



Постановка задачи в области научных исследований и новых разработок

Растворы полимеров используются в самых разных областях, например:

- в пищевой промышленности и фармацевтике как загустители, вяжущие или вещества для смачивания в производстве таблеток;
- в смазочных материалах для улучшения индекса вязкости моторных масел;
- в процессах нанесения покрытий как вяжущий, тиксотропный или грунтовочный материал;
- в нефтяной промышленности для уменьшения сопротивления пластическому течению;
- в водном хозяйстве для очистки сточных вод

Область применения простирается в широком диапазоне молекулярных масс примерно от 10^3 до 10^8 г-моль.

Полимерные пластические массы интересны, прежде всего, как сырье, поскольку они в расплавленном состоянии, кроме прочего, отличаются легкими и разнообразными технологическими свойствами в переработке, например, при:
литье под давлением экструзии экструзии пленок с раздувом.

Растворы полимеров и расплавы полимеров проявляют, преимущественно, свойства неньютоновской текучести. Характерной при этом является зависимость величин вязкости от скорости среза при стационарном течении среза.

Правда, растворы полимеров или расплавы полимеров **в диапазоне очень низких скоростей среза ведут себя как ньютоновская жидкость**. Это видно из того, что вязкость среза в покое (нулевая вязкость или начальная вязкость – viscosity at zero rate of shear) не зависит от скорости среза.

Выше некоторой критической скорости среза вязкость резко падает при повышении скорости среза.

Наряду с вязкими свойствами растворы полимеров и расплавы полимеров обладают также и упругими свойствами. Вязкоупругие свойства являются важной характеристикой технологических свойств полимеров. Решающее влияние на вязкоупругие свойства оказывает, прежде всего, молекулярное строение растворенных или расплавленных полимеров.

Свойства текучести полимеров определяются с помощью различных типов измерений на ротационном реометре, например, на нашем RHEOTEST® RN:

- **стационарные измерения среза:** измеряется **вязкость среза в состоянии покоя и снижение вязкости при скоростях среза выше критической скорости среза;**
- **нестационарные измерения среза:** измерения проводятся **в процессах разгона и затухания;**
- **механические измерения колебаний (осцилляционные тесты):** измеряются **комплексная вязкость при колебаниях, модуль накопления, модуль потерь.**

Постановка задач в области контроля качества

Качество полимера существенно зависит от молекулярного строения (молекулярной массы, распределения молекулярных масс и разветвлений).

Главной задачей в обеспечении качества является **определение молекулярной массы по методу Штаудингера (Staudinger)**. Для этого необходимо измерить вязкости для ряда концентраций растворенного полимера (разбавленных растворов) и растворителя. С этой целью, главным образом, используется **капиллярный вискозиметр**, например, наш **RHEOTEST® LK**.

В концентрированных растворах полимеров и расплавов полимеров **необходимо измерить кривую текучести в широком диапазоне скоростей среза.**

Определенная по кривой текучести нулевая вязкость взаимосвязана с молекулярной массой.

Для обеспечения близких к условиям применения свойств текучести **кривую текучести необходимо определять в диапазоне фактических нагрузок применения/ переработки.**

- **Способ измерений для определения кривой текучести**

Испытания с регулируемой скоростью среза (Controlled Rate Tests – CR-Tests)

Равновесная кривая текучести в широком диапазоне градиентов среза с логарифмической градуировкой шкалы

Пример: см. Рисунок 1

- **Способ измерений для определения в процессах разгона и затухания**

Испытания с регулируемой скоростью среза (Controlled Rate Tests – CR-Tests)

Скачкообразные испытания с регулируемой скоростью среза для измерения процесса нарастания напряжения сдвига

Пример: см. Рисунок 2

Испытания с регулируемым напряжением сдвига (Controlled Stress Tests – CS-Tests)

Скачкообразные испытания с регулируемым напряжением сдвига (тест на ползучесть – упругое восстановление) для измерения вязкоупругих свойств

Пример: см. Рисунок 3

- **Способ измерений для определения молекулярной массы в концентрированных растворах полимеров и расплавах полимеров**

(Колебательные испытания)

Пример: см. Рисунки 4 и 5

- **Способ измерений для вискозиметрического определения молекулярной массы**

Точное измерение вязкости разбавленных растворов полимеров с низкой вязкостью с помощью капиллярного вискозиметра RHEOTEST® LK 2.2

Пример: см. Рисунок 6

Колебательные испытания с разверткой частоты в широком диапазоне частот для определения комплексной колебательной вязкости η^* , а также функций материала – модуля накопления G' и модуля потерь G'' .

