

Schnelle Rheologie: Chirps-Messung an Polymer-Rezyklaten

Dr. Mitchell Ross, NIB Applications Laboratory, und Dr. Shona Marsh, Section Manager Polymers

Schnelle viskoelastische Charakterisierung mittels Rheometrie

Oszillierende Frequenzsweeps sind eine grundlegende rheologische Technik zur Charakterisierung des linearen viskoelastischen Verhaltens von Polymerschmelzen. Sie liefern Informationen über die Molekülstruktur und das Materialverhalten über verschiedene Zeitskalen hinweg. Bei einem konventionellen Frequenzsweep werden die einzelnen Frequenzen nacheinander durchlaufen, so dass die Erfassung eines vollständigen Datensatzes mehrere zehn Minuten oder, je nach Frequenzbereich und Messbedingungen, sogar Stunden dauern kann.

Die Chirps-Rheometrie bietet hier einen deutlich schnelleren Ansatz. Anstatt einzelne Frequenzen nacheinander anzuwenden, nutzt die Chirps-Rheometrie eine sich kontinuierlich verändernde Oszillationsfrequenz innerhalb einer einzigen Wellenform. Dadurch kann ein Spektrum linear-viskoelastischer Informationen in einem Bruchteil der Zeit erfasst werden, die für einen herkömmlichen Frequenzsweep erforderlich ist. Während dieser mehrere zehn Minuten oder länger dauert, um ein viskoelastisches Spektrum zu erzeugen, kann eine Chirps-Messung vergleichbare Informationen über den ausgewählten Frequenzbereich hinweg in Sekundenschnelle erfassen.

Das Chirps-Signal mit optimierter Fensterfunktion („Optimally Windowed Chirps“, OWCh) verfeinert diese Technik durch ein sorgfältiges Wellenformdesign und eine optimierte Fensterung. Dadurch werden spektrale Leckeffekte am Anfang und Ende des Chirps-Signals reduziert und die Qualität der resultierenden viskoelastischen Daten verbessert. Neben einer höheren Messgeschwindigkeit können kürzere Messzeiten die Dauer verkürzen, die eine Polymerschmelze während der Prüfung bei erhöhter Temperatur verweilt. Dies kann besonders vorteilhaft für thermisch empfindliche oder abbaubare Polymere sein, da eine längere thermische Einwirkung das Material bereits während der Messung verändern kann.

Schnelle Qualitätsbewertung von recycelten Polymeren

Der zunehmende Einsatz von recycelten Polymeren stellt die Materialcharakterisierung und Qualitätskontrolle vor neue Herausforderungen. Im Gegensatz zu Neuware, die unter streng kontrollierten Bedingungen hergestellt wird, können Rezyklatströme größere Schwankungen hinsichtlich der Zusammensetzung, der Molekülstruktur, der thermischen Vorgeschichte und des Abbauzustands aufweisen. Verunreinigungen oder das Vorhandensein verschiedener Polymersorten können zu weiteren Schwankungen führen, die sich sowohl auf das Verarbeitungsverhalten als auch auf die Leistungsfähigkeit des Endprodukts auswirken können.

Da rheologische Messungen besonders empfindlich auf Änderungen der molekularen Struktur von Polymeren reagieren, können sie wertvolle Informationen liefern, wenn es um den Vergleich von Rezyklatströmen, Chargen oder Verarbeitungshistorien geht. Allerdings kann die herkömmliche rheologische Charakterisierung für das routinemäßige Screening zu zeitaufwendig sein, wenn eine große Anzahl von Proben bewertet werden muss.

NGB · Application Note 480 · DE · 1026 · Technische Änderungen vorbehalten.

