

RHEOTEST Medingen

Reometr rotacyjny RHEOTEST® RN oraz lepkościomierz kapilarny RHEOTEST® LK – Zastosowanie w chemii polimerowej



Zadania w zakresie badań i rozwoju

Roztwory polimerowe stosowane są w różnych obszarach, np.:

- w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym jako środek zagęszczający, wiążący oraz substancja rozsadzająca tabletki
- w przypadku środków smarowych do poprawy wskaźnika lepkości w olejach silnikowych
- w przypadku procesów nakładania powłok jako środek wiążący, środek tiksotropowy lub stabilizator
- w przemyśle naftowym do zmniejszenia oporu ruchu cieczy
- w gospodarce wodnej do oczyszczania ścieków

Obszar zastosowania rozciąga się przez duży zakres masy cząsteczkowej od 10^3 do 10^8 g/mol.

Tworzywa polimerowe są interesujące przede wszystkim jako materiały, między innymi dlatego, że wyróżniają się w stanie topnienia łatwą i zmienną urabialnością; np. podczas: **formowania wtryskowego** **wyłaczenia** **wydmuchiwania folii**.

Roztwory polimerowe oraz ciekłe polimery wykazują przeważnie właściwości przepływowe nienewtonowskie. W tym przypadku charakterystyczne są wartości lepkości uzależnione od szybkości ścinania w przypadku ustalonego przepływu ścinającego.

Jednak roztwór polimerowy lub ciekły polimer zachowuje się **w zakresie bardzo małych szybkości ścinania również jak płyn newtonowski**. Można to stwierdzić po tym, że lepkość ścinająca (lepkość zerowa lub początkowa – viscosity at zero rate of shear) jest niezależna od szybkości ścinania.

Powyżej krytycznej szybkości ścinania lepkość znacznie spada wraz ze wzrostem szybkości ścinania.

Oprócz właściwości lepkich roztwory polimerowe i ciekłe polimery posiadają również właściwości sprężyste. Właściwości lepkosprężyste to ważna cecha urabialności polimeru. O lepkosprężystości decyduje przede wszystkim budowa cząsteczkowa rozpuszczonego lub roztopionego polimeru.

Właściwości przepływowe polimeru określone są na podstawie różnych typów prób przy pomocy reometra rotacyjnego jak np. przy pomocy naszego RHEOTEST® RN:

- **stacjonarne próby ścinania**; mierzona jest **lepkość ścinająca i spadek lepkości przy szybkości ścinania większej od krytycznej prędkości ścinania**
- **niestacjonarne próby ścinania**, mierzone są **procesy powstawania i zanikania**
- **mechaniczne pomiary drgań (badania oscylacji)**, mierzona jest **lepkość zespolona, moduł sprężystości, moduł stratności**

Zadanie w zakresie kontroli jakości

Jakość polimerów zależy w głównej mierze od budowy cząsteczkowej (względna masa molowa, rozkład masy cząsteczkowej i rozpady rozgałęzione).

Głównym zadaniem w zakresie zapewnienia jakości jest **wyznaczenie masy cząsteczkowej metodą Staudingera**. W tym celu należy zmierzyć lepkość szeregu stężeń rozpuszczalnego polimeru (roztwór rozcieńczony) oraz rozpuszczalnika. W tym przypadku stosuje się zasadniczo **lepkościomierz kapilarny** jak np. nasz **RHEOTEST® LK**.

W przypadku stężonych roztworów polimerowych i ciekłych polimerów **należy zmierzyć krzywą płynięcia w szerokim zakresie szybkości ścinania**. Lepkość zerowa wyznaczona na podstawie krzywej płynięcia koreluje z masą cząsteczkową.

W celu zapewnienia właściwości przepływowych zbliżonych do danego zastosowania **należy zmierzyć krzywą płynięcia w rzeczywistym obszarze zastosowania / urabiania**.

