunii la injectarea bicomponent. Prima condiție, în obținerea difuziei, este atingerea temperaturii de tranziție sau a temperaturii de topire a substratului la momentul suprainjectării. Un alt parametru important al procesului de difuziune este timpul de difuziune. Reducerea acestuia determină obținerea unor cupluri de materiale caracterizate prin adeziuni slabe. Creșterea timpului de difuzie se realizează prin controlul temperaturii de procesare a polimerului suprainjectat (T_t) și a temperaturii matriței (T_m). Deoarece modelul realizat generează profilul temperaturii la interfața solid-topitură fără a ține cont de toate condițiile de procesare (presiune, rugozitate la interfața, viteză de injectare etc.) s-a realizat simularea injectării bicomponent pentru cele patru cupluri de material folosind metoda elementelor finite.

Analiza cu elemente finite, utilizând mediul Autodesk Moldflow Insight, pentru simularea procesului de suprainjectare a oferit posibilitatea studiului distribuției câmpului de temperaturi la interfața de contact dintre polimerii analizați. S-a observat că temperatura topiturii la interfață, în etapa de suprainjectare, este influențată de nivelul temperaturii topiturii (T_t). Valoarea determinată a temperaturii la interfață reprezintă 56% și 60% din temperatura topiturii suprainjectatului, (T_t), pentru cuplurile de materiale LDPE-HDPE și respectiv ABS-TPU. Coeficientul de transfer termic al celor două materiale joacă un rol important în atingerea temperaturii de topire a substratului. O valoare ridicată a acestuia conduce la un transfer termic mai mare până la momentul umplerii complete a cavității matriței și implicit la momentul contactului cu substratul. Reducerea acestui efect se face prin creșterea temperaturii topiturii (T_t) și a temperaturii matriței, (T_m).

Creșterea valorilor pentru parametrii temperatura topiturii, (T_t) și temperatura matriței (T_m), a produs o reducere a timpului de umplere la etapa de suprainjectare și în consecință, creșterea temperaturii la interfață. Cu cât timpul și distanța parcursă de topitura polimerică în matriță sunt mai mici, cu atât transferul termic dintre topitura de polimer și matriță este mai redus. În concluzie, etapa de umplere a cuibului la suprainjectare trebuie să fie realizată într-un timp cât mai scurt. Un alt efect al creșterii temperaturii topiturii la suprainjectare este reducerea viscozității topiturii de material polimeric și în consecință timpul de umplere. Utilizarea unor presiuni și viteze de injectare mai mari reduc de asemenea timpul de umplere al cavității matriței la suprainjectare.

Studiile experimentale realizate au confirmat rezultatele simulărilor efectuate prin apariția pe suprafața de contact a zonelor de retopire în care procesul de difuziune se poate produce. Astfel, s-a stabilit că parametrul care influențează în cea mai mare măsură adeziunea ca rezultat al procesului de difuziune dintre cuplurile de materiale injectate este temperatura topiturii (T_t), la etapa de suprainjectare. În mai mică măsură, adeziunea cuplurilor analizate, este influențată de temperatura matriței. Creșterea temperaturii topiturii (T_t) și a matriței (T_m), îmbunătățesc condițiile de realizare a procesului de difuziune, la interfața de contact dintre cele două materiale polimerice și astfel cresc șansele de obținere a unei bune adeziuni în cadrul procesului de injectare bicomponent, în care o combinație a procesului de difuziune și de adeziune mecanică sunt predominante. Prin

utilizarea unor valori ridicate a temperaturii topiturii (T_t) și a matriței (T_m), s-a obținut adeziunea celor două componente polimerice astfel încât ruperea, în urma solicitării la tracțiune monoaxială, s-a produs chiar și în unul dintre materiale (în LDPE pentru cuplul de materiale LDPE/HDPE și în HDPE pentru cuplul de materiale HDPE/HDPE) și nu la interfață.

