

Estrusio-erreologia polimero fundituetan

J. Peña

Materialen Fisika Saila.

Donostiako Kimika-Fakultatea (UPV/EHU).

Abstract

The performance of extrusion rheology to obtain rheological functions in a wide shear rate range is remarked. A description of the effect of shear rate, temperature, molecular weight and molecular weight polydispersity is also presented.

Material gehienak biskoelastikoak direnez, ez da nahikoa σ_{21} mozte-tentsioa neurtzea. σ_{11} , σ_{22} eta σ_{33} tentsio normalak ere neurtu beharko ditugu. Datu hauetatik honako funtzio hauek aterako ditugu:

$$\eta = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}} \quad \text{Biskositatea}$$

$$\Psi_1 = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\dot{\gamma}^2} \quad \text{Tentsio normalen diferentzia nagusia}$$

$$\Psi_2 = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{\dot{\gamma}^2} \quad \text{Tentsio normalen diferentzia bigarrena}$$

Ψ_1 eta Ψ_2 funtzioak elastikotasunaren neurketak bat ematen digute, hau da, materialak jasotzen duen energiari berreskuratzeko duena zenbatekoa den adierazten dute.

Funtzio erreologiko hauek neurtu egin behar dira. Horretarako erabiltzen den tresna bat hileodi-biskosimetroa da. Tresna honek atara daitekeen informazioa oso garrantzitsua da, aplikazio industrialetan erabiltzen diren deformazio-abiadurak tresna

honekin lor daitezkeelako. Ondorengo taulan prozesu industrial bakoitzari dagokion deformazio-abiaduraren tartea agertzen da.

Prozesua	Deformazio abiadura tartea
Konpresio-moldeaketa	1-10 s ⁻¹
Ehoketa	10-100 s ⁻¹
Kalandraketa	10-100 s ⁻¹
Estrusioa	100-1000 s ⁻¹
Injekzio-moldeaketa	> 1000 s ⁻¹

Hileodi-biskosimetroa hodi batean zeharreko fluxuan oinarritzen da.

Erreometro honek bi modulu ditu:

Lehenengoa tentsioa aplikatzeko modulua da eta elementu hauek osatzen dute; karga eta abiadura neurtzeko transduktore zelularrek, labeak eta kapilareak. Gainera labetik kapilarean zehar materiala bultzatzeko eta estruitzeko, nitrogenoz eragindako pistoia ere badu.

Bigarren moduluan labeko temperatura kontrolatzeko aparatua dago. Gainera erregradore bat ere badago pistoiaren indarra zein den noiznahi jakin dezagun.

Bere funtzionamendua honako hau da: materiala tenperatura zehatz batean labean daukagu eta pistoia jaisten dugu. Pistoiaren abiadura katetometro eta kronometro baten bidez neurtzen dugu. Erregistradoreak pistoiak abiadura horretan materiala hileoditik estruizteko egin behar duen indarra markatzen digu.

Datu hauetatik aterako dugu σ_{12} mozte-tentsioa

$$\sigma_{12} = \frac{RP}{2L}$$

R = hileodiaren erradioa izanik

P = presioa

L = hileodiaren luzera

eta γ deformazio-abiadura.

$$\gamma = \frac{4R_p^2 v_p}{R_c}$$

R_p = pistoiaren erradioa izanik

v_p = pistoiaren abiadura

R_c = hileodiaren erradioa

η biskositatea kalkula daiteke

$$\eta = \frac{\sigma_{21}}{\gamma}$$

eginez.

Hileodi erreometroak elastikotasunaren ideia ere ematen digu, estrusio osteko puzteak neurtuz.

Hasieran esan dugunez, polimerotan mozte-fluxuaren ezaugarriak erabat finkatuak geratzen dira hiru funtzio hauek ezagutuz gero: η , ψ_1 eta ψ_2 . Hiru funtzio hauetatik ongien ezagutzen dena eta garrantzirik handiena duena η da.

Biskositatearen funtzioak deformazio-abiaduraren aurrean hartzen duen forma tipikoa 1. irudian ikusten dugu.

Nahiz eta tenperatura desberdinak kontsideratu, γ baxuetan biskositatea konstante mantentzen da

jokaera newtondarra agertuz; γ handiagotzean biskositatea txikiagotuz doa, jokaera pseudo-plastikoaren ezaugarria izanik.

