

A feldolgozási előélet hatása lágyított PVC reológiai tulajdonságaira

László Noémi

¹Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft, Laborvezető

noemi.laszlo@bayzoltan.hu

Összefoglaló:

A polimerek a feldolgozás során általában ömledék állapotba kerülnek, ezért a gyártástechnológia szempontjából a makromolekuláris anyagok reológiai tulajdonságainak ismerete meghatározó. Jelen cikk célja a lágyított PVC rendszerek reológiai vizsgálata a feldolgozási előélet függvényében. A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy az extrúziós módszer választ adhat a különböző előéletű anyagok viselkedésére, feldolgozási anomáliájára.

Kulcsszavak:

PVC, ömledékreológia, viszkozitás, Bagley-korrekción, extrudálás

1. Bevezetés

A gyakorlatban alkalmazott polimerek közül az egyik legnagyobb mennyiségben a polivinil-klorid (PVC) kerül felhasználásra, fontos tömegműanyag. A PVC-ből gyártott termékek száma – előnyös tulajdonságai és széles körben történő alkalmazhatósága miatt – folyamatosan nő. Különböző adalékanyagok felhasználásával a PVC tulajdonságai és szerkezete széles határok között változtatható [1]. A PVC különleges tulajdonsága, hogy a termék feldolgozási előélete nyomon követhető, az előélet meghatározását a polimermolekula szupermolekuláris szerkezete, annak változása teszi lehetővé [2]. A PVC feldolgozása során kialakult szerkezete a hűlés során nem alakul vissza, így alkalmas a polimer termék termikus és feldolgozási előéletének meghatározására [3].

A PVC-k esetén gyakran megfigyelhető jelenség az ún. ömledéktörés [4,5], amely a szerszámból kilépő anyag alakját meghatározza. Az ömledéktörés rugalmas hatásokra vezethető vissza. Nagy nyírási sebességnél a szerszámból kilépő anyag szerkezete szabálytalan vagy periodikusan hullámzó. A rugalmas turbulencia szerepe feldolgozási szempontból lényeges. A szerszámba történő belépésnél az orientáció, a szerszám falán történő megcsúszás a rugalmas deformáció periodikus visszaalakulását eredményezi.

A kapillárisból kilépő anyag felülete sima és egyen-

letes. Adott nyírófeszültség mellett a felület rücskös, egyenetlenné válik. A feszültség hatását torzulás, elcsavarodás jellemzi. A nyírófeszültség növelése a láncok nagyrugalmas deformációját eredményezi, amely részleges orientációt okoz. A polimer elválhat a kapilláris falától a láncok közötti orientáció felerősödése miatt. A cső falától való elválás során feszültségrelexáció figyelhető meg. A cső falával kontaktus alakulhat ki a polimer láncok dezorientációja következtében. A feszültség koncentrálódása a kilépő ömledék sugár irányú torzulását okozza [6]. A reológiai duzzadás és a szerszámban kialakuló parabolikus sebességprofil [7] a termék alakjának eltorzulását okozza. A rugalmas turbulencia a termék minőségét és a termelékenységet rontja. Az ömledéktörés a jelenség időpillanatában fellépő kritikus deformáció-sebességgel és kritikus nyírófeszültséggel jellemezhető.

Az ömledéktörés extrudálás során okoz nehézségeket. A kilépő anyag geometriája torzul, a felület pedig durván egyenetlen lesz. A vizsgálati eljárások közül az extrudálással [8], fröccsöntéssel [9], MFI-vel [10], differenciál scanning kalorimetriával (DSC) [11], Brabender plasztográffal, hengerszéssel végzett kísérletek a legjellemzőbbek.

A vizsgálatok során különböző hőmérsékleten extrudált PVC reológiai tulajdonságait vizsgáltam, melyhez DSC vizsgálatot, viszkozitásmérést, folyásindex és aktiválási energia meghatározást végeztem. A vizsgálatokat és a kapott eredményeket a következő fejezetek mutatják be

2. Kísérleti rész és eredmények

2.1. Lágyított PVC keverék előállítása

A vizsgálatok elvégzéséhez lágyított PVC keveréket készítettem, melynek összetételét az 1. táblázat tartalmazza.

