

2.1 | **Kaucsukok és hőre lágyuló műanyagok** 2.2 | **reológiai vizsgálata** 2.3

Tárgyszavak: kaucsuk; hőre lágyuló műanyag; reológia; présreométer; Rheopress; kettős furatú kapillárreométer; matematikai modellek; Barley korrekció.

A kaucsukkeverékek reológiai jellemzésének fontossága

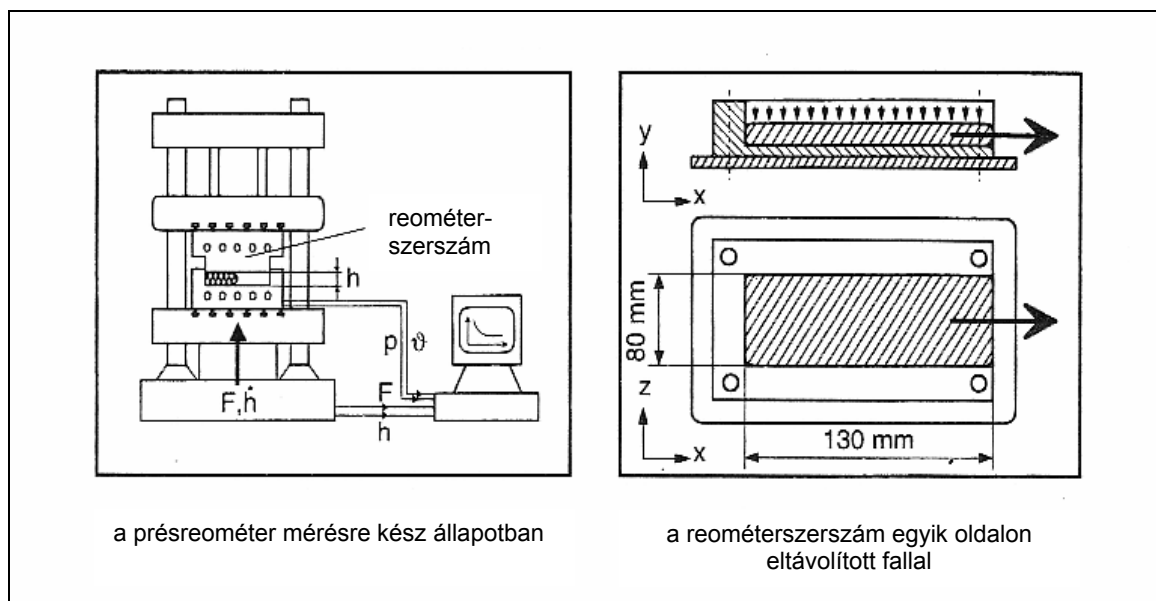
A kaucsukkeverékek a térhálósítható anyagok közé tartoznak, szobahőmérsékleten, valamint a feldolgozás hőmérsékletén is viszkoelasztikus tulajdonságokat mutatnak. A keverési és az alakadási folyamatokat is nagyrészt a még nem térhálós anyag folyási jellemzői határozzák meg, ezért azok pontos ismerete fontos a fröccsöntő vagy az extrúziós szakemberek számára. A számítógépes tervezőprogramok elterjedése megköveteli, hogy ne csak általában ismerjék a folyási jellemzőket, hanem azokat matematikailag le is tudják írni. Érthető módon növekszik az igény olyan módszerek iránt, amelyekkel a folyási viselkedés kvantitatív módon határozható meg.

A reológiai jellemzés gyakran arra korlátozódik, hogy kapillárreométerrel, Couette reométerrel vagy lap-lap geometriájú reométerrel meghatározzák a nyíróviszkozitást. Ez ma már rutinszerű feladat, mert tiszta nyíró deformációt és folyást viszonylag könnyű megvalósítani. A nyíró igénybevétel mellett azonban a kaucsuk sok feldolgozási módszer esetében nyúlásnak is ki van téve. Ilyen deformáció lép fel pl. a fröccsöntés során, ha a keresztmetszet megváltozik, vagy az extrúziós szerszámban, az ún. transzfer öntés transzfer fázisában, de a kaucsukkeverékek készítésekor is. A nyíróviszkozitáshoz hasonló módon a viszkózus nyúlási folyás is leírható egy viszkozitásfüggvénnyel, de ennek vizsgálata jóval nehezebb, mint a nyíró folyásé, mert tiszta nyújtó folyást kísérletileg nehéz előállítani. Ezért megpróbálkoztak azzal, hogy egy présreométer segítségével egyszerre tanulmányozzák mind a nyíró, mind a nyúlási viszkozitást, és ezt megpróbálják felhasználni egyrészt a jelenséget leíró egyenletek használhatóságának igazolására, másrészt a kaucsukkeverékek tulajdonságának optimalizálására.

