

# Polimerek reológiája és szimulációs technikái (BMEGEPTNG02)



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR  
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK



**Szabó Ferenc**

2023



- **Az eddigiekben:**
  - **Kontinuummechanikai alapok**
  - **Megmaradási egyenletek**
  - **Jellemző mérési elrendezések**
  - **Mérési módszerek, kompenzációk**
- **➔ Mi legyen a mért adatokkal?**
  - **Táblázat?**
  - **Reológiai állapotegyenletek?**
- **Kontinuummechanikai megközelítésben a reológiai állapotegyenletek az anyagban ébredő feszültségállapot, deformáció és a deformációsebességek között teremtek kapcsolatot, vagyis az  $S$ ,  $D$  és a Cauchy, illetve Finger relatív deformációtenzorok egyike közötti összefüggést írja le.**



- **A kapcsolatot a feszültség és a deformáció, illetve a deformációsebesség között reológiaiilag mérhető, a hőmérséklettől, deformációtól, deformációsebességtől, (nyomástól, térhálósságtól, stb) anyagtulajdonság-függvények írják le.**
- **Legalább közelítőleg egydimenziós, stacioner áramlás esetén skalár függvény (folyástörvény) is alkalmazható.**
- **Egy-egy állapotegyenlet jellemzően csak egy anyag osztályra alkalmazható:**
  - **Tisztán viszkózus newtoni folyadékok**
  - **Tisztán viszkózus nem-newtoni folyadékok**
  - **Viszkoelasztikus folyadékok**
  - **Plasztikus anyagok (Bingham, Casson)**
  - **Plasztikus anyagok, határ igénybevétel felett elasztoplastikus deformációval**



- **Anyagi objektivitás elve: az állapotegyenleteket úgy kell megfogalmazni, hogy az anyagon létrehozott deformáció független legyen a választott koordinátarendszertől.**
- **→ Anyaggal együtt mozgó, deformálódó koordinátarendszerek alkalmazása**
- **→ Koordináta transzformációkkal szembeni invariancia (tenzoros felírásmód!)**



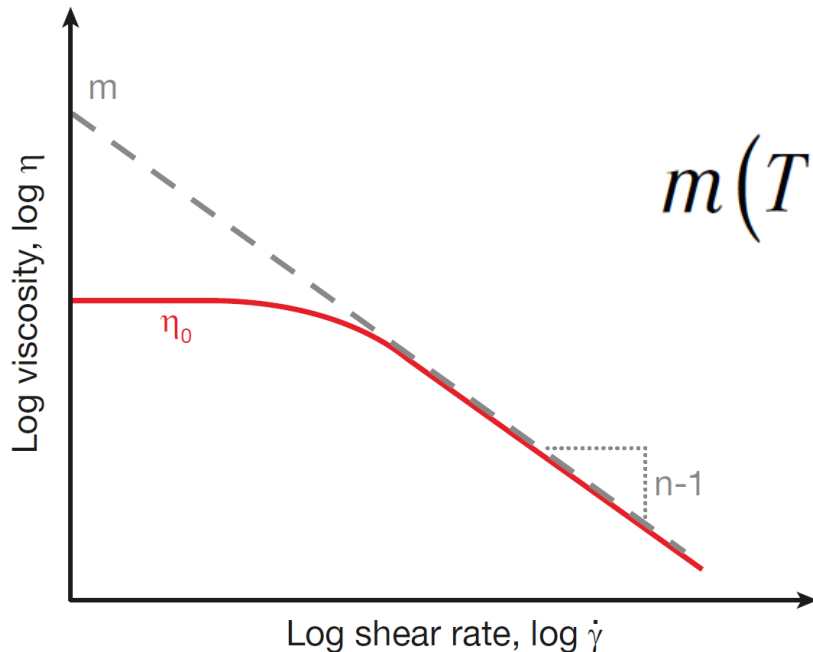
- **Tisztán viszkózus modellek (GNF)**
  - Newtoni folyadékok
  - Hatványtörvény
  - Carreau modell
  - Cross-WLF modell
- **Lineárisan viszkoelasztikus modellek – Kis deformációk**
  - Pl. Maxwell modell, Kelvin-Voight modell, stb.
  - Általánosított ...
  - → Polimer anyagtudomány
- **Nem lineárisan viszkoelasztikus modellek – Nagy deformációk**
  - Integrál modellek
  - Differenciál modellek
  - → példa: együttforgó Maxwell modell



- **A polimer ömledékek alapvetően a nemlineárisan viszkoelasztikus anyagok csoportjába tartoznak, ennek ellenére gyakran megengedhető közelítés a rugalmas komponensek elhanyagolása és a tisztán viszkózus modellek alkalmazása**
- **A feszültségállapot független az előélettől, csak a megfigyelés időpontjában jellemző deformációsebességnek van hatása**
- **Alkalmazhatók ha:**
  - **Az áramlás teljes mértékben kialakult és,**
  - **Stacioner és,**
  - **Egyszerű és,**
  - **Egy dimenziós.**
- **Komplexebb esetekre, ha  $De \ll 1$**



- A feldolgozás során jellemző nyírósebesség tartományt jól jellemzi
- Kis nyírósebesség esetén nem jelenik meg newtoni plató, a viszkozitást túlbecsüli
- Nagyon nagy nyírósebesség esetén a viszkozitás 0-hoz tart
- Nyomás, hőmérséklet hatása???

