

Značaj masenog protoka rastopa (MFR) kod masterbačeva

Jedno od svojstava koje se najčešće navodi, kako kod polimera, tako i kod masterbačeva je maseni protok rastopa (MFR). MFR, kod nas često nazivan i indeks rastopa ili melt indeks (MI), kao što je poznato, predstavlja protok izražen u gramima koji se izvrši u vremenu od 10 minuta kroz standardnu mlaznicu prečnika $2,0955 \pm 0,0051$ mm i dužine $8,000 \pm 0,025$ mm, primenom konstantnog pritiska putem klipa opterećenog sa 2,16 kg, a pri temperaturi od 190 °C. Postoje i varijante sa višim temperaturama, različitim opterećenjima i ponekad i drugim dimenzijama mlaznice. MFR predstavlja procenu prosečne molekulske mase polimera i obrnuto proporcionalnu vrednost viskozitetu rastopa. Poznavanje vrednosti MFR je od vitalnog značaja za prerađivače, koji se generalno posmatrano rukovode poznatim pravilom da se polimeri sa većom vrednošću MFR-a koriste za injekciono presovanje kao tečljiviji, a obrnuti slučaj je kod tehnike ekstrudiranja ili ekstruzionog duvanja. Mnogi faktori utiču na vrednost MFR kod polimera, kao što su distribucija molekulskih masa, prisustvo komonomera, stepen grananja osnovnog lanca i kristalnost.

Pored značaja MFR-a kod polimera, MFR masterbačeva je veoma bitan usled toga što ukazuje na relativnu mogućnost sa kojom se može vršiti distribucija aditiva tokom procesa kompaundiranja, ili prilikom prerade na tehnološkoj opremi za ekstrudiranje ili injekciono presovanje. Dok svi aditivi, uključujući i punila, imaju uticaj na tečljivost masterbačeva, pojedini aditivi imaju posebno veliki efekat.

Čađi imaju najviše naglašen uticaj, čak i kada se kao nosači za masterbačeve koriste veoma tečljivi polimeri. Dobijeni pigmentni koncentrat sa čađi poseduje malu ili nikakvu tečljivost pri merenjima pod standardnim uslovima, sa težinom od 2,16 kg. Iz ovog razloga se najveći broj merenja vrši korišćenjem veće težine (21,6 kg). Tako, na primer, tipični masterbač koji sadrži 40% čađi na PE-LD nosaču ima veoma različite vrednosti MFR-a pri temperaturi od 190 °C. Pri opterećenju od 2,16 kg MFR ima vrednost nižu

od 1, dok je sa težinom od 21,6 kg MFR oko 150 g/10 min. Ključni parametri čađi koji utiču na MFR su veličina čestica, hemijska struktura i površina čađi. MFR smese čađi i polimera raste



sa porastom sadržaja čađi, kao i sa smanjenjem veličine čestica čađi. Uža distribucija raspodele veličina čestica čađi vodi ka većem viskozitetu. Tako ojačavajuća funkcija čađi ograničava praktične nivoe do kojih mogu biti inkorporirani u termoplastični polimer. Iako postoje neki izuzeci, široko je prihvaćena gornja granica dodavanja od 50% za veličinu čestica od 60 nanometara, dok je limit od 40% za veličine čestica od 20 nanometara. Efekat veličine čestica na tečljivost u odnosu na nivo dodavanja čađi je dat na dijagramu.

Osnovna stvar je pravilan izbor masterbača za specifičnu primenu. Idealan izbor za specifičnu primenu je nalaženje masterbača koji poseduje MFR što je bliže moguće MFR-u osnovnog polimera. Ovo je relativno jednostavno rešiti u slučaju belih masterbačeva (na bazi titan-dioksida), kao i sa nekim aditivnim koncentratima. Problem nastaje kod crnih masterbačeva usled ojačavajuće prirode, kao što je već navedeno. Ukoliko masterbač treba da bude kompaundiran u osnovni polimer korišćenjem, na primer, opreme sa visokom silom smicanja, kao što su dvopužni ekstruder ili specijalni mešač, moguće je izabrati relativno nisku vrednost MFR-a osnovnog nosača i ipak postići odlično inkorporiranje i umešavanje. Prerađivači generalno slede ovu praksu pri proizvodnji kompaunda za cevi ili kablove, u cilju zadržavanja finalnih svojstava kompaunda.