A keverék fő komponense a PVC S5070 por, melyben a 70 a láncban lévő monomerek számára vonatkozik. Lágyítóként DINP-t alkalmaztunk, amely napjainkban biztonságosnak ítélt ftalát típusú lágyító. A komponensek keverése az MTI-20-as keverőben történt. Az áramerősség a keverés során maximálisan

1. táblázat. A vizsgálatokhoz használt lágyított PVC keverék összetétele

Komponens	PVC S5070	DINP	Stabilizátor	E-viasz	Csúsztató
Tömegrész	100	45	1,5	1	0,3

11-12 A értéket vett fel. Az alkalmazott fordulatszám 2100 s-1. A lágyító keverékhez adása 70 °C esetén történt. A komponensek keverése addig tartott, ameddig anyag hőmérséklete a 140°C-ot el nem érte (20 perc), ezt vízűtés, majd levegőn hűtés követte.

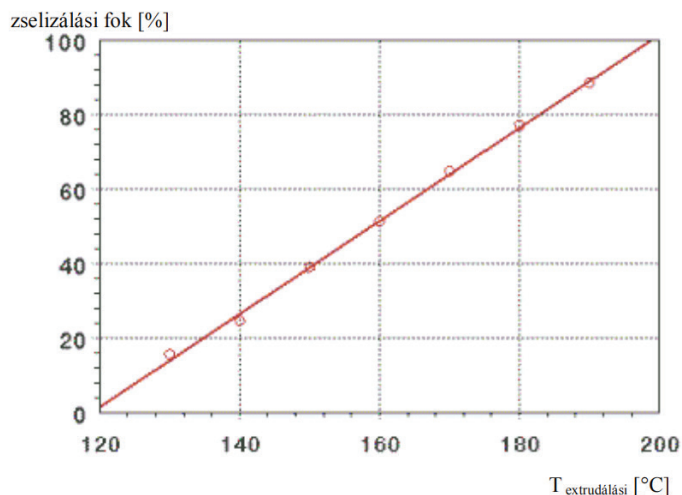
A keverékkészítést granulálás és extrudálás követte. Az extruderszerszám (dűzni) 30 mm hosszú, 3 mm átmérőjű hengeres szerszám 90°-os beömléssel. Egy extrudálás során 1,2 kg PVC-t került felhasználásra. Az extrudálás különböző hőmérsékleteken történt (130; 140;150;16;170;180 és 190 °C), az extrudálás során alkalmazott fordulatszám 60 1/perc.

2.2. DSC vizsgálat

A differenciál scanning kalorimetriával az adott anyag hevítés hatására lejároló energiaváltozásai, az entalpia és fajhő változása valamint a változáshoz tartozó hőmérsékletek leírhatók. A módszerrel az a hőmérsékletre vonatkoztatott hőáramláskülönbségnek a hőmérséklet függvényében történő meghatározása lehetséges, amely a vizsgálati minta és az összehasonlító cella között mutatkozik az elnyelt vagy felszabadult hő következtében [19]. A vizsgálat során a bemért minta mennyisége 10 mg. A felfűtési sebesség 20 K/min. A vizsgálat hőmérséklettartománya -40-250°C, a vizsgálat során használt berendezés METTLER- Toledo DSC 823E típusú kaloriméter. A különböző hőfokon extrudált PVC esetén termogramokat 1. ábra szemlélteti.

A görbén lévő töréspont a feldolgozás során jelentkező legnagyobb hőmérsékletet mutatja. Meg-

figyelhető, hogy a nagyobb hőmérsékleteken feldolgozott alapgranulátumok esetén a töréspontok nagyobb hőmérsékleteket jelölnek. Az alapgranulátum esetén ez a hőmérséklet 155°C, 180°C feldolgozási hőmérsékletnél 168 °C, 190 °C extrudálási hőmérsékletnél 192°C. A feldolgozottsági (zselizációs) fok és az extrudálási hőmérséklet közötti kapcsolat vizsgálható. A zselizációs fok a DSC görbe alapján



