

Új lehetőségek a pV T tulajdonságok meghatározására: a CIM- pV T rendszer

Szabó Ferenc* PhD hallgató, Dr. Kovács József Gábor* egyetemi docens

1. Bevezetés

Az elmúlt másfél évtizedben a fröccsöntött polimer alkatrészek fejlesztésére fordítható idő jelentősen lerövidült, amelynek hatására a végeselemes szimulációk egyre nagyobb hangsúlyt kapnak az iparban [1]. A szimulációs algoritmusok a megfelelő pontosság érdekében pontos adatokat igényelnek az alapanyagokról, amely napjainkban nem minden esetben biztosított az anyagjellemzők költséges és időigényes mérései miatt. Ez igaz a nyomás-hőmérséklet-fajtérfogat összefüggésre is, amely az egyik legköltségesebben és legnehezebben mérhető anyagtulajdonság, ugyanakkor a mérnöki gyakorlatban az egyik legalapvetőbb információ, amelynek pontos ismerete nélkülözhetetlen a tervezés és a gyártás során. A napjainkban elterjedten használt fröccs-szimulációs programok adatbázisaiban minden alapanyagra megtalálhatók a pV T adatok, mivel az utónyomás folyamatának, valamint a zsugorodási és vetemedési jellemzők számításában is kulcsfontosságú szerepet játszanak, továbbá a pontosabbnak tekinthető, az alapanyag kompresszibilitását is figyelembe vevő áramlástanai modellekhez is nélkülözhetetlenek [2, 3].

Jelenleg a nyomás-hőmérséklet-fajtérfogat összefüggés meghatározására két technikát használnak, a *confining fluid*, illetve a *piston-die* eljárást [4, 5].

A *piston-die* módszernél a mintát egy merev hengeres kamrába zárják, amelyet alulról egy álló, felülről egy mozgatható dugattyú zár le. A mintatartót elektromos fűtőbetétekkel fűtik, a hűtést fűvott levegő biztosítja. A mintát mozgatható dugattyúval helyezik nyomás alá. A dugattyúk közé helyezett minta szivárgását teflon tömítés akadályozza meg. A mérés során a fajtérfogat változás a dugattyú elmozdulásából számítható a minta tömegének mérésével. A módszer előnye, hogy a berendezés felépítése egyszerűbb, valamint, hogy közvetlenül a minta fajtérfogat változását méri. Hátránya, hogy a mérőtérben kialakult nyomás nem hidrosztatikus a mérőtér palástfelületén fellépő sűrűlódás miatt [4, 5].

A *confining fluid* módszernél a mintát szintén egy merev kamrába helyezik, amelyet rugalmas membrán zár le. A mintát higanyal vagy szilikon olajjal veszik körbe, így az alkalmazott nyomás tisztán hidrosztatikus. A rendszer elektromosan fűthető, a mérés során a minta az al-

kalmazott segédanyag nyomás alá helyezésével komprimálható. A minta és a folyadék fajtérfogatának változása a rugalmas membrán alakváltozásából számítható. A minta tömegének, valamint a segédanyag pV T tulajdonságainak ismeretében a fajtérfogat számítható. A módszer előnye, hogy az alkalmazott nyomás tisztán hidrosztatikus. Hátránya, hogy kémiai reakció léphet fel a folyadék és a minta között, valamint, hogy nem közvetlenül a fajtérfogat változását méri, ezért a mért adatokat kompenzálni kell [4, 5].

A két eljárás közös jellemzője, hogy a velük elérhető maximális hűtési sebesség néhány $10^\circ\text{C}/\text{perc}$, amely több nagyságrenddel elmarad a fröccsöntés során fellépő hűtési sebességektől [2]. Mivel a polimerek fajtérfogat változásának leírására használt állapotegyenletek nem képesek a hűtési sebesség hatását leírni, fontos, hogy a mérések a valós feldolgozási körülményeket kövessék. Az átmeneti hőmérséklettartomány felett a hűtési sebesség hatása elhanyagolható, azonban maga az átmeneti hőmérséklet, valamint az átmeneti tartomány alatti hőmérsékleten mérhető fajtérfogat a nyomás mellett jelentős hűtési sebesség függést is mutat mind az amorf, mind a részben kristályos anyagok esetében. Részben kristályos alapanyagoknál a hűtési sebesség hatása jóval erőteljesebben megmutatkozik, mivel a hűtési sebesség változása nemcsak az amorf részek szabadtérfogatát változtatja meg, hanem a kristályos részek hányadát is [5, 6].