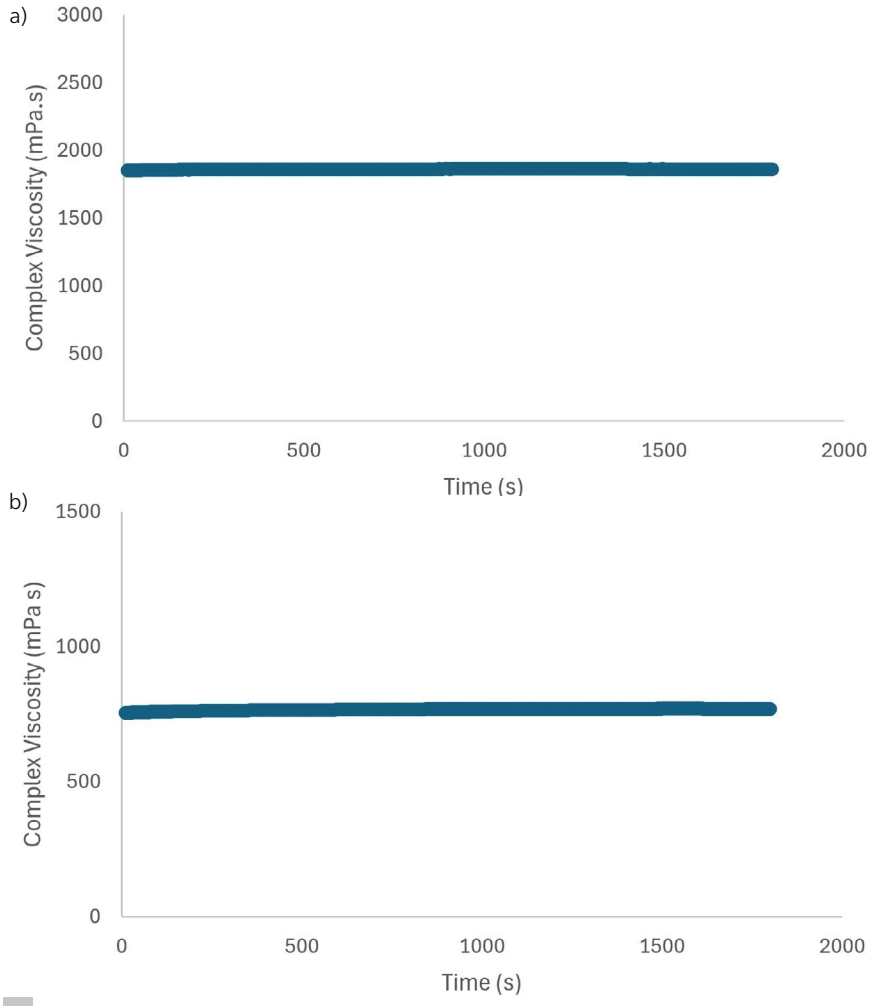
NETZSCH-Gerätebau GmbH
Wittelsbacherstraße 42 · 95100 Selb · Deutschland
Phone: +49 9287/881-0 · Fax: +49 9287/881505
at@netzsch.com · www.netzsch.com

Chirp-Messung an Polymer-Rezyklatschmelzen

Die Proben aus HDPE- und PP-basierten Rezyklaten wurden bei 180 °C unter Verwendung einer 40-mm-Parallelplattengeometrie, eines Spalts von 1 mm und einer aktiv temperierten Haube gemessen. Um festzustellen, ob bei den Rezyklatproben während der Testdauer ein thermischer Abbau stattfand, wurde eine Einzelfrequenzmessung bei 1 % Dehnung und 1 Hz über 30 Minuten durchgeführt; die Ergebnisse sind in Abbildung 1 dargestellt. Ausgehend von der komplexen Viskosität beider Proben lässt sich feststellen, dass bei keinem der beiden Rezyklate während der Testdauer eine signifikante Änderung auftrat.

Ziel dieses Projekts war es, die Daten aus herkömmlichen Frequenzsweeps von Polymerrezyklaten mit Daten zu vergleichen, die mittels wesentlich schnellerer Chirps-Messungen gewonnen wurden. Frische Proben wurden in die Messgeometrie eingebracht und getrimmt, bevor sie jeweils drei aufeinanderfolgenden Messungen (an derselben Probe) unterzogen wurden: Auf eine erste Chirps-Messung mit logistischer Frequenzänderung folgte ein konventioneller Frequenzsweep und anschließend eine zweite Chirps-Messung mit logistischer Frequenzänderung. Diese Messsequenz ermöglichte einen direkten Vergleich zwischen den Chirps- und den herkömmlichen Frequenzsweepdaten, während der Vergleich der anfänglichen und abschließenden Chirps-Messungen die Bewertung etwaiger Probenänderungen während der Dauer des Experiments ermöglichte.

Die Chirps-Messungen wurden mit einer logistischen Frequenzänderung von 0,05 bis 25 Hz durchgeführt (Gesamtdauer: 21 Sekunden). Die Frequenzsweeps erfolgten mit einer Dehnung von 1 % und einer logarithmischen Abfolge von 0,01 bis 100 Hz (Dauer: 23 min).