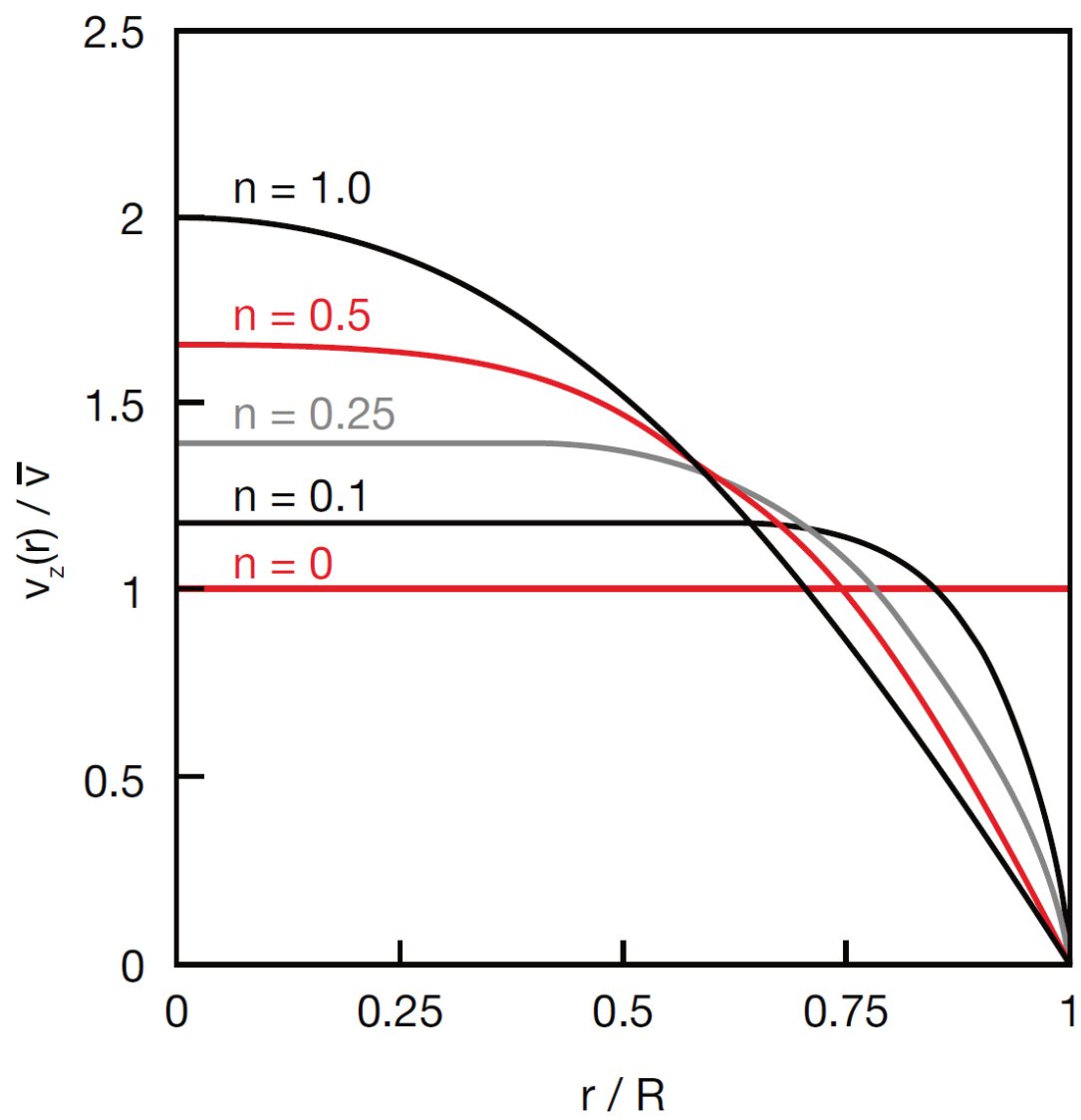


$$m(T) = m_0 \cdot \exp[-a(T - T_0)]$$

$$\eta = m(T) \dot{\gamma}^{n-1}$$

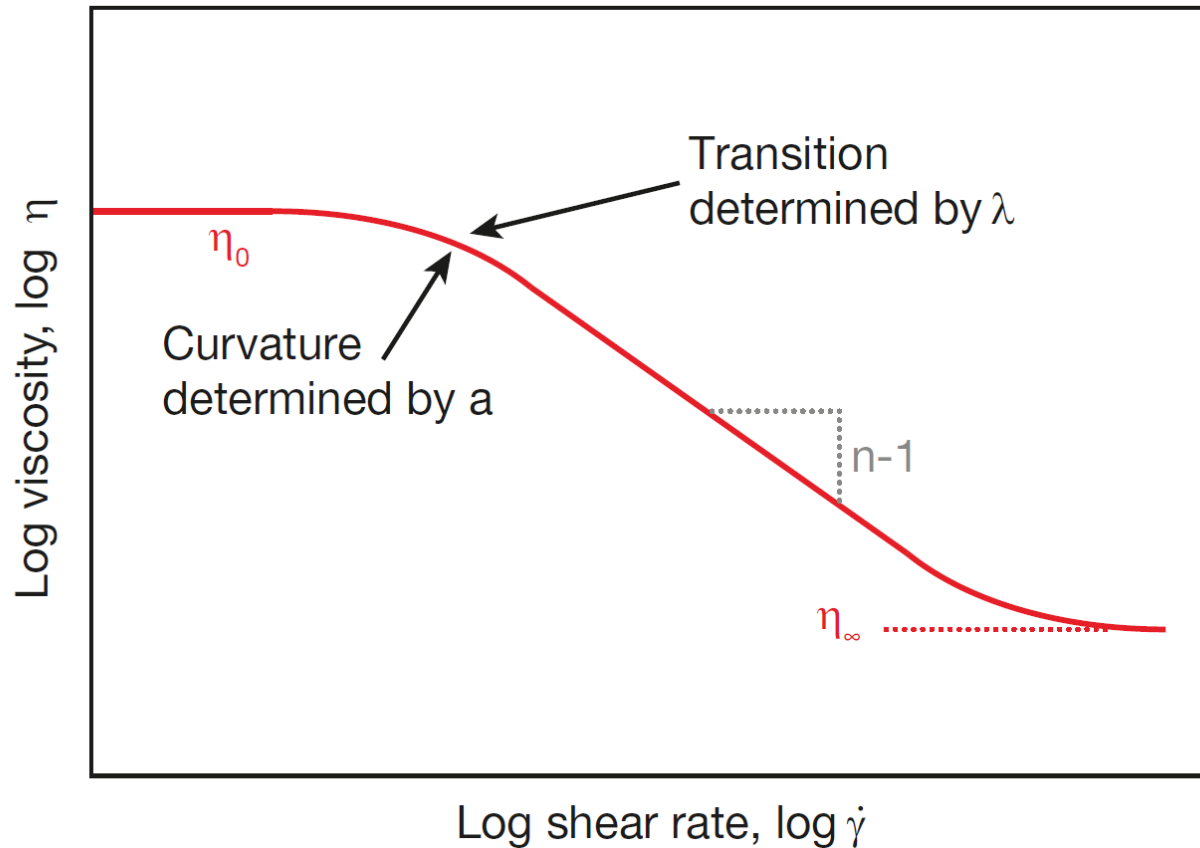


# Hatványtörvény





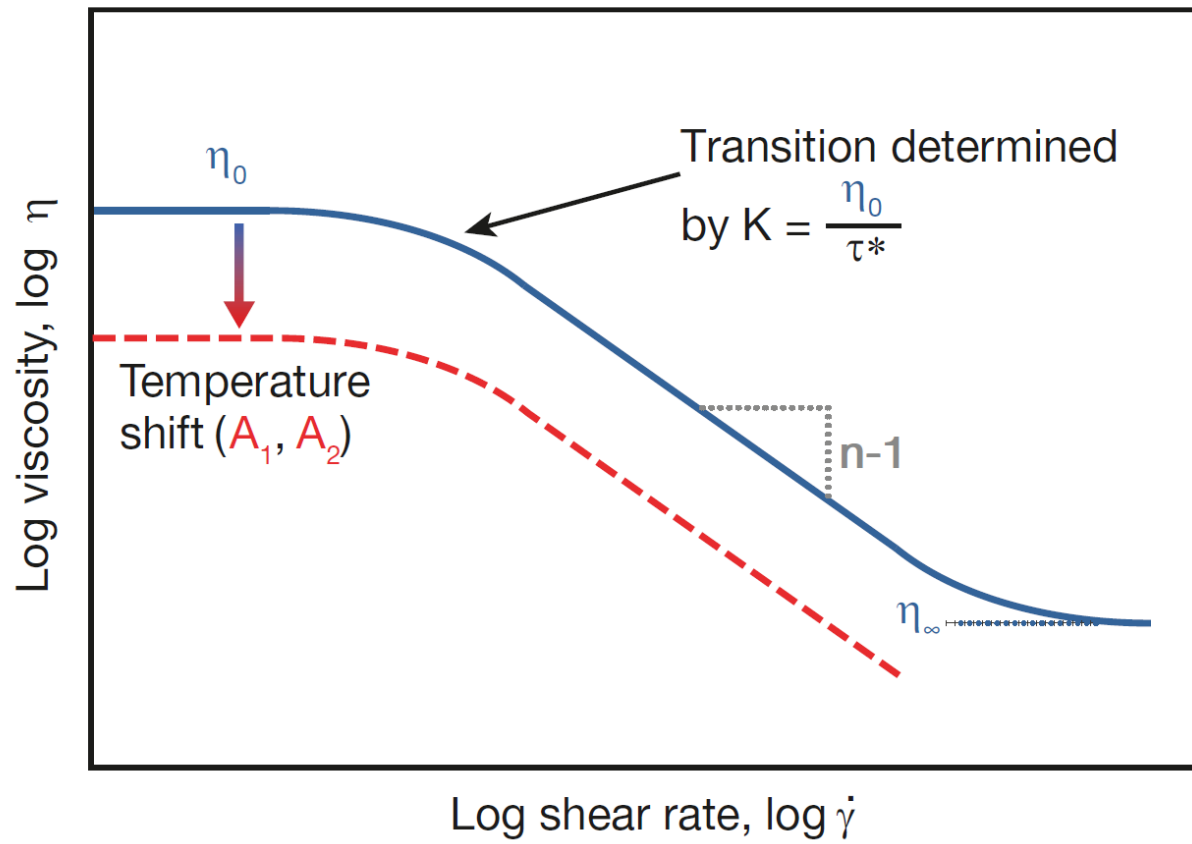
$$\frac{\eta_{\dot{\gamma}} - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \left(1 + |\lambda \dot{\gamma}|^a\right)^{\frac{(n-1)}{a}}$$





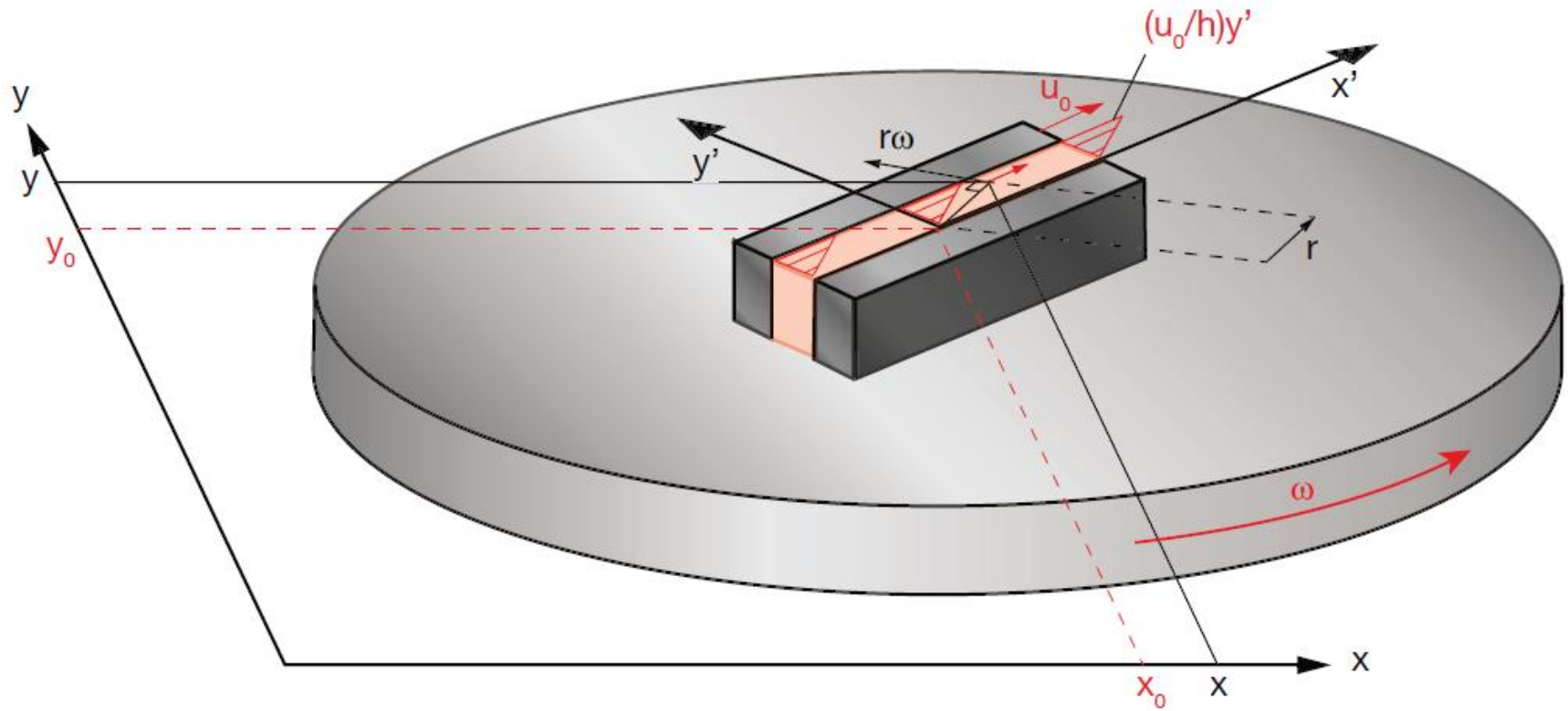
# Cross-WLF modell

$$\frac{\eta_{\dot{\gamma}} - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (K \cdot \dot{\gamma})^{1-n}} \quad \eta_0(T) = D_1 \cdot \exp \left[ \frac{A_1 (T - D_2)}{A_2 + T - D_2} \right]$$





- **Tisztán viszkózus modellek (GNF)**
  - Newtoni folyadékok
  - Hatványtörvény
  - Carreau modell
  - Cross-WLF modell
  
- **Lineárisan viszkoelasztikus modellek – Kis deformációk**
  - Pl. Maxwell modell, Kelvin-Voight modell, stb.
  - Általánosított ...
  - ➔ Polimer anyagtudomány
  
- **Nem lineárisan viszkoelasztikus modellek – Nagy deformációk**
  - Integrál modellek
  - Differenciál modellek
  - ➔ példa: együttforgó Maxwell modell



- **Egyszerű nyíró igénybevétel**
- **Forgatható asztalon**
- **Maxwell modell alkalmazása**
- **$x' y'$  koordinátarendszer  $\omega$  szögsebességgel forog**



- **Maxwell modell tenzoros formában:**

$$\underline{\underline{\tau}} + \lambda \frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{\tau}} = -\eta_0 \underline{\underline{\dot{\gamma}}}$$

- **Az  $x'$  és  $y'$  koordinátarendszeren belül a sebességmező csak  $y'$  függvénye**

$$u(y') = \frac{u_0}{h} y'$$

- **A forgásból adódó sebesség**

$$U = r \omega$$

- **A koordináta rendszerek közötti átszámítás**

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \omega t & \sin \omega t \\ -\sin \omega t & \cos \omega t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x - x_0 \\ y - y_0 \end{pmatrix}$$

