

# CEAST



progress in testing



Реология полимеров. СЕМИНАР

# Реология полимерных расплавов: теория, техника испытаний и прикладные процессы

Доктор Марко Бронзони  
(CEAST SpA – Италия)

**Polypropylene**  
**HD003WG**  
 Polypropylene Homopolymer

**Description**

HD003WG is a general purpose homopolymer, intended for injection moulding. The product is available in natural but other colours can be provided on request.

HD003WG has well balanced mechanical properties, medium flow rate and combines excellent processability with good demoulding properties.

**Applications**

Typical application areas are:

- Technical articles
- Housewares
- Small appliances

**Physical Properties\*\***

	Typical Value*	Unit	Test Method
Density		0.90	kg/m <sup>3</sup>
Melt Flow Rate	(230°C/2, 10 kg)	5	g/10 min
Flexural Modulus	(5 mm/min)	1400	MPa
Tensile Stress at Yield	(50 mm/min)	33	MPa
Tensile Modulus	(1 mm/min)	1500	MPa
Elongation at Yield	(50 mm/min)	0	%
Charpy Impact Strength, notched	(+23°C)	3	kJ/m <sup>2</sup>
Charpy Impact Strength, unnotched	(+23°C)	no break	kJ/m <sup>2</sup>
Charpy Impact Strength, unnotched	(-20°C)	17	kJ/m <sup>2</sup>
Hardness, Ball indentation	H358/30	50	MPa
Heat Deflection Temperature	(0.45 MPa)	53	°C
Heat Deflection Temperature	(1.80 MPa)	53	°C
Vicat Softening Temperature	A (10N)	154	°C
Vicat Softening Temperature	B (50N)	95	°C

\* Data should not be used for specification work.

\*\* Values determined on standard injection moulded specimens conditioned at 23°C, and 50% relative humidity after at least 90 day storage time.

Borealis A/S  
 Pallevej 16  
 DK-2800 Kongens Lyngby (Denmark)  
 Telephone: +45 46 66 60 00  
 Fax: +45 45 96 01 25  
 www.borealis.com



# Как описать полимерную продукцию?

Пример коммерческой технической спецификации:

- тип полимера
- способ обработки
- область применения
- свойства, определённые в стандартных условиях испытаний ...



Реология полимеров. СЕМИНАР

## Physical Properties\*\*

		Typical Value*	Unit	Test Method
Density		900	kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183
Melt Flow Rate	(230°C/2.16 kg)	8	g/10 min	ISO 1133
Flexural Modulus	(5 mm/min)	1400	MPa	ISO 178
Tensile Stress at Yield	(50 mm/min)	33	MPa	ISO 527-2
Tensile Modulus	(1mm/min)	1500	MPa	ISO 527-2
Elongation at Yield	(50 mm/min)	9	%	ISO 527-2
Charpy Impact Strength, notched	(+23°C)	3	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eA
Charpy Impact Strength, unnotched	(+23°C)	no break	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eU
Charpy Impact Strength, unnotched	(-20°C)	17	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eU
Hardness, Ball indentation	H358/30	80	MPa	ISO 2039
Heat Deflection Temperature	(0.45 MPa)	83	°C	ISO 75-2
Heat Deflection Temperature	(1.80 MPa)	53	°C	ISO 75-2
Vicat Softening Temperature	A (10N)	154	°C	ISO 306
Vicat Softening Temperature	B (50N)	93	°C	ISO 306

\* Data should not be used for specification work  
 \*\* Values determined on standard injection moulded specimens conditioned at 23°C and 50% relative humidity after at least 96 hrs storage time

общие  
физические  
свойства

реология

механические  
свойства

ударные  
свойства

подготовка и  
предобработка  
образца

термо-  
механические  
свойства

Свойства «Контроля  
качества»



Producer:  Grade Name:  Class:  Polymer:

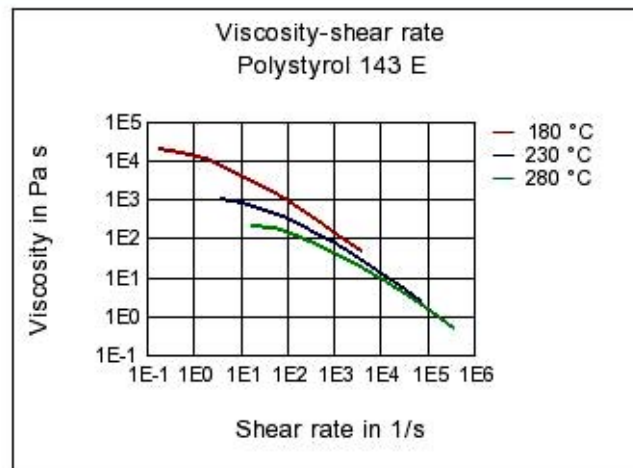
Viewing 1-10 of 10 Grades

Grade Name	Polymer
<a href="#">Polystyrol 143 E</a>	PS
<a href="#">Polystyrol 145 D</a>	PS
<a href="#">Polystyrol 158 K</a>	PS
<a href="#">Polystyrol 165 H</a>	PS
<a href="#">Polystyrol 168 N</a>	PS
<a href="#">Ultrason® S 2010 G4 UN</a>	PSU-GF20
<a href="#">Ultrason® S 2010 G6 UN</a>	PSU-GF30
<a href="#">Ultrason® S 2010 NAT</a>	PSU
<a href="#">Ultrason® S 3010 NAT</a>	PSU
<a href="#">Ultrason® S 6010 NAT</a>	PSU

mold temperature 40 °C ISO 10724  
injection velocity 200 mm/s ISO 294

Rheological calculation properties	Value	Unit	Test Standard
Density of melt	936	kg/m <sup>3</sup>	-
Thermal conductivity of melt	0.155	W/(m K)	-
Spec. heat capacity melt	2300	J/(kg K)	-
Ejection temperature	78	°C	-

Multi-point data

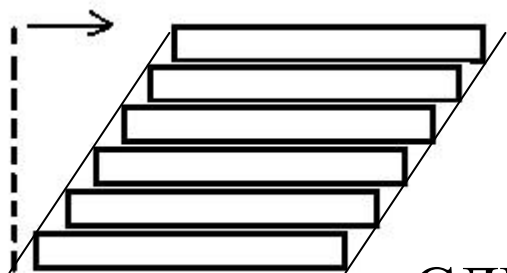


**Свойства  
Процессов**

# Введение

**РЕОЛОГИЯ**: изучает деформацию и текучесть. Данный раздел физики создал профессор Бингхам (Bingham) в 1920 г. (термин происходит от греческого глагола 'rheos' = течь).

**Почему реология так важна при обработке полимеров:** потому что полимерные материалы (включающие компаунды, смеси и композитные материалы) по сути – термопластики, а наиболее важная часть процесса происходит в расплавленном состоянии. Полимеры имеют низкую температуру обработки, к которым можно применить множество техник обработки. Однако, для них характерно довольно сложное поведение, которое нуждается в хорошем описании для понимания и дальнейшей оптимизации процессов.



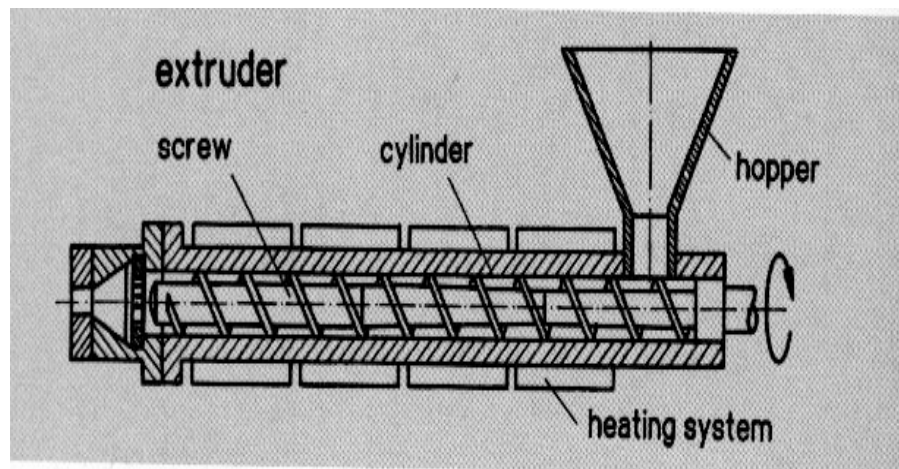
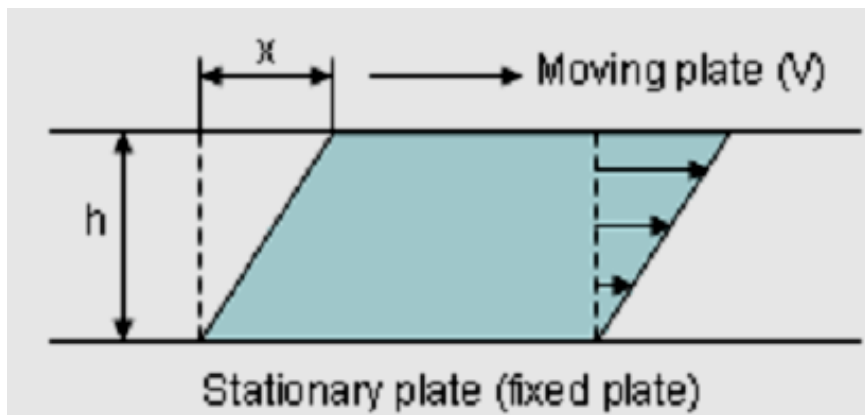
СДВИГ



УДЛИНЕНИЕ

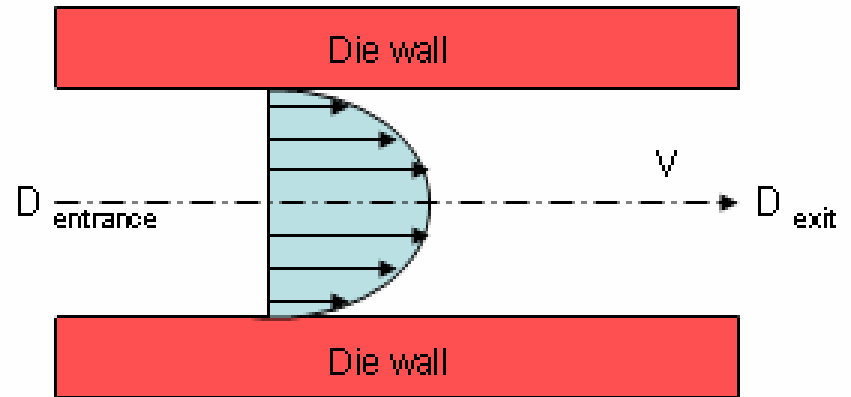
Представлено два типа потоков: ПОТОК СДВИГА и ПОТОК УДЛИНЕНИЯ (РАСТЯЖЕНИЯ).

Сдвиговой поток получается между двумя подвижными поверхностями...

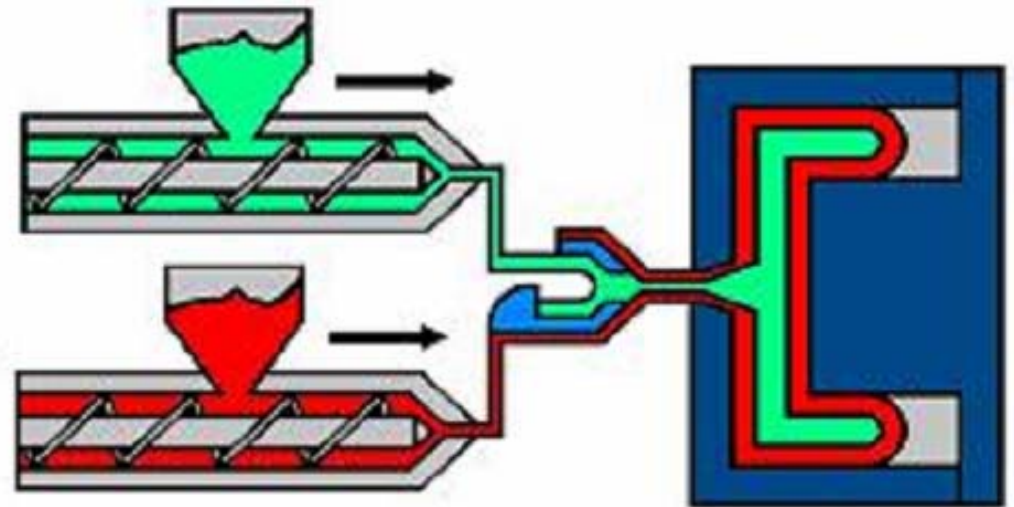


(например в  
экструдерах)

...или когда жидкость течёт в канале с трением возле стенок: это случай потока под действием давления.



Это обычно возникает при течении воды в реке, но также с полимерным расплавом, направляемым через капилляр в форму



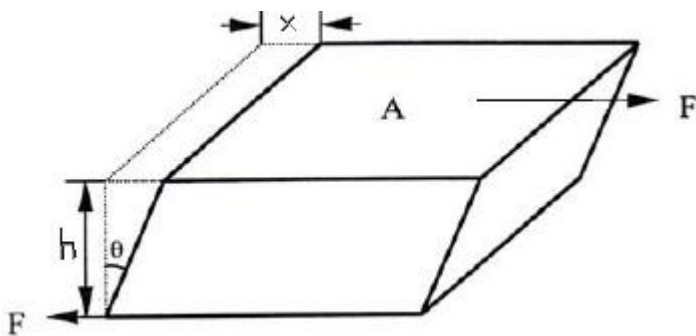


ВЯЗКОСТЬ определяется как отношение между напряжением и соответствующей скоростью деформации.

ВЯЗКОСТЬ СДВИГА:  $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$

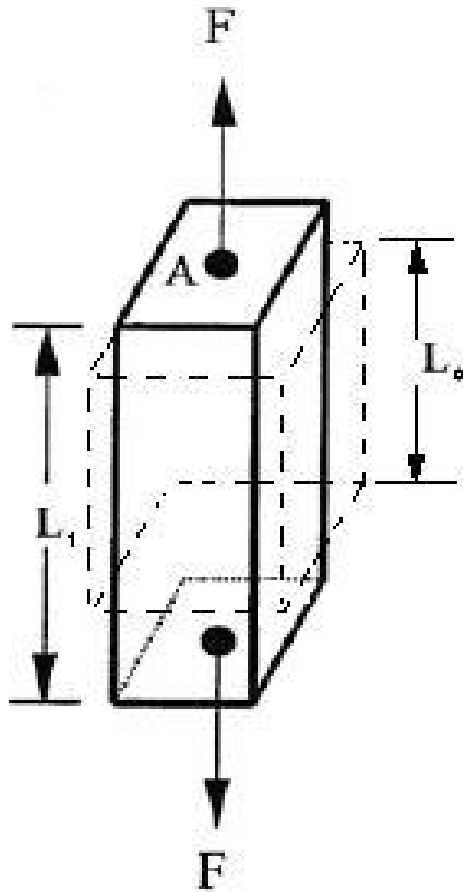
$\tau$  ← НАПРЯЖЕНИЕ СДВИГА  
 $\dot{\gamma}$  ← СКОРОСТЬ СДВИГА

$$\text{Log } \eta = \text{Log } \tau - \text{Log } \dot{\gamma}$$



$$\tau = \frac{F}{A} \quad \dot{\gamma} = \frac{1}{h} \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{v}{h} \left( = \frac{\partial \theta}{\partial t} \right)$$

Поток удлинения (или растяжения) получается при растяжении объёма твёрдого тела или жидкости.



$$\eta_e = \frac{\sigma_e}{\dot{\varepsilon}}$$

УДЛИНЕНИЕ (РАСТЯЖЕНИЕ)  
ВЯЗКОСТЬ

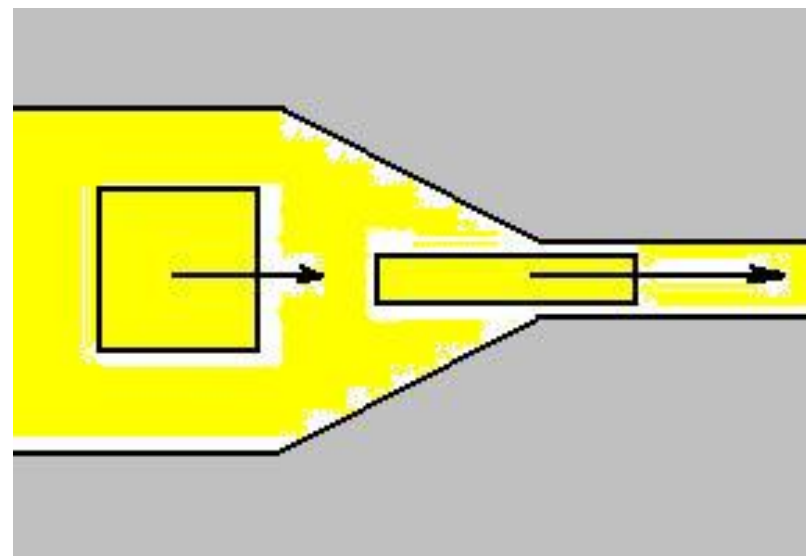
$$\sigma_e = \frac{F}{A}$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{L_0}^{L_1} \frac{dL}{L} = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial t} = \frac{v}{L}$$

Некоторые процессы, например выдув плёнки, создают напряжения удлинением...



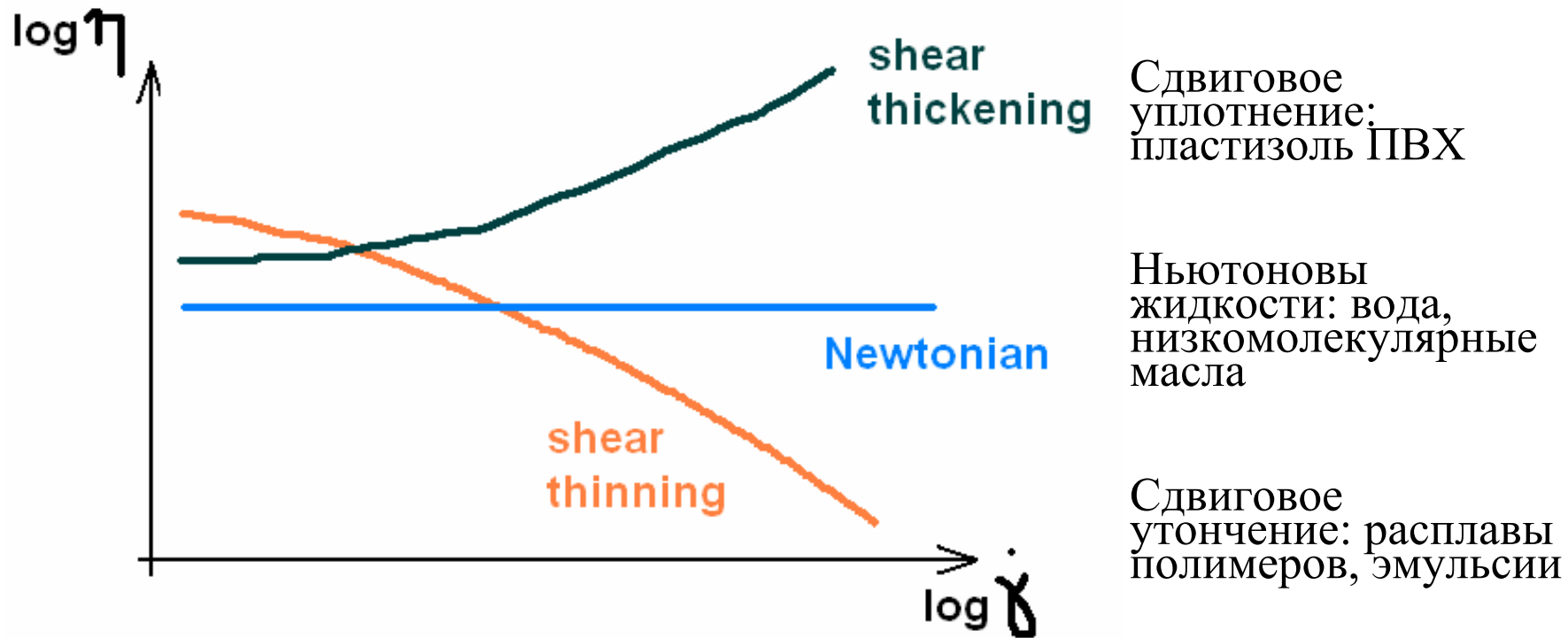
...эффекты удлинения также могут наблюдаться в потоке внутри канала с изменяемым сечением.