A présreométer felépítése és működése

A Rheopress nevű berendezést (1. ábra) eredetileg hosszú szákkal erősített műanyagok folyásának vizsgálatára fejlesztették ki az aacheni Mű-

anyag-feldolgozó Intézetben (IKV). A reométer szerszáma egyszerű lekerekített bemélyesztett üreg, amelynek egyik oldalát eltávolították. A nyílásba behelyezett anyag ezért csak egy irányba folyhat. A szerszámzárás során az anyag a nyitva hagyott oldalon át kiáramlik a szerszámból. Az érzékelők a szabályozott szerszámzárás során pontos erő–elmozdulás görbét vesznek fel, amelyből végül kiszámítják a viszkozitásértékeket. Mivel a viszkozitás hőmérsékletfüggő, a mérést izoterm körülmények között kell elvégezni, ezért a mérés csak azután indulhat, ha a mintaanyag felvette a szerszám hőmérsékletét. A 2. ábra mutat egy példát arra, hogy hogyan változik a nyomóerő a szerszámrés-magasság függvényében, ha izoterm körülmények között, állandó zárósebesség mellett végzik a mérést.



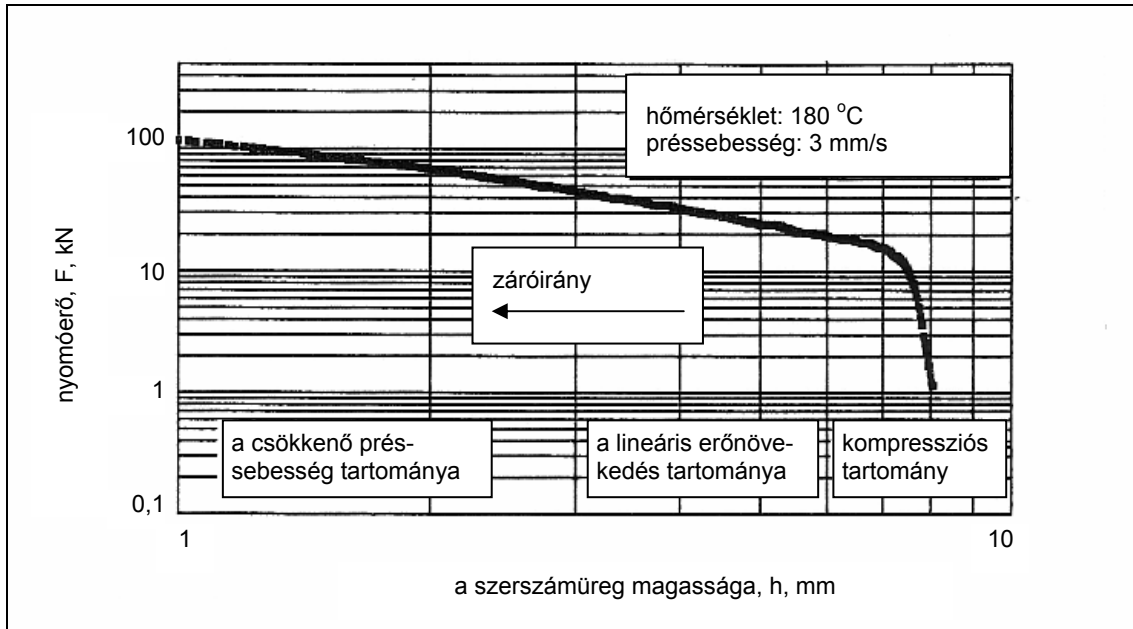
1. ábra A présreométer felépítése

A mérés három szakaszra osztható. A préselés elején az anyag összenyomódik, végül dupla logaritmikus ábrázolásban egy lineárisan növekvő szakasz következik. A vége felé már nem lehetséges a konstans zárósebességet tartani a nagy nyomásnövekedés miatt, ezért a kiértékeléshez a görbe középső szakaszát használják.

