



Использование реометров серии MCR для анализа полимеров



1 Введение

Реологические исследования очень полезны для разработки технических полимеров. Простые реологические измерения могут использоваться для проверки контроля качества сырья и готовой продукции. Молекулярную структуру и, следовательно, поведение полимеров во время обработки можно определить за несколько минут с использованием реологических испытаний до начала обработки полимеров.

2 Экспериментальная установка

2.1 Применение и рекомендуемые типы тестов

В основном, стандартные реологические тесты можно разделить на три категории:

- При работе в режиме динамический механический анализ (DMA) к образцу прикладывают определенную деформацию или напряжение сдвига. Отклик полимеров на любое заданное напряжение дает представление о его молекулярной структуре.
- При динамическом механическом термическом анализе (ДМТА) при вращении физические или химические свойства образца измеряются как функция от температуры. Приложенное напряжение сохраняется как можно меньше, чтобы структура не разрушалась или не изменялась во время измерения. Из полученной кривой можно определить температуру стеклования для аморфных полимеров, температуру точки плавления и температуру кристаллизации полукристаллического полимера.
- При исследовании степени поперечной сшивки и разветвления в полимере, измерение на растяжение значительно более чувствительно, чем

обычный сдвиговой эксперимент, так как прикладывается напряжение до разрыва образца.

2.2 Технология измерений

Реологические измерения на полимерных расплавах очень просты. Они требуют реометр с закрытой измерительной ячейкой и соответствующими измерительными системами. Чтобы свести к минимуму количество ошибок при измерении и исключить неправильные интерпретации, при выборе систем следует учитывать следующие моменты.

Реометр:

Очень удобно, когда современный реометр обнаруживает используемую измерительную систему и автоматически передает все данные калибровки в программное обеспечение. В рутинных тестированиях часто бывает такое, что в окно измерений в программном обеспечении вводят пластину 50 мм, а оператор использует пластину 25 мм в реометре и не проверяет настройки. Измерение начинается. Все расчеты выполняются в программном обеспечении с предположением, что используется пластина диаметром 50 мм, что приводит к ошибкам в результатах.

Измерительная ячейка:

Благодаря высокой температурной чувствительности и высоким температурам измерений полимерных расплавов (от 150 °C до 300 °C); существует только ограниченное количество подходящих систем контроля температуры. Многие образцы показывают изменение вязкости более чем 5% при изменении температуры всего на 1 °C! Открытые измерительные ячейки или измерительные ячейки с пассивным кожухом не могут заменить закрытые системы с активным кожухом. (см. Рис.1).

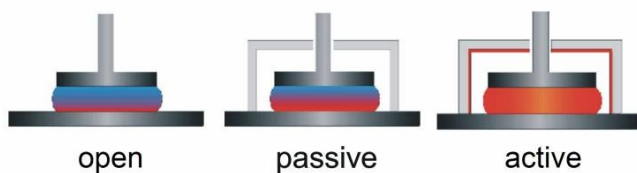


Рис. 1 Сравнение открытых, пассивных и активных систем контроля температуры

Для измерений полимеров подходят два типа измерительных ячеек:

- Для расплавов полимеров лучшим выбором является система с электрическим нагревом с активным кожухом и конвективным нагревом измерительной пластины. Этот тип нагрева является экономически выгодным, быстрым и простым в использовании. Продувка измерительной ячейки инертным газом, таким как азот, имеет две функции: Образец нагревается быстрее и более однородно и предотвращается окисление образца. Температурные градиенты внутри образца, то есть между нижней нагревательной плоскостью и измерительной плоскостью также предотвращаются. Полимерные гранулы помещают непосредственно на нижнюю нагревательную плиту. После фазы уравнивания температуры, измерительная плоскость перемещается в измерительное положение, и образец обрезается с помощью шпателя. После измерения пластину можно легко очистить с помощью чистящей прокладки и/или медной щетки.
- Благодаря своей конструкции конвекционный нагрев STD имеет более длинную систему с замкнутым контуром, в отличие от электрического нагрева, поскольку измерительная пластина и образец в основном нагреваются через нагретый газ, а не непосредственно на нагревательной плите. Преимуществом такого устройства является прямое измерение температуры образца (Anton Paar STD) и универсальная симметричная конструкция. Только эту измерительную ячейку можно использовать для измерения полимерных расплавов, проведения измерений ДМТА на твердых телах, измерений на растяжение, проведения УФ-отверждения и многого другого.

Измерительная система:

Измерительная система конус-плоскость имеет преимущество перед системой плоскость-плоскость,

поскольку скорость сдвига является постоянной для всего образца. Зазор между измерительным конусом и нижней нагревательной пластиной составляет всего 50 мкм. Это вызывает проблемы при измерениях выше или ниже комнатной температуры. Изменения в несколько микрометров в высоте реометра или оси измерительной системы неизбежно приводят к ошибкам в измерении. По этой причине измерения для большинства научных публикаций в области полимеров, основаны на геометрии плоскость-плоскость (зазор 1000 мкм в отличие от 50 мкм геометрии с конусом). Несмотря на преимущества в более однородных градиентах сдвига, системы с геометрией конус-плоскость не используются.