- Реологическая кривая: получается интерполяцией точек, полученных экспериментальным путём при различных условиях напряжения и скорости

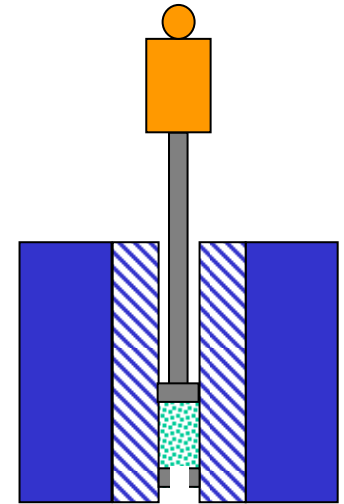
⇒  $\eta = \eta(\dot{\gamma}, T, t, \text{структура})$

Возможные формы кривых потока СДВИГА и реологического поведения:



# ТЕСТЕР ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВА (MFT)

- Экструзионный пластометр поршень-капилляр с размерами капилляра:  $D = 2.095$  мм,  $L = 8$  м.
- Индекс вязкости расплава= Поточковая скорость выхода массы в граммах, экструдированной каждые 10 минут.
- Имеет обратное отношение к вязкости.
- Простое устройство, легко в обслуживании, определение одной характеристики



Замеры скорости потока расплава:

ISO 1133, ASTM D1238

(конструкция приборов, допуски, сферы применения, процедуры, условия испытаний, калибровка)

# ТЕСТЕР ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВА (MFT)

- Первый параметр обработки для использования в соответствии с типом процесса
- Необходим для контроля качества материала
- Не предоставляет достаточную информацию для окончательного обеспечения качества

Посредством множественных замеров массовой скорости расплава с разными массами, но одной и той же геометрией капилляра:

➡ Определение сдвиговой чувствительности материала

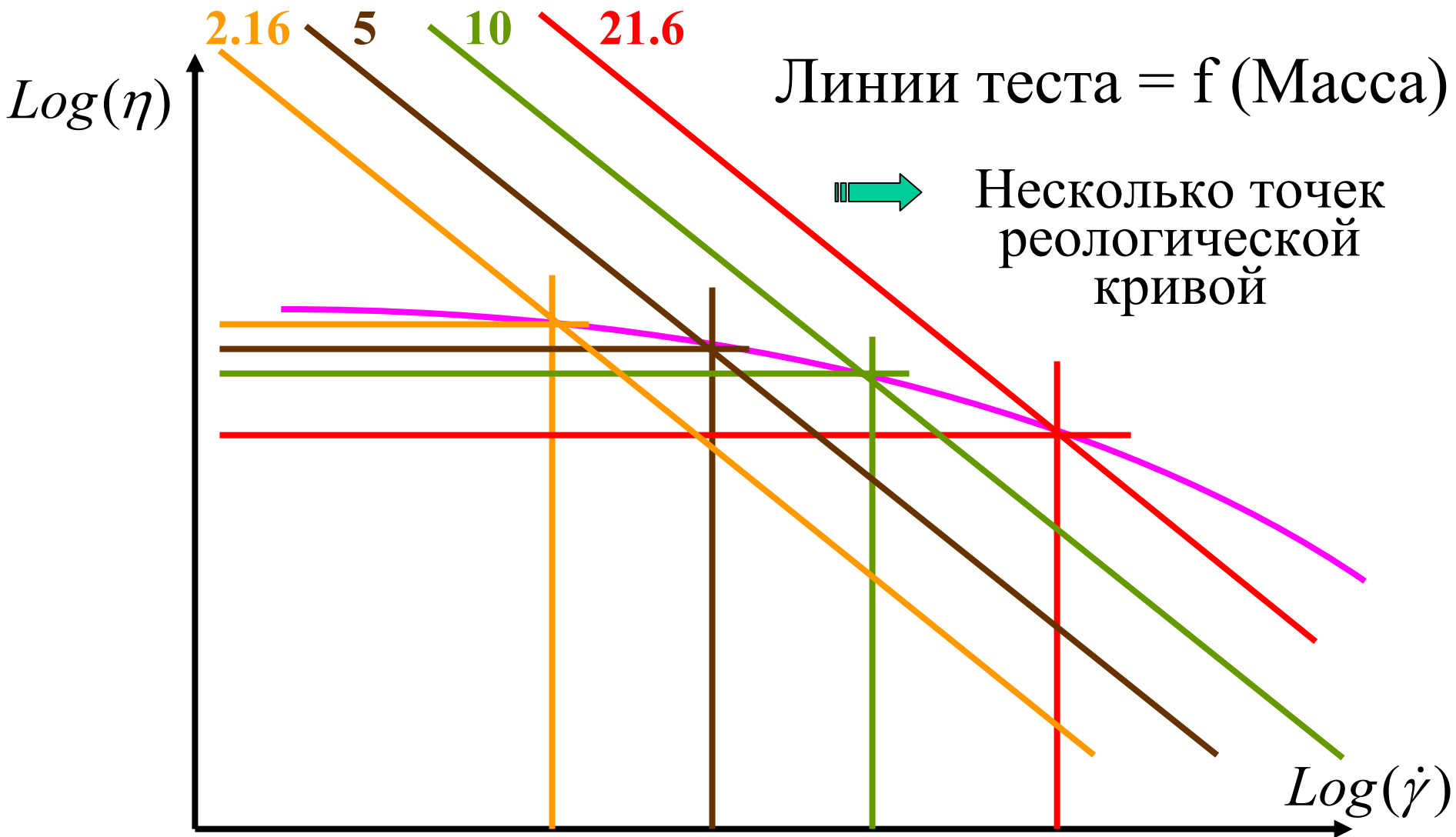
➡ Аппроксимация кривой потока материала в регионе низкой сдвиговой скорости





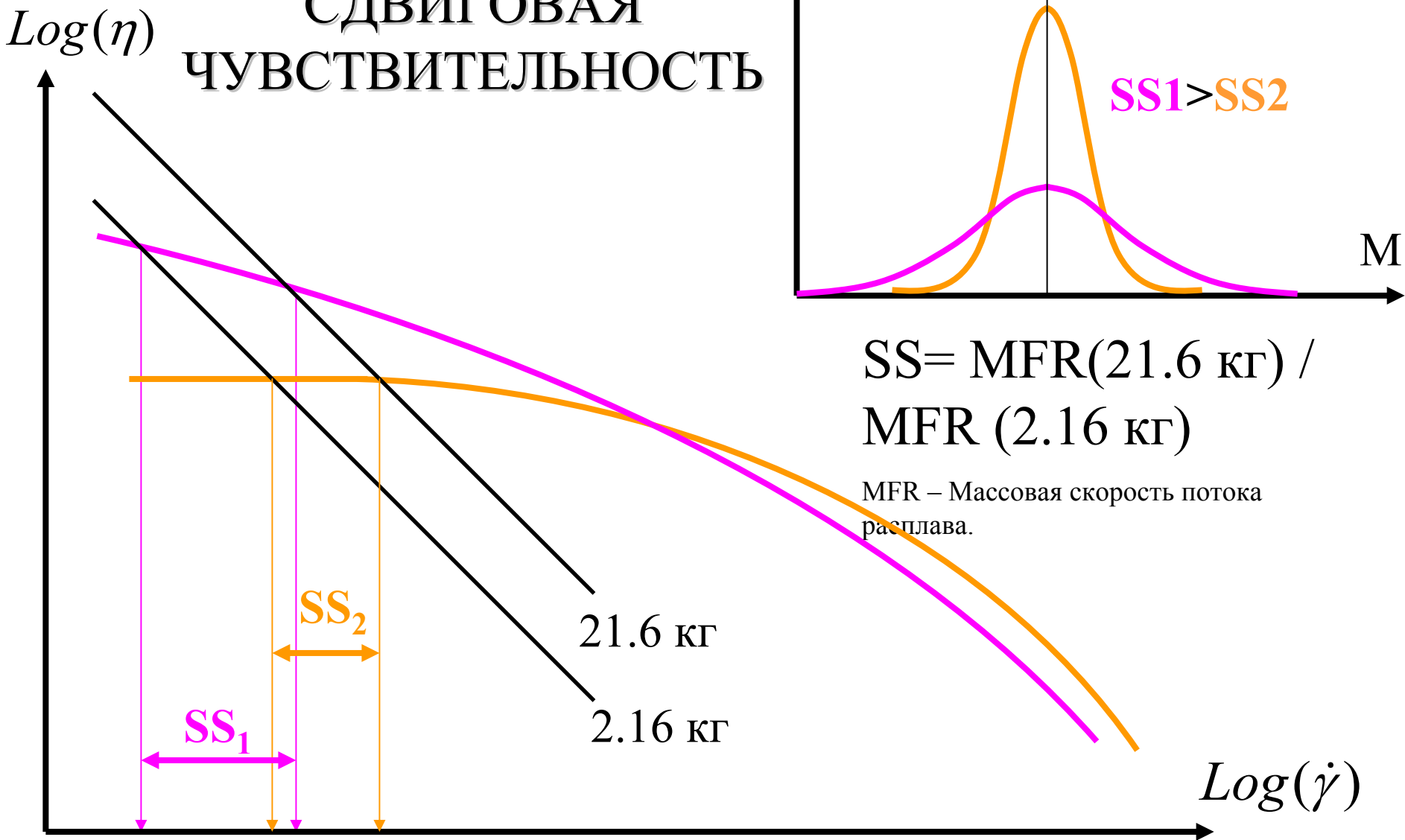
## ТЕСТЕР МАССОВОЙ СКОРОСТИ ПОТОКА РАСПЛАВА (MFT)

# Замеры на нескольких грузах





# СДВИГОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ



# КАПИЛЛЯРНЫЙ РЕОМЕТР

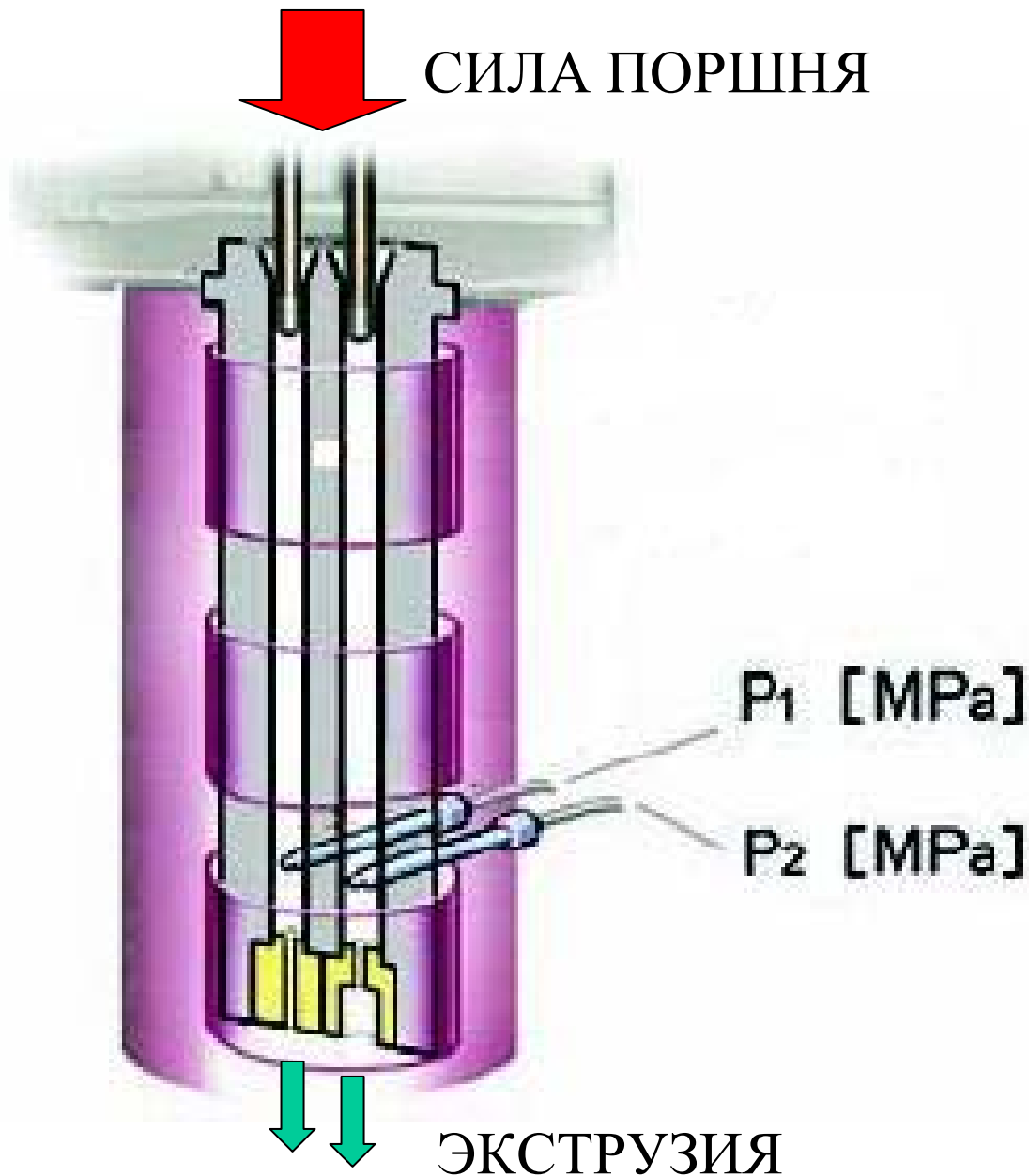
- Более сложный прибор, чем MFT, способный изменять реологические свойства материала как функция от температуры и скорости деформации (кривая потока).
- Позволяет получать дополнительную полезную информацию напрямую, или при помощи аксессуаров, установленных на прибор.

Капиллярная реометрия:

ISO 11443, ASTM D3835

(нормативы для конструирования приборов, допуски, определения, вычисления)

Принцип работы:  
замеры давления  
в каналах при  
помощи  
преобразователей  
давления  
расплава во  
время экструзии.



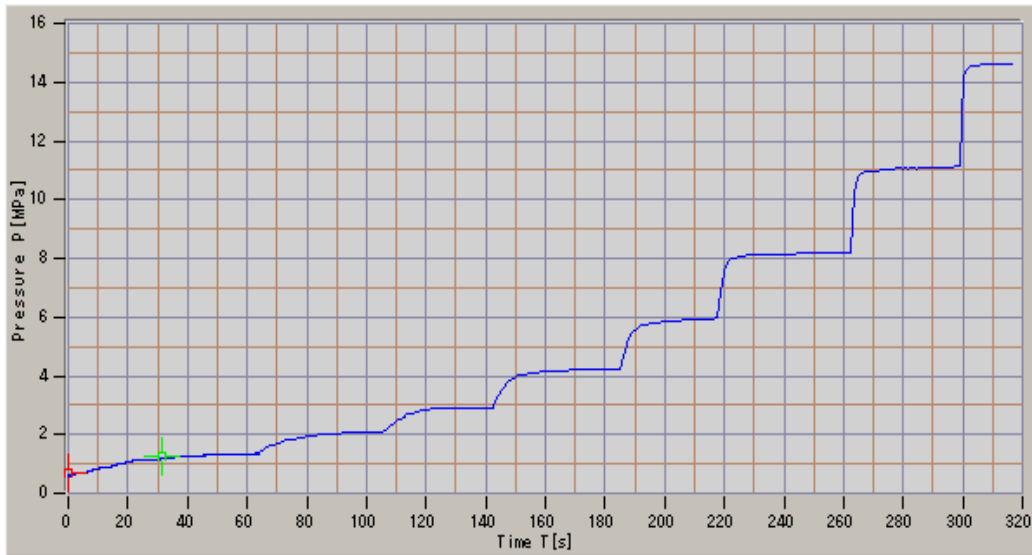


## Настольный капиллярный реометр

(более компактен, но слабое усилие и меньше доступных аксессуаров)

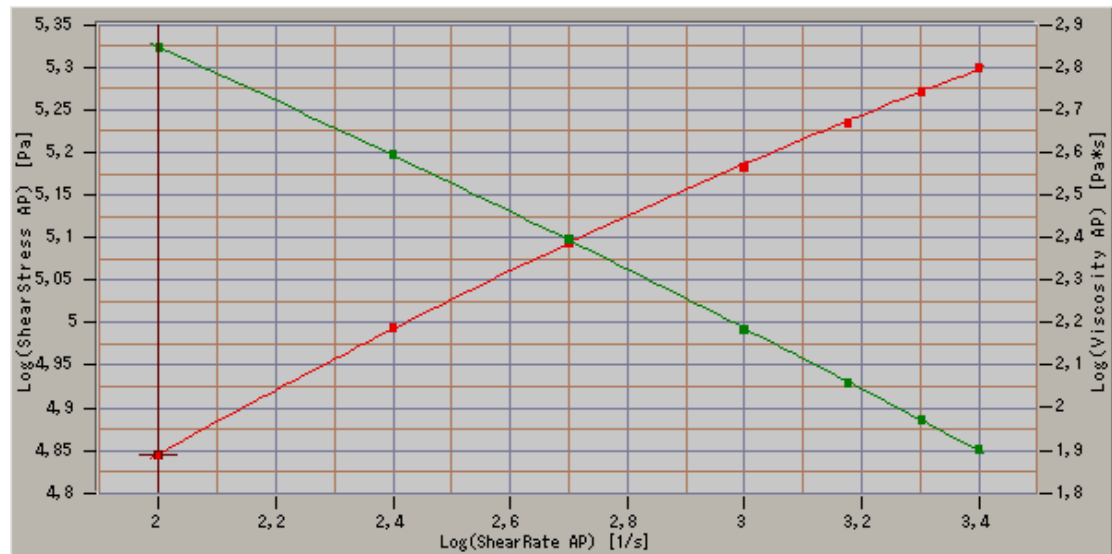


## Напольный капиллярный реометр



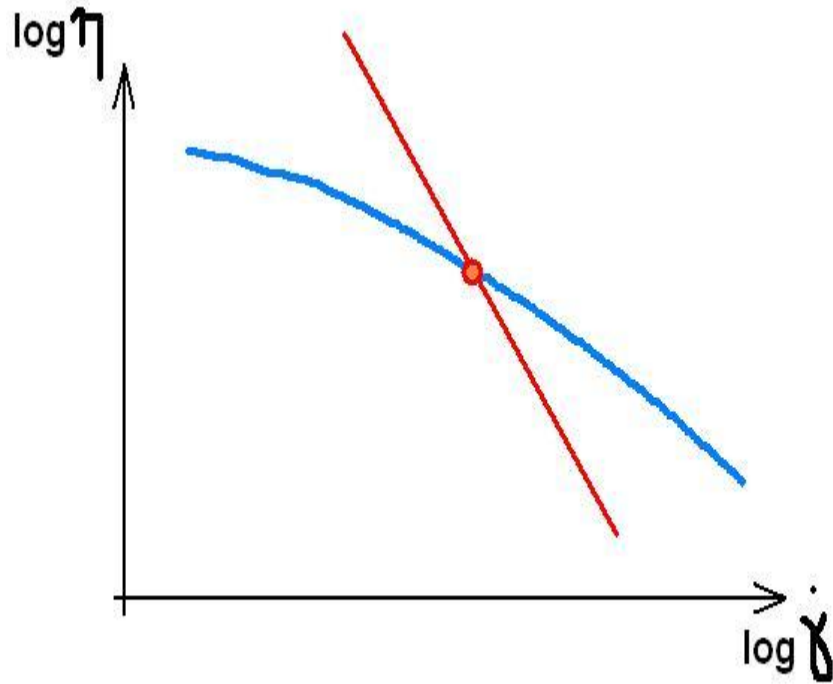
**НЕОБРАБОТАННЫЕ ДАННЫЕ:**  
**постоянные шаги скорости сдвига, где давление достигает точки равновесия в промежуточных стадиях**

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ:**  
**рассчитываются автоматически при помощи SW в конце испытания. Имеется возможность настройки.**

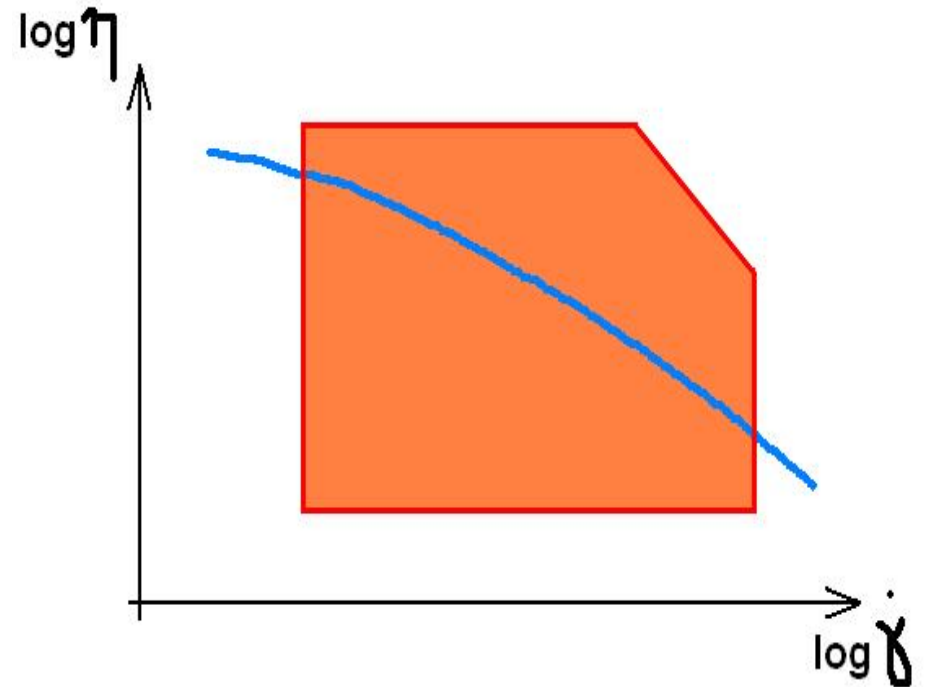


Отличия от тестера MFR:

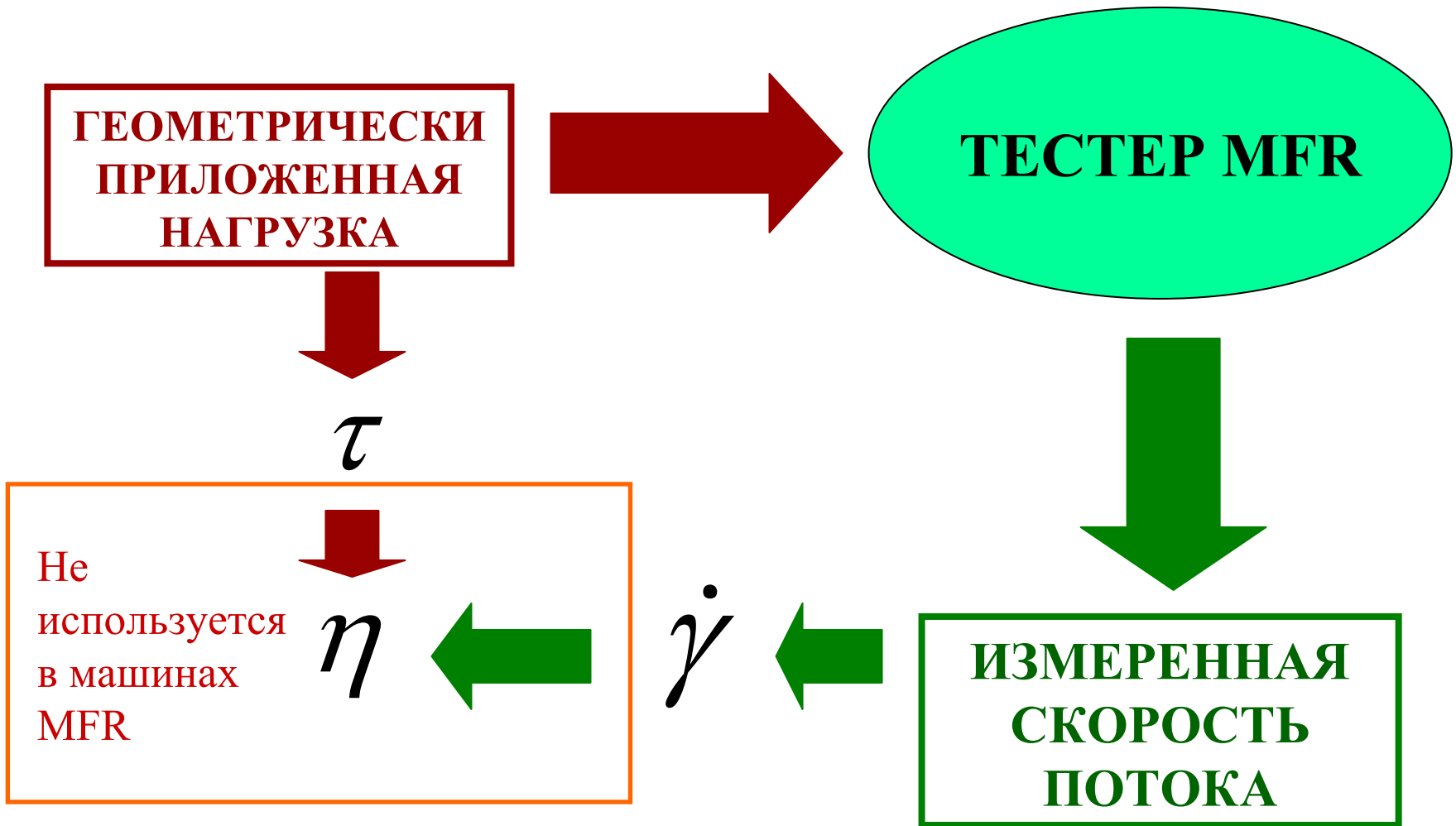
непрерывный диапазон,  
высокий сдвиг



Тестер MFR



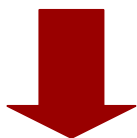
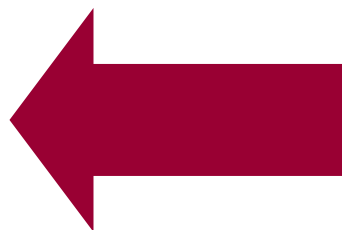
Капиллярный реометр



При работе с MFR вы выбираете нагрузку (грузы) и измеряется скорость потока (массу экструдированного материала за определённое время)

**ИЗМЕРЕННАЯ  
НАГРУЗКА ИЛИ  
ДАВЛЕНИЕ**

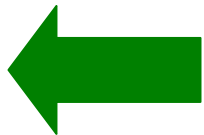
**КАПИЛЛЯРНЫЙ  
РЕОМЕТР**



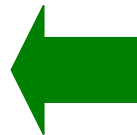
$\tau$



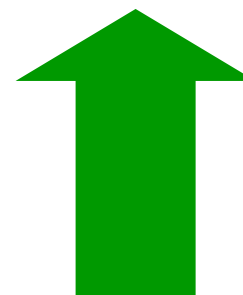
$\eta$



$\dot{\gamma}$



**ГЕОМЕТРИЯ  
СКОРОСТИ  
ПОРШНЯ**



При работе с капиллярными реометрами, вы выбираете скорость потока и измеряете нагрузку (давление)



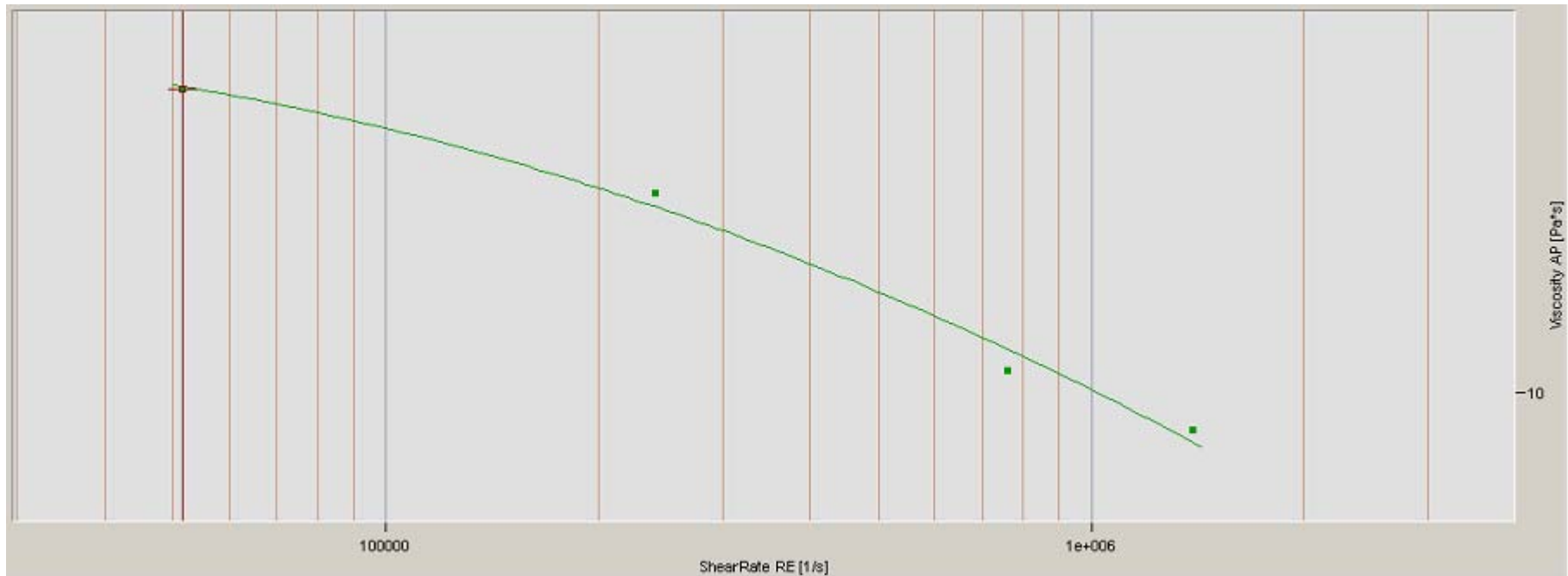
## Другие реометр / вискозиметры:

- ✓ **крутильные реометры:** лабораторные миксеры/экструдеры с низким уровнем сдвига
- ✓ **ротационные реометры** (реометры типа конус-пластина, пластина-пластина): низкий уровень сдвига, непрерывные или колеблющиеся, точное описание данных, но отсутствует симуляция условий процесса
- ✓ **жидкостные вискозиметры** (Уббелоде (Ubbelohde), внутренняя вязкость): традиционно используются для таких материалов как полиамид (РА), полиэтилен (РЕТ), нуждается в растворителях и требует длительного времени испытаний.





Капиллярный реометр: возможны исключительно высокие скорости сдвига (пример применения: высокоскоростное покрытие проводов изоляцией)



No.	Velocity V[mm/s]	Pressure P[MPa]	SRap [1/s]	SSap [Pa]	VISCap [Pa*s]	SRe [1/s]
1	0.4340	28.000	50000.00	1400000	28	51555.99
2	1.7361	78.650	200000.00	3932500	19	240942.06
3	4.3403	107.600	500000.00	5379999	10	759138.42
4	6.5104	131.950	750000.00	6597499	8	1391756.22

# КАПИЛЛЯРНЫЙ РЕОМЕТР

- Входящее количество: Скорость поршня  $V$   
– объёмная скорость потока  $Q$

Скорость сдвига:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{4 \cdot V \cdot R_r^2}{R^3}$$

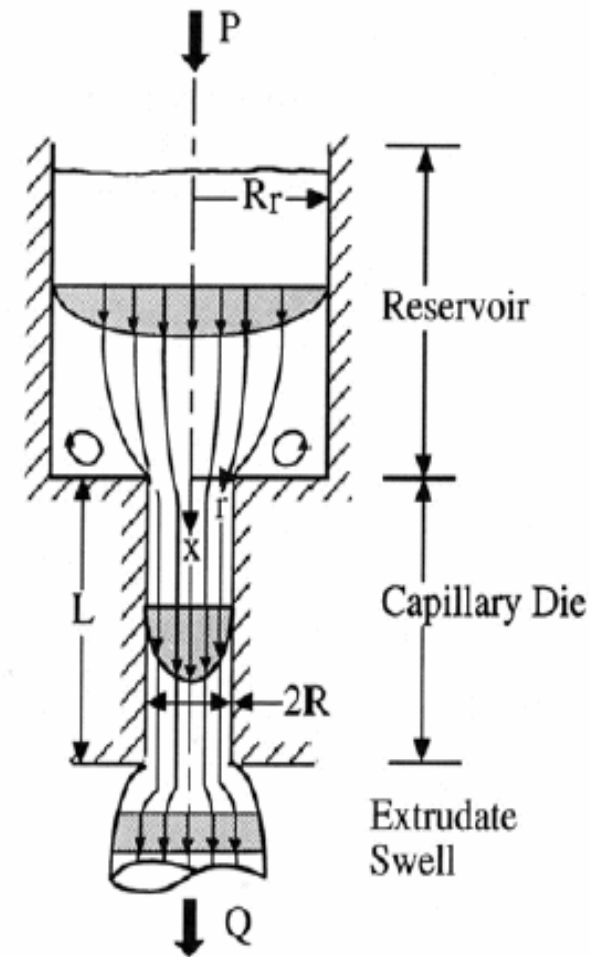
- Измеренное количество: Перепад давления по капилляру  $\Delta P$

Напряжение сдвига

$$\tau_w = \frac{R}{2L} \Delta P$$

- Уравнение вискозиметра для ньютоновой жидкости:

$$Q = \frac{\pi R^4}{8L} \frac{1}{\eta} \Delta P$$



# Коррекции

- коррекция скорости сдвига для неньютоновых жидкостей (Рабинович)
- коррекция давления для эффектов на входе (Бэгли)
- другие коррекции: эффекты скольжения (Муни), эффекты на выходе, влияние давления на вязкость
- основные рекомендации: следует замерять давление выше капилляра, а на усилие на ползунке (учитывая трения и изменений положения поршня во время теста)

Общей целью коррекций является необходимость правильной оценки поведения материала в условиях производства и воспроизводимости результатов на другом оборудовании.

# КАПИЛЛЯРНЫЙ РЕОМЕТР

## Коррекция Рабиновича

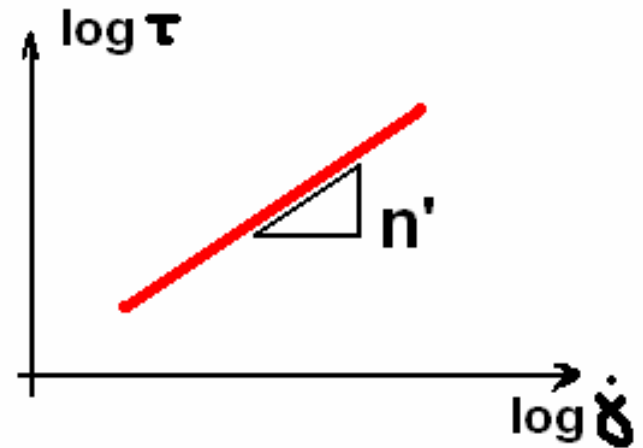
- Выполняется для получения истинных данных по скорости сдвига возле стенок для неньютоновых жидкостей посредством более точного моделирования распределения скоростей в капилляре:

- Истинная скорость сдвига:

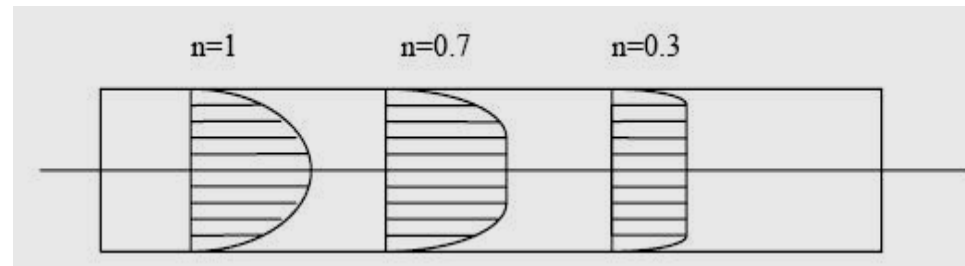
$$\dot{\gamma}_W = \dot{\gamma}_a \frac{3n' + 1}{4n'}$$

Где:

$\dot{\gamma}_a$  = Кажущийся сдвиг (Ньютоновский)

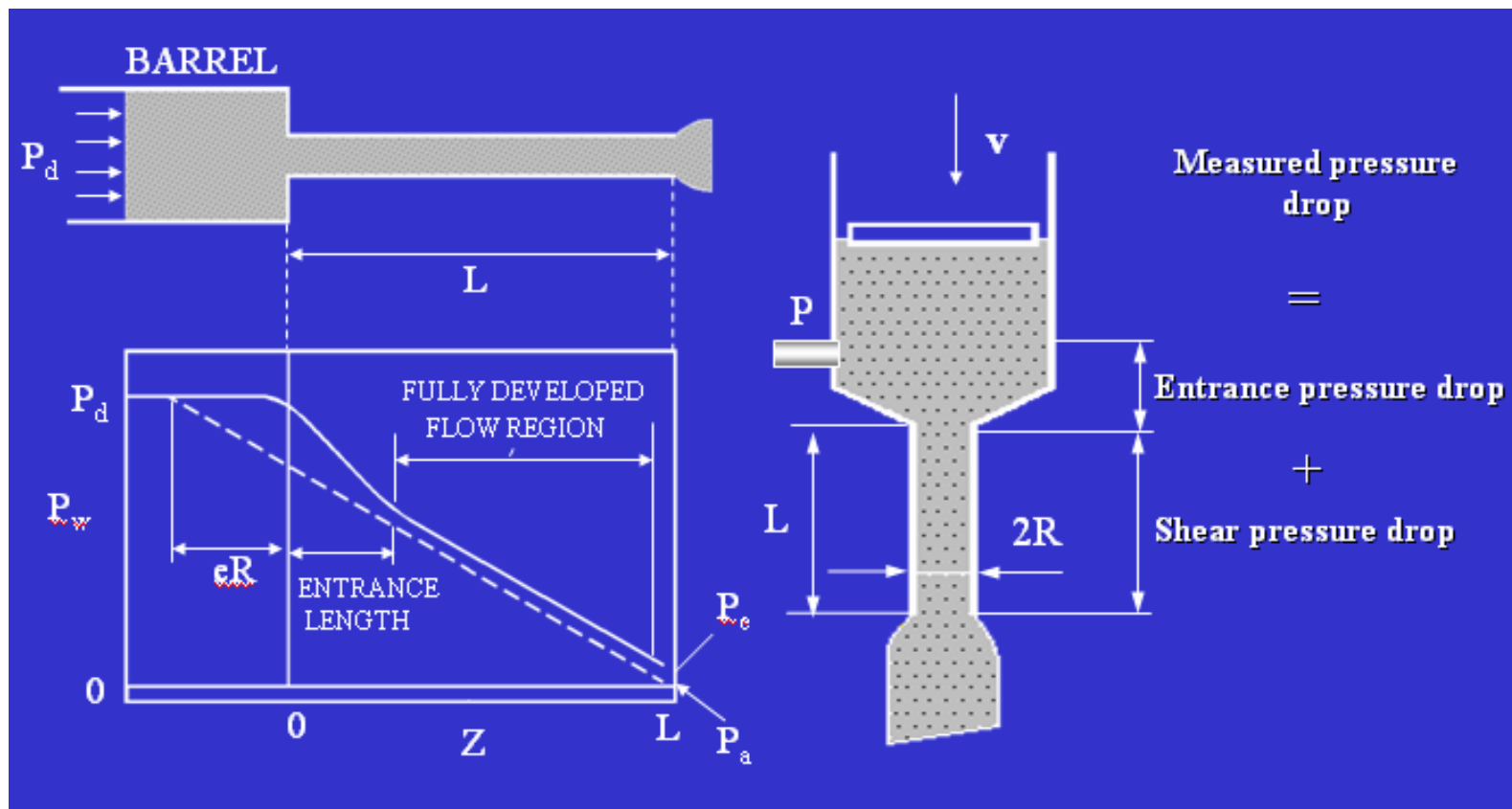


$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad n' = \frac{d \ln \tau_W}{d \ln \dot{\gamma}_a}$$



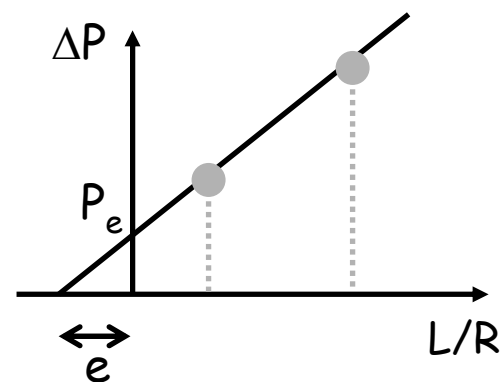
# КАПИЛЛЯРНЫЙ РЕОМЕТР – Коррекция Бэгли

- Выполняется для получения истинных данных по сдвиговому напряжению и вязкости путём исключения перепадов давления на входе (Гипотеза Бэгли: при различных длинах капилляра, но одном и том же диаметра наблюдается один и тот же перепад давлений).



# КАПИЛЛЯРНЫЙ РЕОМЕТР – Коррекция Бэгли

• За исключением  $P_e$ , давление растёт линейно вдоль капилляра. Общий перепад давлений  $\Delta P$  при постоянной скорости сдвига измеряется для различных отношений  $L/R$  (длина/радиус), а значение  $P_e$  экстраполируется. Альтернативный метод:  $P_e$  замеряется на капилляре нулевой длины.



• Скорректированное напряжение сдвига определяется по формуле:

$$\tau_w = \frac{R}{2L} \Delta P_{\text{поток}} = \frac{(\Delta P - P_e)}{2L/R} = \frac{R}{2(L + eR)} \Delta P$$



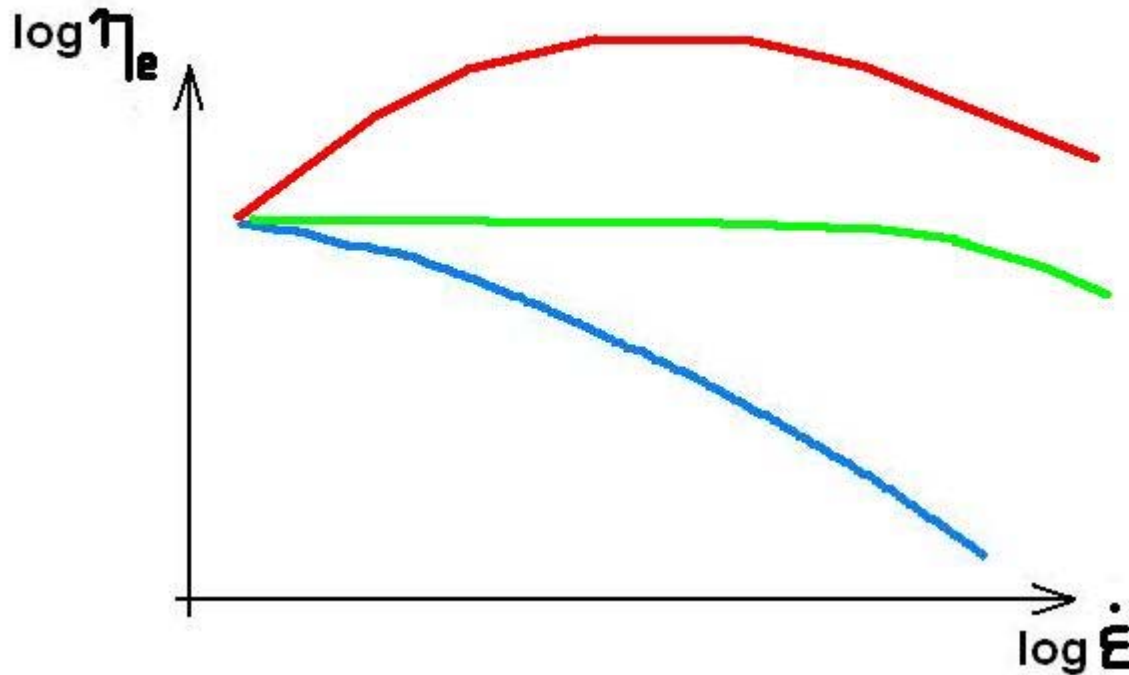
## Вязкость при удлинении:

играет важную роль во многих процессах, как например при вытягивании (текстиль) формование раздувом или литьём (из-за того, что поток проходит сквозь малые сечения), но часто игнорируется из-за сложности в оценке (дорогостоящие специальные приборы).