Постановка задачи:

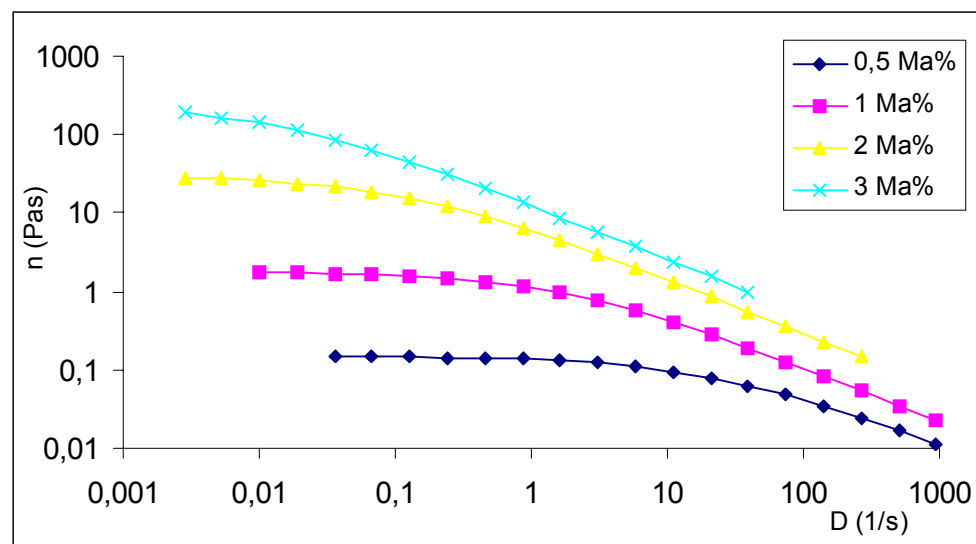
Определение кривой текучести в очень широком диапазоне скоростей среза

Функция вязкости полимеров, особенно, нулевая вязкость и переход от независимой от скорости среза к зависящей от скорости среза вязкости, зависит, главным образом, от молекулярной массы, распределения молекулярных масс и химической структуры молекулы, а для растворов полимеров – дополнительно еще и от концентрации и качества растворителя.

Свойства при использовании конечной полимерной продукции или технологические свойства промежуточных продуктов в значительной мере зависят от функции вязкости в значимом диапазоне нагрузок.

Рис. 1.

Вязкость среза η в зависимости от скорости среза D при различных концентрациях полимера (полистирол в толуоле)



Примечания:

Для определения вязкости как функции градиента среза, наряду с поддержанием температуры, решающее значение имеет время измерений. Для каждого градиента скорости необходимо сначала установить равновесное состояние между ним и возникающим в результате напряжением сдвига. Это означает длительное время измерений для малых градиентов среза и короткое время – для больших градиентов среза.

Постановка задачи:

Способ измерений для определения в процессах разгона и затухания

По характеру разгона напряжения сдвига можно непосредственно определить модуль среза в состоянии покоя и вязкость среза, а по ним рассчитать молекулярную массу соответствующей структурной сетки и время релаксации. Это дает сведения о молекулярной структуре полимера и указывает влияние как на свойства при использовании, так и на технологические свойства при переработке.

Тесты по определению ползучести и восстановлению формы позволяют получить точное различие между вязкой и упругой составляющей деформации. Из результатов измерений получают подробную информацию о молекулярном строении полимера. Вычисленные параметры: модуль, вязкость, время релаксации и запаздывания, а также их спектры, позволяют точно определять молекулярную массу, высказывать предположения о сетчатых молекулярных связях, которые образуются из макромолекул путем присоединения боковых и прямых ответвлений и определять влияние присадок и наполнителей.

Рис. 2. Изменение во времени напряжения сдвига при различных скачках скорости среза