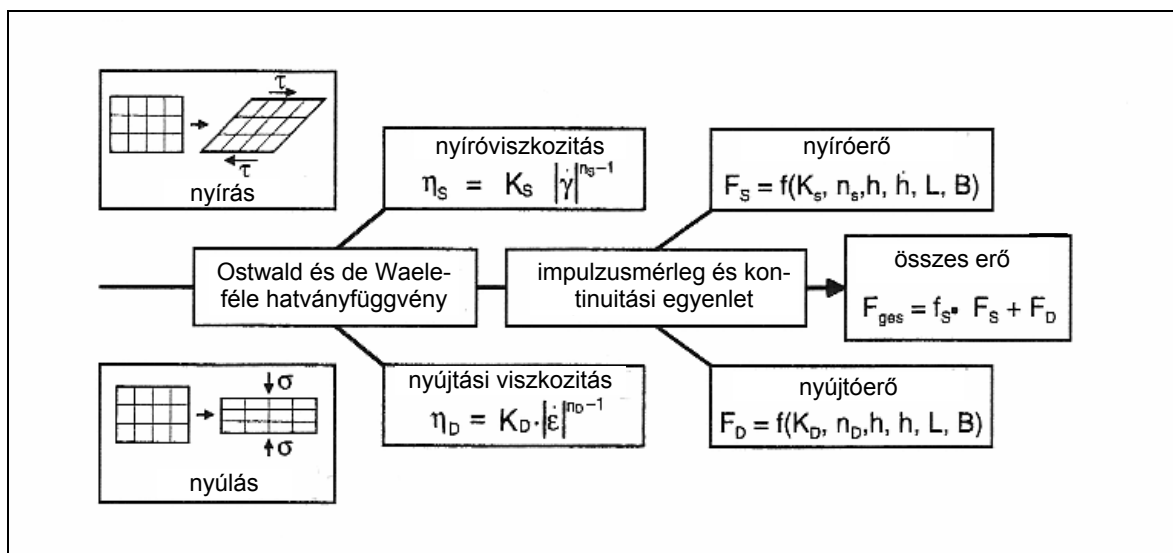
A nyomóerő időfüggésének leírása szuperpozíciós modell segítségével

A présreométerhez kialakítottak egy modellt, amely alkalmas a szállal erősített hőre lágyuló műanyagok viselkedésének leírására, és a nyíró, valamint a nyúlási deformáció szuperpozíciójára épül. Ezt a leírást kaucsukok esetében jelentősen módosítani kellett. A nyíró és nyújtási deformációt az Ostwald és de Waele-féle hatványfüggvényhez hasonló modellel írták le (3. ábra). Az impulzusmérlegről és a folytonossági feltételből sík, egyirányú, izoterm sík-

áramlásra analitikus kifejezést lehet levezetni a nyomóerőre a geometria, az anyag- és a feldolgozási paraméterek függvényében. A nyomóerő-szükségletnek két komponense van, az egyik a nyírást (F_S), a másik a nyúlást (F_D) idézi elő. A nyíróerő egy f_s faktornak megfelelő mértékben csökken a falakon való csúszás miatt. A modell paramétereit egy legkisebb négyzetes módszerrel illesztik hozzá a mért görbéhez.



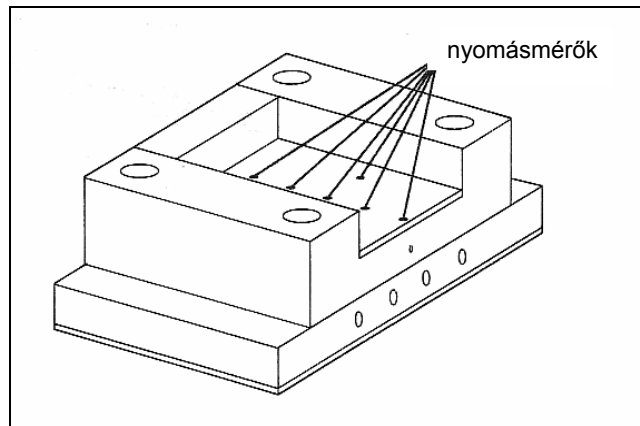
2. ábra A nyomóerő függése a szerszámüreg magasságától présreométerben végzett izoterm kísérletekben. [A kaucsukkeverék összetétele: 100 rész NBR (nitril-butadién kaucsuk), 60 rész korom (N660) és 30 rész lágyító (Vulkanol 81).]



