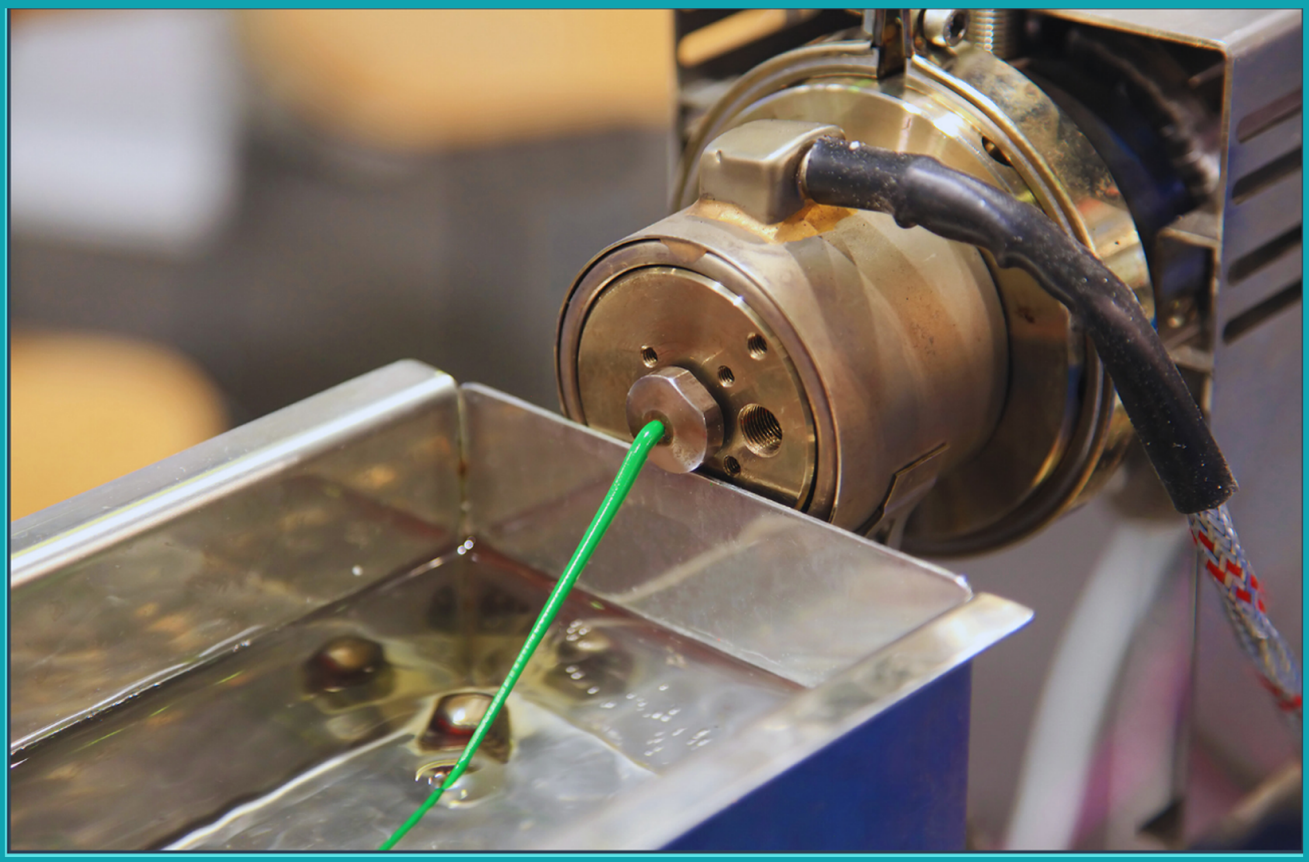
GYAKORLATI REOLÓGIA



Dr. Simon-Stőger Lilla
Dr. Varga Csilla

Pannon Egyetemi Kiadó 2023

GYAKORLATI REOLÓGIA

Dr. Simon-Stőger Lilla
Dr. Varga Csilla

Pannon Egyetemi Kiadó 2023

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Fenntarthatósági Megoldások Kutatólaboratórium

GYAKORLATI REOLÓGIA

Kiadja a Pannon Egyetemi Kiadó
8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

ISBN 978-963-396-267-1
ISBN: 978-963-396-268-8 (PDF)

© Pannon Egyetem, 2023
Dr. Simon-Stőger Lilla, Dr. Varga Csilla, Pannon Egyetem, Mérnöki Kar,
Fenntarthatósági Megoldások Kutatólaboratórium

Nyomda: Alfa Rehabilitációs Nonprofit Közhasznú Kft.
Budapest, Lomb u. 22, 1139
Felelős vezető: Csótya Szilárd

A kiadásért felelős a Pannon Egyetem rektora

CC BY NC ND

Mecenatúra
Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal
AZ NKFI ALAPBÓL MEGVALÓSULÓ PROJEKT
Pannon Egyetem
University of Pannonia

A kiadvány a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal támogatásával a MEC_K_141254 azonosítójú projekt keretein belül valósult meg.

TARTALOM

JELÖLÉSJEGYZÉK 1

BEVEZETÉS 3

1. Általános megfontolások 4

1.1. Dinamikus viszkoelasztikus mérések 6

1.2. A Deborah-szám 7

2. Amplitúdó Pásztázás 10

2.1. A mérés elve 10

2.2. A paraméterek megválasztása 10

2.2.1. A körfrekvencia megválasztása 11

2.3. A mérés eredményei 11

2.4. A mérési eredmények kiértékelése 11

2.4.1. A minták lehetséges szerkezeti jellemzői 11

2.4.2. Az LVE tartomány határának meghatározása 13

2.5. Gyakorlati példák 14

2.5.1. Lineáris viszkoelasztikus tartomány, szerkezeti erősség 14

3. Frekvencia pásztázás 19

3.1. A mérés elve 19

3.2. A paraméterek meghatározása 19

3.3. A mérés eredményei 20

3.4. A mérési eredmények kiértékelése 20

3.4.1. A keresztkötéseket nem tartalmazó polimerek viselkedése 20

3.4.2. A keresztkötéseket tartalmazó polimerek viselkedése 25

3.5. Gyakorlati példák 28

3.5.1. Molekulatömegbeli eltérések 28

3.5.2. Molekulatömeg-eloszlásbeli eltérések 32

3.5.3. Láncelágazásbeli eltérések 33

3.5.4. Polimer blendek 34

3.5.5. Feldolgozhatóság 35

4. Hőmérséklet pásztázás 42

4.1. A mérés elve 42

4.2. A paraméterek meghatározása 42

4.3. A mérés eredményei 43
4.4. A mérési eredmények kiértékelése 43
4.4.1. Amorf polimerek 43
4.4.2. Részlegesen kristályos polimerek 44
4.4.3. Térhálós polimerek 46
4.5. Gyakorlati példák 48
4.5.1. Maradó feszültség 48
4.5.2. Termékteljesítmény 49
4.5.3. Olvadási jellemzők 51
5. Időpásztázás 54
5.1. A mérés elve 54
5.2. A paraméterek megválasztása 54
5.3. A mérés eredményei 55
5.4. A mérési eredmények kiértékelése 55
5.4.1. Kikeményedést nem mutató anyagok időfüggő viselkedése 55
5.4.2. Kikeményedést mutató minták időfüggő viselkedése 57
5.5. Gyakorlati példák 58
5.5.1. Láncelágazásbeli eltérések 58
5.5.2. Polimer blendek 59
5.5.3. Feldolgozhatóság 60
5.5.4. Degradáció és térhálósodás 61
Hivatkozások 65
Mellékletek 67

JELÖLÉSJEGYZÉK

a	Yasuda együttható
B	palack
BCF	palack kupakkal és címkével
De	Deborah-szám
DMA	dinamikus mechanikai analízis
EVA	etilén-vinil-acetát
EP	epoxigyanta
η^*	komplex viszkozitás
η_0	nullviszkozitás
η_∞	végtelenbe tartó viszkozitás
f	frekvencia
ϕ	kitérés szöge
G’	tárolási modulusz
G”	veszteségi modulusz
G*	komplex modulusz
G_C	keresztezési modulusz
G_P	tárolási moduluszhoz tartozó plató
G_{RP}	tárolási moduluszhoz tartozó gumis-elasztikus plató
GPC	gélpermeációs kromatográfia
γ	deformáció, nyírási amplitúdó
HDPE	nagysűrűségű polietilén
HIPS	nagy ütésállóságú polisztirol
LDPE	kissűrűségű polietilén
LLDPE	lineáris kissűrűségű polietilén
LVE tartomány	lineáris viszkoelasztikus tartomány
λ	relaxációs idő
Hz	Hertz
M	nyomaték
MBS	metil-metakrilát-butadién-sztirol
MFI	folyásindex
MWD	molekulatömeg-eloszlás
NR	természetes gumi
PA	poliamid
PDMS	dimetil-polisziloxán
PEEK	poli(éter-éter-keton)
PET	poli(etilén-tereftalát)
PEX	térhálósított polietilén
PF	fenoplasztok

PMMA	poli(metil-metakrilát)
PPO	polifenilén-oxid
PS	polisztirol
PSA ragasztók	nyomásérzékeny ragasztók
PTFE	poli(tetrafluor-etilén)
PU	poliuretán
PVC	poli(vinil-klorid)
RDF	refuse-derived fuel
SAOS	kis amplitúdójú oszcillációs nyírás
SBR	sztirol-butadién gumi
SI	szelektív kéziválogatóba érkező hulladék
SIR	szintetikus gumi
SIS	sztirol-izoprén-sztirol
SR	szelektív válogatási maradék
tan δ	veszteségi tényező
t_{CR}	térhálósodás kezdőpontja
T_g	üvegesedési hőmérséklet
T_m	olvadási hőmérséklet
t_{SG}	szol-gél átmenet időpillanata
t_p	megfigyelési idő
TEM	transzmissziós elektronmikroszkópia
τ	nyírófeszültség
UP	telítetlen poliészter
w-HDPE	hulladék HDPE
ω	körfrekvencia

BEVEZETÉS

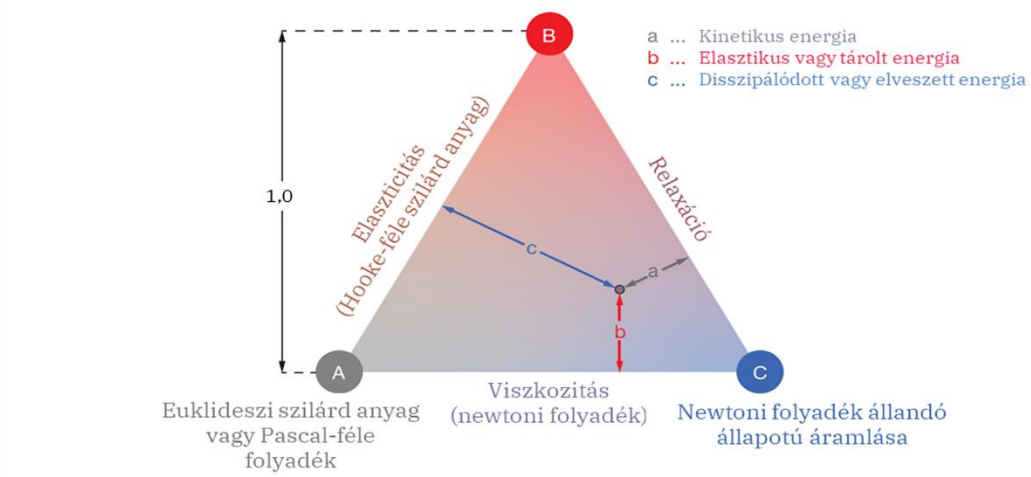
A reológia jelenségeivel számtalanszor találkozhatunk, mert egyszerűen azt mondhatjuk, minden anyag folyik, csak különböző sebességgel és mértékben. A reológia tudomány. Bonyolult tudomány. Olyan, amely képes mérni és leírni a víz, olaj és méz deformációját és folyási tulajdonságait is, pedig tapasztalhatjuk a jelentős különbséget köztük. A reológia képes mérni és leírni krémek viselkedését, mindegy, hogy kézkrémről, samponról vagy fogkrémről van szó. De képes mérni és leírni műanyagok és gumik viselkedését is. A kiadványban a műanyagok dinamikus nyíróreológiai tulajdonságainak méréseire fókuszálunk, kifejezetten gyakorlati szempontból. A termékek élettartama és teherbíró képessége kritikus tényező lehet, ha arra gondolunk, mennyi műanyag hulladék keletkezik évente. Ha képesek vagyunk a reológiai viselkedést jól mérni, megtalálni a kapcsolatot a mechanikai tulajdonságokkal és a hasznos élettartammal, nagyon sokat tehetünk a sokkal tartósabb termékek előállítása érdekében, de az anyagában történő újrahasznosítás területén is.

A műanyagiparban kiemelkedő hangsúlyt kap egy minta időfüggő viselkedése, és a frekvencia pásztázás révén a rövid- és hosszútávú viselkedés egyaránt modellezhető. A számszerűsíthetőség óriási jelentőséggel bír különösen teljesen hulladék alapú, illetve reciklált műanyagot és/vagy gumit tartalmazó keverékek esetében. Pusztán a mérési paraméterek helyes megválasztása is kihívást jelent, a legnagyobb fejtörést azonban az eredmények kiértékelése, legfőképpen azok összehasonlíthatósága adja hasonló anyagok vizsgálatakor, melyek között akár az egyetlen különbség a gyártási hőmérsékletből adódik, és az is csak 5°C. Ezen a ponton kapcsolódik össze tudomány és ipari gyakorlat. A kiadvány példákon és ábrákon keresztül segíthet eligazodni a mérési körülmények helyes megválasztásának útvesztőjében.

1. Általános megfontolások

Az elektronika és a számítástechnika fejlődése a 20. század utolsó évtizedeiben nagyban hozzájárult a legkülönbözőbb tudományok fejlődéséhez és terjedéséhez, ez alól a reológia sem volt kivétel [1-4].

A reológia az anyagok folyási jellemzőinek és deformációjának jellemzésére szolgál. 1929-ben Eisenschitz, Rabinowitsch és Weissenberg [5, 6] egy háromszögű koordináta-rendszer bevezetését javasolta a reológia határterületeinek elkülönítésére. A háromszög a kinetikus-, elasztikus- és disszipálódott energia formájában mutatja a reológiai jelenségekhez kapcsolódó munkát, amely jól érthetően szemlélteti az energiák kapcsolatát (*1. ábra*).



1. ábra reológia, mint energia ábrázolása háromszögű koordináta-rendszerben [6]

A legtöbb esetben egy test vagy rendszer állapota leírható egy a háromszög közepén elhelyezkedő ponttal, ahol az *a* távolság a teljes energiát, amely a kinetikus energia, a *b* az elasztikus részt, vagyis a tárolt energiát mutatja, míg a *c* a disszipálódott, azaz elveszett energiát jelzi (*1. egyenlet*) [6].

$$a + b + c = 1 \qquad \textit{1. egyenlet}$$

Eisenschitz, Rabinowitsch és Weissenberg szerint az AB elasztikus szakasz a Hooke-féle szilárd anyagokat vagy elasztikus szilárd anyagokat jelöli. Az *A* csúcs egy tiszta euklideszi szilárd anyagot mutat (vagy Pascal-féle folyadékot az *AC* szakaszon), ahol minden külső munka kinetikus energiává alakul, ahogy az egy végtelenül merev test esetében történne.

Az *AC* viszkózus szakasz a newtoni folyadékokat, vagyis a tökéletesen viszkózus folyadékokat jelöli, amelyen minden külső munka disszipálódik vagy elvész. Ezen a szakaszon az *A* csúcs áramlástanilag végtelenbe tartó Reynolds-számot jelöl.

A relaxációs *BC* szakasz a kúszásra hajlamos, viszkoelasztikusan áramló anyagokat jelzi, itt kapnak helyet a nagyviszkózus anyagok, azaz a polimerek is. A *C* csúcs a kúszó áramlást vagy Stokes-áramlást jelöli, ahol a Reynolds-szám nagyon kicsi. Ilyen típusú áramlás során az inerciális hatások elhanyagolhatók a viszkózus súrlódás okozta erőkhöz képest [6].

A reometriát, mint fogalmat minden olyan méréssel kapcsolatban használják, amelyekkel reológiai adatokat nyernek, vagyis az anyagok folyási jellemzőiről kapnak információt [1, 7]. A folyási jellemzők egyszerű szemléltetéséhez vegyünk csak hétköznapi anyagokat (*2. ábra)*, melyek szélsőséges esetben viszkózus folyadékok vagy pedig az elasztikus szilárd anyagok.

2. ábra Hétköznapi anyagok balról jobbra: folyékonyak, félszilárdak és szilárd anyagok [7]

Reológiai fogalmak alapján, a *2. ábra* bal oldalán **ideális viszkózus anyag**ként jellemezhető folyékony anyagok vannak, mint például a víz és az olaj, a jobb oldali kocka pedig a deformációval jellemezhető **ideális elasztikus anyag**okat jelöli, melyek nagyon ridegek és merevek, mint például a kövek vagy az acél [7]. Köztük olyan anyagok is vannak, amelyek viszkoelasztikusan viselkednek, azaz elasztikus és viszkózus jellemzőkkel egyaránt bírnak. A *2. ábra* bal oldalán található anyagok **viszkoelasztikus folyékony anyagok**, ezek kulcs jellemzője, hogy folyadék halmazállapotban vannak. Azonban, ha gyorsan és nagy deformációt szenvednek, akkor hajlamosak „feltekeredni”, ekkor elasztikusságot mutatnak. Ilyenek például a samponok, ragasztók és tészták.

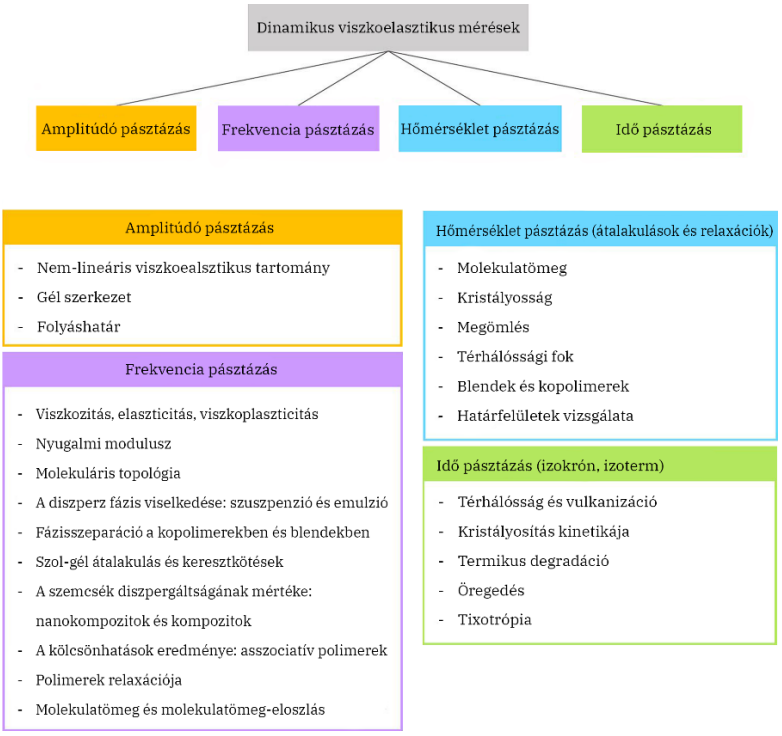
A *2. ábra* jobb oldalán a **viszkoelasztikus szilárd anyagok** találhatók, melyek konzisztenciája nyugalmi állapotban rendkívül szilárd. Amennyiben kellően nagy erőt alkalmaznak, közöttük is akad néhány, amely könnyen deformálható. Amennyiben a deformáció nagyon nagymértékű, ezek az anyagok kisebb-nagyobb mértékben elkezdenek megfolyni, vagy ridegen eltörnek, mint például a testápolók, a krémek, a fogkrémek, a gélek és a puhább radírok [7].

A viszkoelasztikus anyagok az oszcilláló erőhatás és a deformáció közötti fáziskésés mérésével jellemezhetők. Az anyagi tulajdonságok az oszcillációs fáziskésés alapján meghatározott komplex modulusszal (G*) írhatók le, amely

tárolási (G') vagyis a nyírás során tárolt deformációs energiából és veszteségi (G") részből, vagyis a nyírás során elveszett, azaz disszipálódott energiából tevődik össze. Az oszcillációs mérések során nyert komplex viszkozitás (η*) érték pedig analóg mennyiség a dinamikai viszkozitással. Fontos azonban megkülönböztetnünk a nyírási viszkozitástól, mivel utóbbi nem hordoz többletinformációt, azt ugyanis állandó nyírás mellett határozzák meg. Gyakran ábrázolják emellett a veszteségi tényezőt (tan δ), amely a minta elveszett és tárolt deformációs energiájának hányadosa, vagyis az elasztikus jelleget mutatja (tan δ = G"/G') [1, 7-10].

1.1. Dinamikus viszkoelasztikus mérések

A dinamikus viszkoelasztikus mérések (*3. ábra*) a polimerek viselkedésének, illetve azok feldolgozhatóságának jellemzésére szolgálnak. Az első nagy méréscsoport az amplitúdó pásztázás, melyet az esetek túlnyomó többségében elsőként, megelőzve a többi mérést ajánlatos elvégezni az anyag viszkoelasztikus jellemzőinek meghatározása során. Ezzel az elnevezéssel amplitúdó „seprésként" is találkozhatunk egyszerűbb és hétköznapibb megfogalmazásban.



3. ábra A dinamikus viszkoelasztikus mérések típusai és alkalmazhatósága polimerek tulajdonságainak és feldolgozhatóságának jellemzésére [1]

Az amplitúdó pásztázás során keressük az a pontot, ahol az anyag már nem bírja el a nyírást és irreverzibilis deformációt szenved, ekkor a lineárisból a nemlineáris viszkoelasztikus tartományba lépünk át az anyag szerkezete szempontjából [6-8]. A polimerek viszkoelasztikus anyagok. Amennyiben a feszültség és a deformáció aránya csak az idő függvénye és független a feszültség nagyságától (konstans körülmények esetén), akkor lineáris viszkoelaszticitásról beszélhetünk. Ez lineáris differenciálegyenlettel leírható. Túllépve a lineáris viszkoelaszticitás tartományát a viszkoelasztikus jellemzők már a feszültség nagyságától is függenek, a viselkedésük nem írható le lineáris differenciálegyenlettel [11, 12].

Frekvencia pásztázáskor, vagy frekvencia „sepréskor" lineáris viszkoelasztikus tartományban, kis amplitúdójú és periodikusan váltakozó nyírást alkalmazunk, elsődlegesen molekulaszerkezeti jellemzők meghatározására, mint pl. molekulatömeg, molekulatömeg-eloszlás, keresztkötések, szol-gél átalakulás stb. A hőmérséklet pásztázás, valamint az idő pásztázás során pedig főként a polimer termikus, valamint degradációs tulajdonságairól gyűjthetünk információt, úgy mint kristályosság, megömlés, termikus degradáció, öregedés stb.

1.2. A Deborah-szám

A reológia témakörének tárgyalása esetében megkerülhetetlen, hogy említést tegyünk a Deborah-számról (De-szám). A Deborah-szám egy dimenzió nélküli szám (*2. egyenlet*), amelyet a reológiában gyakran használnak az anyagok folyékonyságának jellemzésére meghatározott áramlási körülmények között.

$$De = \frac{\lambda}{t_p} \qquad \textit{2. egyenlet}$$

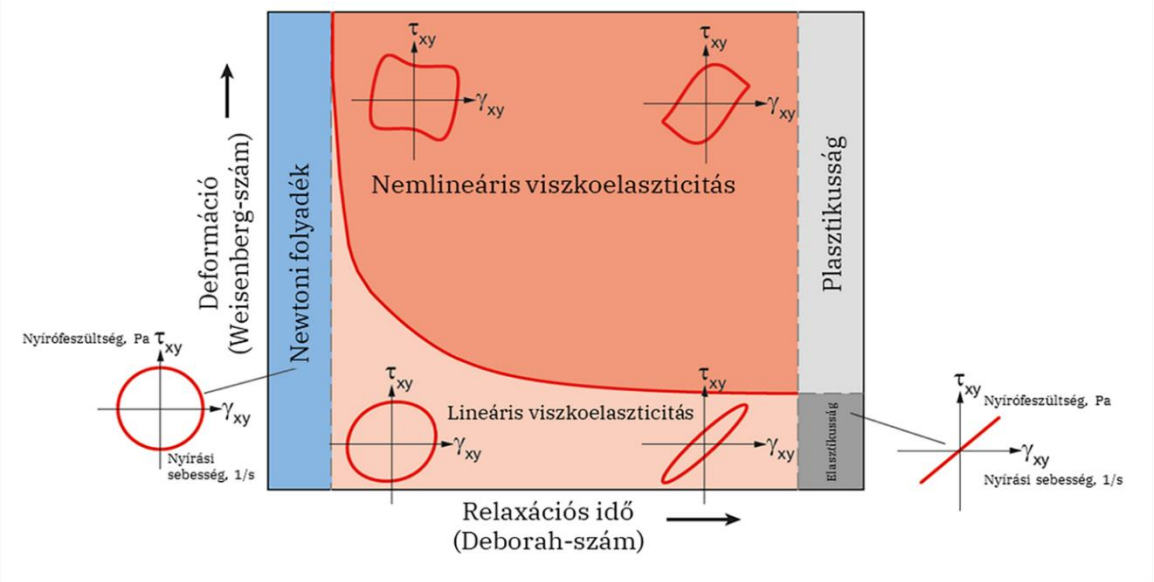
ahol λ a relaxációs idő (másodperc) és t_p a megfigyelési idő (másodperc). A relaxációs idő azzal az idővel egyenlő, amely alatt a vizsgált paraméter értéke az eredeti értékének e-ad részére csökken [13].

