

## Ömledékvibrációval segített műanyag-feldolgozás

Néhány éve az USA-ban kezdtek foglalkozni a műanyagömledék feldolgozás alatti vibrációjával, amelyhez ultrahangot, újabban kisméretű mechanikai (hidraulikus) vibrációs eszközöket használnak. Egy kínai egyetem kutatói nagy erővel kapcsolódtak be ebbe a kutatásba. Eredményeik közül mutatunk be néhányat.

*Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; fröccsöntés; extrudálás; vibráció; hidraulikus eszközök; ultrahang; viszkozitás; termelékenység.*

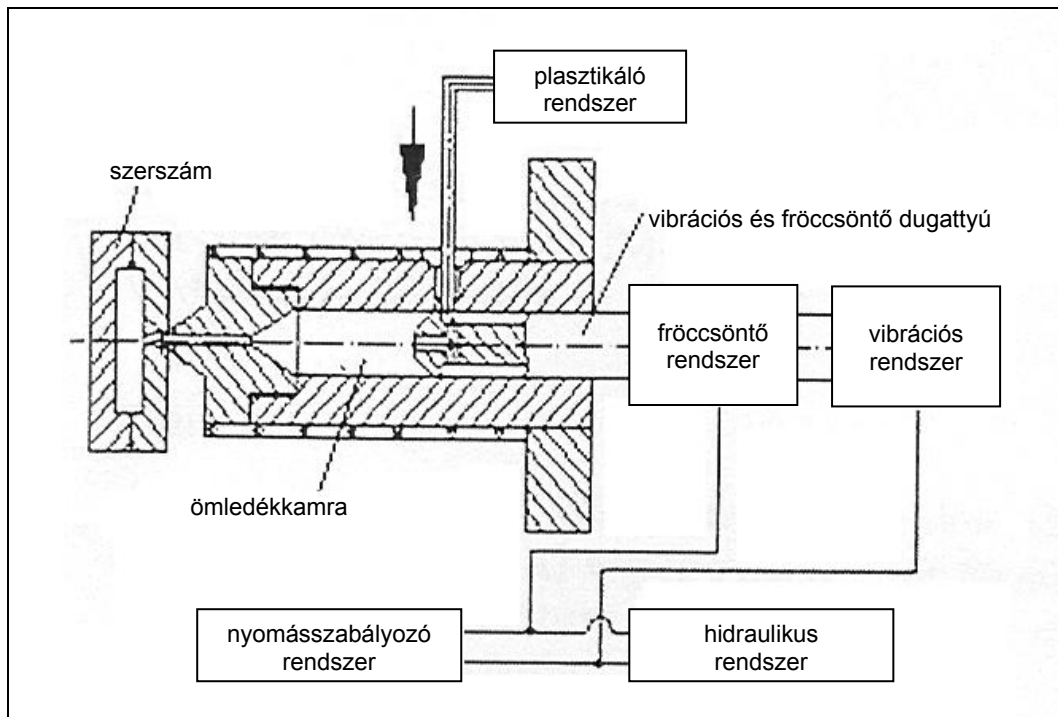
A műanyagömledék feldolgozás alatti vibrációjával az 1990-es évek elején az akroni egyetemen (**Akron University**, Ohio, USA) a Szovjetunióban végzett *A. I. Isayev* kezdett foglalkozni, akinek munkatársai között kínai kutatók is voltak. Nagy (~20 kHz) frekvenciájú (ultrahangos), majd kis frekvenciájú (hidraulikus mechanikai) vibrációval csökkenteni tudták az ömledékek viszkozitását, ennek következtében csökkent a formázószerszámban a nyomás és alacsonyabb hőmérsékleten lehetett a polimert feldolgozni; javultak az előállított termékek mechanikai tulajdonságai is. Megfigyelték, hogy a fröccsöntött próbatestek szilárdságát befolyásolja a vibráció frekvenciája, amplitúdója, időtartama, továbbá a befroccsöntés és a vibráció megindítása között eltelt idő.

Az elmúlt években ebben a témakörben a szécsuáni egyetem (**Sichuan University**, Kína) kutatóinak publikációi jelennek meg a szaklapokban, akik a műanyag-feldolgozás új módját és a műanyagok tulajdonságainak adalékok nélküli javításának lehetőségét látják ebben az eljárásban. Az egyetemen eszközöket készítettek a feldolgozáshoz, és vizsgálták a vibráció paramétereinek hatását a fröccsöntött és az extrudált termékek tulajdonságaira.

