

VPLIV ČASA MASTICIRANJA IN KONCENTRACIJE MEHČAL NA REOLOŠKE LASTNOSTI ZMESI, NAMENJENE EKSTRUDIRANJU

EFFECT OF MASTICATION TIME AND CONCENTRATION OF SOFTENERS ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF COMPOUNDS DESIGNED FOR THE PROCESS OF EXTRUSION

ALEŠ MESEC¹, M. ŽUMER¹, Z. ŠUŠTERIČ²

¹Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana

²Sava, d.d., Razvojno-tehnološki inštitut, Škofjeloška 6, 4000 Kranj

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

V delu je obravnavan učinek časa masticiranja naravnega kavčuka in koncentracije dveh vrst mehčal na reološke lastnosti kavčukovih zmesi, ki odločilno vplivajo na proces ekstrudiranja in lastnosti ekstrudatov. Z naraščajočim časom masticiranja in naraščajočo koncentracijo mehčal se v zmesih povečuje prosti volumen z neposrednim vplivom na viskoznost in prožnost, s tem pa tudi na deformacijsko breknenje zmesi. Učinek masticiranja in mehčal je bil preučevan s kapilarno viskozimetrijo in merjenjem dinamičnih mehanskih funkcij.

Ključne besede: naravni kavčuk, masticiranje, mehčala, reološke lastnosti, ekstrudiranje

The work deals with the effect of natural rubber mastication time and concentration of two types of softener on rheological properties of natural rubber compounds, crucially affecting the extrusion process and extrudate properties. With increasing mastication time and softener concentration increases the free volume in compounds, with direct impact on their viscosity, elasticity and subsequently die-swell. Effect of mastication and softeners have been studied by capillary viscometry and by measurements of dynamic mechanical functions.

Key words: natural rubber, mastication, softeners, rheological properties, extrusion

1 UVOD

Ekstrudiranje je pomemben proces v gumarski tehnologiji, s katerim se kavčukove zmesi oblikujejo v polizdelke. Tako oblikovana zmes dobi v naslednji stopnji z vulkanizacijo končno podobo v obliki gumenega izdelka. Za primerno ekstrudiranje in zahtevane lastnosti ekstrudata mora kavčukova zmes, ki je viskoelastična nenevtonska tekočina, imeti natančno določene reološke lastnosti¹. Zaradi narave snovi povzroči enodimenzionalni strižni tok skozi ekstruzijsko glavo nastanek tridimenzionalnega napetostnega stanja v snovi (Weissenbergov pojav)², ki ima za posledico povečanje preseka ekstrudata glede na presek ekstruzijske matrice, t.i. deformacijsko breknenje (angl. die-swell)³. Njegova velikost je odvisna od reoloških lastnosti kavčukovih zmesi in razmer pri ekstrudiranju (strižna hitrost). Reološke lastnosti zmesi so poleg strukturnih karakteristik samega kavčuka odvisne še od vrste in količine dodatkov, zlasti aktivnih polnil in mehčal, ki neposredno vplivajo na prosti volumen ter s tem na viskoznost in prožnost, ter od pogojev deformiranja (strižna hitrost, temperatura).

Namen tega dela je bil ugotoviti vpliv časa masticiranja naravnega kavčuka in koncentracije mehčal na reološke lastnosti njihovih zmesi. Preučevanje je potekalo z merjenjem viskoznosti in deformacijskega breknenja s kapilarno viskozimetrijo (Gotffert 2000) ter merjenjem dinamičnih mehanskih funkcij, t.j. dinamičnega strižnega elastičnega (prožnostnega) modula in strižnega

modula izgub z instrumentom za določanje dinamičnih lastnosti (Rubber Process Analyser 2000, Monsanto).

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Prosti volumen, viskoznost in mejna napetost

Prosti volumen je definiran kot efektivni prazni prostor (pri temperaturi, ki je višja kot temperatura steklastega prehoda) med posameznimi molekulami, v katerega lahko prehajajo deli molekul. Velikost prostega volumna kavčukovih zmesi narašča z naraščajočo temperaturo in vsebnostjo mehčal, pojema pa z naraščajočo molsko maso in z vsebnostjo aktivnih polnil, npr. saj. Zato je pričakovati, da bodo z masticiranjem in vsebnostjo mehčal viskoznost in dinamične funkcije pojemale.