Az elmúlt 15–20 évben több modell is akadt már az áramló polimerek leírására, de mindegyiket csak speciális problémák esetén tudták tesztelni. Ennek következtében senki sem tudja, hogy ezek közül a modellek közül melyik az – vagy egyáltalán köztük van-e az – amelyik leírja az anyag valós viselkedését olyan bonyolult áramlási viszonyok között, amelyek a feldolgozás során előfordulnak.

A legnagyobb akadályt a bibliai Debóráról elnevezett probléma jelenti. Debóra szerint a hegyek folynak, csak nem az emberi időskálán. Polimerek esetében a nagy Deborah-szám azt jelenti, hogy az áramlás elég erős ahhoz, hogy a polimer molekulák erősen irányítottak és kifeszítettek legyenek. A legtöbb áramlás esetében ez akkor következik be, ha a polimer relaxációs ideje hosszú a deformáció sebességéhez képest. Azokat a folyadékokat, amelyekre ez igaz, nem-newtoni

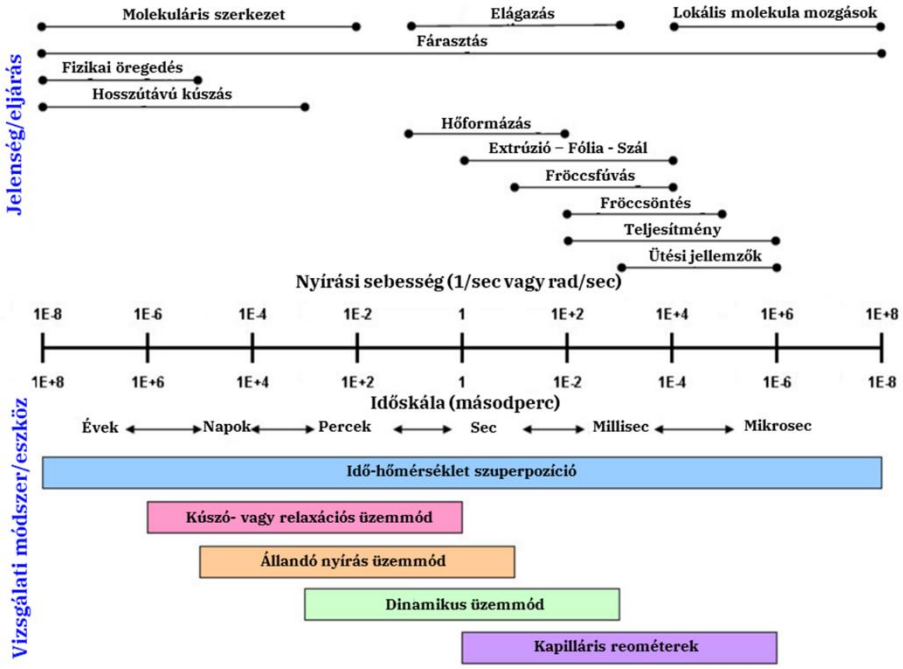
folyadékoknak nevezik. A newtoni folyadékokkal (mint pl. a víz) ellentétben ezek a deformáció után nem azonnal térnek vissza a nyugalmi állapotukba [14].

A *4. ábra* segít megérteni az időskála, a deformáció és az anyagi viselkedés között fennálló összefüggést. Kis De-szám esetében a polimert newtoni folyadékként modellezhetjük, míg nagy De-számoknál az anyagot Hooke-féle szilárd anyagként tudjuk definiálni [6].



4. ábra A newtoni, elasztikus, lineáris és nem-lineáris viszkoelasztikus tartományok a deformáció és a relaxációs idő függvényében a polimer deformációja során [6]

Amikor az áramló polimerek numerikus vizsgálata több, mint 20 éve elkezdődött, úgy vélték, hogy azok a módszerek, amelyeket newtoni folyadékoknál alkalmaztak nem használhatók, ha a Deborah-szám nagyobb, mint 1. Nem csak az a baj, hogy az egyenletek bonyolultabbak lesznek és egyre több ismeretlent tartalmaznak, hanem egyszerűen megoldhatatlanokká válnak olyan Deborah-számoknál, amelyek a műanyagfeldolgozó iparban előfordulhatnak. Az eredményes kutatások, valamint számos nemzetközi konferencia eredményeképpen azonban ez a probléma egyre inkább zsugorodik. Nagyrészt már megoldódott, aminek előnye, hogy már bonyolultabb áramlási problémákat is meg lehet oldani [14]. A hőre lágyuló műanyagok viszkoelasztikus anyagok, ezért kifejezetten idő- illetve frekvenciafüggő jellemzőkkel bírnak. A hőre lágyuló műanyagokhoz tartozik egy jellegzetes relaxációs idő, a gyártási- illetve átalakítási folyamatok lépcsőihez pedig adott folyamatidő (*5. ábra*).



5. ábra Hőre lágyuló műanyagok tulajdonságaihoz, feldolgozásához és vizsgálati módszereihez kapcsolható időskála [15]

A viszkózus viselkedés a kis Deborah-számhoz, míg az elasztikus anyagválasz a nagy Deborah-számhoz köthető. A Deborah-szám rendkívül fontos paraméter a polimerek folyási jellemzőinek leírásához. Egyik példa erre, hogy a feltekerés sebességének megnövelése a fóliagyártás során csökkenti a feldolgozási időt. Ahhoz ugyanis, hogy a folyamatra jellemző Deborah-szám konstans legyen, a tartózkodási időt módosítani kell, jellemzően a viszkozitás csökkentésével, amely egy kisebb molekulatömegű anyag hozzáadásával, vagy a hőmérséklet csökkentésével valósítható meg. A jellemző tartózkodási idő módosítása nélkül az anyag inkább szilárdan viselkedne (nagy De-szám) a feldolgozás során, ami a mechanikai tulajdonságok csökkenéséhez és a fólia töréséhez vezetne [15].

2. Amplitúdó Pásztázás

2.1. A mérés elve

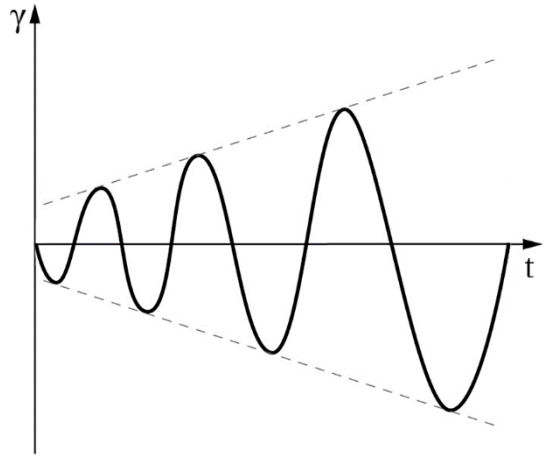
Az amplitúdó pásztázás az oszcillációs mérések csoportjába sorolható. A lineáris viszkoelasztikus (LVE) tartomány meghatározására alkalmazható, melyet változó amplitúdón végzünk, miközben konstans értéken tartjuk a frekvenciát és hőmérsékletet. Amikor az LVE tartományon belül (γ_L) mérünk, akkor azt non-destruktív tartományként szoktuk emlegetni, amelyre egy másik szinonima a kis amplitúdójú oszcillációs nyírás, vagyis SAOS (small angle oscillatory shear) mérés. Amennyiben a deformáció nagyobb lesz, mint a γ_L, akkor elhagytuk az LVE tartományt, és a minta szerkezete irreverzibilis módon megváltozik, vagy teljesen tönkremegy [6-8].

2.2. A paraméterek megválasztása

A méréseket kétféleképpen végezhetjük el; a deformáció (*3. egyenlet*) vagy a nyírófeszültség (*4. egyenlet*) változtatásával. Deformációs mérés során a körfrekvencia (ω) konstans, miközben a deformáció (nyírási amplitúdó, γ_A) idővel nő (*6. ábra*).

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot sin\omega t \qquad \textit{3. egyenlet}$$

Ez azt is jelenti, hogy a mérőfej frekvenciája, vagyis az oszcillációs ciklusok időtartama állandó marad, csak a mérőfej kitérésének maximuma növekszik folyamatosan [8].



6. ábra A nyírási amplitúdó változása az idő függvényében [8]

Feszültséglépteté s során a körfrekvencia ugyancsak konstans, miközben a nyírófeszültség (τ) változik az idővel. Az A index az amplitúdóra vonatkozik.

$$\tau(t) = \tau_A \cdot sin\omega t \qquad \textit{4. egyenlet}$$

Ebben az esetben a mérőfej oszcillációs mozgását a nyomaték generálja, amelynek maximális értéke folyamatosan növekszik, az oszcillációs ciklusok ideje azonban állandó.

2.2.1. A körfrekvencia megválasztása

A felhasználói oldal jellemzően a jól bevált, régebbi mértékegységet, a Hz-et szereti használni, annak ellenére, hogy ez nem SI mértékegység. Ebből adódóan $f\ (frekvencia) = 1\ Hz$ igen gyakori beállítás, amely $\omega = 6{,}28\ rad/s$ körfrekvenciának felel meg. Emellett szokás a $\omega = 10\ rad/s$ körfrekvenciát beállítani az amplitúdó pásztázás során, amelyhez $f \simeq 1{,}6$ Hz tartozik az $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ képletből számítva.

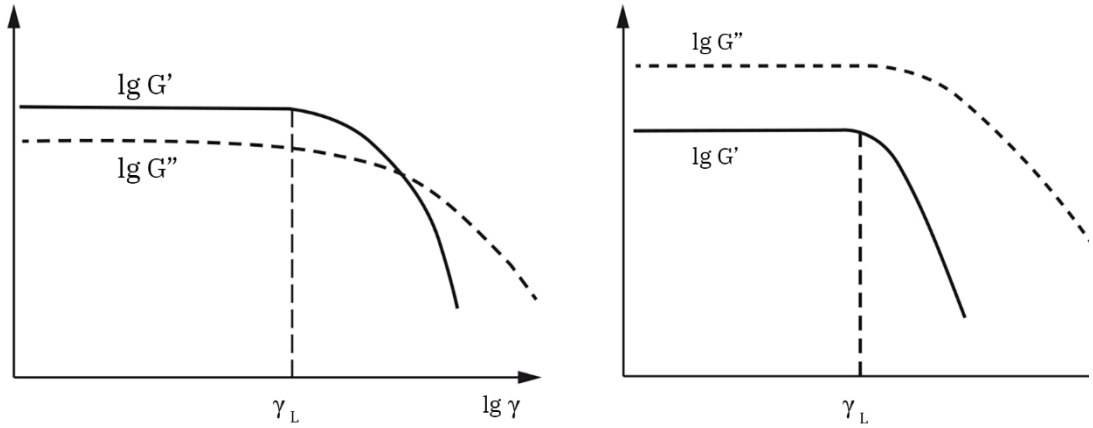
2.3. A mérés eredményei

A nyírási amplitúdó függvényében elvégzett mérés esetében a vízszintes tengelyen a lg γ-t ábrázoljuk, a nyírófeszültség függvényében végzett mérések esetében pedig lg τ -t. A függőleges tengelyen a tárolási (G') és veszteségi (G") moduluszok szerepelnek, vagyis mindkét tengelyen logaritmikus skálát alkalmazunk.

2.4. A mérési eredmények kiértékelése

2.4.1. A minták lehetséges szerkezeti jellemzői

Az amplitúdó pásztázás az anyagok lineáris viszkoelasztikus (LVE) tartományának meghatározására alkalmazható. Amíg a deformáció az LVE tartományon belül marad, a G' és a G" értékek platót mutatnak. Ez azt jelenti, hogy a minta szerkezete nem mutat jelentős változást az adott deformáció hatására. Az LVE tartomány kifejezés abból ered, hogy a beállított és mért értékek arányossága miatt a keletkező görbe egy lineáris vonal formájában ábrázolódik a diagramon (*7. ábra)* [8].



a) b)

7. ábra Az amplitúdó pásztázás eredménye a) gélszerű jelleget mutat az LVE tartományban, vagyis G'>G" (γ_L határértékkel) b) viszkoelasztikus folyadék jelleget mutat az LVE tartományban, vagyis G">G' [8]

Lineáris-elasztikus viselkedés esetén a Hook-törvény érvényes, ahol $M_A/\varphi_A = konstans$, vagy reológiai paraméterekkel leírva $\tau_A/\gamma_A = konstans$ ($= G^*$), ahol M a nyomatékot (Nm) jelöli, φ pedig a kitérés szöge (rad), az A index pedig az amplitúdóra vonatkozik.

Lineáris-viszkózus jellemzők esetében viszont a Newton-törvény érvényes, ahol $M_A/\dot{\varphi}_A$ = konstans, vagy reológiai paraméterekkel leírva $\tau_A/\dot{\gamma}_A$ = konstans (=η*). A keresztkötéseket, illetve a töltőanyagot nem tartalmazó polimerek esetében pedig a $|\eta^*| = \eta_0$ (nullviszkozitás) összefüggés érvényes az LVE tartományban. A minták viszkoelasztikus tulajdonságainak leírására az LVE tartományon belül a következő összefüggések alkalmazhatók.

G'>G", azaz gélek és szilárd anyagok

Az elasztikus (G') jelleg dominál a viszkózussal (G") szemben (*7. ábra, a*). A minták rendelkeznek némi ridegséggel, ami szilárd anyagok és stabil paszták esetében nem is meglepő.

Számos diszperz rendszer, például bevonatok, gyógyszertári kenőcsök, illetve élelmiszerek közepes, illetve nagy nyírási sebességeken kis viszkozitást mutatnak, azonban az LVE tartományon belül a G'>G" reláció van érvényben. Ezek az anyagok gélszerű konzisztenciával rendelkeznek kis nyírástartományban. A kis nyírástartomány a $\dot{\gamma} \leq 1\ s^{-1}$ alatti értékekre értendő, míg a nyugalmi állapot $\dot{\gamma} \leq 0{,}01\ s^{-1}$ nyírási tartományt takar. Nyugalmi állapotban a gélek, részlegesen kristályos anyagok, illetve viszkoelasztikus szilárd anyagok esetében elvárható némi szilárdság és stabilitás, még akkor is, ha csak gyenge gél szerkezetet mutatnak. Ide sorolhatók a térhálós polimerek és a gumik is, valamint minden olyan anyag, amely folyásponttal rendelkezik [6-8].

G”>G, azaz folyadékok, folyékony anyagok, valamint szolok

Folyadékokban, illetve szolokban a viszkózus jelleg dominál az elasztikussal szemben (*7. ábra, b*). A minta egy folyadék jellemzőit produkálja, amely megállapítás az LVE tartományon belül is érvényes. Még az összegabalyodott molekulaláncokkal, de térhálóval nem rendelkező, nagyon viszkózus anyagok is ilyenek. Nyugalmi állapotban ezek az anyagok általában nem stabilak, idővel megfolynak, ez a megfolyás azonban rendkívül kis folyási sebességgel történik. Ebbe a csoportba sorolhatók a polimer oldatok, a térhálóval nem rendelkező polimer ömledékek, és a bitumen (ha nincsen „befagyva”), illetve minden olyan anyag, amely nullviszkozitással rendelkezik [6-8], vagyis a komplex viszkozitás közel konstans értéket vesz fel alacsony frekvencia tartományban.

G’ = G”, azaz gélesedési pont az LVE tartományban

Azt a pontot, ahol a két modulusz értéke megegyezik egymással, gélesedési pontnak nevezik. Ez azt jelzi, hogy az anyag éppen a folyadék és a gélszerű állapot határán van. Ellenőrzés céljából ebben az esetben hasznos lehet további amplitúdó pásztázásokat végezni eltérő frekvencia értékeken, illetve a frekvencia pásztázást más nyírási amplitúdók mellett elvégezni [6-8].

2.4.2. Az LVE tartomány határának meghatározása

Több lehetőség is rendelkezésre áll az LVE tartomány (γ_L) meghatározására. A leggyakrabban a G’ változását vesszük figyelembe, mert általában az jelzi elsőként az LVE tartomány elhagyását. Az LVE tartomány meghatározásához egy egyenest illesztünk a G’ platója mentén, vagy a mérési adatok alapján megkeressük az utolsó γ értéket, ahol a G’ láthatóan kezd eltérni a konstans értékektől, ez a pont a γ_L határértékét jelenti. A leginkább korszerű és pontos meghatározás azonban szoftveresen lehetséges, úgy, hogy előzetesen megadjuk a toleranciát. Ez lehet, 3 %, 5 %, vagy akár 10 %. Polimerek esetében az ISO 6721-10:2015 szabványt szokás alkalmazni, amely szerint az 5 %-os változás a G*, G’ vagy G” értékek bármelyikében az LVE tartomány elhagyását jelzi [6-8].

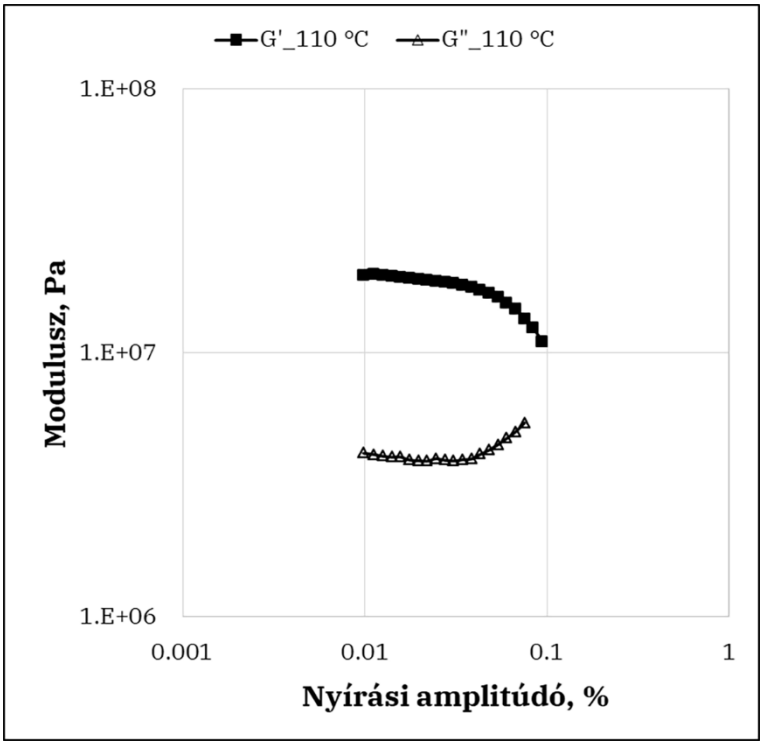
2.5. Gyakorlati példák

2.5.1. Lineáris viszkoelasztikus tartomány, szerkezeti erősség

A szakirodalomban a legtöbb helyen az olvasható, hogy bármilyen oszcillációs reometriai vizsgálatot megelőzően amplitúdó pásztázás szükséges, annak érdekében, hogy az azt követő vizsgálatokat a lineáris viszkoelasztikus (LVE) tartományban tudjuk végezni, ezzel elkerülhetők az irreverzibilis változások az anyagszerkezetben.

Az amplitúdó pásztázás bemutatása céljából elsőként egy originális TIPELIN 5700S típusú HDPE-t mértünk meg. Az LVE tartomány elhagyására a tárolási modulusz (G') bizonyul a legérzékenyebbnek. Felmerülhet a kérdés, mégis milyen hőmérsékleten kezdjünk hozzá az amplitúdó pásztázáshoz. Több szempontot is figyelembe vehetünk, de általában a feldolgozási hőmérsékleten, illetve a feldolgozási hőmérsékletprofil tartományában mérünk elsőként. A mérés eredményeképpen információt nyerhetünk arról, hogy az anyag adott hőmérsékleten mekkora nyírást visel el, illetve, hogy a mérés hőmérsékletén inkább a viszkózus (veszteségi modulusz) vagy az elasztikus (tárolási modulusz) jelleg a domináns. A legtöbb szoftver kiírja a mért LVE tartományt, valamint megad egy javasolt értéket is, amely biztosan a non-destruktív tartományon belül van. Érdemes ez utóbbit választani, viszont minden esetben szükséges a görbét vizuálisan is ellenőrizni, hogy nem volt-e a görbe kezdeti szakaszán egy kiugró érték. Ez esetleg megtévesztő eredményt okozhat a kiszámított, illetve a javasolt nyírási amplitúdó (γ) értékre.

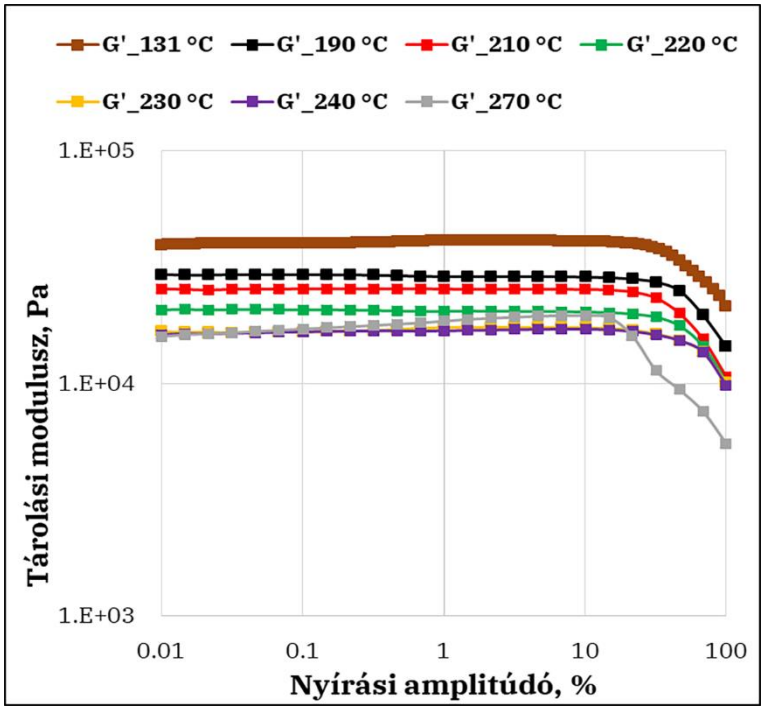
Ebben a példában originális anyagot használtunk fel (TIPELIN 5700S), az adatlapon (*1. melléklet*) nem szerepel az olvadási hőmérséklet, viszont a Vicat lágyuláspont igen, amely 127 °C. Ennek ismeretében, az első mérést a méréstechnika demonstrációs jellegének céljából a lágyuláspont alatt végeztük el, 110 °C-on, amely hőmérsékleten azt vártuk, hogy a G'>G" relációt látjuk kirajzolódni a diagramon (*8. ábra*). A várakozásoknak megfelelően a görbe kezdeti szakaszán az elasztikus rész volt a domináns, majd $\gamma = 0{,}1\,\%$ nyírási amplitúdó felett gyakorlatilag értelmezhetetlen eredményt kaptunk (*2. melléklet*). Ez megfelelően jelzi, hogy egyrészt bőven az olvadási tartomány alatti hőmérsékleten végeztük a mérést, illetve, hogy az anyag túlzottan nagy nyírást nem tudott elviselni a halmazállapotának köszönhetően, ezért egyrészt destrukciót szenvedett („letörött"), másrészt nem volt mérhető.



8. ábra TIPELIN 5700S típusú HDPE amplitúdó pásztázása 110 °C-on, ω = 10 rad/s

A mérést megelőzően beállítottuk a nyírási amplitúdó mérési tartományát is (γ = 0,01 % - 100 %). A *8. ábra* azonban jól mutatja, hogy a nyírási amplitúdó első pontja nem a beállított γ = 0,01 %-nál kezdődik, hanem kisebb értéknél (γ = 0,0098 %. Ez annak köszönhető, hogy a minta nincs a megfelelő hőmérsékleten a méréshez, és nem eléggé viszkózus ahhoz, hogy a berendezés pontosan tudja megközelíteni nyírási amplitúdót.

Az amplitúdó pásztázást a minta olvadási hőmérsékletén végeztük elsőként, majd különböző hőmérsékleteken folytattuk (*9. ábra*), az anyag viszkoelasztikus jellemzőinek változásainak bemutatása céljából. Elsőként a tárolási moduluszokat mutatjuk be (*9. ábra*). A legnagyobb tárolási modulusz értékeket az olvadási hőmérsékleten (131 °C) mért amplitúdó pásztázás esetében kaptuk, ahogyan ez várható is volt.