### Kisfrekvenciás vibrációval fröccsöntött PP

A szécsuáni egyetemen polipropilént dolgoztak fel *vibrációval segített fröccsöntéssel* (VAIM, *vibration-assisted injection molding*). A hidraulikus nyomásváltás által kiváltott kisméretű vibrációt és befroccsöntést végző gépelem vázlatát az *1. ábra* mutatja; a benne mozgó dugattyút az injektálást és a vibrációt létrehozó szabályozórendszer közösen irányítja. A plasztikálógységből szivattyú nyomja az ömledék-kamrába az megolvadt polimert. A vibráció kikapcsolásával a rendszer hagyományos fröccsöntő gépként használható (CIM, *conventional injection molding*). VAIM eljárással készített próbatestek gyártásakor a befroccsöntés és az utánnomás időtartama alatt bekapcsolták a vibrációt, ami a beömlőcsatornában és a szerszámot kitöltő ömle-

dékben váltakozva kompressziót és dekompressziót hozott létre. Ezáltal nyírófeszültség lépett fel a lehülő ömledék szilárd és folyékony fázisának határfelületén, amely a külső rétegek felől egyre jobban a próbatest magja felé tolódott el. A szerszámon belül folyamatosan mérték a nyomást és az ömledék hőmérsékletét.



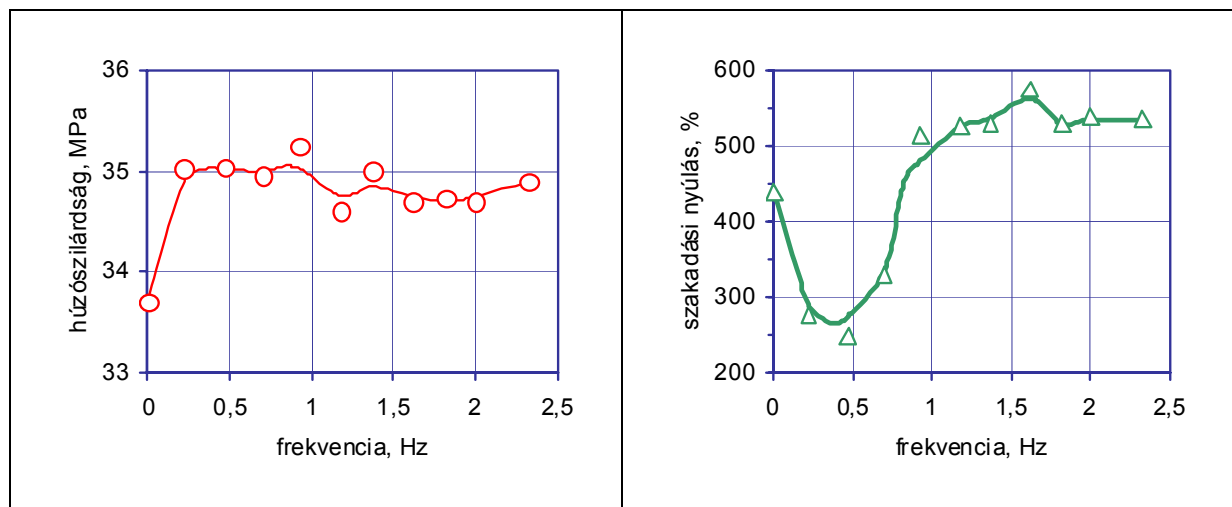
1. ábra Fröccsöntő és vibrációs egység

A mérésekhez kínai gyártmányú PP-t (folyási száma 250 °C/2,16 kg terhelés mellett 2,5 g/10 min) használtak. A 100 mm hosszú piskóta alakú próbatestek vastagsága 5 mm, fröccsöntéskor az ömledék hőmérséklete 250 °C, a szerszámé 40 °C volt. A kísérleteket a vibráció frekvenciájának és amplitúdójának a próbatestek mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatásának megfigyelésére végezték. A frekvenciafüggés vizsgálatakor állandó 19,8 MPa amplitúdóval (a vibráció alatt fellépő nyomáskülönbség), az amplitúdófüggés vizsgálatakor állandó 0,7 Hz frekvenciával dolgoztak. Az összehasonlításhoz CIM eljárással készített próbatesteket 39,5 MPa nyomással fröccsöntötték.