Po teoriji Cohena in Thurnbulla je viskoznost η odvisna od povprečnega prostega volumna na molekulo \bar{v}_p na naslednji način⁴:

$$\eta = \eta_v \exp(a v' / \bar{v}_p), \quad (1)$$

kjer sta η_v in a konstanti, v' pa najmanjši volumen, potreben za sprejem molekulskega segmenta.

Viskoznost kavčukov in njihovih zmesi, kot nenevtonskih kapljevin, je odvisna od strižne hitrosti, in sicer z njenim naraščanjem pojema. Zvezo med strižno napetostjo τ in strižno hitrostjo $\dot{\gamma}$ je možno opisati z empiričnim

potenčnim zakonom⁵ v obliki $\tau = k\dot{\gamma}^n$, iz katerega sledi viskoznost:

$$\eta \equiv \tau/\dot{\gamma} = k\dot{\gamma}^{n-1}, \quad (2)$$

kjer sta k snovna konstanta in n eksponent potenčnega zakona ($0 < n < 1$). Za newtonske kapljevine je $n=1$. Enačba (2) dobro drži pri višjih strižnih hitrostih, pri nižjih pa odpove, saj za $\dot{\gamma} = 0$ napoveduje singularnost, namesto končne začetne viskoznosti η_0 . Težavo odpravi naslednja modifikacija enačbe (2)⁶:

$$\eta = \eta_0/(1 + B\dot{\gamma})^{1-n}, \quad (3)$$

kjer je B konstanta. Pri večjih hitrostih enačba (3) preide v enačbo (2), iz česar je razvidno, da je $k = \eta_0/B$.

Kavčukove molekule tvorijo med seboj vozle, ki so nekakšne drseče medmolekulske psevdovezi in so nosilci kavčukove morfološke strukture. Poleg tega v kavčukovi matrici z aktivnim polnilom, na primer sajami, tvorijo slednje lastno aglomeracijsko mrežo, ki je zaradi van der Waalove vezave šibka, vendar otežuje tečenje. Zato je pogosto treba uporabiti določeno končno strižno napetost, imenovano mejna napetost τ_0 za porušitev mreže, da sploh steče. Za ta primer zvezo med strižno napetostjo in strižno hitrostjo opisuje Whiteova empirična enačba⁶:

$$\tau = \tau_0 + A\dot{\gamma}/(1 + B\dot{\gamma}^{1-n}), \quad (4)$$

kjer je A konstanta. Pričakovati je, da bo mejna napetost pojemala z vsakim posegom, ki deluje proti tvorbi aglomeracijske mreže saj, ali jo slabi, npr. z dodatkom mehčal.

2.2 Deformacijsko breknenje

Tridimenzionalno napetostno stanje, ki ga v kavčukovi zmesi povzroči enostavna strižna deformacija in ki ima za posledico deformacijsko breknenje, je izrazito nelinearen pojav. Od nič različne diagonalne komponente napetostnega tenzorja ali normalne napetosti σ_{ii} , ki se zaradi eliminacije hidrostatičnega tlaka izražajo v obliki razlik, so odvisne od strižne hitrosti na naslednji način^{2,3}:

$$\Delta\sigma_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} = \Psi_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2, \quad (5)$$

$$\Delta\sigma_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} = \Psi_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2, \quad (6)$$

kjer sta Ψ_1 in Ψ_2 prvi in drugi koeficient normalnih napetosti, v splošnem odvisna še od strižne hitrosti, in običajno je $\Delta\sigma_1 \gg \Delta\sigma_2$. Podrobnejša analiza pokaže, da je koeficient Ψ_1 funkcija viskoznosti in strižnega modula, torej, da je velikost deformacijskega breknenja pri dani strižni hitrosti odvisna od kapljevinjskih in elastičnih (prožnostnih) lastnosti kavčukove zmesi. Ker je povečanje preseka ekstrudata glede na presek ekstruzijske matrice povezan s spremembo volumna kavčukove zmesi zaradi deformiranja, torej s Poissonovim številom, je pričakovati, da bo vsak poseg, ki ovira spremembo volumna, prispeval k zmanjšanju deformacijskega breknenja³. Saje, ki v zmesih delujejo kot psevdovezi (sekundarne vrste) med molekulami, ovirajo

spremembo volumna. Isto velja za masticiranje kavčuka, saj se s cepitvijo molekul manjša njegova elastičnost (prožnost). Po drugi strani pa mehčala s povečanjem prostega volumna zmesem s sajami večjajo prožnost in s tem deformacijsko breknenje.