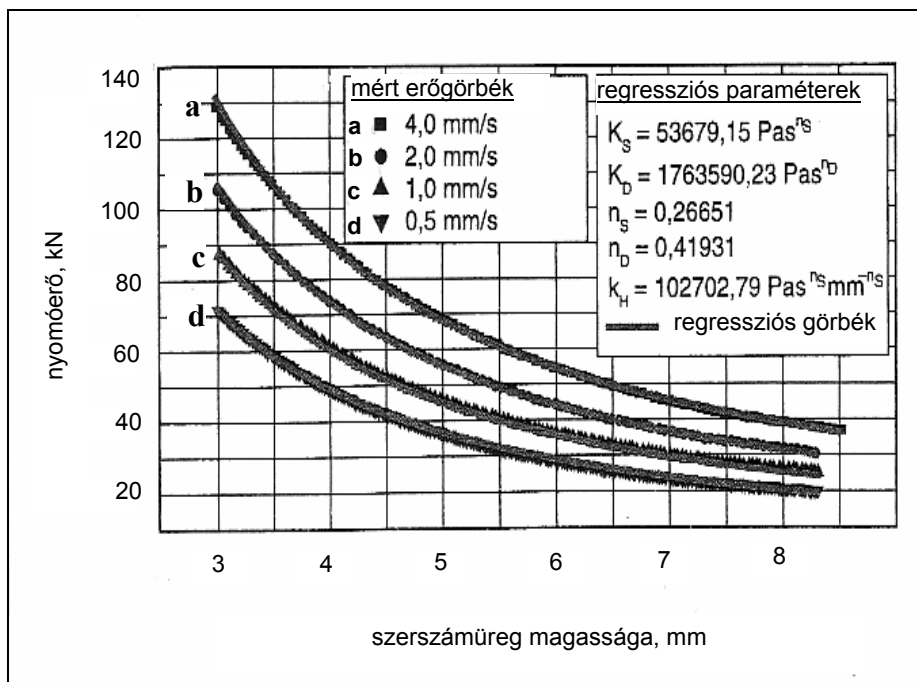
3. ábra A nyomóerő analitikus leírása a szuperpozíciós modell segítségével

Mérési eredmények és kiértékelésük a szuperpozíciós modell segítségével

A NBR keverékkel végzett kísérletek azt mutatták, hogy a szuperpozíciós módszer alapvetően jól működik kaucsukkeverékek esetében. Az illesztett paraméterek fizikailag elfogadható eredményeket adtak mind a nyíró- mind a nyúlási viszkozitásra. Nem tisztázódott még pontosan, hogy mi történik a szerszámfalaknál. Elképzelhető, hogy a hosszú felmelegedés miatt (10–15 perc) a szerszámfalnál feldúsulnak a kismolekulás alkotórészek, és ezek elősegíthetik az anyag megcsúszását. Ezért egy következő kísérletben megpróbálták olyan határesetet előállítani, amellyel meggátolható a falnál a megcsúszás. Ehhez olyan szerszámot használtak, amelynek falát feldurvították: olyan rombusz alakú mélyedéseket martak a falba, amelyek 1 mm^2 felületű és $0,5 \text{ mm}$ magasságú piramis alakú elemekből álltak. Itt a kiértékelésnél az jelent problémát, hogy pontosan milyen szerszámméreteket vegyenek figyelembe a folyási csatornára, ugyanis nem jól definiált az anyag és a fal közti határfelület. Ahhoz azonban, hogy elfogadható modellt alkalmazzanak, pontosan kell ismerni a szerszámlemezek távolságát. Első közelítésben a szerszámfal helyzetét a rombuszos piramis mélységének felénél húzták meg. A mérések arra utalnak, hogy a sima falú szerszámban nagyobb szerkezeti viszkozitás lép fel, mint a durvított falúban, ami az erősebb megcsúszásra vezethető vissza. Ezért újra meg kellett vizsgálni az egész modell alkalmazhatóságát. Izoterm, összenyomhatatlan, párhuzamos rétegáramlás esetében a folyásirányban mérhető nyomásgradiens csak a tolófeszültség-eloszlás függvénye lehet. Ezért elvben a nyíróviszkozitás függvényét úgy is ki lehet számítani, ha mérik a szerszámban a nyomást a folyási csatorna magasságának és a zárósebességnek a függvényében. E célból a szerszámba hat nyomásmérőt helyeztek el, ötöt a szerszám hossz tengelye mentén, egy hatodikat pedig a fal közelében (4. ábra). A hatodik nyomásmérő szerepe az, hogy ellenőrizni lehessen a kétdimenziós modell érvényességét (azt, hogy mennyire gyengül a nyomás a szerszám középpontja és a fal között). Az 5. ábrán láthatók egy 40 rész kormot (N900) és 10 rész lágyítót tartalmazó SBR (sztirol-butadién kaucsuk) mintával mért és illesztett nyomásértékek annak feltételezésével, hogy a falnál bizonyos fokú megcsúszás lép fel ($f_s < 1$). A közelítés nagyon jónak mondható, és a regressziós egyenlet illesztése során kapott jellemzők fizikailag értelmezhetők. A megcsúszást jellemző k_H érték (a hidrodinamikai súrlódási együttható) a fal simaságát jellemzi, nagy k_H érték esetén az f_s értéke jó közelítéssel 1. A számított és mért értékek összehasonlításából kiderül, hogy különösen kis szerszámüreg-(folyáscsatorna)-magasság mellett észrevehető eltérések adódnak (6. ábra). Ez az eltérés feltehetőleg abból származik, hogy túlértékelik azt a nyomáskomponenst, amely a szuperpozíciós modell nyújtóerő-komponenséből adódik, mivel kis résmagasság mellett a folyás nagyrészt nyírás és nem nyúlás révén következik be. Emiatt egy másik analitikus modell alkalmazhatóságát is kipróbálták a kiértékelésre.



