

КУЛІК Т.І., ГАРКАВЕНКО С.С., ЗЛОТЕНКО Б.М.
 Київський національний університет технологій та дизайну

**ДОСЛІДЖЕННЯ ДИФУЗІЙНИХ ЯВИЩ У ЗОНІ
 КОНТАКТУ ПОТОКІВ РОЗПЛАВІВ ПОЛІМЕРНИХ
 МАТЕРІАЛІВ У ПРОЦЕСІ ЛИТТЯ ПІД ТИСКОМ**

При виготовленні полімерних виробів методом лиття під тиском характерною особливістю є утворення спаїв при зустрічі потоків розплавів. Причиною їх утворення може бути наявність двох та більшої кількості впускних отворів у прес-формі, вставки з інших матеріалів, складна конфігурація виробу, коли розплав полімеру рухається за ускладненою траєкторією та інші фактори. Основною проблемою утворення спаїв є їх недостатня міцність. Метою даного дослідження є визначення міцності спаїв у полімерних виробах на основі дифузійної моделі з'єднання з урахуванням технологічних параметрів процесу лиття. У роботі запропоновано математичну модель дифузії на границі контакту потоків розплаву полімеру, що дозволяє прогнозувати міцність литого виробу в області спаю в залежності від технологічних параметрів процесу лиття і конструктивних параметрів прес-форми. Наведено зображення лінії спаю, отримане за допомогою електронного мікроскопа. Отримані емпіричні залежності адгезійної міцності спаїв для найбільш поширених у легкій промисловості матеріалів – поліетилену, полівінілхлориду, термоеластопласту. Результати дослідження мають практичне значення для проектування технологічних процесів створення композицій матеріалів, течії розплаву та формування структури будь-яких виробів, отриманих інжекційним формуванням та іншими методами перероблення полімерів.

Ключові слова: лиття під тиском, спаї, дифузія, адгезійна міцність.

RESEARCH OF DIFFUSION PHENOMENA IN THE CONTACT ZONE OF POLYMERIC MATERIALS FLOWS DURING INJECTION MOLDING

KULIK T.I., GARKAVENKO S.S., ZLOTENKO B.M.

Kyiv National University of Technologies and Design

In the process of manufacturing of plastic products by injection molding characteristic feature is the formation of the junctions at a meeting of melt flows. The reason for their formation may be the presence of two or more intake openings in the mold, inserts of other materials, complex product configuration, when the molten polymer moves along complex trajectory and other factors. The main problem of the formation of the junctions is their lack of strength. The aim of this study is to determine the strength of the junctions of polymer products based on diffusion model taking into account molding process parameters. The paper presents a mathematical model of diffusion on the boundary contact of flows of molten polymer to predict the strength of the cast product in the junction location depending on the technological parameters of the molding process and design parameters of the mold. An image of line junction obtained with the use of an electron microscope. The empirical dependence of adhesive junction strength for the most common light industry materials - polyethylene, polyvinyl chloride, thermo elastic are obtained. Research results have practical implications for designing processes to create compositions of materials, melt flow and structure formation of any products manufactured by injection molding and other methods of processing polymers.

Keywords: injection molding, junctions, diffusion, adhesive strength.

Вступ. У взуттєвому виробництві для виготовлення підшов та інших полімерних деталей взуття вже багато років використовується метод лиття під тиском. Даний метод є високопродуктивним, не потребує додаткової фінішної обробки готових деталей, що дозволяє суттєво зменшити витрати матеріалу. Литі вироби відрізняються високою точністю та чистотою

поверхні, гарним зовнішнім виглядом та мають низьку собівартість при більш-менш масовому їх виробництві. Крім того, метод лиття під тиском дозволяє отримувати вироби найрізноманітнішої та найскладнішої конфігурації, яку неможливо отримати методами механічної обробки матеріалів.