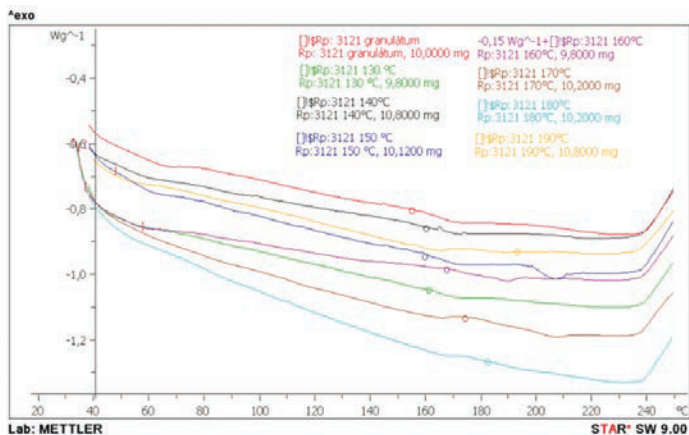
2. ábra. A lágy PVC feldolgozottsági foka az extrudálási hőmérséklet függvényében

számolható. A feldolgozottsági fok és az extrudálási hőmérséklet közötti kapcsolatot a 2. ábra mutatja be.

Az extrudálási hőmérséklettel a zselizációs fok nő. Granulátum esetén a feldolgozottsági fok 14%, 130-150 °C esetén 15-20 %. A kisebb extrudálási hőmérséklet miatt az anyag megömlése kisebb mértékű. Az extrudálási hőmérséklet növekedésével a feldolgozottság foka 55-90 %, amely a 15-20 %-os zselizálási fokhoz viszonyítva háromszoros növekedést jelent.

2.3. Bagley-korrekción

A polimerömlédek viszkozitás-függése különféle módszerekkel határozhatók meg. A vizsgálatok során kapott primer mérési értékek az alkalmazott kapillaris geometria függvénye. A látszólagos értékek korrekciót követően tekinthetők valós eredményeknek. A korrekció alapja lehet a falhatást, a nem parabolikus sebességeloszlás, a falcsúszás és a diszzipációs hőfejlődést figyelembe vevő számolás. A



1. ábra. Különböző hőmérsékleteken extrudált PVC-k termogramjai

Bagley-korrekción a belépési és kilépési hatást veszi figyelembe. A korrekció során a kapilláris adott L szakaszán regisztráljuk a nyomáskülönbséget. Körkapilláris esetén a kapilláris sugara R. Réskapillárisok esetén a korrigálatlan nyomásgradiens a nyomásmérők által jelzett értékekből meghatározható. A nyomásgradiens ismeretében a korrigálatlan nyírófeszítés számítható. A korrigálatlan nyírósebesség meghatározása a térfogatáramból történik. A nyírósebesség és nyírófeszítések használhatók a be- és kilépési nyomásveszteségek meghatározására. Az ömledék-reológiai tulajdonságok, a viszkozitás nyírósebesség,- és hőmérsékletfüggésének meghatározása extruziométeres mérések segítségével történt. A Bagley korrekcióhoz különböző hosszúságú kapillárisokat használtam. A vizsgálatokat Göttsferd Extruziométer 20 típusú extruderrel végeztem. A szerszámok névleges hossza 18,30 és 45 mm, átmérője 3 mm. A vizsgálatok során alkalmazott csiga 1:4 kompresszióviszonyú, egyenletes kompressziójú. Az alkalmazott hőmérsékletprogramok a következők:

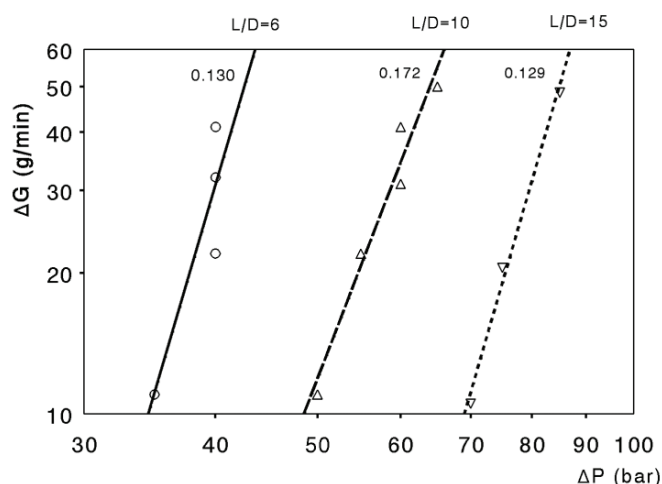
A - 120/130/140 °C

B - 140/150/160 °C

C - 160/170/180 °C

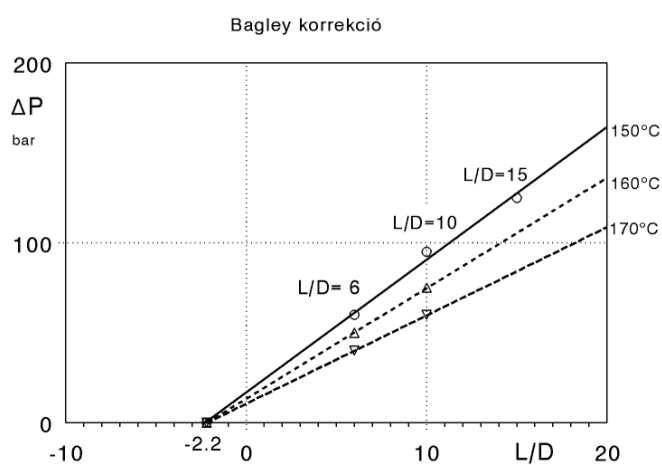
A mérések során meghatároztam három mérési helyen a nyomásokat [Bar] az anyaghőmérsékleteket [°C], a G tömegáramot [g/perc]. Az alkalmazott fordulatszám 20, 40, 60, 80 és 100 1/perc. A mérések során meghatároztuk a folyásindex értékeket. Az n folyásindex meghatározásához az egyes hőmérséklet beállítások és L/D viszonyok mellett logaritmikus léptékben ábrázoltuk a tömegáramokat a nyomásesés függvényében. A Q térfogatáram arányos a G tömegárammal és a nyírósebességgel, a nyomásesés a nyírófeszítéssel.

Az n folyásindex az különböző hőmérsékletprogramokon lévő egyenesek egyenlete alapján számítható. A különböző hőmérsékletprogramokkal végzett mérési eredményeket grafikusán a 3. ábra szemlélteti. Az egyeneseken feltüntetett érték a meredekség reciproka, az n folyásindex. A méréshez használt kapillárisok 90°-os kúpos beömlésűek. A beömlés során nyomásesés figyelhető meg, mely a beömlési szöggel ekvivalens szerszámhosszal jellemezhető. Ez a szerszámhossz a korrigált szerszámhossz. A



3. ábra. Különböző L/D arányok esetén a DG és a DP összefüggése

korrigált szerszámhossz és a tényleges hossz együtt alkalmas a tényleges nyírófeszítés számítására. A nyomásesés az L/D függvényében egy egyenest ad (4. ábra). A 0 DP értékre vetített metszete a beömlés egyenértékű hosszát adja meg. A számítások alapján a szerszámok látszólag 6,6 mm-rel hosszabbak. A mérőkapillárisok jellemző adatait a 2. táblázat tartalmazza.



4. ábra. A Bagley korrekció meghatározása

A viszkozitás meghatározása a kapillárisfalra számított nyírófeszítés és nyírósebesség felhasználásával történt. A számításokhoz tartozó összefüggések a következők (1) (2) (3):

2. táblázat. L/D viszonyok Bagley-korrekción esetén

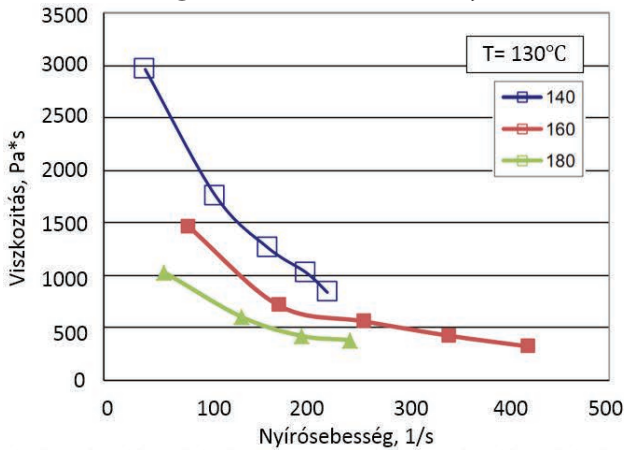
	l, mm	L/D	l_{corr}	$(L/D)_{corr}$
rövid	18	6	24,6	8,2
normál	30	10	36,6	12,2
hosszú	45	15	51,6	17,2

