



Anton Paar

Köszönjük megtisztelő részvételét az előadáson!

Polimer reológiai vizsgálatok oszcillációs reométerrel

Előadó:

Anton Paar **webináriumok:**
<https://bit.ly/2STfloy>



Heizer Bálint

Értékesítési
specialista

- Okleveles vegyészernök
- Angol-magyar műszaki szakfordító
- Értékesítési és applikációs specialista

+ 36 30 959 9928

balint.heizer@anton-paar.com

POLIMER REOLÓGIAI VIZSGÁLATOK OSZCILLÁCIÓS REOMÉTERREL

Polimerek reológiája és szimulációs technikái

Tartalom

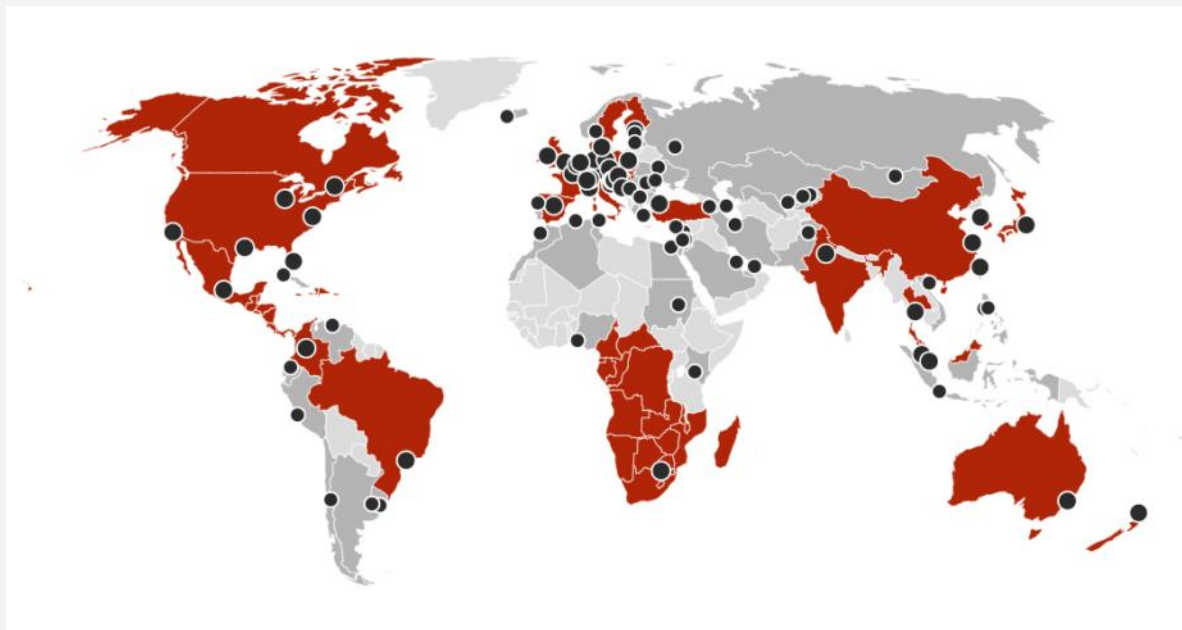


1. Az Anton Paar bemutatása
2. Anton Paar reométerek
3. Rotációs és oszcillációs üzemmód
4. Ömledékreológia
5. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)
6. Reométer egyéb technikákkal kombinálva



Az Anton Paar nagy pontosságú **analitikai műszerek**, **folyamatmérési rendszerek** fejlesztésével, gyártásával foglalkozik, valamint egyedi kialakítású **automatizálási és robotikai** megoldásokat kínál ügyfeleinek világszerte

Világszerte jelen



9

PRODUCING
SITES

33

SALES
SUBSIDIARIES

50

DISTRIBUTION
PARTNERS

Viszkoziméterek és reométerek

Lovis M/ME



SVM x001



Viszkozitás



Ideálisan viszkózus

Viszkoelasztikus
folyadék

Viszkoelasztikus
szilárd anyag

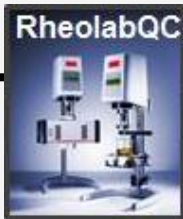
Szilárd

Reometria

ViscoQC 100/300



RheolabQC



Rotációs teszt

Oscillációs teszt

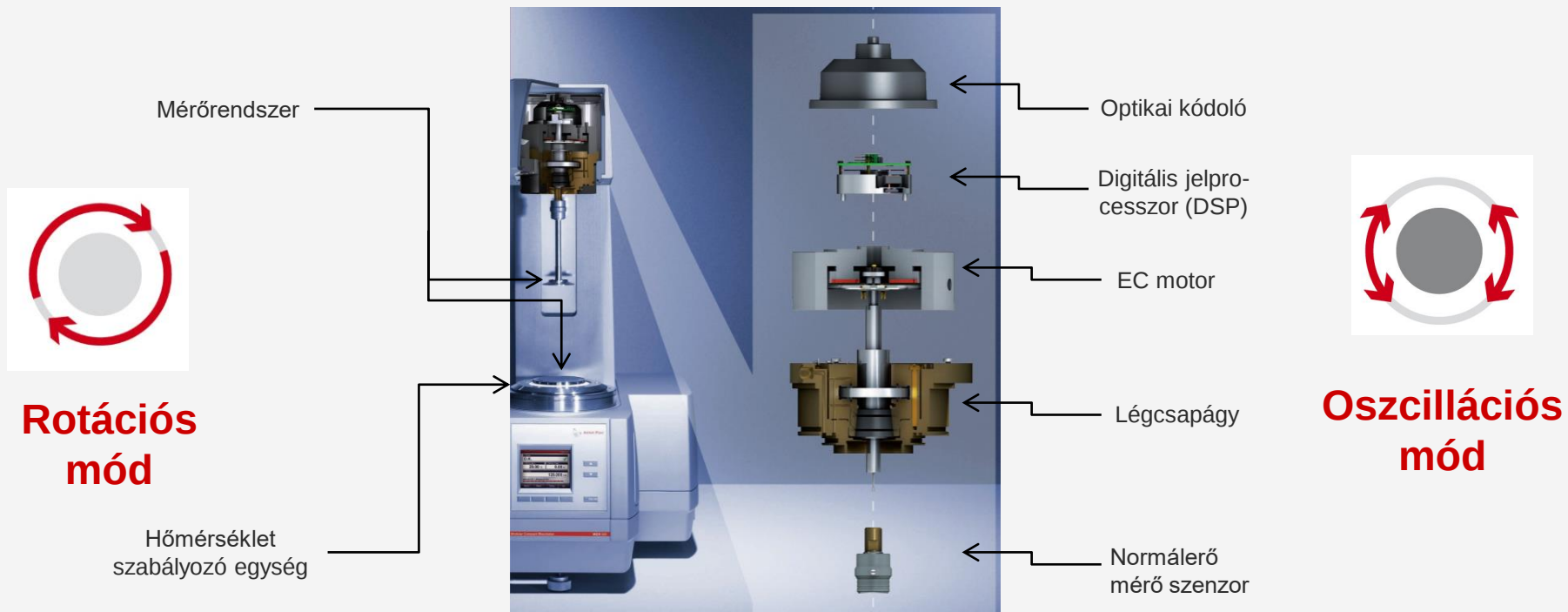
MCR x2



MCR xx2



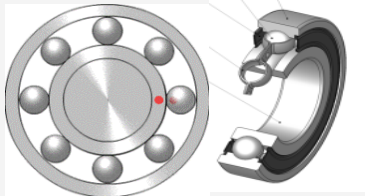
Reométerek



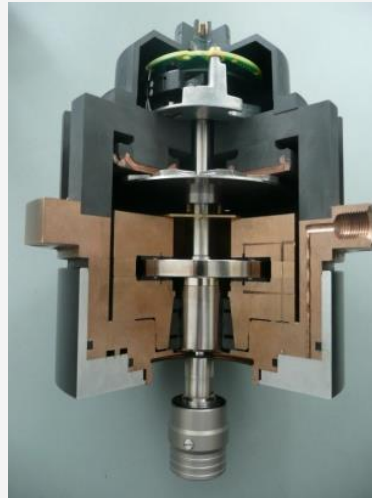
Csapágyak

Golyóscsapágy

- Belső gyűrű (rotor)
- Gördülőelem (pl. golyó, henger, kúp)
- Külső gyűrű (állórész)



Probléma:
Nagy csapágysúrlódás



1 – Légcsapágy

Csak sűrített levegő van a lemez (rotor) és a pórusos grafit fal között mind radiális, mind axiális irányban

2 – Meghajtó egység

(EC motor, nyomaték érzékelés)

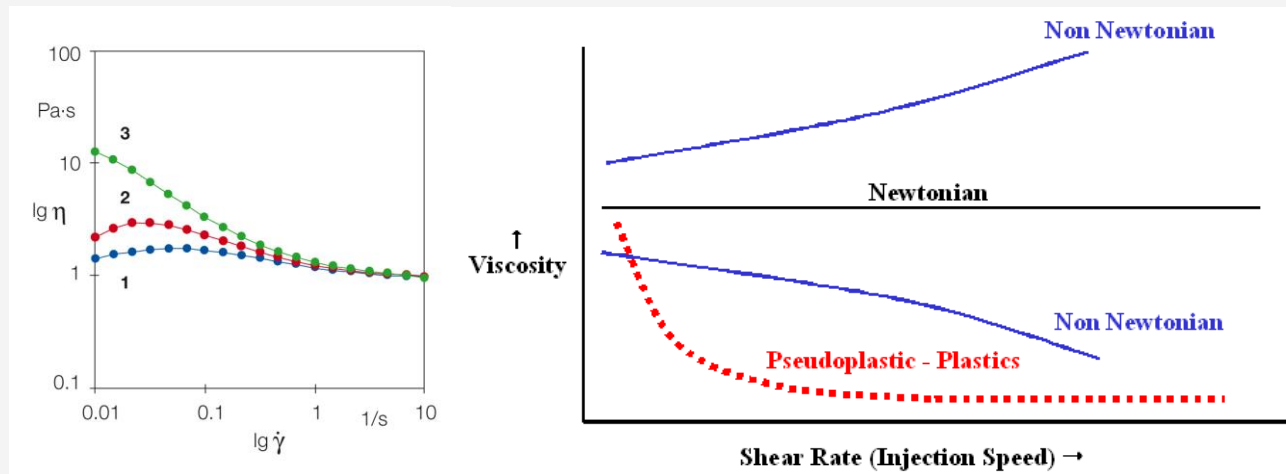
3 – Jeladó

(a kitérési szög mérése optoelektronikus érzékelővel)

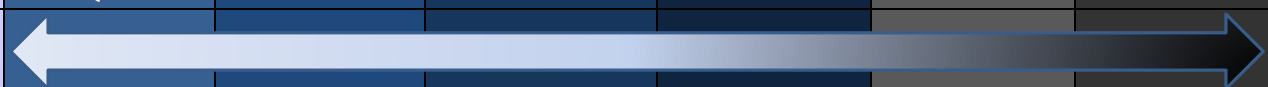
4 – Tengely

(tengelykapcsoló a különféle mérőrendszerekhez)

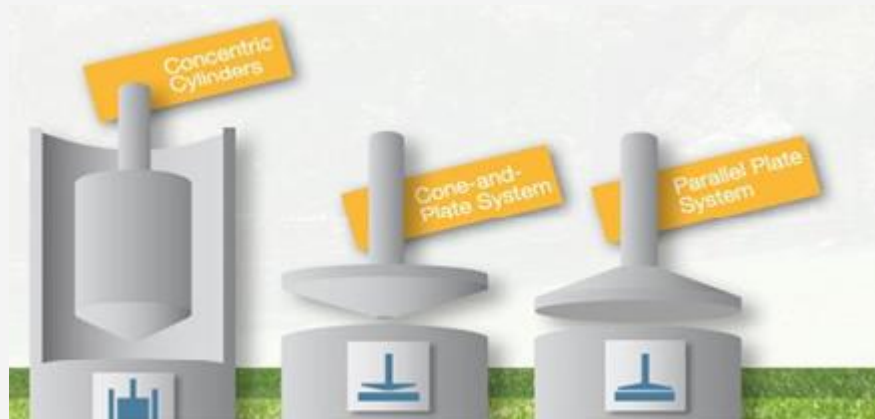
Miért jó a légcsapágó?