Имея данные по перепаду давления на входе можно оценить данную величину (по методу Когсвелла):

$$\dot{\varepsilon} = \frac{4 \dot{\eta} \dot{\gamma}^2}{3(n+1) \Delta P_e} \quad \dot{\eta}_e = \frac{9(n+1)^2 \Delta P_e^2}{32 \dot{\eta} \dot{\gamma}^2}$$

# Возможные различные кривые вязкости при удлинении:



Ветвистые полимеры  
(типичный LDPE)  
полиэтилен низкой плотности

Линейные полимеры

Полимеры с широким  
молекулярным  
распределением (MWD)  
(типичный HDPE)  
полиэтилен высокой плотности

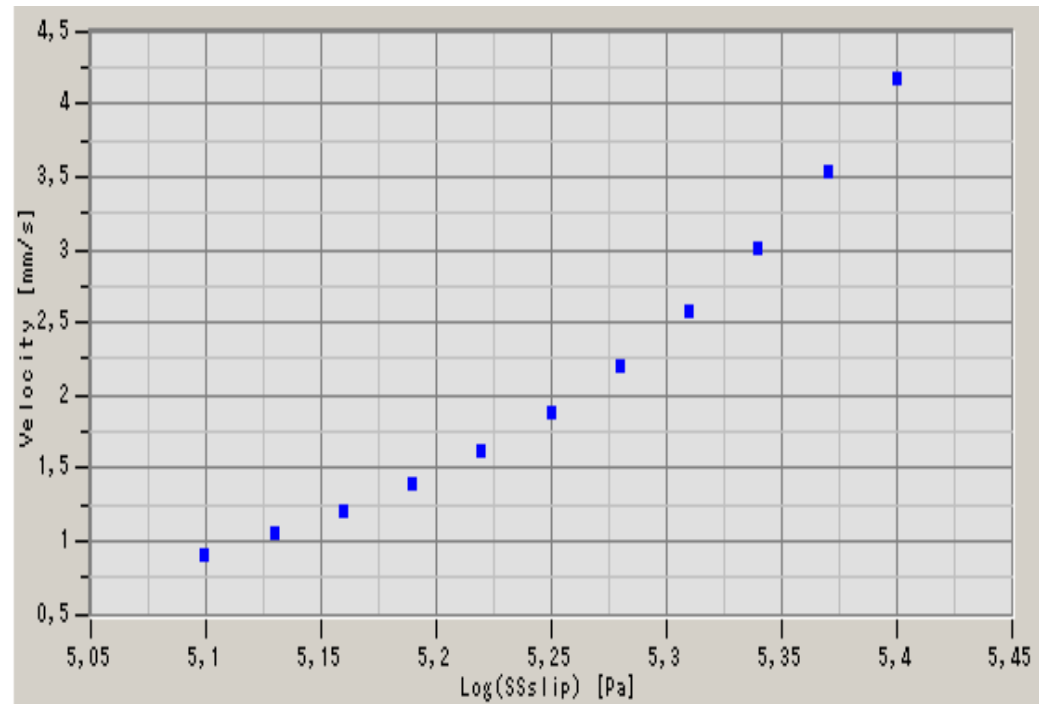
Как следствие – различное поведение при обработке, например различная форма «пузырька» при выдувании плёнки..

## Пристенное скольжение (метод Муни):

используя данные по испытаниям с различными капиллярами (при одном и том же отношении длины к диаметру), можно оценить действительную скорость возле стенок (обычно предполагается, что она равняется нулю). Скольжение уменьшает скорость сдвига, что при сильной выраженности может привести к проблемам с экструдерами.

$$\dot{\gamma} = 4v \frac{1}{R} + C(\tau)$$

Скорость  
пристенного  
скольжения



## Новейшее программное обеспечение позволяет:

- Полное управление оборудованием и испытанием с компьютера
- Улучшенное представление данных
- Автоматическое выполнение расчётов для производства коррекций (Бэгли, Рабинович) и построений (например, зависимость вязкости от скорости сдвига и температуры)
- Упрощённое хранение и извлечение данных: создание и управление базами данных, экспорт данных.

Реологические данные обрабатываются компьютерными программами (*Moldflow, ...*)

# УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЙ

Экспериментальные данные для потока можно исследовать с использованием различных эмпирических уравнений для реологических моделей: Полиноминое, Степенной закон, Уравнение Cross, Уравнение Yasuda-Carreau. С их помощью можно определить несколько реологических характеристик: вязкость при нулевом сдвиге, время релаксации.

Степенной закон:

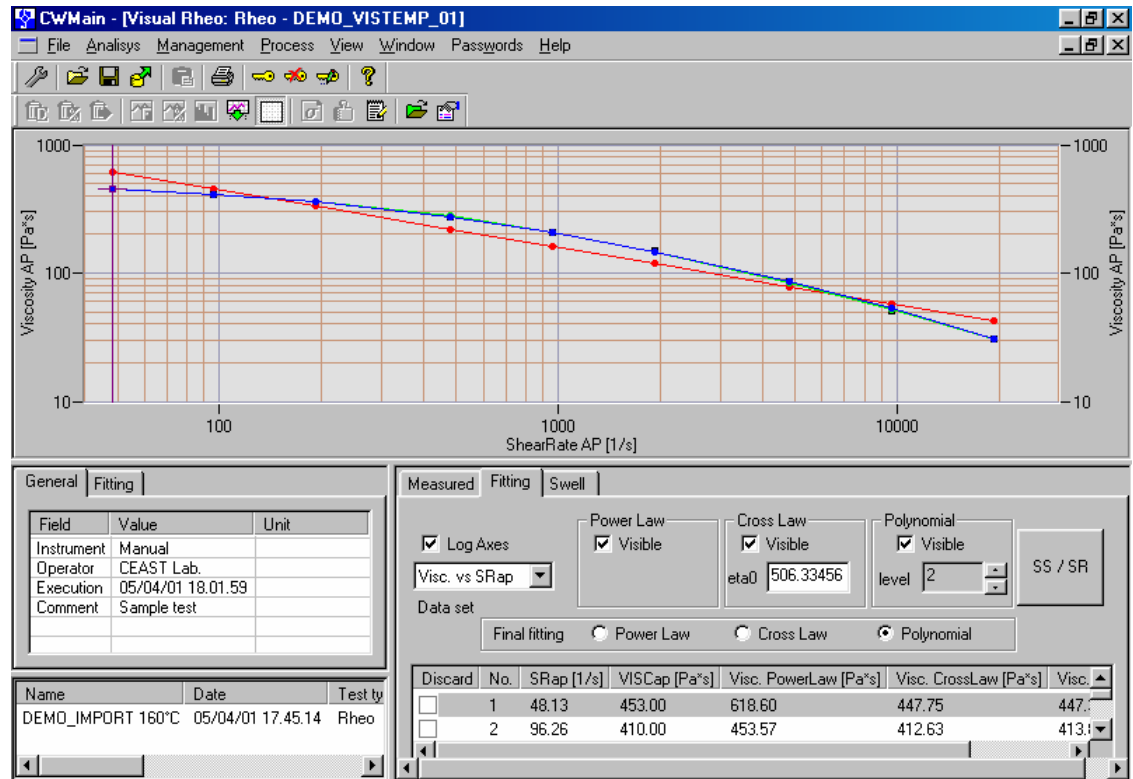
$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^z$$

Уравнение Cross :

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + |\lambda \dot{\gamma}|^m}$$

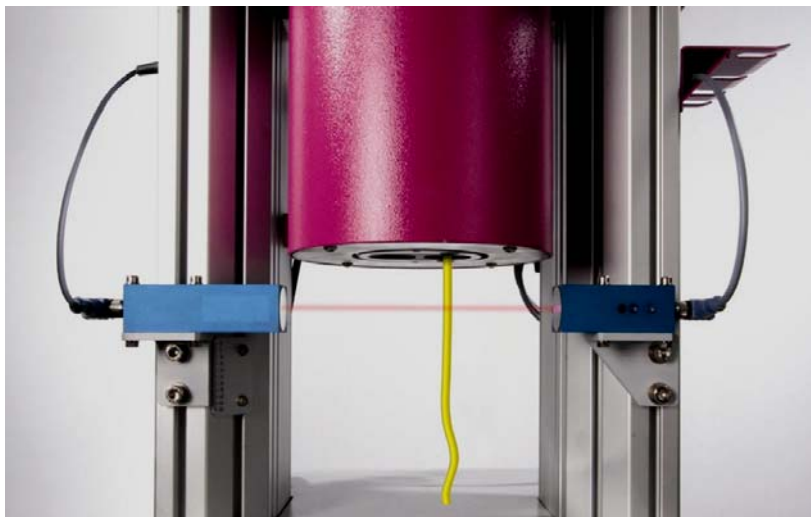
Yasuda Carreau:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left[1 + |\lambda \dot{\gamma}|^a\right]^{\frac{n-1}{a}}}$$

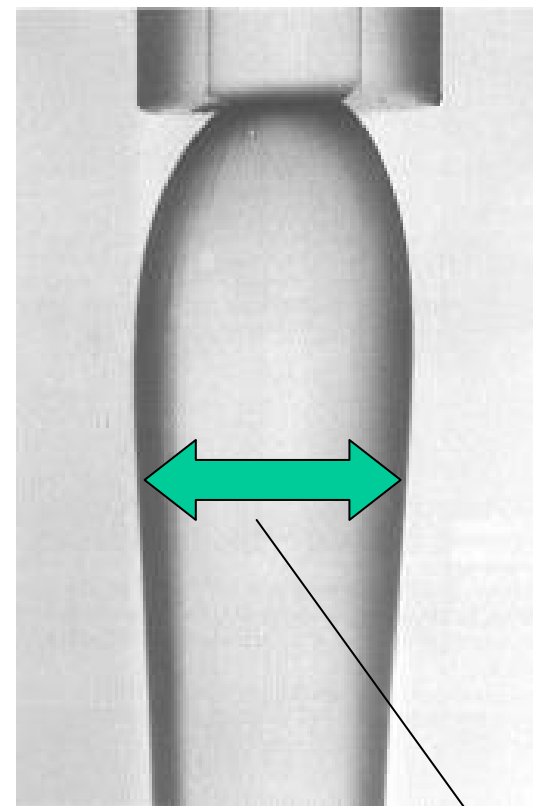
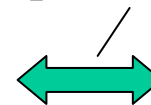


# ИЗМЕРЕНИЕ РАСШИРЕНИЯ ЭКСТРУДАТА

Предоставляет показания об эластичном поведении материала (относится к структурным характеристикам) и может оказаться полезным для предсказания изменений сечения профиля экструдата после выхода из капилляра.



Диаметр капилляра

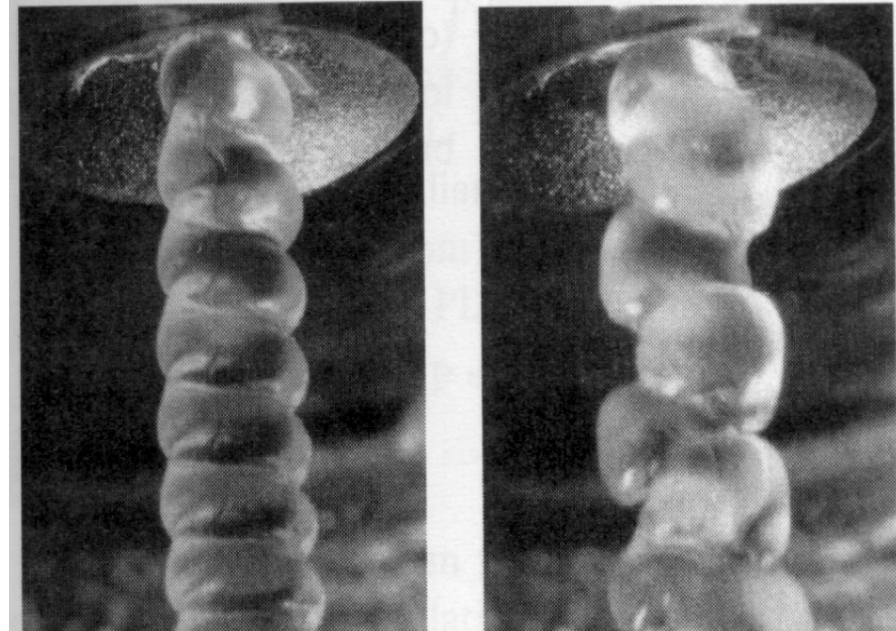


Диаметр экструдата

# СРЫВ РАСПЛАВА

При заданной скорости деформации может возникнуть неустойчивость в потоке. Поверхность экструдата искажается и в капилляре фиксируются колебания давления. Жидкость «срывается» (подобно кавитации в воде).

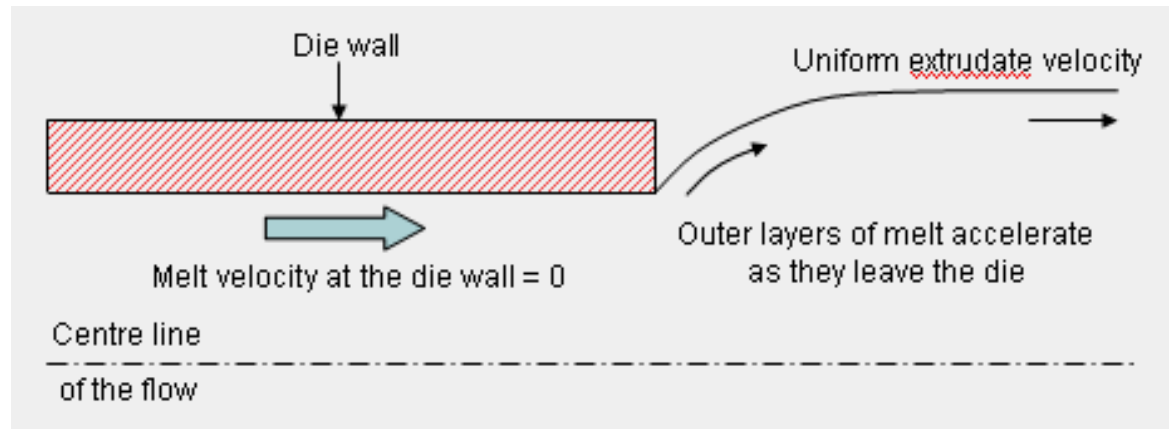
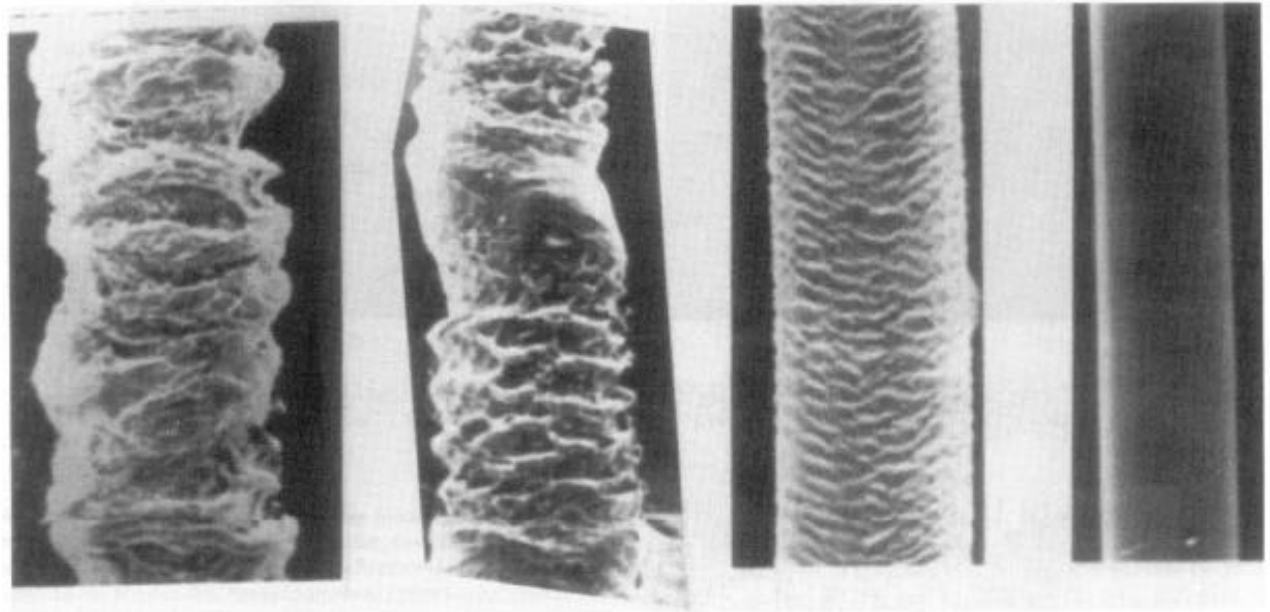
Можно зафиксировать начальное напряжение, соответствующее искривлению расплава и определить максимально возможную экструзию при заданной геометрии.



Срыв расплава

Проблемы с  
поверхностью —  
эффект акульей  
кожи.

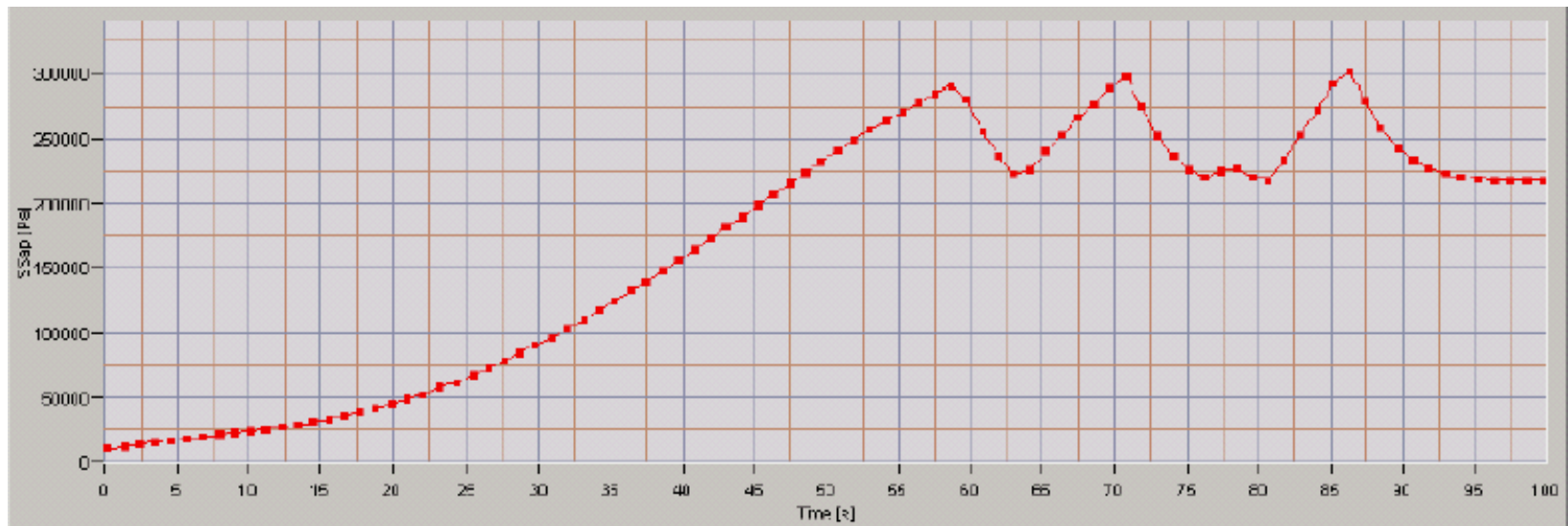
При высоких  
напряжениях  
может  
проявиться  
подача рывками:  
за гладкими  
сегментами  
экструдата  
следуют  
сморщенные  
участки





# СРЫВ РАСПЛАВА

Пример феномена срыва потока расплава. В специальном режиме испытаний также возможно определить критический диапазон сдвиговых скоростей.

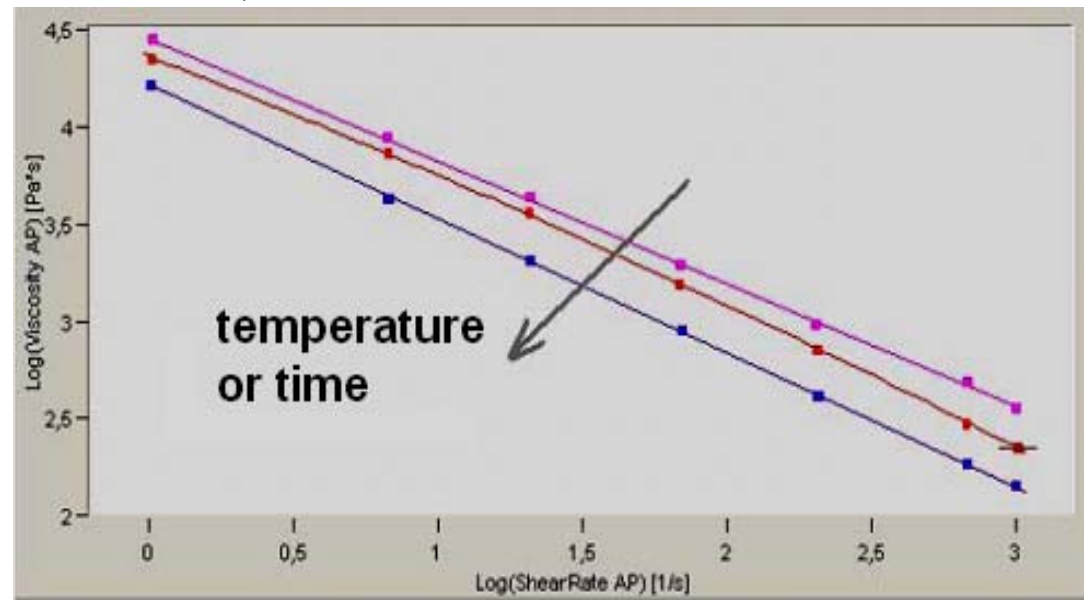


# ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

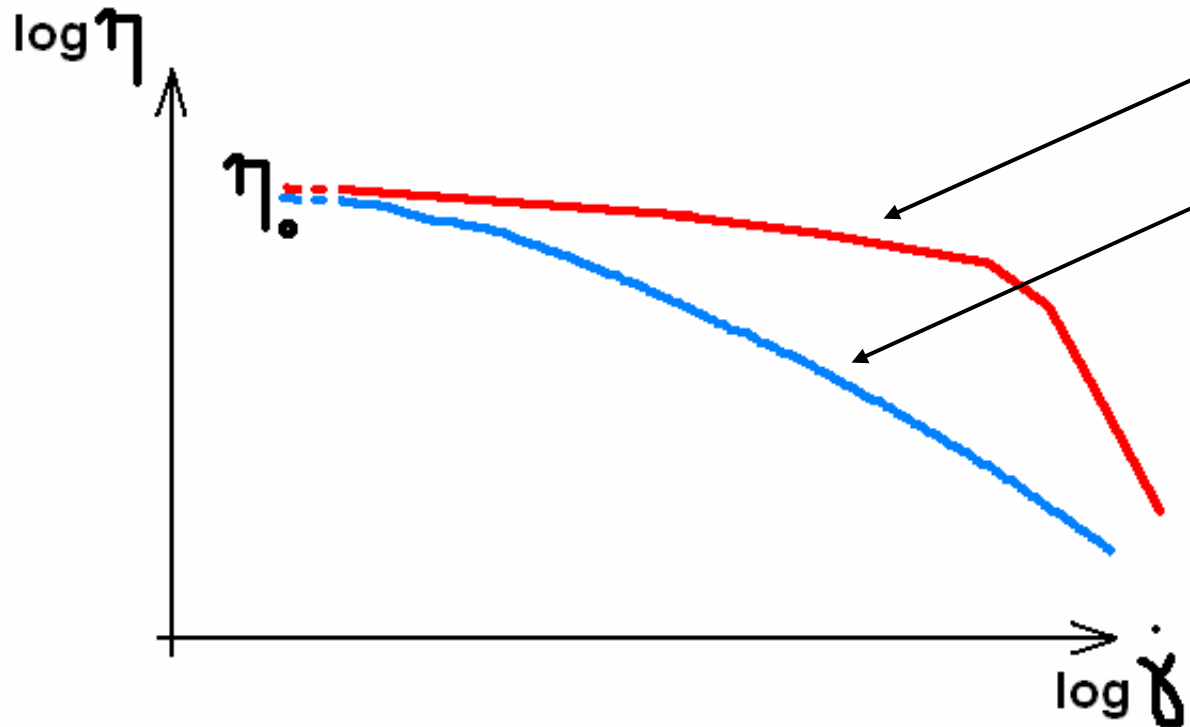
Вязкость по отношению к температуре: анализ реологических кривых при различных температурах одного и того же материала, в соответствии с различными теоретическими моделями: Аррениус, Приближенная по Аррениусу, Уилльямс-Лэндл-Ферри.