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{3n+1}{n} \right) \frac{Q}{\pi r^3} \quad (1)$$

$$\tau_w = \frac{r\Delta P}{2l} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (3)$$

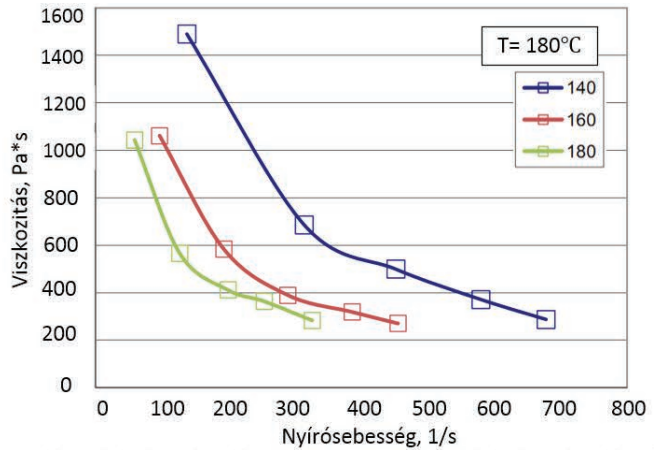
ahol: r – a kapilláris sugara [m]; l– a kapilláris korrigált hossza [m]; DP: a nyomásesés a kapillárison [Pa] (10^5 Pa); Q – térfogatáram [m^3s^{-1}]; n – folyásindex.



sek meredeksége leolvasható, ebből – az $R=8,314$ J/mol·K állandó segítségével – az aktiválási energia meghatározható. A 3. táblázat adott meredekségű görbék esetén a számított aktiválási energia értéket mutatja be.

3. táblázat. Aktiválási energia értékek adott feldolgozási hőmérsékletek esetén

A 3. táblázat számításai alapján megállapítható, hogy az aktiválási energia a feldolgozási hőmérséklet növelésével nő. A 6. ábra a 130, 140, 150, 180 és 190 °C-on extrudált PVC viszkozitás-hőmérséklet



5. ábra. Különböző extrudálási programok esetén a viszkozitás-nyírósebesség függése

Látható, hogy az alkalmazott extrudálási hőmérséklettel a viszkozitás csökken. Az ömledék rétegek közötti súrlódás hőmérsékletfüggő. Nagyobb extrudálási hőmérséklet esetén a rétegek kevésbé súrlódnak, mely a viszkozitás csökkenését eredményezi.

2.4. Az aktiválási energia meghatározása

Kismolekulájú anyagok folyása során molekula-átugrások mennek végbe hőmozgás hatására. Az átugrások folyadék-molekulák elrendeződése biztosítja, az elrendeződés aktiválási energiát igényel. A vizsgálatok során különböző hőmérsékleten feldolgozott lágy PVC aktiválási energiáját határoztam meg, a Bagley-korrekciónál meghatározott viszkozitás és nyírósebesség értékek felhasználásával. A viszkozitások logaritmusát és a fejhőmérséklet közötti kapcsolatot a 6. ábra szemlélteti. A kapott egyene-

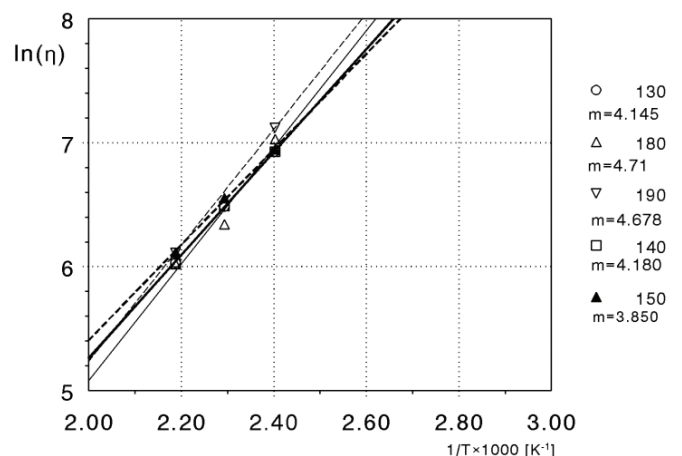
görbéit ábrázolja, az egyes görbékhez tartozó meredekséggel.