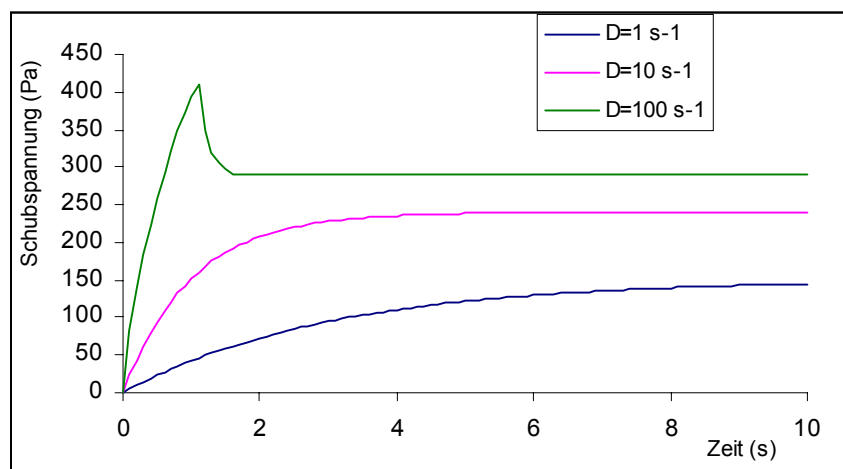
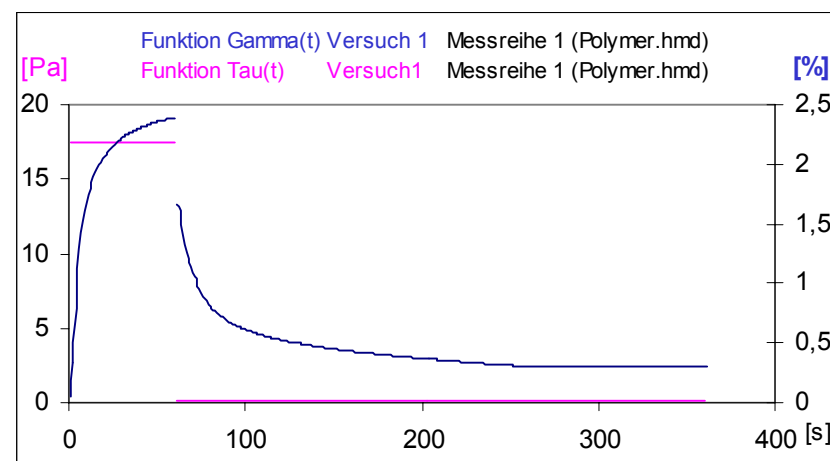


Рис. 3. Испытание ползучести – упругого восстановления



Примечания:

Предпосылкой для измерений в процессе разгона и затухания является применение такого измерительного прибора, результаты измерений на котором отражают фактические свойства материала, а не инерционные свойства измерительного прибора.

Постановка задачи: Способ измерений для определения комплексной вязкости η^* и функций материала: модуля накопления G' и модуля потерь G''

При измерениях механических колебаний становятся заметными **релаксационные свойства вязкоупругой пробы по сдвигу фаз между напряжением и деформацией.**

По этому **сдвигу фаз δ** и соотношению амплитуд напряжения сдвига и деформации можно рассчитать **модуль накопления G' и модуль потерь G''** . **G' является мерой упругости** полимера при определенной угловой частоте ω . **G'' – представляет вязкое течение.**

Исходя из соотношения амплитуд напряжения сдвига и деформации, а также из угловой частоты ω можно определить **комплексную вязкость η^*** . Для полимерной системы, к которой не приложено переменное энергетическое воздействие, справедливо равенство: вязкость среза $\eta(D) =$ комплексной вязкости $\eta^*(\omega)$.

Колебательные измерения позволяют судить о структурном составе полимерной системы и расширять диапазон измерений.

При стационарном течении среза часто встречаются явления текучести. Поэтому измерения при данном типе испытаний можно проводить только в ограниченном диапазоне.

Рис. 4. Комплексная вязкость η^* как функция угловой частоты при различных концентрациях полимера

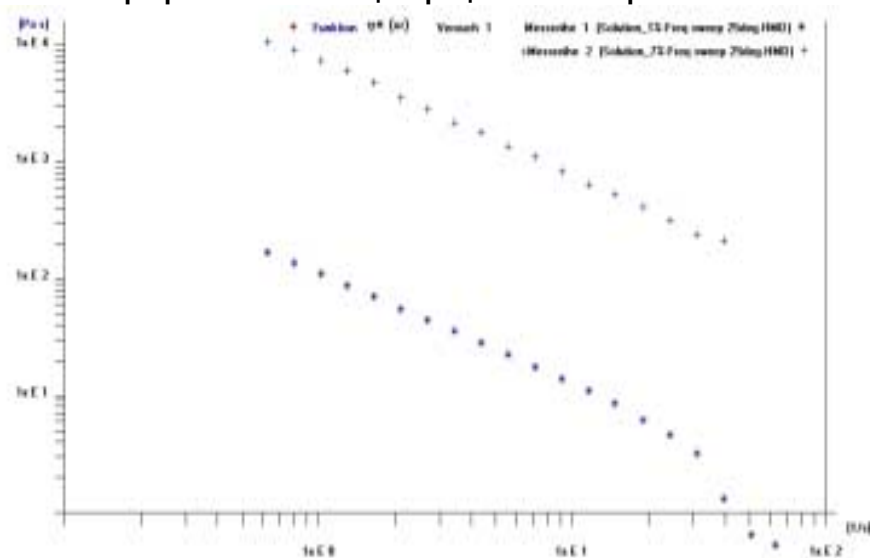
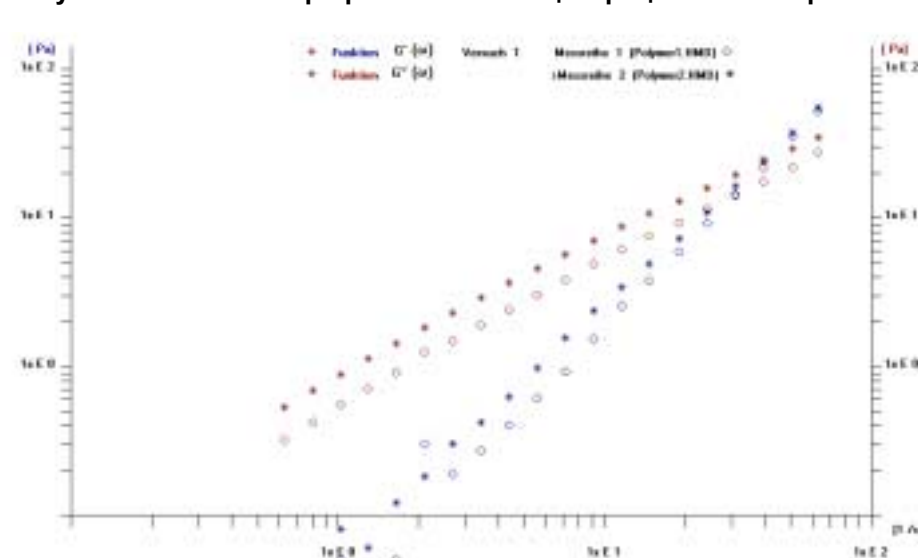


