

Применение реологии полимеров

DANIEL ROEDOLF¹, A.B. СОКОЛОВ²

¹ TA Instruments (США), ² Московское представительство Интертек Трейдинг Корпорейшн
avs@intertech-corp.ru

Статья посвящена теоретическим основам метода реологии и ее практическим аспектам в полимерной отрасли. Приведены примеры использования реологии для разработки и контроля качества новых и улучшенных материалов.

Ключевые слова: полимеры, обработка, рабочие характеристики,

The article is devoted to the theoretical foundations of the rheology method and its practical aspects in the polymer industry. Examples of the use of rheology for the development and quality control of new and improved materials are given.

Keywords: MFR, реометр

Полимеры представляют собой материалы, которые проявляют свойства вязкости или упругости, в зависимости от скорости течения или деформации в процессе обработки и эксплуатации. Испытание образца из силиконового каучука является хорошей демонстрацией этого явления (рис. 1). Если силиконовый шарик подвергается быстрой деформации, например, при ударе о поверхность, то он ведет себя как упругое тело. Это упругая деформация, которая запасает энергию и заставляет мячик отскакивать от стола. Если же поместить силиконовый шарик на поверхность и оставить в состоянии покоя в течение длительного периода времени, сила тяжести заставляет материал течь – таким образом, образец будет вести себя как вязкая жидкость. Проявляет ли материал упругие или вязкие свойства – это зависит от временного масштаба деформации или, другими словами, от отношения времени релаксации и времени наблюдения, называемого числом Деборы или Вайсенберга. Если характерное время наблюдения мало по сравнению со временем релаксации, материал проявляет преимущественно вязкие свойства. Если число Вайсенберга равно или превышает единицу, то упругие свойства жидкости усиливаются и становятся доминирующими.

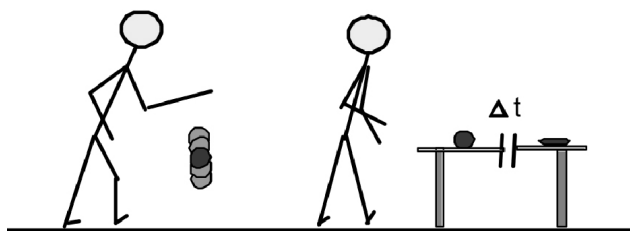


Рис. 1. Силиконовый каучук проявляет преимущественно упругие свойства, если его деформируют в течение короткого периода времени, и проявляет преимущественно вязкие свойства, если он подвергается воздействию собственного веса в течение длительного периода времени.

Вязкость является самым важным параметром материала во многих технологических процессах. Материал, который без проблем обрабатывался на линии получения плёнки экструзией с раздувом двадцать лет назад, может оказаться бесполезным на сегодняшних линиях, которые работают с гораздо большей скоростью вытяжки. Продолжительность технологического процесса значительно сократилась, а материал в новых условиях сильнее проявляет упругие свойства, что, соответствующим образом, отрицательно сказывается на его обрабатываемости. То же самое справедливо для впрыска материала в пресс-формы в процессе литьевого формования. Повышенная упругость усиливает "замороженность" ориентации при быстром охлаждении.

Чтобы обеспечить бесперебойность и постоянство технологического процесса, необходимо контролировать реологические свойства материала. Связь между структурой и реологическими свойствами является ключевым фактором при разработке полимеров удовлетворяющих требованиям технологического процесса.

Конечной целью инженера-конструктора является изменение структуры материала в целях улучшения обрабатываемости материала без ущерба для характеристик конечного продукта (ударостойкость, упаковка и т.д.). В связи с чувствительностью к изменениям структуры материала, контроль реологических свойств материала также является важным методом управления технологическим процессом. Качество продукции может быть обеспечено, а время простоя производственной линии сокращено, равно как и количество материала, не отвечающего техническим требованиям.

Связь структуры и реологических свойств – ключевой фактор при разработке продукта и управлении технологическим процессом

Хорошо известно, что материалы одного класса, но из разных партий, могут иметь совершенно разную обрабатываемость. Процесс изменения формы очень чувствителен к небольшим изменениям в свойствах материала, т.е. вязкоупругие свойства расплава полимера очень чувствительны к небольшим изменениям структуры полимера. Вследствие этой высокой чувствительности конденсированной фазы к структуре, реология является самым удобным методом контроля для получения заданных вязкоупругих свойств полимеров. Небольшое количество полимера с высокой молекулярной массой может существенно изменить технологические свойства полимера, так же как и реологические свойства расплава.