6. ábra. Különböző hőmérsékleteken extrudált lágy PVC-k viszkozitása

Az ábrán, a magyarázatban lévő értékek a granulálási hőmérsékleteket jelentik °C-ban. Az ábrán látható, hogy az aktiválási energia értéke a 130, 140 és 150 °C-on feldolgozott PVC esetén nagyjából megegyezik. A nagyobb feldolgozási hőmérséklet esetén ug-rásszerű változás figyelhető meg.

3. táblázat. Aktiválási energia értékek adott feldolgozási hőmérsékletek esetén

T _{feldolg.} , °C	Meredekség	E _{akt} , J/mol
granulátum	3,24	26,94
130	4,15	33,70
140	4,18	34,75
150	3,85	32,01
180	4,71	39,16
190	4,68	38,91



6. ábra. Különböző hőmérsékleteken extrudált lágy PVC-k viszkozitása

2.5. Az újrafeldolgozás hatása

A különböző hőmérsékleteken előállított, egyébként teljesen azonos összetételű granulátumokat összekeverve feldolgoztam. A granulátumot és a 130-190 °C extrudálási hőmérsékleten feldolgozott PVC-t a feldolgozási előélet hatásvizsgálata miatt extrúziós vizsgálatoknak vettem alá. A vizsgálatok során a csiga kompresszióviszonya 1:2,5, a kapilláris átmérője 3 mm. A szerszám L/D aránya 10, az alkalmazott fordulatszámok 20, 40, 60, 80 és 100 1/perc. Az extrudálás hőfokai az egyes zónák szerint a következők:

- A. 120/130/140 °C
- B. 140/150/160 °C
- C. 160/170/180 °C

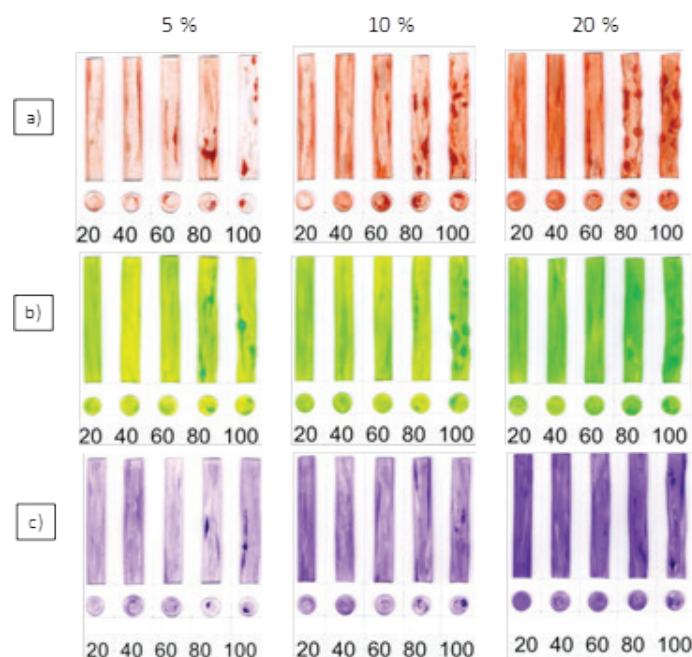
A vizsgálatok során a zónákban lévő p1, p2, p3 nyomást, a T1, T2, T3 hőmérsékleteket, az egy perces anyagkihozatalt és a nyomatékot mértem. Az eredmények alapján megállapítható, hogy az anyagkihozatal az extrudálási hőmérséklet növekedésével nő. A nyomásértékek és a hőmérséklet a 3. zónába a legmagasabb. A fordulatszám növelésével az egyperces kihozatal vizsgálatnál megállapítható, hogy a legnagyobb kihozatal a 100 1/perc fordulatszám esetén jellemző. Magasabb extrudálási hőmérséklet a kihozatal növekedését eredményezi. Az extrudálás során megfigyelhető az ömledéktörés. Az ömledék felszíne a dermedést követően strukturálódik. A fordulatszám növelésével felületi elváltozások, egyenetlen felszín figyelhető meg.