2.3 Dinamične funkcije⁷

Izhajajoč iz Boltzmannovega načela superpozicije se lahko linearno reološko enačbo stanja za strižno deformirano amorfnost viskoelastično snov zapiše kot:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')\dot{\gamma}(t')dt', \quad (7)$$

kjer je $\sigma(t)$ strižna napetost, $\dot{\gamma}(t)$ strižna deformacija in $G(t)$ relaksacijski strižni modul. Pri tem integracija poteka po celotni deformacijski zgodovini snovi, tako da je strižna napetost v vsakem trenutku odvisna od vsega, kar se je dogajalo s snovjo v preteklosti.

Pri periodičnih deformacijah viskoelastičnih snovi strižna deformacija in napetost v splošnem nista v fazi, ampak sta razmaknjeni za neki fazni kot δ . Za preprosto sinusno strižno deformacijo in napetost tako velja:

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \sin \omega t, \quad (8)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta), \quad (9)$$

kjer sta $\dot{\gamma}_0$ in σ_0 ustrezni amplitudi in ω krožna frekvenca. Z vstavitvijo enačb (8) in (9) v enačbo (7) sledi:

$$\sigma(t) = \dot{\gamma}_0 [G'(\omega)\sin \omega t + G''(\omega)\cos \omega t], \quad (10)$$

s členom, ki je v fazi z deformacijo, in členom, ki je za $\pi/2$ izven faze. Pri tem sta G' in G'' dinamični strižni modul elastičnosti in strižni modul izgub snovni količini, odvisni od frekvence in v okviru linearne viskoelastičnosti neodvisni od deformacije. Če ima viskoelastična snov notranjo (morfološko) strukturo, lahko zaradi njene porušitve postaneta G' in G'' od deformacije odvisna.

V kavčukih tvorijo notranjo strukturo vozli, v zmesih s sajami pa saje same v obliki mreže aglomeratov s šibko van der Waalovo vezavo. Moduli elastičnosti takšne mreže so visoki, vendar je mreža šibka in začne razpadati že pri malo večjih deformacijah⁸. Mehčala povečujejo prosti volumen v snovi, zaradi česar G' in G'' pojemata in snov postane manj toga. Prosti volumen se večja tudi z masticiranjem kavčuka, vendar pri majhnih deformacijah to nima pomembnega vpliva na G' in G'' pri zmesih s sajami, ker aglomeracijska mreža saj nosi celotno obremenitev.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

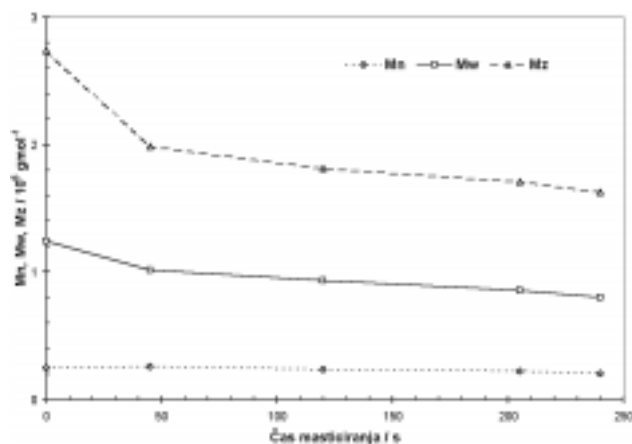
Eksperimentalni del obsega meritev viskoznosti oz. odvisnosti strižne napetosti od strižne hitrosti, deformacijskega breknenja in dinamičnih funkcij nemasticiranega in masticiranega naravnega kavčuka ter njihovih zmesi s sajami in različnimi vsebnostmi mehčal. Surovi