Mintaspecifikus mérőfejválasztás

							
laquers, inks, beverages, fuels, oil, resins, surfactants	coatings, paints, resins, adhesives, polymer solutions, bio-polymers, emulsions, suspensions, dispersions	asphalt, lubricants, sealants, polymer granules, polymer powders, polymer discs, glass powders, glass, metals	printing inks, slurries, pastes, building materials, food, emulsions, plastisols, ceramics, ERF, MRF, sealants, suspensions, dispersions	hydrogels, bio-polymers	asphalt, sealants, elastomers, rubbers	powder coatings, resins, 2k adhesives, multi component adhesives, resins, uv curing materials, thermosets	polymer films, polymer fibers, polymer bars, solid food, films, thermosets, melts, crosslinked resins, asphalt, elastomers, rubber
LOW-VISCOSITY LIQUIDS	VISCOELASTIC LIQUIDS	MELTS	PASTE-LIKE MATERIALS	GEL-LIKE MATERIALS	SOFT SOLIDS	REACTIVE SYSTEMS	SOLIDS
almost 100% liquid							almost 100% solid
DG, CC	CP & PP (50-25)	CP25-3 & PP25	CP & PP (25-50)	CP & PP (25-50)	PP25	PP15	SRF, UXF
CP & PP (60) Ti	DG or CC	CP35-3 & PP35	Special	DG, CC	PP15	PP08	SER

Mérőrendszerek



CC – alacsony viszkozitású anyagok

CP – részecskeméret $< 10 \mu\text{m}$

PP – nagy részecskéket tartalmazó minták

Mérőrendszerek paramétere



CP

- Kúpszög (α)
- Átmérő ($D = 2R$)
- Rés (a)

PP

- Átmérő ($D = 2R$)
- Rés (H)

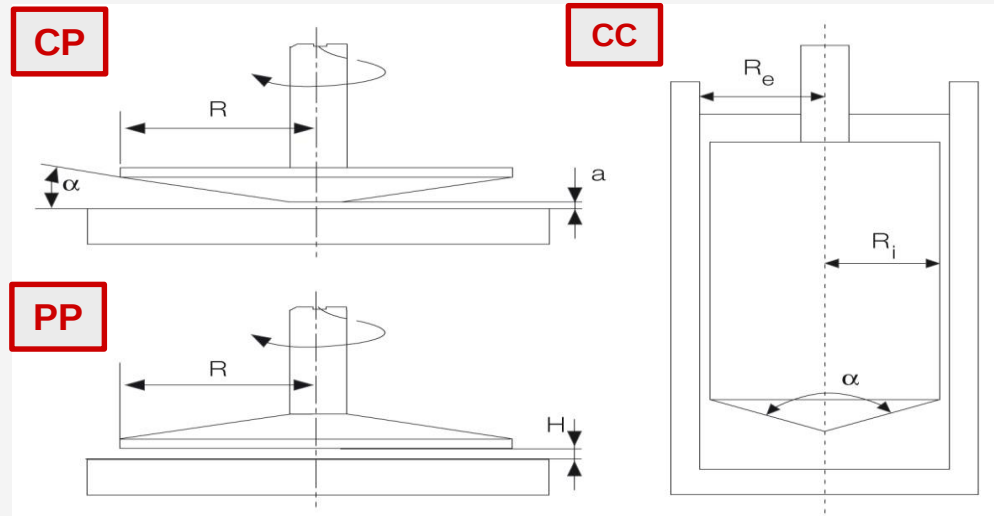
CC

- Kúpszög (α)
- A bob sugara (R_i)
- Az edény sugara (R_e)



CP25-1

- Kúp-lap
- Kúpszög = 1°
- $D = 25 \text{ mm}$



Temperálás

Peltier hőmérséklet szabályozó egység

- Léghűtés (-5...200 °C)
- Folyadékűtés (-40...200 °C)



Hőmérséklet szabályozó egységek

Az Anton Paar MCR reométerekbe a kívánt alkalmazástól függően moduláris hőmérséklet szabályozó egységek széles köre integrálható. Az elérhető hőmérséklet-tartomány **-160 °...1800 °C**.

Az Anton Paar kínálatában **négyféle hőmérséklet szabályozó egység** érhető el.

	Peltier temperature control
	Electrical temperature control
	Liquid temperature control
	Convection temperature control

Hőmérséklet szabályozó egységek



Peltier
temperature control

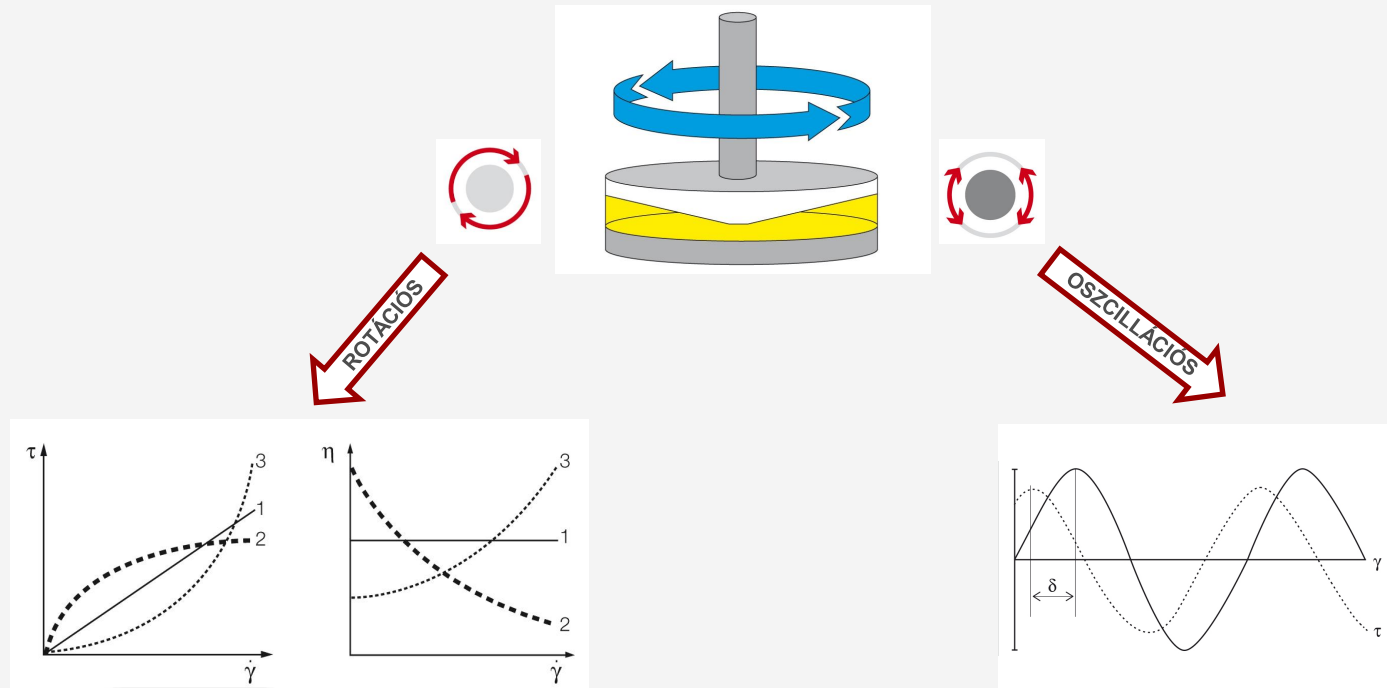


Electrical
temperature control



Convection
temperature control

Üzem módok és tipikus görbék



Rotációs üzemmód

Alapmennyiség

Nyírófeszültség [Pa]

$$\tau = F / A$$

Nyírósebesség [s^{-1}]

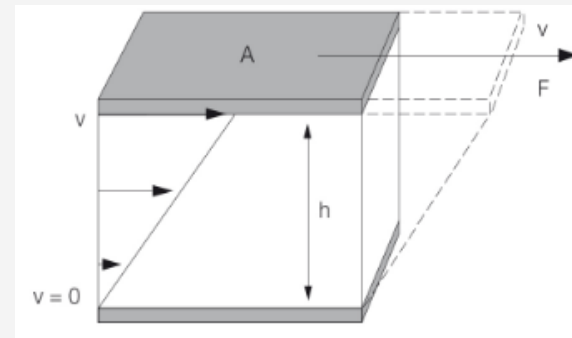
$$\dot{\gamma} = v / h$$

Dinamikai viszkozitás [$Pa \cdot s$]

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

Kinematikai viszkozitás [m^2/s]

$$\nu = \eta / \rho$$

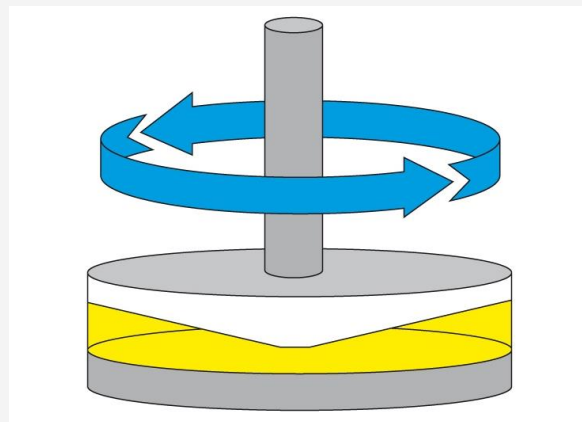


Rotációs üzemmód

Alapelv

Nyírósebesség

Fordulatszám



Nyomaték

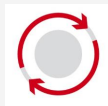
Nyírófeszültség

Nyomaték [Nm] x CSS tényező =

Nyírófeszültség [Pa]