- **Ezzel a sebesség komponensek a globális koordináta rendszerben:**

$$u_x = \frac{u_0}{h} \left[ -\sin \omega t \cos \omega t (x - x_0) + \cos^2 \omega t (y - y_0) \right] - \omega (y - y_0)$$

$$u_y = \frac{u_0}{h} \left[ -\sin^2 \omega t (x - x_0) + \cos \omega t \sin \omega t (y - y_0) \right] - \omega (x - x_0)$$

- **Így a deformációsebesség tenzor**

$$\underline{\underline{\dot{\gamma}}} = \begin{pmatrix} -\sin 2\omega t & \cos 2\omega t & 0 \\ \cos 2\omega t & \sin 2\omega t & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{u_0}{h}$$

- **A deformációsebesség függ a szögsebességtől... Nem kéne!**



- **Behelyettesítve a Maxwell modell integrál alakjába**

$$\underline{\underline{\tau}}(t) = \int_0^t G(t-t') \begin{bmatrix} -\sin 2\omega(t-t') & \cos 2\omega(t-t') & 0 \\ \cos 2\omega(t-t') & \sin 2\omega(t-t') & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \frac{u_0}{h} dt'$$

- **Mivel t=0 időpontban a koordinátarendszerek fedésben vannak:**

$$\tau_{xy} = \int_0^t G(t') \cos 2\omega(t') dt' \frac{u_0}{h} = \eta \frac{u_0}{h}$$

- **A viszkozitás függ a szögsebességtől... Nem kéne!**
- **A lineárisan viszkoelasztikus Maxwell modell nem objektív, de azzá tehető együttforgó derivált (pl. Jaumann derivált) alkalmazásával.**

$$\underline{\underline{\tau}}_{(0)} = \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}t} \underline{\underline{\tau}} = \frac{D}{Dt} \underline{\underline{\tau}} + \frac{1}{2} \{ \underline{\underline{\omega}} \cdot \underline{\underline{\tau}} - \underline{\underline{\tau}} \cdot \underline{\underline{\omega}} \}$$

- **Parciális derivált helyett Jaumann derivált alkalmazása**

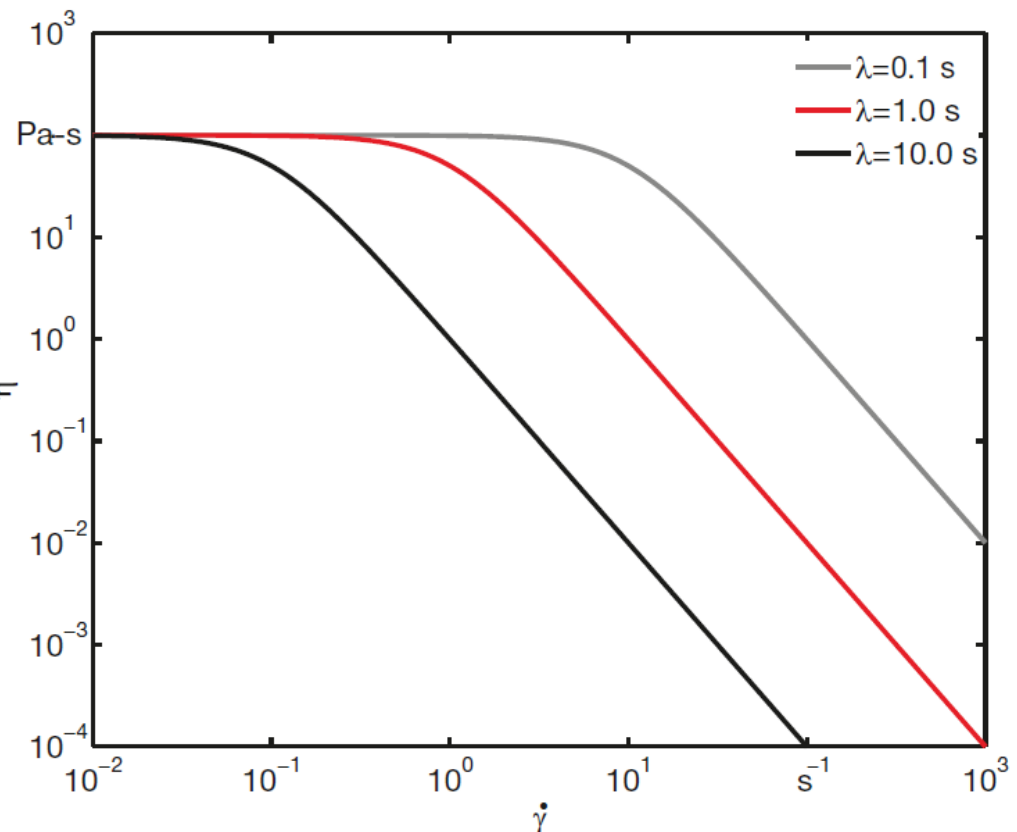
$$\underline{\underline{\tau}} + \lambda_0 \frac{D}{Dt} \underline{\underline{\tau}} = -\eta_0 \underline{\underline{\dot{\gamma}}}$$

- **Nyíró feszültség és viszkozitás:**

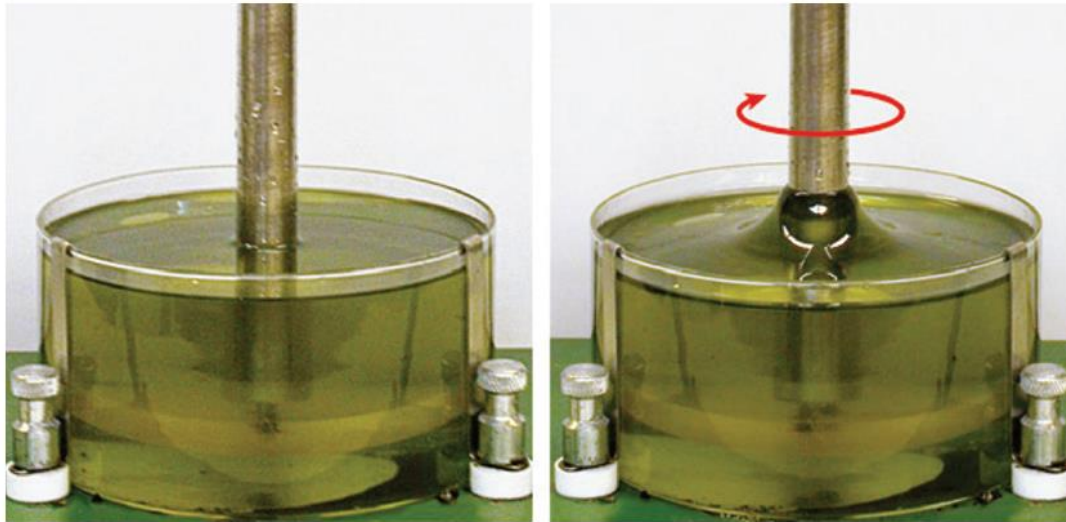
$$\tau_{yx} = \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{1 + \lambda_0^2 \dot{\gamma}^2}$$

$$\eta(\dot{\gamma}) \equiv \frac{-\tau_{yx}}{\dot{\gamma}} = \frac{\eta_0}{1 + \lambda_0^2 \dot{\gamma}^2}$$

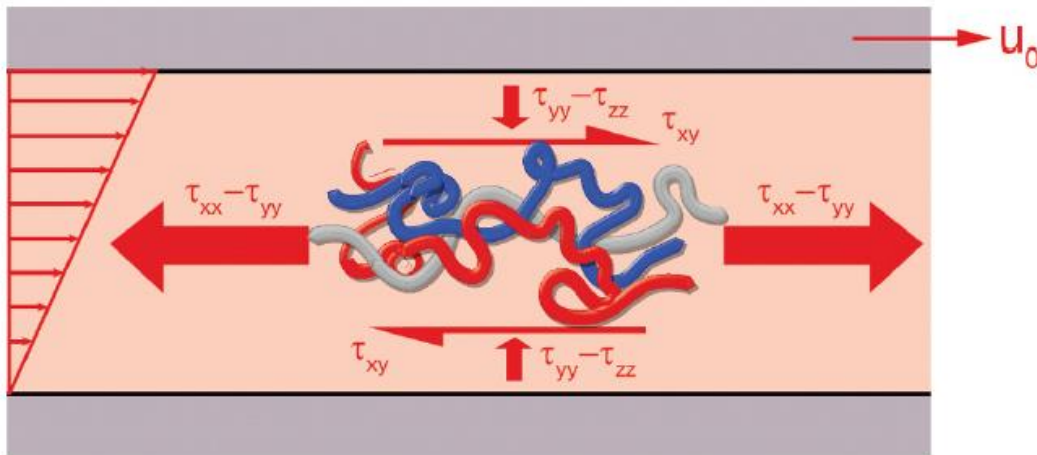
- **Nyírásra vékonyodó jelleg Newtoni platóval**







- **Síklapok között:**



$$N_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy} = \psi_1(\dot{\gamma}, T) \dot{\gamma}_{xy}^2$$

$$N_2 = \tau_{yy} - \tau_{zz} = \psi_2(\dot{\gamma}, T) \dot{\gamma}_{xy}^2$$

➔ **Két további anyagjellemző a viszkozitás mellett**

- A modell a normálfeszültségek különbségeit is kezeli:

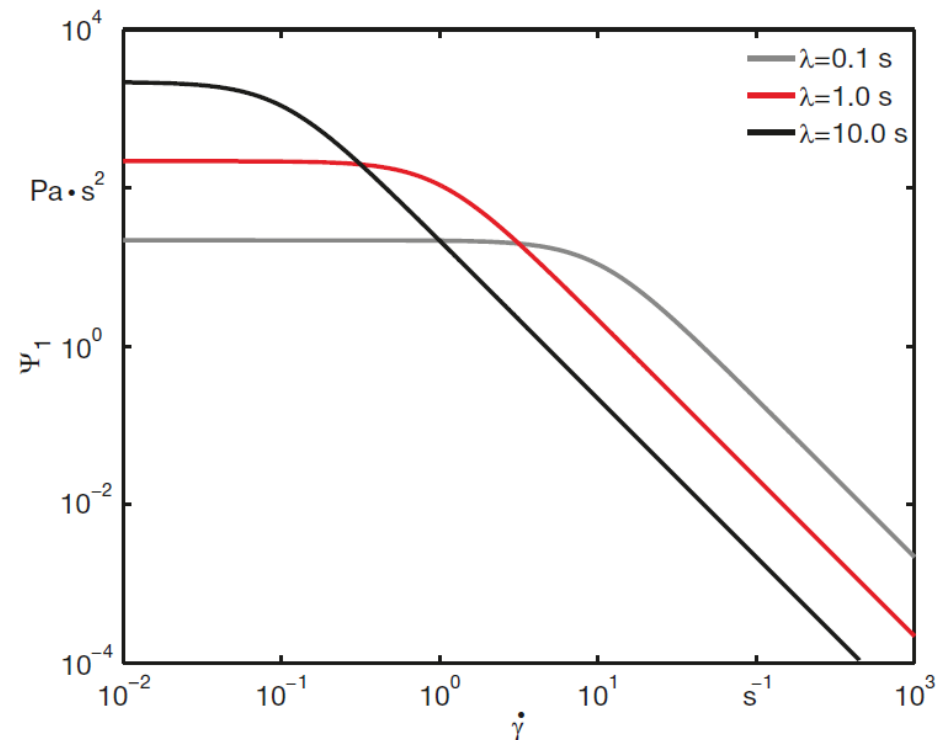
$$N_1 = 2\lambda_0 \dot{\gamma} \tau_{yx} \quad N_1 = \frac{-2\eta_0 \lambda_0 \dot{\gamma}^2}{1 + \lambda_0^2 \dot{\gamma}^2}$$

- A normálfeszültség különbségek együtthatói:

$$\Psi_1 = \frac{-2\eta_0 \lambda_0}{1 + \lambda_0^2 \dot{\gamma}^2} = 2\lambda_0 \eta(\dot{\gamma})$$

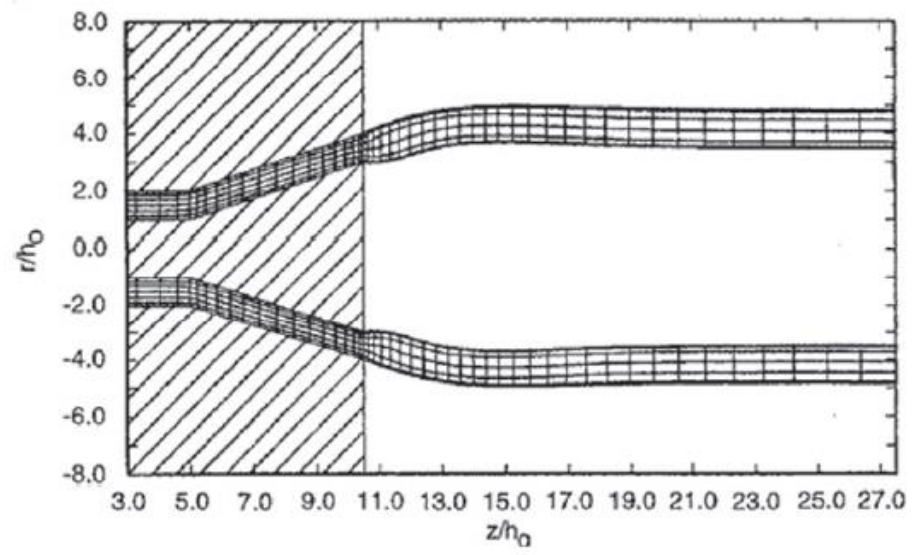
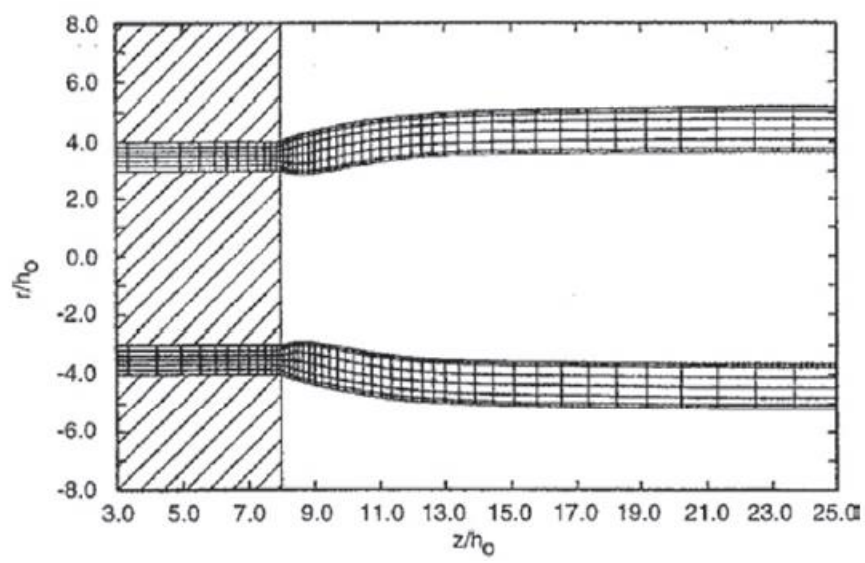
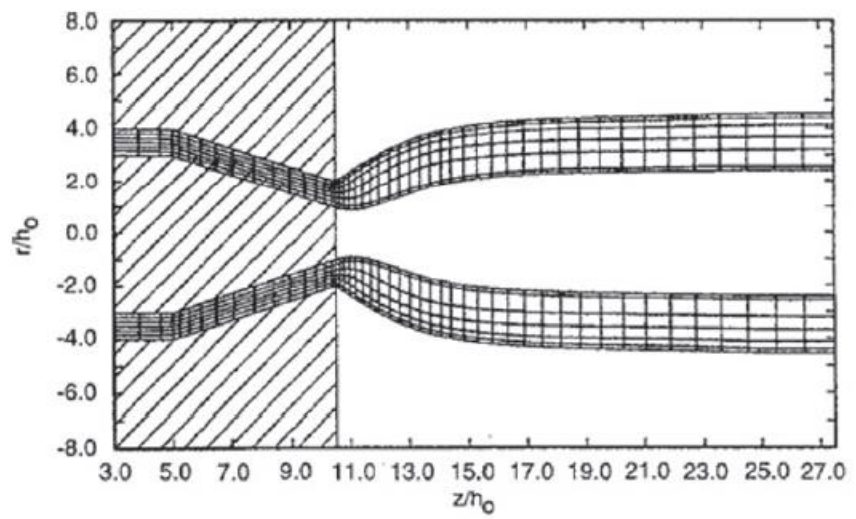
$$\Psi_2 = -0.5\Psi_1$$

- A modell a valósághoz képest túlbecsüli az értékeket





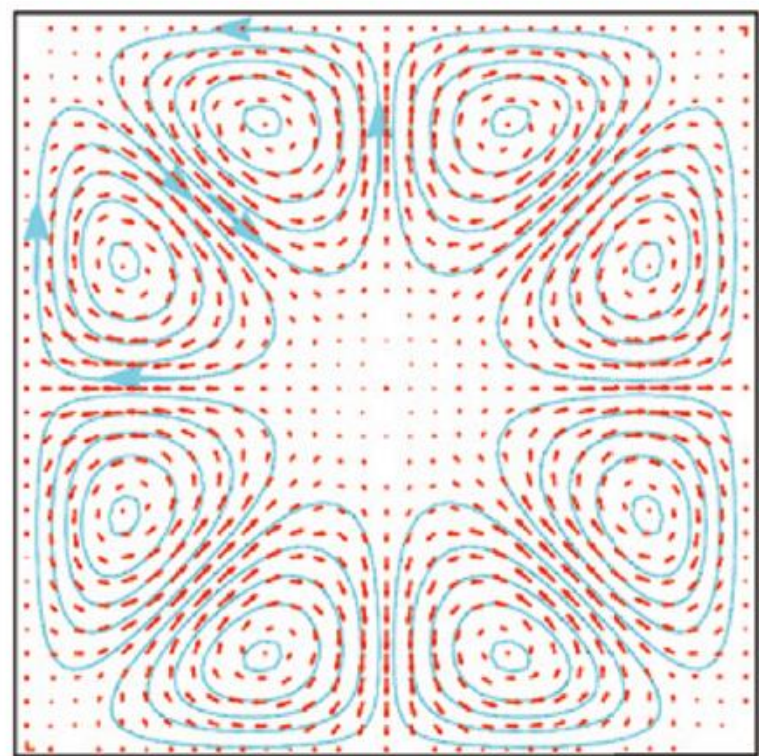
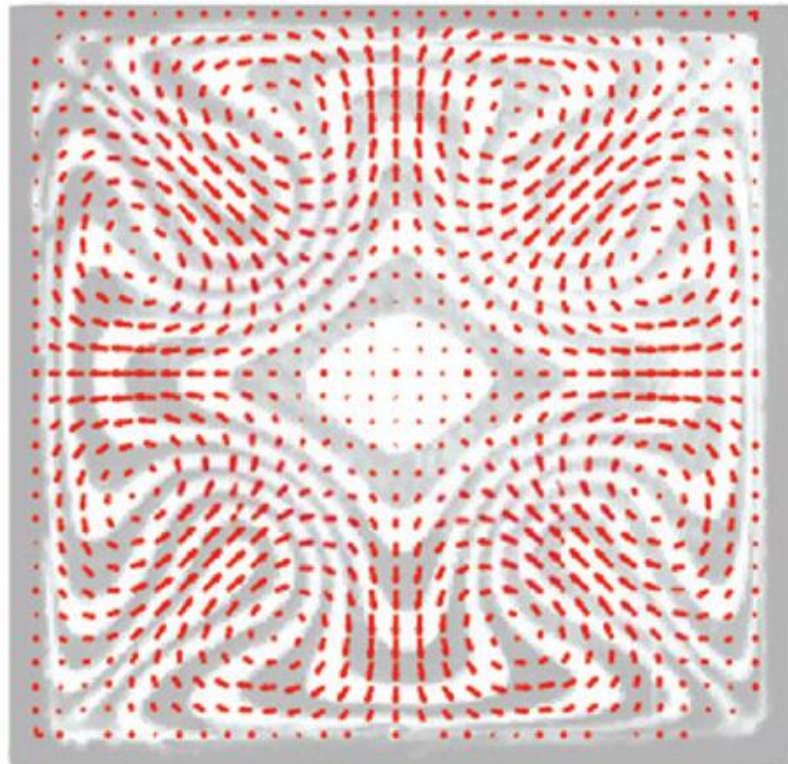
# Extrúzió – kilépő anyagáram alakja







