

Karakterizacija kavčukov z napravo RPA 2000

Characterisation of Rubbers with the Instrument RPA 2000

M. Kralj-Novak¹, Z. Šušterič, A. Mesec, Sava RTI, Kranj
M. Žumer, Katedra za kemijsko inženirstvo, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

V delu je obravnavana odvisnost dinamičnih lastnosti kavčukov in kavčukovih zmesi od frekvence in amplitude deformacije ter temperature. Dinamične meritve so bile izvedene z napravo RPA 2000, firme Monsanto. Primerjane so dinamične lastnosti izbranih kavčukov glede na porazdelitve in povprečje molskih mas.

Ključne besede: kavčuki, dinamične lastnosti, porazdelitev molskih mas

The work deals with the dependence of the dynamic properties of rubbers and rubber compounds on amplitude of strain, frequency and temperature. Dynamic measurements were made by the Monsanto's instrument RPA 2000. Dynamic properties are compared with the molecular weight and molecular weight distribution of the same rubbers.

Key words: rubbers, dynamic properties, molecular weight distribution

1 Uvod

Kavčuki so osnovna surovina v gumarstvu. Pri predelavi so kavčuki dinamično deformirani in njihove predelovalne lastnosti so odvisne od njihovih dinamičnih lastnosti. V splošnem je dinamične lastnosti surovih kavčukov težko meriti zaradi težav pri izdelavi vzorca. Te težave pa odpadejo pri novem Monsantoovem instrumentu za dinamična merjenja Rubber Process Analyser (RPA 2000), kjer je potreben le okrogli preiskovanec, izsekan iz kavčukove plošče.

Kavčukom se vmešajo različni dodatki z namenom doseganja zelenih lastnosti končnega izdelka. S tem nastane kavčukova zmes, ki ima drugačne lastnosti kot surovi kavčuki.

Namen dela je določiti dinamične lastnosti, podane z dinamičnimi funkcijami, dinamičnim strižnim modulom in strižnim modulom izgub pri različnih pogojih frekvence in amplitude deformacije ter temperature. S tem je možno sklepati na predelovalne lastnosti kavčukov.

Izvedene so bile meritve dinamičnega strižnega modula in strižnega modula izgub v odvisnosti od frekvence in amplitude deformacije ter temperature.

2 Teoretični del

Kavčuki so viskoelastične snovi, torej imajo hkrati lastnosti tekočin in trdnih snovi, delo zunanjih sil pri deformaciji je deloma shranjeno v obliki potencialne elastične energije, deloma pa je disipirano. Snovne količine so odvisne od časa¹.

Vedenje viskoelastične snovi je linearno viskoelastično, če so snovne količine pri deformaciji funkcijsko neodvisne od deformacije ali deformacijske hitrosti².

Boltzmannovo načelo superpozicije predpostavlja, da so ob linearnosti odgovorov snovi na posamezne infinitezimalne zaporedne obremenitve, le-ti aditivni in neodvisni od obremenitvene in deformacijske zgodovine snovi³. Vsaka sprememba deformacije γ povzroči spremembo napetosti σ . Če se deformacija zvezno spreminja, velja enačba:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{d\gamma(t')}{dt'} G(t-t') dt', \quad (1)$$

pri čemer je

$$G(t-t') = \varphi(t-t') + G_{\infty} \quad (2)$$

$G(t-t')$ je strižni relaksacijski modul, $\varphi(t-t')$ relaksacijska funkcija ob času $t \geq t'$ in G_{∞} ravnovesni strižni modul. Ta integral se imenuje matematično integral Boltzmann-Volterra, fizikalno pa dedni integral, ker pove, kako je napetost v vsakem trenutku odvisna od pretečene zgodovine sprememb deformacij, to je od časa $t = -\infty$ do danega trenutka ob času t . Relaksacijski modul $G(t-t')$ predstavlja spominsko funkcijo. Relaksacijska funkcija $\varphi(t)$ je monotono pojemajoča funkcija in pojava proti vrednosti nič. Relaksacijski modul pa pojava proti ravnovesnemu modulu G_{∞} , ki je pri amorfnih kavčukih enak nič. Sicer pa je v splošnem G_{∞} vrednost relaksacijske funkcije pri pogoju $\varphi(\infty)=0$. Vrednost G_{∞} karakterizira napetost v snovi po končani relaksaciji.