9. ábra TIPELIN 5700S típusú HDPE tárolási moduluszainak amplitúdó pásztázása különböző hőmérsékleteken, ω = 10 rad/s

Ahogy az olvadási hőmérséklet felett, a jellemző feldolgozási hőmérséklet tartományban a hőmérséklet növekedésével nőtt az anyag viszkózus része, úgy csökkent a tárolási moduluszok értéke. Az 1. táblázat mutatja be a különböző hőmérsékleteken mért HDPE minták LVE tartományának határát és a szoftveresen javasolt nyírási amplitúdót. A TIPELIN 5700S típusú HDPE adatlapján javasolt (*1. melléklet*) feldolgozási hőmérséklet tartomány 180 °C-220 °C. Ez a tartomány szinte teljes egészében jól látható, mivel 190 °C és 220 °C között a javasolt nyírási amplitúdó 10 % minden hőfokon, míg alatta és felette kisebb vagy nagyobb értékeket kaptunk. 190 °C alatt a minta viselkedése jól láthatóan kevésbé volt viszkózus, és már kis nyírás hatására is irreverzibilis destrukció következett be a szerkezetben. 240 °C-on a minta extrém módon megfolyt. Feltételezhetően termikus bomlási folyamatok indultak meg és a molekulaláncok eltöredeztek, ezért adódott nagyobbnak mind a mért, mind pedig a javasolt nyírási amplitúdó. A 270 °C-on adódó értékek viszont nagyságrendileg a 110 °C-on mértekhez voltak hasonlíthatók, mivel ezen a hőmérsékleten akár térhálósodási folyamatok is elindulhatnak a degradáció mellett és emiatt szűkülhet le drasztikusan a mért, illetve a javasolt nyírási amplitúdó.

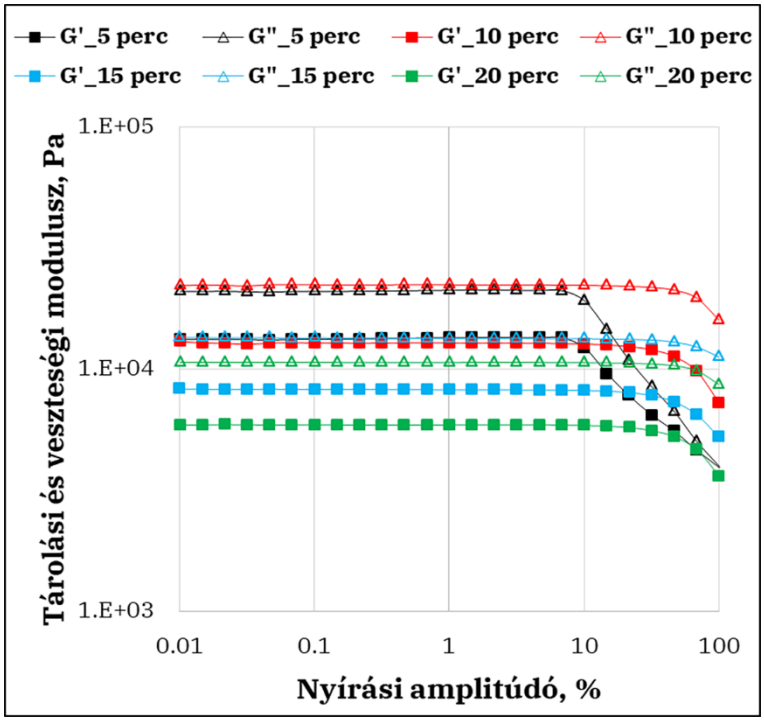
1. táblázat TIPELIN 5700S típusú HDPE amplitúdó pásztázásából származó LVE tartományok határai és javasolt nyírási amplitúdók

Minta	Mérési hőmérséklet, °C	$LVE_{mért}$ (γ, %)	$LVE_{javasolt}$ (γ, %)
TIPELIN 5700S	110	0,02	0,01
	131	0,21	0,1
	190	17,7	10
	210	21,4	10
	220	18,1	10
	240	100	50
	270	0,06	0,01

Az amplitúdó pásztázással kapott veszteségi moduluszok (*3. melléklet*) értékeinek alakulása korrelációt mutatott a tárolási modulusz értékeivel (*9. ábra*). Az olvadási hőmérséklet felett a minták minden esetben viszkózus jelleget mutattak, a vártaknak megfelelően, vagyis a G”>G’ reláció volt érvényben.

Hulladék HDPE alapanyagnak a következő vizsgálathoz PET palackok színes HDPE kupakjait választottuk. A hulladékot hengerszéken dolgoztuk fel, ahol a hengerek hőmérsékletét 140 °C-ra, illetve 180 °C-ra állítottuk, a frikciós arányt pedig 1,7-nek választottuk. Négy különböző feldolgozási időt alkalmaztunk a vizsgálat során: 5 perc, 10 perc, 15 perc és 20 perc.

A polietilén hulladék amplitúdó pásztázását 180 °C-on végeztük el, a legmagasabb hengerhőmérsékleten, ahol a minta már biztosan az anyag olvadási hőmérséklete felett van, vagyis reológiailag folyadék állapotba kerül, és a G”>G’ reláció érvényes. A kísérlet célja annak vizsgálata volt, hogy a minta milyen mértékű degradációt szenvedhet el a feldolgozás során és ez hogyan azonosítható a szerkezetében. Az amplitúdó pásztázás eredményei alapján (*10. ábra*) megállapítható, hogy minél több időt töltött a hengerszéken a hulladék polietilén, annál kisebb tárolási modulusz értéket mutatott.



10. ábra Hulladék polietilén minták amplitúdó pásztázása eltérő ideig tartó hengerszékes feldolgozás után; T = 180 °C, ω = 10 rad/s

A tárolási modulusz a minta szerkezeti stabilitására utal, és jelen esetben a minta olvadási hőmérsékletére is lehet belőle következtetni. A nagyobb G' érték nagyobb szerkezeti stabilitást mutat. Mivel azonos kémiai szerkezetű anyagot vizsgáltunk, a nagyobb G' érték egyrészt adódhat a hosszabb molekulaláncok jelenlétéből, másrészt több elágazó lánc jelenlétéből, amely nagyobb molekulatömeget, valamint szűkebb molekulatömeg-eloszlást is sejtet.

A 10 percnél hosszabb ideig tartó feldolgozás esetén feltételezhető, hogy termikus, illetve oxidatív degradációs folyamatok indultak meg az anyagban. Az LVE tartomány határértéke 5 perces feldolgozás esetében 7,7 %-nak, míg 20 perces feldolgozás esetében ugyanez az érték 17,6 %-nak adódott. Az LVE tartomány kitolódása a feldolgozási idő növelésével, a rövidebb szénláncú molekulák jelenlétét, valamint a szélesebb molekulatömeg-eloszlást jelzi.

3. Frekvencia pásztázás

3.1. A mérés elve

A frekvencia pásztázás változó frekvencián, konstans amplitúdó és hőmérséklet mellett történik. A változó frekvencia szinonimájaként a dinamikus oszcilláció kifejezést is használjuk. A frekvencia pásztázást az időfüggő deformáció vizsgálatára alkalmazzák. Így például a rövidtávú jellemzőket gyors mozgásokkal lehet szimulálni (pl. nagy frekvenciák), míg a hosszú távú viselkedést lassú mozgásokkal, pl. kis frekvencia tartományban [6-8, 11].

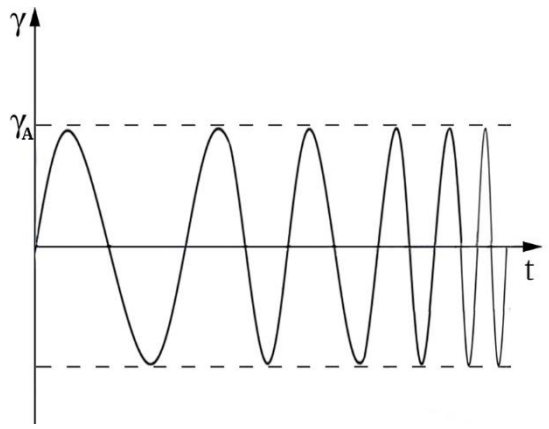
Nagyon fontos, hogy minden új, illetve ismeretlen minta esetében elsőként amplitúdó pásztázást kell végezni az LVE tartomány határértékének meghatározására, ezt követheti csak a frekvencia pásztázás és a további vizsgálatok.

3.2. A paraméterek meghatározása

A méréseket itt is kétféleképpen végezhetjük el, a deformáció vagy a nyírófeszültség változtatásával. Amennyiben a mérést a deformáció függvényében kivitelezzük (*5. egyenlet*), akkor

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot sin\omega t \qquad \textit{5. egyenlet}$$

konstans nyírási amplitúdó mellett, γ_A = állandó és változó körfrekvencia mellett $\omega = \omega(t)$ (*11. ábra*).



11. ábra A frekvencia változása az idő függvényében [8]

A mérés során a mérőfej maximális kitérése (amplitúdó) konstans érték, az oszcillációs ciklusok időtartama (frekvencia) azonban folyamatosan csökken, illetve nő.

Amennyiben a mérést a nyírófeszültség függvényében (*6. egyenlet*) kivitelezzük, akkor

$$\tau(t) = \tau_A \cdot sin\omega t \qquad \textit{6. egyenlet}$$

konstans nyírófeszültség mellett, τ_A = konstans, és változó frekvencia mellett $\omega = \omega(t)$. Ekkor a mérőfej oszcillációs mozgását a nyomaték idézi elő, amelynek a maximumát (amplitúdó) konstans értéken tartjuk, az oszcillációs ciklusok időtartama (frekvencia) azonban folyamatosan csökken, illetve nő.

3.3. A mérés eredményei

Általánosságban a lg ω (vagy helyette lg f) ábrázolása a vízszintes tengelyen, míg a lg G' és lg G" értékeké a függőleges tengelyen történik. Vagyis mindkét tengelyen logaritmikus skálát alkalmazunk. Amennyiben folyékony mintákat, pl. polimer ömledékeket vizsgálunk, további értékeket is ábrázolhatunk egy másodlagos függőleges tengelyen, pl. $|\eta^*|$.

3.4. A mérési eredmények kiértékelése

Ebben az alfejezetben külön ismertetjük a keresztkötéseket nem tartalmazó polimerek, pl. oldatok és ömledékek, illetve a keresztkötéseket tartalmazó polimerek viselkedését.

3.4.1. A keresztkötéseket nem tartalmazó polimerek viselkedése

Ebbe a csoportba tartoznak jellemzően az oldatok és ömledékek. Ha a polimerek koncentrációja kellően nagy, a polimer láncok összegabalyodnak egymással. Ekkor feltételezhető, hogy a tisztán mechanikai kölcsönhatások mellett nem jelennek meg a makromolekulák között sem kémiai keresztkötések, sem pedig fizikai-kémiai kötések. Mechanikai kölcsönhatásnak tekinthetjük a súrlódási erőt és az elaszticitást, amelyek a láncok összegabalyodásából adódnak. Kémiai keresztkötés térhálós szerkezetben fordulhat elő elsődleges vegyértékkötések formájában, a fizikai-kémiai kötés pedig ugyancsak térhálós szerkezetben, másodlagos kötésként a térháló elemei között. Mivel a makromolekulák között egyáltalán nincsenek vonzó erők keresztkötések nélkül, ezért a legkisebb nyíróerő

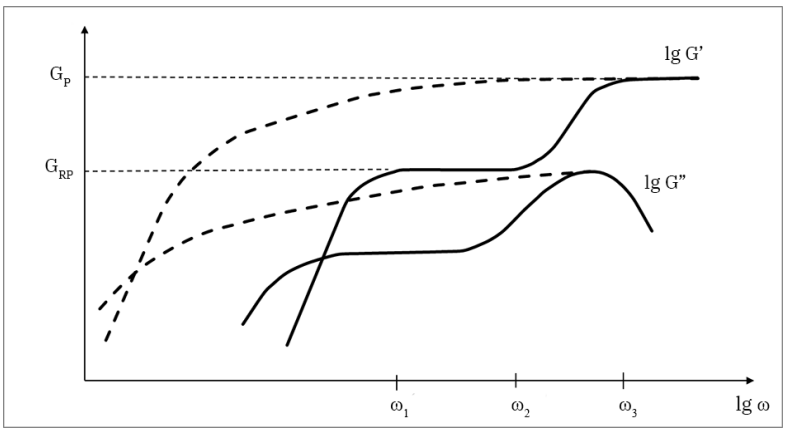
hatására is képesek lassan elmozdulni és elcsúszni egymáson, és részlegesen, vagy akár teljesen szétbogozódni. Ebben az esetben a legdominánsabb erők a molekulaláncok között fellépő súrlódási erők, amelyek kizárólag csak mechanikai hatásokon alapulnak [8].

3.4.1.1. Széles molekulatömeg-eloszlású polimerek görbéinek elemzése

A frekvencia pásztázás eredményeit érdemes négy szakaszra felosztani, hogy a legtöbb információt tudjuk nyerni a polimer szerkezetéről. Két eltérő szintű G' görbével rendelkező polimernél nagy frekvencia tartományban platóként hivatkozunk (G_P) az értékekre, míg a közepes frekvencia tartományban mért értékekre gumis-elasztikus platóként hivatkozunk (G_{RP}) [8].

Kezdeti szakasz

A görbe kezdeti szakasza az első megfolyási zóna (*12. ábra*), ahol $\omega_1 \leq \omega$. Kis frekvencia tartományban az anyag viselkedése az egyszerű Maxwell-modellel írható le. Ekkor a G' és G" görbék 2:1 és 1:1 meredekséget mutatnak (*4. melléklet*). A görbék elhelyezkedése az anyag viszkózus részének dominanciáját jelzi, vagyis G" > G', és emiatt viszkoelasztikus folyadék jellemzőit mutatja a polimer. Ha a polimer nagyon nagy viszkozitást mutat, akkor is képes megfolyni és nullviszkozitást (η_0) mutatni.



12. ábra Két eltérő molekulatömeg-eloszlással rendelkező polimer frekvencia pásztázásának eredménye, melyek G_P és G_{RP} platót mutatnak. Szaggatott vonal: polimer két, szűk molekulatömeg-eloszlású frakcióval, két platóval; folytonos vonal: széles molekulatömeg-eloszlású polimer [8]

Gumis-elasztikus szakasz

A görbe gumis-elasztikus szakaszában, ω_1 és ω_2 között, ún. gumis-elasztikus plató (G_{RP}) jelenik meg, ahol G_{RP} többé-kevésbé konstans. Ebben a tartományban a

hosszabb lánccal rendelkező molekulák nem tudnak egymáson elcsúszni, emiatt az elágazásokból ideiglenes térháló kezd kialakulni. Ekkor a görbén az elasztikus rész kismértékű dominanciája figyelhető meg, vagyis G'>G". Ilyenkor a polimer viszkoelasztikusan viselkedik, ahogyan pl. egy gyenge, azaz kis szerkezeti szilárdsággal rendelkező gél vagy egy nagyon lágy, vagy enyhén térhálósított gumi. Ha ebben a tartományban G'=G", az anyag úgy viselkedik, mint egy vulkanizálatlan gumi vagy kelt tészta, a könnyebb elképzelhetőség kedvéért [8].

Átalakulási szakasz

Az átalakulási szakasz ω_2 és ω_3 között található, ez a második megfolyási zóna. Ebben a szakaszban a G' és a G" görbék meredeken emelkednek, és csak a rövidebb szénlánccal rendelkező és ebből adódóan mobilisabb molekulák deformálhatók. A hosszú láncú molekulák mellett még a közepes lánchosszúságúak is nagy merevséget mutatnak. A görbék egyre inkább az elasztikus rész dominanciáját jelzik (G'>G"), vagyis a polimer egy lágyabb szilárd anyag viszkoelasztikusságát mutatja [8].

Üvegesedési szakasz

Az üvegesedési szakaszban, ahol $\omega \geq \omega_3$, újabb plató (G_P) jelenik meg. Nagy frekvencia tartományban a G' görbe platót (G_P) mutat, miközben a G" folyamatosan csökken. Az összegabalyodott molekulaláncok közti mozgékonyság ekkor már meglehetősen korlátolt. A makromolekula közel minden része mozdulatlan marad, azaz ideiglenesen úgy viselkedik, mint egy fagyott állapotban lévő térhálós anyag. Egyes részek képesek enyhén rezegni, viszont a fő láncok nem képesek teljes egészében lekövetni a gyors oszcillációs mozgást. A görbék egyértelműen az elasztikus rész dominanciáját jelzik (G'>G"), ekkor a polimer rideg szilárd anyagként viselkedik. Ennek leírására az „üveges állapot" kifejezés szolgál, amely azon a feltételezésen alapul, hogy az üveg szobahőmérsékleten egy befagyott folyadék.

A széles molekulatömeg-eloszlással rendelkező polimerek tulajdonképpen eltérő lánchosszúságú makromolekulák elegyei. Ezt kiválóan illusztrálja egy adag kifőtt, rugalmas és eltérő hosszúsággal rendelkező spagetti tészta halmaza. Nem azonosíthatók ugyanis az adott molekulafrakciókhoz tartozó platók a görbéken, amelyeket a szaggatott vonalak jeleznek (*12. ábra*), mert az egyedi platók átlapolnak egymásba.

Nagy frekvenciákon tehát a G' görbe meredeksége egyre nő, majd fokozatosan ellaposodik, míg el nem éri a G_P platót (*12. ábra, szaggatott vonalak*). Az átalakulási szakaszban bekövetkező változás (ω_2 és ω_3 közötti G_P plató) sokkal inkább hangsúlyos szűkebb molekulatömeg-eloszlással rendelkező polimerek esetén.

A G' platóba való átmenet a 2:1 meredekségű görbéből ugyanis magas frekvenciákon sokkal inkább hirtelen lép föl.

3.4.1.2. Összehasonlítás a molekulatömeg és –eloszlás szempontjából, a frekvencia pásztázással kapott görbék kiértékelése

Sok polimer ömledék különböző típusú makromolekulák elegyéből áll, vagyis a lineáris hosszúláncúak mellett, lineáris rövidláncú molekulák is találhatók, és gyakran elágazók is. Ez a molekulák összegabalyodását eredményezi. Nyírás hatására a molekulák közti összegabalyodás azonban fellazítható. Hosszabb és elágazóbb molekulákat vagy hosszabb ideig kell nyírásnak kitenni, vagy nagyobb nyíróerőt kell alkalmazni. A molekulák eltérő viselkedése miatt, célszerű csak a hasonló molekulaszerkezettel rendelkező mintákat összehasonlítani, például olyanokat, amelyek mind lineáris molekulaszerkezettel rendelkeznek, vagy amelyekben az elágazás mértéke hasonló. A megállapítás még inkább érvényes a különböző kémiai szerkezetű polimerekre.

A gyakorlatban a legtöbb esetben nem csupán egyetlen polimer ömledék/oldat viselkedésére vagyunk kíváncsiak, hanem össze is szeretnénk hasonlítani különböző polimereket egymással, ezért a kiértékeléshez alkalmazható módszereket részletezzük a következőkben [8].

1. módszer: A G_P plató és az átlagos molekulatömeg

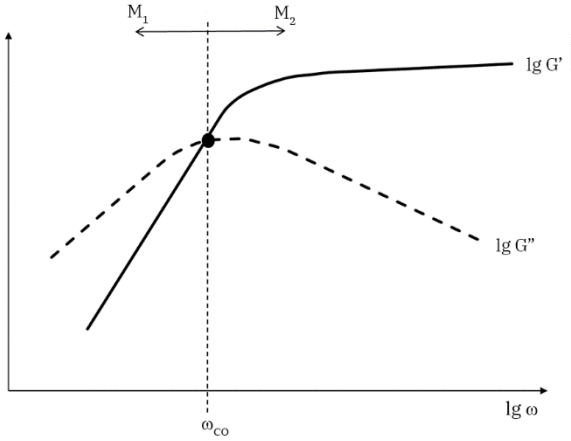
A viszonylag nagyobb plató érték (G_P) az ideiglenes térháló nagyobb fokú szerkezeti szilárdságát jelzi, amikor az gyors mozgásnak van kitéve, pl. magasabb frekvencia tartományban. Ekkor nagyobb számú összekuszálódás jellemző a molekulák között. Ez hosszabb láncú molekulákra utal, így általában a polimer átlagos molekulatömege is nagyobb.

2. módszer: A G' és G" görbék eltolódása és az átlagos molekulatömeg

A G' és a G" görbék nagyobb meredeksége hosszabb relaxációs idővel rendelkező hosszabb láncú, vagy pedig jobban elágazó és emiatt nagyobb molekulatömegű molekulákra utal. Nagyon alacsony frekvenciákon ezek képesek egymás mellett elmozdulni, azonban nagyobb frekvenciákon egyre inkább ellehetetlenítik egymás mozgását. Ekkor kezdenek el emelkedést mutatni a G' és G" görbék. A kisebb molekulák azonban nem akadályozzák egymást egészen nagy frekvenciák eléréséig. Vagyis, ha a görbék íves része magasabb frekvenciákon jelenik meg, akkor az arra utal, hogy rövidebb szénláncú vagy kevésbé elágazó molekulák vannak jelen rövidebb relaxációs idővel, és kisebb átlagos molekulatömeggel.

3. módszer: A G' és G" görbék meredeksége, molekulatömeg-eloszlás

A nagyobb meredekséggel rendelkező görbék szűkebb molekulatömeg-eloszlásra engednek következtetni. Ezzel összhangban a mérsékeltebb meredekséggel rendelkező G' görbe és a G_P plató lassabb elérése szélesebb molekulatömeg-eloszlást mutat (*13. ábra*).



13. ábra A keresztezési körfrekvencia (ω_{co}) függése az átlagos molekulatömegtől, $M_1 > M_2$ [8]

4. módszer: A keresztezési körfrekvencia függőleges eltolódása és molekulatömeg-eloszlás

Két ugyanakkora molekulatömegű, de eltérő molekulatömeg-eloszlással rendelkező polimer összehasonlításakor az a megállapítás érvényes, hogy a szélesebb molekulatömeg-eloszlással rendelkező polimer keresztezési körfrekvenciája (G' = G") alacsonyabb modulusz értéknél fordul elő. Vagyis a keresztezési körfrekvencia függőleges irányban való eltolódása a molekulatömeg-eloszlástól függ.

5. módszer: A keresztezési körfrekvencia G' = G" vízszintes eltolódása, átlagos molekulatömeg

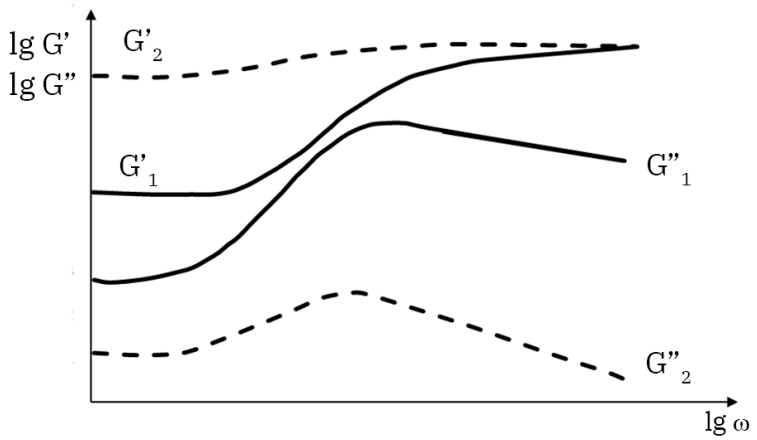
Nagyobb átlagos molekulatömeggel rendelkező polimer keresztezési körfrekvenciája (ω_{co}) kisebb frekvenciánál figyelhető meg. Mivel a hosszabb molekulák kevésbé rugalmasak és mozgékonyak, ezért nem tudják lekövetni a gyors mozgásokat nagyobb frekvencia tartományban, és ekkor G' > G" (*13. ábra*). A keresztezési körfrekvencia vízszintes eltolódása a molekulatömegtől függ két azonos molekulatömeg-eloszlással, de eltérő molekulatömeggel rendelkező polimer esetében. A gyakorlatban ez az 5. módszer a leginkább elterjedt összehasonlító módszer.