Valoarea maximă a forței la rupere s-au obținut în cazul cuplului de materiale HDPE/HDPE și este de 826,9N și corespunde unei temperaturi ale topiturii $T_t=255^\circ\text{C}$, și a matriței $T_m=30^\circ\text{C}$. În cazul cuplurilor de materiale HDPE/LDPE și LDPE/HDPE, forța de rupere, ca măsură a adeziunii, corespunzătoare temperaturii topiturii $T_t=255^\circ\text{C}$ și a matriței $T_m=30^\circ\text{C}$ este de 325,59N respectiv 322,64N pentru $R_a=0,4\mu\text{m}$ și 329,99N respectiv 344, 44N pentru $R_a=32\mu\text{m}$. Se observa astfel ca ordinea de injectare a materialelor polimerice pentru cuplul de materiale LDPE-HDPE nu are o influență asupra nivelului obținut al adeziunii.

Forța la rupere pentru cazul ruperii de la interfață este cu aproximativ 30% mai mare decât atunci când ruperea este localizată în unul dintre materialele cuplului de materiale.

Prin colaborarea realizată cu Institutului de Cercetări pentru Fibre Sintetice Săvinești (ICEFS), România, a fost obținut un material polimeric în care au fost înglobate 2,5%wt MWCNT într-o matrice de polietilenă de joasă densitate, LDPE-r. Acest material a fost injectat atât mono cat și bicomponent pentru determinarea caracteristicilor mecanice și electrice. Din punct de vedere al comportării mecanice s-au obținut îmbunătățiri reduse în ceea ce privește comportarea materialului de bază, în domeniul elastic. Îmbunătățirea comportamentului mecanic al reperelor din materiale polimerice ranforsate cu CNT-uri este în strânsă legătură cu continutul procentual de nanotub, de parametrii procesului de injectare și configurația geometrică a reperelor. Orientarea CNT-urilor pe direcția de curgere a topiturii de material în timpul procesului de injectare determină îmbunătățirea comportamentului mecanic și electric.

Creșterea adeziunii obținute, în cazul injectării cuplului de materiale LDPE/MWCNT-LDPE, s-a realizat prin controlul temperaturii topiturii la suprainjectare și al temperaturii matriței. Presiunea de menținere și viteza de injectare au o influență negativă asupra adeziunii și poate fi atribuită apariției tensiunilor reziduale la nivelul interfeței ca efect al utilizării unor valori prea ridicate ale presiunii de menținere și a vitezei de injectare.

Măsurarea proprietăților electrice pentru materialul ranforsat cu 2,5%wt MWCNT a evidențiat faptul că în cazul materialelor nanocompozite ranforsate cu MWCNT îmbunătățirea conductivității electrice se poate realiza prin controlul temperaturii topiturii (T_t) și al matriței (T_m).

În cazul cuplului de materiale TPU/TPU rugozitatea suprafeței la interfața are un efect de scădere a adeziunii exprimată prin mărimea forței la rupere determinată în urma solicitării la tracțiune monoaxială. Datorită proprietăților elastice ale TPU, în timpul suprainjectării se produce anularea/reducerea mărimii rugozității suprafeței substratului prin deformarea locală a suprafeței ca efect al acțiunii presiunii din cadrul procesului de injectare.

Adeziunea în cazul cuplului de materiale ABS/TPU poate fi mărită prin creșterea temperaturii topiturii și a matriței la etapa de suprainjectare. În același timp presiunea de injectare produce o creștere a adeziunii. Timpul de menținere și de răcire de asemenea cresc nivelul adeziunii. Creșterea timpului de menținere are ca efect o creștere a timpului în care difuziunea poate avea loc prin aportul de material retopit în apropierea interfeței dintre cele două materiale.

Din evaluarea adeziunii din punct de vedere al tenacității la delaminare a epruvetelor de tip placă (cuplul de materiale ABS/TPU) a rezultat că temperatura matriței la etapa de suprainjectare este parametrul principal care conduce la o creștere a tenacității. În același timp temperatura topiturii are o tendință de creștere ușoară a tenacității. Reducerea efectului temperaturii topiturii întâlnit în cazul injectării bicomponent a epruvetelor de tip placă este datorat nivelului ridicat al transferului termic dintre topitură și pereții matriței în timpul etapei de umplere. Mai mult, forța la delaminare măsurată experimental nu este constantă ci variază cu distanța față de dig.

