

РЕГУЛИРОВАНИЕ ВЕЛИЧИНЫ УСАДКИ ПЭВП

Маврин А.А., Восторгов Б.Е., Кобыличенко Д.В., Абросимов Д.А., Сухинина А.В., Матрохин В.В., Калугина Е.В.

Литьевая усадка – важнейшее технологическое свойство полимерных материалов, от которого зависит размерная точность готовых изделий. Знание основных факторов, влияющих на усадку, позволяет инженеру грамотно регулировать усадку в процессе изготовления изделий методом литья под давлением.

В первую очередь, усадка зависит от типа полимера и определяется термическим расширением, сжимаемостью, а также структурными изменениями, происходящими в результате кристаллизации и релаксации ориентированного материала.

Форма и геометрические размеры изделия (толщина стенки, длина и т. д.) являются не менее важными факторами при формировании усадки, так как оказывают влияние на процесс течения расплава в оформляющей полости, способствуют в разной степени ориентации полимера, определяют передачу давления по длине изделия.

Величина усадки зависит от параметров процесса литья: температуры

расплава полимера, температуры формы, скорости впрыска, величины давления формования и времени выдержки под давлением. Увеличение температуры расплава приводит к уменьшению усадки, а повышение температуры формы – к ее росту. Увеличение скорости впрыска приводит к уменьшению усадки. Наибольшее влияние на усадку оказывают величина давления на стадии уплотнения (давление формования) и продолжительность подпитки (время выдержки под давлением). Повышение давления формования сокращает усадку. Такое же воздействие оказывает увеличение времени выдержки под давлением до момента «перемерзания» литника [1–4].

Однако часто невозможно изменить конструкцию изделия и литьевой формы. Кроме того, иногда необходимо учитывать изменение размеров изделия в течение некоторого времени после литья, которое происходит за счет так называемой эксплуатационной усадки. Эксплуатационная усадка – это абсолютное или относи-

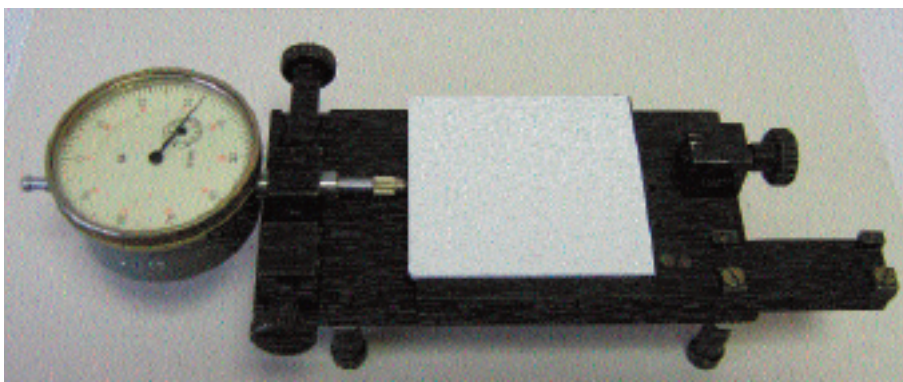
тельное уменьшение размеров по сравнению с первоначальными, происходящее в результате воздействия соответствующих внешних факторов (температуры, среды и т. д.) в течение определенного времени работы изделия (частный случай – длительное хранение изделия). Кинетика эксплуатационной усадки (в общем случае – закономерности размерных изменений изделий) описывается в зависимости от действующих доминирующих процессов по линейному, параболическому, экспоненциальному (для различных процессов, связанных со старением) законам [2, 3]. Учет эксплуатационной усадки необходим для сравнительной оценки работоспособности изделий (при определении величины компенсации зазора или натяга, соответственно, в подвижном или неподвижном соединении деталей). Это особенно критично, когда речь идет о сборочных деталях больших размеров. Существует несколько подходов к решению данной проблемы:

- регулирование технологических режимов литья;
- использование специальных добавок.

Первый подход либо не позволяет достичь необходимого изменения размеров, либо не выгоден экономически, т. к. требует увеличения времени цикла литья.

Второй путь представляется более эффективным, но требует дополнительных исследований. В этом случае для достижения необходимой размерной точности и стабильности детали приходится модифицировать

Рис. 1. Прибор для измерения усадки образцов



исходный полимерный материал путем введения в него различных добавок, которые изменяют величину усадки, в т. ч. во времени.

Рассмотрим пути решения данной проблемы на примере полиэтиленовых муфт для гофрированных труб КОРСИС, при складском хранении которых отмечено уменьшение внутреннего диаметра, что затрудняет последующий монтаж муфты на трубе. Поскольку технологическими режимами литья не удается увеличить внутренний диаметр муфты, представляет интерес рассмотреть возможность сокращения усадки материала за счет введения в исходный полиэтилен высокой плотности ПЭВП марки PE4PP31B (температура плавления 135°C, степень кристалличности 47%) различных добавок.