- **Metoda pomiarowa służąca do wyznaczania krzywej płynięcia**

Próby ze sterowaną szybkością ścinania

(Controlled Rate Tests – testy CR)

Równowagowa krzywa płynięcia w szerokim zakresie szybkości ścinania z podziałką logarytmiczną

przykład: zob. rysunek 1

- **Metoda pomiarowa służąca do wyznaczania procesów powstawania i zanikania**

Próby ze sterowaną szybkością ścinania

(Controlled Rate Tests – testy CR)

Próby na zmiany skokowe ze sterowaną szybkością ścinania służące do pomiaru procesów powstawania naprężenia ścinającego

przykład: zob. rysunek 2

- **Próby ze sterowanym naprężeniem ścinającym**

(Controlled Stress Tests – testy CS)

Próby na zmiany skokowe ze sterowanym naprężeniem ścinającym (próby na pełzanie i powrót sprężysty) w celu dokonania pomiaru właściwości lepkosprężystych

przykład: zob. rysunek 3

- **Metoda pomiarowa służąca do wyznaczania masy cząsteczkowej przy pomocy lepkościomierza**

Dokładny pomiar lepkości niskolepkich rozcieńczonych roztworów polimerowych przy pomocy lepkościomierza kapilarnego RHEOTEST® LK 2.2

przykład: zob. rysunek 4

- **Metoda pomiarowa służąca do wyznaczania masy cząsteczkowej stężonych roztworów polimerowych i ciekłych polimerów**

(próby oscylacji)

przykład: zob. rysunek 5 i 6

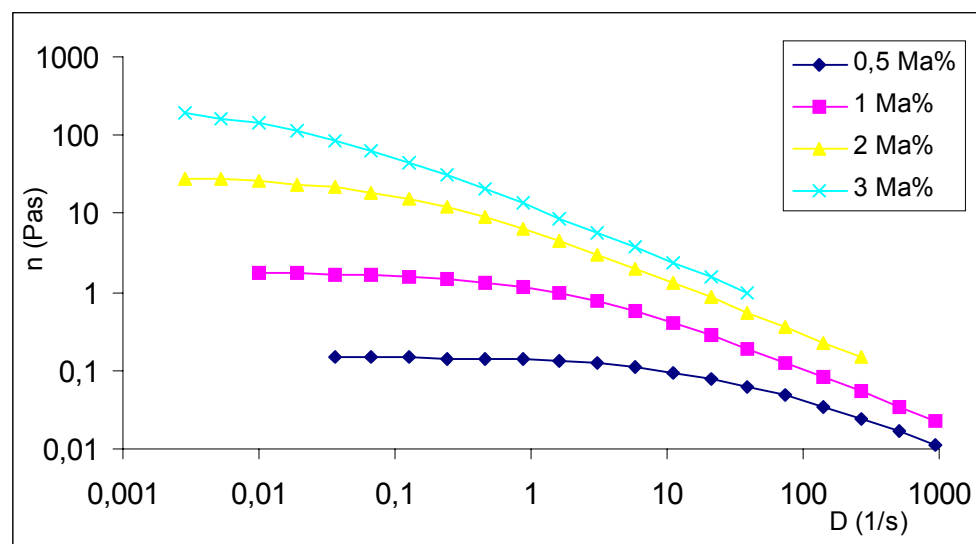
Próba oscylacji badanie częstotliwości w szerokim zakresie częstotliwości służąca do wyznaczania lepkości zespolonej η^* oraz funkcji materiałowych moduł sprężystości G' i moduł stratności G''

Zadanie: Pomiar krzywej płynięcia w bardzo szerokim zakresie szybkości ścinania

Funkcja lepkości polimerów, w szczególności lepkość zerowa oraz przejście od lepkości niezależnej od szybkości ścinania do lepkości zależnej od szybkości ścinania, zależy w głównej mierze od masy cząsteczkowej, rozkładu masy cząsteczkowej i chemicznej struktury cząsteczek, zaś w przypadku roztworów polimerowych również od stężenia i jakości rozpuszczalnika.