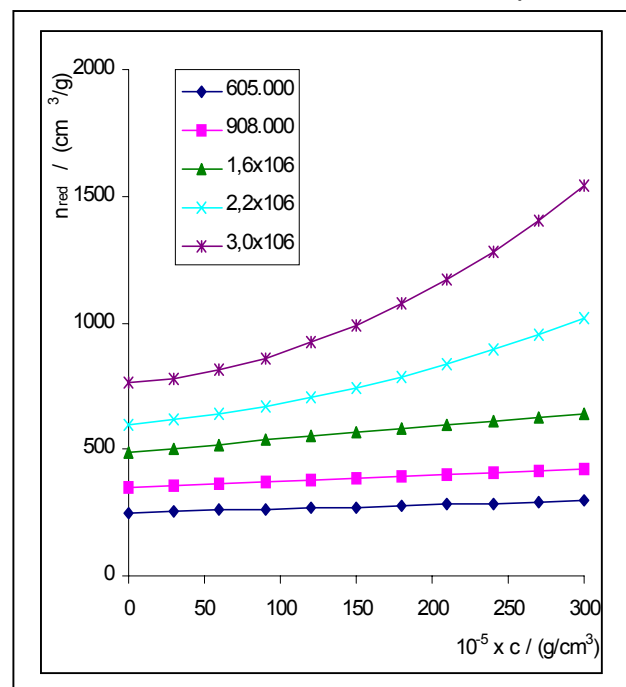
Рис. 5. Модуль накопления G' и модуль потерь G'' как функция угловой частоты при различных концентрациях полимера



Постановка задачи: Вискозиметрическое определение молекулярной массы разбавленных растворов полимера по методу Штаудингера

Метод определения молекулярной массы, внедренный Г. Штаудингером (H. Staudinger), основан на том, что полимеры с линейным строением в разбавленном растворе принимают форму клубка. Полимер повышает вязкость раствора по сравнению с чистым растворителем тем больше, чем выше его молекулярная масса. Относительная вязкость суспензии зависит только от объемной доли твердого вещества, форма которого принимается шарообразной, что в первом приближении может быть перенесено и на шарообразную форму клубка полимера. Исходя из этих теоретических соображений, выведена зависимость, которая позволяет определять индекс Штаудингера $[\eta]$ с помощью простого измерения вязкости. Между индексом Штаудингера и молекулярной массой имеется зависимость $[\eta] = K \cdot M^a$. В Polymer-Handbook, авторов Brandrup, J. и Immergut, E.H. (Справочник по полимерам) приведены константы K и a для многих систем полимер–растворитель.

Рис. 6.
Зависимость приведенной вязкости η_{red} от концентрации для различных молекулярных масс



Примечания:

По измеренной вязкости раствора η_0 и растворителя η_{LM} рассчитывается относительная вязкость $\eta_{rel} = \eta_0 / \eta_{LM}$, а по относительной вязкости – приведенная вязкость $\eta_{red} = (\eta_{rel} - 1) / c$. Приведенная вязкость представлена как функция концентрации c и экстраполирована для $c = 0$.

Эта величина соответствует индексу Штаудингера $[\eta]$.

Вязкости разбавленных растворов полимеров и растворителя можно измерить очень просто, быстро и точно с помощью капиллярного вискозиметра RHEOTEST® LK.