Az elmúlt időszakban többen is rámutattak a különböző pV T mérési módok hibáira, valamint az eltérő módon mért pV T adatok szimulációs eredményekre gyakorolt hatásaira [4]. A pV T mérést az elmúlt időszakban igyekeztek a feldolgozás során megvalósítani nagyobb hűtési sebességekkel, vagy eddig nem vizsgált hatásokat tanulmányozni, azonban az ez idáig fejlesztett eljárások egyike sem képes a fröccsöntés közben kialakuló viszonyoknak minden tekintetben megfelelő adatokkal szolgálni. Annak érdekében, hogy a fröccsöntés során fellépő pV T adatokat mérni tudjunk, célul tűztük ki egy új fröccs-préseléses mérési eljárás fejlesztését (CIM- pV T – Compression Injection Molding- pV T).

2. Mérési módszer

Az új mérési eljárás két lépcsős. Az első lépés az alap-

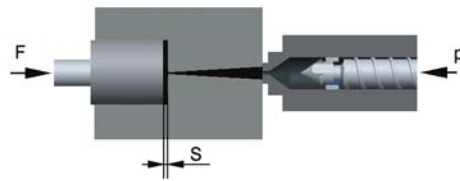
*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

anyag fajtérfogatának mérése ömledék állapotban a fröccsöntő gép aggregátjában, eltérő hőmérsékleteken és nyomásszinteken.

A modern csigadugattyús fröccsöntő gépek plasztikáló egységének működési elvéből és felépítéséből adódóan alkalmas az ömledék komprimálására és térfogatváltozásának meghatározására, hiszen a *piston-die* berendezések is ugyanezt az elvet használják. A gép aggregátjában történő mérések kis nyomásokon a hagyományos mérésekkel összevetve jó egyezést mutatnak a szakirodalomban publikált eredmények alapján. Nagyobb nyomásokon ezzel ellentétben jelentősebb hibák lépnek fel, amelyek okait megvizsgálva megfelelő kompenzációkat dolgoztunk ki [7], hogy segítségükkel növeljük a mérés pontosságát. Az aggregátban történő *pvT* méréseket az irodalomban is publikált módon, az aggregát ledugózásával végeztük. A mérések során fellépő térfogatváltozás egyenes arányban áll a mért anyagmennyiséggel, tehát nagyobb anyagmennyiség plasztikálásával a térfogatváltozás könnyebben mérhető. Ennek figyelembevételével a vizsgálatokat a gépen elérhető maximális, 105 cm³ ömledékkel hajtottuk végre 10, 20, 40, 80 és 120 MPa nyomásokon. A plasztikálást követően az aggregát fűvókáját lezártuk, majd a csiga előtti anyagmennyiséget a csiga előremozdításával nyomás alá helyeztük. A gép által kijelzett térfogatértékeket feljegyeztük, majd a csiga előtt lévő anyagot a szabadba fröccsöntöttük és megmértük annak tömegét, hogy a fajtérfogatot számíthassuk. Az így mért adatpontokon a feltárt mérési hibák kiküszöbölésére elvégeztük a szükséges kompenzációkat. Figyelembe vettük a mérés során a csigában és a hengerben kialakuló axiális, illetve radiális irányú rugalmas deformációkat, a csiga és a henger eltérő hőmérséklet-eloszlása miatt kialakult hőtágulás különbség hatását, az ömledéken végzett mechanikai munka hatását, továbbá a csigacsúcs előtt található, olyan térfogatok hatását, amelyekből a mérést követően az ömledéket szabadba fröccsöntéssel nem tudtuk eltávolítani. A feltárt hibaforrások által okozott hibák mértékét, illetve a kompenzációkhoz használt összefüggéseket korábbi publikációnkban [7] részletesen ismertettük.