Właściwości stosowania polimerowych produktów końcowych ewentualnie urabialność produktów przejściowych zależą w dużej części od funkcji lepkości w istotnym zakresie stosowania.

Rysunek 1
szybkość ścinania η w zależności od szybkości ścinania D w przypadku różnych stężeń polimerów (polistyren w toluenie)



Uwagi:

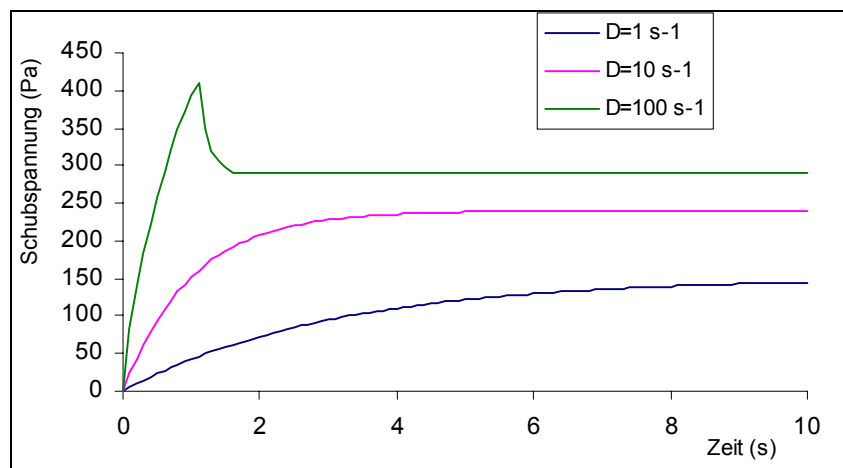
W celu wyznaczenia lepkości jako funkcji szybkości ścinania ogromne znaczenie ma oprócz przestrzegania temperatury czas pomiaru. Dla każdej szybkości musi najpierw powstać równowaga pomiędzy nią a wypadkowym naprężeniem ścinającym. Dla małej i dużej szybkości ścinania oznacza to krótki czas pomiaru.

Zadanie: Metoda pomiarowa służąca do wyznaczania procesów powstawania i zanikania

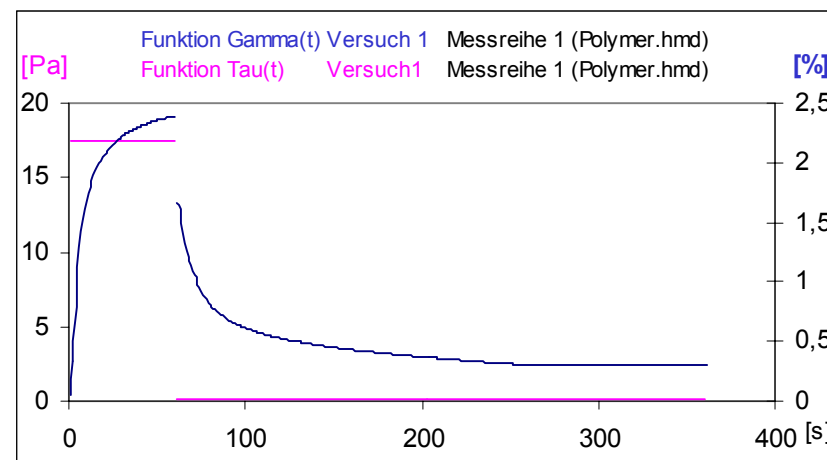
Na podstawie **właściwości powstawania naprężenia ścinającego** można określić bezpośrednio **moduł sprężystości** oraz **lepkość ścinającą**, a następnie można obliczyć **masę cząsteczkową** budowy usieciowanej i **czas relaksacji**. Informują one o **budowie cząsteczkowej polimerów** i **wpływają** zarówno na **właściwości stosowania** jak również **urabialność**.