naravni kavčuk (SMR 10, Malaysia) je bil predhodno masticiran s peptizatorjem pri štirih časih: 0,75, 2, 3,5, 4 min. Masticiranje je bilo izvedeno v laboratorijskem mešalniku vrste Banbury (Pommini-Farrel) s številom obratov 70 min^{-1} , pri čemer je bila temperatura hladilne vode 30°C . Z gelsko prepustnostno kromatografijo (HPLC 1090, Hewlett-Packard) je bila ugotovljena porazdelitev molskih mas s številčnim, masnim in Z-povprečjem za vse vzorce masticiranih kavčukov⁹. V istem mešalniku so bile pripravljene kavčukove zmesi s konstantno vsebnostjo saj 46 phr ter različno vsebnostjo dveh vrst mehčal (Aflux, Rhein-Chemie - A in Struktol, Struktol - B). Mehčali sta mešanici estrov maščobnih kislin, razlikujeta pa se v številu umiljenja in kislinskem številu, ki je večje pri mehčalu B.

Meritve odvisnosti strižne napetosti od strižne hitrosti so bile izvedene s kapilarnim viskozimetrom (Rheograph 2000, Göttfert) pri nastavljenih strižnih hitrostih v območju $1\text{-}1000 \text{ s}^{-1}$. Deformacijsko breknenje po izstopu snovi iz kapilare je bilo izmerjeno z optično napravo istega instrumenta. Dinamični funkciji G' in G'' sta bili izmerjeni z napravo za dinamična mehnična preizkušanja (Rubber Process Analyser - RPA 2000, Monsanto), in sicer kot funkciji frekvence pri amplitudi deformacije $0,028$ ter kot funkciji amplitude deformacije pri frekvenci $0,16 \text{ Hz}$, vse pri temperaturi 100°C .

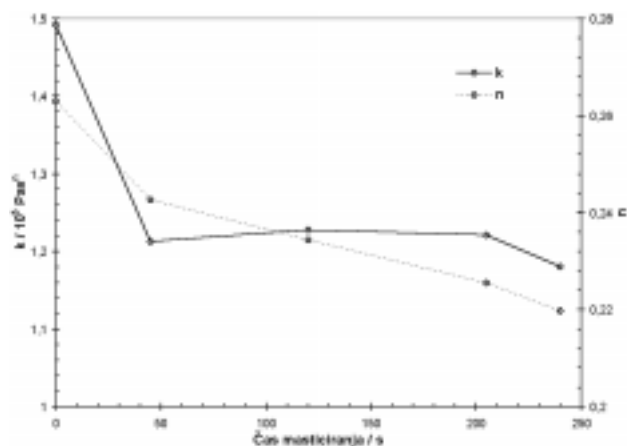
4 REZULTATI IN RAZPRAVA

Na **sliki 1** je prikazan rezultat masticiranja uporabljenega naravnega kavčuka v obliki odvisnosti številčnega (M_n), masnega (M_w) in Z-povprečja (M_z) molskih mas od časa masticiranja. Po pričakovanju je najizrazitejše pojemanje Z-povprečja, ki nakazuje predvsem cepitev zelo dolgih molekul. Naravni kavčuki imajo široke porazdelitve molskih mas z znatnim deležem velikih molekul. Velike molekule tvorijo med seboj mnogo vozlov, katerih razpad je glavni razlog za pojemanje viskoznosti z naraščajočo strižno hitrostjo¹⁰. Gos-



Slika 1: Odvisnost številčnega (M_n), masnega (M_w) in Z-povprečja (M_z) molskih mas od časa masticiranja naravnega kavčuka

Figure 1: Dependence of number (M_n), weight (M_w) and Z-average (M_z) molecular weight on mastication time of natural rubber



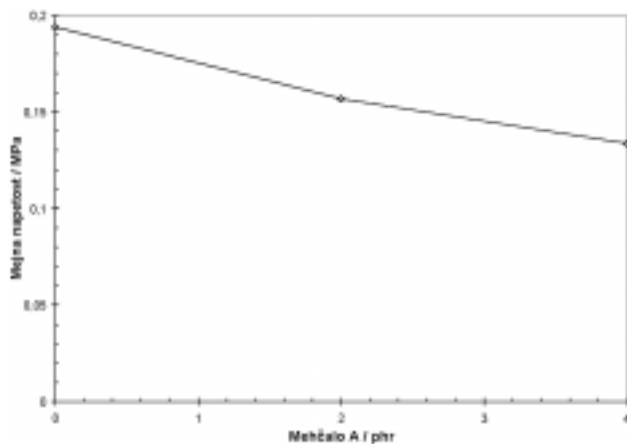
Slika 2: Odvisnost konstante k in eksponenta n iz potenčne zveze od časa masticiranja kavčuka

Figure 2: Dependence of the parameters k and n from power law equation on mastication time of natural rubber

tota vozlov se zmanjša tudi s cepitvijo molekul pri masticiranju.