Анализ поток/отсутствие потока: позволяет определить температуру при которой вязкость становится настолько высокой, что препятствует потоку расплава (температура отсутствия потока).

Термическая деградация: анализ испытаний, произведённых через различные временные интервалы, поддерживая постоянную температуру образца.

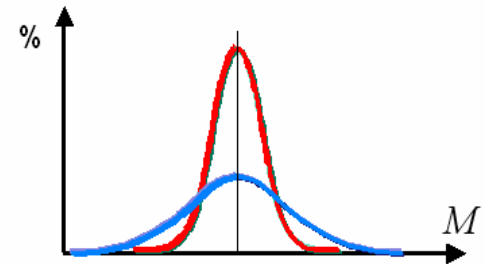


# ЭФФЕКТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

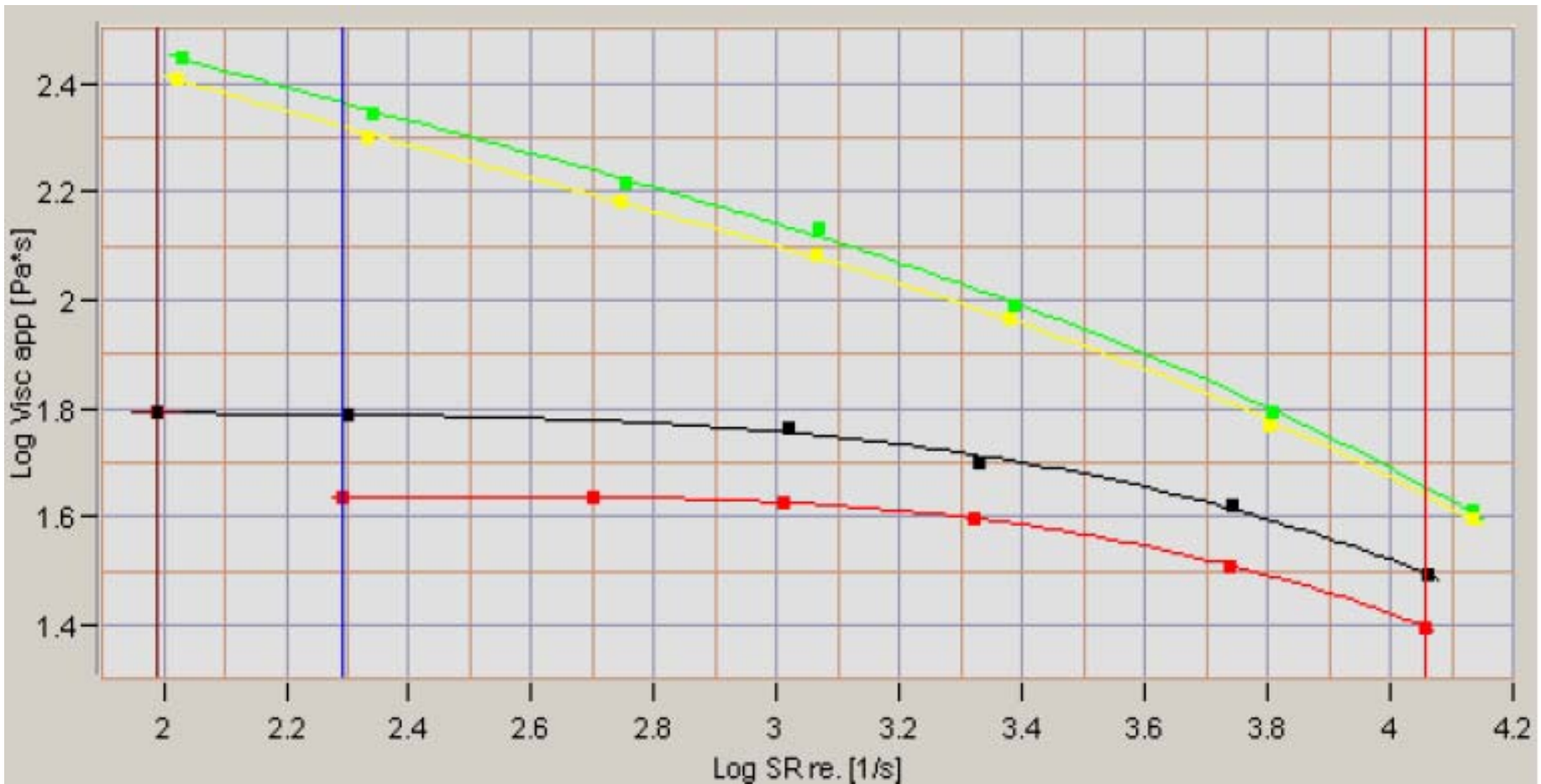


Узкое распределение  
молекулярных масс

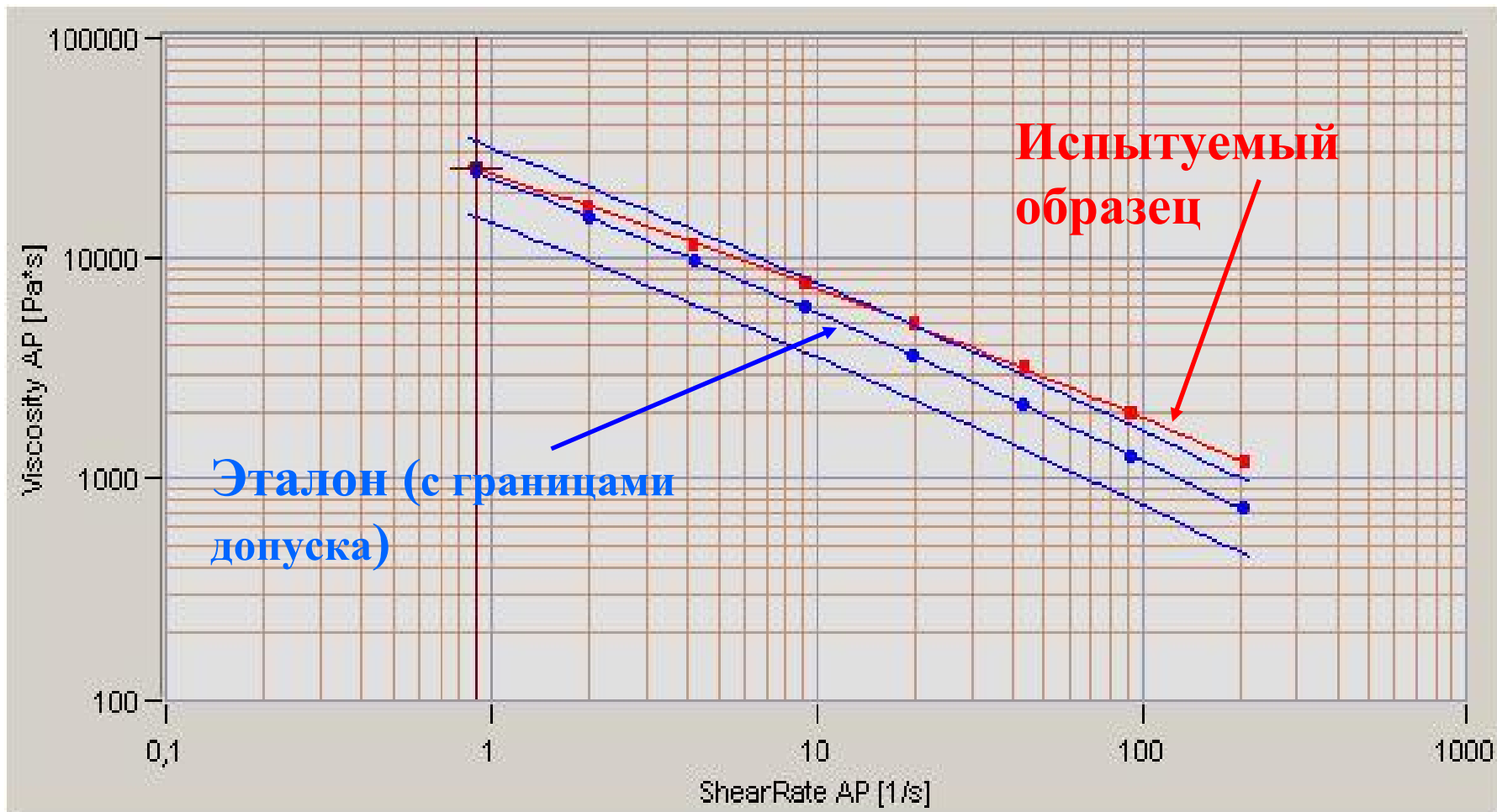
Широкое  
распределение  
молекулярных масс



Более высокое  $\eta_0$  соответствует более высокой  
молекулярной массе.

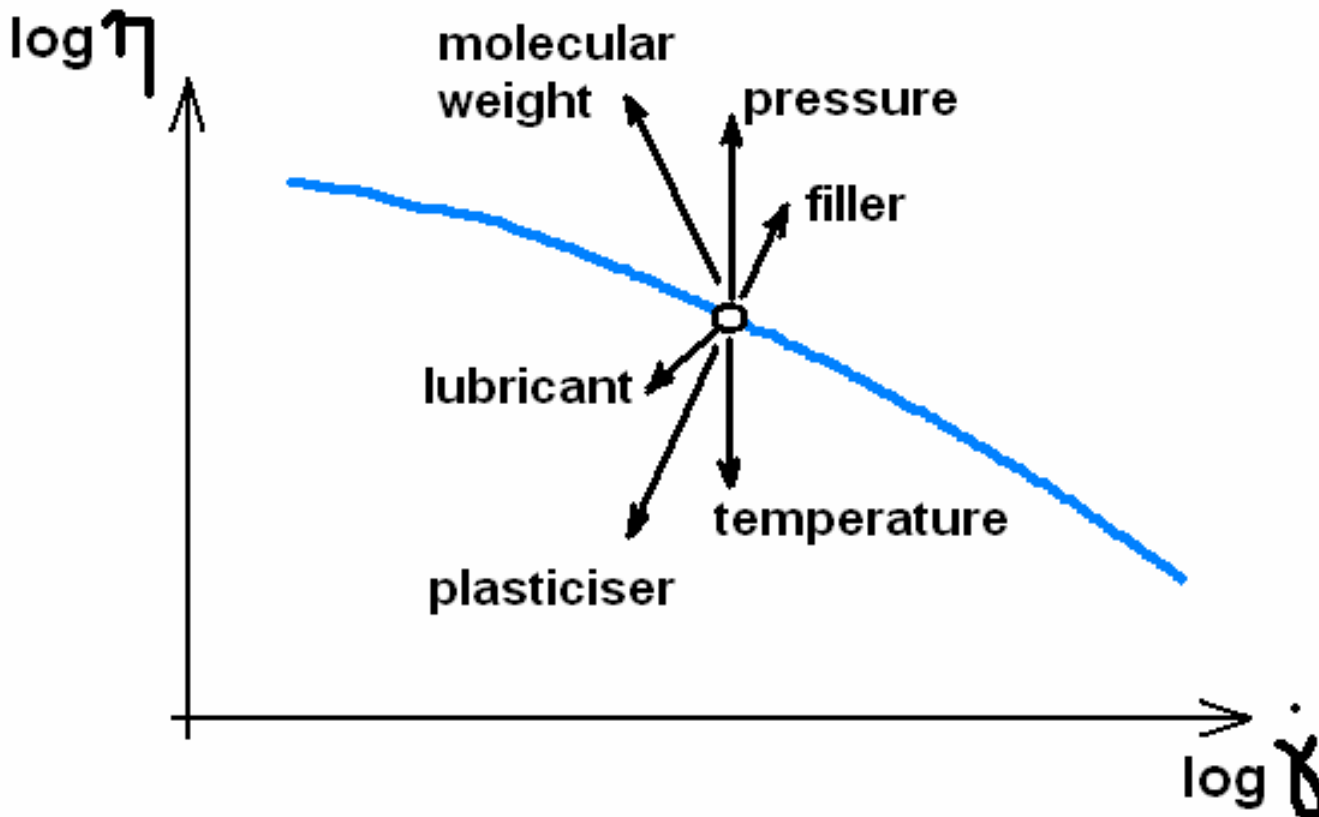


Контрольный анализ: легкое сравнение кривых, например для изучения чувствительности к влаге



**Управление эталонными кривыми: проверка реологического поведения материалов по всей кривой потока**

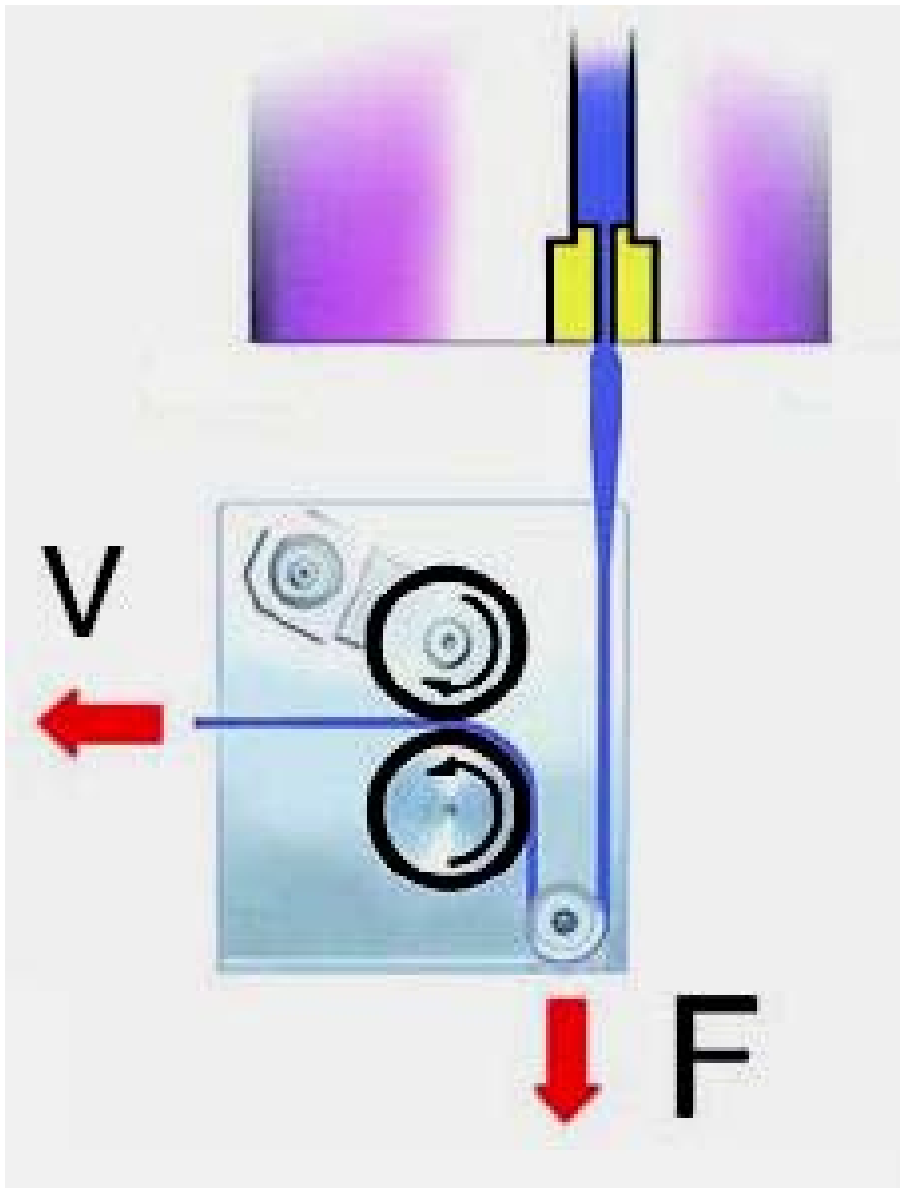
Влияние различных параметров на сдвиг реологической кривой.



# Испытание на растяжение расплава



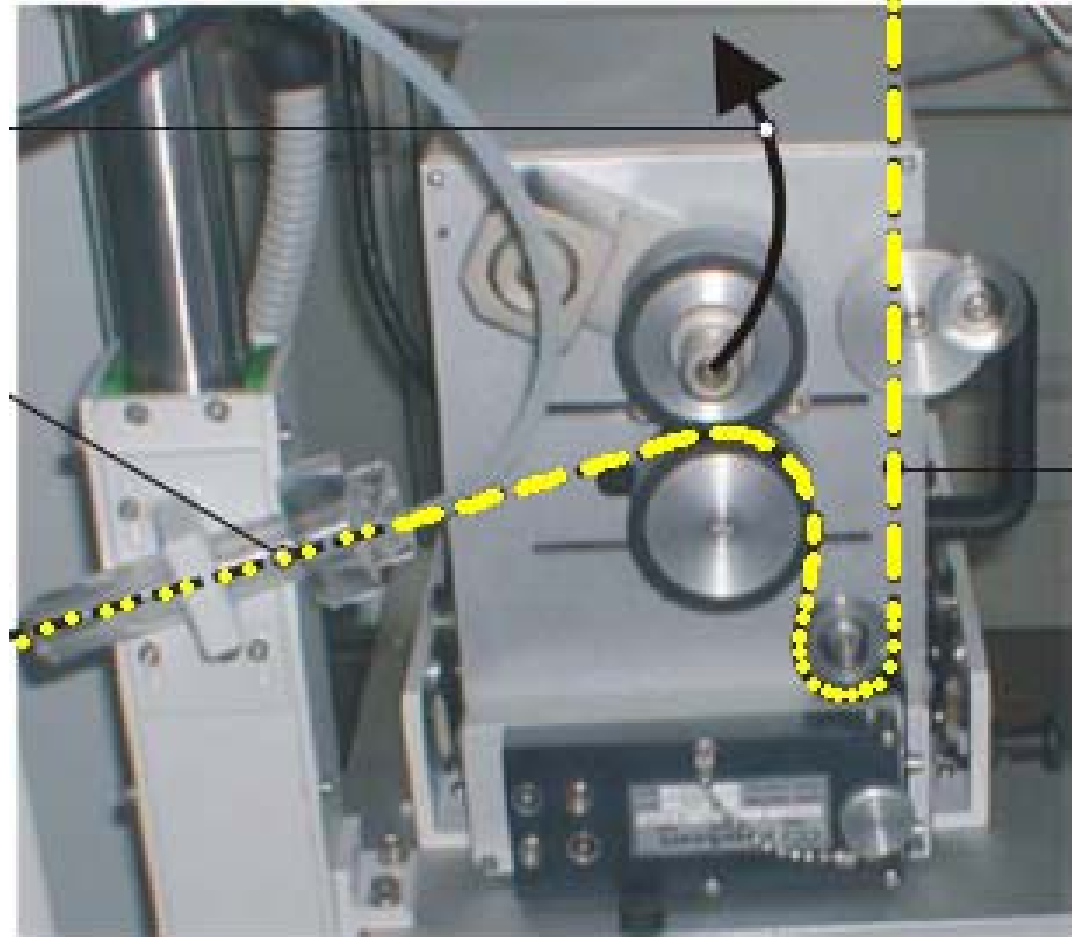
**ISO 16790** *Испытание на  
растяжение расплава*



Принцип работы:  
измерение силы  
натяжения нижнего  
шкива при натяжении,  
создаваемом  
приводными шкивами.  
Скорость натяжения  
увеличивается до  
разрыва волокна.  
Начальная скорость  
соответствует скорости  
экструзии.