3.4.2. A keresztkötéseket tartalmazó polimerek viselkedése

A keresztkötéseket tartalmazó, azaz térhálós polimerek makromolekulái között hidak épülnek föl, amelyek elsődleges, kémiai kötések. Ezek lehetetlenné teszik, hogy a molekulák elcsússzanak egymás mellett a kémiai térháló tönkremenetele nélkül. A belső deformáció mértéke a kötések hosszától függ. Nagyobb maximális deformáció jelentkezik a rugalmas elasztomerekben, pl. a lágy gumikban az alacsonyabb a térhálóssági fok miatt. A megengedhető maximális deformáció egyértelműen az LVE tartomány határértékére korlátozódik a nagy térhálóssági fokkal rendelkező anyagokban, mint pl. a merev hőre keményedő polimerekben, kemény gumikban vagy nagymértékben észterezett gélekben. Lágy gumik esetében a keresztkötések 1000 atomonként fordulnak elő, míg hőre keményedő műanyagok esetében 20 atomonként. A tipikus elasztomerekben pedig 200 és 400 szénatom között változik a keresztkötések hossza [8].

3.4.2.1. Nagyfokú térhálósságot mutató polimerek

A nagyfokú térhálósságot mutató polimerek nagyon szűk tartományban deformálhatók, csak közvetlenül az irreverzibilis deformációt, illetve tönkremenetelt megelőzően. A frekvencia pásztázás ekkor a frekvenciától szinte független G' értéket eredményez (*14. ábra*).



14. ábra Két térhálós polimer frekvencia pásztázása; folytonos vonal: kisfokú térhálósságú polimer, nyugalmi helyzetben némi rugalmasságot mutat, szaggatott vonal: nagyfokú térhálósságú polimer, a teljes frekvencia tartományon merev, akár a hőre keményedő műanyagok [8]

A G' és a G" értékek megközelítőleg egymással párhuzamosan alakulnak a teljes frekvencia tartományban és a görbék csak rendkívül mérsékelt meredekséget

mutatnak. Ilyen típusú anyagok esetében a G' értéke viszonylag nagy a G" értékhez képest, és így a G'/G" hányados 100 és 1000 közötti.

Ebbe az anyagcsoportba sorolhatók a hőre keményedő műanyagok, a reaktív anyagok térhálósítás után, a kemény gumik (pl. a rideg radírok vagy gumiabroncsok), keménysajtok, gumicukrok, illetve zselatinok.

A töltőanyagot (pl. szilika, korom) tartalmazó elasztomerek időnként kisebb szerkezeti szilárdságot mutatnak annak ellenére, hogy a polimer térhálósűrűsége nagy. Ez az ellentmondás csak látszólagos és feloldható az alábbiak szerint.

A **keresztkötéseket nem, azonban töltőanyagot tartalmazó polimerek** esetében az agglomerátumok egyre nagyobb, folyamatosan növekvő flokkulátumokat és klasztereket építenek fel. Ez a folyamat magasabb hőmérsékleten gyorsul.

A **keresztkötéseket és töltőanyagot is tartalmazó polimerekben** az agglomerátumok növekedése korlátozott, csak egy bizonyos mértékig lehetséges. Csak azok az agglomerátumok tudnak növekedni, amelyek kisebbek, mint a makromolekulák közti térháló hidak hossza. Ez amiatt van, mert a nagyobb agglomerátumokat a térháló megfogja, és nem tudnak tovább növekedni. A nagyobb agglomerátumok a szerkezetet megerősítik és a ritkább térháló következtében csökken az anyag ridegsége. Az agglomerátumok mérete kontrollálható a térhálósítási folyamat típusán és időtartamán keresztül [8].

3.4.2.2. Kisfokú térhálósságot mutató polimerek

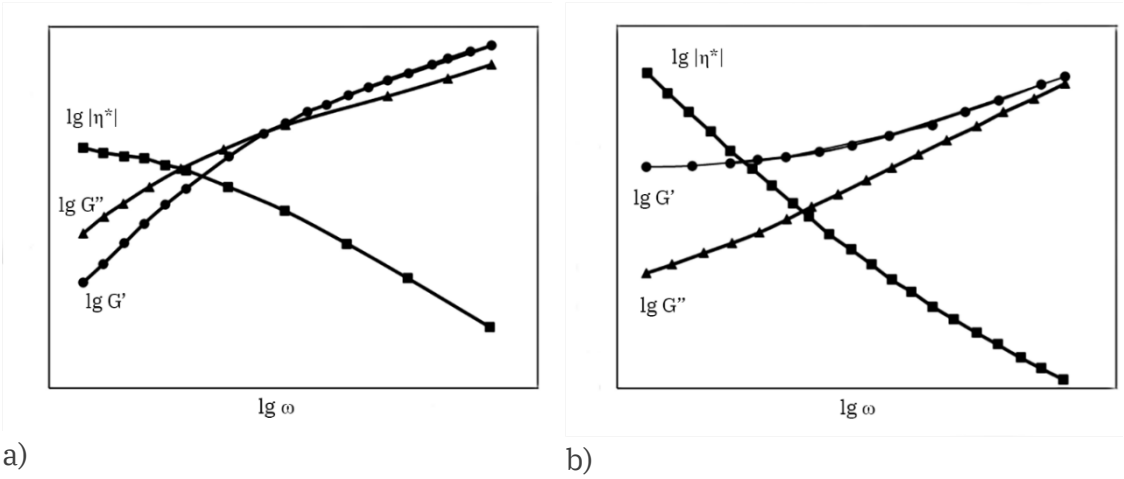
A kisfokú térhálósságot mutató polimerek esetében a frekvencia növekedésével a G' érték fokozatos növekedést mutat, amíg el nem éri a G_P platót. A G" érték a maximumig növekedést mutat, majd csökkenni kezd. A minta rugalmassága folyamatosan csökken a G_P plató eléréséig, ahol a minta maximális ridegsége mérhető. Ilyen típusú anyagok esetében a G':G" hányados 10 és 100 közötti.

A veszteségi tényező ($tan\delta = G''/G'$) a szol/gél komponensek arányát mutatja meg az anyagrendszerben. A szol komponens a keresztkötéseket nem tartalmazó és ebből kifolyólag a mobilis molekula láncokat és lánc végeket reprezentálja, melyek felveszik azt a deformációs energiát, ami a környezetükkel való súrlódási folyamatokból származik. A gél komponens a térhálóban kötött molekulákat jelzi, amelyek nem képesek egymás mellett elcsúszni. A deformációs energia egy része a részlegesen deformálódott térhálóban tárolódik.

Ilyen anyagok például az elasztomerek, a keresztkötéseket tartalmazó lágy szilikon gumik, de ide sorolhatók a rugalmas tömítőanyagok, például a varrat tömítők, a lágy élelmiszeripari gélek, pl. a tejtermékekhez használt kukoricakeményítő is [8].

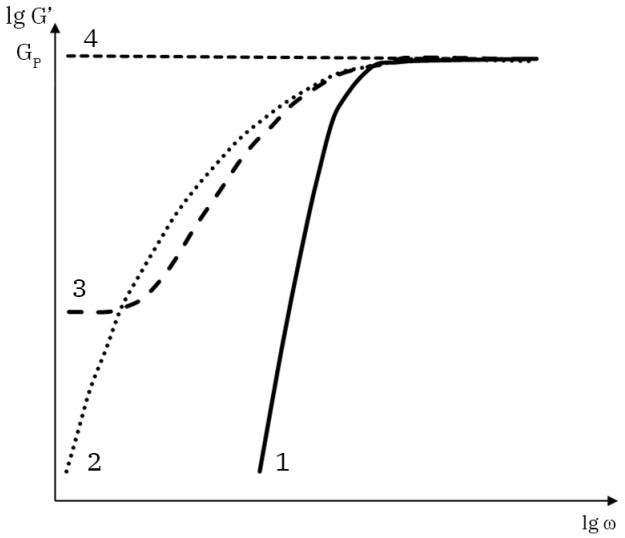
3.4.2.3. A keresztkötéseket tartalmazó és nélküli polimerek összehasonlítása

A frekvencia pásztázás jó módszer a keresztkötéseket tartalmazó és a keresztkötések nélküli polimerek megkülönböztetésére (*15. ábra* és *16. ábra*). Alacsonyabb frekvencia tartományban a keresztkötéseket nem tartalmazó polimereknél a G' és G" értékek folyamatosan csökkennek, logaritmikus skálán ábrázolva a görbe maximális meredeksége G' esetében 2:1, míg G" esetében 1:1 (*15. ábra*). A keresztkötéseket tartalmazó polimerek esetében alacsony frekvencia tartományban a G' görbe, és kevésbé egyértelműen, de a G" görbe is egy konstans határértékhez közelít, végig a G'>G" reláció marad érvényben.



15. ábra Két polimer összehasonlítása frekvencia pásztázással és az alacsony frekvencia tartomány kiértékelése.
a) Keresztkötéseket nem tartalmazó polimer (G">G'),
b) keresztkötéseket tartalmazó polimer (G'>G") [8]

Egy minta szerkezeti szilárdsága vagy merevsége nyugalmi állapotban a G' határértékével írható le, melyet esetenként nyugalmi konzisztenciának szoktak nevezni. Két minta összehasonlításakor a nagyobb térhálóssággal rendelkező minta nagyobb G' plató értéket mutat alacsony frekvencia tartományban (*14. ábra, 16. ábra*) [8].



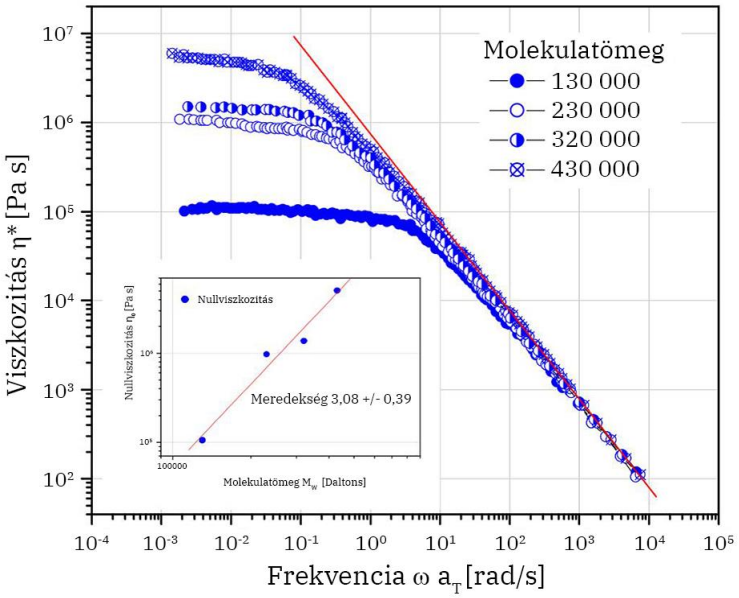
16. ábra Polimerek frekvencia pásztázással kapott G' görbéinek összehasonlítása;
(1) keresztkötés nélküli, szűk molekulatömeg-eloszlású,
(2) keresztkötés nélküli, széles molekulatömeg-eloszlású,
(3) Kisfokú térhálósság, nyugalmi állapotban gyenge szerkezetű rugalmas gél vagy diszperzió,
(4) Nagyfokú térhálósság, nyugalmi állapotban erős szerkezetű rideg gél vagy diszperzió

3.5. Gyakorlati példák

3.5.1. Molekulatömegbeli eltérések

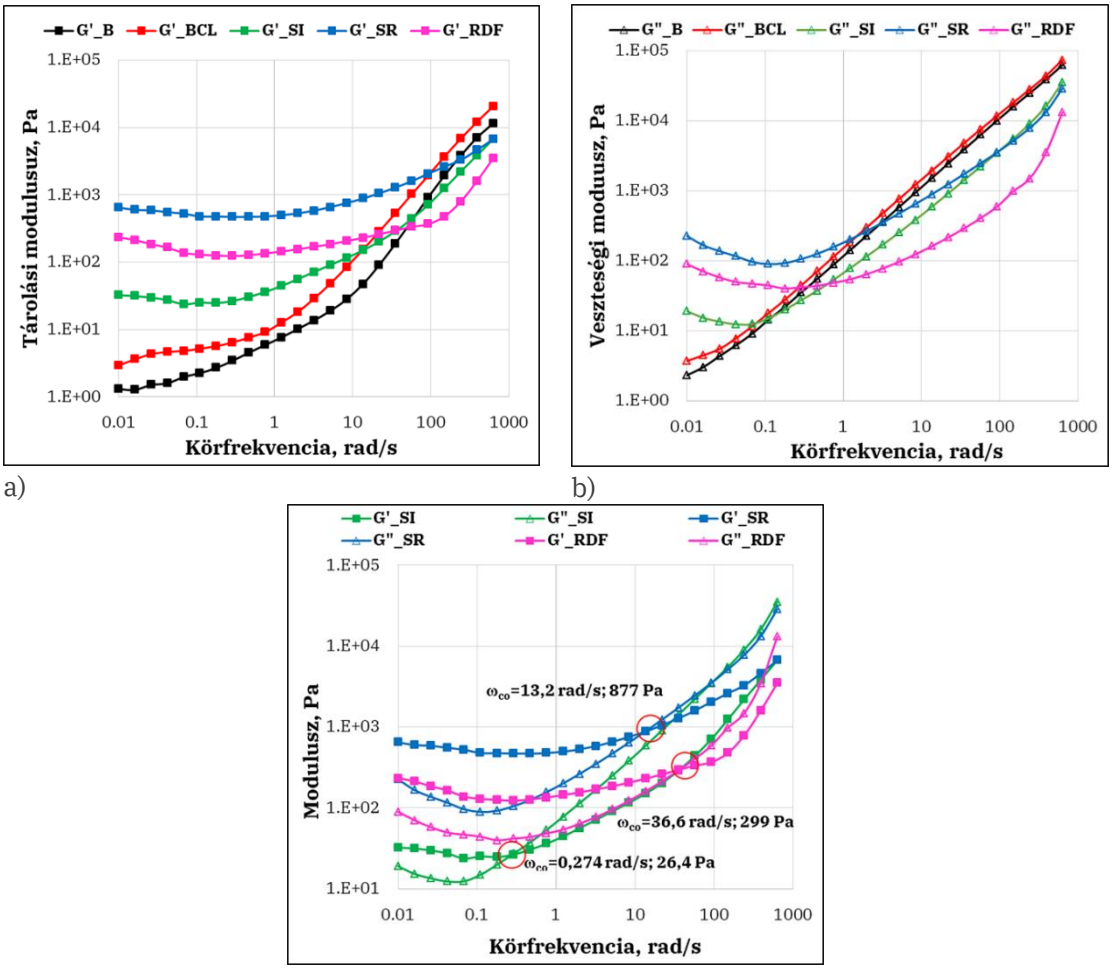
A molekulatömeg a polimerek folyási tulajdonságainak fő szerkezeti paramétere. Amorf anyagok esetében az üvegesedési hőmérséklet felett és részlegesen kristályos polimerek esetében olvadási hőmérséklet felett.

Az ömledék viszkozitás konstans érték, ha kis nyírási sebességet vagy frekvenciát alkalmazunk. A viszkozitás ebben a tartományban nullviszkozitásként is ismert. A kis molekulatömegű polimerek esetében, ahol a láncgabalyodással nem kell számolnunk, a nullviszkozitás a polimer molekulatömegével egyenesen arányos. Egy kritikus molekulatömeg felett a láncok azonban elkezdenek összegabalyodni és a nullviszkozitás elkezd függeni a molekulatömegtől, és a molekulatömeg 3,4. hatványával lesz arányos (*17. ábra).* A rugalmas lineáris polimerekre érvényes összefüggés a következő: $\gamma_0 \sim M_w^a, ahol\ a = 3{,}08 \pm 0{,}39$ a példa szerint. A reológiai mérések ezért ideálisak a molekulatömegbeli eltérések hatásának tanulmányozására; ugyanis ami a molekulatömegben kis eltérésként jelentkezik, az nagy viszkozitásbeli különbségként nyilvánulhat meg.



17. ábra A polimer molekulatömegének a nullviszkozitás igen érzékeny mutatója [15]

Különböző forrásból származó PET hulladékok viszkoelasztikus jellemzőit tanulmányoztuk a frekvencia függvényében (*18. ábra)*. A vizsgálatokhoz fólia és kupak nélküli PET palackot (B), valamint a fóliát és kupakot is tartalmazó PET palackot (BCF), szelektív kéziválogatóba érkező hulladékokat (SI), melyek tipikusan sárga/kék hulladékgyűjtőből származó PET hulladékok voltak, kézi hulladékválogató PET válogatási maradékát, amely szelektív válogatási maradék (SR) és kommunális hulladék RDF (refuse-derived fuel) anyagáramából származó PET hulladékot használtunk fel. Az *18. ábra* (*a, b, c*) mutatja be a minták tárolási moduluszát (G'), veszteségi moduluszát (G"), valamint a keresztezési körfrekvenciákat a frekvencia függvényében 265 °C-on, olvadási hőmérséklet felett.

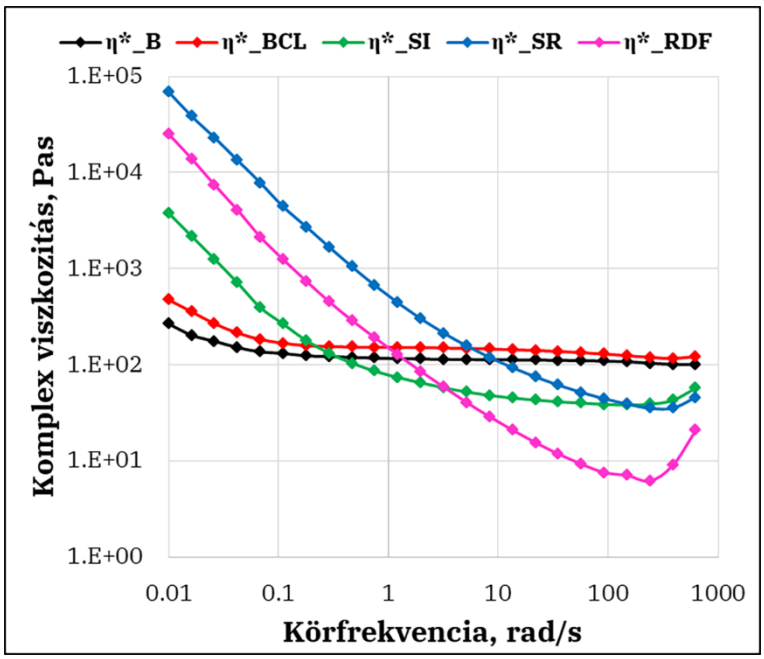


18. ábra a hulladék PET-alapú minták tárolási modulusza (a), veszteségi modulusza (b) és a keresztezési körfrekvenciái (c) a körfrekvencia függvényében, 265 °C-on

A hulladék PET-alapú minták moduluszait tekintve elmondható, hogy a B és a BCL viszkoelasztikus folyadékként viselkedett a teljes frekvencia tartományon, mivel a veszteségi moduluszuk nagyobb volt, mint a tárolási moduluszok. A görbe karakterisztikája teljes mértékben jellemző az újrahasznosított tisztán PET hulladék-alapú anyagi rendszerekre. A B és a BCL minták molekulaszerkezetében nem voltak jellemzők a keresztkötések, mivel alacsony frekvencia tartományban G”>G reláció volt érvényben. Az SI, SR és RDF viselkedése kevésbé volt jellegzetes az újrahasznosított tiszta PET anyagokra, de a szennyezők képesek megváltoztatni a görbe karakterisztikáját. Ezeknek a mintáknak a tárolási modulusza nagyobb volt kis frekvencia tartományban, mint a veszteségi moduluszuk. Ez a viselkedés jellemzően keresztkötésekkel rendelkező molekulaszerkezet esetében figyelhető meg, de G’/G” keresztezési körfrekvencia nélkül. Keresztezési körfrekvenciát SI, SR és RDF esetében is kaptunk, amely karakterisztika tipikusan a keresztkötéseket nem tartalmazó anyagokra jellemző. A viszonylagos molekulatömegre és molekulatömeg-eloszlásra lehet következtetni a keresztezési körfrekvencia

vízszintes és függőleges helyzetéből, ugyanolyan típusú keresztkötéseket nem tartalmazó polimerek esetében. Az SI, SR és az RDF keresztezési körfrekvenciáinak helyzete alapján az átlagos molekulatömegek a várakozásoknak megfelelőek voltak, és összhangban voltak a korábban mért MFI értékekkel [16], vagyis az átlagos molekulatömeg párhuzamosan csökkent a minták szennyezettségének mértékével. A G'/G" függőleges helyzete alapján az SR rendelkezett a legszűkebb molekulatömeg-eloszlással, míg az SI a legszélesebbel.

A hulladék PET-alapú minták komplex viszkozitás görbéit mutatja be a *19. ábra*. Ahogy a körfrekvencia csökkent, úgy csökkent a komplex viszkozitás is. Nagy frekvenciák esetében az RDF, SR és SI görbéit egy kezdeti belengés jellemezte, a belengés pedig annál nagyobb volt, minél szennyezettebb volt a minta.



19. ábra hulladék PET-alapú minták komplex viszkozitása a körfrekvencia függvényében, 265 °C-on

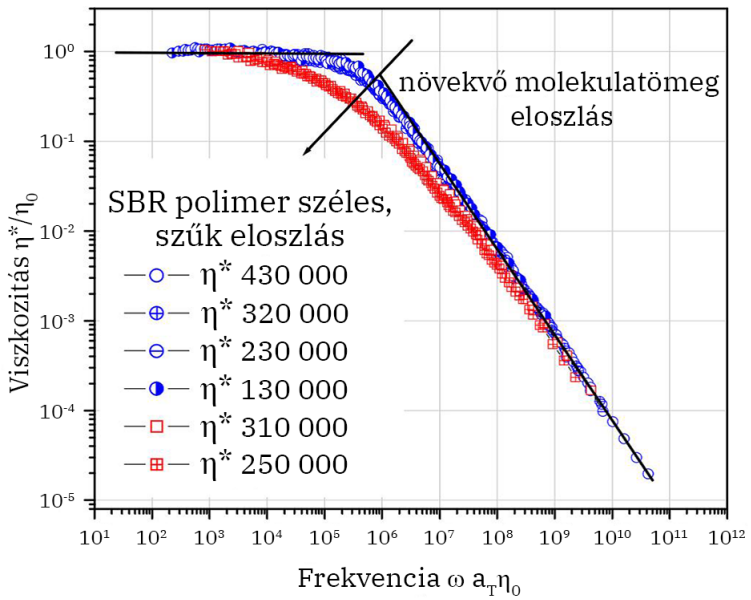
Kis frekvenciák esetében a komplex viszkozitások sorrendje megegyezett a moduluszok sorrendjével (*18. ábra a, b*), amely mögött polikondenzációs reakciók sejthetők [17]. A PET feldolgozása során mechanikus, termikus és hidrolitikus láncszakadások is bekövetkezhetnek. A terminális és internális csoportokkal rendelkező rövidebb PET molekulák képesek kompenzálni a degradációt a térhálós szerkezet kialakításán keresztül [18, 19]. Továbbá nagyon fontos megjegyezni, hogy alacsony frekvencia tartományban, ahol G'>G", a komplex viszkozitás jellemzése, illetve következtetések levonása felesleges, mivel a görbe a végtelenbe tart. A minták molekulatömegére sem következtethetünk, mert 265 °C-on nem volt detektálható platóval rendelkező nullviszkozitás. A hulladék PET-alapú minták MFI értékei hasonló trendet mutattak [16], mint a komplex viszkozitások kis

frekvenciák esetében. A komplex viszkozitás görbék több információt szolgáltatnak a hulladék mintákról nagyobb frekvenciákon, különösen a kezdeti kilengést tekintve, amely vélhetően fontos információt szolgáltat a különböző PET minták szennyezőiről.

3.5.2. Molekulatömeg-eloszlásbeli eltérések

A newtoni régión túl az ömledék viszkozitása lecsökken a növekvő nyírási sebességgel, ezt a jelenséget nyírásra vékonyodásnak nevezzük. Ez a tulajdonság a legfontosabb nem-newtoni jellemzőnek tekinthető a polimer feldolgozásban, tekintve, hogy hatására felgyorsul az anyagáramlás, mérséklődik a hőképződés, valamint az energiafogyasztás [6-10].

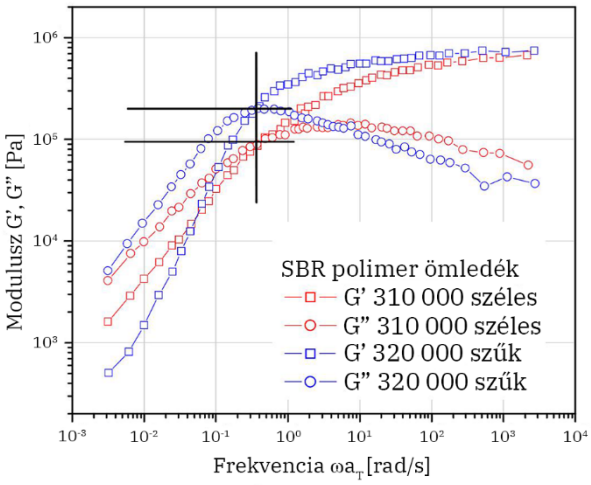
Konstans molekulatömeg esetén a polimer feldolgozásához szükséges energia nagysága összefügg a viszkozitás nyírási sebesség függésével. A nyírásra vékonyodás kezdete és annak mértéke anyagonként változik, és minőségileg a molekulatömeg-eloszlással függ össze: a széles molekulatömeg-eloszlással rendelkező polimerek hajlamosabbak elvékonyodni nyírás hatására kis nyírósebesség esetén, mint az azonos molekulatömeggel, de szűk eloszlással rendelkezők (*20. ábra*).