A mérés második lépése az átmeneti hőmérséklet alatti, feldolgozási paraméterektől is erősen függő tartomány jellemzőinek mérése, amelynek megvalósítására speciális fröccsöntő szerszámot fejlesztettünk ki. A mérési módszer elve, hogy egy, a szerszámba épített, mozgatható mag segítségével a szerszámba juttatott ömledék nyomás alá helyezhető (préselhető), az ömledék szerszámban való hűlése során bekövetkező térfogatváltozása pedig a mag hűlése közbeni elmozdulásával jellemezhető (1. ábra).

A méréshez használt szerszám két félből áll, az álló szerszámfélben található a nyomás- és hőmérsékletmérő szenzor, amelyek a mérési körülményeket ellenőrzik, va-

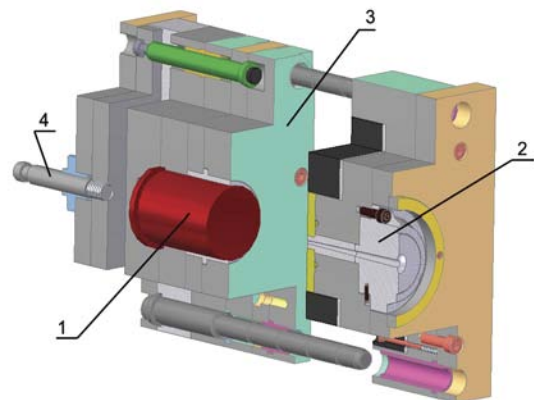


1. ábra. A *pvT* mérő berendezés elvi felépítése

lamint a pneumatikusan működtetett beömlő rendszer. A mozgó szerszámfélben egy 70 mm átmérőjű mag található, amelyen szabadon mozgatható lengőlap helyezkedik el. A mérés alatt a lengőlapot rögzítjük az álló szerszámfélhez, így létrehozva a változtatható térfogatú formaüreget a mag és az álló szerszámfél között.

Az alapanyag hűlés közbeni térfogatváltozásának mérése a szerszám formaüregében történik, amely hengeres és térfogata fokozatmentesen állítható (2. ábra). A próbatetek vastagsága 0,5–7 mm tartományban változtatható, így a fröccstermékek gyártása során megszokott teljes falvastagság tartományra jellemző fajtérfogat adatok mérhetők. A formaüreg átmérője a mag átmérőjével egyezően 70 mm, tehát a mérés során a préselő erő a darab teljes keresztmetszetére hat. A vizsgálatok során a mérőtérben a nyomást a fröccsöntő gép zárómechanikája alakítja ki a magra való erő kifejtéssel, így a maximális mérési nyomás a gép záróerejének függvényében változik, ami 1820 bar volt. A szerszámüregbe juttatott, hűlő ömledék térfogatának változása a mag és az álló szerszámfél közötti távolság mérésével valósítható meg, amelyet a szerszámba épített útmérő szenzorral határozzunk meg. A lengőlapot kilökő rendszerrel mozgatjuk. Mivel a szerszámban csak a minták térfogatváltozása mérhető, így a fajtérfogat számításához a vizsgált minták tömegét is meg kell határozni.

Az ömledék hűlése során a minta belseje és külső részei között akár több mint 100°C-os hőmérsékletkülönbség is kialakulhat a polimerek rossz hővezető-képessége



2. ábra. A *pvT* mérő szerszám felépítése. 1 – mag, 2 – beömlőrendszer, 3 – lengőlap, 4 – kidobó rendszer

miatt, így az időben folyamatosan változó hőmérséklet-eloszlás a mérés során nem hanyagolható el. Az ebből származó hibák kiküszöbölésére kompenzáló algoritmust fejlesztettünk, amely a minta hűtésekor kialakuló hőmérséklet-eloszlás, illetve a szerszámban létrejövő deformációk figyelembevételével számítja a minta fajtérfogatát. A hűtéskor kialakuló hőmérséklet-eloszlást a hővezetés egy dimenziós differenciálegyenletének közelítő megoldásával számítottuk. Mivel amorf polimert vizsgáltunk, amelynél a hűtés során nem lép fel kristályosodás, az egyenlet belső hőforrásokat leíró tagját a számításokban nem vettük figyelembe. Ennek megfelelően, a hővezetés differenciálegyenlete helyett explicit közelítést alkalmazva a következő differencia egyenletet alkalmaztuk:

$$\frac{T(x, \tau + \Delta\tau) - T(x, \tau)}{\Delta\tau} = a \cdot \frac{T(x + \Delta x, \tau) + T(x - \Delta x, \tau) - 2T(x, \tau)}{\Delta x^2}$$

ahol T [°C] a hőmérséklet, τ [s] az idő, x [m] a hely, a [m²/s] pedig a hőmérsékletvezetési tényező. Kiindulási feltételként a minta hőmérsékletét minden pontjában azonosnak tekintettük, a szerszám kitöltése során fellépő hűtő hatással és a nyírásból származó hőfejlődéssel nem számoltunk. A hőmérséklet-eloszlás számításakor a próbatestet a vastagsága mentén véges elemekre osztottuk és k darab korongként (cellaként) kezeltük. Az egy dimenziós egyenlet alkalmazásával összhangban, a próbatest palástfelületén leadott hőt elhanyagoltuk, tehát az egyes cellákon belül a hőmérsékleteket minden pontban azonosnak feltételeztük. Azzal a feltételezéssel éltünk továbbá, hogy az egyes cellák között csak hővezetés lép fel, anyagáramlás nem tud megvalósulni, így minden egyes cellába foglalt tömeg a mérés során mindvégig azonos. Mivel a próbatestet az ömledék formaüregbe juttatása után préseljük, méretváltozás csak a darab vastagsága mentén tud kialakulni, ezzel összhangban a modellezéskor is úgy tekintettük, hogy minden cellának csak a vastagsága változhat a cellára jellemző hőmérséklet és nyomás függvényében. A próbatest teljes vastagsága, ennek figyelembevételével, az egyes cellák vastagságának összegeként számítható:

$$s^{t_n} = \sum_1^k s_i^{t_n} = \sum_1^k \frac{v_i^{t_n}(p, T, \dots) \cdot m}{r^2 \cdot \pi}$$

ahol s^{t_n} [m] a minta teljes vastagsága a t_n időpillanatban, $s_i^{t_n}$ [m] az adott szegmens vastagsága a t_n időpillanatban, $v_i^{t_n}$ [m³/kg] az adott szegmens fajtérfogata a t_n időpillanatban, m [kg] a minta tömege, k [-] a szegmensek száma, r [m] a próbatest sugara. A vizsgálatok során a fajtérfogat leírására a módosított két tartományú Tait egyenle-

tet használtuk. Az egyenlet paramétereinek meghatározását globális adatillesztés segítségével végeztük úgy, hogy a mért és a felállított modell által számított próbatest vastagságok a lehető legjobban illeszkedjenek egymáshoz a teljes mérési időtartományban, az összes vizsgált nyomásszinten.

A mérések kiértékelésekor annak érdekében, hogy a mért adatok pontosságát fokozzuk, a fröccs-préselő szerszám mérés közbeni deformációit is figyelembe vettük. A deformációkat előzetes kalibrációs mérésekkel határoztuk meg minden vizsgált nyomásra.

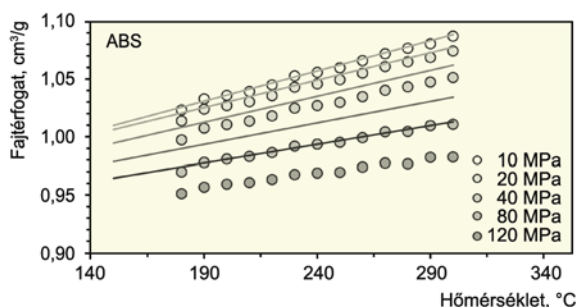
3. Anyagok és berendezések

Kisérleteinkben *Terluran GP-35* típusú ABS (BASF) polimert vizsgáltunk. A hőtani modellezéshez szükséges fajhőt *TA Instruments Q2000* típusú DSC berendezéssel mértük, a hővezetési tényezőt 55°C-on határoztuk meg *hot plate* eljárás segítségével, a nyomás- és hőmérséklet-függést elhanyagoltuk. A *pvT* mérésekhez *ARBURG Allrounder 370S 700-290 Advance* típusú fröccsöntő gépet használtunk. A szerszámhőmérséklet 25°C volt, az ömledék hőmérsékletét 260°C-ra választottuk, a szerszám kitöltési ideje 0,6 s volt. A mérési ciklus során a mag elmozdulását 0,001 mm pontossággal mértük. A próbatestek tömegét *Ohaus Explorer* mérleggel mértük 0,1 mg pontossággal.