# Extrúzió - cirkuláció



→ RFM solution  
Experimental results

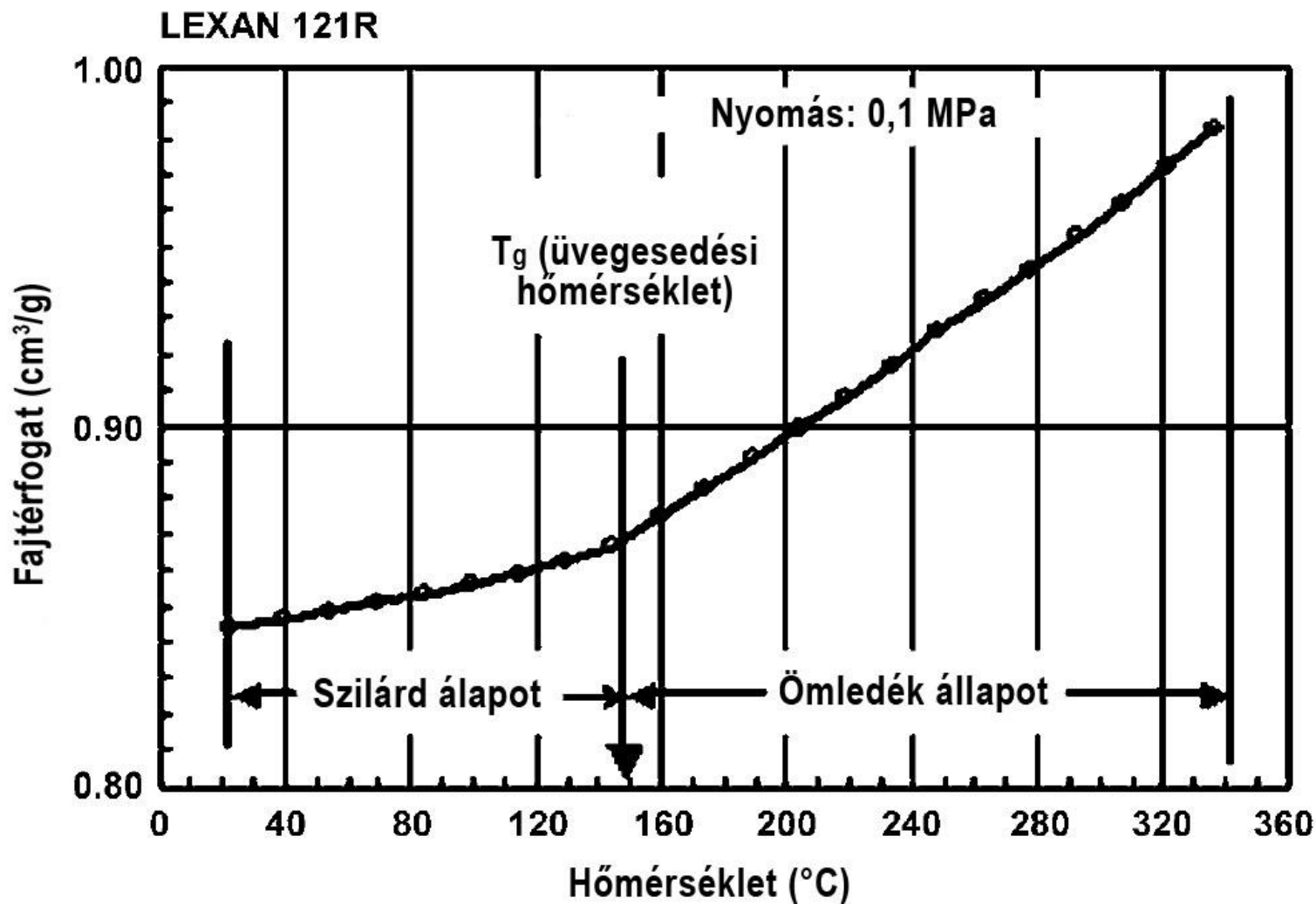
— FEM solution  
→ RFM solution



- **Deformáció**
  - Formaváltozás
  - **Térfogatváltozás**
- **Reológiai probléma**
  - Ismeretlenek:  $v_x, v_y, v_z, \eta, p, T, \rho$
  - **→ Megoldás:**
    - Impulzus egyenlet, 3 irányban
    - Folytonosság
    - Energia egyenlet
    - Reológiai állapotegyenlet
    - **Fizikai állapotegyenlet**