Biskositate-kurba mugatzeko hiru parametro behar ditugu, Spriggs-en eredu enpirikoaren arabera:

$$\eta = \eta_0 \quad ; \quad \gamma < \gamma_0 \text{ denean.}$$

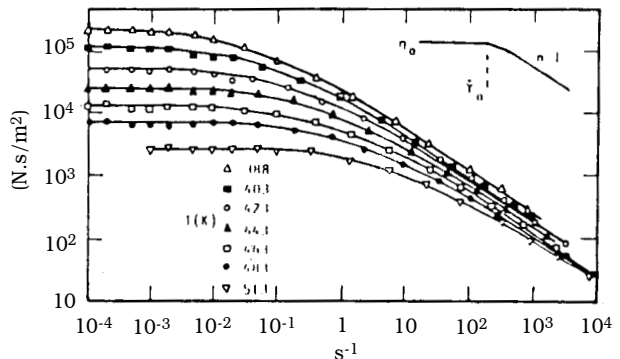
$$\eta = \eta_0(\gamma_0)^{n-1} \quad ; \quad \gamma > \gamma_0 \text{ denean.}$$

- 1) η_0 biskositate newtondarra (zona launaren balioa adierazten diguna.)
- 2) Ez-newtondartsuna non hasten den adierazten digun γ_0 deformazio-abiaduraren balioa.
- 3) Pseudoplastikotasunaren indizea edo maila da. Pseudoplastikotasuna handia bada, biskositatea oso azkar jaitsiko da γ -rekin. Deformazio-abiadura altuetan berredura-legea betetzen dela kontuan izanik ($\eta = m \gamma^{n-1}$) eta $\log \eta \leftrightarrow \log \gamma$ irudikapen logaritmikoa eginez, $n-1$ maldako zuzena lortzen dugu. n izango da pseudoplastikotasuna adierazten duen parametroa.

$n = 0$ denean, malda $n-1 = -1$ da eta kasu honetan pseudoplastikotasuna maximoa da.

$n = 1$ denean, η liskatasuna konstantea da eta ez da pseudoplastikotasunik egongo.

Horregatik polimeroetan $0 < n < 1$ izan behar du.



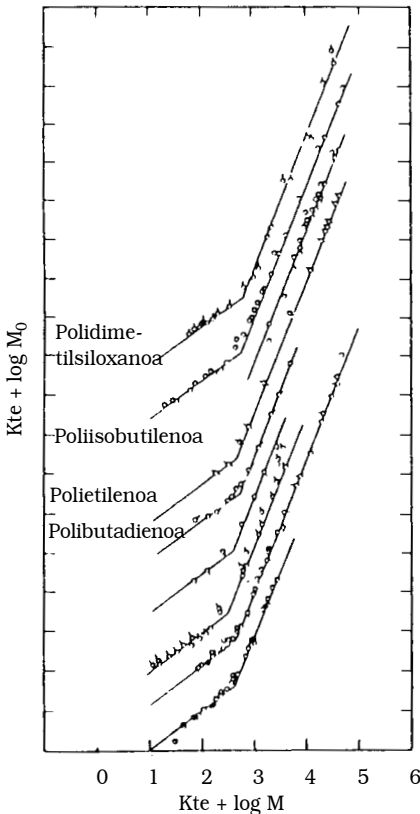
1. irudia. Biskositatea mozte-deformazio abiaduraren aurrean, tenperatura desberdinetan, polietileno urtuarentzat.

Hiru parametro hauek ezagutuz gero, η_0 , γ_0 eta n , polimero baten biskositatea nahikoa ondo ezagutzen da.

Orain T temperatura, M pisu molekularra, M_w/M_n pisu molekularren banaketa eta adarkatzeak biskositatean duten eragina aztertu nahi dugu. Horretarako aldagai fisiko-kimiko hauek η_0 , γ_0 eta n -en duten eraginak aztertuko ditugu. Lehenengo η_0 parametroarekin hasiko gara. 1. irudian ikusten denez, η_0 -ren balioa jaitsez doa temperatura handiagotu ahala (gure temperatur tartean ia ehun aldiz txikiago bihurtzen da).

M pisu molekularren eragina 2. irudian ikusi daiteke.

Nahiz eta polimero hauen egitura kimikoa desberdina izan, $\log \eta_0$ vs $\log M_w$ funtzioaren



2. irudia Pisu molekularra eta biskositate newtondarraren arteko erlazioa zenbait polimero urturrentzat.

jokaera berdina da guztientzat. Datuak bi zuzenetara doi daitezke, zuzen hauen maldak berdinak direlarik.

Honako adierazpen hau betetzen da:

$$\eta_0 = K M^a$$

$$a = 1 \quad M < M_c$$

$$a = 3.4 \quad M > M_c$$

Pisu molekularra gero eta handiagoa izanik, biskositatea ere are eta handiagoa izango da. Hau logikoa da, zeren eta gero eta makromolekula luzeagoa izanik, higitzea zailagoa izango baitu. Baina kontuan izan behar dugu M kritiko batetik gora M -ren eragina ere nabarmenagoa dela. Beraz M_c pisu molekular kritikoak bi mekanismo edo jokaera desberdin bereizten ditu. M_c -tik gora korapiloak sortzen dira molekulen artean eta fluxua sortarazteko beharko den σ_{21} mozte-tentsioak handiagoa izan beharko du, biskositatea asko handiagotzen delarik. M_c -tik behera ez dago korapilorik eta biskositatea M -rekin handitzen bada, molekulak gero eta mardulagoak direlako izango da.