4. Eredmények és értékelésük

A gép aggregátjában a fajtérfogatókat, az alapanyagra javasolt feldolgozási hőmérsékleteket szem előtt tartva, 180–300°C hőmérséklettartományban mértük 10°C-os lépésközzel. A 3. ábra az így mért, kompenzációk előtti adatokat (pontok) szemlélteti, összehasonlítva a *confining fluid* technikával mért adatokkal (folytonos vonalak).

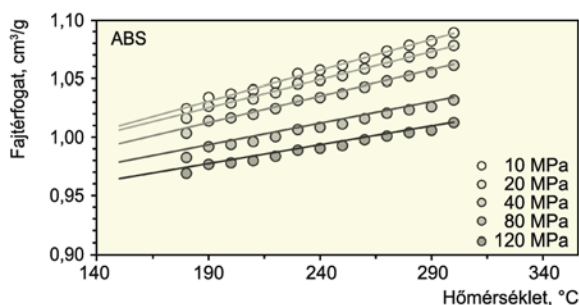
Kisebbs nyomások esetén a kétféle eljárással mért értékek megfelelő egyezést mutatnak, a nyomás növelésével viszont egyre jelentősebben eltérnek az eredmények. Ezzel összhangban a minta kompresszibilitása nagyobbban adódott a gép aggregátjában mérve, mint a *confining*



3. ábra. ABS alapanyag fajtérfogat értékeinek alakulása a fröccsöntő gép aggregátjában mérve, kompenzációk nélkül (pontok), illetve *confining fluid* eljárással mérve (folytonos vonalak)

fluid eljárás esetén. Az eltérés 1200 bar nyomáson, 300°C-on meghaladja a 0,035 cm³/g-ot, így az aggregátban való *pvT* mérési eredmények kompenzációk nélkül nem használhatók.

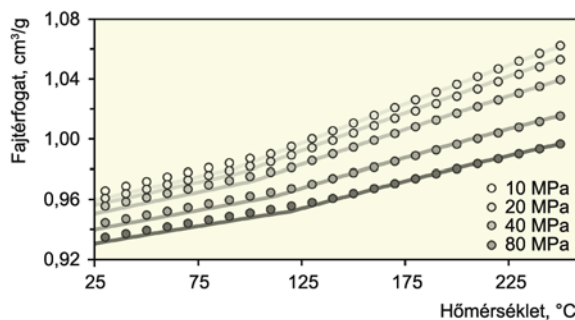
A pontatlanságokat okozó, az aggregátban fellépő hatások kiküszöbölésére kidolgozott kompenzációkat [7] elvégezve a hibák jelentősen csökkentek (4. ábra). A vizsgált nyomás- és hőmérséklet-tartományban a maximális eltérés a *confining fluid* technikához képest 0,2% alá csökkent. A fajtérfogat aggregátban való mérésének előnye, hogy rövid idő alatt elvégezhető, nem igényel külön berendezést, valamint a méréshez szükséges idő alatt a legtöbb polimer alapanyag gyakorlatilag nem degradálódik.



4. ábra. ABS alapanyag fajtérfogat értékeinek alakulása a fröccsöntő gép aggregátjában mérve, kompenzációk után (pontok), illetve *confining fluid* eljárással mérve (folytonos vonalak)

Az üvegesedési hőmérséklet (T_g) alatti tartomány mérése a speciális fröccsöntő szerszám segítségével, izobár hűtéssel történt. A vizsgálatok során felvett idő-próbatesszt vastagság görbék, a darabra számított hőmérséklet-eloszlás, valamint az alapanyagra a T_g feletti tartományban mért fajtérfogat adatok segítségével meghatároztuk a T_g alatti tartományra jellemző fajtérfogat értékeket. A felvett idő-próbatesszt vastagság görbék és a modell segítségével számított görbék minden nyomáson jól egyezést mutatnak, maximális eltérésük minden esetben 1% alatti volt.