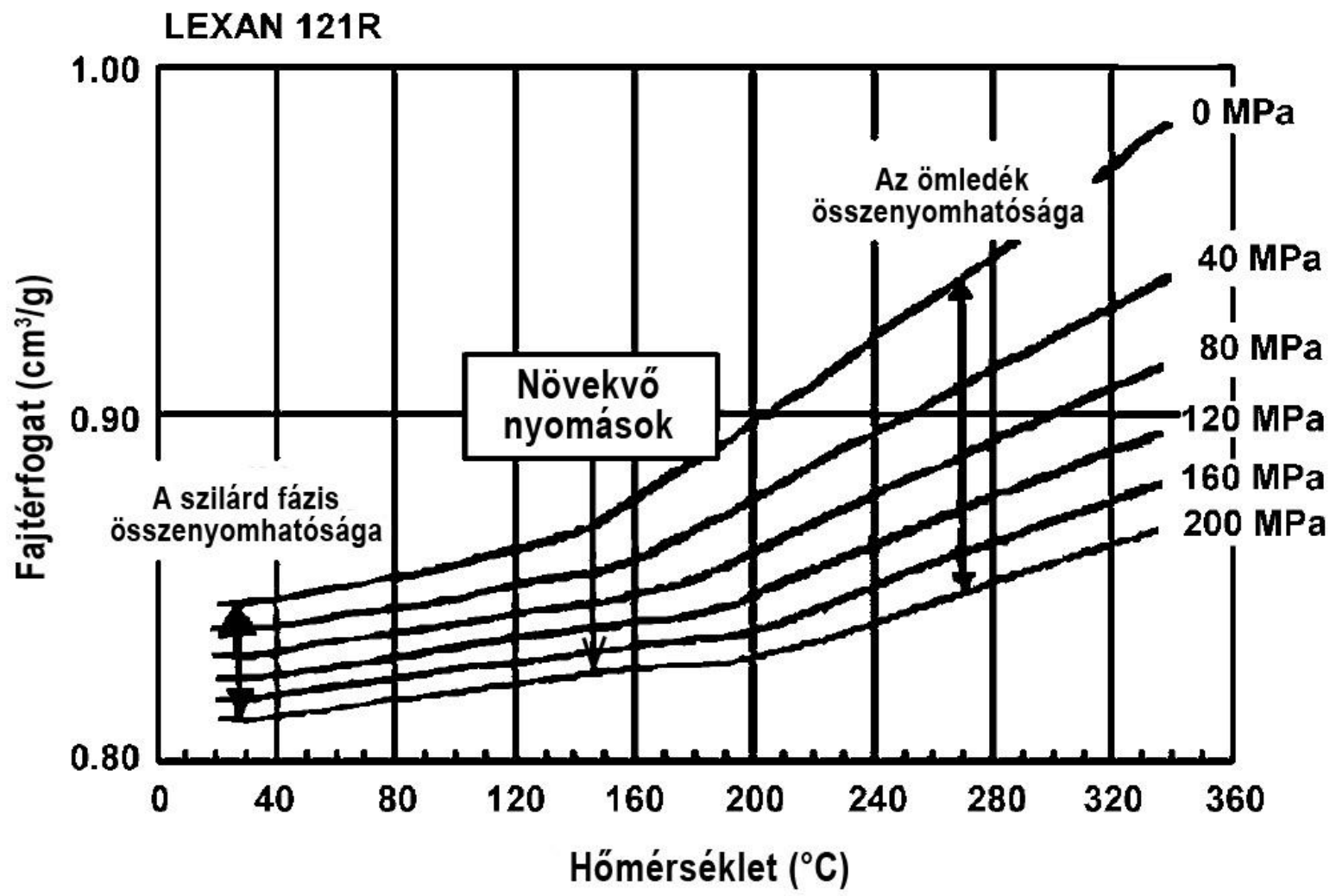


# pVT diagramm





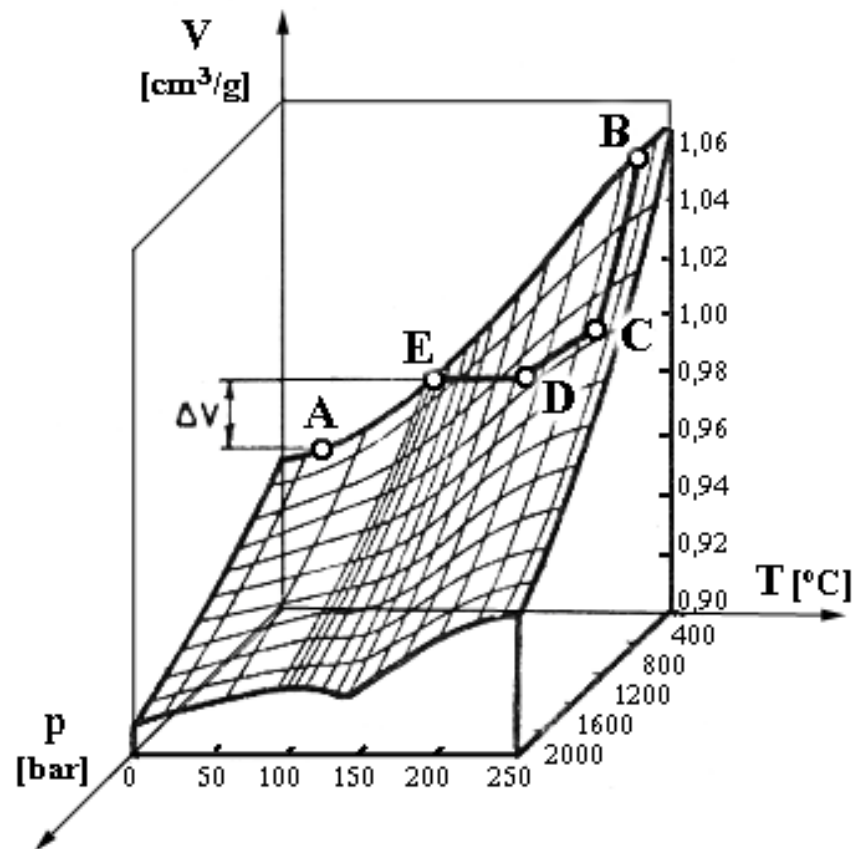
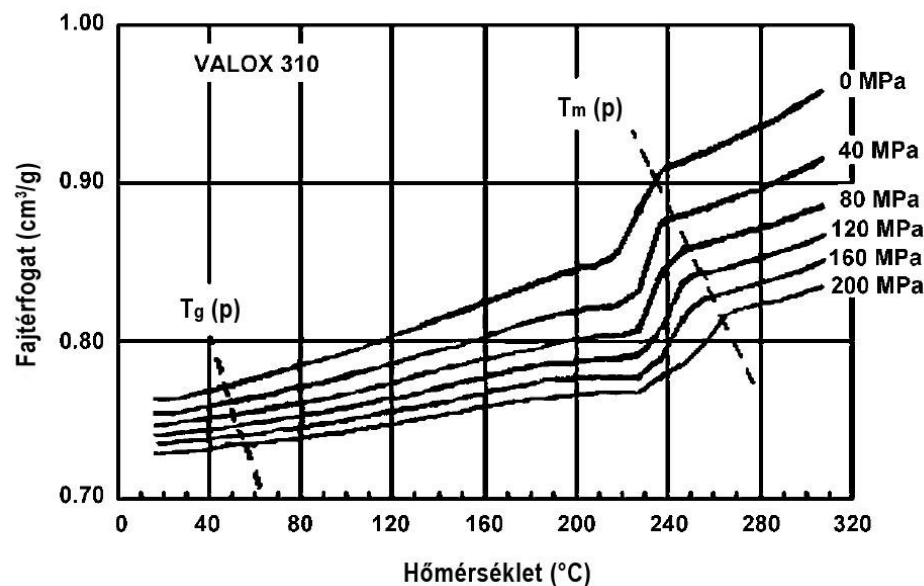
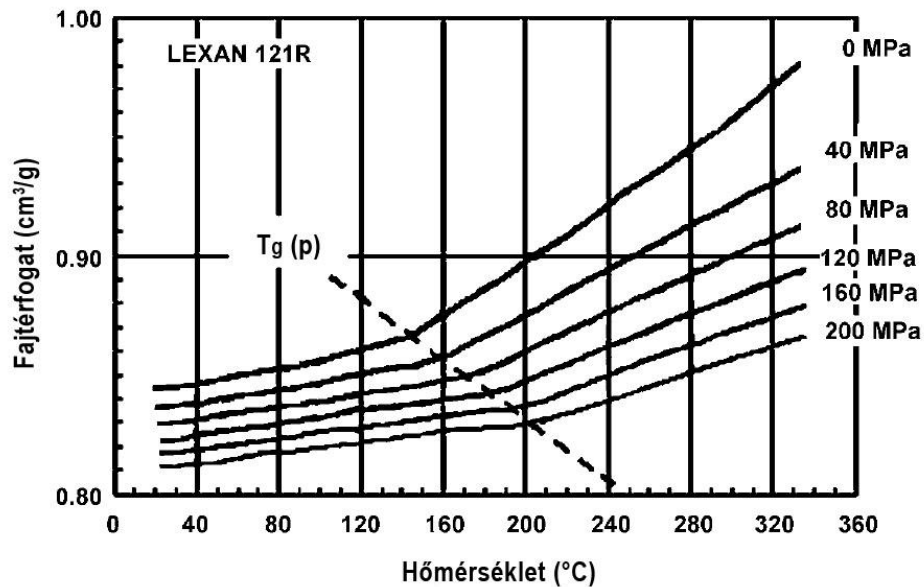
# pVT diagramm







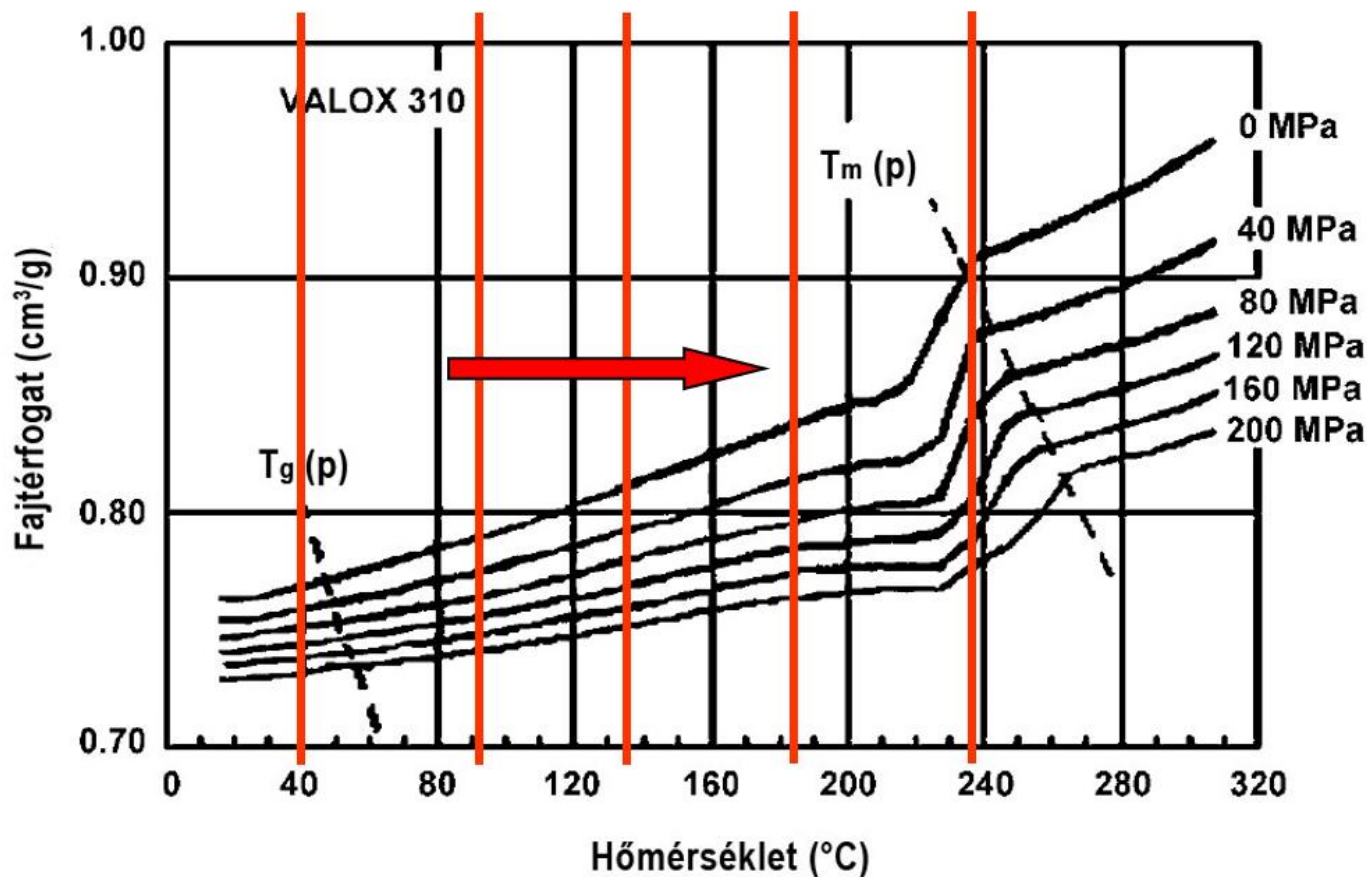
# pVT diagramm



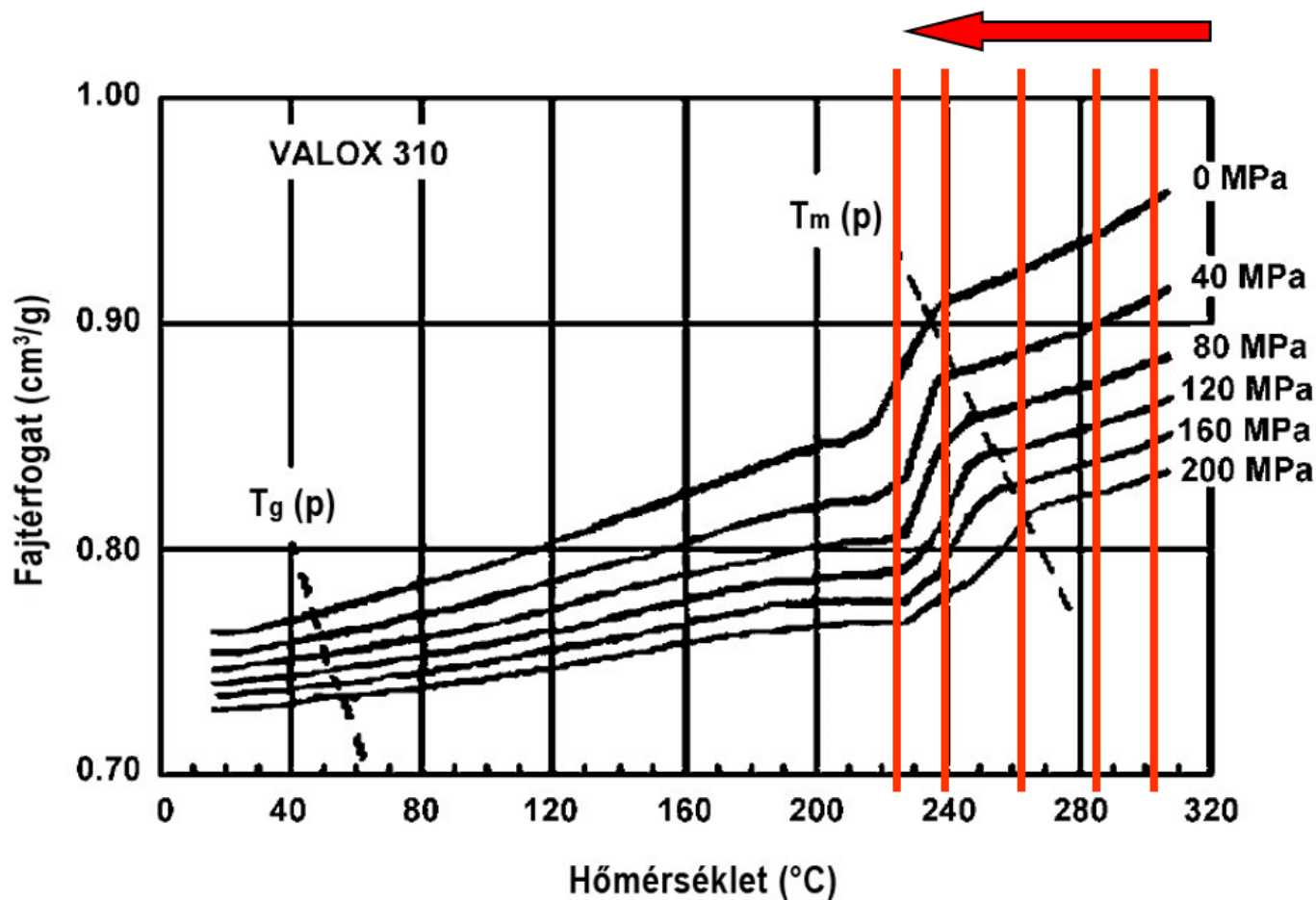




- **Az elméletileg megvalósítható mérési módok a következők:**
  - 1.: Állandó hőmérsékleten végzett összenyomás úgy, hogy a beállított mérési hőmérsékletek rendre emelkednek.
  - 2.: Állandó hőmérsékleten végzett összenyomás úgy, hogy a beállított mérési hőmérsékletek rendre csökkennek.
  - 3.: Izobár fűtés: A fajtérfogatot állandó nyomásokon mérik, konstans fűtési sebesség mellett.
  - 4.: Izobár hűtés: A fajtérfogatot állandó nyomásokon mérik, konstans hűtési sebesség mellett.
- **Az alakadást követően szilárdulás → fűtés: nem megfelelő**