M_w/M_n pisu molekularren banaketak eta adarkatzeak η_0 parametroarengan dituzten eraginak ez dira hain aztertuak izan.

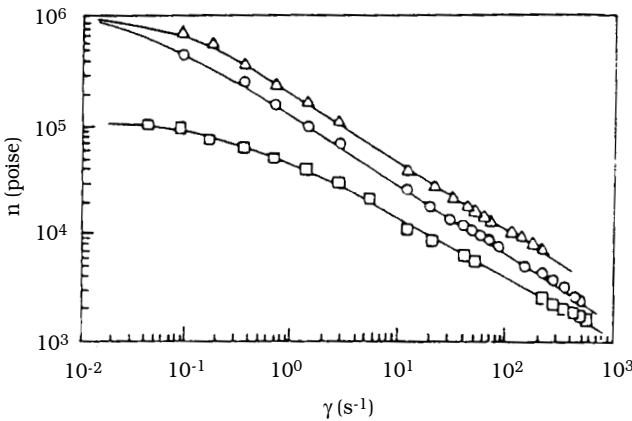
$$A \quad \frac{M_w}{M_n} = 14$$

$$B \quad \frac{M_w}{M_n} = 85$$

C → adarkatua

Dirudienez M_w/M_n erlazioaren balioek ez dute eraginik η_0 -an. 3. irudian A eta B polimeroak konparatuz gero η_0 -ren balioa bientzat berdina dela ikusten dugu, nahiz eta B-rena ($M_w/M_n = 85$) A-rena baino askoz ere handiagoa izan ($M_w/M_n = 14$).

Adarkatzeak biskositatea jaitsi egiten duela ikusi da. 3. irudian C polietilenoa adarkatua da A eta B linealak diren bitartean eta argi ikusten da η_0 -ren balioa hamar aldiz txikiagoa dela.



3. irudia. Biskositatea mozte-deformazio abiaduraren aurrean, polietileno ezberdinentzat.

Pisu molekularren banaketak n indizean ez duela eraginik ikusi da.

Pisu molekularren eragina ez da asko ikertu, baina beti ikusi da M_w handiagotzen den neurrian n txikiagotu egiten dela, jokaera ez-newtondarra sendotuz. $M < M_c$ $n \approx 1$ dela ere ikusi da; korapilo gabeziak jokaera

newtondarra baitakar berekin.

Polimeroen elastikotasunaren ondorioen artean estrusio osteko puzteak garrantzi teknologiko handia izan dezake. Azpimarratzekoa da zenbait kasutan lortzen den puztea % 200era iritsi daitekeela, hots d_j estruituaren diametroa D hileodiaren diametroarekiko erlazioa $d_j/D = 3$ dela. Fenomeno honek, beraz, injekzio eta estrusio-prozesuetan eragin handia izan dezake, zeren azken finean moldeatutako produktuari ematen zaion itxura berezia efektu honen arabera izango baita.

Elastikotasuna estrusio osteko puztearekiko erlazioan sakonduz, 1970.ean Tanner-ek N_1 eta d_j/D -ren arteko ekuazio hau proposatu zuen.

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = N_1 = 2\sigma_{21} \left[2 \left(\frac{d_j}{D} \right)^6 - 2 \right]^{1/2}$$

Ekuazio honen bidez eta beste metodoen bidez lortutako N_1 -en balioak bat datozela ikusi izan da zenbait polimerotan.

γ_0 -ri pisu molekularrak eta pisu molekularren banaketak nabarmen eragiten diote. Pisu molekularra gero eta txikiagoa denean, γ_0 -ren balioa hainbat eta handiagoa izango da. Gainera $M < M_c$ bada, ez dugu jokaera ez-newtondarra agertzen ez delako γ_0 -rik aurkituko. Beraz, γ_0 parametroa pisu molekular kritikotik gora bakarrik egon daiteke. Beste hitzetan esanda, korapilatuta dauden sistemetan kalkula daiteke γ_0 , jokaera ez-newtondarra agertzen delako. Molekulak korapilatzeke gauza ez badira (laburregiak direlako), beti jokaera newtondarra izango da eta γ_0 -k ez du zentzurik.

Pisu molekularren banaketari dagokionez, zenbat eta banaketa zabalagoa, hainbat eta γ_0 baxuagoa. Hori 3. irudian ikus daiteke; B-ren γ_0 A-rena baino txikiagoa baita.

Ez-newtondardasuna adierazten duen beste parametroa n aldagaia da. n zenbat eta txikiagoa izan, ez-newtondardasuna hainbat eta nabarmenagoa dela adierazten digu.

BIBLIOGRAFIA

- HAM, C. D. "Rheology in polymer processing". Academic Press, 1976.
- VINOGRADOV, G. V. and MALKIN, A. Ya. "Rheology of Polymers". Mir Publishers, 1980.
- COLLYER, A. A. and CLEGG, D. W. "Rheological Measurement" Elsevier Applied Science, 1988.