4. ábra A nyomásmérők elhelyezkedése a szerszámüregben

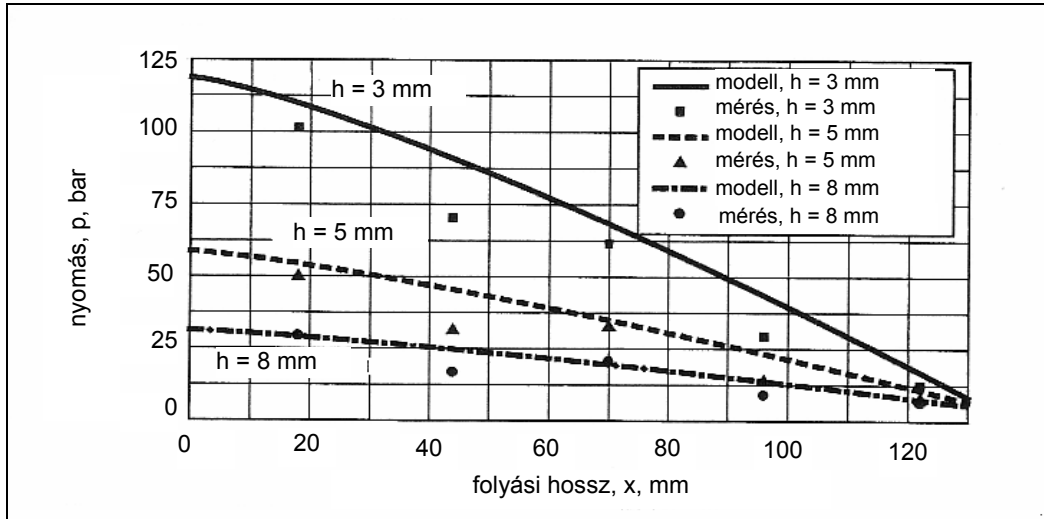


5. ábra Viszkózitási paraméterek meghatározása a szuperpozíciós modell segítségével (SBR kaucsuk, 140 °C, $f_s < 1$)

A disszipációs modell alkalmazása a nyomásfüggvény leírására

A másik modell a szerszámban nyomás alá helyezett anyagban bekövetkező energiadisszipáció minimalizálására épül. Ezt a modellt ugyancsak szál-erősítésű anyagokra fejlesztették ki. A modellben a nyírás és a biaxiális nyúlás szuperpozícióját tételezik fel. A sebességprofil számítására, amely meghatározza a nyíró és a nyújtási folyás által okozott energiadisszipációt, variációs

módszert alkalmaznak. Feltételezve, hogy a tehetetlenségi erők és a memóriaeffektus elhanyagolható, az áramlás fizikailag értelmes sebességprofiljai mindig minimális energiadisszipáció mellett valósulnak meg. Ha egyszerűsítő körülményként feltételezik a falhoz való tapadást, az egységnyi folyadékterfogaatra és egységnyi időre vonatkozó munka (w) az extra feszültségtenzor és a deformációsebesség-tenzor skaláris szorzatából adódik.



6. ábra A nyomásértékek a folyási hossz függvényében (a mért és a számított értékek összevetése) (SBR kaucsuk, 140 °C, $f_s < 1$)

Állandó préselési sebesség (dh/dt) mellett a préselési áramlásra és a préselőre a következő egyenlőtlenség írható fel:

$$F\dot{h} \leq \int_V w dV \quad (1)$$

A variációs probléma lényege, hogy olyan sebességprofilot találjanak, amelyre a fenti egyenlőtlenség jobb oldala minimális.

A levezetés során modellként egy pszeudofolyadékot vezetnek be, amelynek viszkozitását hatványfüggvény írja le egy n' exponenssel. Feltételezik, hogy ez a pszeudofolyadék nyírás által meghatározott áramlást mutat a présben. Az n' exponens változtatásával a blokkfolyástól ($n' = 0$) az ideális parabolaprofilig ($n' = 1$) minden leírható, és ugyanezt a paramétert használhatják a fenti egyenlet jobb oldalának minimalizálására is. Első lépésben a fenti modellt úgy alkalmazták, hogy feltételezték a tökéletes tapadást a falnál, és egyforma exponenst vettek a nyíró és a nyúlási folyásra.