Ukoliko dođe do slabe distribucije u slučaju istovremenog doziranja masterbača i osnovnog materijala pri procesu injekcionog presovanja ili ekstrudiranja (gde su sile smicanja na neki način niže nego u prethodnim slučajevima), prerađivač može posebno da podesi procesne uslove (kao što su npr. povećani povratni pritisak, korišćenje turbinskih mešača, itd.). Kako bi održao proizvodni kapacitet, prerađivač obično specificira masterbač koji je kompatibilan sa osnovnim materijalom i procesnim uslovima. Ukoliko je potrebno, mogući su i načini podešavanja u cilju povećanja MFR-a crnih masterbačeva.

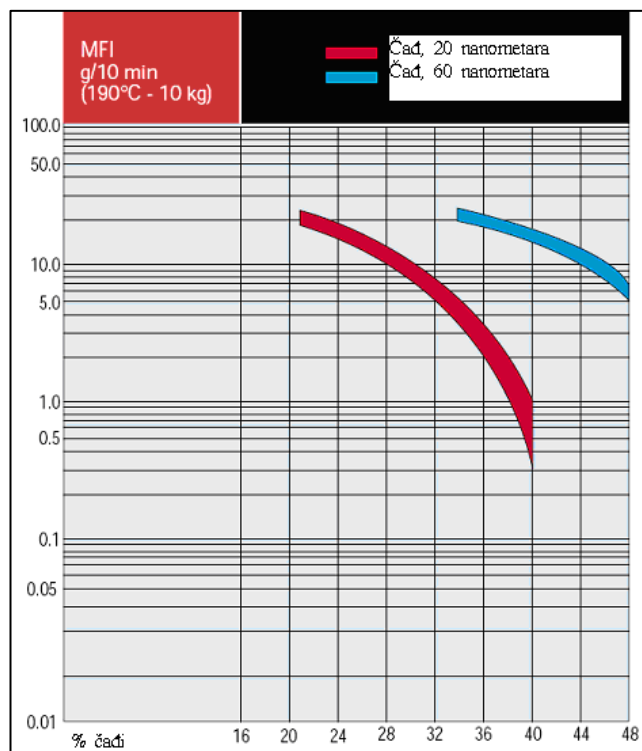
U tom cilju su moguća tri načina rada:

- Primena visoko tečljivog nosača masterbača;
- Slabije ojačavajući tip čađi;
- Primena aditiva za poboljšanje prerađljivosti.

Ukoliko nijedan od ovih načina nije prihvatljiv, potrebno je sniziti sadržaj čađi u masterbaču kao jedini preostali način. Na primer, korišćenje masterbača sa 25-30% umesto sa 40% ili 50%, može predstavljati rešenje. Kada se koristi kombinacija masterbačeva, visoka tečljivost jednog od njih može značajno da utiče na svojstva inkorporiranja drugih. Tako, na primer, pri proizvodnji filma za silažu, neki proizvođači dodaju poliiizobutileni i crni masterbač istovremeno. Tada dolazi do problema u distribuciji, jer prvi masterbač smanjuje silu smicanja u sistemu, pa se mora izvršiti respecifikacija crnog masterbača.

Belih masterbačeva na bazi titan-dioksida, masterbačevi sa inertnim punilima i aditivni masterbačevi (na primer UV-stabilizatori) utiču na preradu drugačije u odnosu na masterbačeve sa čađi. S obzirom da materijali kao što su

Svojstva tečljivosti masterbača sa čađi u polietilenu niske gustine sa MFR=2





titan-dioksid i kalcijum-karbonat ne poseduju značajniji efekat ojačavanja na materijal, mogu se meriti vrednosti MFR-a uz težinu od 2,16 kg, a moguće je mnogo lakše usklađivanje masterbača i polimera u pogledu MFR-a, čak i pri nivoima udela punila i do 80%.

Mnogi od aditiva koji se koriste za

aditivne masterbačeve su materijali sa niskom tačkom topljenja (UV-stabilizatori, slip agensi, kao što su oleamidi ili erucilamidi, antistatici) i mogu da se istope pre nego što noseći materijal stvori teškoće za proizvođača masterbača i značajno snizi efektivni MFR samog masterbača.