A feldolgozási előélet vizsgálatához a különböző hőfokon extrudált PVC-t granuláltam, majd a granulátumot 5,10 és 20 % arányban kevertem össze. Az alkalmazott düzsi átmérője 3mm. A csiga kompresszióviszonya 1:4. Az extrudálásához használt lágyított PVC keverékek a következők:

- A. Granulátum – 190°C;
- B. 140°C – 180°C;
- C. 130°C – 160 °C.

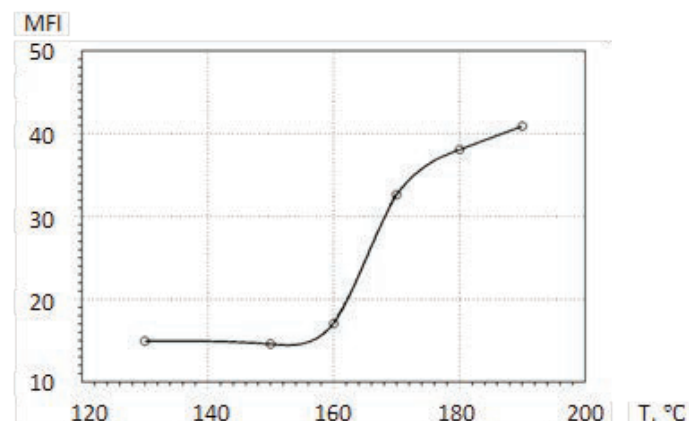
A keverékeket extrudálása a 150/160/170 °C hőmérsékletprogramon történt. Az alkalmazott fordulatszámok 20, 40, 60, 80 és 100 1/perc. A keverési sajátosságok vizsgálatára az extrudált zsinórokból metszeteket készítettem. A különböző fordulatszámú és keverési arányú metszeteket a 7. ábra tartalmazza. A metszeteken jól látható, különböző receptúrájú keverékek keveredési viszonyai. A keveredés romlik, amennyiben keverési arány 5%-ról 20%-ra nő. Az extrudálás során megfigyelhető volt az ömledéktörés jelensége. Keverékek esetén az ömledéktörés az alkalmazott fordulatszám növelésével jel-

lemzőbb. Az ömledéktörés leginkább a 100 1/perc fordulatszámánál figyelhető meg.



7. ábra. Az ömledéktörés jelensége különböző hőmérsékleteken feldolgozott PVC keverékeken

A makromolekuláris anyagok folyási tulajdonságai MFI (Melt Flow Index) segítségével vizsgálható. A folyásindex meghatározását a granulátum és a 130-190 °C-on extrudált zsinórok granulátumával végeztük. A méréseket során alkalmazott hőmérséklet 180 °C-on, a terhelés 21,6 kg terhelés, a bemért minta tömege 5 g. A folyásindex hőmérséklet-függését az ábra szemlélteti.



8. ábra. Az MFI folyásindex a feldolgozási hőmérséklet függvényében

A 8. ábra alapján megállapítható, hogy a folyásindex a feldolgozási hőmérséklet növelésével nő. A granulátum és a 150 °C-on feldolgozott PVC folyásindexe 14,84. Jelentős változás a 180-190 °C-on

feldolgozott PVC esetén jelentkezik. A folyásindex értéke mintegy háromszorosára növekszik. A görbe alapján megfigyelhető, hogy 160 és 180 °C között az MFI értéke ugrásszerűen megnő, mivel a kezdeti MFI értékhez képest a kétszeresére nő a folyásindex. A növekedés oka, hogy a feldolgozási hőmérséklet növelésével a polimerömlédek folyási tulajdonságai javulnak, azaz időegység alatt a PVC szerkezete megváltozik, a domének részlegesen felbomlanak, a folyás a részecskefolyásból fokozatosan molekuláris folyásra változik. Ez a viszkozitás csökkenésével jár, azaz az MFI érték jelentősen megnő.