Microscopia optică a suprafeței delaminate, obținută în urma solicitării la tracțiune monoaxială a arătat că pentru nivelul inferior al temperaturii topiturii, adeziunea obținută este rezultatul preponderent al legăturilor mecanice (ocuparea interstițiilor specifice rugozității suprafeței) care sunt în strânsă legătură cu rugozitatea suprafeței substratului la interfața dintre cei doi polimeri și al fenomenului de difuziune al materialului suprainjectat în substrat. Pe măsură ce crește temperatura, fenomenul de difuziune se accentuează. În același timp, forța la rupere crește ca o consecință evidentă a creșterii procesului de difuziune a lanțurilor moleculare a polimerului suprainjectat la nivelul interfeței de contact cu substratul polimeric solid.

Utilizând metoda Taguchi a fost determinat nivelul optim al parametrilor pentru maximizarea forței la rupere a epruvetelor bicomponent în cazul cuplurilor de materiale studiate. În cazul cuplurilor de materiale HDPE/LDPE și LDPE/LDPE unde ruperea s-a produs la interfață, nivelul optim al parametrilor pentru injectare este reprezentat de maximum parametrilor independenți (R_a , T_t , T_m). Pentru cuplurile de materiale HDPE/HDPE și LDPE/HDPE, unde ruperea nu s-a produs la nivelul interfeței, parametrii optimi variază. Această variație, este

produsă de diferența dintre forța la rupere măsurată la interfață și cea măsurată la ruperea în material (LDPE pentru cuplul de materiale LDPE/HDPE și respectiv HDPE pentru HDPE/HDPE).

Analiza varianței (ANOVA) a evidențiat, de asemenea, că parametrul care influențează cel mai mult adeziunea obținută la interfața cuplurilor de materiale analizate este temperatura topiturii, urmată de temperatura matriței și apoi de rugozitatea suprafeței substratului. De asemenea, interacțiunile dintre T_t și T_m au o influență semnificativă asupra adeziunii.

Analiza ANOVA a oferit informații privind influența parametrilor procesului de injectare (temperatura topiturii, temperatura matriței, presiunea de menținere și viteza de injectare) asupra comportării mecanice a trei polietilene de joasă densitate diferite, LDPE-r, LDPE/MWCNT și LDPE. Temperatura topiturii este parametrul ce influențează, în sensul creșterii sau a scăderii, valorilor forței la rupere, a modulului de elasticitate, a elongației la rupere și a elongației la curgere.

Comportarea mecanică a reperelor obținute prin procesul de injectare a materialelor polimerice poate fi controlată prin intermediul parametrilor procesului de injectare. Funcție de caracteristica mecanică, care, se dorește a fi controlată, analiza ANOVA, indică necesitatea utilizării unor niveluri diferite pentru parametri procesului de injectare controlați. Ranforsarea cu 2,5%wt MWCNT induce valori diferite a maxim doi dintre parametrii procesului de injectare, în cazul forței la rupere nivelul parametrilor procesului de injectare fiind același atât pentru LDPE-r cât și pentru LDPE MWCNT.

Pentru cuplurile de materiale ABS-TPU s-a stabilit parametrii ce au un efect semnificativ asupra adeziunii la injectarea bicomponent, prin utilizarea analizei ANOVA. Astfel, parametrii procesului de injectare care au un efect de creștere a adeziunii la injectarea bicomponent a cuplurilor de materiale ABS-TPU sunt rugozitatea suprafeței substratului, R_a , temperatura topiturii, T_t și temperatura matriței, T_m . Temperatura topiturii și temperatura matriței sunt parametrii procesului de injectare ce produc la nivelul interfeței de contact a fenomenului de difuziune în timp ce rugozitatea suprafeței influențează în mod direct apariția adeziunii de tip mecanic. Adeziunea la interfața ABS/TPU obținută prin intermediul procesului de injectare bicomponent este cu (50÷60)% mai mică decât adeziunea măsurată la interfața dintre ABS/ABS și TPU/TPU.

Utilizarea regresiei liniare a oferit posibilitatea obținerii unor modele statistice care exprimă relația dintre variabila de ieșire, forța la rupere (F_r), și parametrii procesului de injectare care au un efect semnificativ asupra forței la rupere. În cazul în care ruperea epruvetelor nu a apărut la interfață ci în interiorul unuia dintre cele două materiale (cuplurile de material LDPE/HDPE și HDPE/HDPE), datorită valorii mai mici a forței la rupere măsurate se observă o scădere a coeficientului de determinare $R-sq$ sub limita de validare a modelului ($R-sq \geq 80\%$). Cu toate acestea, ecuațiile regresiei liniare obținute au fost validate, eroarea relativă de predicție a ecuațiilor modelului regresiei liniare multiple pentru cele patru cupluri de materiale fiind de maxim 3,86%.