Pri periodičnih deformacijah se deformacija in napetost harmonično spreminjata s časom. Z analizo periodičnih deformacij je mogoče s teorijo linearne viskoelastičnosti definirati dinamične funkcije. Pri periodičnih sinusnih deformacijah viskoelastičnih snovi deformacija zaostaja za napetostjo za fazni kot δ . Fazni kot in razmerje amplitud napetosti in deformacije σ_0/γ_0 sta snovni količini. Razmerje med disipirano in potencialno elastično energijo je podano z velikostjo faznega kota.

¹ Medka KRALJ-NOVAK, dipl.inž.fiz.
Sava, Razvojno-tehnološki inštitut
4000 Kranj, Škofjeloška 6

Pri meritvah z napravo RPA 2000 se merjeni vzorec na eni strani sinusno periodično strižno deformira z znano frekvenco in amplitudo deformacije, na drugi strani vzorca pa se meri navor, ki je sorazmeren napetosti v vzorcu.

Kompleksni zapis sinusnega spreminjanja deformacije in napetosti ima naslednjo obliko:

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (3)$$

in

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}, \quad (4)$$

kjer je $\gamma^*(t)$ kompleksna deformacija, $\sigma^*(t)$ kompleksna napetost in ω frekvenca deformacije.

Ker je kompleksni dinamični strižni modul G^* definiran kot razmerje $\sigma^*(t)/\gamma^*(t)$, sledi:

$$G^* = \frac{\sigma^*(t)}{\gamma^*(t)} = \frac{\sigma_0^*}{\gamma_0^*} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0^*}{\gamma_0^*} \cos\delta + i \frac{\sigma_0^*}{\gamma_0^*} \sin\delta \quad (5)$$

Modul G^* se lahko razdeli na dve komponenti, na dinamični strižni modul G' , ki je realna komponenta kompleksnega modula in je v fazi z vsiljeno deformacijo, in na strižni modul izgub G'' , ki je njegova imaginarna komponenta, in s faznim premikom 90° glede na vsiljeno deformacijo

$$G^* = G' + iG'' \quad (6)$$

Vrednost modula G' je merilo velikosti potencialne elastične energije na enoto volumna snovi v četrtini deformacijskega cikla, vrednost modula G'' pa je merilo za izgubljen delo. $\tan\alpha$ je razmerje med G'' in G' in se imenuje tangens izgub.

Oba modula sta odvisna od frekvence deformacije. Potek dinamičnih funkcij G' in G'' v odvisnosti od frekvence podaja **slika 1** (Ferryjeva razdelitev frekvenčnega območja za nezamrežen elastomer poli n-oktil-

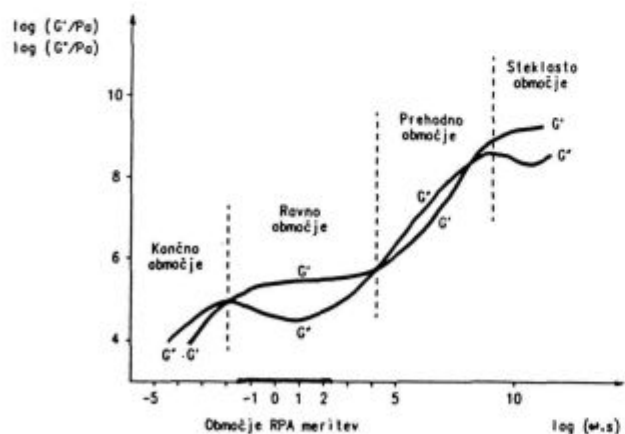
metakrilat pri 100°C)⁴. G' v celotnem frekvenčnem območju narašča, medtem ko G'' prehaja skozi lokalne maksimume in minimume, vendar v splošnem narašča. Pri določenih frekvencah se vrednosti G' in G'' izenačita in pri tej frekvenci se posamezno območje sklene. Od nižjih k višjim frekvencam si sledijo naslednja območja: končno, ravno, prehodno in steklasto.