3. Összefoglalás

Kutatásom során feldolgozási előélet hatásait vizsgáltam a lágyított PVC reológiai tulajdonságaira. A granulátumokból DSC és MFI méréseket végeztünk, valamint extrudálással folyásgörbéket vettem fel. Az extrúziós mérések kiértékeléséhez az alapgranulátumon meghatározásra került az alkalmazott mérőkapilláris Bagley korrekciója, és valamennyi beállításhoz a Rabinovits korrekcióhoz szükséges folyásindexek., különböző hőmérsékleten végzett extrúziós folyásgörbék alapján aktiválási energiát számoltunk. A vizsgálatokból kapott eredmények alapján a következő megállapítások tehetők:

1. A DSC vizsgálatok eredményei alapján megállapítható a feldolgozás során elért legmagasabb anyaghőmérséklet. Ennek ismerete lényeges, mivel ez alapján a polimer termikus előéletére következtetni lehet. A különböző hőmérsékleteken feldolgozott PVC metszetein az ömlédtörés figyelhető meg, mely az extruder kapillárisa mellett fellépő nyíróerők hatására alakul ki. A dezorientáció az ömlék sugárirányú deformálódását okozza.
2. A folyásindex meghatározása során megállapítható, hogy a feldolgozási hőmérséklet a lágyított PVC folyási tulajdonságait befolyásolja, a feldolgozási hőmérséklet növelése az MFI érték növekedését okozza. A mérések során a legnagyobb változás 170 és 180 °C között következik be. A kisebb feldolgozási hőmérsékletre viszonyítva a magasabb hőmérsékleteken a folyásindex mintegy háromszorosára nő. A PVC szerkezete megváltozik, a domének részlegesen felbomlanak, a folyás a részecskefolyásból fokozatosan molekuláris folyásra változik. Ez a viszkozitás csökkenésével jár, azaz

az MFI érték jelentősen megnövekedik.

3. Bár az MFI a folyás aktiválási energiájának meghatározására nem alkalmas, az extrúziós mérések során egyértelműen kimutatható volt az aktiválási energia növekedése.
4. A különböző hőmérsékleten készült granulátumok keverékének feldolgozásakor észlelhető volt a „göcsörtösödés” jelensége, azaz a nagyobb hőmérsékleten készült granulátum szemcsék nehezen homogenizálódtak a kisebb hőmérsékleten granulált anyagban. Ez a jelenség a metszeteiken látványosan bemutatható.

A feldolgozási előélet reológiai tulajdonságokra gyakorolt hatásának ismerete az anyagválasztás a gyártás valamint a termék minősége szempontjából meghatározó jelentőségű. Arra ügyelni kell, hogy különböző feldolgozási előéletű anyagok még teljesen azonos összetétel mellett sem keveredjenek. A tapasztalt jelenséget újrahasznosított anyagok alkalmazásakor figyelembe kell venni és a feldolgozást erőteljes nyíró hatású eszközön végezni.

Irodalom:

- [1] Wypych, G.: PVC formulary, Second Edition, 2015, ChemTech Publishing, p. 30-35.
- [2] Hattori, T., Tanaka K.: Polymer Engineering Science 12, 1972, p.199
- [3] Saido K., Taguchi H., Yada S., Ishihara Y., et. al.: Thermal decomposition products of phthalates with poly(vinyl chloride) and their mutagenicity Macromolecular Research, 2003, 11, p. 178-182
- [4] Gaál H., Magyar E.: Lágyított PVC előéletének megítélése, Műanyag és gumi, 1999, 36, 12., p. 410-413
- [5] Ebnasajjad, S.: Melt Processible Fluoropolymers - the Definitive User's Guide and Data Book Fluoroplastics, 2nd Edition, 2015, Vol. 2. p.282-347
- [6] Georgios C. G.: Compressible viscous flow in slits with slip at wall, Rheology 38, 639-654, (1994)
- [7] Műanyag ömlédek nagysebességű áramlásának tanulmányozása, PhD értekezés, 2010, Miskolci Egyetem, p.23-27; 42-45
- [8] Marossy, K.: High speed extrusion of plasticized PVC, Current trends in PVC technology, Internat. conf., Loughborough, 1997
- [9] Bariani, P.F., Salvador M., Lucchetta G.: Development of a test method for the rheological characterization of polymers under the injection molding process conditions, Journal of Materials Processing Technology, 191, 119–122. (2007)
- [10] Covas, J.A., Maia J. M.: Rheological measurements along an extruder with an on-line capillary rheometer, Polymer Testing, 2000 19, p. 165–176.
- [11] Marossy, K.: Extrudált kemény PVC előéletének meghatározása DSC módszerrel, Műanyag és Gumi (1997), 12., p.34