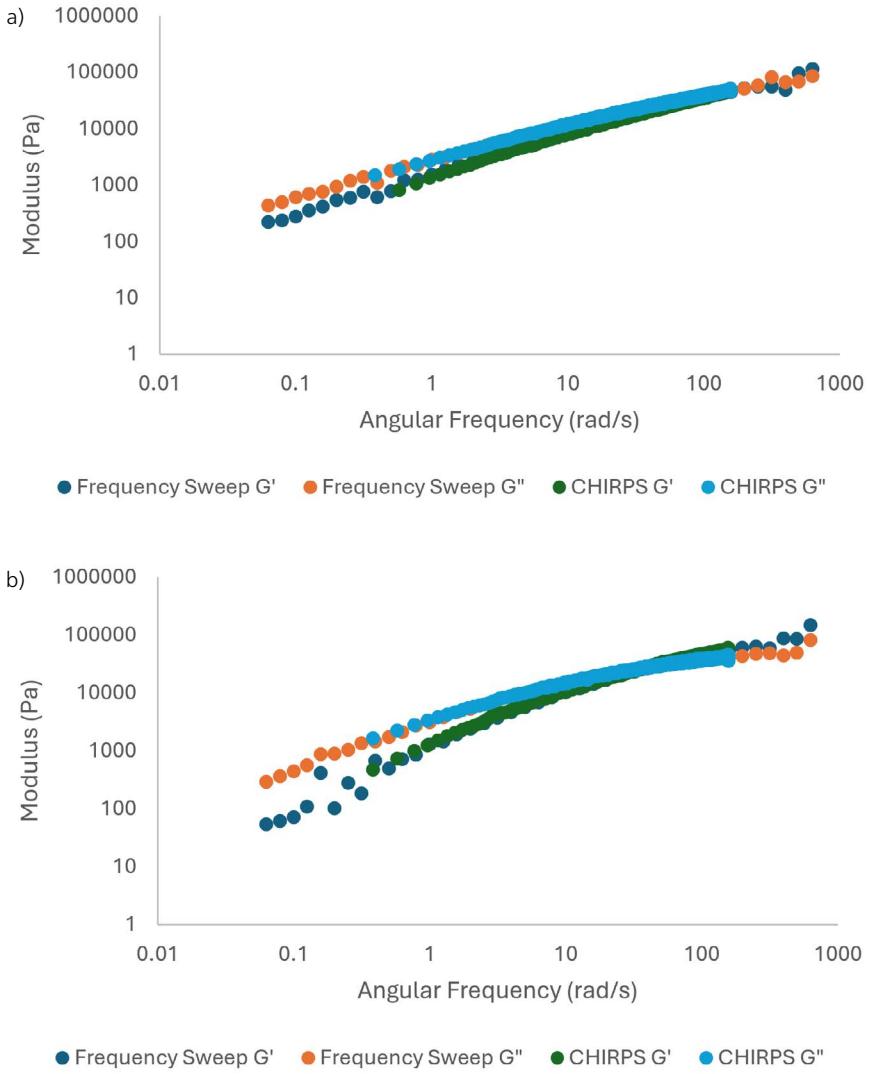


1 Bewertung des thermischen Abbaus von a) HDPE und b) PP. Die Proben wurden über einen Zeitraum von 30 Minuten bei einer Dehnung von 1 % und einer Frequenz von 1 Hz gemessen.

NGB · Application Note 480 · DE · 1026 · Technische Änderungen vorbehalten.

NETZSCH-Gerätebau GmbH
Wittelsbacherstraße 42 · 95100 Selb · Deutschland
Phone: +49 9287/881-0 · Fax: +49 9287/881505
at@netzsch.com · www.netzsch.com

In Abbildung 2 ist der Vergleich zwischen anfänglichen Chirps-Messungen und Frequenzsweeps dargestellt, die an derselben Rezyklatschmelze durchgeführt wurden. Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, liefern sowohl die HDPE- als auch die PP-Polymerschmelzproben sehr ähnliche Ergebnisse, unabhängig davon, ob sie mittels einer Chirps-Messung oder eines herkömmlichen Frequenzsweeps gemessen wurden. Die Chirps-Messung dauerte jedoch nur 1,5 % der Zeit, die für den Frequenzdurchlauf benötigt wurde.



2 Vergleich des Chirp-Tests mit dem herkömmlichen Frequenzsweep für a) HDPE und b) PP. Die Chirps-Messungen wurden mit einer logistischen Frequenz zwischen 0,05 bis 25 Hz (Dauer jeweils 21 Sekunden) durchgeführt. Die Frequenzsweeps wurden mit einer Dehnung von 1 % und einem logarithmischen Verlauf von 0,01 bis 100 Hz (Dauer jeweils 23 Minuten) durchgeführt.

NGB · Application Note 480 · DE · 1026 · Technische Änderungen vorbehalten.