V končnem območju imata G' in G'' razmeroma nizke vrednosti. Z naraščajočo frekvenco obe vrednosti naraščata, tangens izgub je v celotnem končnem območju večji od ena. Frekvence nihanja so dovolj majhne, da se molekule lahko preurejajo, vozli ne omejujejo njihovega gibanja, temveč delujejo kot drseče psevdovezi.

V ravnem območju se G' s frekvenco malo spreminja, v celotnem pa le rahlo narašča. Molekule kot celota ne preurejajo več konformacij dovolj hitro. Frekvenci lahko sledijo manjši deli molekul, npr. tisti med posameznimi vozli. Vozli delujejo kot sekundarne psevdovezi. Če so povprečne molske mase večje, se ravno območje začne pri nižjih frekvencah. V prehodnem in steklastem območju je tudi gibanje delov molekul omejeno. Pri zmesih z aktivnimi polnili se ravno območje začne pri nižjih frekvencah kot pri surovih kavčukih, ker je zaradi sekundarnih vezi, ki jih tvorijo aktivna polnila gibanje molekul bolj omejeno.

Dinamične lastnosti kavčukov in zmesi so odvisne tudi od temperature¹. Z naraščajočo temperaturo se povečuje prosti volumen in s tem gibljivost segmentov kavčukovih molekul, kar naj bi zmanjševalo vrednosti dinamičnih modulov. Klasične statistične teorije elastičnosti pa predvidevajo naraščanje dinamičnih modulov z naraščajočo temperaturo zaradi povečevanja entropije. Dejansko vedenje kavčukov in zmesi je odvisno od obeh nasprotujočih si vplivov.

Aktivna polnila tvorijo v zmesih mrežo sekundarnih vezi, ki delujejo ojačevalno, zato imajo polnjene zmesi bistveno večje vrednosti dinamičnih modulov.



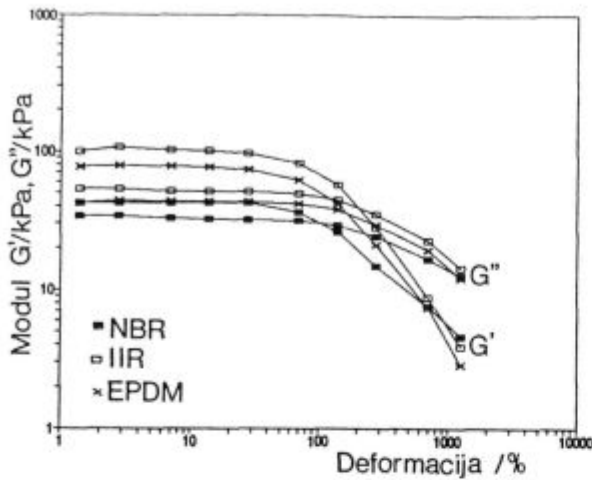
Slika 1: Ferryjev prikaz odvisnosti dinamičnih modulov značilnega nezamreženega polimera od frekvence po območjih. Na sliki je označeno območje meritev z napravo RPA 2000

Figure 1: Ferry's zones of viscoelastic behavior illustrated by dependence of dynamic modulus on frequency for uncrosslinked polymer. The RPA 2000 frequency range is marked on the frequency scale