A disszipációs modell segítségével kapott eredmények

A számított és mért eredmények ennél a modellnél is jól megfelelnek egymásnak, és az illesztett értékek elég jól megegyeznek az egyszerű szuperpozíciós modellel számított értékekkel, ha azonos exponenst tételeznek fel a kétféle folyástípusra. A számítási igény azonban a bonyolultabb matematikai leírás miatt jóval nagyobb, és emellett a kísérleti eredmények illesztése érdekében még egy legkisebb négyzetes számítást is el kell végezni az n' exponens függvényében.

Az eredmények azt mutatják, hogy mindkét modell lényegében helyes leírást ad a préselés során fellépő áramlásra. Az illesztés során fizikailag értelmes paramétereket kaptak mind a nyíró mind a nyúlási viszkozitásra.

A továbbiakban meg kell vizsgálni, hogy kiterjeszhető-e a disszipációs modell a különböző folyási exponensek és a nem tökéletes tapadás esetére is. Jó lenne, ha a kapott nyúlási viszkozitástartadokat független módszerrel is meg lehetne határozni, de erre jelenleg nem áll rendelkezésre megfelelő módszer. A modell javításának részeként az anyaggal kapcsolatos feltételezéseket is finomítani kell. Jelenleg feltételezik, hogy az anyag tisztán viszkózus viselkedést mutat, amely a hatványfüggvénnyel leírható. Ez esetben az anyag feszültségállapotát kizárólag a deformációs gradiens és ennek idő szerinti deriváltja határozza meg, de nem függ az anyag deformációs előéletétől. Ismeretes azonban, hogy a kaucsukok és kaucsukkeverékek jelentős relaxációs és memóriaeffektusokat mutatnak, amelyeket az alkalmazott modellekkel nem lehet figyelembe venni. Ezért a „Polyflow” véges elemes módszer segítségével is megpróbálják leírni a szerszámzárás jelenségeit, amelyben nem csak tisztán viszkózus, hanem viszkoelasztikus anyagmodelleket is alkalmazni lehet. Az ezzel a módszerrel számított és mért értékeket összehasonlítva ugyancsak következtetni lehet a feldolgozott anyag viszkoelasztikus paramétereire, és a véges elemes számítás a folyási jelenség jobb megértését is lehetővé teszi.

Kettős furatú reométerek műanyagömlédek jellemzésére

A kapillárreometria a műanyagömlédek jellemzésének hasznos eszköze a feldolgozásra jellemzőhöz hasonló körülmények között. A kapillárreométerekben fellépő nyírósebességek és nyírófeszültségek ugyanabban a nagyságrendben vannak, mint a leggyakoribb feldolgozógépekben (fröccsöntés, extrúzió). Ezért a kapillárreométeres adatokat széles körben használják szerszámtöltést szimuláló szoftverekben. Ezeket a méréseket azonban jól ismert hibák terhelik. Ezek némelyike figyelembe vehető és korrigálható, pl. a Rabinowitch és Bagley által javasolt módszerekkel. A Rabinowitch-korrektúra a polimerfolyadék nem-newtoni viselkedését veszi figyelembe. Ezt a korrekciós tényezőt a nyírósebességre alkalmazzák, ahogy az eltérés nő a newtoni visel-

kedéstől. A Bagley-korrekción az az effektust veszi figyelembe, amely csőben áramló polimerfolyadékknál lép fel, ha az áramlási keresztmetszet hirtelen megváltozik. Ez az ún. ömledékrugalmassághoz kapcsolódó jelenség igen jelentős lehet bizonyos polimerekben, pl. a poliolefinekben. Az ilyen effektusok bizonyos hibákat vezetnek be a mért értékekbe. A felhasználók legtöbbször nem tudják, hogy az általuk használt adatok már korrigáltak-e vagy nem. A Bagley-korrekción alkalmazásához a mérést kétszer vagy háromszor is meg kell ismételni eltérő paraméterekkel. Ez növeli a mérési időt, a költségeket és megnehezíti az adatok visszakeresését is.