В качестве добавок были использованы: концентрат нуклеирующего агента Hyperform HPN 20E фирмы Milliken на основе линейного полиэтилена (концентрат Гиперформ-5), концентрат талька на ПЭ Армлен ПЭТМ 60-1 – товарный продукт ЗАО «НПП «ПОЛИПЛАСТИК», концентрат CaCO₃ марки Армофлен ПОМН 75-1 (ЗАО «НПП «ПОЛИПЛАСТИК») и полипропилен марки PP INEOS EltexTUB 350. Смешение полиэтилена с добавками проводили в сухом смесителе.

Образец для испытаний на усадку изготавливали методом литья под давлением на термопласт-автомате Haitian HYF90W с диаметром шнека 35 мм. Технологический режим литья приведен в таблице 1.

Измерение усадки проводили в соответствии с ГОСТ 18616-86 и ISO 294-3 на образце «пластина 60×60×2 мм». Сущность метода заключается в определении усадки как разности размеров оформляющей полости пресс-формы L_0 и отформованного в ней образца L_1 , отнесенной к размеру пресс-формы L_0 и выраженной в процентах, по формуле:

$$MS = (L_0 - L_1) / L_0 \cdot 100\%,$$

и анизотропии усадки термопластов – отношения величины усадки перпен-

Температура расплава, °C	250
Температура формы, °C	35
Давление впрыска/формования, бар	1100/600
Время формования/охлаждения, с	30/20
Давление пластикация, бар	200

Таблица 1. Технологический режим изготовления образцов

дикулярно направлению литья к величине усадки вдоль направления литья по соответствующим формулам:

$$a = MS_b / MS_l,$$

где MS_l – величина усадки вдоль направления течения расплава при литье, а MS_b – величина усадки перпендикулярно направлению литья.

Для измерения усадки использовали специальное устройство, оборудованное индикаторной головкой (рис. 1). Измерения размеров образцов проводили через определенные промежутки времени после съема образца из литьевой формы: 1, 24, 48, 72, 96 и 168 часов. Усадку измеряли в направлении течения расплава при заполнении формы (продольная усадка – MS_l) и в направлении, перпендикулярном течению (поперечная усадка – MS_b).

Результаты измерения усадки представлены в табл. 2 и на рис. 2. При введении концентратов Армлен ПЭТМ 60-1 и Армофлен ПОМН 75-1 в ПЭВП отмечено увеличение усадки в продольном и поперечном направлениях. Причем усадка увеличивается симбатно увеличению содержания наполнителя. В процессе хранения образцов в течение исследованного временного интервала (7 суток) усадочные процессы продолжались. Например, величина усадки образцов из ПЭВП без добавок в продольном направлении за 7 суток увеличилась на 2,28%, по сравнению с величиной усадки за 1 сутки, ПЭВП с добавкой Армофлен ПОМН 75-1 (CaCO₃ – 5%) – на 2,7%, а ПЭВП с добавкой Армлен ПЭТМ 60-1 (тальк 5%) – на 2,9%. Следует отметить, что анизотропия усадки практически не меняется от времени, хотя фактическое значение пара-

метра a выше для рецептур, содержащих тальк, и несколько ниже в рецептуре с Армофлен ПОМН 75-1 (CaCO₃ – 5%).

Сегодня на рынке предлагают достаточно большой ассортимент нуклеирующих агентов для ПП, но известен единственный эффективный структурообразователь для ПЭ – Hyperform HPN 20E. При введении этой добавки в ПЭВП отмечено заметное снижение усадки MS в обоих направлениях, но величина усадки не стабилизируется даже за 48 часов, измерение за 7 суток показывает увеличение на 3,5%. Увеличение концентрации Hyperform HPN 20E приводит к снижению анизотропии усадки.

Сложность регулирования структуры полиэтиленов малыми добавками структурообразователей связана с высокой степенью кристалличности и скоростью кристаллизации этих полимеров. Поэтому была опробована идея регулирования морфологии ПЭВП добавкой, способной разупорядочить (частично разрушить) структуру, т. е. препятствовать кристаллизации, а, следовательно, и усадке. В качестве такого агента выбрали полипропилен (температура плавления 164°C, степень кристалличности 34%). Действительно, при введении от 2 до 10% ПП в ПЭВП усадка MS_l и MS_b уменьшается почти на 30%. Такого эффекта не удается достичь никакими другими модификаторами. Однако следует обратить внимание на величину анизотропии усадки. При концентрациях ПП 2 и 5% $a = 0,44$, т. е. ниже, чем у ПЭВП без добавок ($a = 0,46$). При увеличении концентрации ПП до 10% анизотропия усадки увеличивается до 0,48, т. е. структура полимера изменена существенно. Хотя величина a не меняется