20. ábra SBR ömledékek komplex viszkozitásában kimutatható molekulatömeg-eloszlásbeli különbségek a frekvencia függvényében [15]

A gyakorlatban ez egyrészt azt jelenti, hogy a fröccsöntés és az extrúzió könnyebbé tehető a polimer molekulatömeg-eloszlásának kiszélesítésével. Másrészt a végtermék jellemzői, például egy fúvott LDPE fólia megereszkedése és áttetszősége, vagy a különféle hőre lágyuló fröccs termékek felületi érdessége változtatható a molekulatömeg-eloszlás változtatásával.

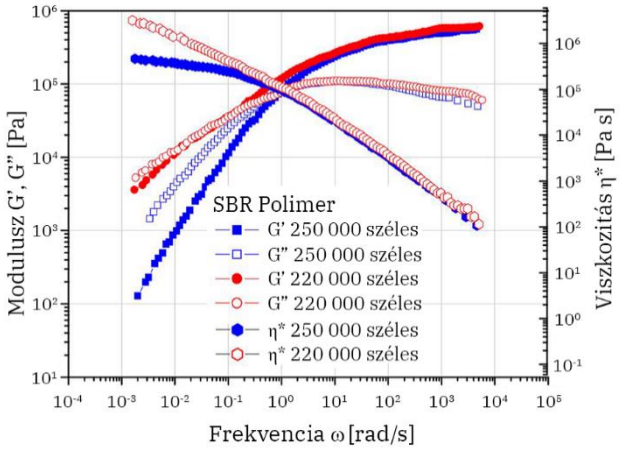
Egy ömledék modulusz görbéjének meredeksége a frekvencia függvényében szintén tükrözi a molekulatömeg-eloszlásból adódó változásokat. A molekulatömeg-eloszlás kiszélesedésével a tárolási modulusz egy reciprok másodperc alatt jelentős növekedést mutat a frekvencia függvényében állandó hőmérsékleten. Az ilyen változások mérésével különbséget tehetünk egy jó és egy rossz teljesítményű termék között, valamint a következő terméket tovább fejleszthetjük a molekulatömeg-eloszlás megfelelő szabályozásával (*21. ábra*).



21. ábra SBR ömledékek tárolási moduluszában (G') kimutatható molekulatömeg-eloszlásbeli különbségek a frekvencia függvényében [15]

3.5.3. Láncelágazásbeli eltérések

Az elágazások számának, méretének, valamint rugalmasságának növelése megváltoztatja az ömledék viszkozitását. A polimer láncok elágazásai különbözhetnek számukban, hosszukban és eloszlásukban a főlánc mentén. Ha kevés és elég hosszú az elágazás ahhoz, hogy összegabalyodjon, az ömledék viszkozitása nagyobb lesz alacsony frekvencián, mint ugyanakkora molekulatömegű lineáris polimeré (*22. ábra*). A hosszú elágazásokat tartalmazó polimerek viszkozitása sokkal érzékenyebb a nyírási sebességre, mint a lineárisoké. A hosszú láncelágazások befolyásolják az ömledék rugalmasságát, ez a normálfeszültség különbségben és a tárolási moduluszban mutatkozik meg.

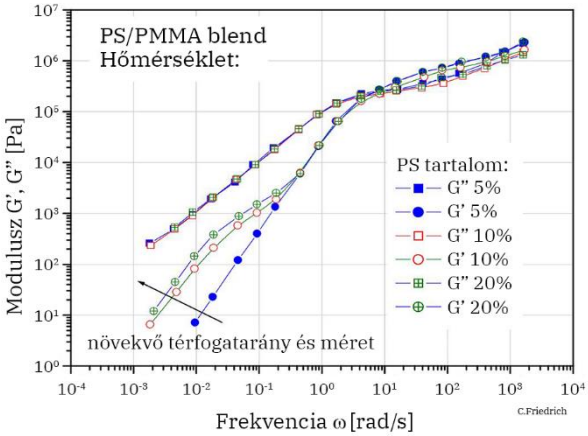


22. ábra Láncelágazások hatása a komplex viszkozitásra (γ) és a moduluszokra (G', G") [15]*

3.5.4. Polimer blendek

A polimer blendek kémiailag eltérő polimerekből állnak, emiatt beszélhetünk homogén és heterogén blendekről. A polimer blendek akkor homogének, ha a komponensek egymással összeférhetők és molekuláris szinten elegyíthetők egymással. A blendek heterogének vagy inkompatibilisek, ha a komponensek elkülönült fázisokként vannak jelen egymás mellett. Általában a domináns komponens mellett kisebb mennyiségben jelenlévő fázis a diszperz fázis. Azt, hogy a blend komponensei egymással összeférhetők vagy sem, a hőmérséklet is meghatározza, ebben az esetben a blendet részlegesen elegyedőnek tekintjük. Ha a komponensek nem összeférhetők egymással, mechanikai energia szükséges a diszperz fázis bekeveréséhez. Koaleszcencia jelensége figyelhető meg, ha a blend nem stabil. A határfelületi hatásoknak, mint pl. a határfelületi feszültség nagy jelentősége van, mert nagyban megváltoztathatják a blend reológiai jellemzőit.

Az egymással nem összeférhető komponensekből álló blend elasztikus jellemzői jelentősen függenek a határfelület energiatárolási mechanizmusától. A diszperz fázis relaxációja gyakran sokkal hosszabb, mint az egyedi komponensek polimer láncainak relaxációja. A *23. ábra* mutatja be egy PS/PMMA blend dinamikus spektrumát a diszperz fázis különböző koncentrációi esetén. A tárolási modulusz kis frekvencia tartományban jellemző különbözőségei annak köszönhetők, hogy a diszperz fázis nagyméretű doménjei relaxálódnak. Ha ismert az átlagos domén méret (pl. TEM mérésből), a határfelületi feszültség kiszámítható a domének relaxációjának átlagos relaxációs idejéből.

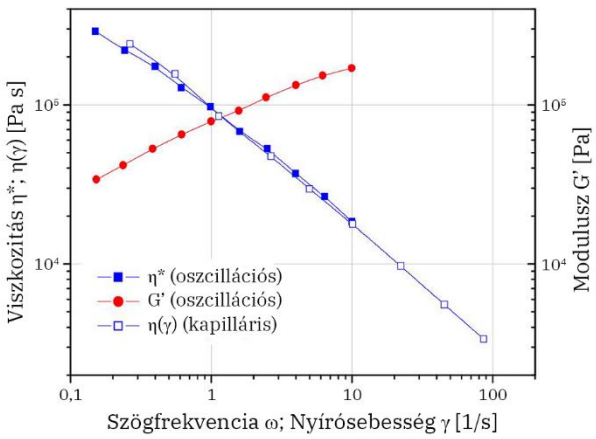


23. ábra Moduluszok változása különböző diszperz fázis koncentrációk esetén PS/PMMA blendekben [15]

3.5.5. Feldolgozhatóság

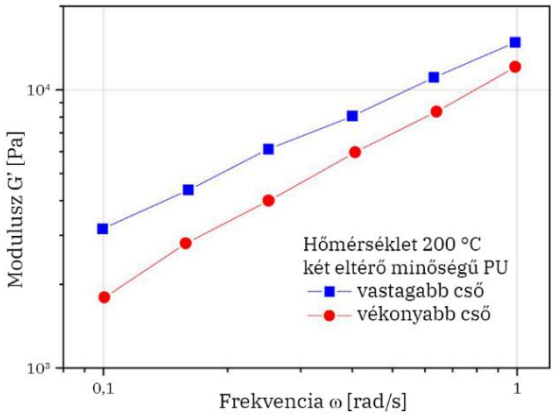
A nagy viszkozitású ömledékek, mint például a töltőanyagot tartalmazó hőre lágyuló műanyagok vagy a vulkanizálatlan elasztomerek mérésekor a minta formázása nehézséget okoz a kúp-lap mérőfeltéttel a mérés előtt, emellett nagy nyírási sebesség esetén a mérőfeltét „széleinek hatása" is. Ekkor ugyanis a nagy nyírás következtében a széleken lévő anyagot eltérő deformáció éri, mint a mérőfeltét középpontjában elhelyezkedő anyagot a beállított réstávolságon belül, a minta ekkor felmászhat a kúpos mérőfejre is [20, 21]. Az anyagok szinuszos nyírási deformációjának mérése emiatt sokkal egyszerűbb lap-lap típusú mérőfeltéttel, mint a kúp-lap típusúval.

A *24. ábra* egy fröccstípusú ABS dinamikus mechanikai jellemzőit mutatja be. A kapilláris viszkozitásmérésből nyert értékek jól korrelálnak a komplex viszkozitás abszolút értékeivel, ahogy azt Cox és Merz, valamint sokan mások is megállapították töltőanyagot nem tartalmazó rendszerekre vonatkoztatva. Az oszcillációs mérések a viszkozitáson kívül az anyag elaszticitását is képesek mérni, amelyet a tárolási modulusz (G') szemléltet. A G' a mérőrendszerben lévő áramlási jellemzőkkel korrelál és nagyban befolyásolja a relaxációs jellemzőt, ebből következően pedig az orientációt és a maradó feszültséget. A vetemedés és az ömledék szilárdság szintén a polimer ömledék elasztikus jellegétől függ és a mérőrendszerben kialakuló áramlási hatásokból.



24. ábra ABS oszcillációs és kapilláris viszkozitásmérése; Cox-Merz η (ω) = η (γ) [15]*

A termoplasztikus műanyagok extrúziója során ugyan az anyag nagy nyírásnak van kitéve, ez azonban nem azt jelenti, hogy az extrúzió során felmerülő problémák a nagy nyírással vannak összefüggésben. Ahogy az anyag előbukkan a szerszámból, a nyírási sebesség jelentős mértékben csökken, ezért az extrudátum duzzadása már a folyamat kis nyírási sebességű szakaszához köthető. A *25. ábra* mutatja be orvosi csövek gyártására szánt két eltérő minőségű poliuretán tárolási moduluszát a frekvencia függvényében.

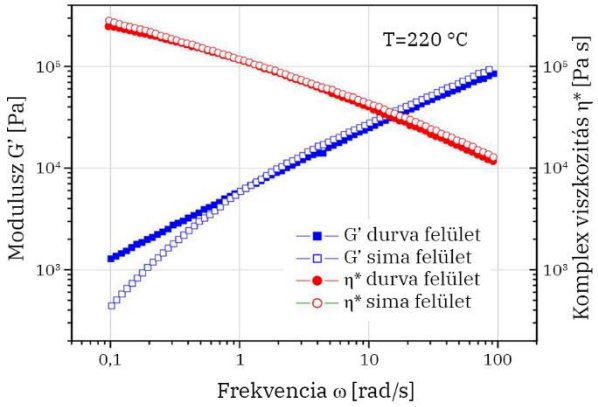


25. ábra Extrudált PU csövek tárolási modulusza a frekvencia függvényében [15]

A specifikáció szűk toleranciatartományt ír elő a cső átmérőjére és a falvastagságra. A nagyobb G" értékekkel rendelkező anyag túl vastag csőképződést mutatott, a kisebb G' értékekkel rendelkező pedig túl vékonyat. Azonos gyártási körülmények között, az elaszticitásban (G' értékek) észlelhető kis eltérés elegendő ahhoz, hogy a csövek paraméterei kívül essenek a specifikációkon a kifolyási duzzadásban bekövetkező változások miatt.

Az extrúzió során a polimer orientálódik és belső feszültségek keletkeznek. Ahogy az ömledék elhagyja a szerszámot, ezek a feszültségek felszabadulnak és a polimer duzzadni kezd. A duzzadás mértéke attól függ, hogy az anyag mennyire képes tárolni a deformációs energiát, a nyírási sebességtől, valamint a szerszámban való tartózkodási időtől. Az anyag molekulatömeg-eloszlása és az elágazásainak mértéke befolyásolja a keletkező belső feszültségek mértékét és azok felszabadulását. Mivel a G' értéke a deformáció során tárolt energiához köthető, ezért becsülhető a feszültség felszabadulásának mértéke is. Minél nagyobb a G' értéke, annál nagyobb mértékű a kifolyási duzzadás, és annál vastagabb csövet kapunk.

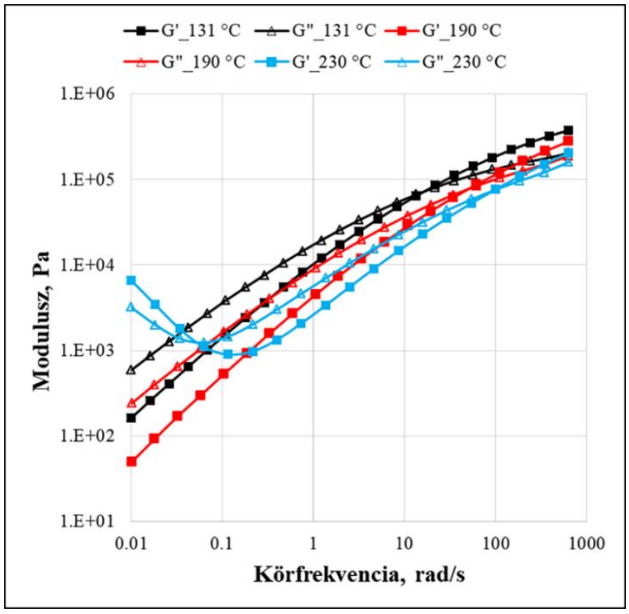
A csőfelület minőségi hibái szintén jól visszakövethetők az ömledék elaszticitásának (G') kismértékű változásaiból. A túl nagy elaszticitás HDPE csövek extrúziója során érdes felülethez vezet, amely a tárolási modulusz kis frekvencián való méréséből olvasható ki (*26. ábra*). Ebben az esetben az elaszticitás csökkenthető pl. egy szűkebb molekulatömeg-eloszlású HDPE bekeverésével. Érdemes megjegyezni és kiemelni, hogy a molekulaszerkezet kismértékű változásai, például kis koncentrációban nagy molekulatömegű polimer is jelentős problémákat okozhat a feldolgozás során. Ez azonban nem azonosítható egyszerű MFI méréssel vagy méretkizárásos kromatográfiával.



26. ábra Extrudált HDPE csövek tárolási modulusza és komplex viszkozitása a frekvencia függvényében [15]

Az amplitúdó pásztázást követően (*8. ábra és 9. ábra*) frekvencia pásztázást is végeztünk az originális TIPELIN 5700S típusú HDPE mintákon a molekulaszerkezeti jellemzők meghatározása céljából. Abban az esetben, ha azonos típusú anyagokat vizsgálunk azonos hőmérsékleten, akkor a keresztezési körfrekvencia vízszintes, illetve függőleges pozíciója alapján következtethetünk az anyagok molekulatömegére és molekulatömeg-eloszlására. Itt azonban ez nem releváns, mert ugyanazt az anyagot vizsgáltuk eltérő hőmérsékleteken, így nem

állíthatunk fel relációt a molekulatömegeket illetően, ám információkat nyerhetünk a feldolgozhatóságra vonatkozólag. A TIPELIN 5700S típusú HDPE minták frekvenciapásztázását mutatja be a *27. ábra*. Megfigyelhető, hogy nagy frekvenciákon a vizsgálati hőmérséklet növekedésével csökkenő moduluszokat tapasztaltunk, ami az elvárásoknak megfelelő volt. Kis körfrekvenciákon, ahol a lassú mozgások szimulációja lehetséges, az olvadási hőmérsékleten és a 190 °C-on mért minták moduluszai G”>G’ reláció szerint alakultak, keresztezési körfrekvenciát nem detektáltunk. 230 °C-on azonban kis körfrekvenciákon is azonosítottunk keresztezési körfrekvenciát, amely a többi hőmérsékleten mért mintáktól eltérő szerkezetet jelzett. Ezen a hőmérsékleten egyfelől bomlási reakciók indulhatnak meg nagysűrűségű polietilén esetében, másrészt térhálósodás is történhet, utóbbit jelzi a 230 °C-on mért minta esetében jelentkező G’>G” reláció kis körfrekvencia tartományban, tekintve, hogy egyértelműen a minta olvadási hőmérséklet tartománya felett folyik a mérés, vagyis a G’>G” reláció nem lenne releváns.



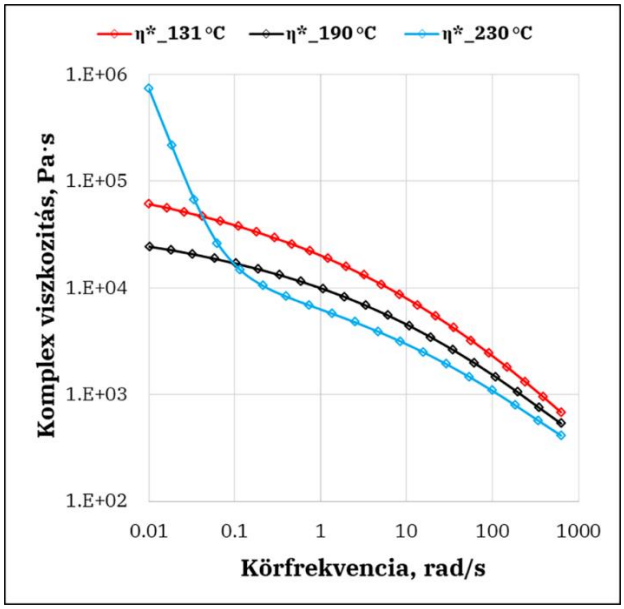
27. ábra TIPELIN 5700S típusú HDPE frekvencia pásztázásból származó moduluszai különböző hőmérsékleteken

A *2. táblázat* mutatja be a különböző hőmérsékleteken mért keresztezési körfrekvenciákat. Jelen esetben, mivel a mérés ugyanazon mintán különböző hőmérsékleteken zajlott, ezért a molekulatömegre nézve nem nyerhetünk releváns információkat.

2. táblázat TIPELIN 5700S típusú HDPE frekvencia pásztázásból származó keresztezései körfrekvenciái különböző hőmérsékleten

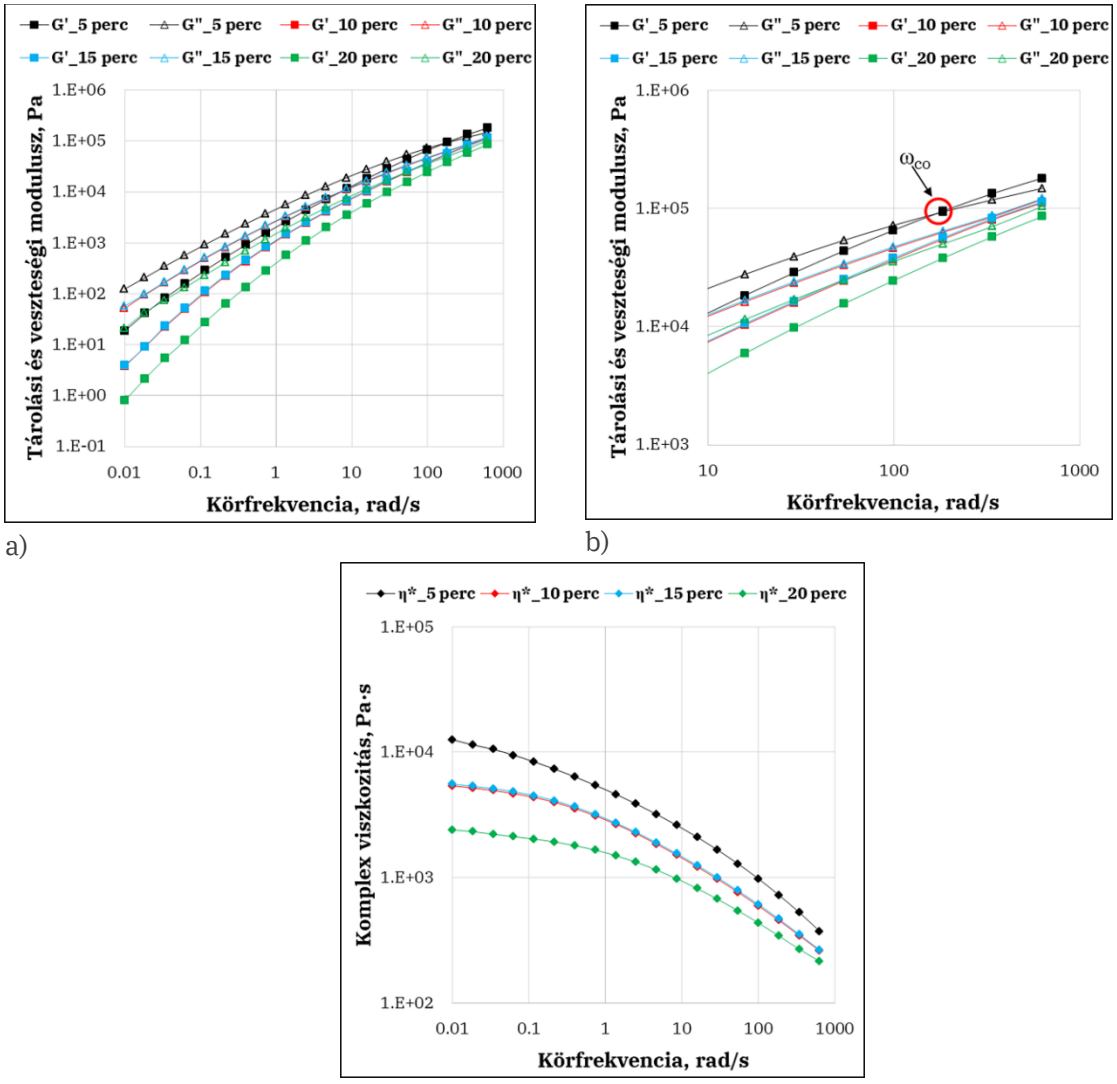
Minta	Mérési hőmérséklet, °C	Keresztezési körfrekvencia, rad/s -I.	Keresztezési körfrekvencia, rad/s -II.
TIPELIN 5700S	131	16,4	-
	190	53,2	-
	230	95,3	0,052

A komplex viszkozitások eredményei alapján (*28. ábra*) további releváns információkhoz juthatunk. Amennyiben a komplex viszkozitás görbék kis körfrekvenciákon közel konstans értéket vesznek fel, akkor beszélhetünk „nullviszkozitásról". A nullviszkozitás értékek relációja úgyszintén a molekulatömegre enged következtetni, de itt jelzi az eltérő hőmérsékletű mérésekből eredő eltérő konzisztenciát, valamin igazolja a 230 °C-on mért minta térhálósodását. A frekvencia pásztázás mérés egy technikai, ám nem elhanyagolható pontja, hogy a mérés mindig nagy frekvenciáról indul és a kis frekvencia értékek felé tart.



28. ábra TIPELIN 5700S típusú HDPE frekvencia pásztázásból származó komplex viszkozitás értékei különböző hőmérsékleteken

A korábban már amplitúdó pásztázással (*10. ábra*) vizsgált hulladék PET palackok HDPE kupakjait (w-HDPE) frekvencia pásztázással is megvizsgáltuk. Az összehasonlíthatóság érdekében a frekvencia pásztázáshoz 5 %-os nyírási amplitúdót választottunk. A w-HDPE frekvencia pásztázásának reogramjai (*29. ábra*) alapján megállapítható, hogy a minták egyike sem tartalmazott keresztkötéseket (*15. ábra*) egyrészt a moduluszok relációi (*29. ábra/a*), másrészt komplex viszkozitás görbék kezdeti platószerű szakasza alapján (*29. ábra/c*).



