

Michele Scacchi<sup>1</sup>  
michele.scacchi@alpha-technologies.com

## Różne techniki wykrywania rozgałęzień długich łańcuchów w polimerach poprzez nieliniową charakterystykę lepkościową

Obecność długołańcuchowych rozgałęzień (*long chain branching* LCB) w polimerze ma duży wpływ na jego właściwości lepkościowe i może znacząco wpłynąć na właściwości przetwórcze napełnionej mieszanki gumowej (czas włączenia sadzy, pęcznienie matrycy, zachowanie podczas wytłaczania). Mimo że wpływ architektury molekularnej polimeru na właściwości lepkościowe jest zazwyczaj badany za pomocą liniowej charakterystyki lepkościowości (LVE), podejście to nie wystarcza do ujawnienia informacji na temat złożonych wzorów rozgałęzień oraz do pełnego zrozumienia zachowań przetwórczych elastomerów. W tym badaniu zastosowano trzy różne techniki nieliniowej charakterystyki reakcji polimerów w celu wykrycia rozgałęzień długołańcuchowych. Jednym z najczęstszych sposobów oceny stanu LCB w surowym elastomerze jest określenie funkcji tłumienia. Wykorzystując rozdzielność nieliniowego modułu relaksacji naprężeń,  $G(t, \gamma)$ , funkcję tłumienia można określić bezpośrednio na drodze eksperymentalnej relaksacji naprężeń, ze zwiększającą się amplitudą odkształcenia. Porównując funkcję tłumienia badanego polimeru z funkcją tłumienia wg modelu Doi-Edwardsa, można ocenić poziom LCB w polimerze. Jedną z najbardziej czułych technik wykrywania LCB w polimerze jest analiza reologiczna z transformacją Fouriera (reologia FT, *FT Rheology*) za pomocą testu wysokoamplitudowych oscylacji ścinających (*large amplitude oscillatory shear*, LAOS). Krzywą Lissajou i odpowiednie indeksy LCB wykorzystano do sprawdzania obecności i ilościowego określania poziomu LCB w kilku surowych kauczukach. Technika ta może być stosowana do kontroli jakości w produkcji kauczuku syntetycznego w celu sprawdzenia architektury polimeru. Innym interesującym sposobem scharakteryzowania złożonych wzorów rozgałęzień jest wykonywanie pomiarów zerowego ścinania na reometrze Mooneya o zmiennej szybkości wyposażonym w dwustożkowy wirnik. Reakcja przejściowa wysoko rozgałęzionych elastomerów (e-SBR, NBR, PBR) pozwala wykryć obecność wielokrotnych przekroczeń (*multiple overshoots*), które są związane z charakterystyczną strukturą molekularną i mogą być wykorzystywane niczym odcisk palca w identyfikacji architektury polimeru.

## Different techniques to detect long chain branching in polymers by nonlinear viscoelastic characterization

It is well known that the presence of long chain branching (LCB) in a polymer has a large impact on his viscoelastic properties and can affect significantly the processability of filled rubber compound (black incorporation time, die swell, extrusion behaviour). Despite the influence of the molecular architecture of polymer on viscoelastic properties is usually investigated by the linear viscoelastic (LVE) characterization, this approach is not enough to disclose information on complex branching patterns and for fully understanding the processing behavior of elastomers. In this study, three different techniques are used for the characterization of the non-linear response of polymers to detect the long chain branching. One of the most common ways in shear to assess the LCB in a raw elastomer is to determine the damping function. Taking advantage of the separability of the non-linear stress relaxation modulus,  $G(t, \gamma)$ , the damping function can be directly determined by stress relaxation experiments, with increasing strain amplitude. By comparing the damping function of the investigated polymer with the damping function of the Doi-Edwards's model, it is possible to assess the level of LCB in the polymer; One of the most sensitive techniques to detect the LCB in a polymer is the FT-Rheology by means of large amplitude oscillatory shear (LAOS) test. Lissajou figure and suitable LCB indexes are used to check the presence and to quantify the level of LCB in several raw rubbers. This technique can be used for quality control in the synthetic rubber production to check the polymer architecture. Another interesting way to characterize complex branching patterns is performing shear startup measurements on a variable speed Mooney rheometer equipped with a biconical rotor. The transient response of highly branched elastomers (e-SBR, NBR, PBR) allows to detect the presence of multiple overshoots, which are related to the characteristic molecular structure and can be used as a fingerprint of the kind of polymer architecture.