№ п/п	Добавка	Экспозиция измерения усадки								
		1 час			2 суток			7 суток		
		MS_I	MS_b	a	MS_{I_2}	MS_{b_2}	a_2	MS_{I_7}	MS_{b_7}	a_7
1	Нурегформ НРН 20Е, 1%	2,85	1,34	0,47	2,93	1,35	0,46	2,95	1,37	0,46
2	Нурегформ НРН 20Е, 2%	2,86	1,23	0,43	2,93	1,26	0,43	2,96	1,29	0,43
3	Нурегформ НРН 20Е, 5%	2,86	1,03	0,36	2,93	1,10	0,37	2,96	1,13	0,38
4	Армлен ПЭТМ 60-1 (талык 0,5%)	3,17	1,52	0,47	3,22	1,55	0,48	3,26	1,57	0,48
5	Армлен ПЭТМ 60-1 (талык, 1%)	3,25	1,52	0,47	3,32	1,58	0,48	3,35	1,61	0,48
6	Армлен ПЭТМ 60-1 (талык, 5%)	3,45	1,68	0,49	3,51	1,70	0,48	3,55	1,71	0,48
7	Армофлен ПОМН 75-1 (СаСО ₃ , 2%)	3,13	1,47	0,47	3,20	1,49	0,47	3,22	1,50	0,47
8	Армофлен ПОМН 75-1 (СаСО ₃ , 5%)	3,27	1,42	0,43	3,34	1,44	0,43	3,36	1,46	0,43
9	ПП, 2%	2,92	1,29	0,44	2,99	1,35	0,45	3,03	1,37	0,45
10	ПП, 5%	2,43	1,06	0,44	2,52	1,09	0,44	2,56	1,12	0,44
11	ПП, 10%	2,04	0,98	0,48	2,15	1,03	0,48	2,19	1,06	0,48
12	ПЭВП без добавок	3,07	1,40	0,46	3,10	1,42	0,46	3,14	1,44	0,46

Таблица 2. Продольная и поперечная усадка рецептур ПЭВП

Таблица 3. Результаты калориметрических исследований

№	Материал	$T_{пл}^2, ^\circ C$	$T_{кр}, ^\circ C$	$\alpha, \%$
1	Нурегформ НРН 20Е, 1%	128,0	112,0	47
2	Армлен ПЭТМ 60-1 (талык, 5%)	129,0	112,0	47
4	Армофлен ПОМН 75-1 (СаСО ₃ , 5%)	127,0	111,0	47
5	ПП, 2%	127,0 (164,0)*	111,0 (121,0)*	47 (0,4)*
6	ПП, 5%	127,0 (164,0)*	111,0 (121,0)*	45 (1,5)*
7	ПП, 10%	127,0 (164,0)*	111,0 (121,0)*	41 (3,7)*
8	ПЭВП без добавок	127,0	111,0	47

*Данные ДСК для ПП. Расчет степени кристалличности ПЭВП и ПП проводили по данным энтальпии для полимеров со 100% степенью кристалличности, соответственно, 293 и 207 Дж/г [6].

в течение 7 суток, нельзя предсказать более продолжительных последствий, возможно, негативных, приводящих к расслоению двух несовместимых полимеров [5, 6].

Методом динамического ДСК исследовали влияние добавок на степень кристалличности и скорость кристаллизации ПЭВП (табл. 3). Расчет степени кристалличности (α) проводили по результатам второго цикла нагрева. Ускорения кристаллизации ПЭВП при введении добавок не обнаружено, степень кристалличности изменяется только при введении ПП.

Линейная усадка является одной из характеристик напряженно-деформированного состояния отливки, возникающего в результате объемной усадки при влиянии процессов ориентации (макромолекул полимера, наполнителя или дисперсной фазы в полимерных смесях и некоторых сополимерах), а также условий вязкоупругой релаксации отливки в форме и при ее извлечении из формы и т. д. [5].

Сравнение влияния разных добавок на продольную и поперечную усадку во времени показано на рис. 2. Приведенные данные наглядно демонстрируют возможности по регулированию усадки ПЭВП за счет введения различных добавок. Однако при выборе той или иной добавки и ее необходимого количества при литье конкретной детали из ПЭВП следует учитывать конструкцию изделия, расположение литниковых каналов, характер заполнения полости формы, технологический режим литья, условия хранения готовых изделий, а также влияние добавки на эксплуатационные свойства материала. Таким образом, с учетом этих факторов и используя описанные в данной работе результаты по регулированию усадки, можно получить необходимую точность контрольных размеров на определенных изделиях из ПЭВП путем варьирования содержания тех или иных добавок.