Важными параметрами структуры, определяющими реологические свойства расплавов полимеров, являются молекулярная масса (MW), молекулярно-массовое распределение (MWD) и ветвление [1]. В то время как увеличение молекулярной массы приводит к повышению вязкости, изменение молекулярно-массового распределения и ветвления в основном влияет на упругость расплава. На зависимость от времени влияют оба фактора. Вязкость измеряют с помощью капиллярных и ротационных реометров. Эти два метода являются основными при определении реологических характеристик полимеров (рис. 2а и 2б).

Вязкость расплава полимера находится в степенной зависимости от средневзвешенной молекулярной массы M_w с показателем степени ~ 3.4 . В технологии обработки полимеров MFR (melt flow rate – скорость течения расплава) используется для получения характеристик расплава полимера. При этом, что MFR (рисунок 3) является общепринятым предме-

том измерений, MFR не представляет собой чисто измерение вязкости. Материал, не отвечающий техническим требованиям, можно легко смешать, чтобы получить материал с надлежащим значением MFR, но вязкость и упругость смешанного материала могут оказаться совершенно другими, что станет очевидным в технологическом процессе. Несмотря на это, MFR является предпочтительным параметром при получении характеристик и определении марок полимера. Интерактивное измерение MFR стало важной задачей при производстве полимеров, и на основе измерений MFR построены полные концепции обеспечения качества (рисунок 4). В большинстве линий по производству полиолефина используются реометры для интерактивного непрерывного измерения MFR, расположенные, как правило, на конце экструдера перед гранулятором.

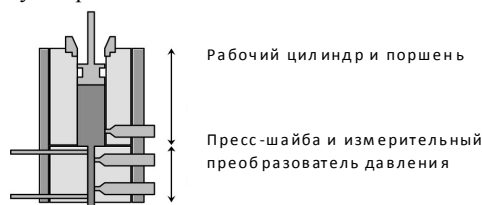


Рис. 2а: В капиллярном реометре материал нагнетается через щелевую или круглую пресс-шайбу. Используя значения перепада давления и объемного расхода, получают вязкость в установившемся состоянии как функцию приложенного расхода (скорость поршня) или механического напряжения (приложенное давление).



Рис. 2б: Расположение образца в ротационном реометре DHR производства TA Instruments. В ротационном реометре образец сдвигается между двумя пластинами или конусом и нижней пластиной. Вязкость рассчитывается как отношение приложенного механического напряжения и приложенной скорости деформации (скорость вращения). Ротационный реометр, в отличие от капиллярного реометра, также измеряет свойства материала, зависящие от времени.

Интерактивные измерения также используются для управления самим процессом. Управление замкнутым контуром очень успешно применяется для перекисного окисления полипропилена для получения различных сортов материала с разными значениями MFR. Процесс перекисного окисления сужает молекулярно-массовое распределение (MWD), что является дополнительным желаемым свойством [2]. При этом реальными преимуществами интерактивных устройств измерения являются следующие возможности: 1) автоматическое и непрерывное отображение в реальном времени качества материала, что позволяет сократить объем дорогостоящих, длительных и зачастую слишком запоздалых лабораторных испытаний и иметь возможность принимать немедленные корректирующие меры на основе анализа тенденций

непрерывных измерений MFR; 2) сокращение объема материала, не отвечающего техническим требованиям, во время переходов, поскольку их можно без проблем оптимизировать с помощью интерактивного управления материалом в режиме реального времени во время смены материала.

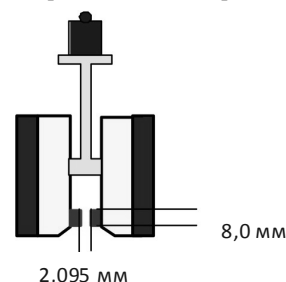


Рис. 3. MFR представляет собой стандартизированную пресс-шайбу с рабочим цилиндром для предварительного подогрева образца (ASTM D1238 и DIN 53 735). Материал проталкивается через пресс-шайбу под действием веса 2,14 или 21,4 кг. Измеренное количество представляет собой массу материала, прошедшего через пресс-шайбу в течение определенного периода времени. MFR – это не только измерение свойств вязкости в пресс-шайбе, но также и вклад эффектов входа и выхода из пресс-шайбы.