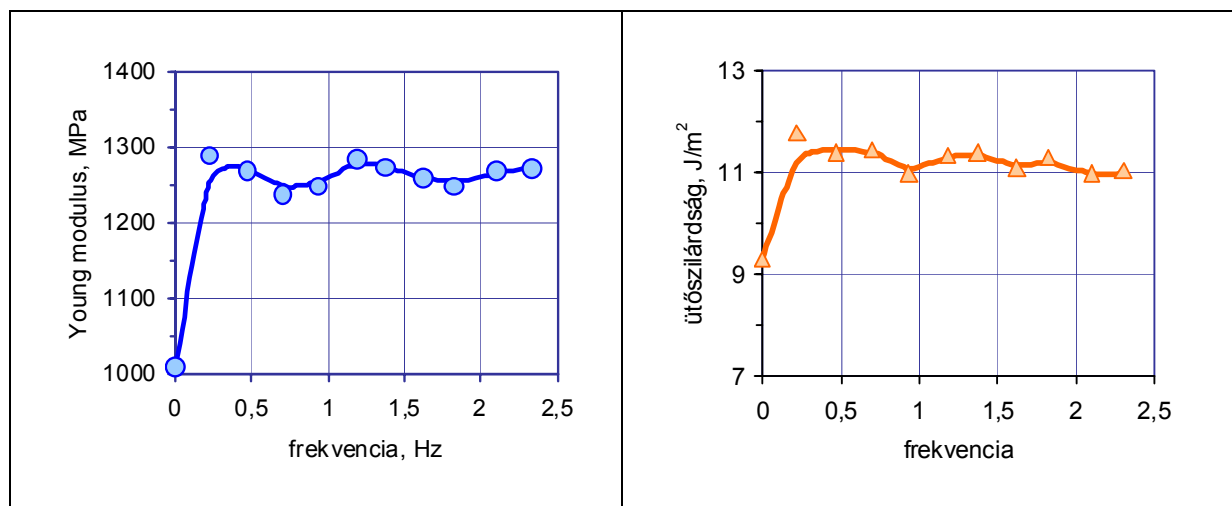
Az állandó 19,8 MPa vibrációs amplitúdóval, de különböző frekvenciával készített próbatestek húzóvizsgálatból meghatározott jellemzőit, ill. a hornyolt próbatesteken Charpy kalapáccsal mért törési munkát (ún. ütve-hajlító vagy ütőszilárdságot) a 2–3. ábra mutatja. Látható, hogy valamennyi mechanikai jellemző növekedett a vibráció nélkül fröccsöntött próbatestek jellemzőihez képest. Ez a nagyobb frekvenciákon a szakadási nyúlásra is vonatkozik, de a növekedést a 0–1 közötti frekvenciatartományban a próbatestek merevebbé válása és a nyúlás erőteljes csökkenése előzte meg.

Az állandó 0,7 Hz frekvenciával, de eltérő vibrációs amplitúdóval fröccsöntött próbatesteken mért mechanikai jellemzők a 4. ábrán láthatók. Az amplitúdó növelése

egyértelműen növelte a folyáshatáron mért feszültséget, de egyúttal erőteljesen csökkentette a szakadási nyúlást. A modulus és az ütőszilárdság ugyancsak nőtt, de nem arányosan, és mindkét jellemző ugrásszerű növekedést mutatott a nagy amplitúdók hatására.



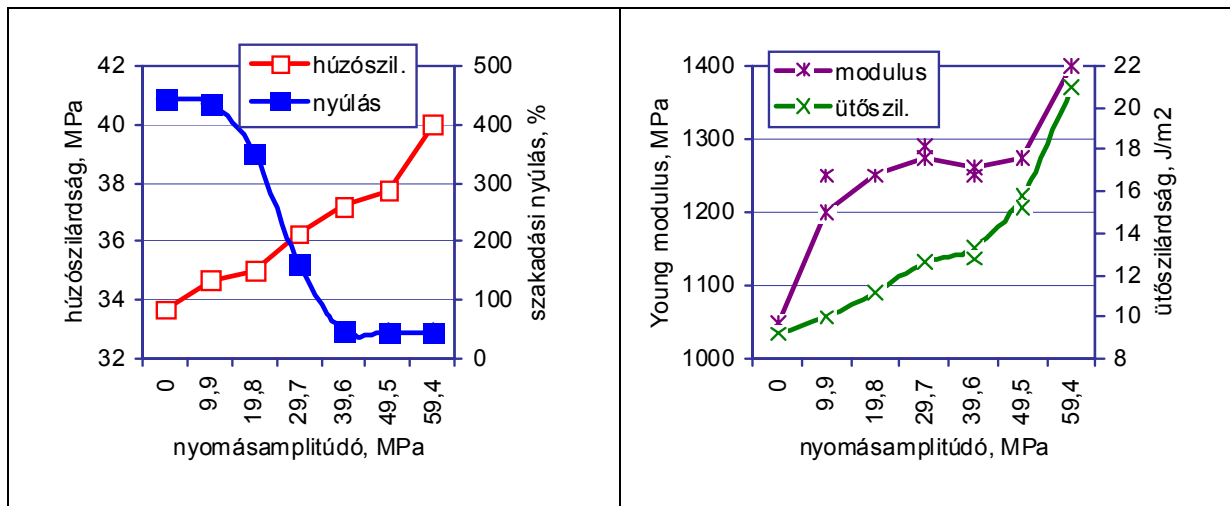
2. ábra A folyáshatáron mért feszültség (húzószilárdság) és a szakadási nyúlás a vibráció frekvenciájának függvényében