Próby na pełzanie i powrót sprężysty pozwalają **dokładnie rozróżnić lepki i sprężysty udział odkształcenia**. Wyniki pomiarów dostarczają szczegółowych informacji na temat budowy cząsteczkowej polimerów. Dające się obliczyć parametry **moduł, lepkość, czas relaksacji i retardacji** ewentualnie ich spektra pozwalają **dokładnie określić masę cząsteczkową**, dostarczają informacji na temat sieciowego **związku cząsteczkowego**, który powstaje w wyniku łączenia się makrocząsteczek, oraz pozwalają określić **wpływ dodatków i wypełniaczy**.

Rysunek 2: czasowy przebieg naprężenia ścinającego w przypadku różnych zmian skokowych szybkości ścinania



Rysunek 3: próba na pełzanie i powrót sprężysty



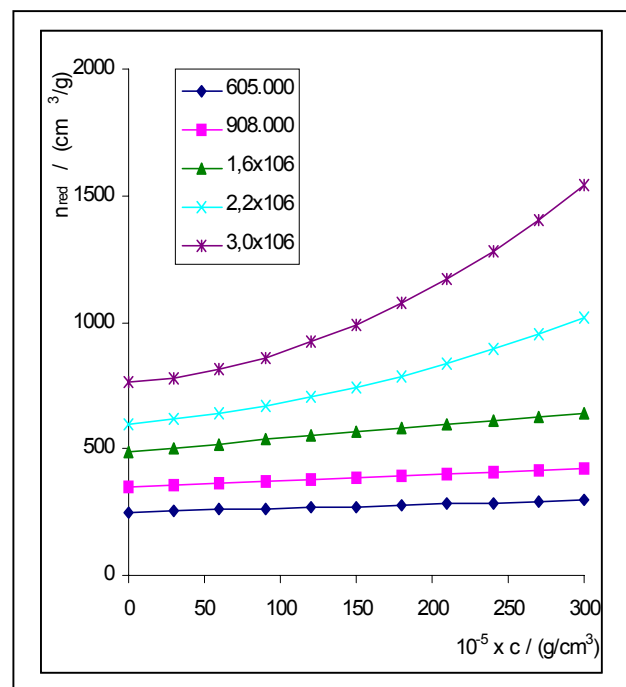
Uwagi:

Warunkiem dokonania pomiaru procesów powstawania i zanikania jest stosowanie urządzenia pomiarowego, którego wyniki pomiarowe odzwierciedlają rzeczywiste właściwości materiałowe, a nie na przykład właściwości bezwładnościowe urządzenia pomiarowego.

Zadanie: Wyznaczanie przy pomocy lepkościomierza masy cząsteczkowej rozcieńczonych roztworów polimerowych zgodnie z definicją Staudingera

Wprowadzona przez H. Staudingera metoda wyznaczania masy cząsteczkowej zakłada, że polimery zbudowane liniowo przyjmują w rozcieńczonym roztworze kształt kłębka. Polimery zwiększają lepkość roztworu w stosunku do lepkości czystego rozpuszczalnika tym bardziej, im większa jest ich masa cząsteczkowa. Lepkość względna zawiesin jest uzależniona jedynie od udziału objętościowego substancji stałej, która przyjęła kształt kulisty, co w pierwszym przybliżeniu można interpretować jako wynikające z kłębków polimerowych o kształcie kulistym. Z tych rozważań teoretycznych można wyprowadzić związek, który pozwala na określenie przy pomocy prostych pomiarów lepkości lepkości graniczną $[\eta]$. Pomiędzy lepkością graniczną a masą cząsteczkową istnieje związek $[\eta] = K \cdot M^a$. W „Polymer-Handbook“ Brandrup’a, J.; Immergut, E.H. znajduje się lista stałych K i a dla wielu systemów polimerowo-rozpuszczalnikowych.