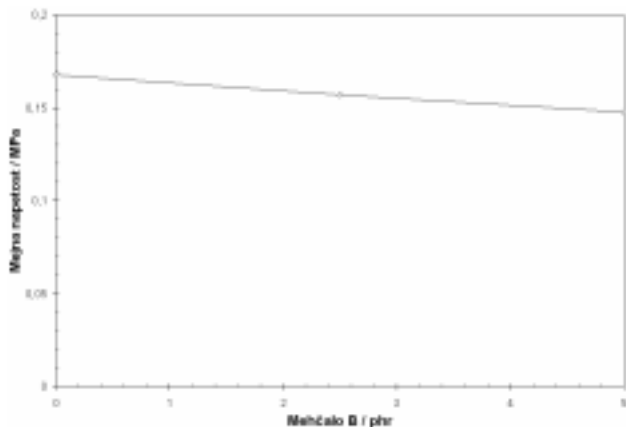
To je razvidno s **slike 2**, ki prikazuje odvisnost snovne konstante k in eksponenta n iz potenčnega zakona (enačba 2) od časa masticiranja kavčuka. Konstanta k je neposredno povezana z začetno viskoznostjo, eksponent n pa s porazdelitvijo vozlov. Obe količini pojmeta z naraščajočim časom masticiranja, najmočneje pa na začetku, v skladu s pojemanjem Z-povprečja (deloma tudi masnega povprečja) molskih mas in posledično gostote vozlov.

Sliki 3 in 4 prikazujeta vpliv koncentracije mehčal A in B na mejno napetost iz enačbe (4) za zmes kavčuk po 2 min masticiranja. Na **sliki 3** je koncentracija mehčala A povečana od 0 do 4 phr ob konstantni koncentraciji mehčala B 2,5 phr, medtem ko je na **sliki 4** povečana koncentracija mehčala B od 0 do 5 phr pri konstantni koncentraciji mehčala A 2 phr. Po pričakovanju mejna napetost v obeh primerih pojema z naraščajočo koncentracijo mehčala, vendar je pojemanje izrazitejše v

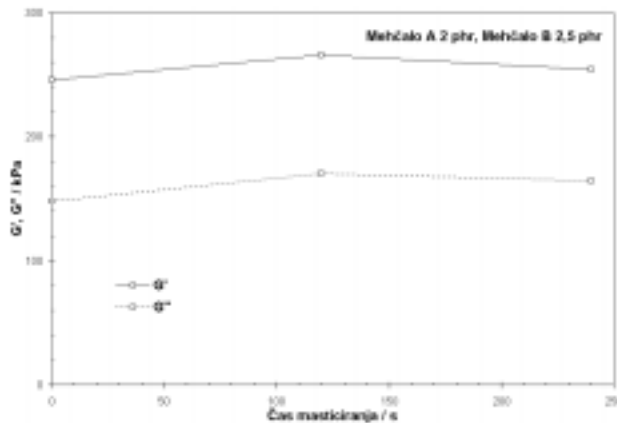


Slika 3: Odvisnost mejne napetosti od koncentracije mehčala A pri konstantni vrednosti mehčala B (2,5 phr)

Figure 3: Dependence of yield stress value on concentration of softener A at constant value of softener B (2.5 phr)



Slika 4: Odvisnost mejne napetosti od koncentracije mehčala B pri konstantni vrednosti mehčala A (2 phr)
Figure 4: Dependence of yield stress value on concentration of softener B at constant value of softener A (2 phr)