Постановка завдання. На сьогодні проведені ґрунтовні дослідження, що дозволяють відтворювати процеси течії розплаву полімеру у прес-формі, прогнозувати деякі експлуатаційні властивості литих виробів, запропоновані деякі рішення по проектуванню прес-форм. Але ці дослідження стосуються суцільних плоских виробів, в основному підшов взуття. Проте метод лиття під тиском дозволяє отримувати й комбіновані підшви, коли в одну й ту саму форму упорскується розплав полімерів різного кольору або з різними фізико-механічними властивостями, а також підшви, що містять різного роду вставки, які фіксуються у прес-формі перед початком упорскування розплаву. При цьому в обох випадках основною проблемою є забезпечення заданої міцності з'єднання окремих елементів підшви. Спаї, які утворюються при зустрічі потоків розплавів полімеру, є характерною ознакою багатьох виробів з термопластичних полімерних матеріалів, що виготовляються литтям під тиском, вони спричиняють погіршення зовнішнього вигляду виробів, їх розмірної точності, короточасних і довготривалих механічних властивостей та інших характеристик [1]. Міцність спаю головним чином залежить від технологічних параметрів лиття – температури та тиску. Встановивши їх оптимальні значення, можна значно підвищити якість продукції.

Результати дослідження. Згідно з [2], починаючи з моменту утворення поверхні контакту потоків розплаву, які стикаються, починається процес взаємодифузії молекул. Цей процес описується диференціальним рівнянням молекулярної дифузії, яке виражає II закон Фіка [3-5]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \quad (1)$$

де c – концентрація сегментів макромолекул одного потоку в іншому; D – коефіцієнт взаємодифузії; t – час; y – координата, спрямована по нормалі до поверхні контакту.

Встановлено [6], що коефіцієнт взаємодифузії для системи «полімер-полімер» не залежить від концентрації, а є функцією температури у відповідності до рівняння Арреніуса:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}}, \quad (2)$$

де D_0 – підекспоненційний множник; E – енергія активації дифузії; T – температура; R – універсальна газова стала.

Для визначення розподілу концентрації одного полімеру по глибині іншого у часі необхідно вирішити рівняння (1) при граничних умовах:

$$\begin{aligned} c(y, 0) &= 0; \\ c(0, t) &= c_0; \\ \frac{\partial c(+\infty, t)}{\partial y} &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Шукане вирішення має вигляд:

$$c(y, t) = c_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{y}{2\sqrt{Dt}}} e^{-u^2} du \right] = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (4)$$

Нестаціонарна теплопровідність вилівка описується рівнянням:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad (5)$$

де t – час охолодження виділеної ділянки розплаву (або час її перебування в оформлюючій порожнині прес-форми).

Вирішення рівняння (5) при граничних умовах (4) дає розподіл температури по висоті прес-форми в залежності від часу перебування поперечного перетину розплаву в ній:

$$T = \frac{4}{\pi} \cos \left(\pi \frac{z}{H} \right) e^{-gt} (T_0 - T_w) + T_w, \quad (6)$$

$$\text{де } g = 10 \frac{a}{H^2}.$$

Підставляючи послідовно (6) в (4), отримаємо:

$$c(y, z, t) = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{D_0 t e^{-\frac{R^4}{\pi} \cos^2 \left(\pi \frac{z}{H} \right) e^{-gt} (T_0 - T_w) + T_w}}} \right) \right], \quad (7)$$

Наведені графіки свідчать про наявність істотного впливу часу охолодження виробу на розподіл концентрації макромолекул полімерного в другому по координаті, нормальній до границі розподілу. Одним із положень дифузійної теорії адгезії встановлена лінійна залежність адгезійної міцності в області з'єднання від кількості макромолекул, що продифундували через границю розподілу і глибини їх проникнення. Виразимо цю залежність у вигляді:

$$F = K \int_0^I \int_0^1 c dy dz, \quad (8)$$

де I – відстань від поверхні розподілу, на якій концентрація одного полімеру в другому настільки мала, що нею можна знехтувати; K – коефіцієнт пропорційності.

Підставляючи (7) в (8), отримуємо:

$$F = K \int_0^H \int_0^y \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2 \sqrt{D_0 t e^{\frac{R^4}{\pi} \cos^2 \left(\frac{\pi z}{H} \right) e^{-st} (T_0 - T_w) + T_w}}}} \right) \right] dy dz. (10)$$

Вираз (10) дозволяє прогнозувати міцність литого виробу в області спаю в залежності від технологічних параметрів процесу лиття і конструктивних параметрів прес-форми.

На рис. 1. Наведені залежності концентрації поліетилену низької густини в поліпропілені від часу охолодження розплаву в прес-формі і відстані від границі розподілу при граничних значеннях початкової концентрації, які відповідають атмосферному тиску (рис. 1, а) і тиску в прес-формі в процесі її підживлення (рис. 1, б).