29. ábra Különböző feldolgozási idejű w-HDPE minták reogramja a körfrekvencia függvényében
a) tárolási és veszteségi moduluszok ω = 0,01-628 rad/s tartományban
b) tárolási és veszteségi moduluszok nagyított skálán = 10-628 rad/s tartományban
c) komplex viszkozitások ω = 0,01-628 rad/s tartományban; T = 180 °C, γ = 5 %

A nyugalmi helyzethez közeli állapotot, valamint a lassú mozgásokat leíró kis körfrekvenciák esetében a vizsgált minták viszkózus része volt a domináns (G”>G’), vagyis az energia nagy része disszipálódott (*29. ábra, a*). Nagyobb körfrekvencia értékeknél a G’ és G” görbék közelítették egymást, 5 percig feldolgozott minta esetében pedig ω_{co} = 168,6 rad/s keresztezési körfrekvenciánál (G’=G”=90 584 Pa) metszették egymást (*29. ábra, b*). Ezen érték felett tehát a minta elasztikus jellege vált dominánssá, azaz több energiát tudott tárolni, mint amennyi disszipálódott. A ω_{co} függőleges és vízszintes elhelyezkedése a reogramon számos molekulaszerkezeti információt nyújthat a vizsgált anyagokról. Jelen esetben megállapítható, hogy a vizsgált frekvencia tartományon belül egyedül az 5 percig feldolgozott minta esetében adódott keresztezési körfrekvencia (*29. ábra, b)*, így annak a legnagyobb az átlagos molekulatömege, hosszabb láncokkal, esetlegesen több elágazással rendelkezik (*13. ábra*). A komplex viszkozitás görbék (*29. ábra, c*) kezdetben platószerű szakasszal rendelkeztek, de már kis körfrekvenciák alkalmazásakor megfigyelhető volt a szerkezeti hatás, a minták nem newtoni folyadékként viselkedtek. A Carreau-Yasuda regresszió segítségével (*7. egyenlet*) meghatároztuk a minták nullviszkozitását (*2. táblázat*), amely arányos a tömeg szerinti átlagos molekulatömeggel.

$$\eta = (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot (1 + (\lambda \cdot \omega)^a)^{\frac{(n-1)}{a}} + \eta_\infty \qquad \textit{7. egyenlet}$$

ahol η a viszkozitás, η_0 a nullviszkozitás, η_∞ a végtelenhez tartó viszkozitás, λ a relaxációs idő, ω a körfrekvencia, a a Yasuda együttható és n dimenzió nélküli konstans.

2. táblázat Különböző feldolgozási idejű w-HDPE minták Carreau-Yasuda regresszióval meghatározott nullviszkozitása [9]

w-HDPE feldolgozási ideje	**η_0, Pa·s**
5 perc	$2{,}749 \cdot 10^4$
10 perc	$6{,}189 \cdot 10^3$
15 perc	$6{,}538 \cdot 10^3$
20 perc	$2{,}600 \cdot 10^3$

Az 5 percig feldolgozott mintának volt a legnagyobb a komplex viszkozitása, vagyis a legnagyobb molekulatömege, ahogyan az várható is volt. Minél hosszabb volt a feldolgozás időtartama, annál nagyobb tartományban volt jellemző a platószerű szakasz, és kisebb meredekségű a csökkenés [9].

4. Hőmérséklet pásztázás

4.1. A mérés elve

A hőmérsékletpásztázás a termikus viselkedés meghatározására alkalmas oszcillációs módszer. A mérés során a minták hőmérsékletfüggő tulajdonságait határozzuk meg, amelynek feltétele, hogy a mérés ideje alatt semmilyen kémiai változás nem történik. A gyakorlati felhasználók általában a lágyulási és az olvadási jellemzőkre koncentrálnak, míg a tudományos világ érdeklődése további információk kinyerésére összpontosul. A vizsgálat elsődleges célja a hőmérséklet fizikai jellemzőkre gyakorolt hatásának meghatározása, mint pl. a fázisváltozás vagy különböző szerkezeti változások, melyek konstans dinamikus-mechanikai terhelés és kismértékű nyírás mellett következnek be az LVE tartományon belül.

A mérés eredményeként kapott görbe jellege függ a polimerek szerkezetétől, hogy amorf, részlegesen kristályos, vagy térhálós szerkezetűek. Ezek alapján csoportosítjuk a főbb ismereteket a következőkben.

A hőmérsékletfüggő oszcillációs jellemzők meghatározásakor, a frekvenciát és a nyírási amplitúdót is konstans értéken kell tartani a teljes mérési intervallumban, az egyetlen változó paraméter a hőmérséklet, azaz a konstans dinamikus-mechanikai nyírási körülmények mellett a hőmérséklet profilt állítjuk be. A hőmérsékletprofil beállítása kétféleképpen történhet, vagy **lineáris hőmérséklet emelkedést/csökkenést** (temperature ramp) állítunk be, amit dinamikus hőmérséklet pásztázásnak nevezünk, vagy pedig hőmérséklet léptetést állítunk be, amelyen belül a hőmérsékletet tartjuk egy adott ideig, majd növeljük és ismét tartjuk (step-and-hold). A fűtési/hűtési sebességet a gyakorlati felhasználók általában 1 °C/perc értékre szokták beállítani [8].

4.2. A paraméterek meghatározása

A mérést a deformáció (*8. egyenlet*), valamint a nyírófeszültség (*9. egyenlet*) függvényében is kivitelezhetjük. A deformáció függvényében:

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot sin\omega t \qquad \textit{8. egyenlet}$$

konstans nyírási amplitúdó és körfrekvencia mellett.

A nyírófeszültség függvényében pedig:

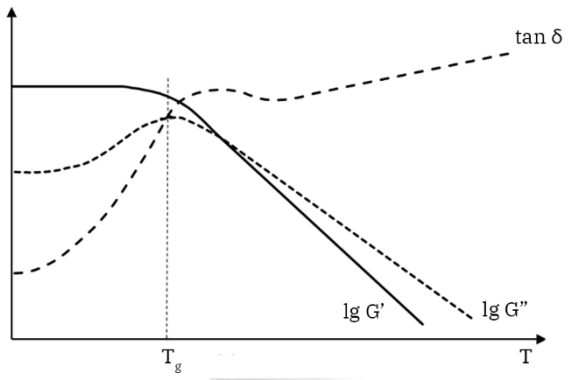
$$\tau(t) = \tau_A \cdot sin\omega t \qquad \textit{9. egyenlet}$$

konstans nyírófeszültség mellett és konstans frekvencia mellett. Sok gyakorlati felhasználó konstans $\omega = 10\, rad/s$ értéket állít be a mérés során, mivel ez ennél magasabb frekvencián végzett mérések befolyásolhatják a mérési eredményeket.

4.3. A mérés eredményei

A mérés eredményeinek ábrázolásakor, rendszerint a vízszintes tengelyen szerepel a hőmérséklet (T) lineáris skálán, a G' és a G" értékek pedig a függőleges tengelyen logaritmikus skálán (*30. ábra*).

Esetenként, a tan δ is szerepel egy másodlagos függőleges tengelyen, illetve egyes felhasználók a komplex viszkozitást $|\eta^*|$ is feltüntetik egy harmadlagos függőleges tengelyen, logaritmikus skálán. Az eredmények bemutatása tehát lin/log diagramon jellemző.



30. ábra Amorf polimer viszkoelasztikus jellemzői a hőmérséklet függvényében [8]

4.4. A mérési eredmények kiértékelése

4.4.1. Amorf polimerek

Az amorf polimerek, pl. kemény PVC, PS, PC, PMMA, PDMS esetében a molekulaláncok nem rendelkeznek kémiai keresztkötésekkel, nem beszélhetünk szabályos kristályszerkezetről, csak rendezetlen struktúráról.

Alacsony hőmérsékleteken a polimerek üveges állapotban vannak, ekkor a makromolekulák immobilisak, ún. befagyott állapotban vannak (*30. ábra*). Ekkor

G'>G", vagyis az anyag merev állagot mutat, és gyakran ridegen törik. A hőmérséklet növelésével az üvegesedési tartomány meghatározása igazán fontos. Ebben a tartományban a molekulák egyre mozgékonyabbak és a polimer lágy-elasztikus, gumiszerű állapotba kerül, mint a tészta. Az átalakulás egy adott ponthoz köthető, melyet üvegesedési hőmérsékletnek (T_g) nevezünk. A gyakorlati felhasználók számára fontos lehet, hogy a lágyulási folyamat alapvetően szélesebb hőmérséklet tartományt fed le szélesebb molekulatömeg-eloszlású polimereknél. Az üvegesedési tartomány felett a hőmérséklet további növelésével a reológiai jellemzők alapjaiban változnak meg, és a G">G' reláció lép életbe. Ekkor a molekulák képesek egymás mellett elcsúszni, amely a gombolyagok kioldódását eredményezi. Ettől a ponttól kezdve a polimer megolvad, folyóssá válik és viszkoelasztikus folyadék jelleget mutat.

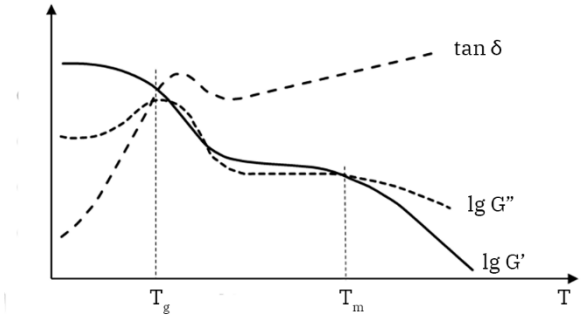
Mikor a merev szerkezet egyre rugalmasabbá válik a hőmérséklet növelésével, a G" görbe kezdeti növekedését tapasztaljuk az üvegesedési tartományban. Ez abból a veszteségi deformációs energia növekedésből adódik, melyet a minta felvesz. Túlhűtött, illetve merev szerkezet esetében szinte lehetetlen bármilyen belső mozgást detektálni, vagy csak elenyésző mértékben. A növekvő hőmérséklettel a szerkezet egyre gyengébb lesz és egyre több mozgás lesz a molekulák között, amely megnöveli a frikciós erőket. Ennek következtében egyre több súrlódási hő keletkezik, és később ez az energia termikus energia formájában vész el. Amikor az első molekulák elkezdenek szabadon mozogni, a belső súrlódás először kismértékű, majd folyamatosan nagyobb mértékű növekedést mutat. Ez a folyamat a G" csökkenésével figyelhető meg. A G" görbe maximuma azt a pontot jelöli ki, ahol a szilárd anyag egyre inkább megfolyik [8].

4.4.2. Részlegesen kristályos polimerek

A részlegesen kristályos polimerek, mint pl. LDPE, LLDPE, HDPE, PTFE, PA, PET, PEEK elsősorban lineáris molekulaláncokkal rendelkeznek, kémiai keresztkötéseket nem mutatnak, részlegesen homogén szerkezetek. Emiatt a makromolekulák egy részének megvan a lehetősége tömörülni, vagyis úgynevezett kristályos zónákat kialakítani. Mivel ebben a zónában a molekulák közti távolság kisebb, nagyobb számban következik be kölcsönhatás, másodlagos fizikai kötések formájában. Ezek a zónák ridegebbek és nagyobb hőállósággal is rendelkeznek. A kristályos zónák között amorf régiók, vagyis kisebb sűrűséggel rendelkező területek találhatók. A ridegebb zónák a lágyabb régiókba ágyazódnak be, ezzel kisebb fokú kristályosságot eredményeznek.

A részlegesen kristályos polimerek hőmérséklet görbéjét tekintve (*31. ábra*) megállapítható, hogy az üvegesedési hőmérséklet, vagyis a T_g alatt a molekulák szinte mozdulatlanok, akár a kristályos zónákban, akár az amorf régiókban

találhatók. A G'>G" reláció miatt a polimer merev és törékeny szilárd anyagokra jellemző konzisztenciát mutat.



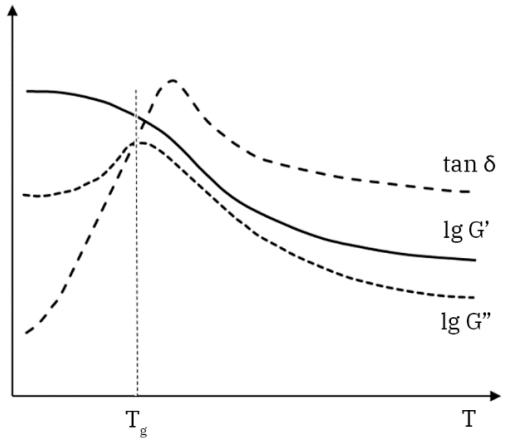
31. ábra Részlegesen kristályos polimer viszkoelasztikus jellemzői a hőmérséklet függvényében [8]

A növekvő hőmérséklettel a T_g és az olvadási hőmérséklet (T_m) közti tartományban egyre több makromolekula olvad meg az amorf régióban és válik emiatt mozgékonyabbá. Az anyag állaga is folyékonyabb lesz. Mivel a kristályos zónában lévő molekulák közötti még erős kölcsönhatások megakadályozzák a molekulák elmozdulását, ebben a hőmérséklet tartományban az amorf régiók veszik fel a deformációs energiát. A részlegesen kristályos polimerek nagyobb fokú kristályosságot mutatnak, nagyobb G' értékekkel rendelkeznek a T_g és T_m között. Esetenként átmeneti plató is megfigyelhető a görbén. Ebben a hőmérséklettartományban egy úgynevezett gumis-elasztikus régióról beszélünk, ahol a polimer egy vulkanizálatlan vagy elővulkanizált gumi viselkedését mutatja. A G' és G" értékek közel azonos értéket vesznek föl, vagyis a $tan\ \delta\ \approx\ 1$.

Mikor elérjük az olvadási hőmérsékletet (T_m), a kristályos zóna is megolvad. Ettől a ponttól a kristályos zónában található molekulák is képesek elsiklani egymás mellett. Végül, ahol a G">G' reláció érvényesül, a polimer ömledék állapotba kerül és viszkoelasztikus folyadék jelleget mutat. A legszférikusabb kristályok azonban nem egyszerre tűnnek el, hanem csak fokozatosan, bizonyos időtartam alatt és hőmérséklettartományban. Emiatt a melegítés során a G' és a G" görbék nem meredeken csökkennek, hanem fokozatosan. Mikor a polimer szerkezetében vannak olyan területek, amelyek különböző hőmérsékleteken lágyulnak vagy olvadnak, akkor pedig lépcsőzetesen. Polimer blendekben különösen jól megfigyelhetők a változások a görbe lefutásán, mert azoknak a különböző komponensei nem elegyednek egymással homogén módon. Ilyenkor az egyedi komponensek elszeparált területeket, úgynevezett doméneket képeznek. Ekkor többé-kevésbé jól elkülönült görbeintervallumok jelennek meg, amelyek az egyes, egyedi komponensek viselkedését reprezentálják [8].

4.4.3. Térhálós polimerek

Térhálós polimerek esetében a molekulaláncok egymással elsődleges kémiai kötésekkel kapcsolódnak. A kisfokú térhálósságot mutató polimerekre elasztomerekként hivatkozunk, pl. SIR, NR, SBR, PU, lágy PVC, NBR. A nagy térhálósságú polimereket, melyek rövid térháló hidakkal rendelkeznek, hőre keményedő műanyagoknak vagy duroplasztoknak nevezzük, pl. EP, UP, PF, PU, PEX. A nagyon lágy gumikban a kötések a fő láncok között vannak és az átlagos távolság köztük 1000 atom, míg hőre keményedő műanyagok esetében csak 20 atom. A tipikus elasztomerek láncai közti kötéstávolság 200 és 400 atom közötti. Az üvegesedési hőmérséklet (T_g) alatt a molekulahálózat „fagyott" (üveges) állapotban van, emiatt a molekulák merevek és mozdulatlanok (*32. ábra*).



32. ábra Térhálós polimer viszkoelasztikus jellemzői a hőmérséklet függvényében [8]

Mivel G'>G", így a polimer rideg és törékeny konzisztenciát mutat. A T_g felett a térhálónak csak korlátozott deformációja lehetséges a térháló hídjainak hosszától és sűrűségétől függően. Viszont ezeknél az anyagoknál elvileg a teljes hőmérséklettartományban G'>G" reláció marad érvényben. Az erős, kémiai kötéseket tartalmazó térháló miatt a polimer nem képes ömledék állapotba kerülni még magasabb hőmérsékleteken sem, ezért többé-kevésbé rugalmas, vagy viszonylag merev, szilárd halmazállapotú anyagként viselkedik.

Az üvegesedési hőmérsékleten a nagyfokú térhálósággal rendelkező anyagok, mint például a hőre keményedő műanyagok G' görbéje, gyakran mutat enyhe csökkenést, ebben az esetben nagyon kis léptékű csökkenés figyelhető csak meg – ha egyáltalán megfigyelhető. Emellett a G" görbe gyakran meredeken növekszik egészen a T_g eléréséig, amely az elveszett deformációs energiát jelzi. A térháló hajlamos egyre rugalmasabbá válni és mozgásokat mutatni az anyagon belül, de ez csak nagyon korlátozott szinten marad. Ez egyre több belső súrlódást

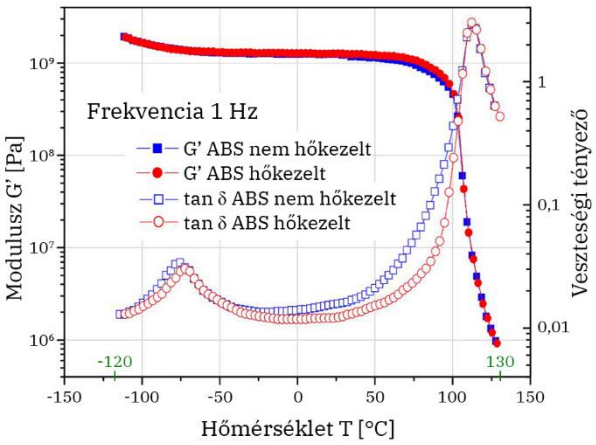
eredményez, mikor a térhálót kialakító hidak elcsúsznak egymás mellett, vagy a molekulák szabadon mozgó láncvégei között. Ez előfordulhat a még nem kötődő molekulák mellett is. Ennek ellenére a G'>G" reláció végig megmarad, és ez érvényes a hőmérséklettartományra is $T>T_g$.

A T_g elérésekor a kisfokú térhálósággal rendelkező polimerek pl. elasztomerek G' görbéjének lefutásában egyértelmű csökkenés következik be. A G" görbe minden esetben növekedést mutat a T_g eléréséig, viszont a G' > G" reláció és ebből adódóan a $tan\,\delta = G''/G' < 1$ összefüggés végig érvényben marad. A hőre keményedő műanyagok az elasztomerekénél kisebb tan δ értékekkel rendelkeznek. Elasztomerek esetén még a tan δ≤1 összefüggés is fennállhat nagyon rugalmas mintáknál, emiatt itt csak érintik a gélesedési pontot. Azok a minták egyáltalán nem képesek megfolyni, amelyek teljes egészében térhálósak.

4.5. Gyakorlati példák

4.5.1. Maradó feszültség

A szilárd halmazállapotú mintákon végzett torziós tesztekkel az üvegesedési tartományban meghatározható a maradó feszültség nagysága a fröccsöntött mintában. Ezt támasztja alá a *33. ábra* is, amely egy kezeletlen fröccsöntött mintadarab és egy hőkezelt darab (vákuumban, 8 órán át, 180 °C-on) DMA eredményeit szemlélteti. A tárolási moduluszt (G') és a $tan\,\delta$ értékeket 1 Hz-en, 0,07 % nyírás mellett -120 °C és 130 °C tartományban mérték. Egyértelmű különbség volt a hőkezelt és a nem hőkezelt minták között az üvegesedési hőmérséklet régiójában. A maradó feszültséggel rendelkező, nem hőkezelt minta nagyobb tan δ értékkel rendelkezett lefedve közel a teljes hőmérséklettartományt a T_g alatt. Ez a főlánc konformációs állapotainak köszönhető, mégpedig a folytonos fázisban lévő sztirol-akrilnitril komponens orientálódásának. Az ABS elemek szórványos felületi berepedezése és törése a túl intenzív orientáció és sok maradó feszültség eredménye.

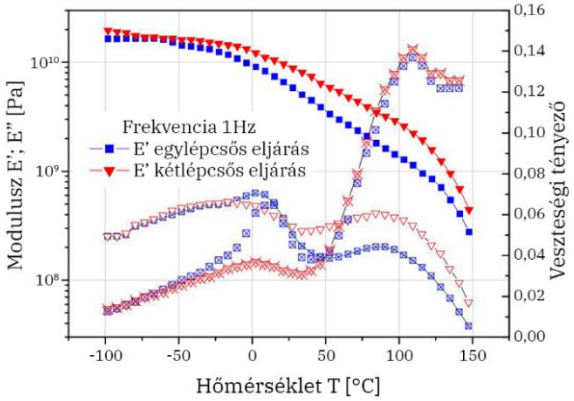


33. ábra Hőkezelés hatása fröccsöntött ABS mintadarab veszteségi tényezőjére [15]

A veszteségi tényező (*tan δ*) intenzifikációja az üvegesedési hőmérséklet előtt tehát érzékeny mutatója a molekulák orientációjának.

4.5.2. Termékteljesítmény

A morfológia és a végtermék tulajdonságai nagyban függenek a feldolgozási körülményektől szálak esetében. A húzási sebesség nagyon fontos változó extrúziós feldolgozás során, amely jelentős hatást gyakorol a végleges jellemzőkre. A húzás hatására ugyanis a molekulák orientálódnak, fokozódik a kristályosodás, valamint a kristályok maguk is orientálódnak. Mindkét jelenség hozzájárul a nagy szilárdsághoz és meghatározza a teljesítményt végfelhasználáskor. Az üvegesedési hőmérséklet jó indikátora a morfológiai változásoknak. A *34. ábra* mutatja be két azonos PP-ből húzott szál rugalmassági moduluszát, valamint a veszteségi tényezőjét.

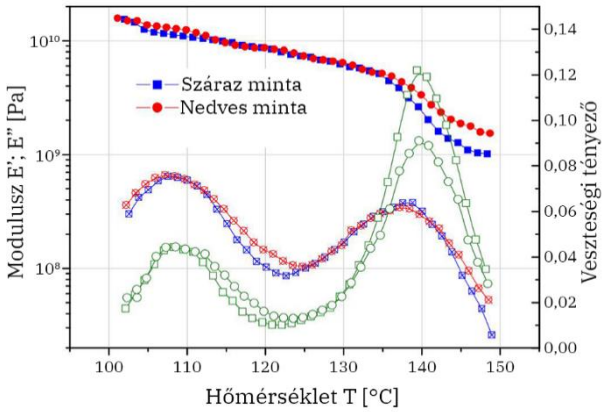


34. ábra PP szálak viszkoelasztikus jellemzői a hőmérséklet függvényében egylépéses és kétlépéses húzás esetén [15]

A húzási sebességek megegyeztek, a különbség abból adódott, hogy az egyik szálat egylépéses szálhúzással, a másik szálat pedig kétlépéses eljárással állították elő. A két lépésben gyártott szál rugalmassági modulusza nagyobb volt az üvegesedési hőmérséklet (-11,5 °C) felett. Ez a megnövekedett kristályosságnak volt köszönhető a nagyobb mértékű orientációból adódóan. Bár az üvegesedési hőmérséklet értéke (-11,5 °C) megegyezik a két szálnál, a *tan δ* maximuma ebben a pontban kisebb a két lépésben gyártott szál esetén, amely szintén jelzi a nagyobb kristályossági fokot. Ha a kristályos és az amorf fázisok egyidejűleg vannak jelen az anyagban, akkor a csökkent *tan δ* hozzájárul a növekedett kristályossági fokhoz. Ezek a kristályos régiók keresztkötési pontokként viselkednek, melyek elősegítik a molekulaláncok csúszó mozgását, ez pedig nagyobb szilárdsággal rendelkező szálat eredményez.

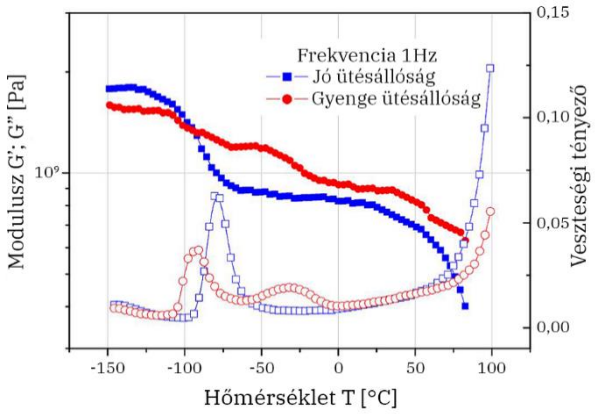
A kondenzációs műanyag termékek, például a poliamid (PA) esetében a nedvességtartalom kritikus paraméter. A *35. ábra* extrúzióval előállított, szárított és nedvességet tartalmazó granulátumok DMA mérésének eredményeit mutatja be. A nedvességet tartalmazó granulátumok rugalmassági modulusza nagyobb értéket mutat az üvegesedési hőmérséklet felett, amely egyértelműen az extrúzió során

lezajlódó térhálósodási reakcióknak köszönhető, vagyis a nedvességtartalom elősegíti a térhálósodást az extrúzió során és T_g felett növeli a moduluszt. A *tan δ* görbén jól látható, hogy a T_g és a *β* -átmenet azonos hőmérsékleten van. A *β* -átmenet szilárd állapotban, az üvegesedési átmenet részeként zajlik le a polimerekben. A *β* -átmenet az amorf régió oldalláncainak vagy elágazásainak mozgásából ered, intenzitását az elágazás mértéke határozza meg. Ahogy az várható volt, a szárított minták *tan δ* csúcsértéke nagyobb volt, mint a nedvességet tartalmazó mintáké. Mivel a nedvességtartalom befolyásolja a kristályossági fokot, a szárított alapanyagból készült szálak kisebb kristályossággal rendelkeznek. PA esetében a nedvesség lágyító hatást fejt ki és nagyban megnöveli a kristályosodás-kinetikát.