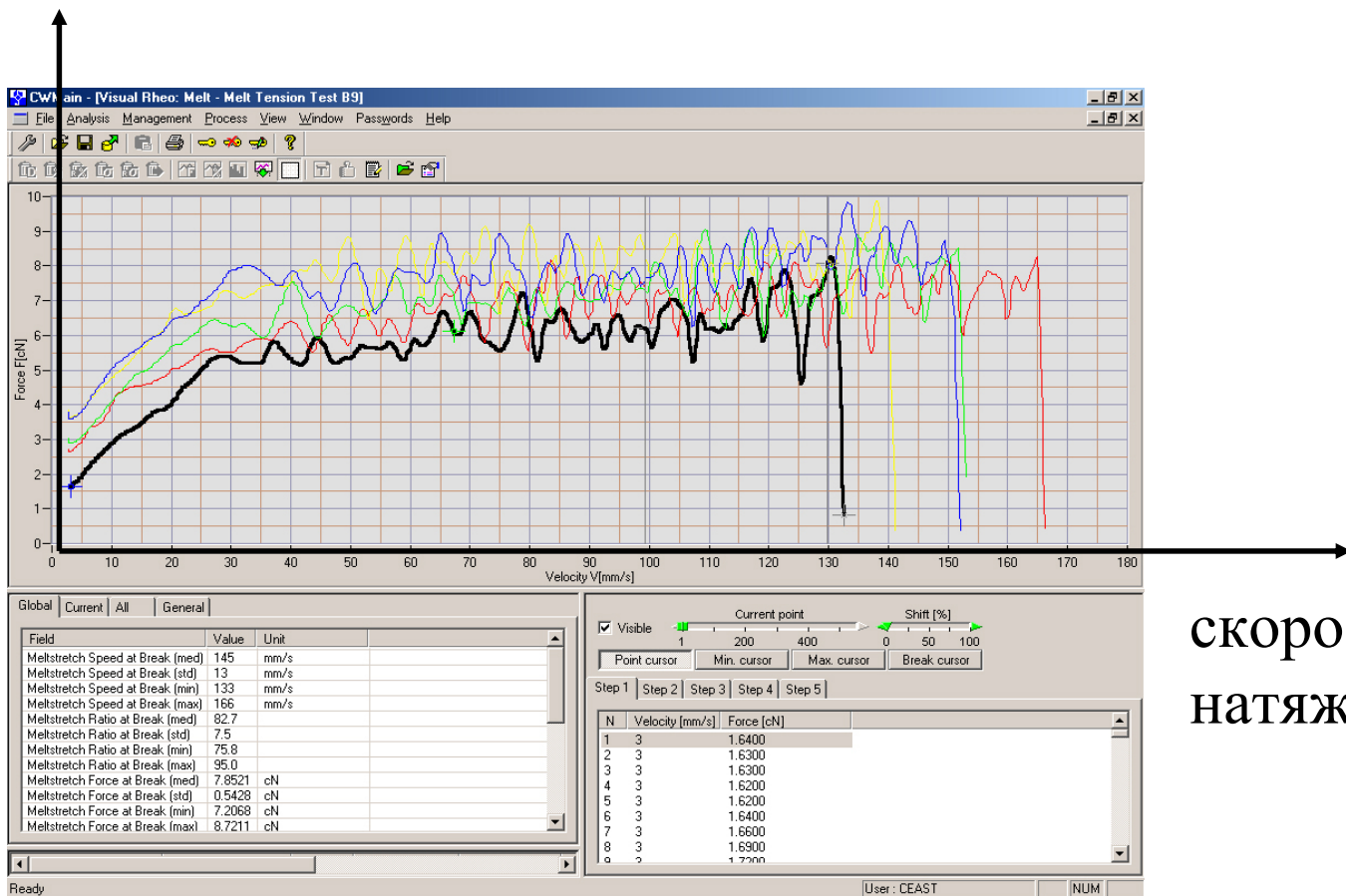


# Натяжное устройство прибора Rheologic



# Испытание на растяжение расплава: выходные данные

Сила



скорость  
натяжения

Данные: скорость и сила при разрыве, стандартные отклонения результатов.

# Сфера применения

## Испытания на растяжение расплава

**Пример:** полимер с более высокой скоростью при разрыве будет более подходить для процессов, где необходимо напряжение материала, когда он всё ещё горячий (формовка выдувом, растяжение плёнки, вытягивание волокна). Полимер с более низким стандартным отклонением силы разрыва будет более надёжным в тех же условиях и возможно будет более однородным (если полимер сложный).

# Испытание ДОТ

(Давление, Объём, Температура)



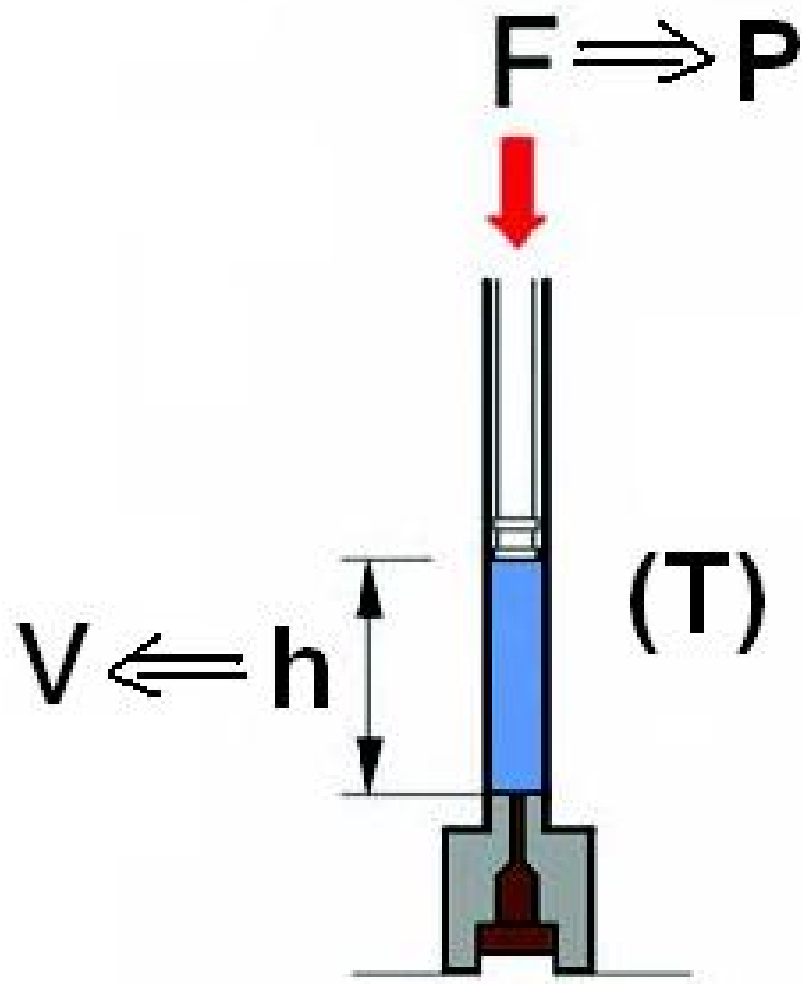
**ISO 17744** *Испытания ДОТ*

## Испытания ДОТ:

Обычно необходим специальный прибор (но теперь устройство доступно в качестве аксессуара для капиллярного реометра).

Испытания проводятся под управлением программного обеспечения с использованием специального капилляра с пробкой и специального поршня, позволяющего учитывать деформации рамы и тщательно отслеживать давление, смещение и температуру.

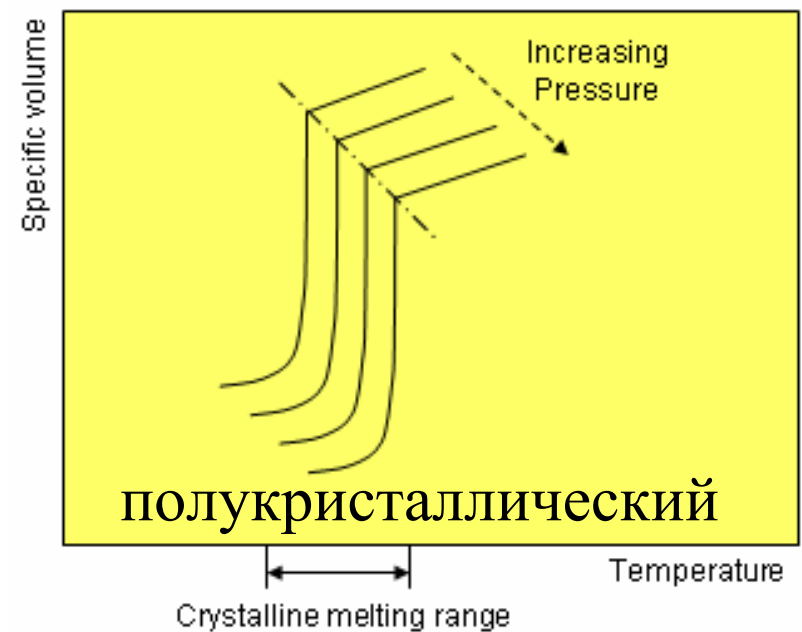
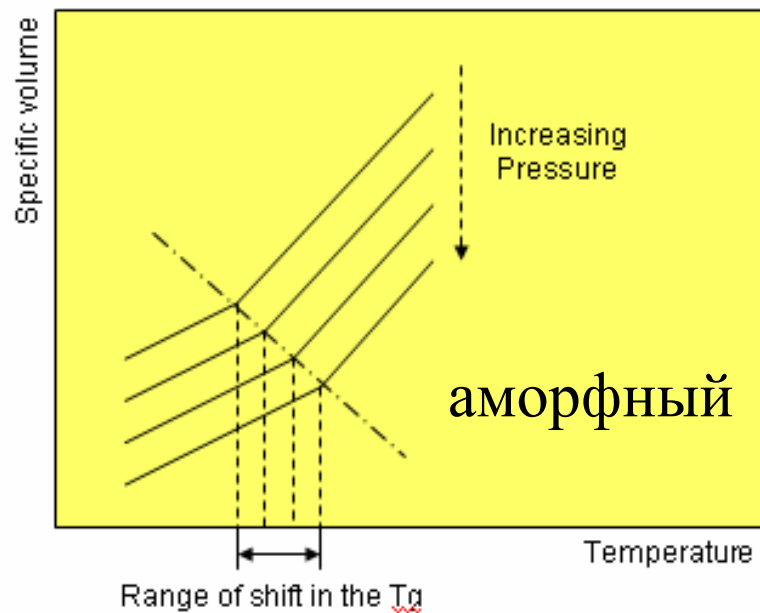
*ДОТ (PVT) = диаграмма, отображающая отношение между давлением, (удельным) объёмом и температурой (материал подвергается термическому расширению и может быть сжат для изменения плотности).*



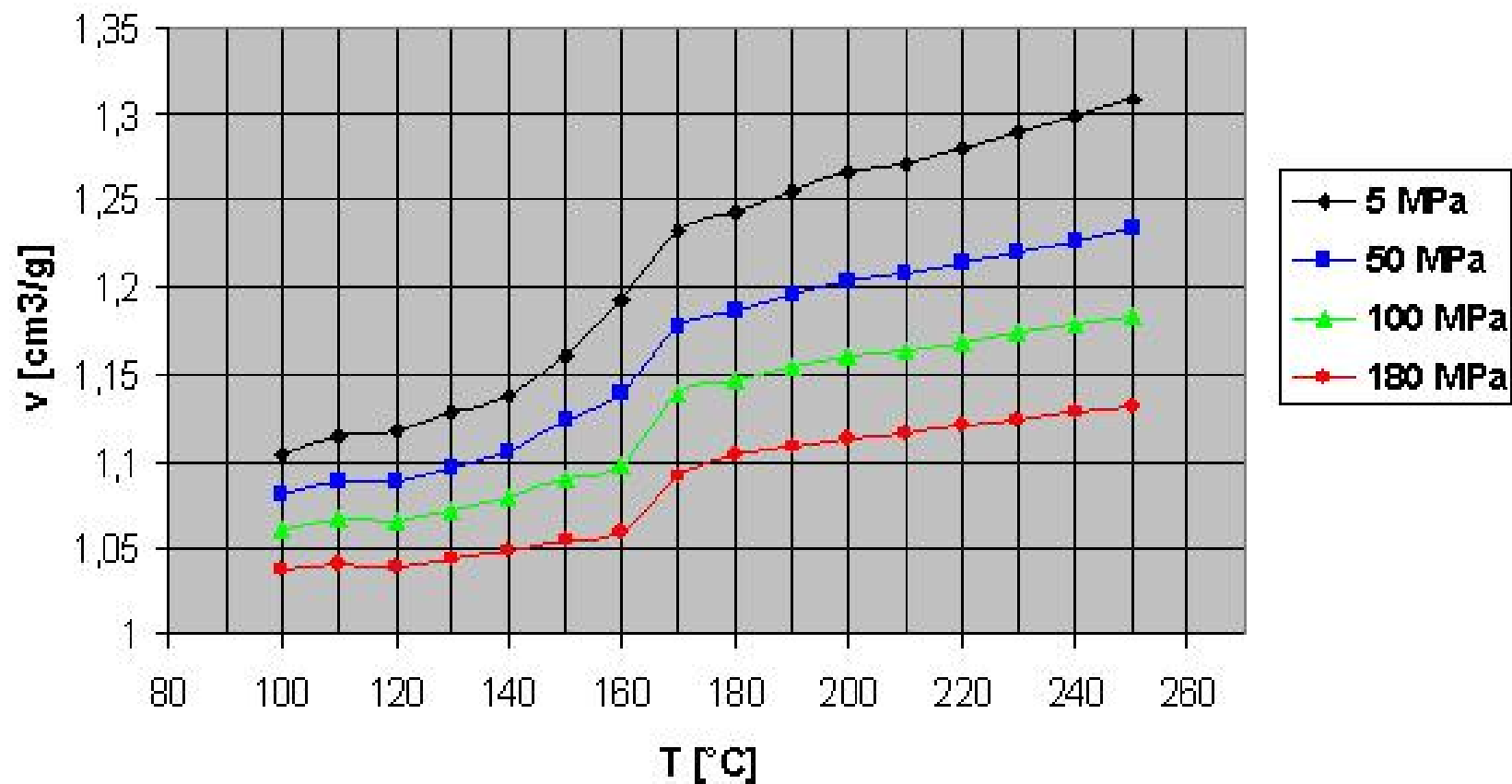
Принцип работы:  
измерение  
объёма образца  
при заданном  
давлении и  
температуре.

Типичные ДЮТ диаграммы для аморфных (слева) и полукристаллических (справа) полимеров: исследование  $T_c$  (температура стеклования) and  $T_r$  (температура плавления кристалла).

Эти данные помогают симуляцию потока в местных условиях давления и температуры и определить правильное охлаждение.



### PVT test on PP/EPDM





# Сфера применения испытаний ДОТ

**Пример:** когда материал охлаждается в форме (возможно под прижимным давлением) его объём постоянно изменяется в соответствии с диаграммой ДОТ. Когда материал всё ещё сохраняет текучесть, его плотность изменяется в соответствии с местными условиями по температуре и давлению, в соответствии с диаграммой ДОТ. Эта информация используется при симуляции процесса (MoldFlow).

# Испытание на теплопроводность



**ASTM D5930** *Испытание на  
теплопроводность*

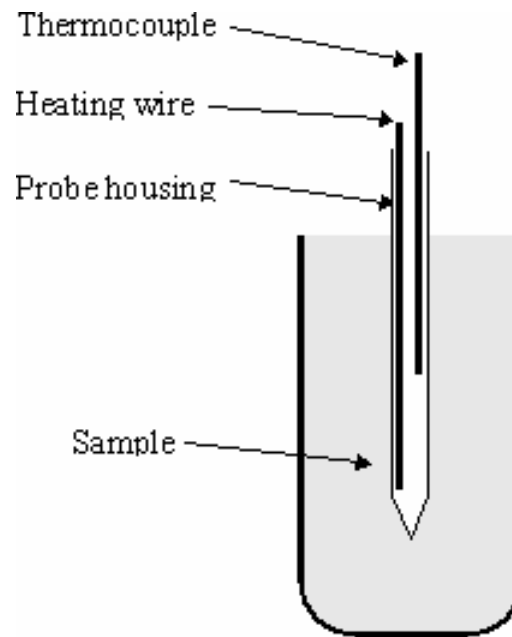
Теплопроводность является интенсивным свойством материала, который характеризует способность проводить тепло. Оно представляет собой скорость, с которой тепло передаётся на заданную единицу площади при наличии разности температур. Обычно она измеряется в Вт/м \* К:

$$\lambda = \frac{\text{Тепловой поток} \cdot \text{Расстояние}}{\text{Площадь} \cdot \text{Разность температур}} = \frac{Q}{t} \cdot \frac{L}{A \cdot \Delta T}$$

<i>Материал</i>	<i>Типичные значения при 20 °С (Вт/м•К)</i>
Воздух	0,025
Глицерин	0,29
Вода	0,6
Алюминий	237
ПТФЭ (PTFE)	0,25
ПВХ	0,16

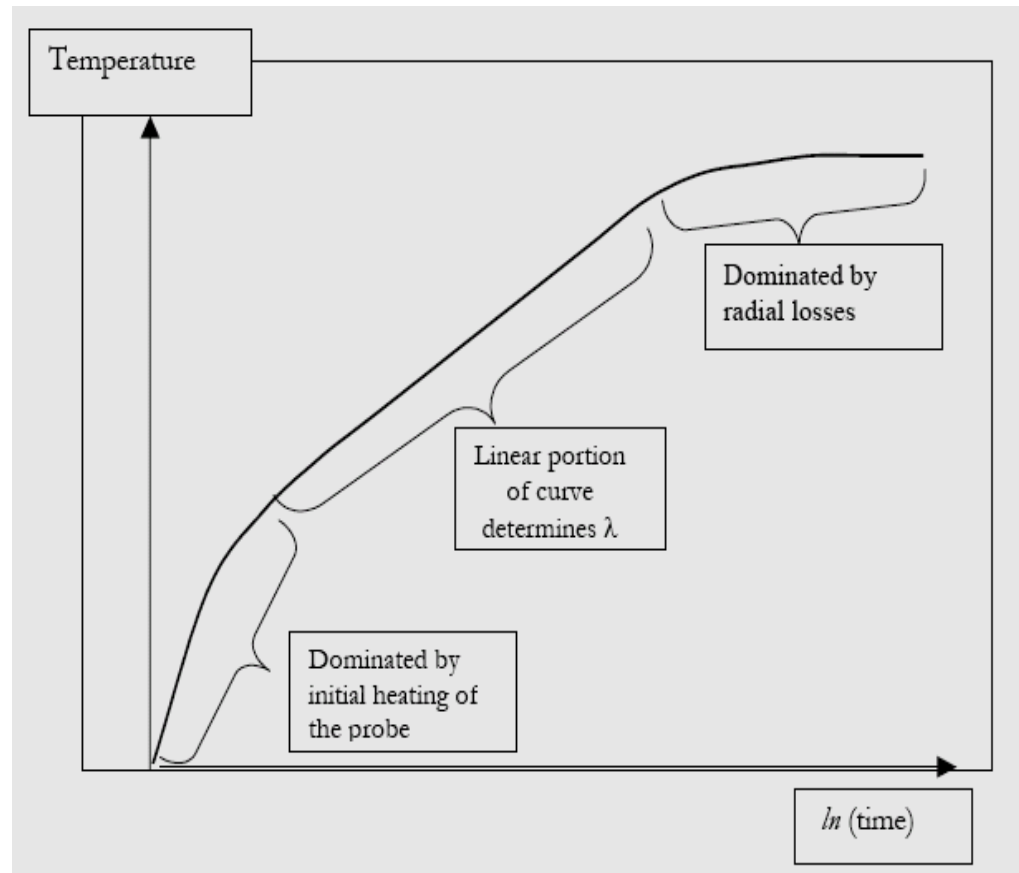
# Техника линейного источника и термодатчика

Описание метода: Линейный источник тепла располагается в центре образца при постоянной начальной температуре. Известное количество тепла распространяется радиально в образец. Затем температура в переходном процессе как функция по времени записывается и анализируется.



# Техника линейного источника и термодатчика

Повышение температуры линейного источника тепла происходит линейно по отношению к логарифму времени, в интервале, где процесс определяется только проводимостью, а другими эффектами можно пренебречь. Эта линейная зона и является характеристикой свойств образца.



# Обработка результатов испытаний

Уклон линейного участка кривой автоматически рассчитывается программой следующим образом:

$$\text{Уклон} = \frac{T_2 - T_1}{\ln(t_2/t_1)}$$

при заданных верхнем и нижнем пределах температуры  $T_1$  и  $T_2$  и верхнем и нижнем пределах времени  $t_1$  и  $t_2$  линейного региона.

Теплопроводность рассчитывается по формуле:  $\lambda = \frac{C \cdot Q}{4\pi \cdot \text{Уклон}}$

где  $C$  – калибровочная константа датчика, а  $Q$  – выход тепла на единицу длины датчика (константа).

Величина  $C$  определяется по образцу с известным значением  $\lambda$  (PMMA)

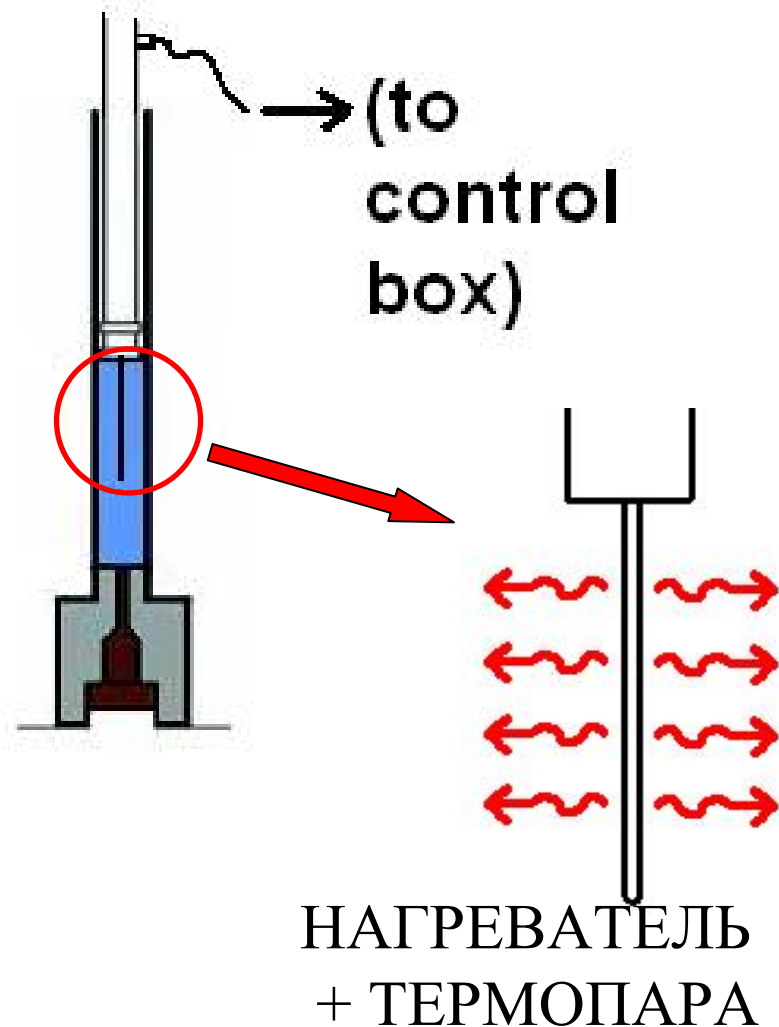
# Анализ результатов испытаний

Замедленный рост температуры свидетельствует о высокой теплопроводности образца: температура материала, находящегося в контакте с термопарой увеличивается медленно по мере распространения тепла на окружающий её образец.