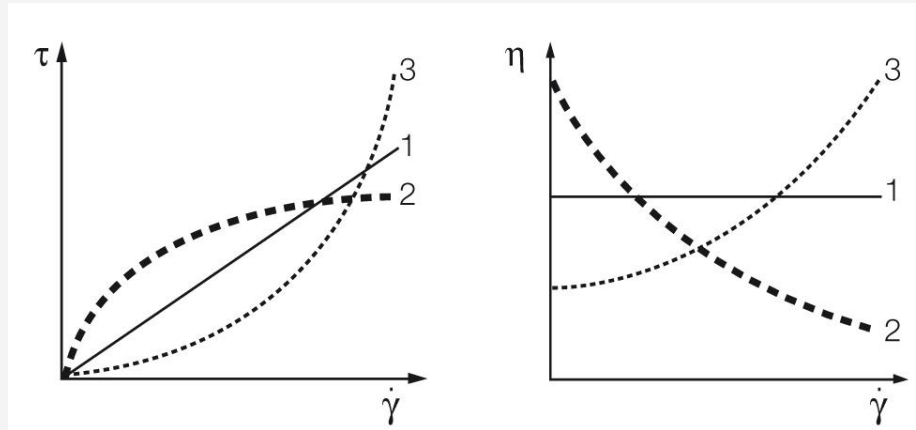
Fordulatszám [RPM] x CSR tényező =

Nyírósebesség [1/s]



Rotációs üzemmód

Folyás- és viszkozitásgörbe



(1) Ideálisan viszkózus

(2) Nyírásra vékonyodó

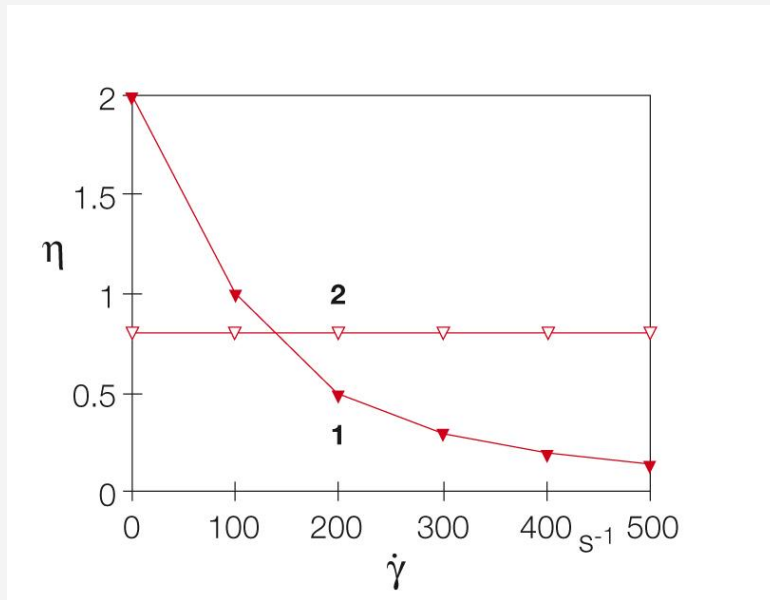
(3) Nyírásra vastagodó

...áramlási viselkedés



Rotációs üzemmód

Viszkozitásgörbe – **Polimer oldat és ásványi olaj**



1. Polimer oldat

(ragasztóipar, festékipar, műanyagipar)

- a viszkozitás a nyírósebességtől függ
- **nyírásra vékonyodó**

2. Ásványi olaj

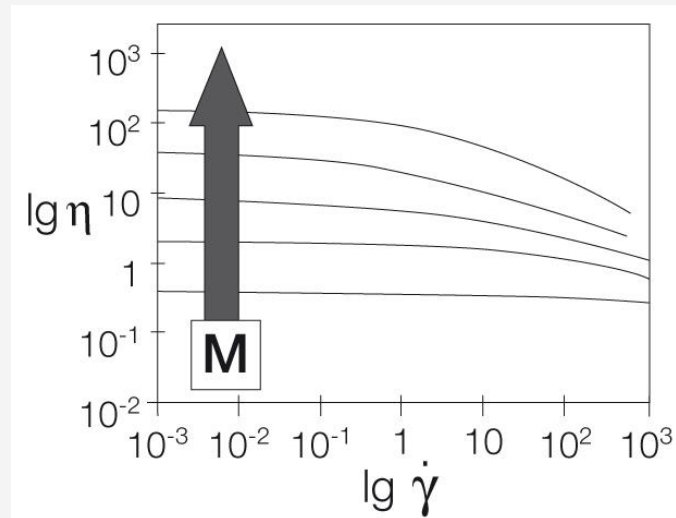
(gyógyszeripar, kozmetikai ipar, hűtőfolyadék)

- a viszkozitás konstans
- **ideálisan viszkózus**



Rotációs üzemmód

Viszkozitásgörbe – **Térhálósítatlan polimer**



Térhálósítatlan polimereket tartalmazó oldatok:

A növekvő **molekulatömeg (M)** a **nullpont nyírási viszkozitás** emelkedését eredményezi (ugyanazon polimer koncentráció mellett)



Oscillációs üzemmód

Alapmennyiségek

Nyírófeszültség [Pa]

$$\tau = F / A$$

Nyírási deformáció (-)

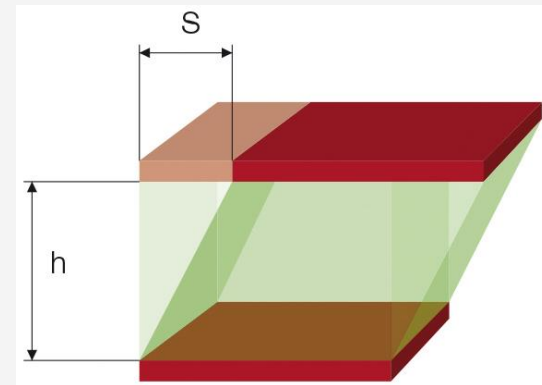
$$\gamma = s / h$$

Komplex nyírási modulus [Pa]

$$|G^*| = \tau_A / \gamma_A$$

→ Tárolási modulus [Pa]

→ Veszteség modulus [Pa]



$$\gamma = \frac{s}{h}$$

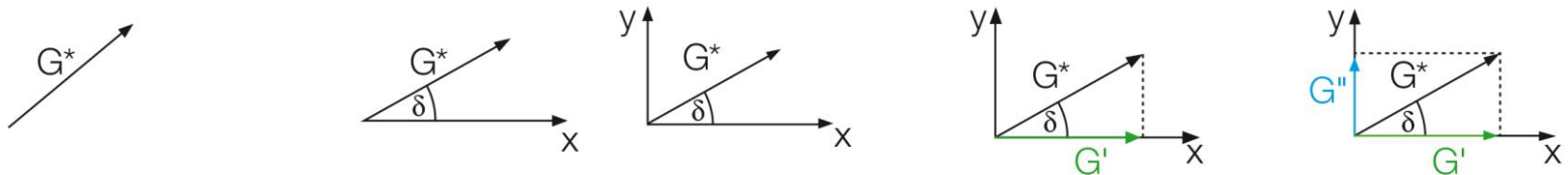


Oscillációs üzemmód

Alapmennyiségek

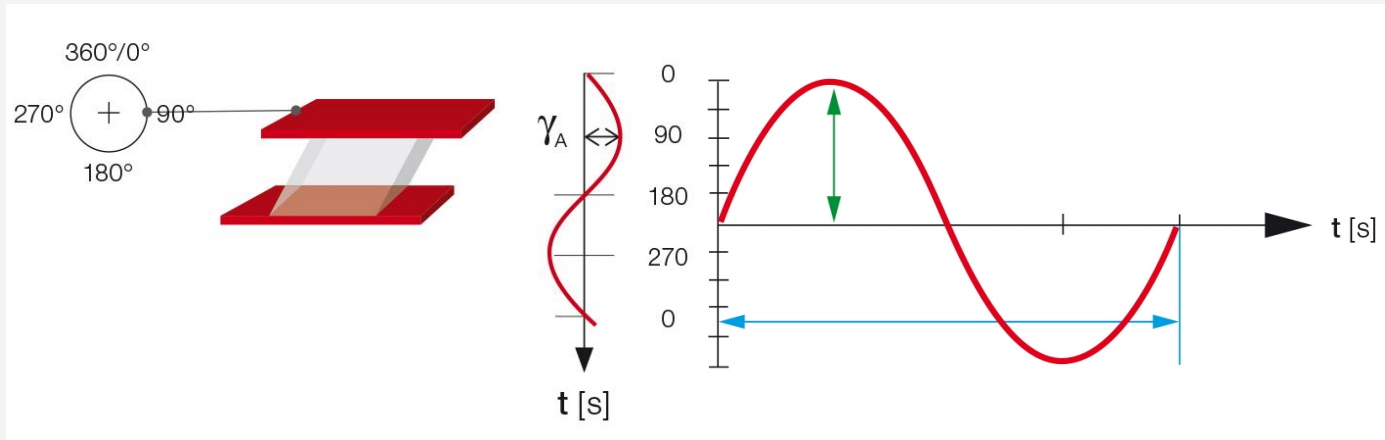
- **Tárolási modulus (G'):** a viszkoelasztikus anyag rugalmas részét mutatja meg, mértékegysége [Pa]
- **Veszteség modulus (G''):** a viszkoelasztikus anyag rugalmatlan részét mutatja meg, mértékegysége [Pa]

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} = \frac{\tau_A}{\gamma_A}$$



Oscillációs üzemmód

Alapelv

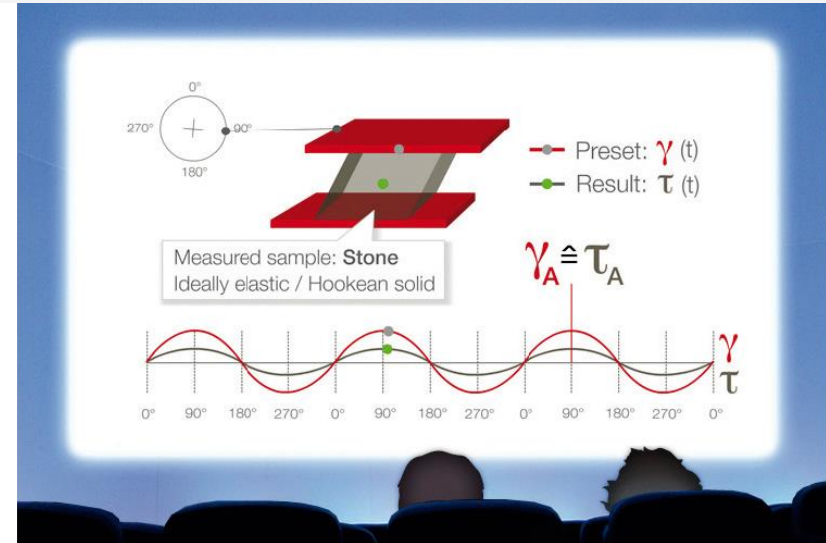
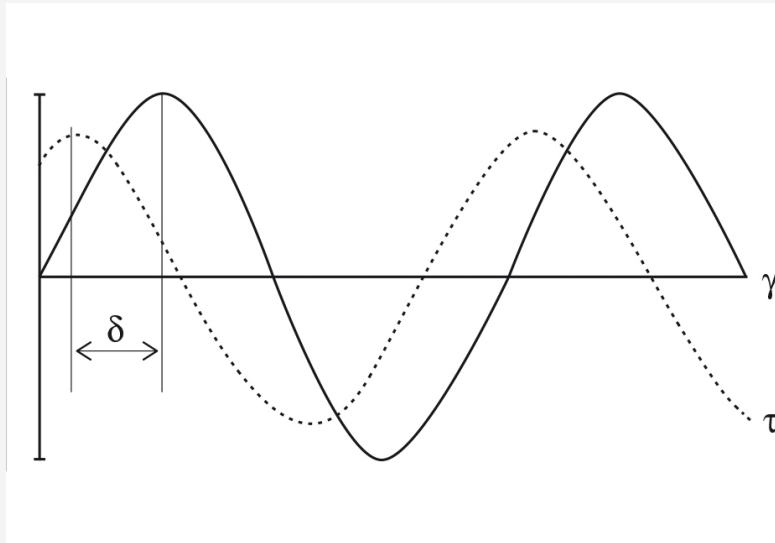