Rysunek 4:
Zależność zredukowanej lepkości η_{red} od stężenia dla różnych mas cząsteczkowych



Uwagi:

Na podstawie zmierzonej lepkości roztworu η_0 oraz rozpuszczalnika η_{LM} oblicza się lepkość względną $\eta_{rel} = \eta_0 / \eta_{LM}$, natomiast na podstawie lepkości względnej lepkość zredukowaną $\eta_{red} = (\eta_{rel} - 1) / c$. Zredukowana lepkość przedstawiana jest jako funkcja stężenia c i ekstrapolowana do $c = 0$. Wartość ta odpowiada lepkości granicznej $[\eta]$.

Lepkość rozcieńczonych roztworów polimerowych i rozpuszczalnika można bardzo łatwo, szybko i dokładnie zmierzyć przy pomocy lepkościomierza kapilarnego RHEOTEST® LK.



Zadanie: Metoda pomiarowa służąca do wyznaczania lepkości zespolonej η^* i funkcji materiałowych moduł sprężystości G' i moduł stratności G''

W przypadku mechanicznych pomiarów drgań zauważalne są **właściwości relaksacyjne próbki lepkosprężystej w przesunięciu fazowym pomiędzy naprężeniem a odkształceniem.**

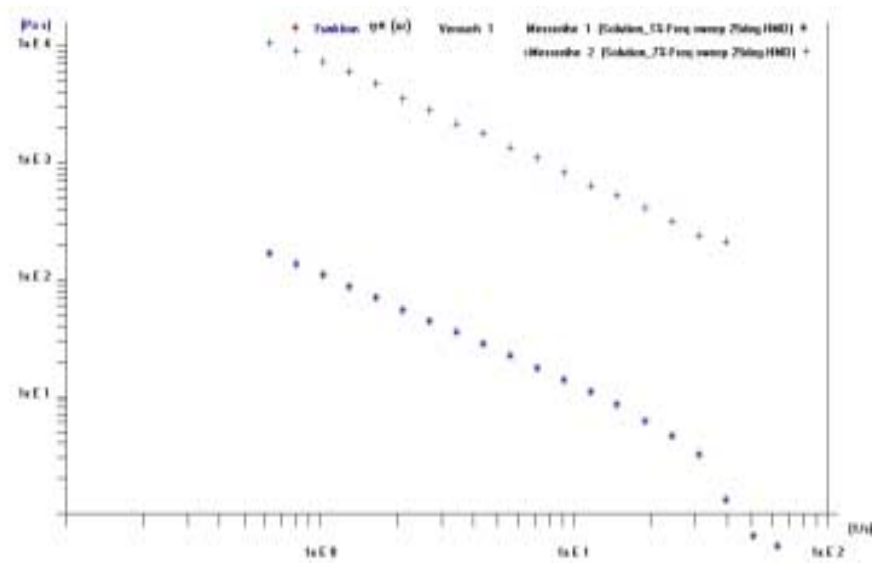
Na podstawie tego **przesunięcia fazowego δ** i stosunku amplitud naprężenia ścinającego i odkształcenia można obliczyć **moduł sprężystości G' i moduł stratności G''** . G' jest miarą **sprężystości** polimeru przy określonej prędkości kątowej ω . G'' reprezentuje **przepływ lepki**.

Na podstawie stosunku amplitud naprężenia ścinającego i odkształcenia oraz prędkości kątowej ω można obliczyć **lepkość zespoloną η^*** . W przypadku systemów polimerowych, w przypadku których nie zachodzi oddziaływanie energetyczne, lepkość ścinająca $\eta(D) = \text{lepkość zespolona } \eta^*(\omega)$.

Pomiary oscylacji dostarczają informacji na temat budowy strukturalnej systemów polimerowych i umożliwiają rozszerzenie zakresu pomiarowego.

W przypadku ustalonego przepływu ścinającego występują często zjawiska przepływu. W związku z tym w przypadku tego typu próby można dokonać pomiaru tylko w ograniczonym zakresie.

Rys. 5: lepkość zespolona η^* jako funkcja prędkości kątowej w przypadku różnych stężeń polimerów



Rys. 6: moduł sprężystości G' i stratności G'' jako funkcja prędkości kątowej w przypadku różnych stężeń polimerów