A fost realizat un studiu privind modelarea cu elemente finite a încercării la tracțiune a epruvetelor bicomponent pentru cuplul de materiale HDPE/LDPE. Modelul constitutiv G'Sell-Jonas a fost implementat pentru caracterizarea comportării mecanice a fiecărei componente polimerice. Simularea testului de tracțiune a epruvetelor monocomponent a evidențiat existența unei bune corelații între datele experimentale și cele rezultate din modelul analitic dar și din cel FEM. Coeficientul de corelație a datelor a fost cuprins între 0,9973 și 0,9998. Au fost obținute niveluri ridicate de încredere în cazul rezultatelor obținute pentru încercările la tracțiune monocomponent care au fost mai departe utilizate în cadrul analizei FEA pe epruvetele bicomponent (HDPE/LDPE). Utilizarea modelului constitutiv G'Sell, oferă o bună predicție în privința comportării mecanice a epruvetei bicomponent atât în domeniul elastic de deformare cât și în cel plastic. Fenomenul de gătuire observat experimental în cazul LDPE pentru valoarea temperaturii topiturii de 255°C a fost obținut și în cadrul analizei FEA.

8.2. Contribuții personale

Prin rezultatele conținute, teza de doctorat aduce următoarele contribuții personale:

- S-a realizat un studiu bibliografic privind cercetările teoretice și experimentale realizate în domeniul injectării bicomponent a materialelor, accentul fiind pus pe studiul adeziunii dintre două materiale polimerice;
- Au fost identificate mecanismele care duc la apariția adeziunii la interfața de separație dintre cele două componente polimerice;
- Au fost identificate metodele de testare utilizate pentru studierea adeziunii și influența unor parametri ai procesului de injectare asupra adeziunii;
- S-a proiectat și realizat o matriță pentru injectare, cu plăci active interschimbabile care permite obținerea de repere mono și bicomponent. Cu această matriță s-au injectat trei tipuri de epruvete folosite la încercări mecanice de tracțiune. Prin utilizarea de inserturi metalice, cu rugozități diferite practicate în zona interfeței, s-au putut obține prin injectare, în două etape, epruvete bicomponent;

- S-au determinat caracteristicile termice și mecanice ale materialelor polimerice utilizate în cadrul cercetărilor experimentale;

- S-a modelat câmpului de temperaturi la interfața dintre două materiale polimerice în timpul procesului de injectare bicomponent în mediul Matlab. S-au obținut informații calitative cu privire la nivelul temperaturilor de pe interfața de separație a celor două materiale prin intermediul analizei numerice a profilului de temperaturii de la interfață și prin intermediul analizei cu elemente finite a procesului de injectare, completând din punct de vedere termic explicația apariției fenomenului de adeziune obținut prin procesul de injectare bicomponent;

- S-a realizat analiza experimentală a adeziunii unui număr de trei cupluri de materiale polimerice injectate bicomponent (HDPE-LDPE, LDPE/MWCNT-LDPE, ABS-TPU) pentru care au fost variați parametrii: temperatura topiturii, temperatura matriței, presiunea de injectare, presiunea de menținere, timpul de menținere, timpul de răcire și rugozitatea suprafeței de la interfață;

- S-au realizat cercetări experimentale privind injectarea bicomponent și evaluarea adeziunii prin încercări la tracțiune și prin încercări de delaminare și s-au stabilit parametrii cei mai importanți recomandați pentru maximizarea adeziunii ca fiind temperatura topiturii și temperatura matriței la etapa de suprainjectare. Pentru restul parametrilor procesului de injectare bicomponent efectele nu sunt de neglijat însă predominat în ceea ce privește adeziunea la injectarea bicomponent sunt temperatura topiturii și a matriței;

- Pentru caracterizarea morfologică a suprafeței de la interfață a epruvetelor supuse la încercarea la tracțiune și a suprafețelor delaminate s-a utilizat microscopia optică. Astfel, au fost identificate zonele de retopire pe suprafața substratului în care difuziunea are loc la etapa de suprainjectare. Pentru analiza morfologica a materialului polimeric ranforsat cu nanotuburi de carbon a fost utilizata microscopia electronica (SEM) și astfel, a fost determinată prezența și orientarea nanotuburilor de carbon în matricea polimerică de LDPE-r.