Стандартные образцы, как метрологическая мера, позволяют получать сравнительные данные, традиционно

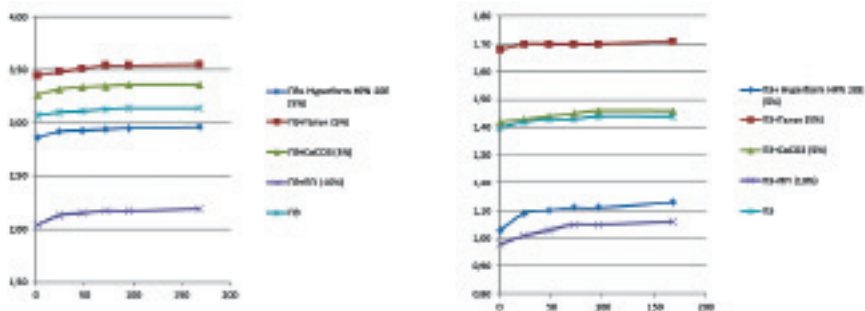


Рис. 2. Влияние различных добавок на усадку ПЭВД от времени

считающиеся усадкой материала. На изделиях наблюдают усадочную деформацию, которая проявляется в каждом случае специфически, зависит от остаточных напряжений, действующих в изделии, и, как правило, отличается от усадки материала, измеренной по ГОСТ. Усадочная деформация (или усадка) изделия, а также ее изменение во времени требуются для решения конкретных инженерных задач по повышению прочности и точности изделий. Поэтому эффекты, исследованные на стандартных образцах, были проверены на серийном изделии – муфте диаметром 630 мм. На термопласт-автомате Krauss Maffei KM-1300 на технологическом режиме (температура по зонам – 190...230°C, температура сопла – 240°C, время впрыска – 184 с, скорость впрыска – 3 условных единицы, давление – 70 бар, время охлаждения – 400 с.) были изготовлены се-

рийные муфты КОРСИС DN/OD 630 и муфты из ПЭВП с добавками. Измерение внутреннего диаметра муфт производили с использованием циркуметра посередине ее верхней и нижней части. На рис. 3 представлена графическая зависимость изменения размеров муфт, изготовленных из композиций ПЭВП с разными добавками, от времени.

Введение добавки концентрата Армофлен ПОМН 75-1 и ПП позволило увеличить внутренний диаметр муфты на 1–1,4 мм (от 201,0 мм для ПЭВП до 202,4 мм в композиции). Эксперимент подтвердил наше предположение о том, что характер изменения усадки в конструкционном изделии может не совпадать с изменением усадки в стандартном образце, что видно при сравнении рис. 2 и 3. Усадка стандартных образцов практически не меняется уже спустя 48 часов, в то время как на изделии этот процесс

продолжается даже спустя 7 суток. Кроме того, добавки концентратов Армофлен ПОМН 75-1 и Армлен ПЭТМ 60-1 повышают усадку на стандартном образце, а при введении всех протестированных добавок на стадии изготовления муфты все добавки понижают усадку, хотя и в разной степени (рис. 3). Максимальное снижение и стабилизация эксплуатационной усадки муфт достигается при введении 2–10% ПП и концентрата Армлен ПЭТМ 60-1, но при достаточно высоком содержании талька – 15%, т. е. за счет эффекта наполнения.

Резюмируя результаты исследования, следует сделать два наиболее важных, на наш взгляд, вывода:

1. Регулировать литьевую и эксплуатационную усадку ПЭВП можно путем частичного разупорядочивания структуры, либо при введении минеральных наполнителей.
2. Результаты оценки усадки, полученные на стандартных образцах, нельзя однозначно переносить на готовое изделие.

Литература

1. Брагинский В.А. Усадка и точность деталей из пластмасс. Часть 1. Усадка деталей из пластмасс (стенограмма лекции). – Л.: ЛДНТП, 1963. 44 с.
2. Барвинский И.А. Прогнозирование усадки при литье под давлением деталей из термопластов // III Международный семинар «Современные технологии литья пластмасс. Локализация производства автокомпонентов и проблемы контроля качества». Санкт-Петербург, 15–16 сентября 2011 г., с. 1–28.
3. Брагинский В.А., Барвинский И.А. Регулирование усадки при литье термопластов под давлением. – Химический журнал №12, 2011, с. 51–53
4. Фишер Дж. Усадка и коробление отливок из термопластов: Справочник. Пер. с англ. – СПб: Профессия, 2006. 320 с.
5. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я. Малкина, С.П. Папкова. М.: Химия, 1980. 280 с.
6. Д. Пол, К. Бакнелл. Полимерные смеси. Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. СПб: НОТ, 2009 г.
7. В. Wunderlich, Thermal Analysis, Academic Press, 1990, pp. 417–431.

Рис. 3. Изменение внутреннего диаметра муфты во времени (муфта КОРСИС, диаметр 630 мм)