С точки зрения процесса это приводит к следующему::

- ⇒ Хорошему рассеянию тепла
- ⇒ Более гомогенному распределению температуры в ходе процесса
- ⇒ Лучшее охлаждение расплава полимера
- ⇒ Получение важной информации: данные о теплопроводности необходимы для программ симуляции процессов (*Moldflow*)

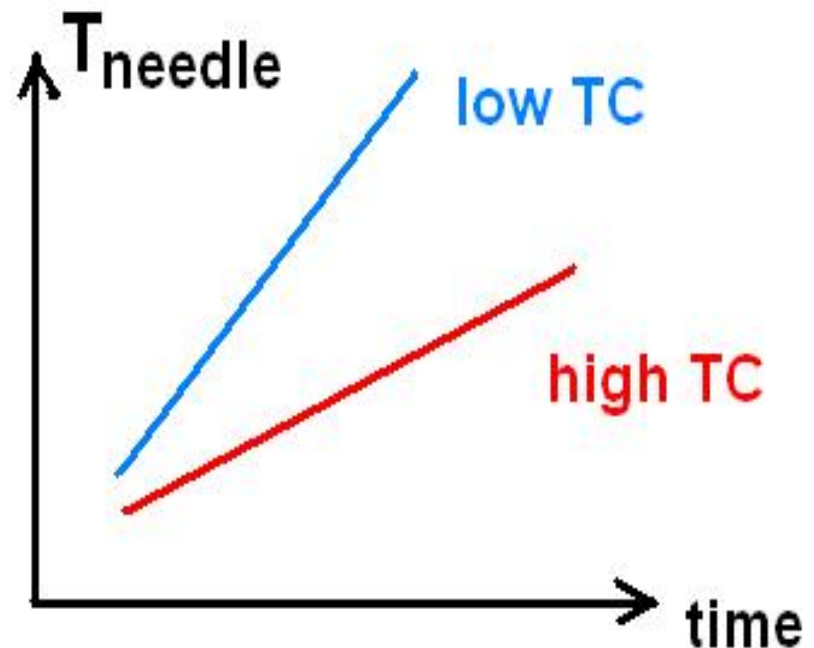
Принцип работы:  
игла, погруженная  
в образец  
производит тепло и  
измеряет  
температуру (при  
помощи  
термопары) для  
определения  
быстроты  
распространения  
тепла по образцу.





Низкая теплопроводность образца (**low TC**):  
тепло плохо рассеивается, поэтому игла быстро нагревается (тепло остаётся там, где оно было произведено).

Высокая (**high TC**)  
теплопроводность образца:  
тепло хорошо рассеивается в материале, поэтому игла нагревается медленно (тепло передаётся на образец).



# Сфера применения испытаний на теплопроводность

**Пример:** полимер с повышенной теплопроводностью расплава будет иметь более гомогенное распределение температуры в ходе процесса (менее вероятно возникновение горячих или застывших участков), а также более быстрое охлаждение. Зная отношения между теплопроводностью, давлением и температурой, возможно проведение более точных симуляций (MoldFlow).

# Дополнительные виды испытаний

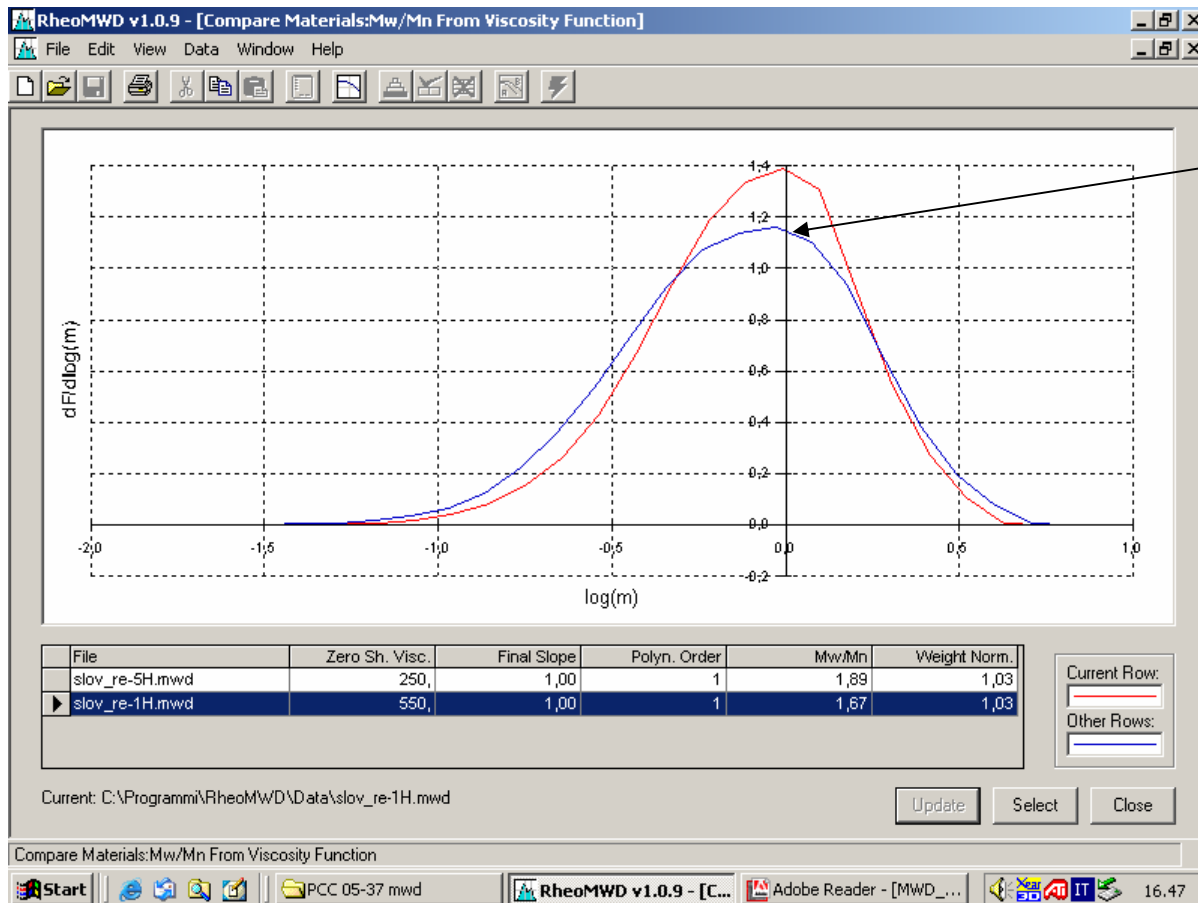
# АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ (MWD)

- Вязкость при нулевом сдвиге и уклон на участке степенного закона можно вывести из криво потока

$$\eta(\dot{\gamma}) = \Phi[w(M)]$$

- Обратная проблема более сложна, но проводя анализ кривой потока можно оценить распределение и индекс распределения =  $M_w/M_n$ . Программное обеспечение производит расчёты на основании модели, разработанной профессором А. Малкиным (Московский университет).

*Также можно получить качественное согласование с результатами GPC.*

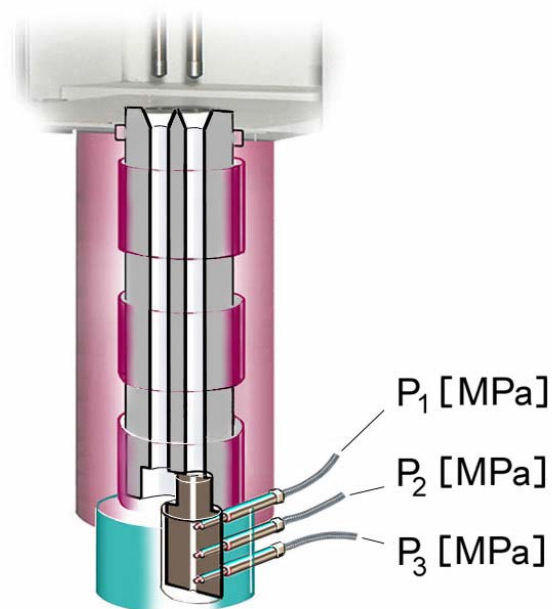


Более широкое распределение (см. область применения)

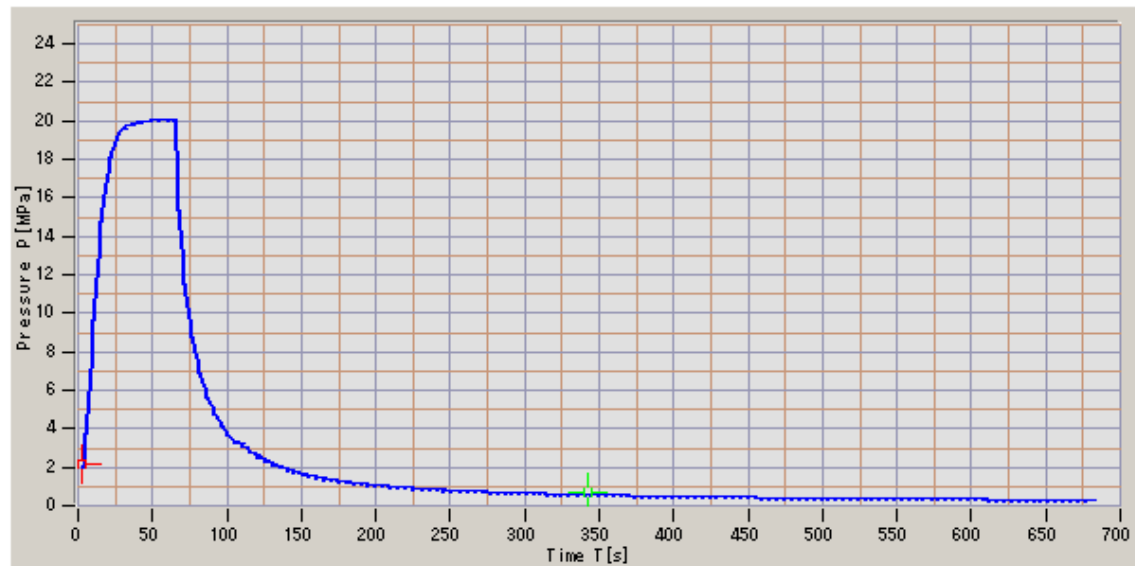
Индекс распределения: более высокое значение означает более широкое распределение (особенно, если присутствуют высокомолекулярные фракции).

# СИСТЕМА С ЩЕЛЕВЫМ КАПИЛЛЯРОМ

Реологическое испытание через прямоугольное отверстие (похожее на то, что применяется при экструзии плёнки) вместо цилиндрического капилляра позволяет сразу же получить истинную кривую вязкости (без необходимости делать коррекцию Бэгли) и применять для расчёта FNSD (First Normal Stresses Difference – Первый градиент нормальных напряжений).



# ИСПЫТАНИЕ НА СНЯТИЕ НАПРЯЖЕНИЙ



После достижения равновесного давления, поршень останавливается, а значение давления продолжает фиксироваться. Из-за вязкостно-эластичных характеристик полимера, давление не спадает сразу. Это позволяет изучить характеристики реологических динамических эффектов, а также время, необходимое для прекращения движения потока под давлением.

# КТО заинтересован в испытаниях?

ПРОИЗВОДИТЕЛИ ПОЛИМЕРОВ



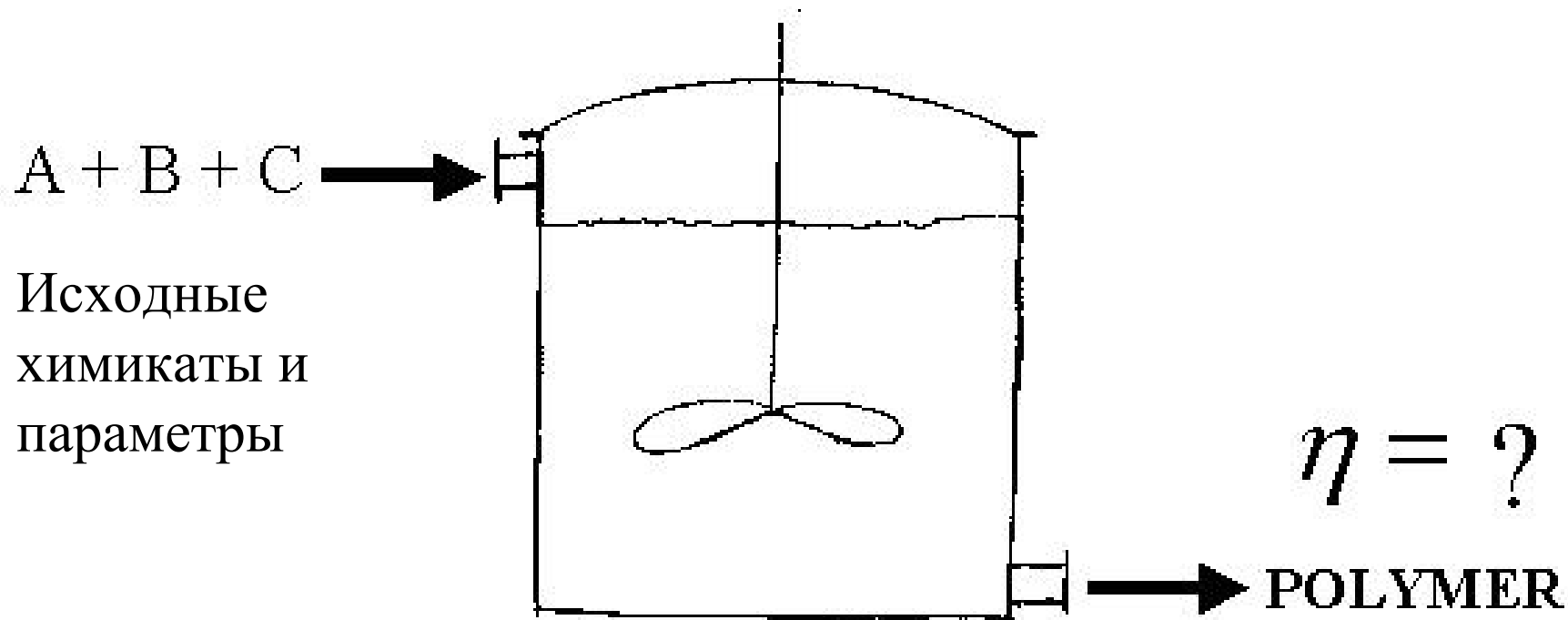
СОСТАВИТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ



КОМПАНИИ ПО ОБРАБОТКЕ ПОЛИМЕРОВ



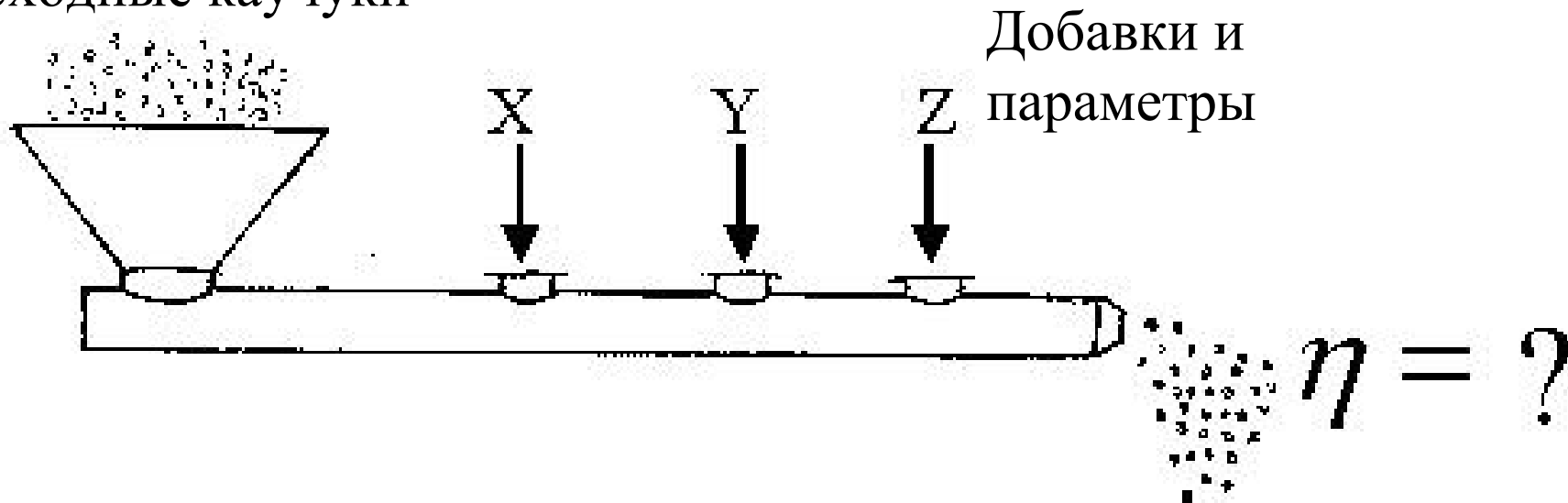
# ПРОИЗВОДИТЕЛИ ПОЛИМЕРОВ



# POLYMER COMPOUNDERS

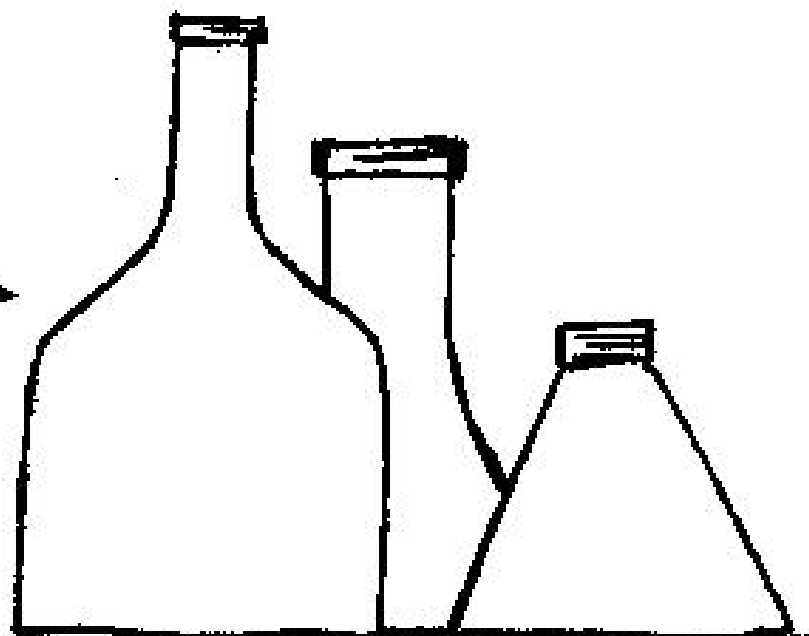
1. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСИ (КОМПАУНДА)
2. ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЕЧНОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧАЕМОГО В ПРОЦЕССЕ

Исходные каучуки



# КОМПАНИИ ПО ОБРАБОТКЕ ПОЛИМЕРОВ

“PE FB 506”



Выбор материала и  
технологии формовки

# КАПИЛЛЯРНАЯ РЕОМЕТРИЯ

## Сферы интересов



Обычные сферы применения реологических измерений

MFR: через пластометр потока расплава (Melt Flow Indexer)

Реологические кривые и дополнительная информация:

замеры по нескольким точкам или капиллярные  
реометры (термическая стабильность, чувствительность  
к сдвигу, пристенное скольжение, расширение

экструдата)



# КАПИЛЛЯРНАЯ РЕОМЕТРИЯ

## Сферы интересов

### **2. Научно-исследовательская деятельность**

В зависимости от характера исследований, все измеряемые параметры могут оказаться полезными

### **3. Моделирование процессов обработки полимеров:**

Капиллярная реометрия предлагает наиболее важный набор данных для моделирующих программ (Mold Flow, Poly Flow) как на фазе наполнения формы, так и на фазе экструзии расплава

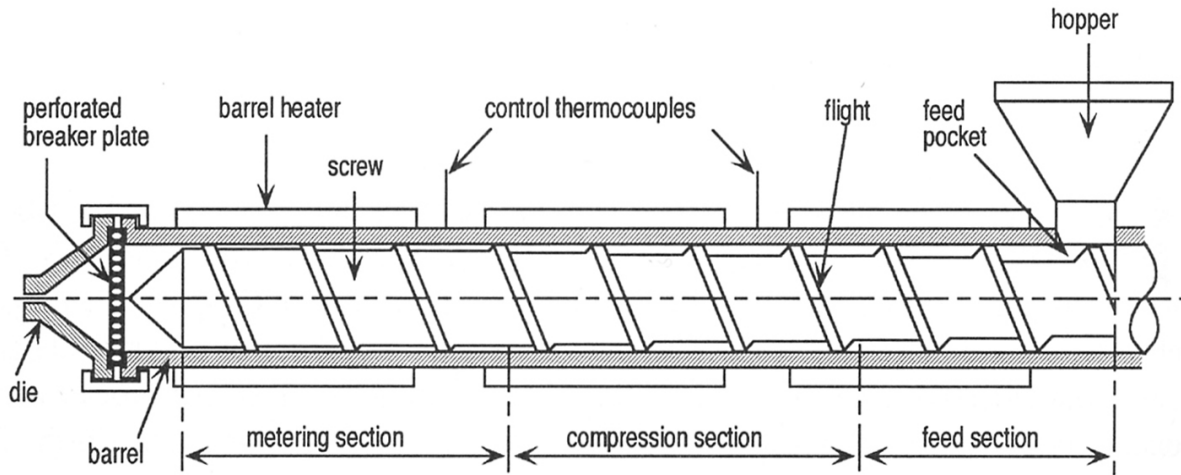
### **4. Управление процессом обработки полимера:**

Реологические измерения для контроля процесса (непрерывного или дискретного).