MFR predstavlja ključni uslov za uspešnu preradu polimernih materijala. Za sve dodatne informacije, mogu se pogledati sledeći standardi:

- ISO 1133 "Plastics - Determination of the Melt Mass-Flow Rate (MFR) and Melt Volume-Flow Rate (MVR) of Thermoplastics";
- JUS ISO 1133 "Određivanje masenog protoka rastopa (MFR) i zapreminskog protoka rastopa (MVR) termoplastičnih materijala";
- ASTM Standard D1238 "Standard Test Method for Flow Ratios of Thermoplastics by Extrusion Plastometer".

Optimizacija ekstruzionog duvanja šupljih tela na bazi poliolefina

Postoji više parametara koji su od velikog uticaja na postizanje dobrog kvaliteta šupljih tela na bazi poliolefina (polietilena i polipropilena) dobijenih tehnikom ekstruzionog duvanja. U tekstu se daje prikaz nekih od ključnih parametara, kao što su ciklus oblikovanja i bubrenje parisona.

Ciklus oblikovanja

Ciklus oblikovanja treba da bude što je moguće kraći, kako bi se postiglo maksimalno korišćenje opreme uz dobijanje proizvoda sa što je moguće manjim troškovima uz održavanje željenog kvaliteta. S obzirom da hlađenje utiče u najvećoj meri na dužinu trajanja ciklusa, smanjenje trajanja ciklusa oblikovanja se može postići sa smanjenjem temperature rastopa i/ili sniženjem temperature kalupa. Povećanje zapreminskog protoka vode za hlađenje kalupa doprinosi transferu toplote, a održavanje vlažnosti oko kalupa na niskom nivou smanjuje potrebu za dodatnim hlađenjem kalupa. Povećani pritisak razduvanja za rezultat ima da topli parison bolje prijanja na unutrašnju površinu kalupa, što ubrzava transfer toplote i dovodi do skraćenja trajanja ciklusa. Ponekad ciklus može da se smanji i separatnim hlađenjem parisona na mestu debljih sekcija (viška materijala na spoju kalupa). Što je veća gustina plastičnog materijala, to se brže dostiže temperatura na kojoj artikal postaje dovoljno krut i može da zadrži oblik prilikom izbacivanja iz kalupa. Uticaj gustine je, inače, najveći na nižim temperaturama oblikovanja.

Bubrenje parisona

Bubrenje parisona se sastoji od dve komponente, i to su: povećanje prečnika i povećanje mase parisona. U prvom slučaju, prečnik balona postaje veći od prečnika mlaznice ekstrudera. Povećanje mase se odvija za vreme kratkog perioda kada je kalup otvoren, a parison "curi" na dole. Parison može da se skupi po dužini, a njegovi zidovi tada postaju deblji. Određeno bubrenje, odnosno, povećanje prečnika parisona je neophodno, ali suviše veliko bubrenje povećava efekat tzv. "plisiranja". Jedini način za određivanje da li je bubrenje suviše veliko je testiranje materijala sa različitim karakteristikama bubrenja.

Povećanje mase treba minimizirati. To se može postići smanjenjem zazora mlaznice, ali je mali zazor veoma osetljiv na nečistoće. Uski zazor takođe za posledicu imaju veće smicanje, koje dovodi do većeg bubrenja prečnika parisona.

Problem bubrenja parisona može da bude rešen dobro projektovanom mlaznicom. Takođe, od velike važnosti je izbor poliolefina koji ima dobra svojstva bubrenja.

Vrednosti bubrenja sa slike 1 se mogu prikazati na sledeći način:

$$\text{Povećanje mase (\%)} = (C - A) / A \times 100$$

$$\text{Povećanje prečnika (\%)} = (D - F) / F \times 100$$

Osim modifikacija mlaznice, smanjenje bubrenja se može izvršiti podešavanjem sledećih parametara:

- ❖ Povećanjem temperature rastopa, što za rezultat ima smanjenje viskoziteta;
- ❖ Smanjenjem brzine ekstrudiranja, što rezultuje manjim orijentisanjem materijala;
- ❖ Korišćenjem poliolefina veće vrednosti MFR-a, odnosno, manjeg viskoziteta.

Primeri stepena bubrenja parisona za pojedine materijale su: polietilen visoke gustine PE-HD (Phillips) 15-40%; PE-HD (Ziegler) 25-65%; polietilen niske gustine PE-LD 30-65%; neplastifikovani PVC 30-35%; polistiren 10-20%.



Primene polietilena visoke gustine za duvana šuplja tela