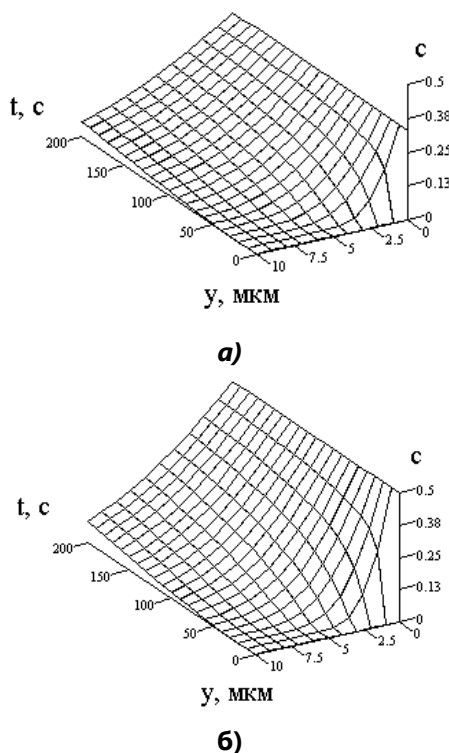


Рис. 1. Залежності концентрації поліетилену низької густини в поліпропілені від часу охолодження розплаву в прес-формі і відстані від границі розподілу: а – $c_0 = 1/3$; б – $c_0 = 1/2$

Для дослідження зони контакту двох потоків розплаву поліетилену низької густини було використано растровий електронний мікроскоп JSM-840 фірми JEOL (Японія). На фотографічному зображенні спаю (рис. 2) можна бачити, що ділянка з'єднання має більш темний колір, її ширина складає приблизно 100 мкм.

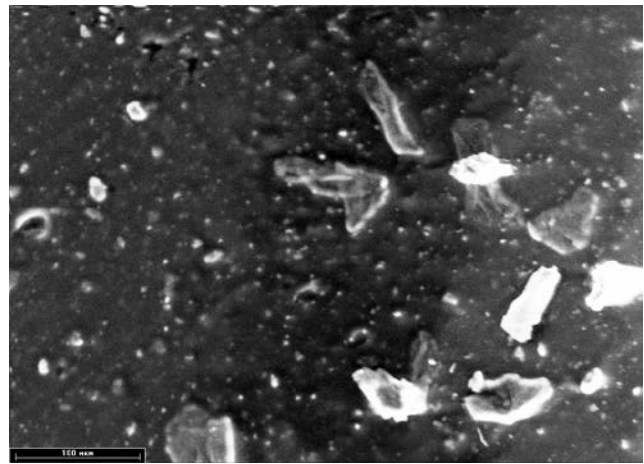


Рис. 2. Зображення границі з'єднання, отримане за допомогою електронного мікроскопу

З метою визначення впливу технологічних параметрів процесу лиття на дифузію молекул потоків розплаву полімерів проводилися експериментальні дослідження адгезійної міцності в області з'єднання. Було виконано двофакторний експеримент другого порядку із врахуванням впливу найбільш суттєвих факторів – температури розплаву полімеру та температури прес-форми, у якій відбувається формування виробу зі спаєм.

У якості матеріалів для дослідження використано найпоширеніші у легкій промисловості полімери – поліетилен, полівінілхлорид та термоеластопласт. У таблиці наведено робочі матриці експериментів для вказаних матеріалів.

В якості функції відгуку визначалось зусилля, N , при якому відбувався розрив зразків в місці з'єднання їх частин. У результаті обробки експериментальних даних були отримані рівняння регресії, що встановлюють зв'язок між міцністю з'єднання частин виробу та технологічними параметрами лиття – температурою лиття та температурою прес-форми:

для ПЕНТ:

$$F = -106,111 + 0,923T_0 + 0,253T_w - 1,830 \cdot 10^{-3} T_0^2 - 2,591 \cdot 10^{-3} T_w^2; (11)$$

для ПВХ:

$$F = -168,740 + 1,810T_0 + 0,205T_w - 4,856 \cdot 10^{-3} T_0^2 - 2,146 \cdot 10^{-3} T_w^2; (12)$$