- S-a utilizat analiza varianței și s-au stabilit efectele parametrilor procesului de injectare asupra adeziunii la injectarea bicomponent. În același timp au fost indentificati parametrii ce au un rol semnificativ în creșterea forței la rupere funcție de variația parametrilor de injectare. În majoritatea cazurilor, temperatura topiturii la etapa de suprainjectare a avut o contribuție de peste 50% asupra valorii forței la rupere măsurate;

- S-au obținut modele statistice liniare care au permis determinarea (F_i), funcție de parametrii procesului de suprainjectare, prin utilizarea analizei ANOVA pentru cele trei cupluri de materiale analizate;

- Prin colaborarea realizată cu Institutului de Cercetări pentru Fibre Sintetice Săvinești (ICEFS), România, s-a obținut un material nanocompozit cu 2,5wt% MWNCT care a fost utilizat în cadrul procesului de injectare și care a fost de asemenea încorporat ca substrat în cadrul unei epruvete bicomponent. S-a arătat, astfel, posibilitatea utilizării materialelor nanocompozite în cadrul reperelor bicomponent prin care unul din componentele polimerice ale reperului bicomponent deține și proprietăți electrice;

- Utilizând încercarea la delaminare s-a determinat tenacitatea la delaminare pentru cuplul de materiale ABS/TPU. S-a observat că și pentru acest tip de încercare, temperatura topiturii la etapa de suprainjectare este parametrul cel mai important în ceea ce privește adeziunea dintre două materiale polimerice distincte obținută prin procesul de injectare bicomponent.

8.3 Direcții de cercetare viitoare

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

- Extinderea studiilor experimentale pentru alte combinații de materiale și depistarea unor soluții pentru eliminarea incompatibilității dintre materialele. Obținerea de amestecuri de materiale care pot astfel mari domeniul de compatibilitate al materialelor polimerice utilizate în cadrul proceselor de injectare bicomponent.
- Utilizarea tramentului cu plasmă la nivelul interfețelor epruvetelor substrat. Se va produce o curățire a suprafeței de impurități și în același timp, pe suprafața substratului pot apărea, prin aplicarea tratamentului cu plasmă, grupări active care pot îmbunătăți adeziunea.
- Analiza adeziunii cuplurilor de materiale obținute prin injectare bicomponent din perspectiva structurii macromoleculare și a gradului de cristalinitate la interfață.