35. ábra Poliamid szálak vizsgálata DMA-val [15]

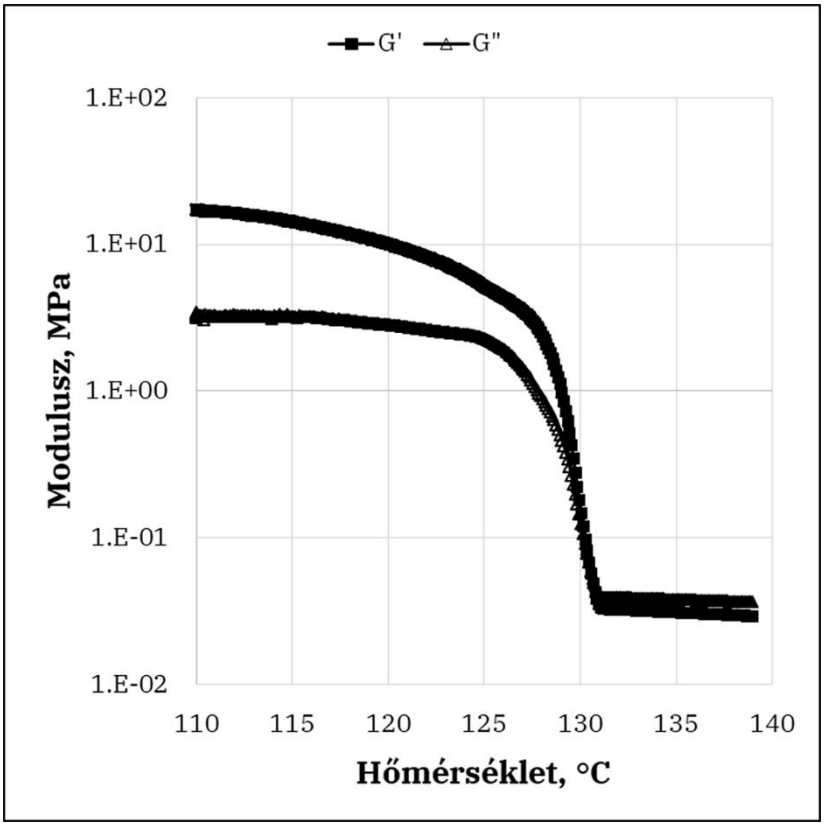
A narancsleves italtárolók előállíthatók gumival módosított nagy ütésállóságú polisztirol alapanyagból, melynek az ütésállósága széles skálán változhat. A nagy ütésállóság mögött ezredmásodpercek alatt bekövetkező mechanikai deformációk állnak. A környezeti hőmérsékleten lejátszódó gyors mechanikai folyamatok korrelációt mutatnak az alacsony hőmérsékleten, kis sebességgel végzett vizsgálati eredményekkel. Az energiaabszorpció, amelyet az 1 *Hz*-en mért tan δ nagysága ír le a *β*-átmenet csúcspontján, összefüggésben áll a szívóssággal és az ütésállósággal (*36. ábra*). Az üvegesedési hőmérséklet (T_g) és a *β* -átmenet eltolódása a gumi és a polimer fázis összeférhetőségének és a kompaundálási hatásoknak köszönhető. Ebben az esetben a *tan δ* -ban látható különbségek a PS ütésállóságát módosító anyag koncentrációjának és típusának eltéréseiből adódtak. A jó ütésállóság a gumi és a sztirol jó kompatibilitásából ered, ezen esetben egy *β* -átmenet figyelhető meg a kettő helyett, amely kedvezőtlen kompatibilitást eredményez.



36. ábra HIPS vizsgálata DMA-val [15]

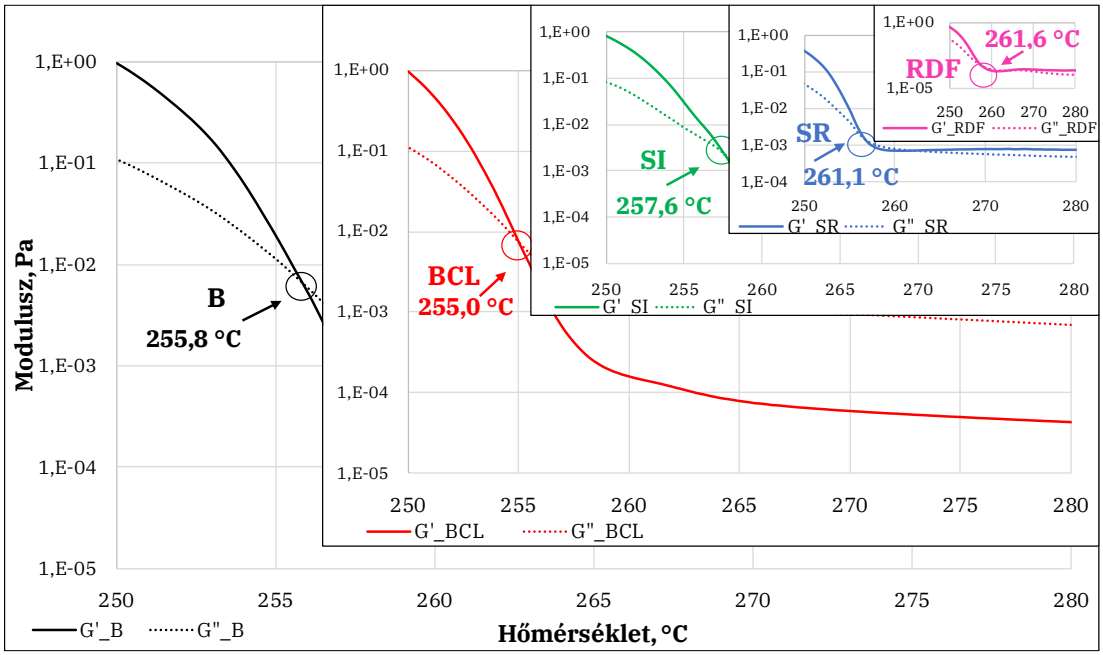
4.5.3. Olvadási jellemzők

Az anyag olvadási hőmérsékletén (*37. ábra*). a tárolási és veszteségi moduluszok keresztezik egymást, azaz G'=G" reláció áll fenn. Amennyiben igen nagy precizitással szeretnénk mérni, célszerű először az amplitúdó pásztázást elvégezni a várható olvadási hőmérséklet alatt és felett is, pontosabban a tartomány azon alsó és felső hőmérsékleti pontján, amelyen a hőmérséklet pásztázást akarjuk mérni. Erre azért lehet szükség, mert az anyag teljesen más nyírást képes elviselni alacsony, valamint magas hőmérsékleten és ha ehhez igazítjuk a nyírást, akkor a lap-lap mérőfeltét közti teljes mintakitöltést is nagyobb eséllyel garantáljuk a teljes vizsgálati tartományon. Az amplitúdó pásztázást, valamint a hőmérséklet pásztázást követően már nagy magabiztossággal tudjuk elvégezni a frekvencia pásztázást is, hiszen az anyag olvadáspontjával és a nyírással szembeni stabilitásával is tisztában vagyunk.



37. ábra TIPELIN 5700S típusú HDPE hőmérséklet pásztázásból származó tárolási és veszteségi moduluszok értékei a növekvő hőmérséklet függvényében, γ = 0,01 % - 10 %

Regranulált PET hulladék alapú minták termikus jellemzőinek meghatározását hőmérséklet pásztázással végeztük, konstans nyírás mellett. A tárolási modulusz (G') és a veszteségi modulusz (G") értékeit a hőmérséklet függvényében vettük fel 250 °C és 280 °C között, ahogy azt a *38. ábra* mutatja. A vizsgálatokhoz fólia és kupak nélküli PET palackot (B), valamint fóliát és kupakot is tartalmazó PET palackot (BCF), szelektív kéziválogatóba érkező hulladékokat (SI), melyek tipikusan sárga/kék hulladékgyűjtőből származó PET hulladékok voltak, kézi hulladékválogató válogatási maradékát, amely szelektív válogatási maradék (SR) és kommunális hulladék RDF (refuse-derived fuel) anyagáramából származó PET hulladékot használtunk fel. A hőmérséklet pásztázás célja az olvadási hőmérsékletek meghatározása volt, amely hőmérsékleten G'=G". A PET minták olvadási hőmérsékletei korrelációt mutattak a minták tisztaságával, minél nagyobb volt a szennyezőanyag-tartalom annál nagyobb olvadáspontokat kaptunk.



38. ábra A regranulált hulladék PET-alapú minták hőmérséklet pásztázással nyert olvadási hőmérsékletei

Az újrahasznosított PET hulladék alapú minták alapvetően kisebb molekulatömeggel rendelkeznek, mint egy originális alapanyag, valamint nagyobb fluiditással, ami az olvadáspontok eltolódását okozhatja. Ezek az eredmények információval szolgálnak a feldolgozási hőmérsékletre vonatkozólag. Fontos azonban megjegyezni, hogy az oszcillációs reometriával nyert olvadáspont nem úgy értelmezendő, mint egy egykomponensű polimer olvadáspontja, mivel a hulladék anyagáram néhány ismert (pl. poliolefin) és ismeretlen szennyezőt is tartalmazott. Emiatt az olvadási hőmérséklet a polimer elegy olvadáspontját jelenti valójában, amelyben a PET a domináns komponens. A mérések megbízhatóságának biztosítása céljából párhuzamos méréseket is végeztünk, ebből a szórás ± 1,0 °C volt.

5. Időpásztázás

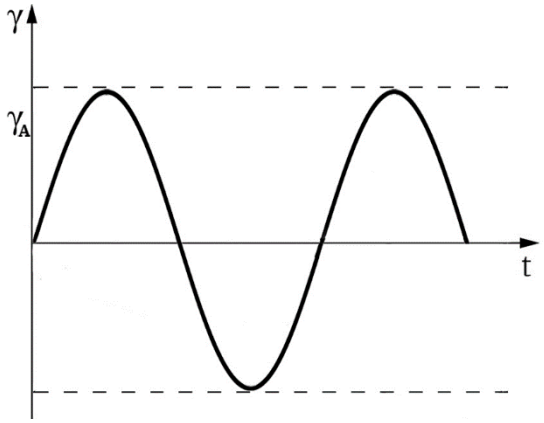
5.1. A mérés elve

Az időpásztázás alatt az időfüggő jellemzők vizsgálatát értjük konstans dinamikus-mechanikai és izoterm körülmények között. Az ilyen típusú oszcillációs mérés során a nyírási amplitúdót és a frekvenciát is konstans értéken tartjuk minden vizsgálati intervallumban, azaz konstans dinamikus-mechanikai nyírási paramétereket állítunk be. A vizsgálati hőmérsékletet úgyszintén konstans értéken tartjuk, vagyis a vizsgálat izoterm körülmények között zajlik. A mérésre dinamikus-mechanikai analízisként, azaz DMA vizsgálatként is szokás hivatkozni [8].

5.2. A paraméterek megválasztása

A méréseket kétféleképpen végezhetjük el; a deformáció (*10. egyenlet*) vagy a nyírófeszültség (*11. egyenlet*) változtatásával. Deformációs mérés során a körfrekvencia (ω), valamint a nyírási amplitúdó (γ_A) is konstans (*39. ábra*).

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot sin\omega t$$ *10. egyenlet*



39. ábra Konstans amplitúdón és frekvencián végzett oszcillációs mérés [8]

Ez azt is jelenti, hogy minden egyes oszcillációs ciklus időtartama, valamint a mérőfej kitérésének maximuma is állandó.

Feszültséglépteté s során, analóg módon a körfrekvencia (ω) és a nyírófeszültség (τ_A) értéke konstans (*11. egyenlet*).

$$\tau(t) = \tau_A \cdot sin\ \omega t$$ *11. egyenlet*

Ebben az esetben a mérőfej oszcillációs mozgását a nyomaték generálja, amelynek amplitúdója és minden egyes oszcillációs ciklus ideje is konstans.

A gyakorlati felhasználók legtöbb esetben $\omega = 10\, rad/s$ frekvenciát állítanak be a mérés során, ennél nagyobb frekvencia jelentősen befolyásolhatja a mérés eredményét [8].

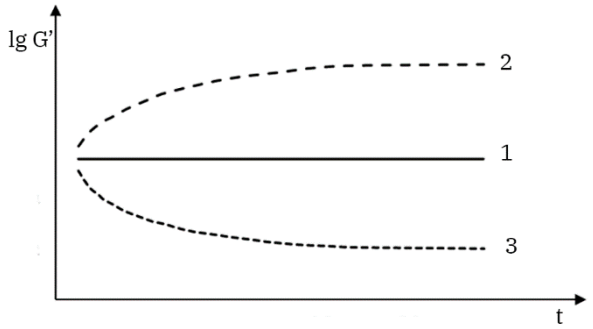
5.3. A mérés eredményei

A vízszintes tengelyen, lineáris skálán ábrázoljuk az időt, a G' és G" értékek pedig a függőleges tengelyen szerepelnek ugyanazon a logaritmikus skálán. Esetenként a tan δ értéket is feltüntetjük a diagramon, illetve a komplex viszkozitást egy harmadlagos függőleges tengelyen, logaritmikus skálán, vagyis az eredményeket lin/log diagramon mutatjuk be [8].

5.4. A mérési eredmények kiértékelése

5.4.1. Kikeményedést nem mutató anyagok időfüggő viselkedése

A vizsgálat célja annak szemléltetése, hogy a minta időfüggő viselkedését tanulmányozzuk, feltételezve, hogy a mérés során nem következik be kémiai változás a mintában. A mérés során a minta viselkedését konstans dinamikus-mechanikai és enyhe nyírási viszonyok mellett figyeljük meg, a szerkezeti szilárdságra (G') helyezve a hangsúlyt az idő függvényében (*40. ábra*), amely állandó marad, növekszik vagy pedig csökken.



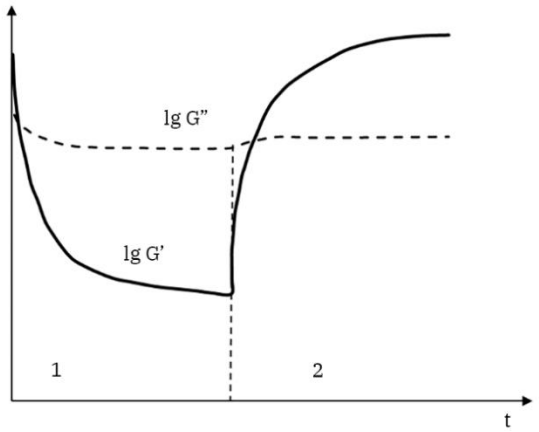
40. ábra Az anyag időfüggő viselkedése a G' függvényében, kémiai átalakulás nélkül; (1) időtől független stabil szerkezet (2) növekvő és (3) csökkenő szerkezeti szilárdság [8]

A **szerkezeti szilárdság növekedése** bekövetkezhet a molekulaláncok nagyobb mértékű összegabalyodása, illetve diszperziók és gélek esetében a gélszerkezet kialakulása miatt. Utóbbi esetben a fizikai kölcsönhatások intenzifikálódnak, például a hidrogén-hidak száma megnő, vagy száradás következik be.

A **szerkezeti szilárdság csökkenése** polimerek esetében az összegabalyodott molekulaláncok kioldódása, valamint diszperziók és gélek esetében lágyulás, illetve a fizikai kölcsönhatások számának csökkenése miatt következhet be. Szintén csökkenést figyelhetünk meg a molekulaláncok degradációja miatt, melynek következtében csökken az átlagos molekulatömeg. Mivel azonban az alapfelvetés az, hogy a vizsgálat során nem következik be kémiai átalakulás, ezért ezek a szerkezetváltozások nem kellene, hogy megjelenjenek a vizsgálat során, hacsak az nincsen egyértelműen meghatározva a vizsgálati protokollban [8].

5.4.1.1. Tixotróp viselkedés

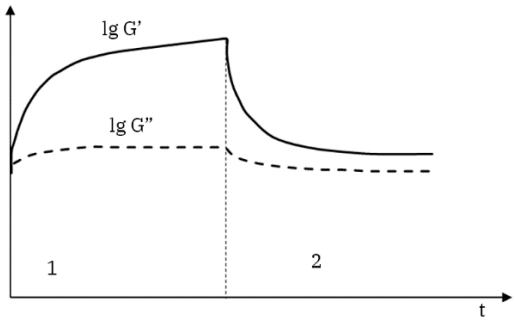
A tixotróp viselkedés azt jelenti, hogy az anyag kezdeti szerkezeti szilárdsága nagy nyírás hatására lecsökken, amelyet többé-kevesébe egy gyors, azonban teljes szerkezeti regenerációs szakasz követ nyugalmi helyzetben (*41. ábra*). Egy minta csakis akkor mutat tixotróp viselkedést, ha a csökkenési, illetve a növekedési szakasz is teljes mértékben reverzibilis.



41. ábra Tixotróp anyag moduluszainak alakulása az idő függvényében;
(1) a szerkezet részleges megbomlása miatti csökkenés a szerkezeti szilárdságban konstans nagy nyírás mellett
(2) a szerkezet regenerálódásából adódó növekedés a szerkezeti szilárdságban, nyugalmi helyzetben

5.4.1.2. Reopektikus viselkedés

A reopektikus anyagok kezdeti szerkezeti szilárdsága megnövekszik nagy nyírás mellett, melyet egy többé-kevésbé gyors, ám teljes regenerációs szakasz követ nyugalmi helyzetben, amikor a minta szerkezeti szilárdsága lecsökken (*42. ábra*).



42. ábra Reopektikus anyag moduluszainak alakulása az idő függvényében; (1) növekvő szerkezeti szilárdság konstans nagy nyírás mellett, (2) a szerkezeti szilárdság csökkenése nyugalmi helyzetben

5.4.2. Kikeményedést mutató minták időfüggő viselkedése

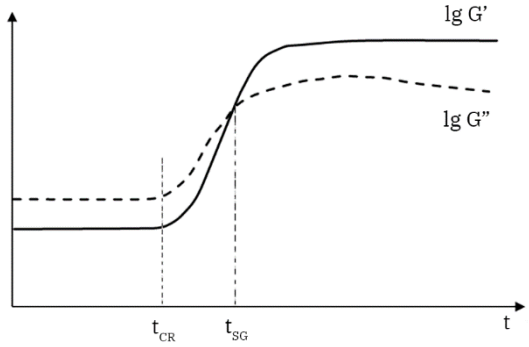
Ez a típusú mérés kikeményedést mutató anyagok időfüggő viselkedésének vizsgálatára irányul, vagyis a vulkanizáció, vagy fizikai-kémiai térháló kialakulásának vizsgálatára. Mind a nyírási körülményeket, mind a hőmérsékletet konstans értéken tartjuk, azaz izoterm körülmények között mérünk. A mérést konstans dinamikus-mechanikai körülmények között és kis nyírás mellett végezzük el az LVE tartományon belül, ezáltal nem zavarjuk meg a reakciókinetikát és biztosítjuk a zavartalan térhálósodási folyamatot [8].

5.4.2.1. A vulkanizálódás, térhálósodás kezdőpontja

A vulkanizáció vagy a kémiai térhálósítás kezdőpontja a t_{CR} időpillanat, többé-kevésbé egyértelműen megfigyelhető a diagramon, mivel ettől a ponttól kezdve a G' és G" görbék, valamint a $|\eta^*|$ meredeken emelkednek (*43. ábra*) az idő függvényében. Végül a görbék aszimptotikusan konstans értéket jeleznek, G'>G" reláció mellett [8].

5.4.2.2. Szol/gél átmenet, gélesedési idő, gélesedési pont

A gélképződést megelőzően a minták a legtöbbször folyadék jelleget mutatnak (G”>G’), vagyis még szol állapotban vannak. Majd gél állapotba kerülnek (G’>G”) és gélszerű, illetve szilárd anyagként viselkednek. A G’ és G” görbék metszéspontjához tartozó t_{SG} időpillanat a szol/gél átmenetet jelzi, röviden a gélesedési pontot (*43. ábra*). Ezen a ponton $G' = G''$, vagy $\tan\delta = G''/G' = 1$ [8].

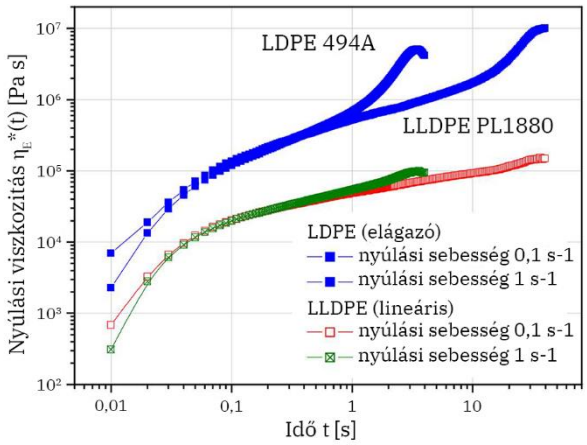


43. ábra Vulkanizálódó polimer viszkoelasztikus jellemzői az idő függvényében [8]

5.5. Gyakorlati példák

5.5.1. Láncelágazásbeli eltérések

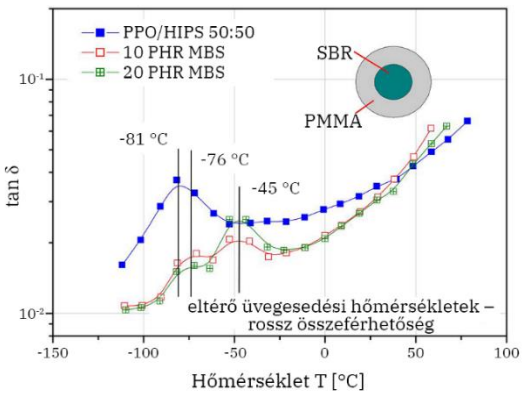
Nagy igénybevétel esetén a nyúlási viszkozitás jelentősen növekszik a hosszú láncelágazásokkal. A viszkozitás növekedés jellemző a hosszú láncelágazásokat tartalmazó polimerekre nagy nyúlási feszültség hatására. Ez a nyújtás hatására történő kikeményedés. A *44. ábra* a hosszú láncelágazásokat tartalmazó LDPE és az LLDPE reológiai jellemzőit hasonlítja össze nyújtás közben.



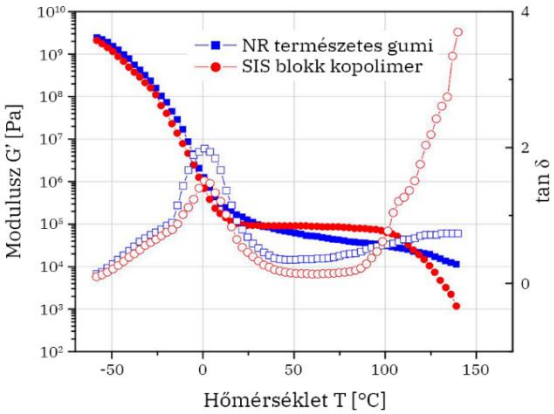
44. ábra LDPE és LLDPE maximális nyúlási viszkozitásában kimutatható láncelágazásbeli eltérés [15]

5.5.2. Polimer blendek

Az egymással nem összeférhető blendek minden komponensre eltérő üvegesedési hőmérsékletet mutatnak, az értékek azonban eltérhetnek a tiszta komponensek értékeitől. A homogén blendek csak egy üvegesedési hőmérséklettel rendelkeznek. Így az üvegesedési hőmérsékletek kiértékelése információt nyújt az összeférhetőségről és a határfelületi hatásokról. A *45. ábra* a tan δ változását mutatja be egy MBS kopolimerrel (metil-metakrilát-butadién-sztirol) módosított PPO/HIPS 50:50 blend esetében. Az adalék hatására -45 °C-nál megjelent egy extra üvegesedési hőmérséklet a koncentrációtól függetlenül. A gyenge összeférhetőség annak a következménye, hogy az MBS speciális szerkezettel rendelkezik, SB gumi-PMMA mag-héj szerkezetből áll.



45. ábra Tan δ változása MBS-sel módosított PPO/HIPS blend esetében [15]



46. ábra Természetes gumi és SIS kopolimer alapú PSA ragasztók összehasonlítása [15]

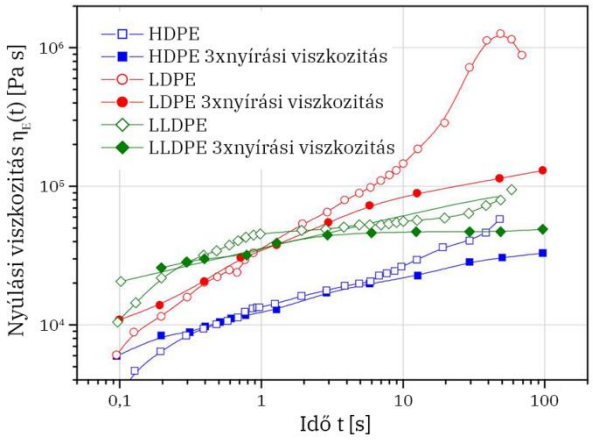
A polimerek elegyítése lehetőséget nyújt az elaszticitás módosítására is. A nyomásérzékeny ragasztók rendelkeznek pl. a legjobb ragasztóképességgel, ha a modulusz $5 \cdot 10^5$ Pa és 10^5 Pa közé esik a felhasználás hőmérsékletén. A modulusz a kívánt értékre állítható be a ragasztóanyag koncentrációjának változtatásával a természetes, illetve szintetikus gumi mátrixban (*46. ábra*). A SIS (sztirol-izoprén-sztirol) alapú ragasztó szélesebb feldolgozási ablakot képes biztosítani, mivel a tárolási modulusz közel konstans értéket vesz föl 0 °C és 100 °C közötti hőmérséklet tartományban (G' = 10^5 Pa).