для ТЕП:

$$F = -107,064 + 1,043T_0 + 0,1235T_w - 2,554 \cdot 10^{-3} T_0^2 - 1,217 \cdot 10^{-3} T_w^2. (13)$$

Рівні та інтервали варіювання факторів при дослідженні адгезійної міцності з'єднання у полімерному виробі зі спаєм

Поліетилен низького тиску (ГОСТ 16338 – 77)							
Позначення	Фактори	Рівні варіювання					Інтервал варіювання
		- 1,414	- 1	0	+ 1	+ 1,414	
X1	Температура розплаву, °С	200	213	240	267	280	27
X2	Температура прес-форми, °С	20	28	45	62	70	17
Полівінілхлорид-пластикат (марка ОПЛП-2)							
Позначення	Фактори	Рівні варіювання					Інтервал варіювання
		- 1,414	- 1	0	+ 1	+ 1,414	
X1	Температура розплаву, °С	160	167	180	193	200	13
X2	Температура прес-форми, °С	20	28	45	62	70	17
Термоеластопласт (TPR*A*2 UKRAYNA)							
Позначення	Фактори	Рівні варіювання					Інтервал варіювання
		- 1,414	- 1	0	+ 1	+ 1,414	
X1	Температура розплаву, °С	180	187	200	213	220	13
X2	Температура прес-форми, °С	20	28	45	62	70	17

В якості функції відгуку визначалось зусилля, F , Н, при якому відбувався розрив зразків в місці з'єднання їх частин. У результаті обробки експериментальних даних були отримані рівняння регресії, що встановлюють зв'язок між міцністю з'єднання частин виробу та технологічними параметрами лиття – температурою лиття та температурою прес-форми:

для ПЕНТ:

$$F = -106,111 + 0,923T_0 + 0,253T_w - 1,830 \cdot 10^{-3} T_0^2 - 2,591 \cdot 10^{-3} T_w^2; (11)$$

для ПВХ:

$$F = -168,740 + 1,810T_0 + 0,205T_w - 4,856 \cdot 10^{-3} T_0^2 - 2,146 \cdot 10^{-3} T_w^2; (12)$$

для ТЕП:

$$F = -107,064 + 1,043T_0 + 0,1235T_w - 2,554 \cdot 10^{-3} T_0^2 - 1,217 \cdot 10^{-3} T_w^2. (13)$$

На рис. 3-5 наведені графічні залежності, побудовані за виразами 11-13.

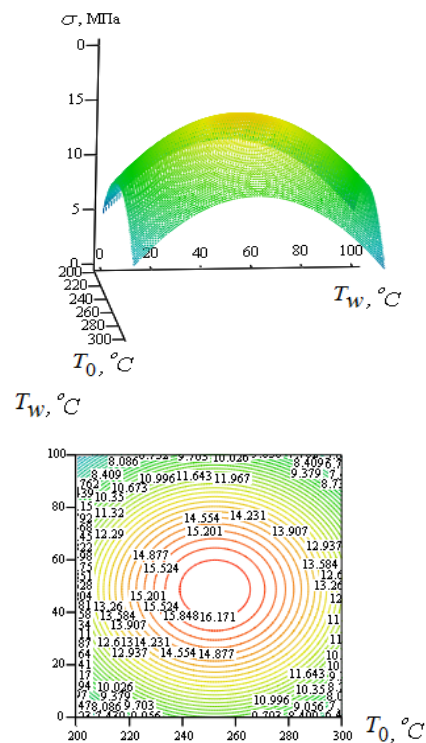


Рис. 3. Залежність адгезійної міцності у зоні спаю у виробі з поліетилену низького тиску