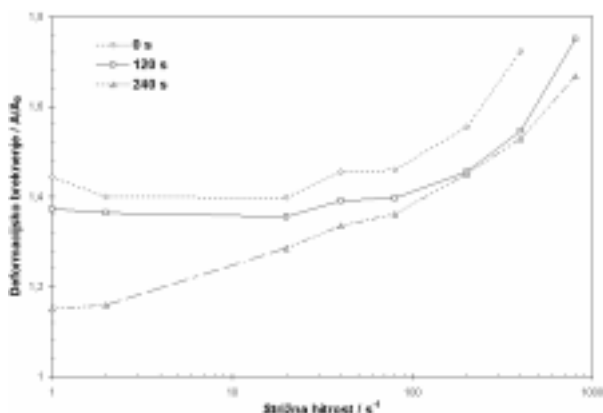


Slika 6: Odvisnost dinamičnih funkcij G' in G'' za kavčuke z 2 phr mehčala A in 2,5 phr mehčala B od časa masticiranja naravnega kavčuka; amplituda deformacije je 0,028 in frekvenca 0,16 Hz
Figure 6: Dependence of dynamic function G' and G'' for rubbers with 2 phr of softener A and 2.5 phr of softener B on mastication time of natural rubber; amplitude of deformation was 0.028 and frequency 0.16 Hz

primeru mehčala A (**slika 3**). Očitno mehčalo A bolj povečuje prosti volumen in učinkoviteje rahlja aglomeracijsko mrežo saj kot mehčalo B. Mehčalo B ima višje kislinško število in število umiljenja, ker je bolj polarno kot mehčalo A in je zato zmožno močnejših interakcij z delci saj in kavčukom v zmesi.

Učinek masticiranja kavčuka na deformacijsko breknjenje je prikazano na **sliki 5**. Podano je deformacijsko breknjenje nemasticiranega ter 2 min in 4 min masticiranega kavčuka v odvisnosti od strižne hitrosti. Iz slike je razvidno, da deformacijsko breknjenje pojema s časom masticiranja, kar je v skladu s teorijo (glej točko 2.2).

Za konec sta na **sliki 6** prikazani dinamični funkciji G' in G'' kavčukove zmesi z mehčalom A in B v odvisnosti od časa masticiranja kavčuka. Ker je bilo merjenje izvedeno pri nizki amplitudi deformacije (0,028), nosi vso odpornost proti deformaciji aglomeracijska mreža saj, in čas masticiranja kavčuka praktično ne vpliva na velikost dinamičnih funkcij.



Slika 5: Potek deformacijskega breknjenja v odvisnosti od strižne hitrosti za čase masticiranja naravnega kavčuka 0,2 in 4 minute
Figure 5: Die-swell as a function of shear rate for mastication times of natural rubber 0, 2 and 4 minutes

5 SKLEP

Čas masticiranja naravnega kavčuka in koncentracija mehčal v kavčukovih zmesih odločilno vpliva na reološke lastnosti (viskoznost kavčuka ter mejno napetost, deformacijsko breknjenje in dinamične funkcije zmesi), kakovost ekstrudiranja in lastnosti ekstrudatov. Z masticiranjem in mehčali, ki vplivajo na spremembo prostega volumna zmesi, neposredno uravnavamo njihove reološke lastnosti, ki so osnova za določanje pogojev ekstrudiranja. Velja tudi obratno. S "krojenejem" reoloških lastnosti kavčukovih zmesi, t.j. primerno izbiro in doziranje mehčal ter pravilno pripravo naravnega kavčuka z masticiranjem, je možno pogoje in kakovost ekstrudiranja optimirati.

6 LITERATURA

- ¹ J. L. White: Principles of Polymer Rheology, Wiley, New York, 1990, Chap. 8
- ² R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager: Dynamics of Polymeric Liquids, Wiley, New York, Chaps. 2 and 3
- ³ B. Fajdiga and Z. Šušterič: Die-swell of Carbon Black Filled Rubber Compounds, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 46 (1993) 225-229
- ⁴ J. D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, New York, 1980, Chap. 11
- ⁵ Ref. 2, Chap. 4
- ⁶ Ref. 1, Chap. 5
- ⁷ G. V. Vinogradov and A. Ya. Malkin: Rheology of Polymers, Mir Publishers, Moscow, 1980, Chap. 1
- ⁸ Z. Šušterič: Quantitative Determination of Low Strain Amplitude Dynamic Functions of Carbon Black Filled Rubber Vulcanizates by Statistical Analysis of the Black Secondary Agglomeration Network, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, 23 (1989) 329-342
- ⁹ N. Trček: Interno poročilo, Sava, Razvojno-tehnološki inštitut, Kranj, 1997
- ¹⁰ Z. Šušterič: Zakaj kavčuki tečejo nenevtonsko?, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30 (1996) 339-342