A gyártás során jellemző áramlások a diszperz fázis orientációját okozzák nem összeférhető blendekben. Ennek eredménye, hogy a megváltozott morfológia képes módosítani a végtermék jellemzőit. Erre jó példa a fúvott üdítős palackok gázzáró képességének javítása, melyhez gyakran pl. PA bevonó réteget használnak. Mivel az egymással nem összeférhető blend komponensek koagulálódnak ömledék állapotban, kopolimer típusú kompatibilizáló adalékokat adnak a rendszerhez a morfológia stabilizálására. Egy másik megoldás a morfológia stabilizálására a reaktív blendelés, mely magában foglalja a határfelületeken lezajlódó in-situ kémiai reakciókat.

5.5.3. Feldolgozhatóság

A palackfúvás, fröccsöntés, lemez formázás, kábel extrúzió, szálhúzás stb. során feldolgozott anyagok reológiai mérési eredményei korrelálnak a molekulaszerkezettel, molekulatömeggel, molekulatömeg-eloszlással, a láncelágazások hosszával. Ezek olyan feldolgozási jellemzőkkel függenek össze, mint az áramlási sebesség, kifolyási duzzadás, ömledék stabilitás, rugalmas deformáció és maradó feszültség.

A hosszú láncelágazások kiértékeléséhez egytengelyű nyújtási viszkozitás mérést végezhetünk ömledék állapotban. Erre példaként három típusú polietilén (LDPE, HDPE és LLDPE) mérési eredményét mutatja be a *47. ábra*. Az LDPE jelentős kikeményedést mutatott az alakváltozás során, vagyis a viszkozitása határozottan nőtt a növekvő deformációval. A nyúlási kikeményedés stabilizálja az előformát, azaz a palack falvastagsága a fúvás során vagy a fóliáé fóliafúvás során sokkal egységesebb lesz.

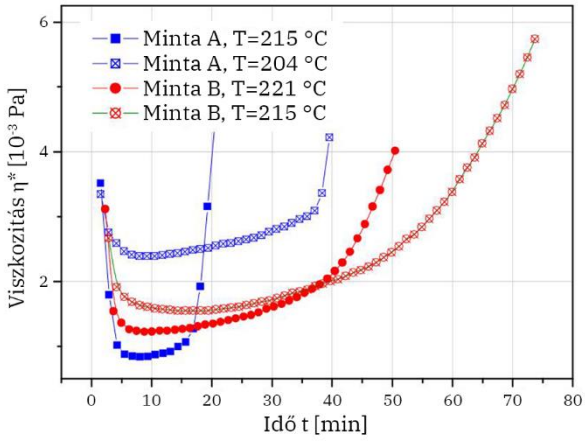


47. ábra LDPE, HDPE és LLDPE nyírási és nyúlási viszkozitása [15]

A nyújtási kikeményedés egy minimális kifolyási duzzadással a megfelelő viszkozitás mellett megakadályozza az előforma megereszkedését, beesését, ezért azok tervezési kritériumokként szerepelnek egy jó fúvási alapanyag megtervezése során. A HDPE sokkal kisebb mértékű kikeményedés mutatott, míg az LLDPE viszkozitása szorosan követte a nullviszkozitás háromszorosának görbéjét. Az LLDPE sokkal gyorsabban is érte el az állandósult állapotot, mint a HDPE és az LDPE.

5.5.4. Degradáció és térhálósodás

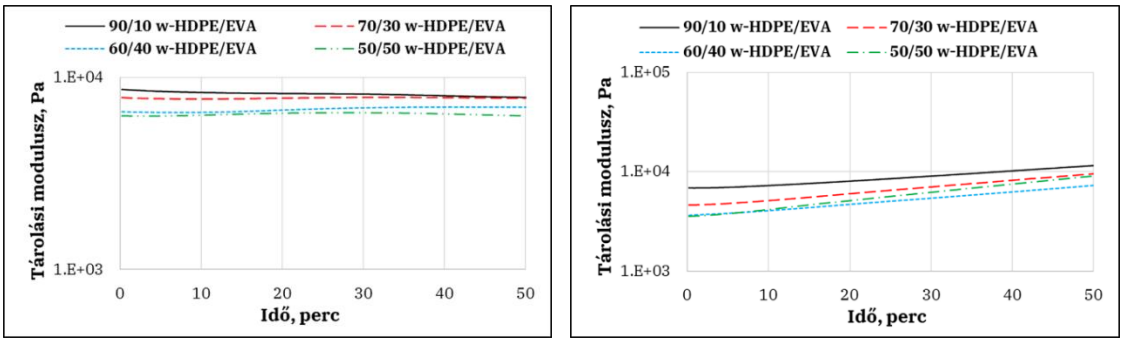
Szinte minden ömledékfeldolgozó eljárás esetében fontos, hogy az ömledék degradációja követhető legyen, amely a dinamikus modulusz követésével lehetséges állandó frekvencián az idő függvényében a feldolgozás hőmérsékletén. A PVC különösen érzékeny a feldolgozási hőmérsékletre, ahogy a (*48. ábra*) is mutatja a két fröccsöntött minta (*A* és *B*) tárolási moduluszának alakulását az idő függvényében. A két mintadarab az égésgátló adalékanyagokban és a színezőanyag koncentrációjában különbözött egymástól, a termikus stabilitásra gyakorolt hatás azonban mégis óriási volt.



48. ábra A és B PVC ömledékek termikus stabilitásának vizsgálata különböző hőmérsékleteken [15]

Az *A* jelű mintadarab nagyon gyors degradációt mutatott 20 perc után 215 °C-on a *B* jelűhöz képest, amelyet a viszkozitás meredek növekedése jelzett.

A polimer ömledékek reológiai jellemzői érzékenyen reagálnak a mikroszerkezetbeli változásokra [22, 23], azon belül is a tárolási modulusz adja a legérzékenyebb választ az idő függvényében az olyan változásokra, mint pl. a láncszakadás, térhálósodás [8]. Annak megállapítására, hogy a különböző feldolgozási hőmérsékletek különböző időtartam alatt milyen mértékű változást okoznak hulladék HDPE/EVA (etilén-vinil-acetát) blendekben, a tárolási moduluszokat az idő függvényében állandó hőmérséklet, nyírási amplitúdó és körfrekvencia mellett (*49. ábra*) vettük fel, vagyis időpásztázást végeztünk.



a) b)

49. ábra Különböző összetételű w-HDPE/EVA blendek izoterm vizsgálata konstans nyírási amplitúdó γ = 10 % és ω = 6,28 rad/s körfrekvencia mellett a) 180 °C-on és b) 220°C-on [9]

A tárolási moduluszok időbeli változásának tanulmányozása általában segíthet a mintákban lejátszódó lehetséges reakciók meghatározásában és követésében [24]. A tárolási modulusz érzékenységét kihasználva egy 50 percig futtatott vizsgálati időtartamon belül megkerestük azt az időpontot, amelynél 5 %-os eltérés következett be a tárolási modulusz értékében a kiindulási értékhez képest,

valamint a vizsgálatok legvégén, az 50. percben bekövetkező változást is meghatároztuk, %-ban (*3. táblázat*).

3. táblázat Különböző összetételű w-HDPE/EVA blendek tárolási moduluszában tapasztalható eltérés adott időpontban [9, 24]

w-HDPE/EVA összetétele, m/m %	A mérés hőmérséklete [a], °C	5 %-os eltérés időpontja, perc	Eltérés az 50. percben, %
90/10	180	26,2	- 8,97
	220	9,5	+ 67,98
70/30	180	-	- 0,86
	220	6,0	+ 96,63
60/40	180	31,3	+ 5,18
	220	4,83	+ 100,65
50/50	180	-	+ 4,01
	220	4,17	+ 154,61

[a] A mérés hőmérséklete azonos volt a blend feldolgozási hőmérsékletével.

A moduluszok változásainak adott időpontban jellemző különbségeiből következtettünk a bekövetkező reakciók természetére, a versengő reakciók esetében a domináns reakciókra, valamint a reakciók relatív sebességére. A komplex viszkozitások változása [9] azonos trendet mutatott a tárolási moduluszok esetén tapasztaltakkal.

A 180 °C-on és 220 °C-on feldolgozott 90/10 w-HDPE/EVA blendek tárolási moduluszának értékeiben 26,2 perc és 9,5 perc után következett be 5 %-os változás, amely viszonylag hosszú időtartamnak bizonyult a többi, 220 °C-on előállított és mért összetételnél tapasztaltakhoz képest. A 180 °C-on mért és feldolgozott 70/30 w-HDPE/EVA tárolási modulusza 5 %-ot sem változott a teljes vizsgálat során a kezdeti értékhez képest. A tárolási modulusz 30 % EVA koncentrációig negatív eltérést mutatott a kezdeti tárolási modulusztól a mérés végén (180 °C), amely arra utalt, hogy a láncszakadás háttérbe szorította a térhálósodást. A keresztkötések azonban egyértelműen megjelentek a 180 °C-on mért és feldolgozott 70/30 w-HDPE/EVA esetében is, ugyanis az 50. percben a negatív eltérés jóval kisebb volt, mint 90/10 összetételnél. Megállapítottuk, hogy a növekvő EVA koncentráció enyhe térhálósodást okozott 180 °C-on a 40 % és 50 % EVA-t tartalmazó blendekben, mivel az 50. percben pozitív eltérést tapasztaltunk a tárolási moduluszban. A 220 °C-os mérés végén (50. perc) tapasztalt eltérés mértéke a tárolási moduluszban exponenciálisan nőtt (*5. melléklet*) az EVA

koncentrációval és a reakciók sebességével. Ez utóbbi az 5 %-os eltéréshez tartozó időpont csökkenésében nyilvánult meg, tehát a térhálósodás egyre intenzívebbé vált növekvő EVA-tartalommal 220 °C-on. A 60/40 és 50/50 tömegarányú hulladék HDPE/EVA blendek kezdeti tárolási modulusza azonos volt, de az idő előrehaladtával az értékek egyre jobban eltértek egymástól. Ennek oka az lehet, hogy a 60/40 összetételben a molekulaszerkezetet a láncszakadások és a térhálósodás még kiegyensúlyozták, azonban 50/50 w-HDPE/EVA blend esetében már kevésbé tudták mérsékelni a tárolási modulusz térhálósodásból adódó növekedésének gyors ütemét.

Hivatkozások

1 L. Sangroniz, M. Fernandez, A. Santamaria, Polymers and rheology: A tale of give and take. Polymer, 271, 125811. 2023 https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125811

2 C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals. University of Chicago Press, Chicago, Illinois. 1948

3 A.W. Nolle, Methods fore measuring dynamic mechanical properties of rubber-like materials. Journal of Applied Physics, 19, 753-774. 1948 https://doi.org/10.1063/1.1698201

4 J.D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers. first ed., John Wiley & Sons, New York, 1960, second ed. 1970, third ed. 1980

5 J. E. Gordon, The Science of Structures and Materials. The Scientific American Library, New York, 1988

6 T. Oswald, N. Rudolph, Polymer Rheology, From Molecular Structure to Polymer Process. 1st ed., Hanser Publications, München, 2015

7 T.G. Mezger, Applied Rheology – With Joe Flow on Rheology Road. Anton Paar, Graz, 2014

8 T.G. Mezger, The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers, 5th revised ed., Vincentz Network, Hannover, 2020

9 Simon-Stőger, L. Olefin-maleinsav-anhidrid alapú kompatibilizáló adalékok hatásának vizsgálata hulladék elasztomert tartalmazó polimerekben. PhD értekezés, Pannon Egyetem, 2021

10 O. Starkova, A. Aniskevich, Limits of linear viscoelastic behavior of polymers. Mechanics of Time-Dependent Materials, 11, 111-126. 2007 https://doi.org/10.1007/s11043-007-9036-3

11 H. Ramli, N.F.A. Zainal, M. Hess, H.C. Chin, Basic principle and good practices of rheology for polymers for teachers and beginners. Chemistry Teacher International, 4, 307-326. 2022 https://doi.org/10.1515/cti-2022-0010

12 Nagy, P. Polimerek időfüggő mechanikai jellemzői, összefüggéseik elméleti és kísérleti elemzése. PhD értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2007

13 K. Belina, Műanyagok a gépjárműiparban. Typotex Kiadó, Budapest, 2011

14 https://www.kfki.hu/~cheminfo/hun/olvaso/superc/leal2.html (hozzáférés: 2023. október 28.)

15 RH135 Introduction to Polymer Melt Rheology and its Application in Polymer Processing (TA Instruments), Note, New Castle www.tainstruments.com/pdf/literature/RH135.pdf

16 J., Bobek-Nagy, R., Kurdi, A., Kovács, L., Simon-Stőger, M., Szigeti, Cs., Varga, How introduction of deposit-return system (DRS) changes recycling of non-drinking bottle PET waste. Express Polymer Letters, 17, 1166-1179, 2023 https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2023.88
17 A., Elamri, K., Zdiri, O., Harzallah, A., Lallam, Progress in Polyethylene Terephthalate Recycling, Polyethylene Terephthalate: Uses, Properties and Degradation, Nova Sciense Publishers, 2017 https://hal.science/hal-02953197
18 M., Guclu, Y.A., Göksu, A., Özdemir, A., Ghanbari, M., Nofar, Thermal stabilization of recycled PET through chain extension and blending with PBT. Journal of Polymers and the Environment, 30, 719-727. 2022 https://doi.org/10.1007/s10924-021-02238-8
19 A., Elamri, K., Abid, O., Harzallah, A., Lallam, Characterization of recycled/virgin PET polymers and their composites. American Journal of Nano Research and Applications, 3, 11-16. 2015 https://doi.org/10.11648/j.nano.s.2015030401.13
20 K.M., Bataneih, Edge effect in cone and plate rheometer. International Journal of Fluid Mechanics Research, 39, 448-465 2012 https://doi.org/10.1615/InterJFluidMechRes.v39.i5.60
21 Kőkuti, Z., Szilikonolaj nemlineáris viszkoelasztikus tulajdonságainak mérése és modellezése. Phd értekezés, Szegedi Tudományegyetem, 2015
22 R., Salehiyan, T., Malwela, S.S., Ray, Thermo-oxidative degradation study of melt-processed polyethylene and its blend with polyamide using time-resolved rheometry. Polymer Degradation and Stability, 139, 130-137. 2017 https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.04.009
23 E.M., Hoang, N.S., Allen, C.M., Liauw, E., Fontan, P., Lafuente, P., The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes: Part 2: Thermal oxidation in the melt state. Polymer Degradation and Stability, 91, 1363-1372. 2006 https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.018
24 L., Simon-Stőger, Cs., Varga, Valorization of waste polyethylene by blending with ethylene-vinyl acetate and incorporating a new type of compatibilizer. Journal of Vinyl Additive Technology, 1-15. 2020 https://doi.org/10.1002/vnl.21806

Mellékletek

1. melléklet TIPELIN 5700S kereskedelmi HDPE adatlapja

TECHNIKAI ADATLAP

TIPELIN 5700S

HDPE Száltípus

TIPELIN / TIPOLEN / TIPPLEN / TATREN / BRALEN+

A MOL Petrolkémia és a SLOVNAFT közös termékcsaládja különféle lehetőségeket kínál

1

TERMÉKLEÍRÁS

TIPELIN 5700S nagysűrűségű unimodális polietilén típus butén-1 komonomerrel gyártva. Kiemelkedő szakítószilárdság és magas szakadási nyúlás jellemzi. Savmegkötő és antioxidáns adalékanyagot tartalmaz.

ALKALMAZÁSI TERÜLET

TIPELIN 5700S típust hasított szál, bálakötöző-, mezőgazdasági- és építőipari védőhálók készítéséhez ajánljuk.

TIPELIN 5700S alkalmas élelmiszerek csomagolására, valamint játékok gyártására. A típus megfelel az élelmiszeripari, valamint játékipari felhasználásra vonatkozó nemzetközi előírásoknak.

FIZIKAI TULAJDONSÁGOK

	Test method	Unit	Typical value
Folyásindex (MFR) (190 °C /2,16 kg)	ISO 1133-1	g/10 perc	0,50
Folyásindex (MFR) (190 °C /5 kg)	ISO 1133-1	g/10 perc	1,7
Folyásindex (MFR) (190 °C /21,6 kg)	ISO 1133-1	g/10 perc	25
Sűrűség (23 °C) *	ISO 1183-2	kg/m^3	947
Húzófeszültség folyáshatárnál (H/K)**	ISO 527-3	MPa	21/17
Nyúlás folyáshatárnál (H/K)**	ISO 527-3	%	15
Szakítószilárdság (H/K)**	ISO 527-3	MPa	44/31
Szakadási nyúlás (H/K)**	ISO 527-3	%	750/650
Rugalmassági modulusz*	ISO 178	MPa	1250
Izod ütőszilárdság*	ISO 180/A	kJ/m^2	11
Vicat lágyuláspont*	ISO 306/A 120	°C	127
Shore D keménység*	ISO 868	-	61
OIT (200 °C) *	EN 728	perc	105
Ajánlott primer film vastagság	-	mm	0,06-0,12
Ajánlott szál vastagság	-	mm	0,018-0,025

Typical properties, not to be used as specification.
* ISO 293 szabvány szerint préselt lapból készített, ISO 291 szabvány szerint kondicionált próbatesteken végzett mérések átlagértékei
** Az adatok 0,015 mm-es fóliamintán mért értékek (H = hosszirány, K = keresztirány), felfúvási arány 4:1.

FELDOLGOZÁS

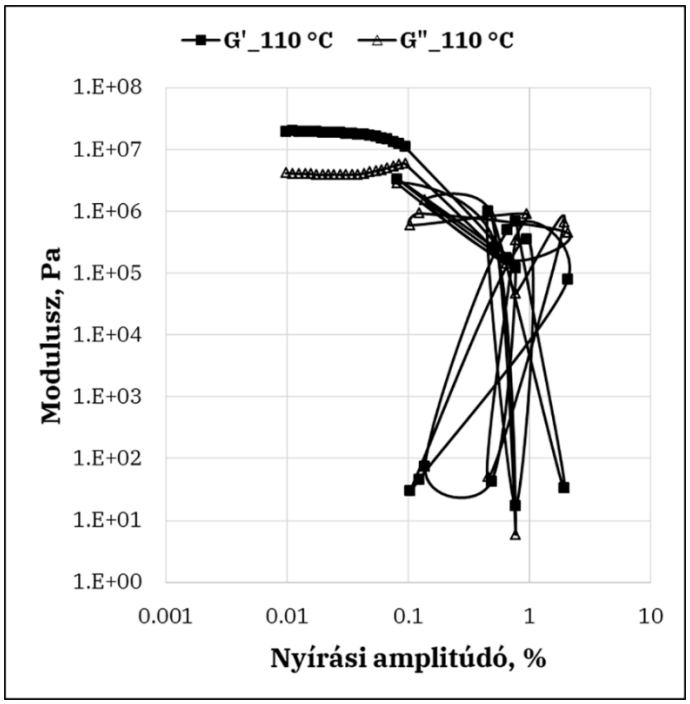
TIPELIN 5700S szokásos feldolgozó gépeken problémamentesen feldolgozható.
Ajánlott feldolgozási hőmérséklet 180-220 °C.

MOLGROUP

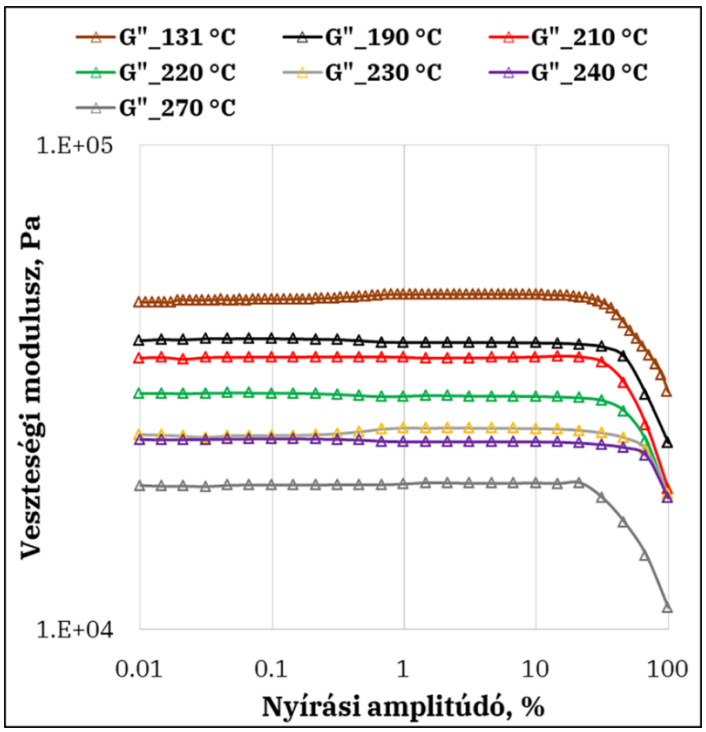
MOL PETROCHEMICALS

Slovnaft

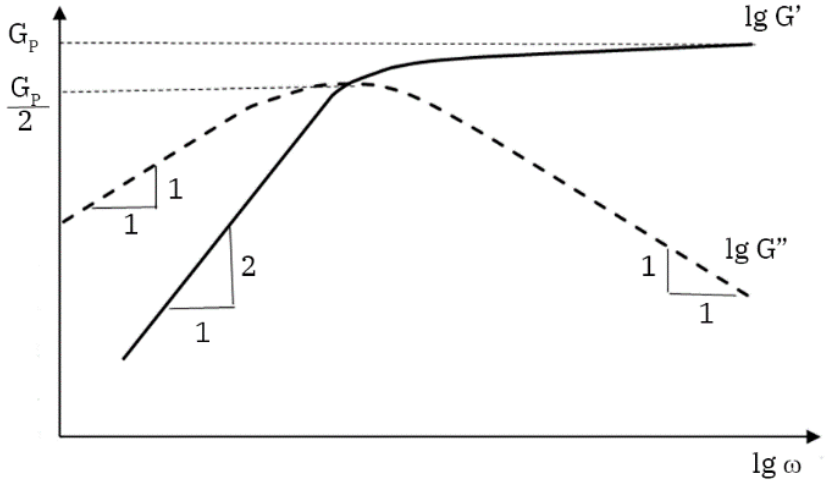
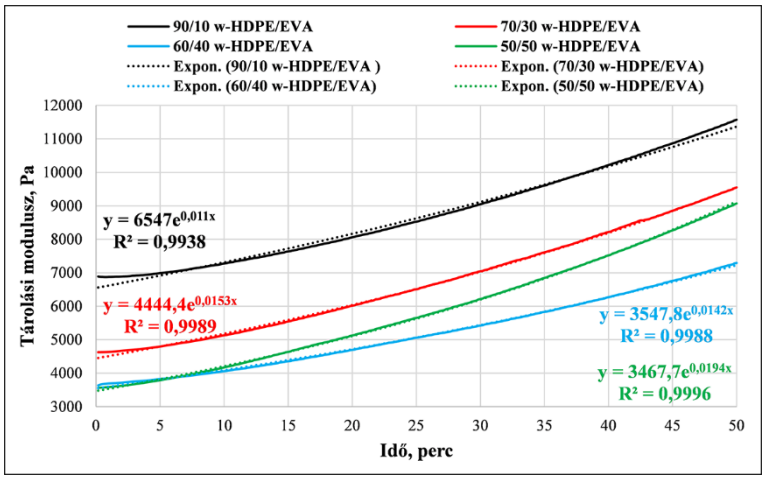
2. melléklet 5700S típusú HDPE amplitúdó pásztázása 110 °C-on (teljes vizsgálati tartomány), ω = 10 rad/s



3. melléklet TIPELIN 5700S típusú HDPE amplitúdó pásztázással nyert veszteségi moduluszai különböző hőmérsékleteken, ω = 10 rad/s



4. melléklet Maxwelli oldatként vagy ömledékként viselkedő polimer frekvencia pásztázása



5. melléklet Különböző összetételű w-HDPE/EVA blendek izoterm vizsgálatával kapott görbéire illesztett exponenciális egyenletek konstans nyírási amplitúdó γ = 10 % és ω = 6,28 rad/s körfrekvencia mellett 220 °C-on