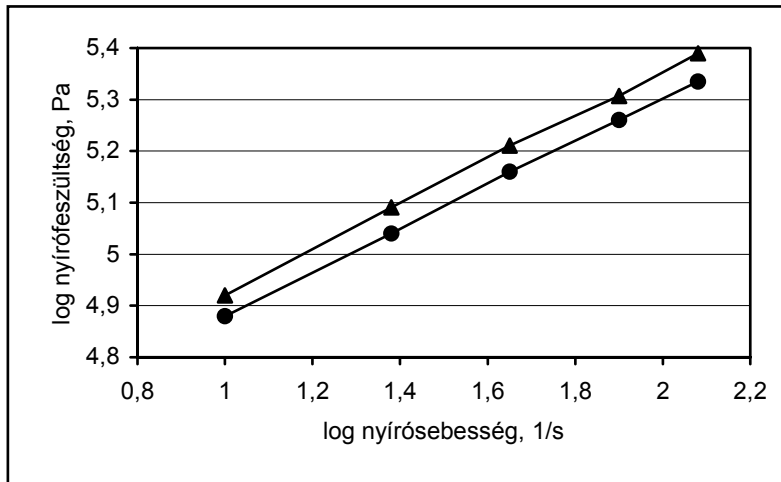
A Bagley-korrekción

A vázolt problémák kezelésére vezették be a kettős furatú kapillárszerszámot, amely bizonyos előnyökkel jár. A Bagley-korrekción alkalmazásához szükséges adatok gyűjtésekor ahelyett, hogy megismételnék a mérést, párhuzamosan többféle átmérő/hossz aránnyal rendelkező kapillárison hajtják át az ömledéket. Legalább két kapillárist használnak, és ez gyakran elegendő is (7. ábra). A méréshez a kapillárreométert annyi nyomásérzékelővel kell ellátni, ahány kapillárist használnak (általában kettővel). Ezek mérési nagyságrendje általában azonos, de nagyon erősen eltérő jellemzők esetén lehet különböző is. Ha ugyanazt a polimert azonos átmérőjű, de eltérő hosszúságú szerszámokkal vizsgálják, a nyírósebesség pontosan azonos lesz, a nyomás azonban különböző (a szerszámok eltérő folyási ellenállása miatt). A hosszabb kapillárisok esetében nagyobb nyomás szükséges, mint a rövidebb kapillárisok esetében. Adott nyírósebesség mellett, különböző nyírófeszültségekből a Bagley korrekción automatikusan számolható a beépített számítógép segítségével (8. ábra). Ilyen berendezésből kapott viszkozitásgörbék automatikusan tartalmaz(hat)ják a Rabinowitch- és a Bagley-korrekciónkat. A Rabinowitch-korrekciónt a szokott módon, a log nyírófeszültség – log nyírósebesség görbék meredekségéből kapják. Ha ugyanabból az anyagból egy mérési menetben nyernek különböző nyírófeszültséghez tartozó görbéket, nő a Bagley-korrekción megállapításának pontossága.

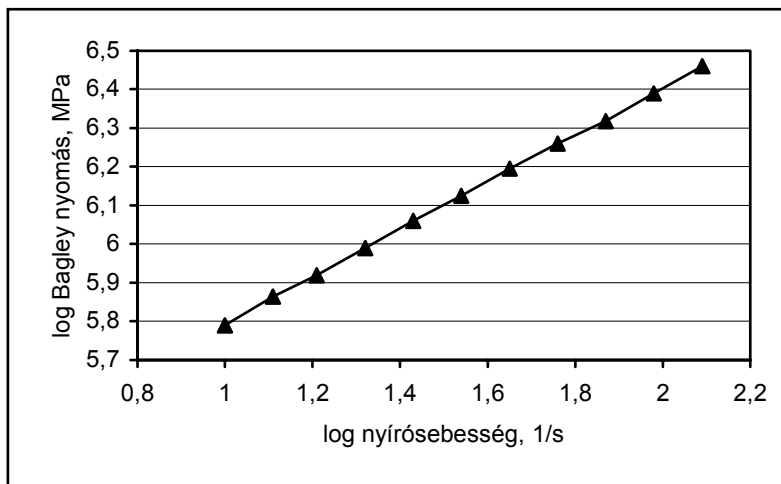
A módszer alkalmazása a minőség-ellenőrzésben

A módszer további előnye, hogy a Bagley-nyomást adott polimere, adott geometria mellett könnyen határozhatják meg a nyírósebesség függvényében. Ez további információt ad az ömledékrugalmasságról. A Bagley-korrekcións értékek a polimerminőségre vonatkozóan is fontos adatot jelentenek, és további időfelhasználás nélkül bővítik a minőségbiztosításhoz használható adatok számát. A korábban külön munkát igénylő korrekcións vizsgálat a párhuzamos mérés révén egyszerűvé vált, és további származtatott adatokat kínál. A berendezés azt is lehetővé teszi, hogy két különböző anyagon végezzenek párhuzamos vizsgálatot szigorúan azonos körülmények között. Ez jól használható két szállítmány összehasonlításakor, vagy ha egy használt anyagot össze

akarnak hasonlítani egy versenytárs anyaggal. A kétfuratos reoméert tehát jól lehet hasznosítani a bejövő anyagok minősítésében és a kutatásban is.