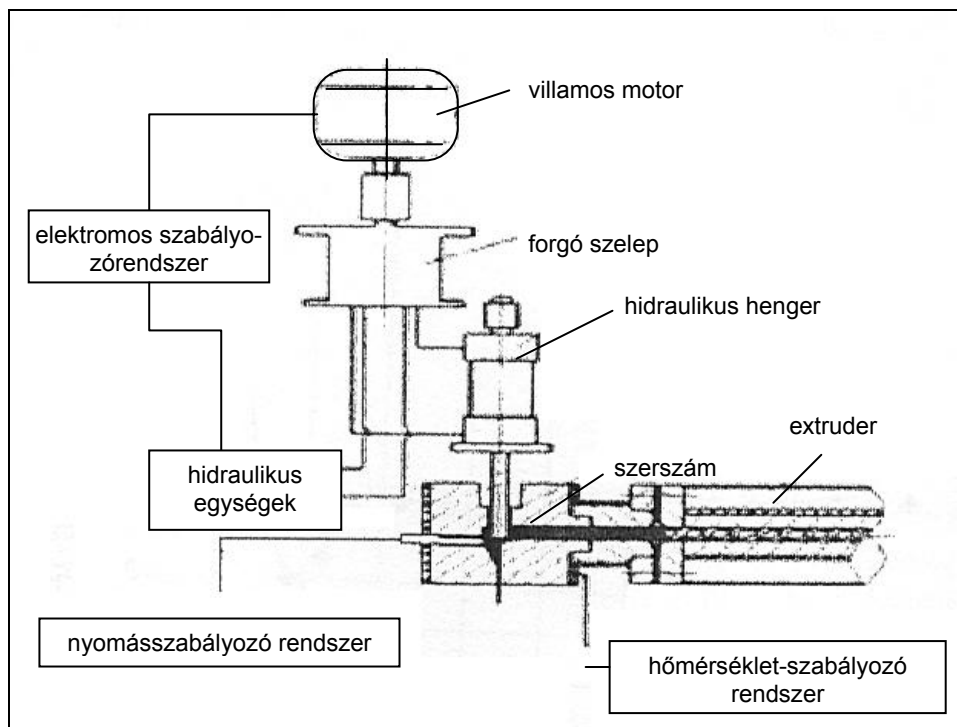
3. ábra A rugalmassági modulus és a hornyolt próbatesten mért Charpy-féle ütve-hajlító szilárdság a vibráció frekvenciájának függvényében mérve

A próbatestekből készített metszetek elektronmikroszkópos felvételein jól lehetett figyelni a PP-ben megjelenő sferolitokat, amelyek a vibráció nélkül készített próbatestekben többé-kevésbé kör alakúak voltak, a vibrációval fröccsöntöttekben a folyás irányában elnyúló ellipsziszalakat vettek fel. Ez jó összhangban van a mechanikai tulajdonságok javulásával, és a PP vibráció hatására bekövetkező „önerősítést” támasztják alá. Röntgendiffrakciós vizsgálatok azt mutatták, hogy a CIM eljárással készített próbatestekben (az izotaktikus PP-kben lehetséges  $\alpha$ ,  $\beta$  vagy  $\gamma$  kristálymódo-

sulat közül) csak az  $\alpha$ -módosulat van jelen, a VAIM eljárással gyártottakban azonban kimutatható a nyíró igénybevétel hatására képződő  $\beta$ -módosulat és nagyon kis mennyiségben a nagy nyomás hatására keletkező  $\gamma$ -módosulat is. A vibráció nélkül fröccsöntött próbatestek olvadáspontja 163,1 °C, olvadáshője 50,35 J/g, kristályossága 36,5%, a vibrációval (0,7 Hz, 19,8 MPa amplitúdó) fröccsöntötteké ugyanilyen sorrendben 164,2 °C, 58,60 J/g, 42,5%.