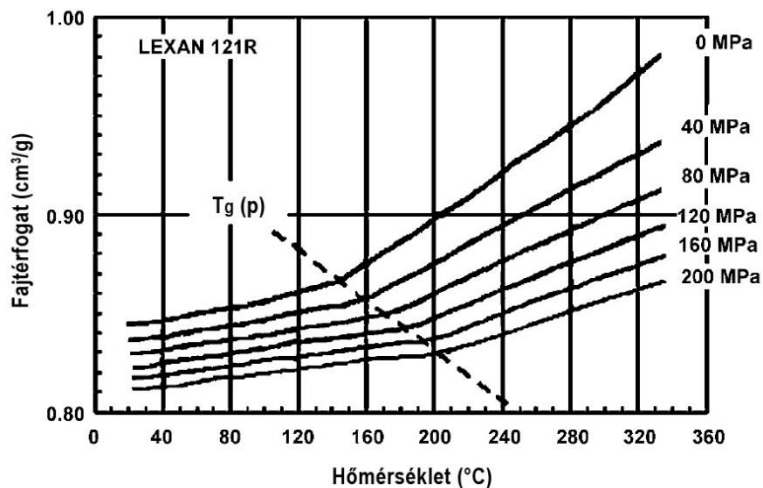
- Pontatlanság: egy olvadási hőmérséklet, a legkisebb alkalmazott nyomáshoz tartozó



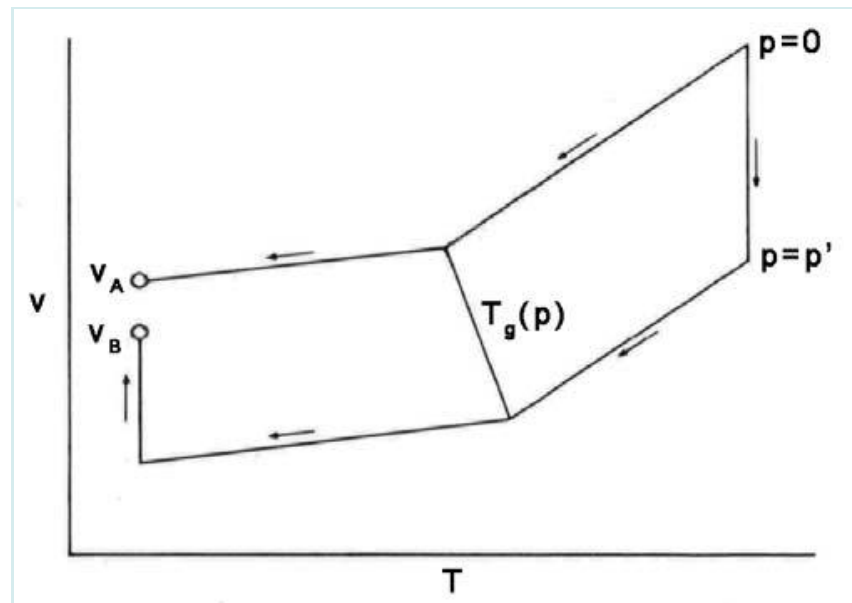
- **Pontatlanság: egy kristályosodási hőmérséklet, a legnagyobb alkalmazott nyomáshoz tartozó**



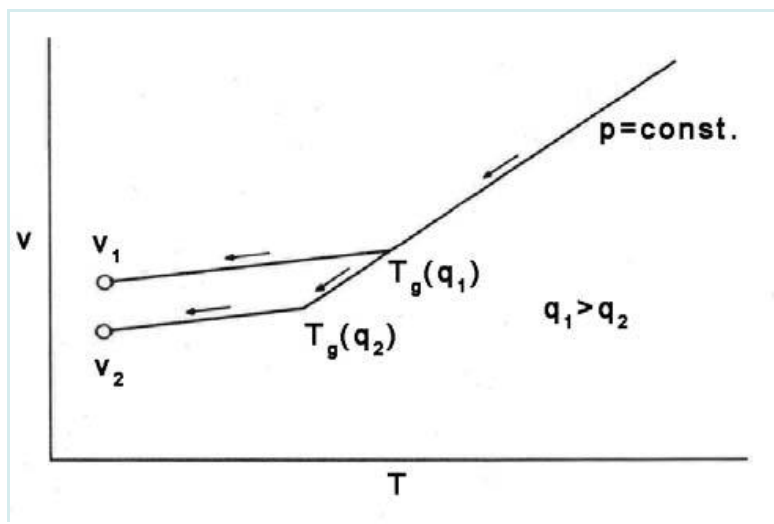
# pVT diagramm – amorf anyag



- Előélet hatása?

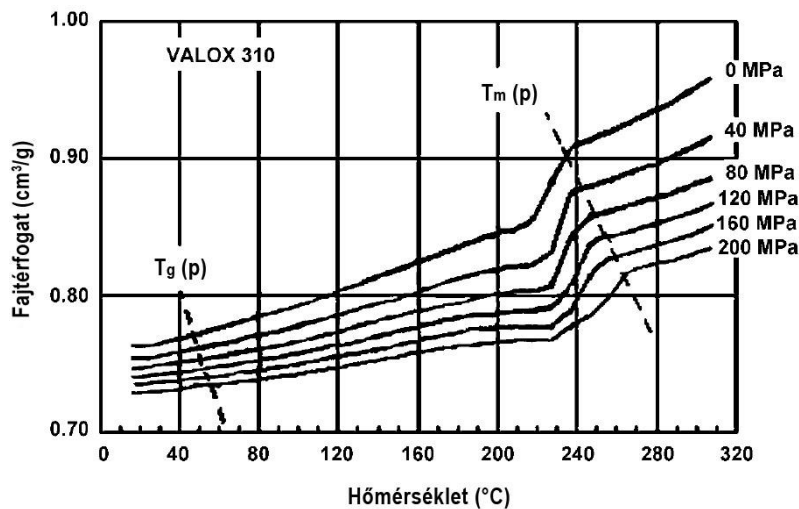


- Hűtési sebesség?