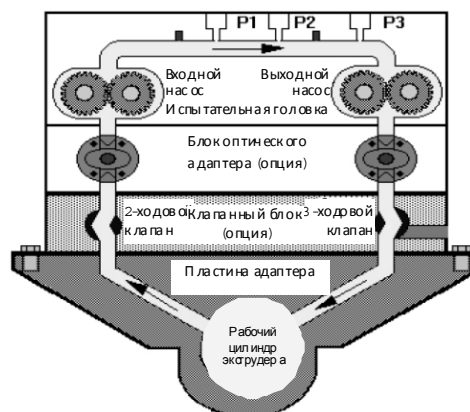


Рис. 4. Интерактивные реометры – это датчики, встроенные в технологическую линию для контроля ключевых параметров для обеспечения единообразия параметров продукта и соблюдения требуемых характеристик. Интерактивные реометры работают на возврате в поток или на возврате в датчики сточных вод. В зависимости от геометрической формы пресс-шайбы интерактивные реометры могут обеспечить измерение в реальном времени MFR или сдвиговой вязкости в зависимости от скорости течения.

Оснащенный оптическим окном для выполнения измерений ближней ИК области и УФ области спектра, интерактивный реометр может также измерять аддитивные уровни, деградацию, цвет и т.д.

Для разработки материалов с надлежащими технологическими свойствами недостаточно просто учитывать вязкость. Упругость и временная зависимость полимера равнозначно важны для контроля обрабатываемости расплава полимера. Методом оперативного анализа полной реологической характеристики материала является динамический механический анализ (dynamic mechanical analysis – DMA) расплавов полимеров. Эта технология стала широко использоваться инженерами-разработчиками в течение последних 20 лет (рис. 5).

Измерение DMA позволяет получить своего рода характерный признак (типа отпечатков пальцев) материала и позволяет рассчитать значения вязкости, упругости и временную зависимость материала при температурах расплава.

В то время как вязкость коррелирует со средневзвешенной молекулярной массой M_w , упругость сильно зависит от молекулярно-массового распределения ($\sim M_w/M_z$). В испыта-

нии с колебаниями материал подвергается механическим испытаниям на разных частотах, при этом полимерные цепи и сегменты макромолекул ослабляют эти внешние воздействующие факторы. Поэтому динамический механический анализ также называют механической спектроскопией. Типовая частотная картина изображена на рис. 6.

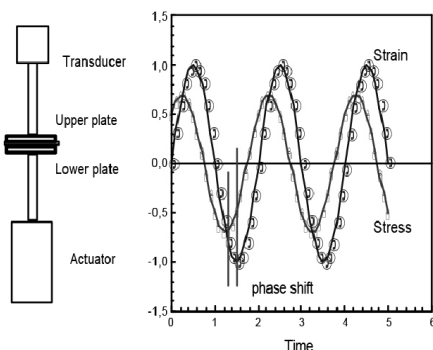


Рис. 5. Реометр серии DHR (TA Instruments). Динамические механические испытания включают воздействие колебательной деформации на материал и измерение результирующего напряжения. Фазовый сдвиг и отношение амплитуды механического напряжения к амплитуде деформации позволяют вычислять значения динамического модуля упругости, модуля накопления и модуля потерь, а также комплексную вязкость как функцию частоты.

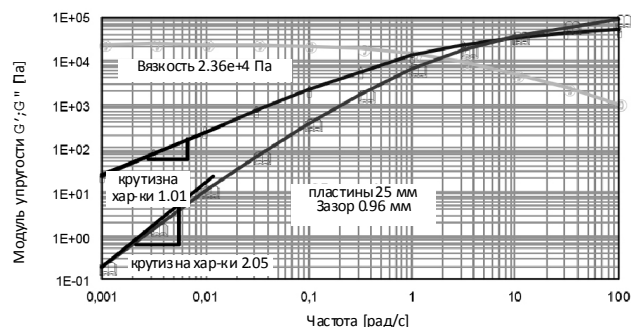


Рис. 6. Реометр серии DHR (TA Instruments). Развертка по частоте обеспечивает характерный признак материала. На более высокой частоте G' демонстрирует горизонтальный участок на графике, называемый модулем упругости в постоянном интервале (plateau modulus). Значения на горизонтальном участке относятся к средней молекулярной массе между переплетениями M_e . При низких частотах модуль потерь является мерой вязкости материалов (G''/ω) и отношения G'/G''^2 упругости.

ДМА является очень чувствительным методом для получения полных характеристик линейных полимеров в виде MW и MWD. В настоящее время доступны коммерческие пакеты программного обеспечения для расчета MW и MWD непосредственно на основе колебательных данных [3, 4]. Примечание: Динамический механический анализ также охватывает испытания полимерных твердых веществ. В то же время, для веществ в твердом состоянии ДМА дает информацию о морфологии полимера и о вторичных переходах. Свойства твердого тела не зависят от структуры полимеров (MW, MWD и т. д.).