3 Eksperimentalni del

V okviru eksperimentalnega dela so bile izvedene dinamične meritve za naravni kavčuk (NR) SMR CV 60, stiren-butadienska kavčuka (SBR-1 in SBR-2) Europrene 1500 G1, Ker 1500W, butadien-akrilonitrilni kavčuk (NBR) Krynac 27-50, polikloroprenski kavčuk (CR) Baypren 611, polibutadienski kavčuk (BR) Europrene cis, etilen-propilen-dienski kavčuk (EPDM) Dutral ter 6537, polizobutilen-izoprenski kavčuk (IIR) Ruski butyl 1675N in za standardne zmesi teh kavčukov brez vulkanizacijskih sredstev, mešanih po ustreznih standardih ISO in ASTM.

Meritve dinamičnih funkcij v odvisnosti od amplitude deformacije so bile izvedene v celotnem območju deformacij, to je do 1250% pri temperaturi 100°C in izbrani frekvenci 1 s^{-1} , ki je v ravnem območju. Odvisnosti od frekvence so bile merjene v območju od 0.03 s^{-1} do 200 s^{-1} pri temperaturi 100°C in pri dovolj majhni de-



Slika 2: Odvisnost dinamičnih modulov od amplitude deformacije pri frekvenci 1 s^{-1} in temperaturi 100°C za kavčuke NBR, EPDM in IIR.
 Figure 2: Dependence of dynamic modulus on strain at frequency 1 s^{-1} and temperature 100°C for rubbers NBR, EPDM and IIR

formaciji, da so bile meritve izvedene v območju linearne viskoelastičnosti.

Meritve temperaturne odvisnosti dinamičnih funkcij so bile narejene pri majhni deformaciji in frekvenci 1 s^{-1} v območju temperatur od 40°C do 180°C .

Vse te meritve so bile izvedene z napravo Rubber Process Analyser RPA 2000, firme Monsanto.

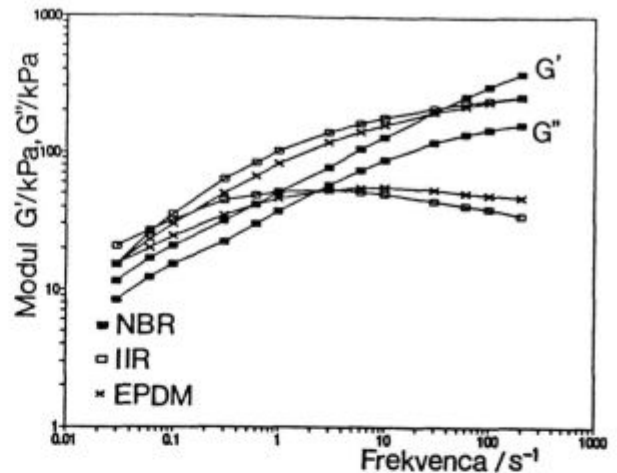
Porazdelitve molskih mas in ustrežna utežna povprečja molskih mas obravnanih kavčukov so bila določena z gelsko prepustnostno kromatografijo s tekočinskimi kromatografom LC-Hewlett-Packard 1090⁵.