Amplitúdó → a deformáció mértéke
Frekvencia → a deformáció sebessége



Oscillációs üzemmód

Alapelv

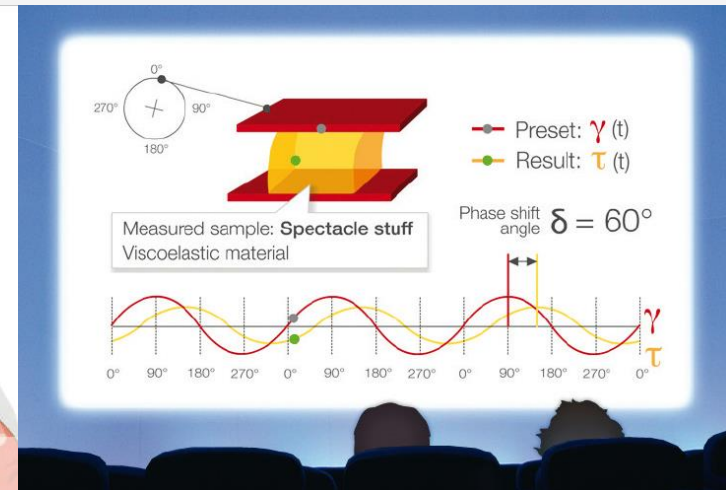
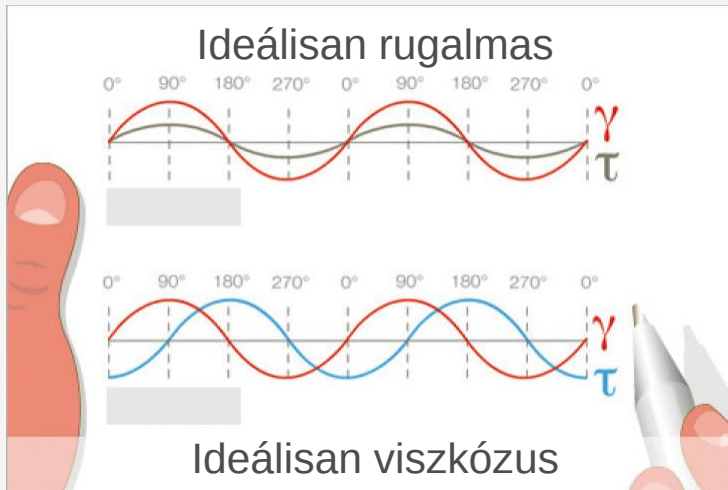


Beállított paraméter: Nyírási deformáció (γ) [%] → Kitérési szög (ϕ) [rad]
Eredmény: Nyomaték (M) [nM] → Nyírófeszültség (τ) [Pa], fáziseltérés (δ) [°]



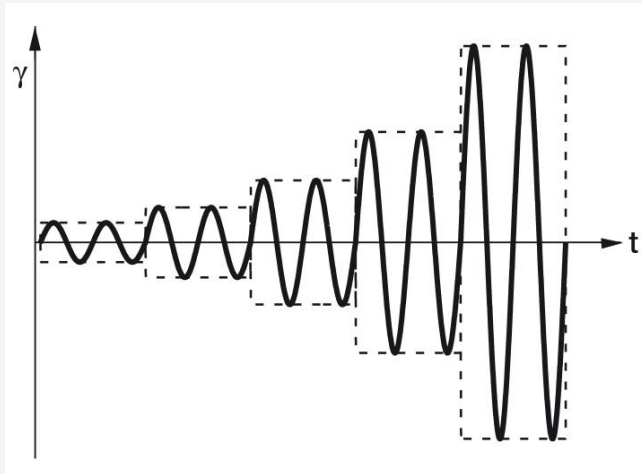
Oscillációs üzemmód

Alapelv



Oszcillációs üzemmód

Amplitúdó seprés



Konstans frekvencia
(szögfrekvencia, $\omega = 10 \text{ rad/s}$)

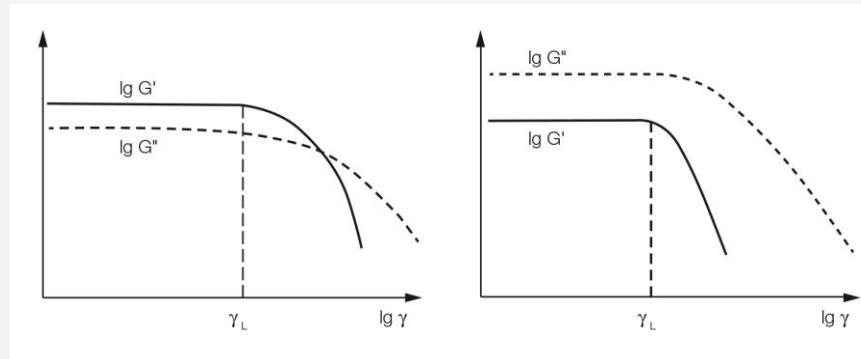
és

Változó deformáció (amplitúdó)
($\gamma = 0.01 \dots 100\%$)



Oscillációs üzemmód

Amplitúdó seprés



Eredmény:

Tárolási modulus **G'** (rugalmas viselkedés), veszteség modulus **G''** (viszkózus viselkedés)

γ_L a lineáris viszkoelasztikus (LVE) tartomány határértéke (max. alkalmazható deformáció), adott körülmények mellett, pl. előre beállított (szög)frekvencia



Bal oldali ábra:

$G' > G''$ (gélszerű, szilárd szerkezet)

az LVE tartományban

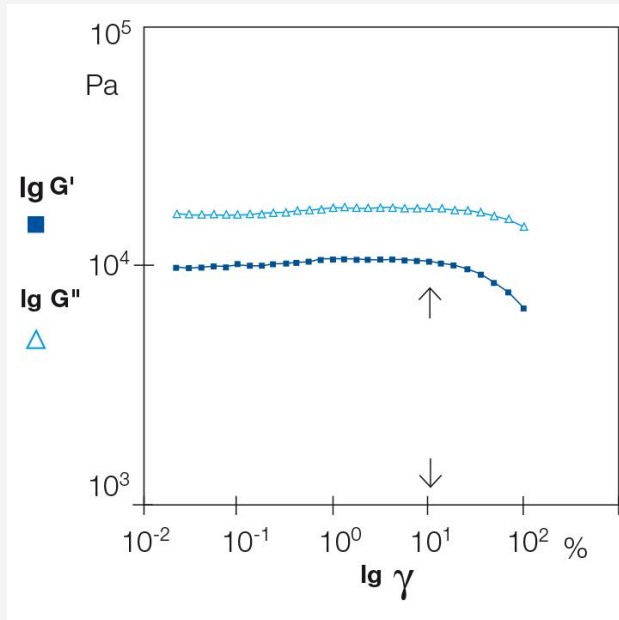
Jobb oldali ábra:

$G'' > G'$ (folyadék, fluid szerkezet)

az LVE tartományban

Oscillációs üzemmód

Amplitúdó seprés – **Polimer olvadék**



Polimer olvadék
(műanyagipar)

Folyadék állapot
Mert a $G'' > G'$

viszkoelasztikus fluidum

A LVE tartomány határa:

$$\gamma_L = 10\% = 0.1$$

$$\omega = 10 \text{ rad/s}$$

$$T = 180^\circ\text{C}$$



Oscillációs üzemmód

Frekvencia seprés

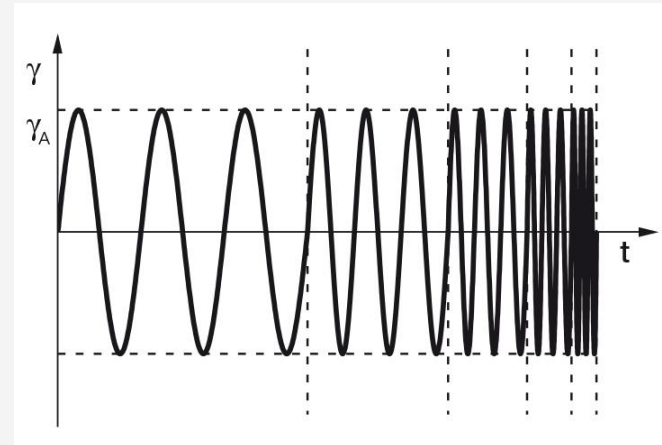
Konstans deformáció (amplitúdó)

egy az LVE tartományban lévő nyírási
deformáció érték
($\gamma = 0.01 \dots \gamma_L \%$)

és

Változó frekvencia

(szögfrekvencia, $\omega = 0.1 \dots 100 \text{ rad/s}$)

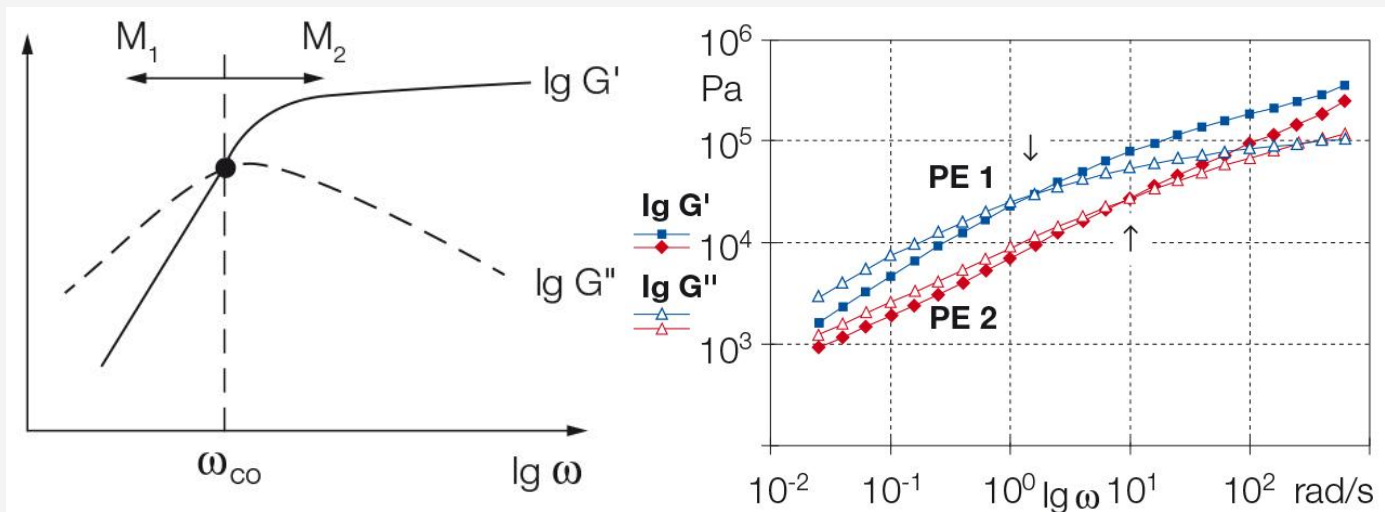


Előfeltétel: az LVE tartomány
meghatározása amplitúdó sepréssel



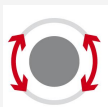
Oscillációs üzemmód

Frekvencia seprés – **Térhálósítatlan polimerek**



Átlagos molekulatömeg (M)

a két görbe metszéspontja, $G' = G''$ az átlagos molekulatömegetől függ ($M_1 > M_2$)