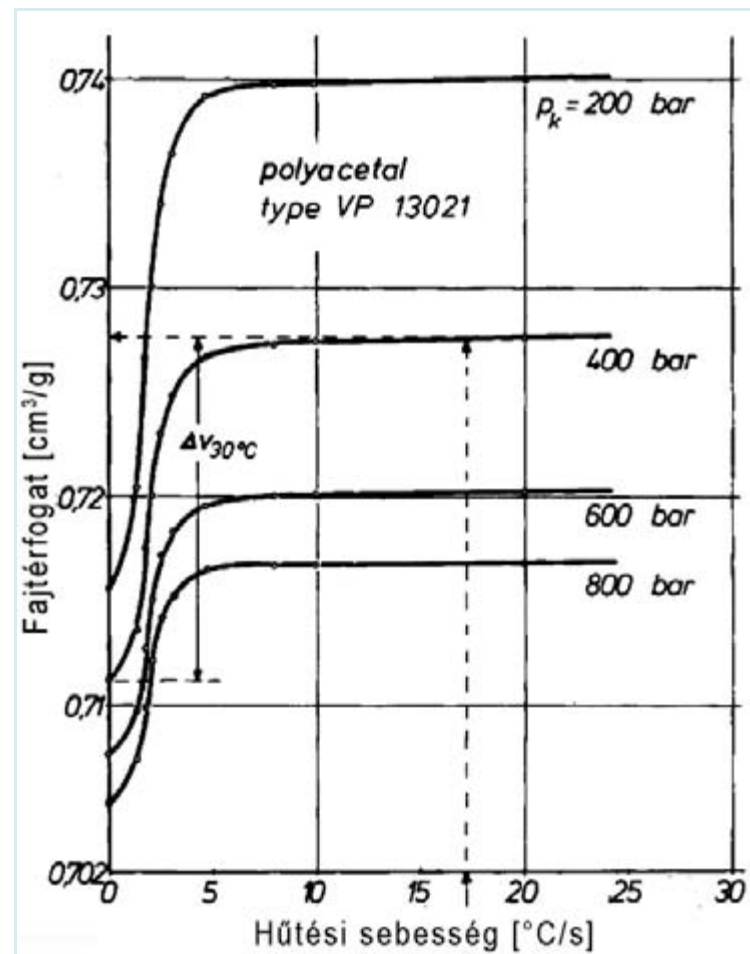


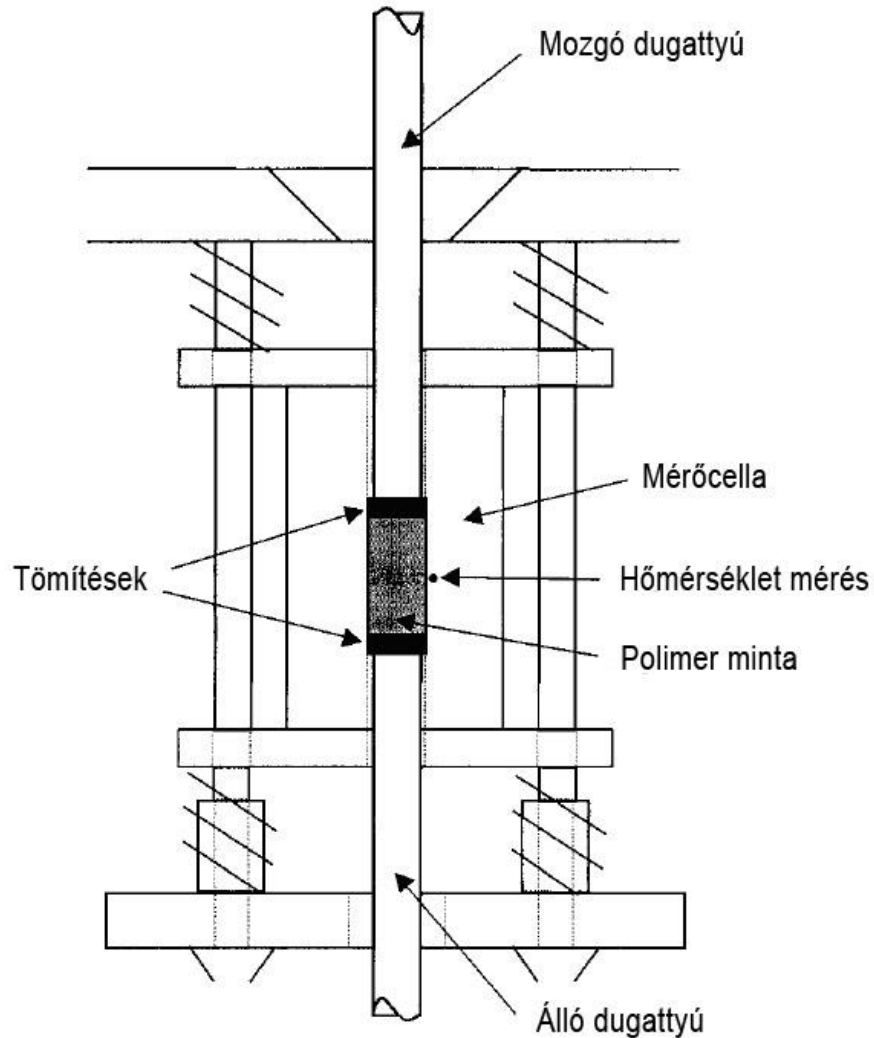
# pVT diagramm – részben kristályos anyag



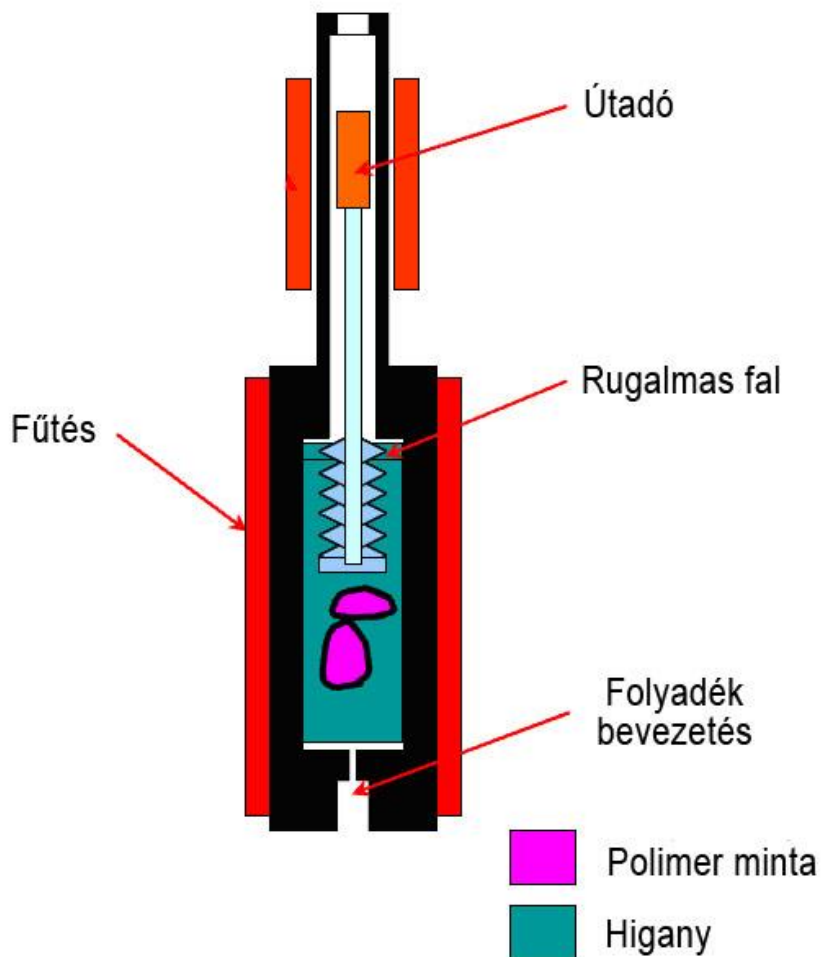
- **Kristályosodás kinetika?**
  - **Hoffman-Lauritzen elmélet**
- **Nyírás okozta kristályosodás?**
- **Kristálymódosulatok?**

- **Hűtési sebesség?**





- **Egyszerű kialakítás**
- **Súrlódás a minta és a berendezés fala között**
- **A létrehozott nyomás nem hidrosztatikus**
- **A mintában üregek keletkezhetnek a mérés során**
- **A megfelelő tömítés nehéz**



- Tisztán hidrosztatikus nyomást biztosít
- Nem lép fel súrlódás a minta és a berendezés fala között
- Reakció léphet fel a minta és a körülvevő folyadék között
- A megfelelő tömítés nehéz
- A mérés során nem csak a polimer minta fajtérfogat változását mérik





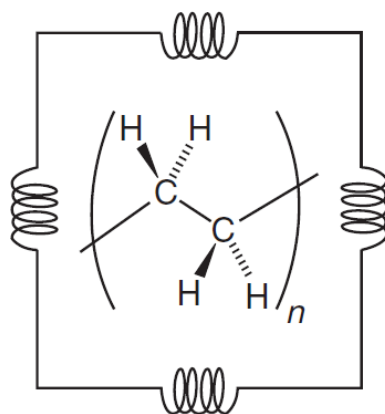
- **p, v és T közötti kapcsolat**
- **Leggyakoribb alak:**

$$f(p, v, T) = 0$$

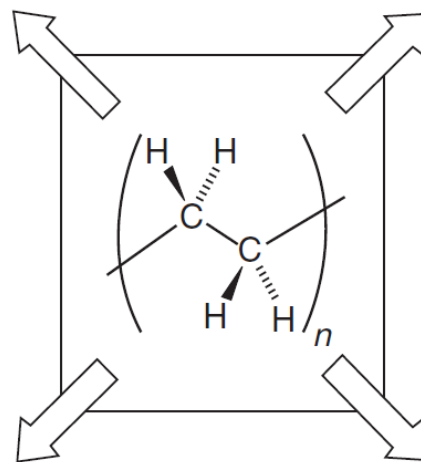
- **Gyakran a p, v és T dimenziótlan formában szerepel bennük (redukált mennyiségek)**
- **Elméletileg termodinamikai modellekből is származtatható, de a gyakorlatban a termodinamikai modellek sajnos az egyszerűbb esetekben sem ismertek**
- **Főbb csoportok**
  - **Teoretikus állapotegyenletek**
  - **Fél empirikus állapotegyenletek**
  - **Empirikus állapotegyenletek**



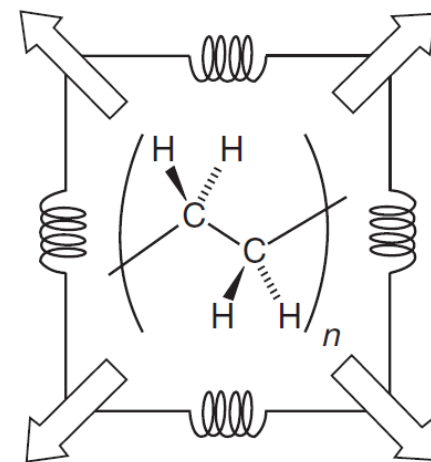
- Statisztikai és mechanikai megfontolásokon alapszanak
- Térfogatelemekből álló háló, amelynek részeihez kötik az egyes molekulákat, vagy molekula részeket
- Polimer blendek és oldatok tulajdonságainak előrejelzésére is alkalmazhatók, interakciós paraméter bevezetésével
- Főbb típusok:
  - Cella modellek (a)
  - Rács-folyadék modellek (b)
  - Lyuk modellek (c)



a



b



c



- **Spencer-Gilmore**

- Gáztörvényhez hasonló alak
- A korrekciós értékek lényegesen nagyobbak a gázok esetében megszokottnál

$$(p + \pi)(v - \omega) = \frac{RT}{M}$$

- **Hartmann - Haque**

- Teoretikus egyenletek kombinálásával
- A redukáló tényezők segítségével illeszthető az adott anyagra

$$\tilde{p}\tilde{v}^5 = \tilde{T}^{3/2} - \ln \tilde{v}$$

- **Az eddig említett egyenletek csak polimer folyadékok viselkedésének jellemzésére alkalmasak!!!**



- **Tait egyenlet (1888)**

- Napjainkban is ez az egyenlet (vagy módosított verziói) adja az egyik legpontosabb becslést

$$\frac{v_0 \cdot p}{v_0 - v} = \frac{B + p}{C}$$

- Tamann:  $v_0$  eltávolítása, véges differencia  $\rightarrow$  differenciál, integrálás után a legismertebb alak:

$$\frac{v(0, T) - v(p, T)}{v(0, T)} = C \cdot \ln \left( 1 + \frac{p}{B(T)} \right)$$

- Simha:  $C=0,0894$ ,  $B(T)$  értéke a következőképp írható le:

$$B(T) = b_1 \cdot e^{-b_2 T}$$

- Schmidt és Menges: kristályosodás hatása,  $v_t(p, T)$  tag
- Két tartomány bevezetése a szilárd és ömledék fázis jellemzésére



- **A két tartományú Tait egyenlet:**

$$v(p, T) = v(0, T) \left(1 - C \cdot \ln \left[1 + \frac{p}{B(T)}\right]\right) + v_t(p, T)$$

- **Az átmeneti hőmérséklet feletti tartományban:**

$$\begin{aligned} T > T_t(p), \quad v_0(T) &= b_{1m} + b_{2m} \bar{T} \\ B(T) &= b_{3m} \cdot e^{-b_{4m} \cdot \bar{T}} \\ v_t(p, T) &= 0. \end{aligned}$$

- **Az átmeneti hőmérséklet alatti tartományban**

$$\begin{aligned} T < T_t(p), \quad v_0(T) &= b_{1s} + b_{2s} \bar{T} \\ B(T) &= b_{3s} \cdot e^{-b_{4s} \cdot \bar{T}} \\ v_t(p, T) &= b_7 \cdot e^{(b_8 \bar{T} - b_9 p)} \end{aligned}$$

$$\bar{T} = T - b_5 \quad T_t(p) = b_5 + b_6 p$$