4 Rezultati in razprava

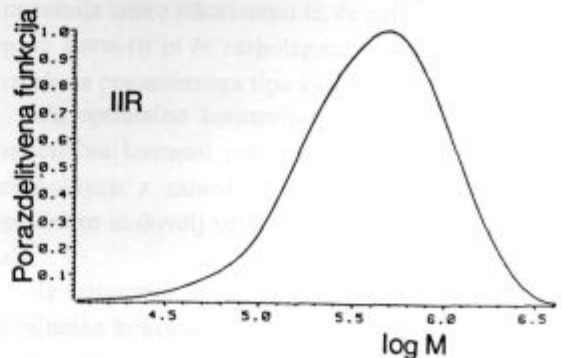
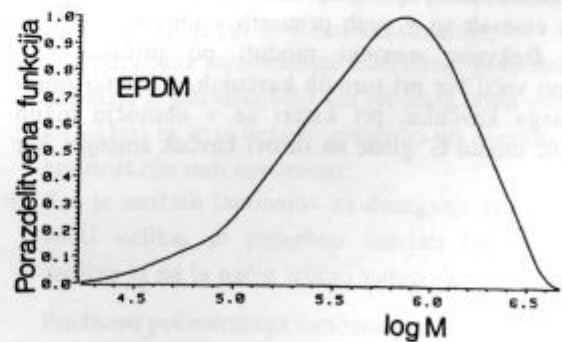
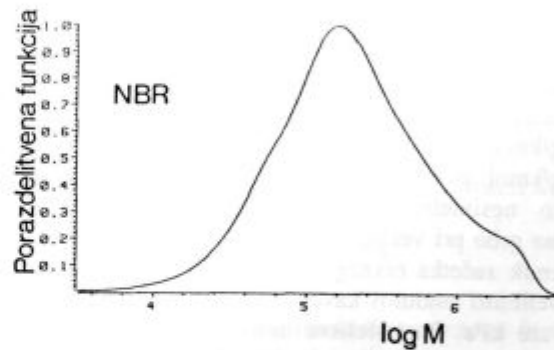
Rezultati meritev dinamičnih lastnosti v odvisnosti od deformacije dobro opredeljujejo območje linearne viskoelastičnosti, in sicer je to območje za kavčuke nekje do 20% deformacije (slika 2), medtem ko je za obravnane zmesi do 3% deformacije.

Rezultati meritev dinamičnih lastnosti v odvisnosti od frekvence za kavčuke (slika 3) kažejo, da velikosti in medsebojna razmerja modulov ustrezajo ravnemu frekvenčnemu območju, za nekatere kavčuke pa pri nizkih frekvencah preide ravno območje v končno območje.

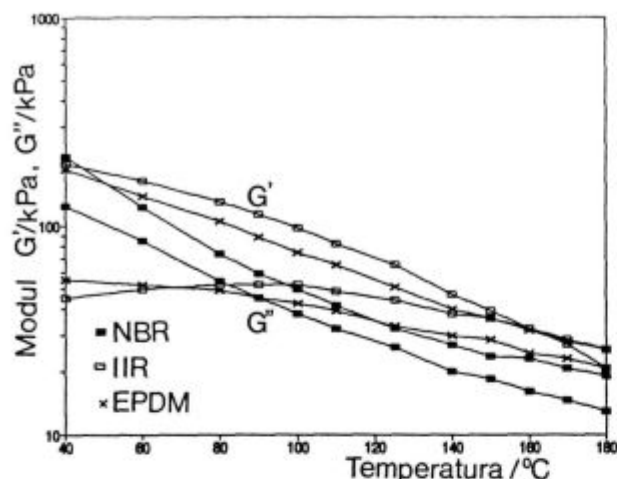
Rezultati potrjujejo, da se ravno območje začne pri nižjih frekvencah, če je povprečna molska masa kavčuka večja. Prehod v ravno območje je opažen pri CR kavčuku pri frekvenci 0.3 s^{-1} , povprečna utežna molska masa M_w tega kavčuka pa je $5.2 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$, pri IIR kavčuku pri frekvenci 0.06 s^{-1} , $M_w = 5.8 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$ in pri EPDM kavčuku pri frekvenci 0.03 s^{-1} , $M_w = 7.8 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$. Za BR kavčuk se vrednosti G' in G'' že skoraj izenačita pri frekvenci 0.06 s^{-1} , pri nižjih frekvencah pa ponovno pride do razhajanj teh dveh vrednosti, čeprav se glede na velikost $M_w = 6.0 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$ pri tej frekvenci pričakuje prehod v končno območje. Za kavčuke NR,



Slika 3: Odvisnost dinamičnih modulov od frekvence pri majhni amplitudi deformacije in temperaturi 100°C za kavčuke NBR, EPDM in IIR.
 Figure 3: Dependence of dynamic modulus on frequency at small strain and temperature 100°C for rubbers NBR, EPDM and IIR