4. ábra A folyáshatáron mért feszültség (húzószilárdság) és a szakadási nyúlás, ill. a rugalmassági modulus és az ütőszilárdság a vibráció amplitúdójának függvényében mérve



5. ábra A vibrációs extruderrendszer vázlata

## Kisfrekvenciás vibrációval extrudált PE-HD

A kisfrekvenciás extrudálás hatását az ugyancsak a szecsuáni egyetemen felépített és az 5. ábrán látható feldolgozógépen vizsgálták egy Kínában gyártott nagy sűrűségű polietilénen (folyási száma 230 °C/2,16 kg terheléssel mérve 0,15 g/10 min, sűrűsége 0,954 g/cm<sup>3</sup>). A hidraulikus vibráció frekvenciája 0–93,3 Hz, az amplitúdó 0–3 mm között volt változtatható. A nagy hidraulikus nyomás és a vibrációs dugattyú ömledékkel való közvetlen érintkezése miatt a vibráció intenzitása igen nagy volt. Az ömledék az extruderből egy 60 mm széles, 0,5 mm magas, 30 mm hosszú szerszámnyíláson keresztül jutott ki a szabadba. Meghatározták az ömledék látszólagos viszkozitását ( $\eta_a$ , amelyet a szerszámból adott idő alatt kiáramló ömledék tömegéből számítottak ki), az extrudált szalagból kivágott piskóta alakú próbatesteken pedig a mechanikai tulajdonságokat, továbbá a termikus és morfológiai jellemzőket mérték.

A 6/A. ábrán látható, hogy a 0–9,3 Hz frekvenciatartományban a látszólagos viszkozitás értéke a vibráció hatására meredeken, a vibráció nélkül extrudált polimer viszkozitásához képest majdnem 40%-kal csökken, majd újra növekszik, míg 30 Hz felett 660–700 Pa.s érték körül stabilizálódik, amely 30%-kal kisebb, mint az eredeti érték. A kutatók ezért a többi paraméter hatását csak a 0–30 Hz-es tartományban vizsgálták. A 6/B ábra a frekvencia és az amplitúdó hatását mutatja a viszkozításra. A nagyobb amplitúdójú vibráció nagyobb mértékben csökkenti azt: 0,5 mm-es amplitúdóval max. 9,22%-os, 2 mm-es amplitúdóval 28%-os csökkenést értek el. A szerszámhőmérséklet növelése növeli a vibráció okozta viszkozitáscsökkenést; 135, 140 és 180 °C-os szerszámmal extrudálva a viszkozitáscsökkenés legnagyobb mértéke ugyanilyen sorrendben 20,6, 22,3, ill. 38% volt. Kis csigafordulattal mérték a legmagasabb viszkozitásiértékeket, de vibrációval egyúttal a legnagyobb viszkozitáscsökkenést is, 5,56-os fordulatszámmal 38%-ot. Gyorsabban forgó csigával vibráció nélkül is erősen csökken a viszkozitás; a vibráció határfoka ebben az esetben csekély (7/A ábra).

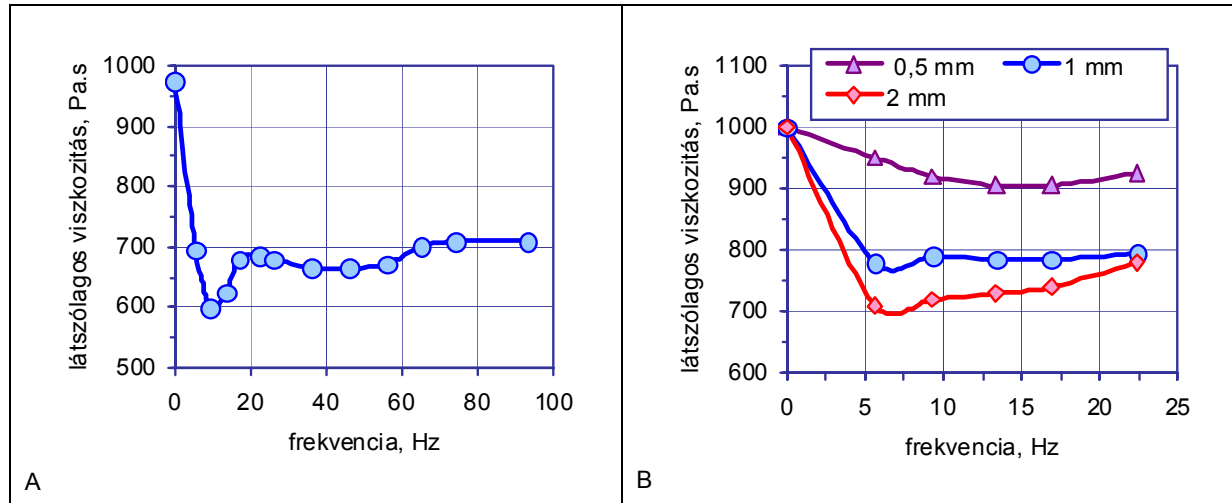
Az extrudált szalagokból gyártásirányban (hosszirányban) és keresztirányban kivágott próbatestek folyáshatáron mért húzófeszültségét mutatja a frekvencia függvényében a 7/B ábra. A vibráció nélkül extrudált szalagokéhoz képest mindkét irányban nőtt a szalagok szilárdsága, hosszirányban max. 11,5%-kal, keresztirányban 6,9%-kal.