Каким образом реология может помочь улучшить конечный продукт

Примеры применения включают типовые технологические процессы, такие как литьевое формование, получение пленки экструзией с раздувом, экструзия и т. д. Для технологических процессов, которые связаны с деформацией свободной поверхности материала (получение пленки экструзией с раздувом и вытягивание волокна), важна вязкость при рас-

тяжении, а не сдвиговая вязкость (рисунок 7).

Свойство деформационного упрочнения полимеров (вязкость при удлинении возрастает при больших деформациях) имеет важное значение для технологичности обработки во время процесса получения пленки экструзией с раздувом и процесса вытягивания волокон. Для обеспечения допусков на толщину пленки и волокна важно контролировать эффект деформационного упрочнения, который стабилизирует волокна и пузыри газа во время процесса удлинения.

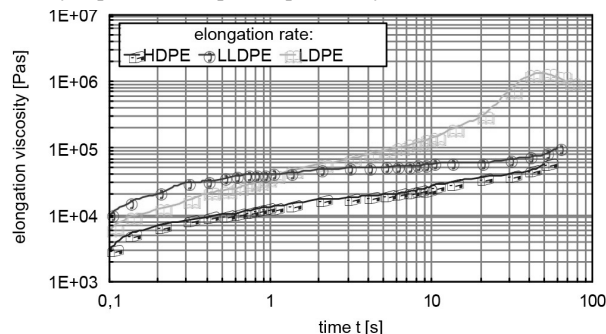


Рис. 7. Реометр серии DHR (TA Instruments). Вязкость при растяжении определяется растяжением полимерного волокна и регистрацией усилия. Реометр с поворотным зажимом, разработанный Мейснером [5], позволяет выполнять удлинения для измерения напряжения Хенки в 7 раз (коэффициент растяжения > 1000). Образец ПЭНП демонстрирует типичный эффект деформационного упрочнения свыше $eN = 3$.

Клеи, отверждающиеся под давлением (PSA), представляют собой полимерные смеси, оптимизированные по реологическим свойствам для обеспечения вязкости (модуль упругости), достаточно высокой, чтобы предотвратить текучесть при температурах нанесения, но достаточно низкой, чтобы клей затекал в подложку под давлением (рис. 8). При повышенной температуре материал должен иметь достаточно низкую вязкость для простоты нанесения пленки во время процесса изготовления ленты.

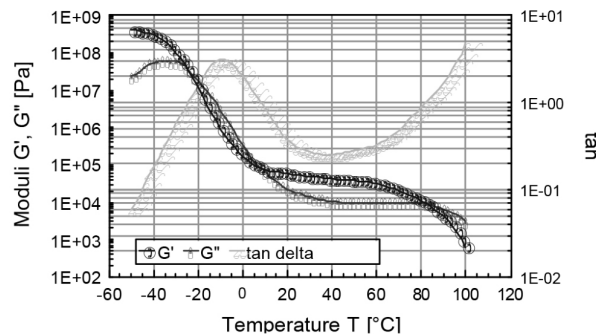


Рис. 8. Реометр серии DHR (TA Instruments). Кривая DMA для клея PSA в зависимости от температуры позволяет определить критические параметры нанесения.

1) Модуль упругости при температуре нанесения ($G' = 2 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$) [6]; 2) наименьшая температура нанесения, ограниченная низкотемпературным переходом ($T = -10^\circ\text{C}$); 3) наименьшая температура нанесения, определяемая точкой пересечения G' и G'' ($T = 150^\circ\text{C}$) [7].

Термопластичные материалы во время технологического процесса перерабатывают из жидкости с низкой вязкостью в твердый материал. Реология — идеальный метод для отслеживания изменения вязкости во время отверждения. Современные реометры можно легко программировать для моделирования циклов отверждения и оптимизации профилей температуры и давления в пресс-форме. Изменения материала (улучшения в результате хранения или воздействия влаги) могут быть легко выявлены, а параметры технологического

процесса откорректированы для данной партии материала [8]. В то же время, динамические механические испытания могут обеспечить не только значение вязкости но и определить точку гелеобразования (рис. 9) на основе данных ДМА.

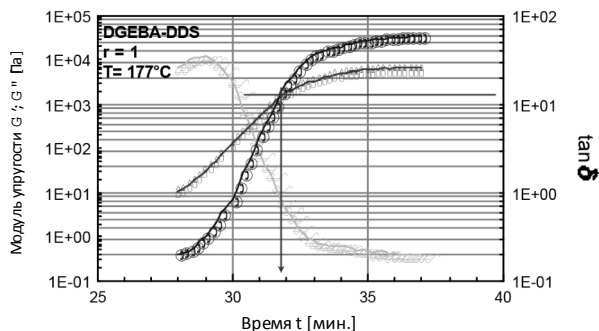


Рис. 9. Реометр серии DHR (TA Instruments). Точка гелеобразования смолы (в данном случае – эпоксидной смолы) может быть измерена с помощью метода ДМА. После затвердевания (по истечении некоторого промежутка времени) образец подвергают воздействию деформации небольшой амплитуды, затем записывают значения динамического модуля упругости. Точка геля может быть определена в момент пересечения G' и G'' .