Az új eljárással mért adatok az amorf polimerek esetén megszokott viselkedést mutatják (5. ábra). Az általunk vizsgált 3 mm névleges vastagságú próbatesszt esetében a T_g hőmérséklet környezetében számított hűtési sebesség 300°C/perc, azonban ez az érték a próbatesszt vastagságának és a technológiai paraméterek függvényében széles skálán változhat. Várakozásainknak megfelelően, a *confining fluid* eljárás esetén megszokott hűtési sebességnél jóval intenzívebb hűtés hatására az új eljárással felvett görbéken a T_g hőmérsékletek a nagyobb hőmérsékletek irányába tolódtak el. A T_g alatti tartományban a fajtérfogatok minden esetben nagyobbak voltak, mint a *confining fluid* eljárással mért értékek, amelyet szintén a nagyobb hűtési sebesség okoz. Az új eljárással



5. ábra. ABS alapanyag fajtérfogat értékeinek alakulása az új eljárással mérve (pontok), illetve *confining fluid* eljárással mérve (folytonos vonalak)

mérve az üvegesedési hőmérséklet értéke 1 bar nyomáson 109,1°C, 1200 bar nyomáson pedig 136°C, így az üvegesedési átmenet nyomásfüggése $2,24 \cdot 10^{-7}$ K/Pa, ami 2%-nál kisebb hibával közelíti a *confining fluid* eljárással meghatározott értéket.

5. Összefoglalás

Az általunk kidolgozott mérési eljárással a hőre lágyuló polimerek *pvT* tulajdonságai fröccs-préselés közben vizsgálhatók izobár hűtéssel, a fröccsöntés hőtani viszonyainak megfelelő körülmények között. A T_g hőmérsékletnél kisebb hőmérsékletekre jellemző fajtérfogatok méréséhez speciális fröccs-préselő szerszámot fejlesztettünk és hőtani modellezést használtunk. ABS alapanyagon 10–120 MPa nyomástartományban mérésekkel igazoltuk a módszer érvényességét. Az új módszerrel mért adatok a T_g hőmérséklet felett jó egyezést mutatnak a *confining fluid* eljárással mért értékekkel. A *confining fluid* eljárásnál megszokottnál képest lényegesen nagyobb hűtési sebességgel a T_g alatti tartományban a valós fröccstermékekre is jellemző fajtérfogatot határoztunk meg.

A cikk a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült. A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA PD 105995) anyagi támogatásáért. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” című projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben” című projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását a TÁMOP-4.2.2.B-10/1-2010-0009 program támogatja. Köszönjük továbbá az ARBURG HUNGÁRIA KFT.-nek az ARBURG Allrounder 370S 700-290 Advance típusú fröccsöntő gépet, a

PIOVAN HUNGARY KFT.-nek a temperálót és a kiegészítőket, valamint a LENZKES GMBH-nak a szerszámfelfogókat.

Irodalomjegyzék

- [1] Dunai, A.; Macskási, L.: Műanyagok fröccsöntése, Lexica Kft., Budapest, 2003.
- [2] Chakravorty, S.: PVT testing of polymers under industrial processing conditions, *Polymer Testing*, 21, 313–317 (2002).
- [3] Hess, M.: The use of pvT measurements in polymer science, *Macromolecular Symposia*, 214, 361–379 (2004).
- [4] Luyé, J.-F.: PVT measurement methodology for semicrystalline polymers to simulate injection-molding process, *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 302–311 (2001).
- [5] Zuidema, H.; Peters G. W. M.; Meijer, H. E. H.: Influence of cooling rate on pvT-data of semicrystalline polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 1170–1186 (2001).
- [6] Menges, G.; Thienel, P.: Pressure-specific volume-temperature behavior of thermoplastics under normal processing conditions, *Polymer Engineering and Science*, 17, 758–763 (1977).
- [7] Szabó, F.; Suplicz, A.; Kovács J. G.: Anyagtulajdonságok újszerű mérési lehetőségei, *Nemzetközi Gépészeti Találkozó – (OGÉT)*, Arad, Románia, 2013. április 25–28., pp. 350–353, ISSN: 2068-1267.