Az elektronmikroszkópos felvételek ez esetben is mutatták a szferolitok deformációját és a kristályok rendeződését. A 150 °C-on 5,56/min fordulatszámú csigával extrudált szalagokon DSC-vel mért olvadáspont (°C-ban), olvadáshő (J/g-ban), ill. kristályossági fok (%-ban) vibráció nélkül 133,2 °C, 182,2 J/g, ill. 62,18%; 5,6 Hz frekvenciájú és 1 mm-es amplitúdójú vibrációval 132,4 °C, 190,5 J/g, ill. 65,02%; a 9,3 Hz-cel és 1 mm-es amplitúdóval előállítottaké 132,52 °C, 191,7 J/g, ill. 65,42% volt.

## Extrudálás ultrahangos vibrációval

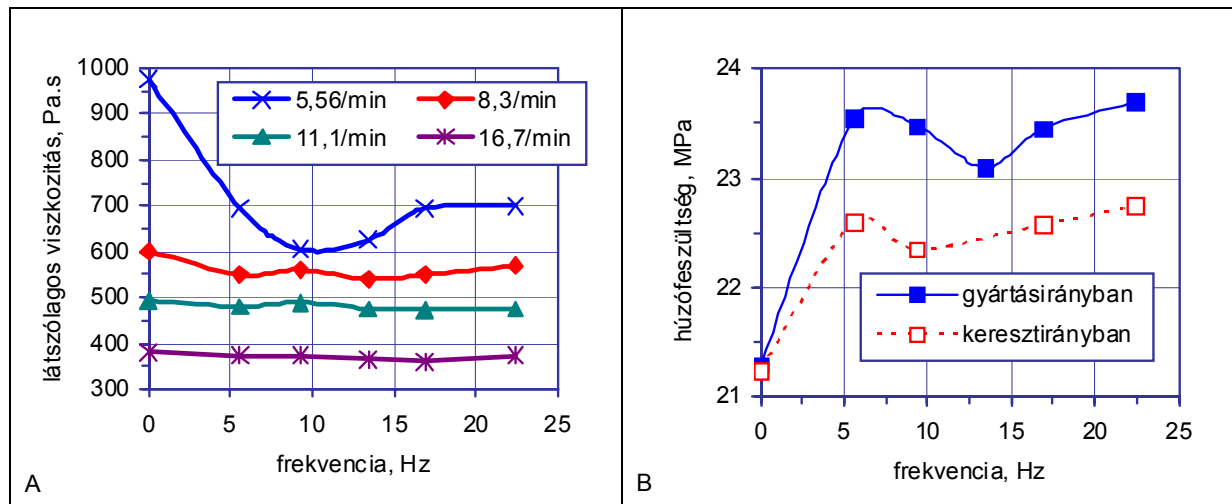
A vibrációval segített műanyag-feldolgozáshoz kezdetben ultrahangot használtak, és ilyen eljárást néhány feldolgozó üzemben a gyártáshoz is használnak. A

szecsuáni egyetemen ultrahangos vibrátorral felszerelt extrudert is építettek, és azon a Dow cég szingapúri kutató-fejlesztő központjának (**Dow Chemical Pacific Pte Ltd, Asia-Pacific Technical Center**) munkatársaival közösen vizsgálták a cég legújabb, *Versify* márkanevű propilén/etilén kopolimerjeinek feldolgozhatóságát.



6. ábra A látszólagos viszkozitás függése a vibráció frekvenciájától a teljes frekvenciatartományban (A kép), továbbá a 0-25 Hz-es frekvencia-tartományban a különböző amplitúdók mellett (B kép).

(Feldolgozási paraméterek: A kép – 180 °C, 1 mm amplitúdó, 5,56 csigafordulat/min; B kép – 150 °C, 5,56 fordulat/min)



7. ábra A látszólagos viszkozitás függése a vibráció frekvenciájától különböző csigafordulatszámok mellett (A kép), továbbá az extrudált szalag hossz- és keresztirányú húzószilárdságának függése a vibráció frekvenciájától (B kép).