7. ábra
A nyírófeszültségek a nyírósebesség függvényében, két különböző kapilláris alkalmazásával

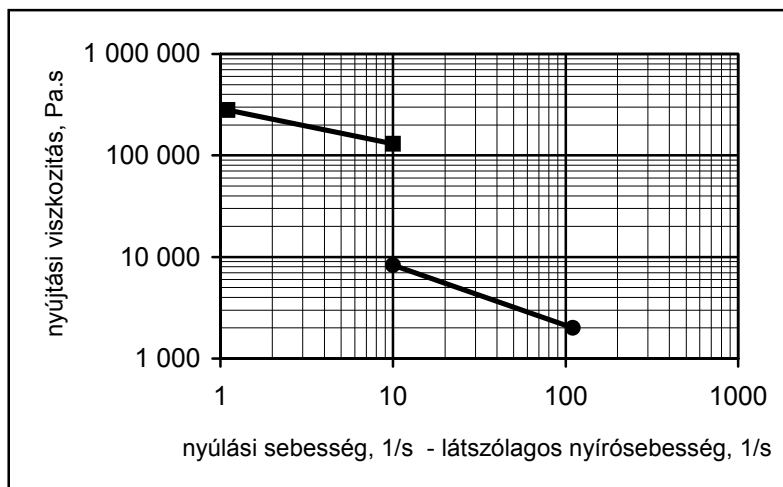


8. ábra A Bagley-korrektció számítása a két kapillárison mért adatokból

A felületi megcsúszás jellemzése

Az új berendezés jól használható a fal menti megcsúszás vizsgálatokor is. Ennek veszélye különösen nagy, ha sok adalékanyagot vagy csúsztatót tartalmazó polimert dolgoznak fel, de váratlanul megjelenhet egyes pigmentált típusoknál is. Bizonyos esetekben a megcsúszás az adalék-túladagolást jelezheti. Ilyenkor az adalékanyagok mennyiségének csökkentése nem csak az árra, de a feldolgozhatóságra is kedvezően hat. Az extrúzió során a fölös mennyiségű adalék mindenképpen hátrányos, mert csökkenti a berendezés kizozatali teljesítményét, és szennyezheti a szerszámot is. A csúszási vizsgálatoknál (a Bagley-tesztől eltérő módon) azonos hosszúságú és különböző átmérőjű kapillárisokat használnak. Ha a kizozatalt az L/D érték reciprokának

függvényében ábrázolják és 0-ra extrapolálják, értékelhetik a csúszási hajlomot. A Bagley-korrekciónhoz hasonló módon a mérés pontosságát növeli, ha párhuzamosan végeznek két mérést, szigorúan azonos feltételek mellett.



9. ábra A nyúlási és látszólagos nyíróviszkozitás a deformációs sebesség függvényében

Nyújtási viszkozitás vizsgálata kettős furatú kapillárisal

A nyúlási viszkozitás vizsgálatához a Cogswell által ajánlott módszert használják, amelynek fontos paramétere a Bagley-nyomás. Ennek az adatnak a birtokában egyszerűen kiszámolható a nyúlási viszkozitás. A 9. ábrán a nyúlási viszkozitás látható a nyúlási sebesség függvényében, azzal a látszólagos nyíróviszkozitással összehasonlítva (amelyet a látszólagos nyírósebesség függvényében ábrázoltak), amelyből kiszámították. A nyúlási viszkozitás alapvető jelentőségű minden olyan feldolgozási módszerben, ahol az ömledéket valamilyen nyújtásnak is kiteszik (pl. fóliafűvés, fóliaöntés, palackfűvés stb.). Ezekben a nyújtási igénybevétel nagyobb is lehet, mint a nyírás. A nyújtási igénybevétel azonban kisebb vagy nagyobb mértékben minden feldolgozási módszerben jelentkezik, ezért a nyúlási viszkozitás egyszerű meghatározása mindenképpen új távlatokat ad a feldolgozók számára. Ez annak ellenére igaz, hogy az így meghatározott nyúlási viszkozitási adatok tudományos szempontból nem kifogástalanok, a feldolgozás szempontjából mégis fontosak, mert a feldolgozási körülményekhez hasonló feltételek mellett határozták meg őket.

A kétfuratos kapillárreometria tehát sok új lehetőséget kínál a hagyományos technológiához képest mind a mérések rövidege, mind azok pontossága miatt.

(Bánhegyiné Dr. Tóth Ágnes)

Haberstroh, E.; Capellman, R.: Rheologische Charakterisierung von Elastomeren in Scherung und Dehnung. = Gummi Fasern Kunststoffe, 55. k. 10. sz. 2002. p. 647–651.

Locati, G.; Bladi, F.: Twin-bore capillary rheometry for melt characterisation. = Macplas International, 2003. 1. sz. febr. p. 48–49.