Bibliografie

- [1]. Abbasi, S., Carreau, P.J., Derdouri, A., 2010, "Flow induced orientation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate nanocomposites: Rheology, conductivity and mechanical properties", *Polymer*, 51, pp. 922–935.
- [4]. Ashraf, B., Hubert, P., Vengallatore, S., 2006, "Carbon nanotube-reinforced composites as structural materials for microactuators in microelectromechanical systems", *Nanotechnology*, 17, pp. 4895-4903.
- [5]. Alexander Chandra, Adam J. Kramschuster, Xiaodong Hu, Lih-Sheng Turng, 2007, *Effect of injection molding parameters on the electrical conductivity of polycarbonate/carbon nanotubes nanocomposites*, ANTEC 2007.
- [7]. Al-Saleh MH, Sundararaj U., 2009, *A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites*, *Carbon*, 47:2–22.
- [9]. *ASM Handbook of Mechanical Testing and Evaluation*, 2000, Volum 8.
- [11]. Bandaru PR., 2007, *Electrical properties and applications of carbon nanotubes structures*. *J Nanosci Nanotechnol*, 7,1239–67.
- [15]. Bernhard W., 2005, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, ISBN 3-540-23629-5, Olanda.
- [16]. Bhargava, A., K., 2004, *Engineering Materials Polymers, Ceramics, Composites*. New-Delhi, India.
- [18]. Bhat NV, Upadhyay DJ., 2002, *Journal of Applied Polymer Science*, 86(4):925–36.
- [21]. Brown, H.R., 1994, "Adhesion between polymers" *IBM J. RES. DEVELOP.* Vol. 38 No. 4.
- [23]. Burkstrand JM., 1981, *Journal of Applied Physics*, 52(7):4795–800.
- [24]. Cao, W., Wang, K., Zhang, Q., Du, R., Fu, Q., 2006, *The hierarchy structure and orientation of high density polyethylene obtained via dynamic packing injection molding*. *Polymer* 47, pp. 6857-6867.
- [25]. Chang, P. C. Hwang, S. J., 2006, *Simulation of infrared rapid surface heating for injection molding*. *Int. J. of Heat and Mass Transfer* 49, pp. 3846-3854.
- [28]. Chen Chun-Sheng, et al., 2007, *Investigation on the weldline strength of thin-wall injection molded ABS parts*, *International communications in Heat and Mass Transfer*, 34, doi:10.1016/j.icheatmasstransfer.2007.01.005, Elsevier.
- [29]. Cherian Z, Lehman R., 2005, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25(6):502–6.
- [30]. Chiang T, Hsieh TE., 2006, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 16(2):175.
- [31]. Chung T. N., 2004, *Flow analysis of the weld line formation during injection mold filling of thermoplastics*, *Rheol Acta*, Vol. 43, pp. 240–245.
- [33]. Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK., 2006, *Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube polymer composites*, *Carbon*, 44:1624–52.
- [36]. **Dobrea D.**, Fetecau C., Munteanu A.V., 2010, *Influence of melt flow front orientation on the mechanical behavior of thermoplastic materials*, *Proceedings CNCT Technologies 2010*, pag. 21-24.
- [37]. **Dobrea D.**, Fetecau C., 2010, *Aspects on overmolding simulation of two component tensile test specimens*, European dimensions of the doctoral programmes (POSDRU 19524) International Workshop – poster.
- [38]. **Dobrea D.**, C. Fetecau, Antoniac I., Belea R., 2012, *Influence of overmolding process parameters on electrical properties of MWCNT polymers*, the 5th International Conference "Biomaterials, Tissue Engineering & Medical Devices" BiomMedD'2012, Constanta, Romania.