Slika 4: Porazdelitev molskih mas za kavčuke NBR, EPDM in IIR.
 Figure 4: Molecular weight distributions for rubbers NBR, EPDM and IIR



Slika 5: Temperaturna odvisnost dinamičnih modulov pri majhni amplitudi deformacije in frekvenci 1 s^{-1} za kavčuke NBR, EPDM in IIR

Figure 5: Temperature dependence of dynamic modulus at small strain and frequency 1 s^{-1} for rubbers NBR, EPDM and IIR

SBR-1, SBR-2 in NBR se pričakuje prehod v končno območje pri frekvencah, ki so nižje od 0.03 s^{-1} , povprečne utežne molske mase teh kavčukov pa so: $8.2 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$, $5.7 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$, $5.2 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$ in $4.0 \cdot 10^5 \text{ kg/kmol}$, posebnost NR, SBR in NBR kavčukov je izrazito nesimetrična porazdelitev molskih mas z značilno grbo pri večjih molskih masah, kar tudi vpliva na premik začetka ravnega območja k nižjim frekvencam. Velikosti modulov kavčukov se gibljejo od deset do nekaj sto kPa. Porazdelitve molskih mas za kavčuke NBR, EPDM in IIR prikazuje slika 4.

Pri zmesih so v vseh primerih v območju nastavljenih frekvenc merjeni moduli po pričakovanjih bistveno večji kot pri surovih kavčukih, z izjemo zmesi naravnega kavčuka, pri kateri se v območju nižjih frekvenc modul G' glede na surovi kavčuk zmanjša, kar

se lahko pripisuje močnemu zmanjšanju molskih mas pri mešanju naravnega kavčuka⁶. Rezultati meritev zmesi ležijo v ravnem območju. Za dve zmesi je opažen pri dovolj nizki frekvenci prehod ravnega območja v končno, in sicer za NR zmes pri 0.1 s^{-1} in za IIR zmes pri 0.2 s^{-1} .

Z višanjem temperature dinamični moduli za kavčuke in zmesi v okviru temperatur merjenja v splošnem pojemajo (slika 5). Moduli zmesi so v območju temperatur vulkanizacij, to je od 130°C do 180°C , skorajda neodvisni od temperature.

5 Sklep

Določene so bile dinamične lastnosti kavčukov in zmesi v odvisnosti od amplitude deformacije, frekvence in temperature. Za kavčuke je bil določen vpliv velikosti utežnega povprečja molskih mas in porazdelitve molskih mas na dinamične lastnosti. Za zmesi pa je bila določena sprememba dinamičnih lastnosti glede na uporabljene surove kavčuke zaradi vgrajenih dodatkov in mešanja.

Prednost meritev dinamičnih lastnosti z napravo RPA 2000 so hitre meritve in enostavna priprava vzorca. Dobljeni eksperimentalni rezultati se dobro ujemajo s teoretičnimi predvidevanji.

6 Literatura

- ¹ J. D. Ferry: *Viscoelastic Properties of Polymers*, J. Wiley&Sons, New York, London, 1980, Ch.2, Ch.3, Ch.11
- ² I. M. Ward: *Mechanical Properties of Solid Polymers*, J. Wiley&Sons, New York-London-Sydney-Toronto, Ch.5
- ³ G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin: *Rheology of Polymers*, Mir publishers, Moscow, 1980, Ch.1
- ⁴ O. Kramer, J. D. Ferry, *Science and Technology of Rubber*, F. R. Eirich, Academic Press, New York, 1978, Ch.5
- ⁵ N. Trček, *Interno poročilo*, Sava Kranj, 1995
- ⁶ I. Kadivec: *Vpliv načina masticiranja na lastnosti NR kavčuka*, Magistrsko delo, Ljubljana 1993