Ömledékreológia

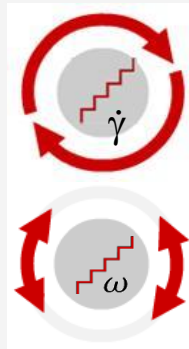
Rotációs és oszcillációs üzemmód

Nyírási reológia

PP25 (PP35), CP25-3/TG (CP35-3/TG)

Folyás- és viszkozitásgörbe,
frekvencia seprés

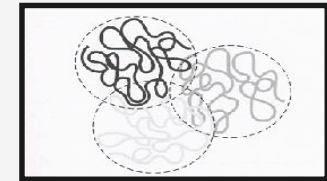
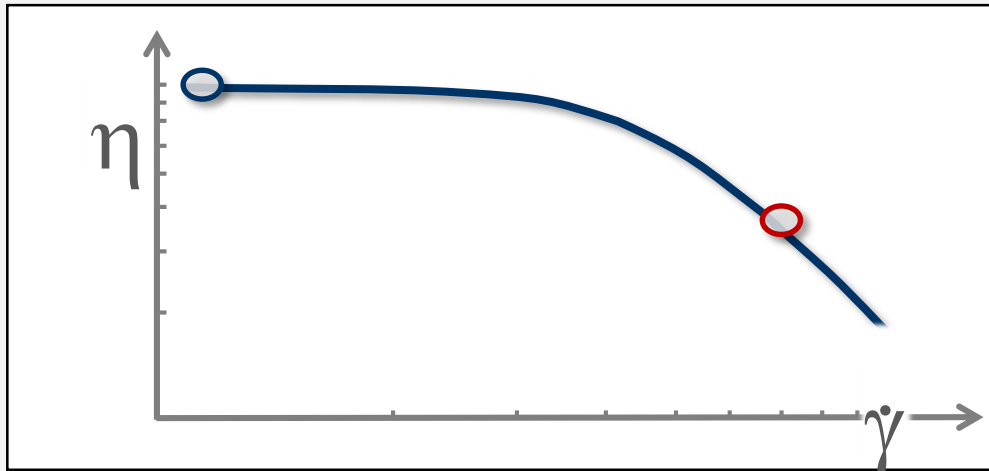
- Nullpont nyírási viszkozitás
- Relaxációs idő
- Hatványtörvény kitevő
- Deborah szám
- Mestergörbe
- M_w , MMD (relatív)



Viszkozitásgörbe

Orientáció és relaxáció

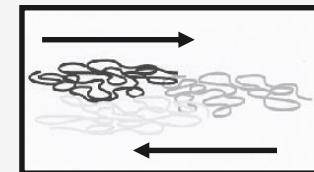
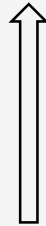
- Orientáció miatti nyírásra vékonyodó áramlási viselkedés
- Polimer ömledékek és nagy koncentrációjú oldatok



orientáció

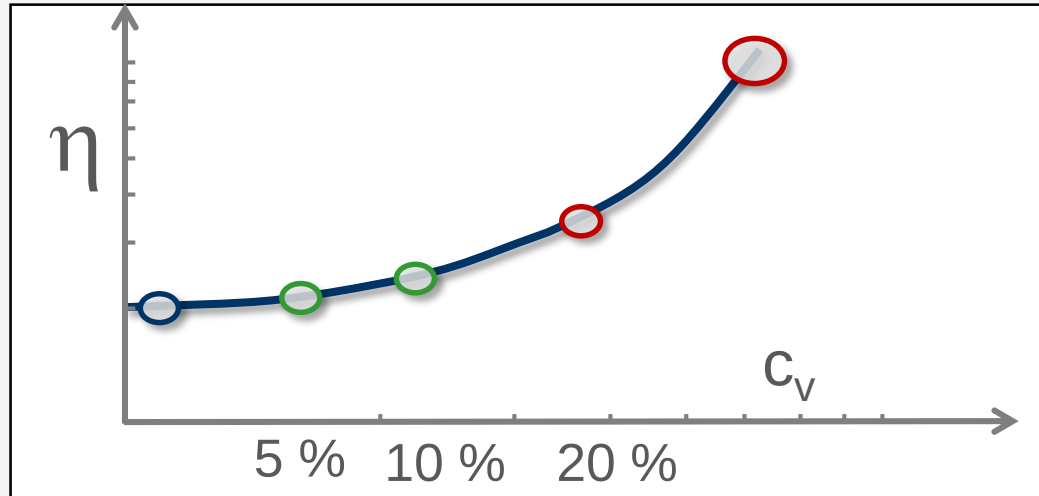


relaxáció



Viszkozitásgörbe

Koncentráció meghatározás regresszióval



Anyagmennyiség-koncentráció C_v [%]

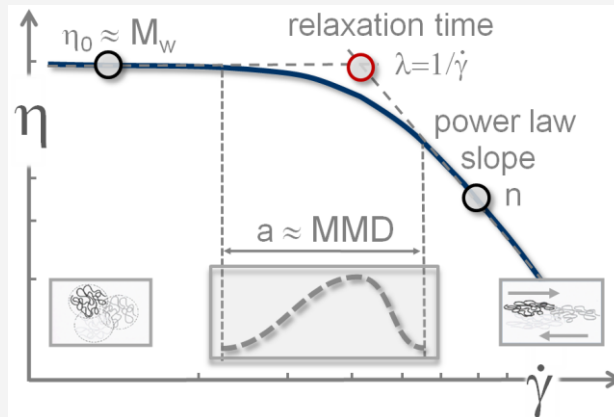
Részecskék közötti
kölsönhatás $\rightarrow$ nagy
koncentráció miatti sűrűlódás

A részecskék „szabadon”
mozognak a mintamátrixban

Viszkozitásgörbe

Carreau-Yasuda regresszió

- η_0 Nullpont nyírási viszkozitás = arányos a molekulatömeggel
- n Hatványtörvény kitevő = a makromolekulák nyírás irányába történő orientációjának mértékét leíró kvalitatív mennyiség
- a Átmeneti állapot szélessége = arányos az MMD és PDI értékével
→ minél kisebb a meredekség, annál szélesebb MMD
- λ Relaxációs idő = a visszarendezéshez szükséges idő



Deborah szám(De)

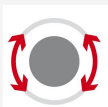
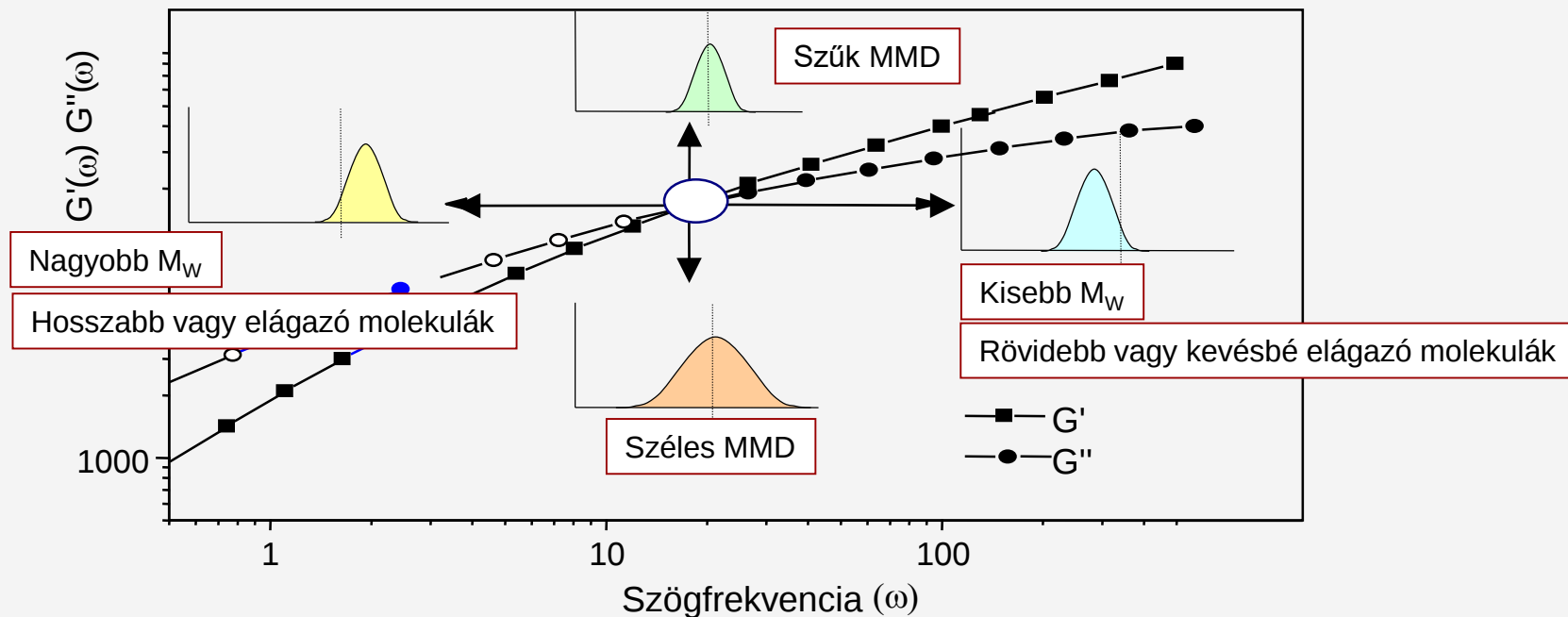
$$De = \frac{\text{Relaxációs idő}}{\text{Feldolgozási idő}} = \lambda * \dot{\gamma}$$

Ökölszabály feldolgozás esetében:

De értéke a lehető legkisebb kell legyen

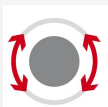
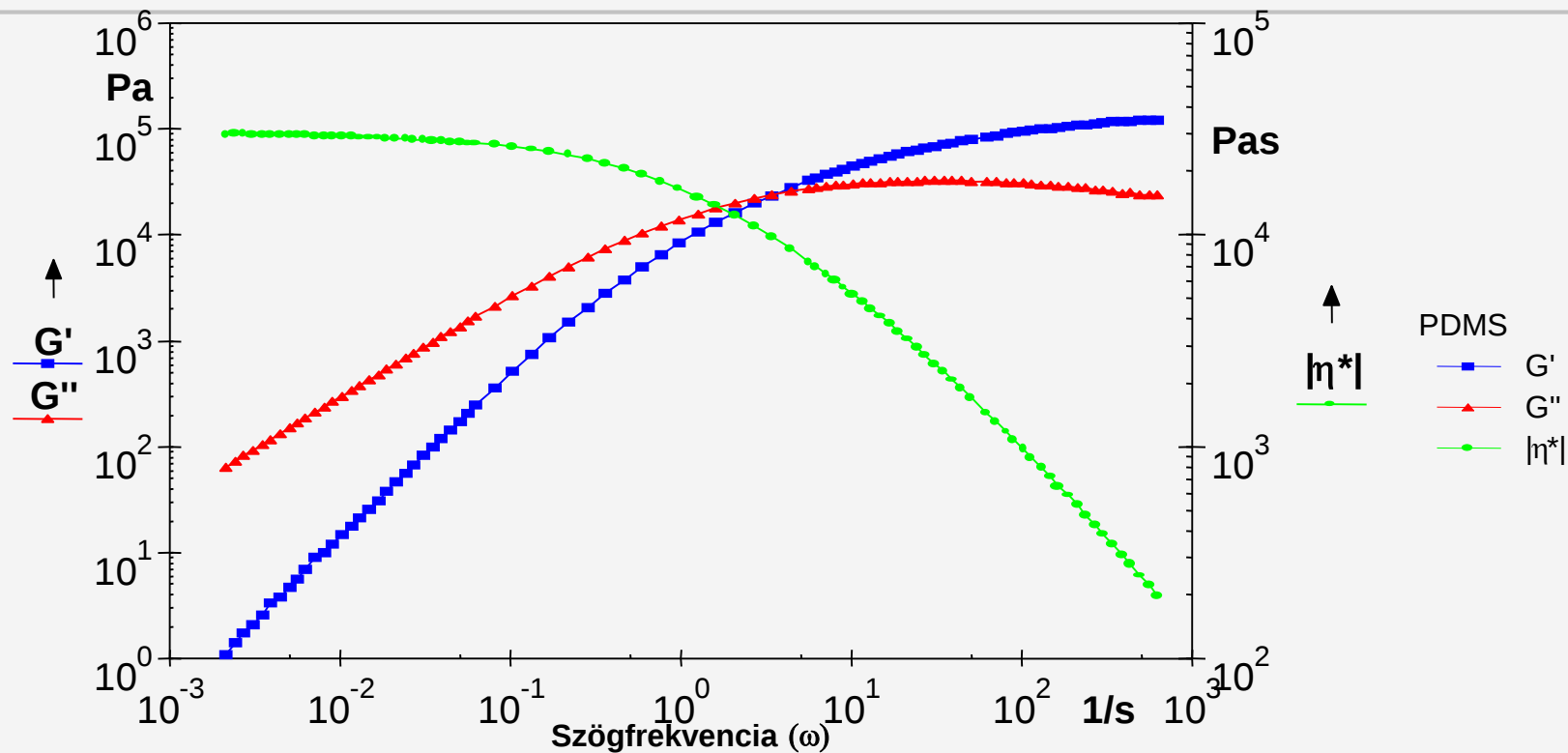
Frekvencia seprés

M_w és MMD meghatározás



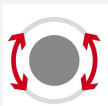
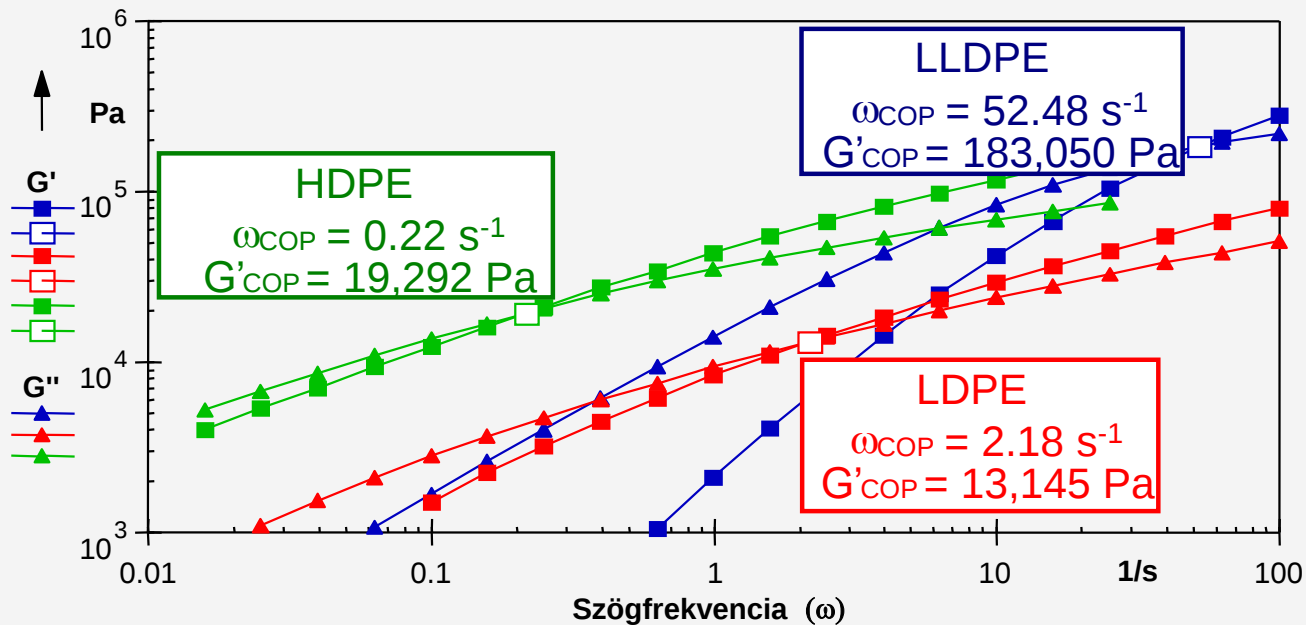
Frekvencia seprés

M_w és MMD meghatározás - **PDMS**



Frekvencia seprés

M_w és MMD meghatározás – **LLDPE/LDPE/HDPE**



Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

Alapmennyiségek

Feszültség [MPa]

$$\sigma = F / A$$

Deformáció (-)

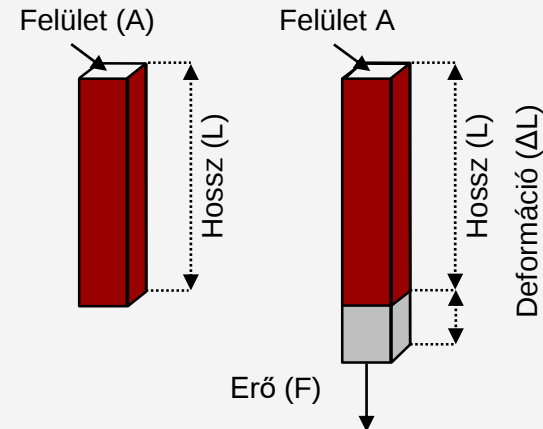
$$\varepsilon = \Delta L / L$$

Komplex modulus (MPa)

$$|E^*| = \sigma_A / \varepsilon_A$$

→ Tárolási modulus (MPa)

→ Veszteség modulus (MPa)

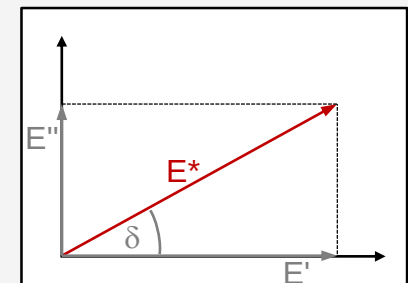
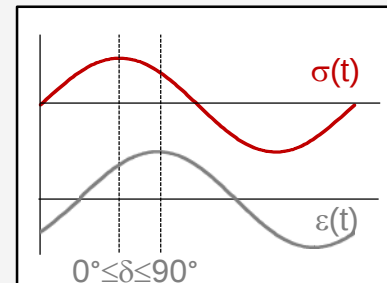
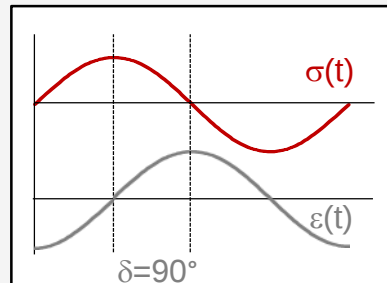
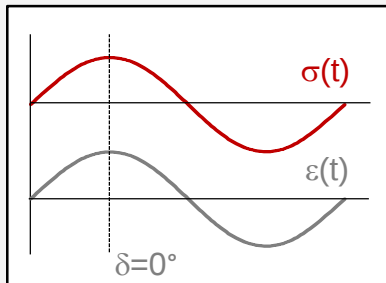


Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

Alapmennyiségek

- **Tárolási modulus (E'):** az anyag rugalmas részét jellemzi, a deformáció során az anyagban tárolt energia mennyiségét adja meg, mértékegysége [MPa]
- **Veszteség modulus (E''):** az anyag rugalmatlan részét mutatja meg, a deformáció során bekövetkező energiavesztés mértékét adja meg, mértékegysége [MPa]

$$|E^*| = \sqrt{E'^2 + E''^2} = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A}$$



Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

Mérési módok

A tárolási (E') és veszteség modulus (E'') meghatározása a deformáció (ϵ) / frekvencia (f) / hőmérséklet (T) / páratartalom (rH) / idő (t) függvényében



Reométerek fajtái

Egymotoros



Kétmotoros

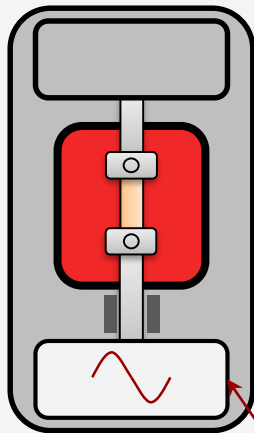


DMA
(lineáris meghajtóegység)