(Feldolgozási paraméterek: A kép – 180 °C, 1 mm amplitúdó, B kép – 150 °C, 1 mm amplitúdó, 5,56 fordulat/min)

A *Versify* kopolimereket a Dow cég posztmetalloccén katalizátorokkal, oldószeres közegben, *Insite* technológiájával állítja elő. Etiléntartalmuk 5–15% között lehet. A polimerek a plasztomerek és elasztomerek családjába sorolhatók; minél magasabb az etiléntartalom, annál elasztomerszerűbb a termék. Számos jó tulajdonságuk van: szűk molekulatömeg-eloszlás, egyenletes komonomereloszlás, a Ziegler-Natta és metalloccén katalizátorral előállított poliolefinektől eltérő molekulaszervezet, ebből eredendően kitűnő átlátszóság, könnyű hegeszthetőség, csekély tapadosság, nagy rugalmasság, lágyág; jó összeférhetőség polimerkeverékekben. Hátrányuk, hogy az etilénalapú poliolefinekkel szemben a propilénalapú polimerlánc könnyen szakad. Emiatt érzékenyek a magasabb hőmérsékletre vagy az erőteljesebb nyírásra; ha feldolgozás közben ilyen hatás éri őket, ömledéktörés lép fel, a gyártott termék elveszti fényét vagy ún. cápabőr rontja a felület minőségét. Ezt feldolgozási segédanyag vagy lágyító adagolásával szokták megelőzni. Felmerült az az ötlet, hogy *ultrahangos vibrációval, segédanyag nélkül lehetne javítani az ilyen anyagok feldolgozhatóságát*, és hőmérséklet-emelés nélkül lehetne növelni a gyártás termelékenységét. A próbákhoz két kisebb etiléntartalmú *Versify* kopolimert választottak ki, jellemzőiket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

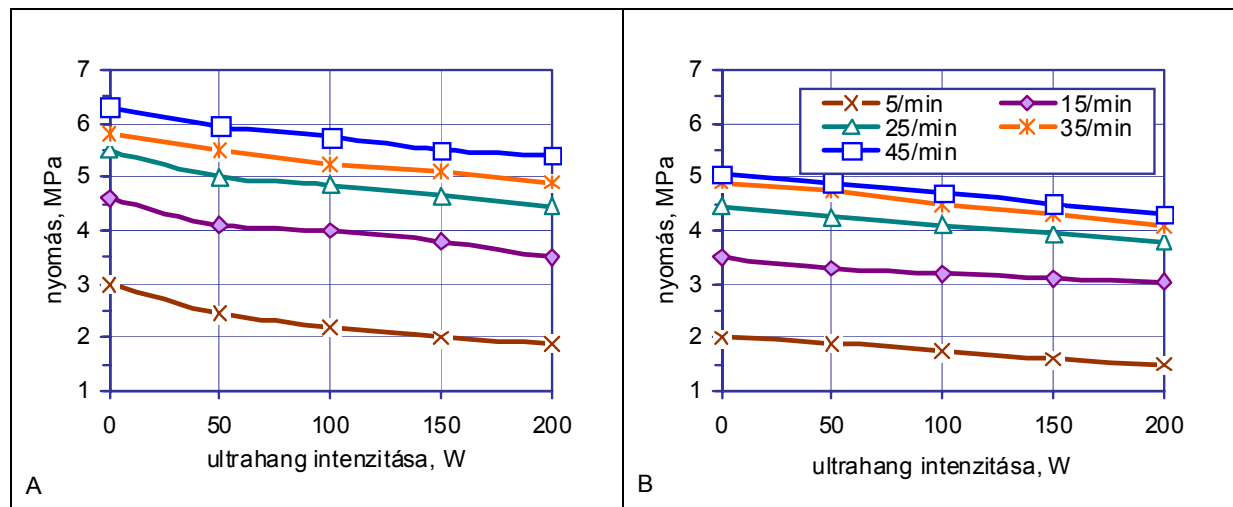
Az ultrahangos vibrációval extrudált *Versify* propilén/etilén kopolimerek jellemzői

A minta jele	Etiléntartalom %(m/m)	Sűrűség g/cm <sup>3</sup>	Keménység Shore A	Folyási szám g/10 min
DP-1	8	0,876	70	2
DP-2	5	0,888	75	5