Каким образом реология используется при решении проблем с материалами, технологической обработкой и рабочими характеристиками, объясняется с помощью единственной схемы, которая проиллюстрирована на рисунке 10. Структурное соотношение "реология-полимер" делает реологию идеальным инструментом для проектирования материалов с конкретными параметрами обработки и конечного использования. В то время как реология расплава обеспечивает прямую информацию о технологичности обработки, реология твердой фазы и фазы расплава может быть связана с характеристиками конечного продукта. Кроме того, вследствие вязкоупругого характера расплава, который может привести к желательной и нежелательной анизотропии во время процесса, параметры конечного продукта также зависят от того, как обрабатывается материал.

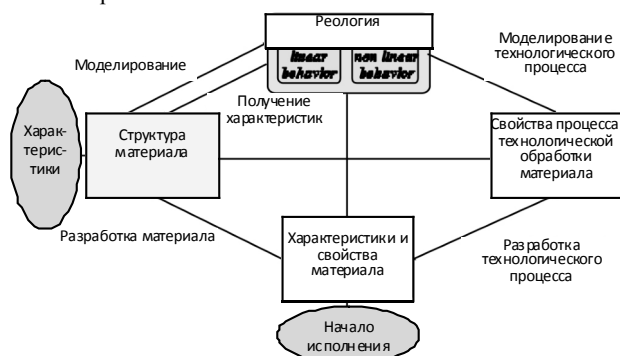


Рис. 10. На этой диаграмме показано, как можно применять реологию для коррелирования характеристик конечного использования и технологической обработки с полимерной структурой. Реология – это ключевой метод получения характеристик для разработки материалов с желаемыми физическими свойствами и для управления производственным процессом с целью обеспечения надлежащего качества продукции.

Заключение

Реология очень чувствительна к небольшим изменениям структуры полимеров материала, что идеально подходит для получения характеристик полимеров. Связь структуры и реологии является ключом к разработке новых материалов.

Вследствие чувствительности технологического процесса к структуре полимеров материал должен контролироваться с жесткими допусками, чтобы обеспечить хорошую обрабатываемость.

Реология – наиболее подходящий инструмент для контроля технологического процесса и качества.

Для сложных материалов (многофазная система) связь структуры и реологии является неоднозначной, поскольку реологические свойства не являются уникальным представлением структуры полимера. Должны применяться дополнительные методы испытаний в сочетании с реологическими измерениями, чтобы иметь возможность выделять вклады различных элементов структуры. Оптические, термические, диэлектрические и другие методы являются потенциальными кандидатами на использование наряду с реологическими измерениями.

В настоящее время реология в полимерной отрасли является стандартным методом получения характеристик материалов с целью разработки новых и улучшенных материалов с требуемыми свойствами технологической обработки и конечного использования.

Литература

1. Ferry, J.D.; "Viscoelastic Properties of Polymers" 3rd edition /Вязкоупругие свойства полимеров, 3-е издание/, Wiley, New York (1980)
2. Gendron, R.; Daigneault, L.L.; Dumoulin, M.; Dufour, J.; "On-line Rheology control for the peroxide degradation of polypropylene" International Plastics Engineering and Technology Vol. 2, 55-75 (1996) /Интерактивный реологический контроль на предмет перекисного окисления полипропилена/
3. Mead, D.; J. Rheol. 38, 1797 (1994) /Журнал реологии/
4. Franck, A.J.; Van Dyke, T.; Mead, D.; 5th European Conference on Rheology in Portoroz, Slovenia (1998) /5-я Европейская конференция по реологии в Порторозе, Словения/
5. Meißner, J.; Hostettler, J.; Rheol. Acta 33, 1-21 (1994) /Труды по реологии/
6. Class, J.; Chu, S.; J. Appl. Pol. Sci. 30, 683 (1985) /Журнал прикладной науки о полимерах/
7. Bamborough, D.; Adhesives Age, November 1990 /Век связующих материалов, ноябрь, 1990 г./
8. Macosko, C.; Adhesives Age, September 1977 Revised by A. Franck. /Век связующих материалов, 1977, п/р А. Франка/