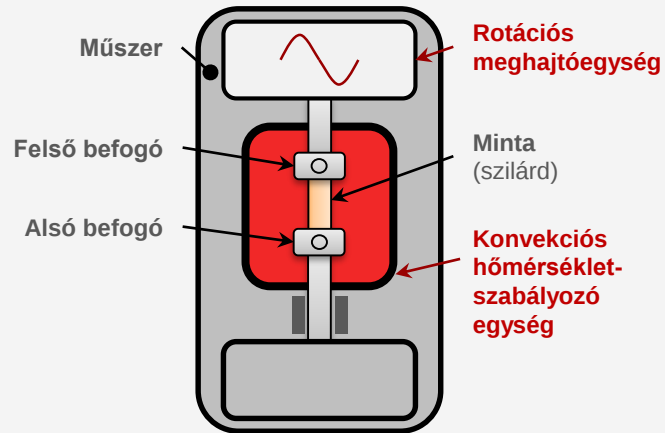
DMA fajtái

Tenziós DMA

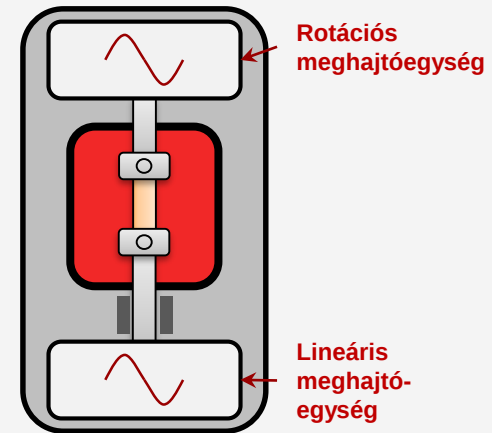


Lineáris
meghajtó-
egység

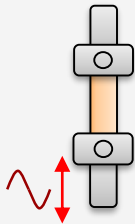
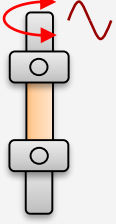
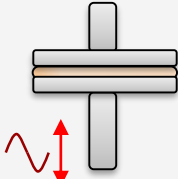
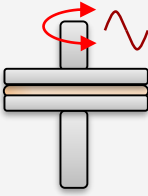
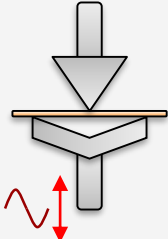
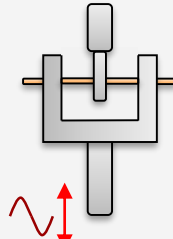
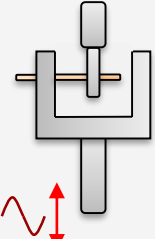
Torziós DMA



Kombinált DMA

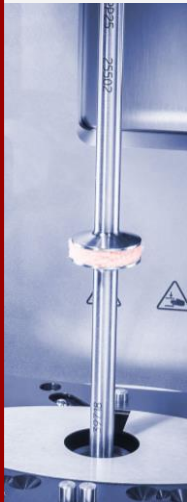


DMA mérőrendszerek

						
Tenzió	Torzió	Kompresszió	Nyírás	Hárompontos hajlítás	Dupla tartókar	Szimpla tartókar

DMA mérőrendszerek

Kompresszió, nyírás



- Habok
- Elastomerek

Tenzió, torzió



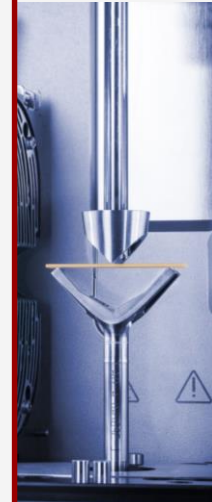
- Termoplasztok
- Szálak
- Filmek
- Elastomerek

Tartókar



- Termoplasztok
- Elastomerek

Hárompontos hajlítás



- Kompozitok
- Töltött anyagok
- Kerámia
- Fémek

Polimerek hőátmenetei

- A DMA fő alkalmazási területe a polimerek hőátmeneteinek meghatározása
- Az átmeneti hőmérsékleteken ($T_\alpha, T_\beta, T_\gamma$) a polimer láncok molekuláris mobilitása megváltozik

T_γ : gamma átmeneti hőmérséklet

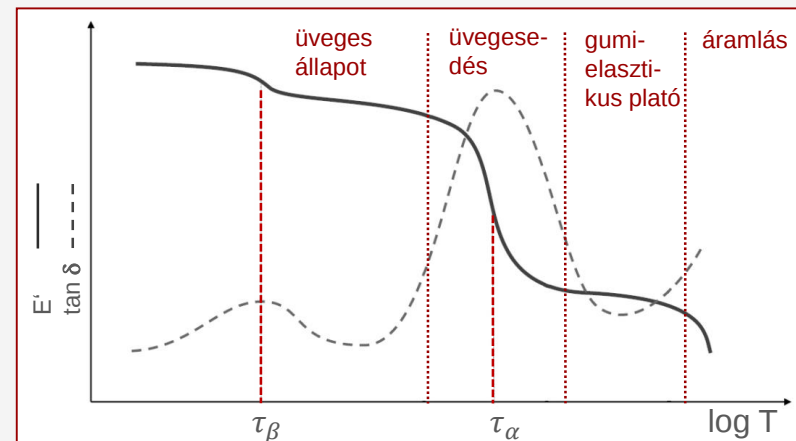
- A kötések hajlanak/nyúlnak, az oldalláncok mozognak

T_β : béta átmeneti hőmérséklet

- Az oldalláncok (csoportok) mozognak

T_α : üvegesedési hőmérséklet (T_g)

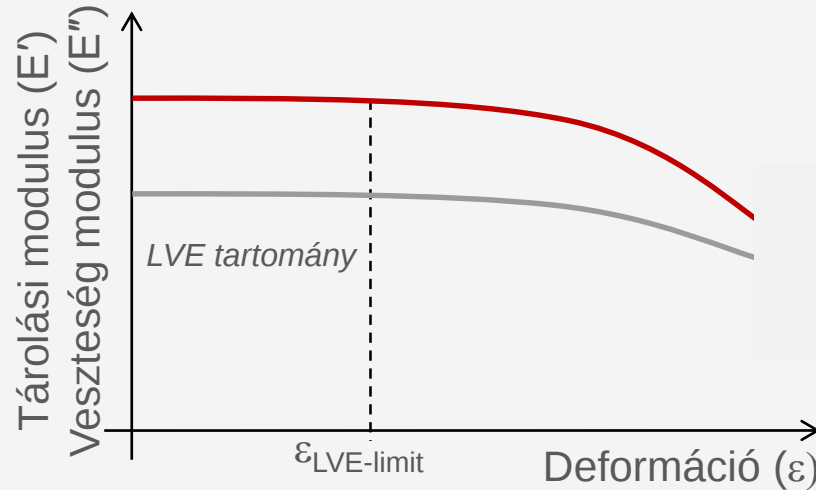
- Hosszú láncok mozgása a polimerláncokon belül
- Üveges és gumiszerű viselkedés közötti átmenet



Amorf termoplasztok tipikus DMA termogramja

Mérési módszerek

Amplitúdó seprés



Lineáris viszkoelasztikus tartomány (LVER)

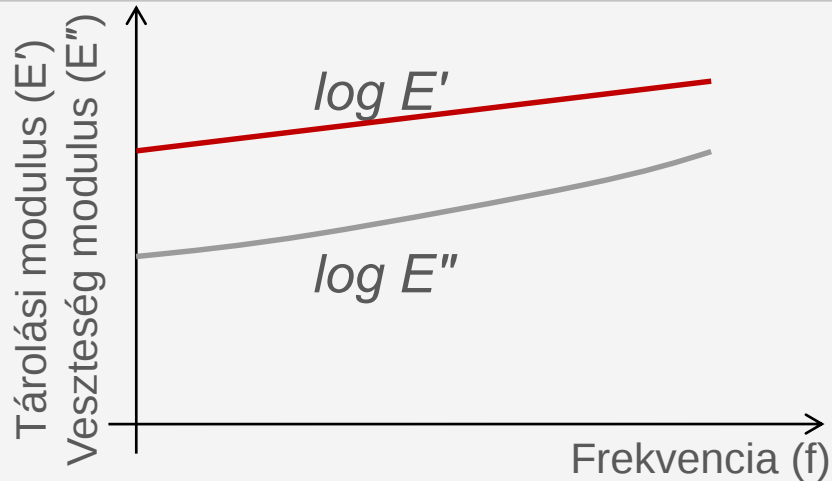
- Amplitúdó értékének megválasztása az LVER tartományon belül a további mérésekhez (pl. hőmérséklet függés, frekvencia seprés)

Beállított paraméterek

T = konst
 f = konst
 ε = változó

Mérési módszerek

Frekvencia seprés



Beállított paraméterek

T = konst
 f = változó
 ε = konst (változó)

Frekvencia seprés

- A frekvencia változtatása a minta tulajdonságai időfüggésének vizsgálatához
- Kis frekvencia $\rightarrow$ hosszútávú viselkedés
Nagy frekvencia $\rightarrow$ rövidtávú viselkedés
- Az ε változó is lehet (pl. nagyobb deformáció kisebb frekvencia esetében vagy fordítva), amíg ε az LVER tartományon belül van
- Gyakran kombinálják hőmérséklet sepréssel $\rightarrow$ mestergörbe

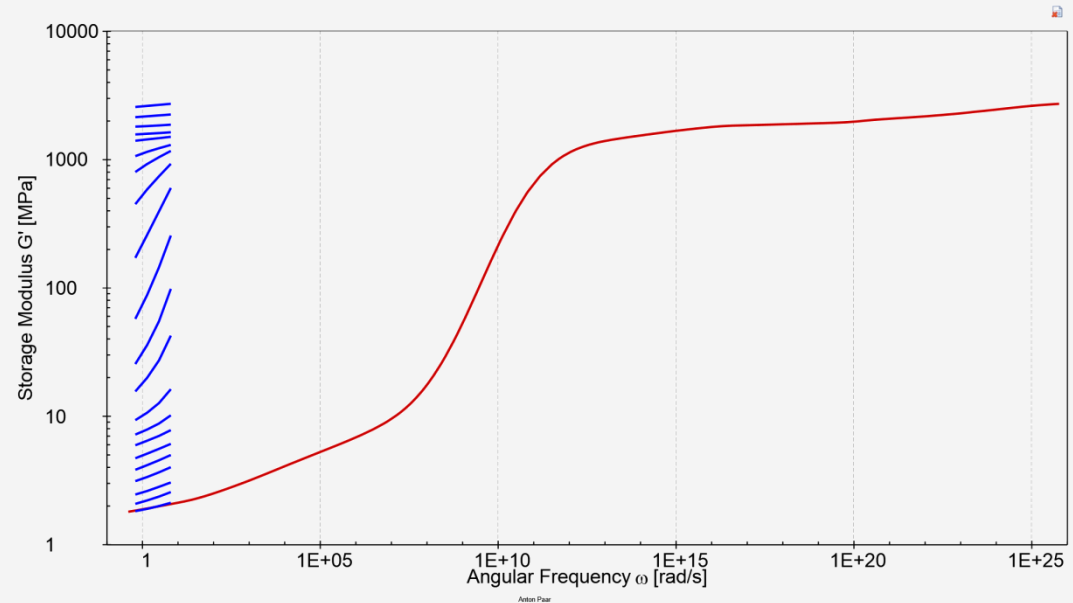
Mérési módszerek

Mestergörbe

- Az idő-hőmérséklet-szuperpozíció **(TTS)** elvének alkalmazása

$$T \downarrow \sim f \uparrow \leftrightarrow T \uparrow \sim f \downarrow$$

- Frekvencia seprés különböző hőmérsékleteken



Mérési módszerek

Hőmérsékletfüggés



Beállított paraméterek

T = változó
 f = konst
 ε = konst (változó)