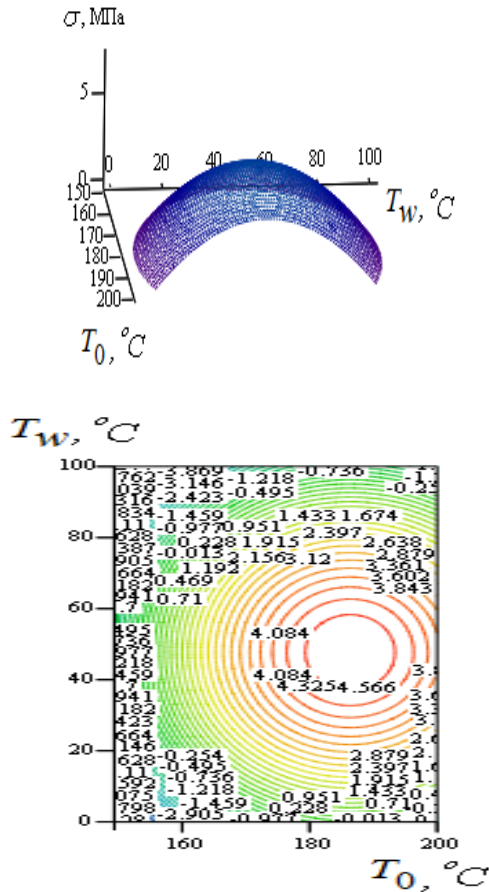


Рис. 4. Залежність адгезійної міцності у зоні спаю у виробі з полівінілхлориду

Висновок. Отримані теоретичні положення можуть бути покладені в основу математичного моделювання та проектування технологічних процесів створення композицій матеріалів, течії розплаву та формування структури будь-яких виробів, отриманих інжекційним формуванням та іншими методами перероблення полімерів. Подальший розвиток цього питання матиме важливе практичне значення, а саме, сприятиме підвищенню якості комбінованих підшов та розширенню асортименту взуття, що випускається.

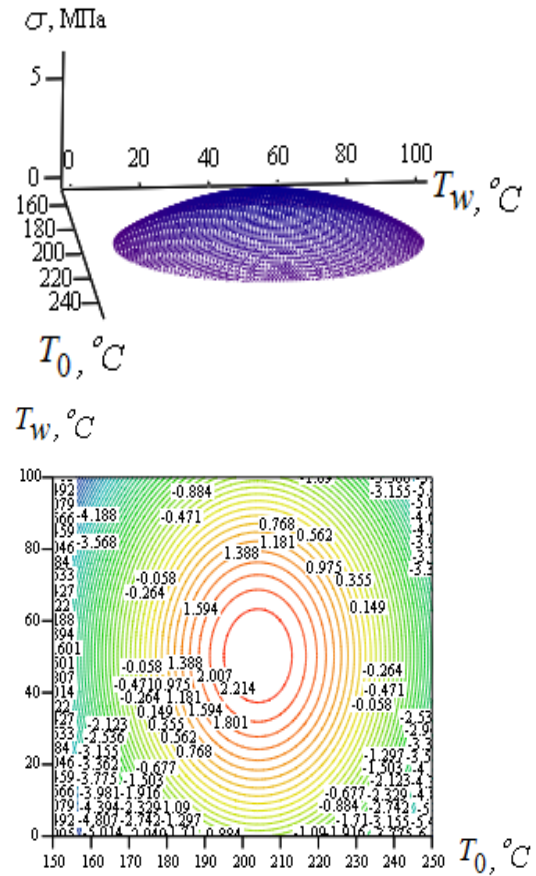


Рис. 5. Залежність адгезійної міцності у зоні спаю у виробі з термоеластопласту

Список використаних джерел

1. Барвинский И. А. Проблемы литья под давлением изделий из полимерных материалов: спаи / И. А. Барвинский, И. Е. Барвинская // Полимерные материалы. – 2009. – № 7. – С. 25-33.
2. Еникеев А. В. Моделирование формирования линии спаю при литье пластмасс под давлением / Еникеев А. В., Казанков Ю. В., Миронов В. А. // Пластические массы. – 1997. – №7. – С. 38.
3. Галлямов М. О. Диффузия в полимерах : визуализация решений типичных задач диффузии / М. О. Галлямов. – М. : URSS, 2014. – 241 с.
4. Расчет эффективного коэффициента диффузии по структурным характеристикам полимеров / С. П. Рудобашта, А. М. Климов, Ю. А. Тепляков, В. М. Нечаев // Вестник ТГТУ. – 2012. – Том 18. – № 4. – С. 881-888.
5. Рудобашта С. П. Диффузия в химико-технологических процессах. – 2-е изд., перераб. и доп. / С. П. Рудобашта, Э. М. Карташов. – М. : КолосС, 2009. – 478 с.
6. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. / Чалых А. Е. – М.: Химия, 1987. – 312 с.