Однако современная технология измерения реального зазора (TruGap®) непосредственно измеряет и регулирует зазор между нижней и верхней плоскостями или конусом - в диапазоне температур от -150 °C до +280 °C, который интересен для реологии полимеров. Максимальная погрешность с системой конус-плоскость составляет всего ± 1 мкм во всем температурном диапазоне.

3 Результаты и выводы

Соотношение между нулевой сдвиговой вязкостью и молярной массой.

При низких скоростях сдвига или угловых частотах, вязкость при нулевом сдвиге полимерного расплава может быть определена непосредственно с использованием кривой течения или частотной развертки. Вязкость при нулевом сдвиге является одной из наиболее важных свойств материала полимерного расплава (Рис.2), поскольку она прямо пропорциональна средней молярной массе (молекулярный вес).

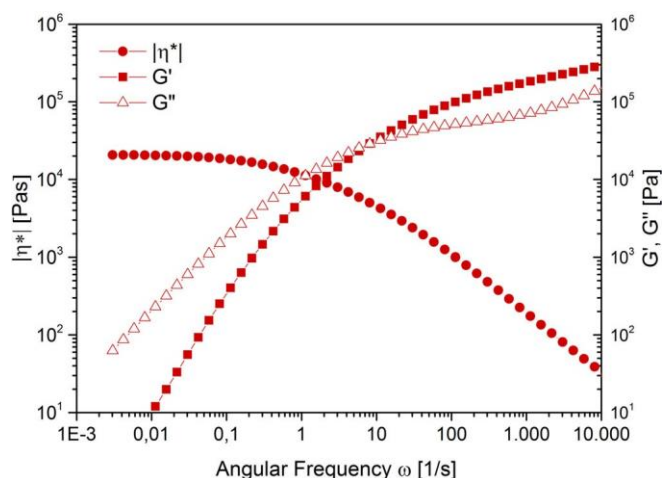


Рис. 2 Master-кривая, рассчитанная из измерений при $T = 170/200/230/260$ °C и связанная с референсной температурой 200 °C

Количественное описание молярной массы можно сделать в течение 5-10 минут, используя коэффициент k полимерной группы и измеренную вязкость при нулевом сдвиге. Также измеряется поведение при течении при разных скоростях сдвига. Это дает дополнительную важную информацию о поведении полимера при разных скоростях обработки.

$$\text{Формула: } \eta_0 = k \cdot M_{w}^{3.4}$$

k = константа полимерной группы

Анализ точки пересечения между модулем накопления (G') и модулем потерь (G'') в частотной развертке (Рис.3) позволяет получить качественную информацию о средней молярной массе и её распределения (PMM) в течение 5-10 минут.

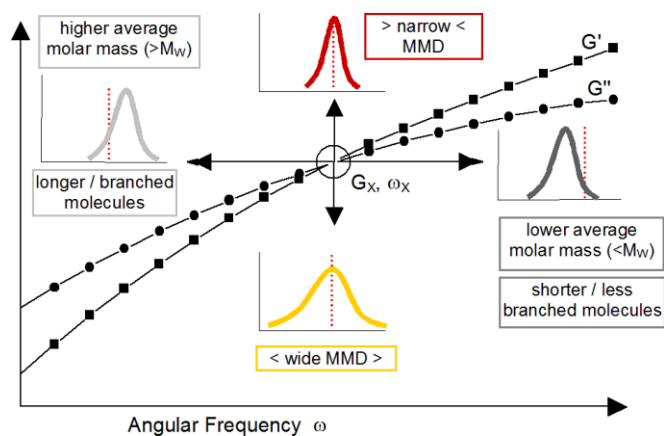


Рис. 3 Точка пересечения между модулем накоплений (G') и модулем потерь (G''), для качественного анализа молярной массы

В отличие от анализа ГПХ (гель-проникающая хроматография) эти два метода не требуют каких-либо растворителей. Полимеры помещают в измерительную ячейку в виде гранул, порошка или в виде штампованных пластин.

Температурный тест для измерения температур стеклования, плавления и кристаллизации

Этот тест обычно проводят в конвекционной печи STD измеряя твердый стержень, например, с размерами 40 мм x 10 мм x 1 мм при скорости нагрева 1 К/мин (DIN 53 445) и частоте 1 Гц. Температура стеклования, температура плавления и температура кристаллизации измеряются очень точно (рис. 4 а/б/с). Кривая между температурой стеклования (T_g) и температурой плавления (T_m) также может быть использована для исследования степени кристаллизации полукристаллического полимера. Измерительная ячейка может быть установлена в современный реометр вместе с другими геометриями как часть модульной установки.