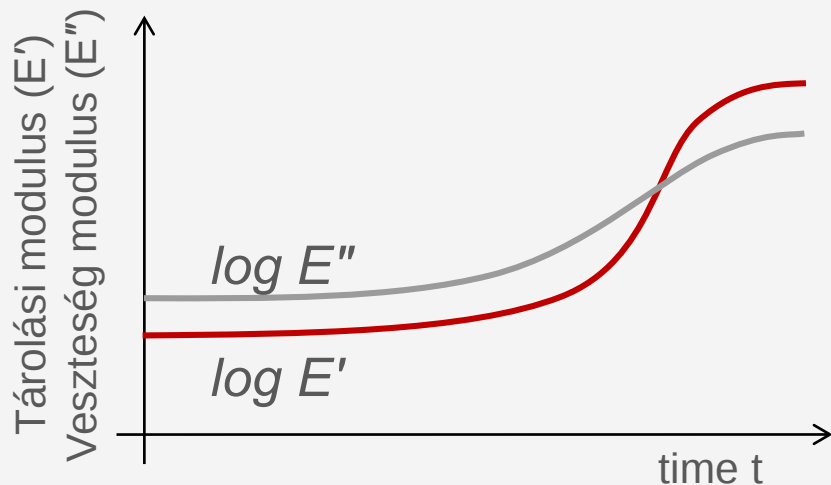
ajánlott fűtési/hűtési sebesség: 1–5 °C/min

Hőmérsékletfüggés

- A hőmérséklet változtatása a minta fázisátalakulásainak, hőmérsékletfüggésének és relaxációs folyamatainak meghatározására
- Az ε változó is lehet (pl. az üveges és gumiszerű tartomány vizsgálatakor), amíg ε az LVER tartományon belül van

Mérési módszerek

Időfüggés



Időfüggés

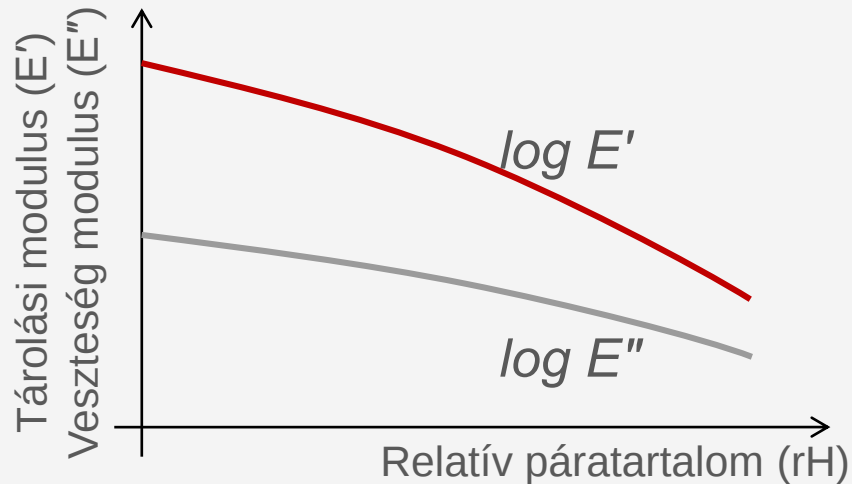
- Az anyag időfüggő tulajdonságainak meghatározása
- Az ε változó is lehet (pl. kikeményedési reakciók vizsgálatakor), amíg ε az LVER tartományon belül van

Beállított paraméterek

T	=	konst
f	=	konst
ε	=	konst (változó)
t	=	változó

Mérési módszerek

Páratartalom függés



Beállított paraméterek

T	=	konst
f	=	konst
ε	=	konst (változó)
rH	=	változó

Páratartalom függés

- A minta mechanikai tulajdonságai **páratartalom függésének** vizsgálata
- Az ε változó is lehet (pl. az üveges és gumyszerű tartomány vizsgálatakor), amíg ε az LVER tartományon belül van

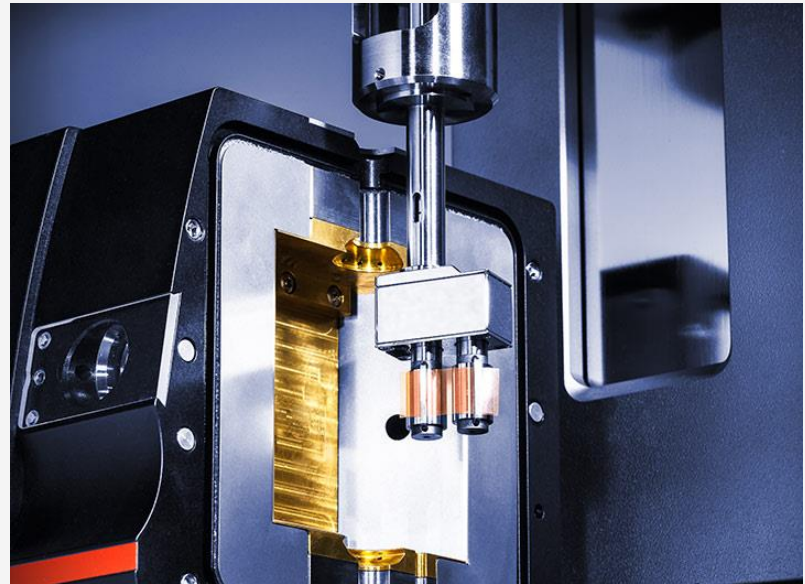
Reométer egyéb technikákkal kombinálva

Nyújtóreológia (-160...600 °C)

Nyírási reológia

Polimerfilmek nyújtóreológiai vizsgálata

- Molekulaszerkezet
- Elágazások vizsgálata
- Hőmérséklet stabilitás
- Zsugorodás
- Relaxáció
- Törékenység
- Adhézió



Reométer egyéb technikákkal kombinálva

Mikroszkóp (-20...300 °C)

Nyírási reológia

Nyírás hatásának vizuális megjelenítése (5x, 10x, 20x, 50x)

- Kristályosodás
- Élelmiszer gyártás
- Kozmetikumok



Reométer egyéb technikákkal kombinálva

Raman és IR spektroszkópia (-20...300 °C) Nyírási reológia

Szerkezetvizsgálat nyírás közben

- Kristályosodás
- Kémiai reakciók
- Polimerek morfológiája
- Biológiai minták



Reométer egyéb technikákkal kombinálva

UV fény (+ Raman / IR)

Nyírási reológia

UV fény hatására bekövetkező térhálósodás

- Epoxi gyanták
- Ragasztók
- Nyomtató tinták
- Bevonatok



Reométer egyéb technikákkal kombinálva

Dielektromos spektroszkópia (-160...600 °C) Nyírási reológia

Dielektromos spektrum felvétele
nyírás közben

- Szén nanöcsövekkel adalékolt epoxi gyanta
- Poláris anyagok: PVA, PVC, PMMA



Reométer egyéb technikákkal kombinálva

SAXS/WAXS/SANS (-50...300 °C)

Nyírási reológia

Nanoszerkezet elemzés nyírás közben

- Részecskék mérete
- Részecskék alakja
- Porozitás
- Kristályosság
- Orientáció



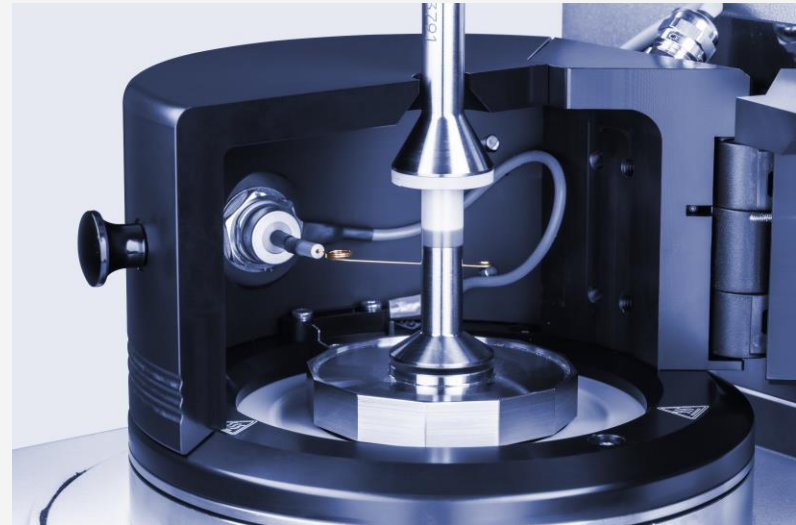
Reométer egyéb technikákkal kombinálva

Elektroreológia (-50...300 °C)

Nyírási reológia

Az elektromosan aktív részecskéket tartalmazó szuszpenziók reológiai tulajdonságai elektromos mező hatására drasztikus megváltoznak

- Kuplung
- Fék
- Szivattyú
- Lengéscsillapító
- Nyomtató tinta



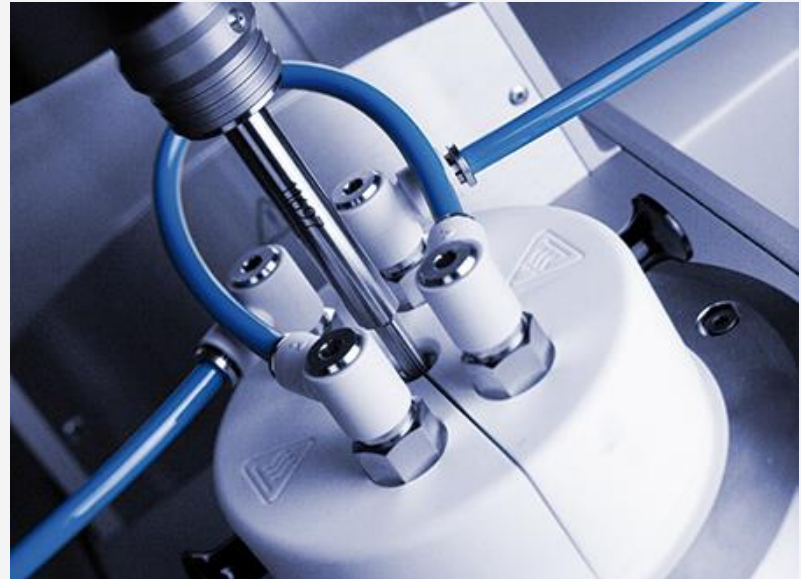
Reométer egyéb technikákkal kombinálva

Magnetoreológia (-10...170 °C)

Nyírási reológia

Mágneses mező hatására a reológiai tulajdonságok drasztikus megváltoznak

- Tömítőanyagok
- Kuplung
- Fék
- Rezgés csillapító
- Emberi protézisek



Reométer egyéb technikákkal kombinálva

Nyomás alatti mérések (-30...300 °C)

Nyírási reológia

A reológiai tulajdonságok változása
nyomás hatására (1000 bar-ig)

- Polimerek
- Petrolkémiai termékek
- Olajbányászat
- Élelmiszer gyártás



EREDMÉNYES MUNKÁT KÍVÁNUNK ÖNNEK AZ

ANTON PAAR MCR REOMÉTEREIVEL



www.anton-paar.com