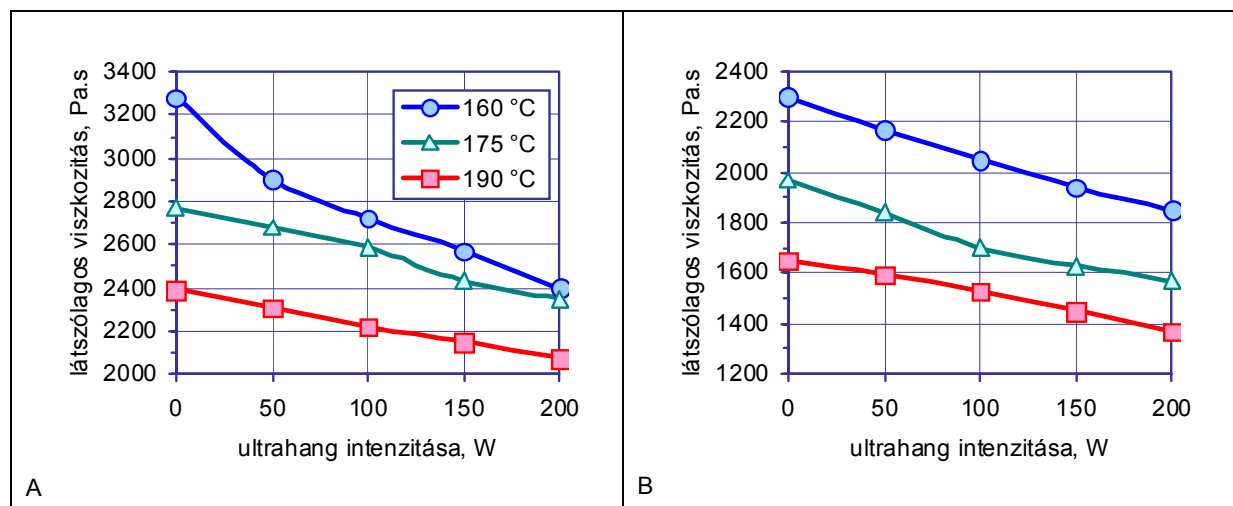
A feldolgozást egycsigás laboratóriumi extruderen, körkeresztmetszetű kifolyónyílású szerszámmal végezték. Az ultrahangos vibráció frekvenciája valamennyi kísérletben 20 kHz volt, az ultrahang intenzitását 0–200 W között 50 W-onként változtatták. A vibráció a folyásiránnyal párhuzamos irányú volt. Az ömledék-hőmérsékletet a szerszámban 160–190 °C között 15 °C-onként emelték. Extrudálás alatt folyamatosan mérték a szerszámban a nyomást és a kiáramló anyag tömegét.

A szerszámban fellépő nyomás változását az ultrahang intenzitásának függvényében különböző csigafordulatszámok mellett a 8. ábra mutatja. Az ultrahang intenzitásának növelésével közelítőleg lineárisan csökken a nyomás. A csiga fordulatszámának növelésére nő a szerszámnyomás, de ultrahangos vibrációval ez ellensúlyozható, tehát növelhető a termelékenység. Hasonló a lefutása a látszólagos viszkozitásnak, amely ugyancsak az ultrahang intenzitásának függvényében látható a 9. ábrán, különböző ömledék-hőmérsékletek mellett. A vibráció nélkül 160 °C-on 15/min csigafordulattal extrudált zsinór felülete elektronmikroszkópos felvételeken szakadozott, egyenetlen, a zsinór átmérője 3,3 (DP-1), ill. 2,0 (DP-2) mm, a 200 W intenzitással hasonló körülmények között extrudált zsinórok felülete sokkal egyenletesebb, simább, átmérőjük az előbbi sorrendben 2,1, ill. 1,6 mm. Az utóbbi értékek azt igazolják, hogy *a vibráció hatására mérséklődik a szerszámból kiáramló ömledék duzzadása*. A húzóvizs-

gálatok tanúsága szerint a vibráció nem volt hatással a mechanikai tulajdonságokra. DSC mérések szerint az üvegesedési hőmérséklet ( $T_g$ ) kismértékben csökkent.



8. ábra Az extruderszámban fellépő ömledéknomás az ultrahangos vibráció intenzitásának függvényében különböző csigafordulatszám mellett, 160 °C-on (A kép: DP-1 polimer, B kép: DP-2 polimer)



9. ábra A látszólagos viszkozitás függése az ultrahangos vibráció intenzitásától különböző szárnőmérsékletek mellett (A kép: DP-1 minta, B kép: DP-2 minta)

Összeállította: Pál Károlyné

Youbing Li; Kaizhi Shen: Improving the mechanical properties of polypropylene via melt vibration. = Journal of Applied Polymer Science, 109. k. 1. sz. 2008. júl. 15. p. 90–96.

Xueqin Gao; Kaizhi Shen stb.: Effect of vibration extrusion on high-density polyethylene. = Journal of Applied Polymer Science, 106. k. 1. sz. 2007. okt. 15. p. 552–557.

Bo Peng; Hong Wu stb.: Effects of ultrasonic oscillations on rheological behavior and mechanical properties of novel propylene-based plastomers. = Journal of Applied Polymer Science, 106. k. 3. sz. 2007. nov. 5. p. 1725–1732.