- [39]. **Dobrea D.**, Stan F., Fetecau C., 2010, *Investigation of the adhesion interface obtained through two-component injection molding*, International Conference "Advances in Materials and Processing Technologies" (AMPT 2010), 23-27 October, Paris, France, AIP Conference Proceedings (ISI), Volume 1315, pp. 701-706, ISBN 978-0-7354-0871-5, Editor(s): Francisco Chinesta, Yvan Chastel, Mohamed El Mansori.
- [40]. **Dobrea, D. V.**, Fetecau, C. & Barsan, C., 2011, *Experimental investigation on the influence of testing speed on the adhesion strenght of 2C overmolded parts*. *Proceedings of The 15th International Conference Modern Technologies, Quality and Innovation - ModTech – 2011; 25-27 May 2011 (ISI)*, valul lui Vodă, Chișinău, Republic of Moldova, ISSN 2066-3919, vol I, p. 333-336.
- [41]. **Dobrea, D.**, Bîrsan D., Fetecău C., Palade L., Bîrsan I., G., 2012, *Experimental and numerical analysis with MSC Marc software for the characterization of two-component moulded parts*. În: *Revista Materiale Plastice (IF 2011-0,387, AIS – 0,038)*, București, ISSN 0025-5289, vol.49 nr.4, 2012, pp. 242-248.
- [42]. Dondero M., Pastor J. M., Carella J. M., Perez C. J., 2009, *Adhesion control for injection overmolding of polypropylene with elastomeric ethylene copolymers*, *Polymer Engineering & Science*, Vol. 49, Issue 10, pp. 1886–1893.
- [51]. Fetecau, C., **Dobrea, D.**, Postolache, I., 2010, *Overmolding Injection Molding Simulation Of Tensile Test Specimen*. *International Journal of Modern Manufacturing Technologies (BDI)*, Vol. II, No. 2/2010, ISSN 2067-3604, pp. 45 - 50.
- [52]. Fetecău, C., Stan, F., **Dobrea, D.**, Vlad, D., 2010, *Aspecte privind tehnicile de injectare multi-component (I)*, *Revista Tehnică și Tehnologie*, anul 9, (nr. 50), nr. 2/2010, ISSN 1453 8423, pag. 48-49.
- [53]. Stan, F., Fetecău, C., **Dobrea, D. V.**, Bîrsan, C., 2011, *Caracteristici ce descriu comportamentul termic si reologic al materialelor termoplastice (II)*, *Revista Tehnică și Tehnologie*, anul 10, (nr. 57), nr. 3/2011, ISSN 1453 8423, pag. 50-51.
- [54]. Fetecau, C., Stan, F., **Dobrea, D.**, Bîrsan, D., 2011, *Influence Of Injection Molding Parameters On Mechanical Properties Of Low Density Polyethylene Filled With Multiwalled Carbon Nanotubes*. *Proceedings of the ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress & Exposition,IMECE2011, November 11-17, 2011 (ISI)*, Denver, Colorado, USA.
- [55]. Firas Awaja, Michael Gilbert, Georgina Kelly, Bronwyn Fox, Paul J. Pigram, 2009, *Adhesion of polymers*, *Progress in Polymer Science*, 34, pp. 948-968, doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007.
- [58]. Ge J, Turunen MPK, Kivilahti JK., 2003, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(6):623–36.
- [59]. Gerd Pötsch, Walter Michaeli, 2007, *Injection Molding, An Introduction*, Hanser, ISBN: 978-3-446-40635-3.
- [73]. Islam A., H. N. Hansen, M. Bondo, 2010, *Experimental investigation of the factors influencing the polymer–polymer bond strength during two-component injection moulding*, *Int J Adv Manuf Technol*, Springer, DOI 10.1007/s00170-009-2507-8, pp.101–111.