# ЭКСТРУЗИЯ

# ЭКСТРУЗИЯ




## 1. Предоставление данных для контроля качества входящих материалов (первичных/переработанных)

- *Контроль на низком уровне:*

MFR, Сдвиговая чувствительность  MFR

- *Контроль на высоком уровне:*

Реологическая кривая, Термическая стабильность, расширение экструдата, прочность расплава, пристенное скольжение 

 Капиллярный реометр + модификации

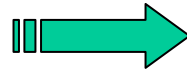
## 2. Предоставление основных данных:

# ЭКСТРУЗИЯ

Для проектирования экструзионных винтов и капилляров.

Оптимизация процесса управления

Что необходимо:



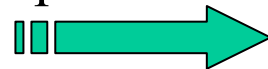
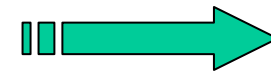
**Капиллярный реометр**

- Реологическая кривая
- Информация по эластичным эффектам (акуля кожа, кожура апельсина, срыв расплава)

## 3. Получение основных данных для управления параллельной экструзией

Параллельная экструзия оптимальна, когда различные слои имеют схожую вязкость (при скоростях сдвига, которые ожидаются в районе слияния), когда слои соединяются.

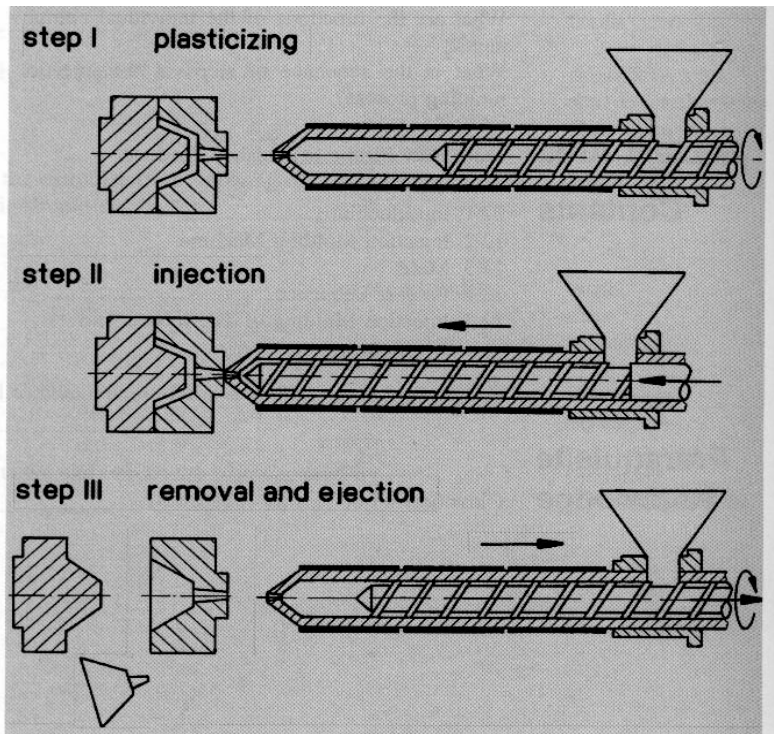
Реологические кривые различных материалов



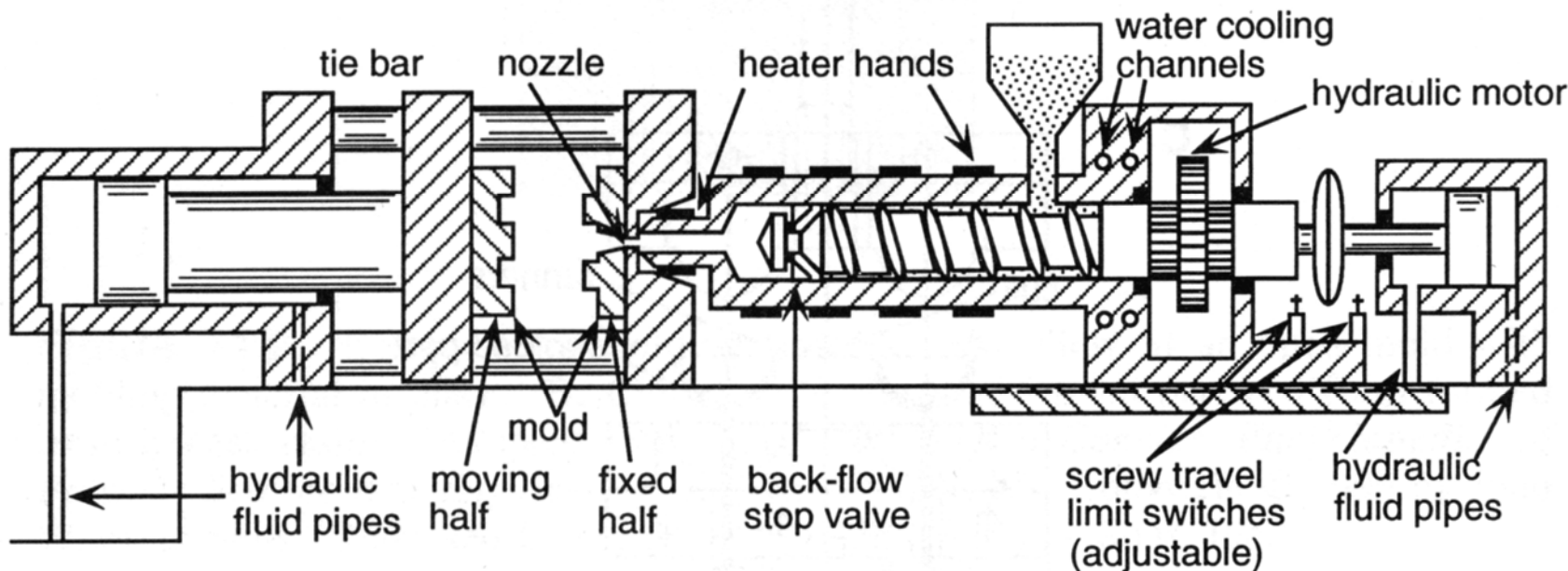
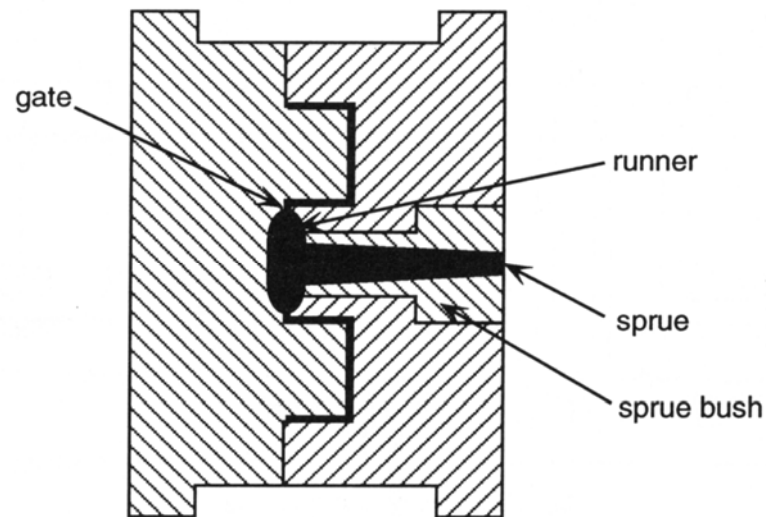
**Капиллярный реометр**



# ФОРМОВКА ЛИТЬЁМ



# ФОРМОВКА ЛИТЬЁМ



# ФОРМОВКА ЛИТЬЁМ

## 1. Предоставление данных для контроля качества входящих материалов (первичных/переработанных)

- *Контроль на низком уровне:*

MFR, Сдвиговая чувствительность  MFR

- *Контроль на высоком уровне:*

см. выше + реологическая кривая, термическая стабильность   
 Капиллярный реометр + модификации

## 2. Предоставление основных данных:

- Проектирование форм: Входные данные для моделирование процессов наполнения форм
- Оптимизация управления процессом

## 3. Получение основных данных для управления параллельным процессом: Реологические кривые различных материалов

 Капиллярный реометр

# ФОРМОВКА ВЫДУВОМ

Существуют две основные технологии формовки выдувом

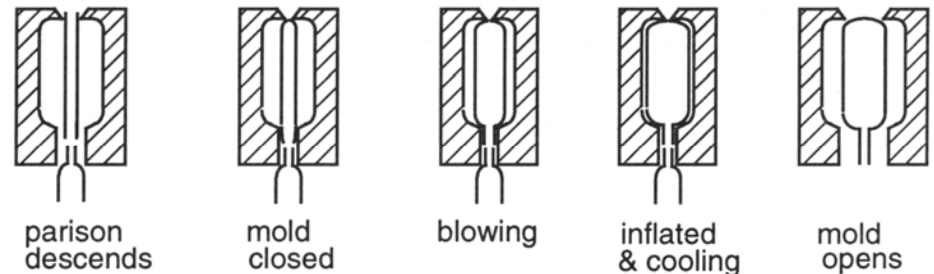
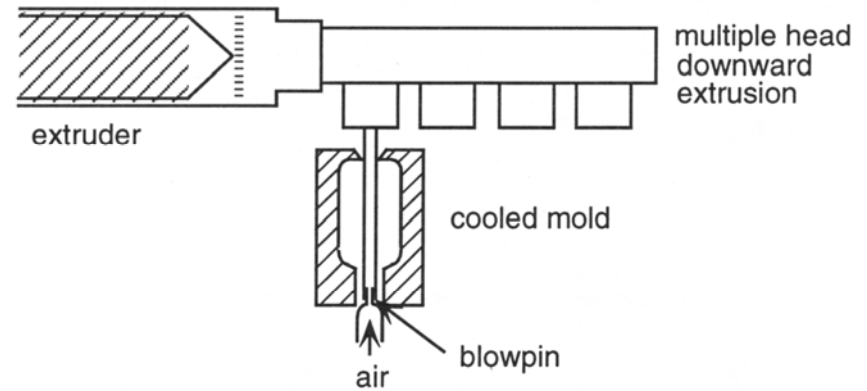
## 1. Экструзия – выдув:

За процессом экструзии следует процесс выдува черновой формы (“parison”)

Требования к полимеру

- высокая молекулярная масса
- широкое распределение молекулярной массы

Вертикальная черновая форма с расплавом должна выстоять определённое время перед выдувом



# 1. Экструзионный выдув

## 1. Предоставление данных для контроля качества входящих материалов (первичных/переработанных)

- *Контроль на низком уровне:*

MFR, Сдвиговая чувствительность  MFR

- *Контроль на высоком уровне:*

см. выше + реологическая кривая ( $\eta_0$ ), термическая стабильность, расширение экструдата, прочность расплава

 Капиллярный реометр + модификации

## 2. Предоставление основных данных:

Проектирование экструзионных винтов и капилляров, оптимизация управления процессом

Реологическая кривая, прочность расплава 

 Капиллярный реометр + модификации

# ФОРМОВКА ВЫДУВОМ

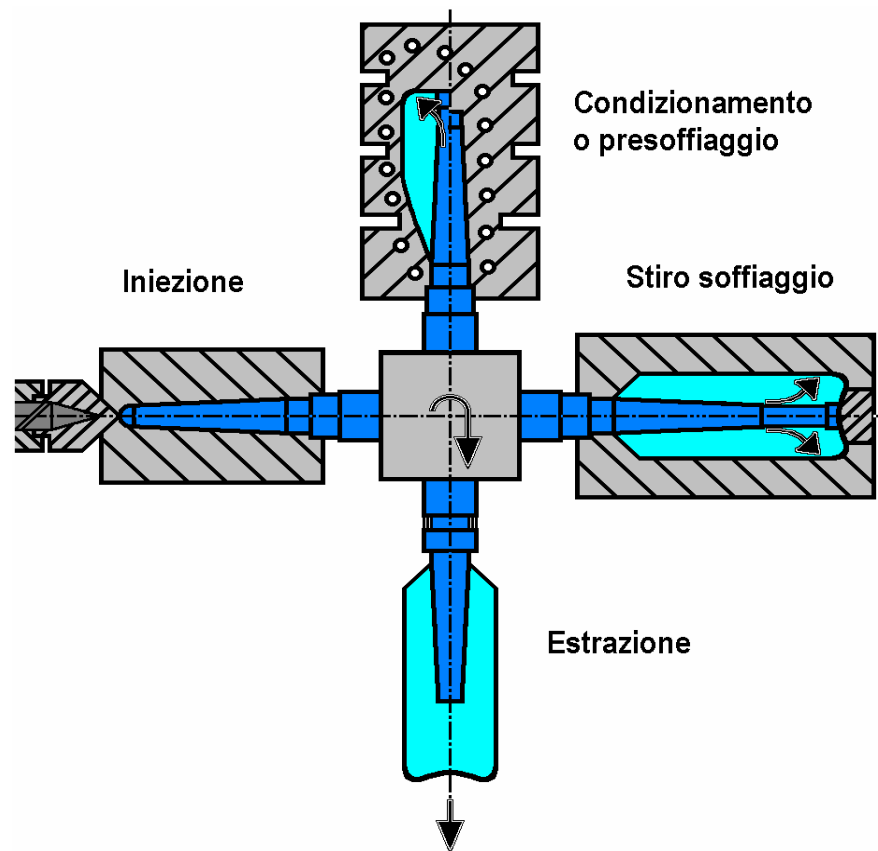
Существуют две основные технологии формовки выдувом

## 2. Литъё - выдув:

За процессом литъя следует процесс выдува в «преформы» “preforms”

Требования к полимерам

- низкая молекулярная масса для облегчения литъя
- узкое распределение молекулярной массы, что позволяет получать хорошие механические свойства



## 2. Литьё под давлением

### 1. Предоставление данных для контроля качества входящих материалов (первичных/переработанных)

- *Контроль на низком уровне:*

MFR, Сдвиговая чувствительность  MFR

- *Контроль на высоком уровне:*

см. выше + реологическая кривая, термическая стабильность

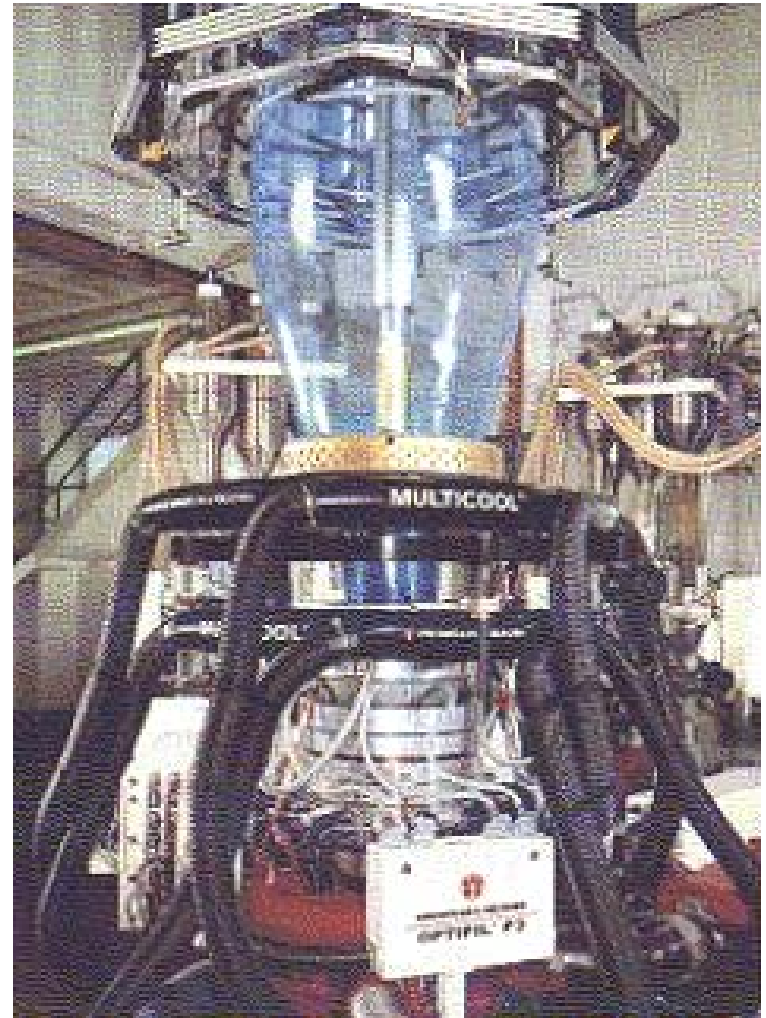
 Капиллярный реометр

### 2. Предоставление основных данных:

- Проектирование экструзионных винтов и капилляров
- Моделирование стадии выдува
- Оптимизация управлением процессом

Реологическая кривая, прочность расплава 

 Капиллярный реометр + модификации



## РАЗДУВКА ПЛЁНКИ




# РАЗДУВКА ПЛЁНКИ (и наливка плёнки)

## 1. Предоставление данных для контроля качества входящих материалов

- *Контроль на низком уровне:*

MFR, Сдвиговая чувствительность  MFR

- *Контроль на высоком уровне:*

см. выше + реологическая кривая ( $\eta_0$ ), термическая стабильность, расширение экструдата, прочность расплава 

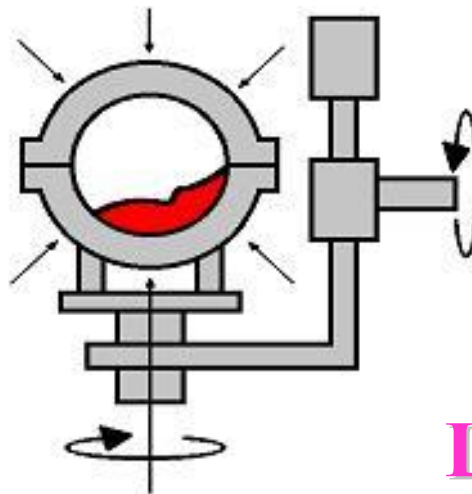
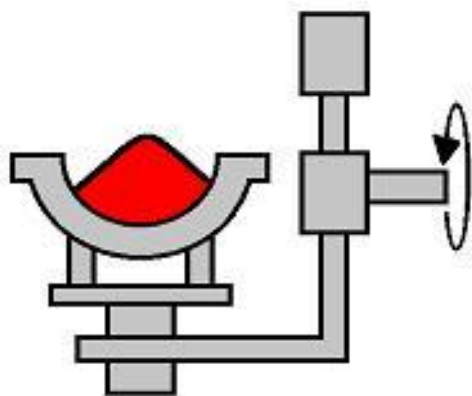
 Капиллярный реометр + модификации

## 2. Предоставление основных данных:

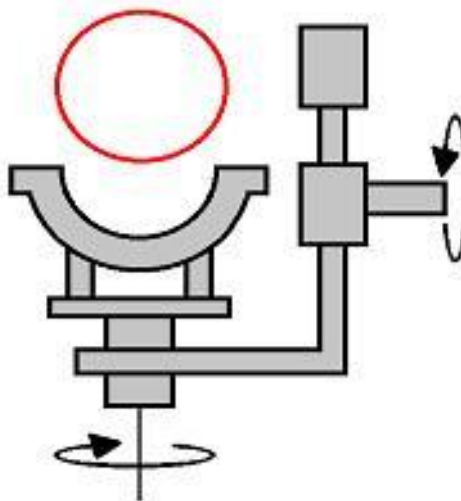
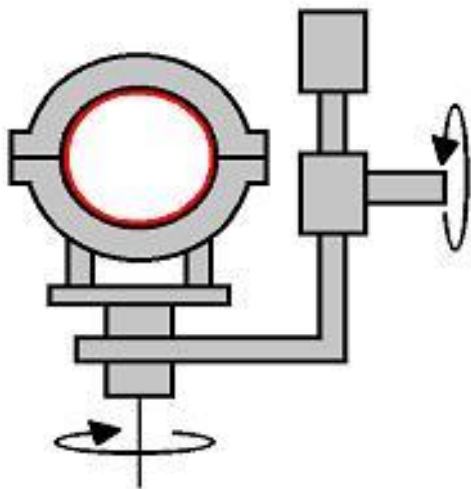
Проектирование экструзионных винтов и капилляров, Оптимизация управлением процессом

Реологическая кривая, прочность расплава 

 Капиллярный реометр + модификации




## ЦЕНТРОБЕЖНАЯ ФОРМОВКА



# ЦЕНТРОБЕЖНАЯ ФОРМОВКА

В данной технологии, форма, содержащая пластик в виде мелкого порошка вращается в печи вокруг двух ортогональных осей. Пластик расплавляется и распределяется по внутренней поверхности формы.

Так как давление отсутствует, пластик должен быть очень текучим, чтобы поддерживать текучесть под собственным весом.

Соответственно, чтобы освоить данную технологию, необходимо знать вязкость при очень низких скоростях сдвига, т. н. вязкость при нулевом сдвиге  Капиллярный реометр

Также может быть интересна оценка термической стабильности, так как цикл длится достаточно длительное время (часто 20 минут и более), при этом поддерживается как можно более высокая температура (для обеспечения текучести без приложения давления).

# КОМПАУНДИРОВАНИЕ

Полимеры часто модифицируются с добавлением других веществ (добавок, наполнителей, усилителей, красителей), которые добавляются по ряду причин:

- Для облегчения обработки
- Для сохранения свойств во время жизненного цикла продукта
- Для специализации полимеров под конкретные нужды

В любом случае, модификация выполняется при помощи экструзии

Компандирование становится исключительно важно при вторичной переработке пластика, которая требует не только смешения с первичным материалов, но также специальной рецептуры.

# ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПЛАСТИКОВ

Основной целью является повторное использование всех материалов и отходы, более близкие натуральным, что требует циклического использования материала.

Для компаундирования материалов при вторичной переработке особую важность приобретает контроль качества для **входящих** пластиков по следующим причинам:

- разнообразие доступных материалов
- их неизвестная история

Для компаундирования переработанных материалов контроль качества **выходящих** пластиков также крайне важен из-за **большого количества технологических операций** с материалом.

**Настоятельно рекомендуется строжайший контроль!**



*Спасибо за ваше внимание! ...*



[www.ceast.com](http://www.ceast.com)

[m.bronzoni@ceast.com](mailto:m.bronzoni@ceast.com)



Реология полимеров. СЕМИНАР

# CEAST



progress in testing



Реология полимеров. СЕМИНАР