NETZSCH-Gerätebau GmbH
Wittelsbacherstraße 42 · 95100 Selb · Deutschland
Phone: +49 9287/881-0 · Fax: +49 9287/881505
at@netzsch.com · www.netzsch.com

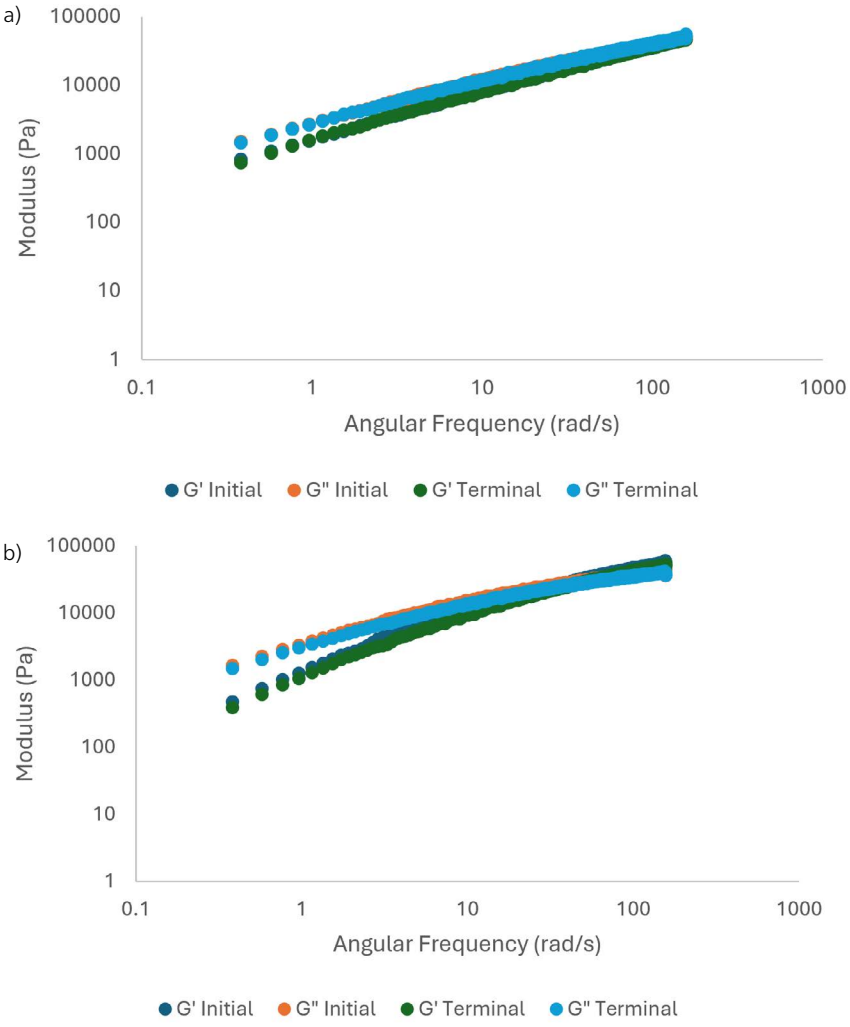
Abbildung 3 vergleicht schließlich die Chirps-Messungen, die im Abstand von 23 Minuten an derselben Probe durchgeführt wurden. Dieser Test ist wichtig, um zu erkennen, wie sich die Materialeigenschaften mit der Zeit oder durch thermischen Abbau ändern. Anhand einzelner „Momentaufnahmen" der Chirps-Messungen lässt sich das Verhalten komplexer Gemische wie Rezyklate besser verstehen oder nachvollziehen, wie der thermische Abbau über bestimmte Zeitintervalle abläuft. Aus Abbildung 3 geht hervor, dass weder die HDPE- noch die PP-Proben bei 180 °C über einen Zeitraum von 25 Minuten eine Änderung der Materialeigenschaften zeigten. Dies deutet darauf hin, dass der thermische Abbau keine Rolle spielte und bestätigt die in Abbildung 1 dargestellten Ergebnisse.

Fazit

Hier wurden die frequenzabhängigen Eigenschaften zweier unterschiedlicher Kunststoffrezyklate mithilfe von herkömmlichen Frequenzsweeps und Chirps-Messungen verglichen. Chirps-Messungen, die direkt in der rSpace-Software verfügbar sind, liefern eine vollständige Frequenzanalyse in einem Bruchteil der Zeit. Selbst bei komplexen Proben wie Recyclingmaterialien konnten durch eine Chirps-Messung präzise Daten in weniger als 30 Sekunden erfasst werden, während ein herkömmlicher Frequenzsweep über 23 Minuten dauerte. Diese Messmethode, die inzwischen zum Standard der Software gehört, ist besonders wichtig für Materialien, die schnelle rheologische Übergänge durchlaufen oder thermisch instabil sind.

Danksagung

Wir danken Prof. Dr. Henning Winter für die Bereitstellung der Materialien.



3 Vergleich der anfänglichen und abschließenden Chirps-Tests zur Bestimmung des Einflusses der Zeit auf a) HDPE und b) PP. Die Chirps-Messung selbst dauerte 21 Sekunden.

NGB · Application Note 480 · DE · 1026 · Technische Änderungen vorbehalten.

NETZSCH-Gerätebau GmbH
Wittelsbacherstraße 42 · 95100 Selb · Deutschland
Phone: +49 9287/881-0 · Fax: +49 9287/881505
at@netzsch.com · www.netzsch.com