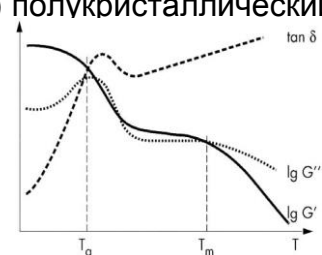
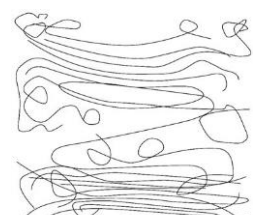
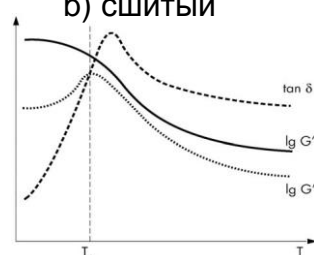
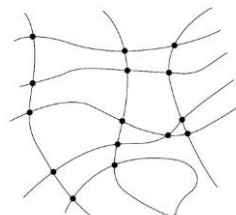
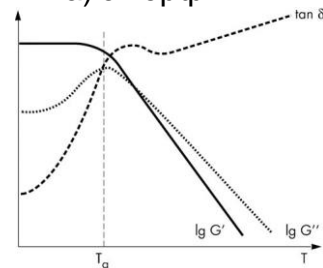


Рис. 4 (а/б/с): Температурные кривые модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') типичного аморфного полимера (а), сшитого полимера (б) и полукристаллического полимера (с). Коэффициент потерь $\tan(\delta)$ описывает взаимосвязь между упругим и вязким поведением. $\tan(\delta) = G''/G'$

Тесты на растяжение для определения поперечной связи и степени разветвления полимеров.

Измерения на растяжение показывают различия в образцах, которые не отображаются или отображаются незначительно в частотных развертках или кривых течения, т.е. при классическом реологическом измерении при вращении или колебании.

На Рис.5 показан разветвленный полимерный полипропилен (В-PP) и гомополипропилен (Н-PP). Оба образца имеют показатель плавления $MI = 3$. Кривые вязкости обоих полимеров также почти одинаковы. Различия в молекулярной структуре становятся заметными при значительном растягивающем напряжении, как показано на Рис.5а и 5б.

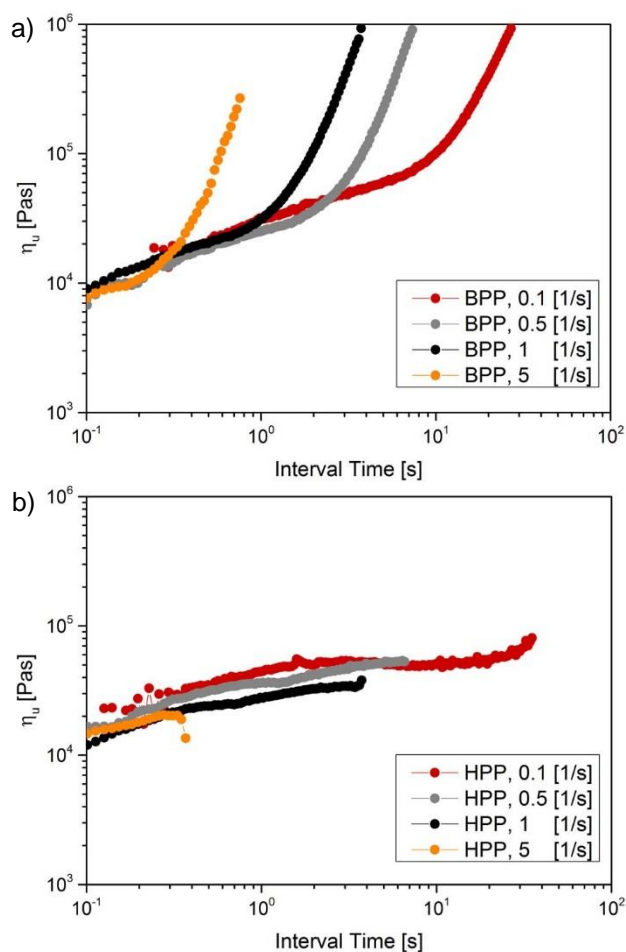


Рис. 5 (a/b) Реологические измерения на растяжение разветвленного полипропилена B-PP и гомогенного полипропилена PP при разных скоростях растяжения

Разветвленный PP на Рис.5а показывает явные эффекты разветвления, что видно из деформационного упрочнения, тогда как гомогенный PP приводит к значительно более ровной кривой (Рис.5b), поскольку вязкость растяжения не растет так быстро.

4 Заключение

Реологические измерения термопластов, реактопластов и эластомеров просты в реализации и дают представление о молекулярной структуре исследуемого полимера. Информация о молярной массе, фазовых переходах и анализе на растяжение может быть использована для определения многих параметров материала, которые необходимы для полного описания свойств полимерных веществ.

Следует также отметить, что реометры могут использоваться для измерения реакций отверждения и химических реакций, например, на эпоксидной смоле или УФ-отверждении. Полная кинетика поперечной связи (точка размягчения при минимуме вязкости, точка гелеобразования) может быть реологически определена изотермически или путем установления скорости нагрева.



Рис. 6 Модульный компактный реометр (MCR)

Измерения: Klaus Wollny
Текст: Sarah Knights, Prajakta Kamerkar

Дата: 2014

Контакты: ООО «АВРОРА» - эксклюзивный дистрибьютор Anton Paar в России

paar@avrora-lab.com
www.paar.ru
+7-(495)-258-83-05/-06/-07