- [75]. Islam A, Hansen HN, Tang PT, Sun J, 2008, *Process chains for the manufacturing of moulded interconnect devices*, Int J Adv A.
- [81]. Kinloch A. J., Lau C.C., Williams J.G., 1994, *The peeling of flexible laminates*, Int. J. Fract., Vol. 66, pp.45-70.
- [82]. Knights M., 2005, “*The Next Generation of Multi-Component Molding*”, Plastics Technology.
- [88]. Li, C. T., Isayev, A. I., 2003, *Interface development and encapsulation in simultaneous coinjection molding. I. Two-dimensional modeling and formulation*. Journal of Applied Polymer Science 88, pp. 2300 – 2309.
- [91]. Liu W., Yao D., Kim B., 2004, *Two-material injection molding filling simulation*, ANTEC 2004, pp.506-510.
- [95]. Maria V. Candal, Antonio Gordillo, Orlando O. Santana, Johan J. Sanchez, 2008, *Study of the adhesion strength on overmolded plastic materials using the essential work of interfacial fracture (EWIF) concept*, J Mater Sci, 43:5052-5060, Springer.
- [100]. Miyagawa, H., Drzal, LT., 2004, *Thermo-physical and impact properties of epoxy nanocomposites reinforced by single-wall carbon nanotubes*. Polymer 45, pp. 5163-5170.
- [106]. Ochi M, Takahashi R, Terauchi A., 2001, Polymer, 42(12):5151.
- [108]. Ozcelik Babur, et al, 2010, *Influence of injection parameters and mold materials on mechanical properties of ABS in plastic injection molding*, International communications in Heat and Mass Transfer, 37, doi:10.1016/j.icheatmasstransfer.2010.07.001, Elsevier, pp. 1359-1365.
- [110]. Palluch, K.P., 2000, *Multi-component injection molding. Part I: Interface and microstructure development*. SPE Technical Papers, 46, pp. 528-532.
- [115]. Prashantha K., et al., 2009, *Taguchi analysis of shrinkage and warpage of injection-moulded polypropylene/multiwall carbon nanotubes nanocomposites*, eXPRESS Polymer Letters, vol. 3, no. 10, doi:10.3144/expresspolymlett.2006.79.
- [118]. Ranjit Roy, 1990, *A primer on the Taguchi method*, ISBN 0-442-23729-4.
- [119]. Rakesh Sahu, Donggang Yao, Byung Kim, 1999, *Simulation of filling pattern of multicomponent injection molding*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 38(2), Dekker, pp. 241-254.
- [120]. Rezgui F., G'Sell C., Dahoun A., Hiver J.M., Sadoun T., 2011, *Plastic Deformation of Low-Density Polyethylene Reinforced With Biodegradable Polylactide, Part 2: Creep Characterization and Modeling*, Polymer Engineering and Science, 51, 1.
- [121]. Rossa-Sierra A., Sanchez-Soto M., Illescas S., Maspoch M.LI., 2009, *Study on the interface behaviour between MABS/TPU bi-layer structures obtained through over molding*, Materials and Design, Vol. 30, Elsevier, pp. 3979-3988.
- [122]. Stan F, **Dobrea D**, Fetecau C, Antoniac I, Belea R., 2013, *The effect of processing parameters on the bond strength and electrical conductivity of multi-wall carbon nanotube/low-density polyethylene composite*, Journal of Adhesion Science and Technology, Taylor & Francis, ISSN 0169-4243 (Print), 1568-5616 (Online), (IF 2011-0,948) (*acceptata spre publicare la data de 9.03.2013*)
- [125]. Selden R., 1997, *Effect of Processing on Weld Line Strength in Five Thermoplastics*, Polymer Engineering and Science, Vol. 37, No. 1, pp. 205-218.
- [131]. Sturiale A, Vázquez A, Cisilino A, Manfredi LB., 2007, International Journal of Adhesion and Adhesives, 27(2):156–64.
- [132]. Tang S.H., et al, 2007, *The use of Taguchi method in the design of plastic injection mould for reducing warpage*, Journal of Materials Processing Technology, 182, doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.08.025, Elsevier, pp. 418-426.
- [133]. Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M., 2006, *Chemistry of carbon nanotubes*. Chem Rev, 106:1105–36.
- [136]. Thiébaud, F., J.C. Gelin, 2009, *Multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites: investigation of the melt processing by injection molding and analysis of the resulting mechanical behaviour*, International Journal of Material Forming Volume 2, Supplement 1, pp. 149-152, DOI: 10.1007/s12289-009-0474-0.
- [137]. Tim A. Osswald, Lih-Sheng Tzeng, Paul J. Gramann, 2002, *Injection molding handbook*, Hanser.
- [139]. Tomita Y. et al., 1997, *Computational simulation of three-dimensional neck, propagation in polymeric specimens under tension and hybrid identification of constitutive equation*, Int. J. Mech. Sci., Vol. 39, No. 8, pp. 913-923.
- [141]. Turunen MPK, Marjamäki P, Paajanen M, Lahtinen J, Kivilahti JK., 2004, Microelectronics Reliability, 44(6):993–1007.
- [143]. Wei BQ, Vajtai R, Ajayan PM., 2001, *Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes*. Appl Phys Lett, 79:1172–4.
- [144]. Weidan, L., Donggang, Y., Byung K., 2004, *Two-material injection molding filling simulation*. ANTEC 1, pp. 506-510.
- [147]. Wong, MH., Paramsothy et. al., 2003, *Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface*. Polymer 44, pp. 7757-7764.
- [149]. Xiao, K., Q., Zhang, L., C., Zarudi, I., 2006, *Mechanical and rheological properties of carbon nanotube-reinforced polyethylene composites*. Composites Science and Tehnology 67, pp. 177-182.
- [150]. Xie L., Ziegmann G., 2009, *Influence of processing parameters on micro injection molded weld line mechanical properties of polypropylene (PP)*, Microsyst Technol, Vol. 15, pp. 1427–1435.
- [151]. Xie L., Ziegmann G., 2009, *Visualizing analysis for weld line forming in micro injection molding by experimental method*, Microsyst Technol, Vol. 15, pp. 913–917.
- [152]. Xie L., Ziegmann G., Hlavac M., Wittmer R., 2009, *Effect of micro tensile sample's cross section shape on the strength of weld line in micro injection molding process*, Microsyst Technol, Vol. 15, pp. 1031–1037.
- [153]. Yang, J., Wang, K., Deng, H., Chen, F., Fu, Q., 2010, *Hierarchical structure of injection-molded bars of HDPE/MWCNTs composites with novel nanohybrid shish-kebab*, Polymer, 51, pp. 774–782.
- [154]. Yiping Duan, et al., 2003, *Modeling multiaxial impact behavior of a glassy polymer*, Mat Res Innovat, 7, 1.
- [156]. Yu M, Lourie O, Dyer MJ, Kelly TF, Ruoff RS., 2000, *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load*. Science, 287:637–40.