## 1. Wyznaczenie funkcji tłumienia: pierwsza technika oceny LCB w próbkach BR

Najprostszym i najczęstszym sposobem określenia funkcji tłumienia materiałów lepkosprężystych jest przeprowadzenie testów odkształceń ścinających (lub testów relaksacji naprężeń) przy różnych odkształceniach. W wielu przypadkach nieliniowy moduł relaksacji można podzielić na czynniki zależne od czasu i odkształcenia, jak pokazano w poniższym równaniu:

$$G(t, \gamma) = G(t) \times h(\gamma) \quad (1)$$

gdzie  $G(t)$  jest liniowym modułem relaksacji, a  $h(\gamma)$  tzw. funkcją tłumienia. Funkcja tłumienia,  $h(\gamma)$ , może być uzyskana dla każdego odkształcenia, poprzez proste znalezienie wielkości przesunięcia pionowego na wykresie logarytmicznym zależności  $G(t, \gamma)$  w funkcji czasu. Poprawność rozdzielności została zweryfikowana dla wielu polimerów: dla długołańcuchowo rozgałęzionych próbek polietylenu (Wagner i Laun), dla polidimetylosiloksanów (Papanastasiou), dla polietylenu, polistyrenów (Soskey i Winter) oraz dla próbek BR bogatych w formę *cis* (Bacchelli).

Wartość  $h(\gamma)$  zmniejsza się monotonicznie wraz z wzrostem odkształcenia. Ujemne odchylenia modułu  $G(t)$  od granicy lepkosprężystości liniowej stają się coraz większe wraz ze wzrostem odkształcenia, zjawisko to znane jest jako „zmiękczenie odkształcenia”.

Zachowanie relaksacyjne poprzez stopniowe odkształcanie jest często wykorzystywane do porównywania przewidywań różnych modeli i teorii.

W eksperymencie relaksacji naprężeń „teoria repatacji rurki” Doi-Edwardsa pozwala opisać nieliniowe, lepkosprężyste zachowanie się polimerów liniowych o wąskim rozkładzie masy cząsteczkowej. Forma analityczna funkcji tłumienia Doi-Edwardsa,  $h_{DE}(\gamma)$ , została zaproponowana przez Larsona (1985) i może być dobrze opisana (dla prostego przepływu ścinającego) za pomocą następującego równania:

$$h(\gamma) = \frac{1}{1 + 0,2 \times \gamma^2} = h_{DE} \quad (2)$$

W celu opisanie funkcji tłumienia polimerów charakteryzujących się szerokim rozkładem masy cząsteczkowej i rozgałęzieniem długołańcuchowym Soskey i Winter (1984) zaproponowali uogólnienie modelu Doi-Edwardsa:

$$h(\gamma) = \frac{1}{1 + \alpha \times \gamma^n} \quad (3)$$

### 1.1 Część doświadczalna

Drogą polimeryzacji w roztworze *n*-heksanu zsyntetyzowano kilka liniowych i rozgałęzionych próbek kauczuku butadienowego (BR) o wysokiej zawartości

## 1. Determination of the Damping Function: first technique to assess the LCB of BR samples

The easiest and the most common way to determine the damping function of viscoelastic materials is to carry out step shear strain experiments (or stress relaxation tests), at varying strains. In many cases, the nonlinear relaxation modulus can be separated into time-dependent and strain-dependent factors, as shown by the following equation:

$$G(t, \gamma) = G(t) \times h(\gamma) \quad (1)$$

where the  $G(t)$  is the linear relaxation modulus and  $h(\gamma)$  the so-called damping function.

The damping function,  $h(\gamma)$ , can be obtained at each strain,  $\gamma$ , simply by finding the amount of vertical shift on a log-log plot  $G(t, \gamma)$  vs.  $t$ .

The validity of the separability was verified for many polymers: for a long-chain branched polyethylene samples (Wagner and Laun), for polydimethylsiloxanes (Papanastasiou), for polyethylene, polystyrenes (Soskey and Winter) and for high *cis* BR samples (Bacchelli).

The  $h(\gamma)$  decreases monotonically as the strain,  $\gamma$ , increases. The negative departures of the modulus  $G(t, \gamma)$  from the linear viscoelastic limit becomes ever greater as the strain increases, a phenomenon known as “strain softening”.

The relaxation behavior by step shear strain is often used for the comparison of predictions of different models and theories.

In the stress relaxation experiment the “tube reptation theory” of Doi-Edwards allows to describe the non-linear viscoelastic behavior of narrowly distributed linear polymers.

An analytic form for the Doi-Edwards damping function,  $h_{DE}(\gamma)$ , was proposed by Larson (1985) and can be well described (in simple shear flow) by the following equation:

$$h(\gamma) = \frac{1}{1 + 0,2 \times \gamma^2} = h_{DE} \quad (2)$$

To describe the damping function of polymers characterized by a broad molecular weight distribution and long chain branching Soskey and Winter (1984) proposed a generalization of the Doi-Edwards model:

$$h(\gamma) = \frac{1}{1 + \alpha \times \gamma^n} \quad (3)$$

### 1.1 Experimental

Several linear and branched high *cis*-1,4 Polybutadiene samples were synthesized by polymerization in *n*-hexane solution. The investigated samples had

**Tabela 1.** Charakterystyka badanych próbek BR  
**Table 1.** Molecular data of the examined BR samples

Próbki BR / BR samples	Makrostruktura / Ma- crostructure	$M_w$ (g/mol)	$D$	ML 1+4
BR liniowy / Linear BR	Liniowa / Linear	350 000	2,5	42
BR rozgałęziony / Bran- ched BR	Rozgałęziona / Bran- ched	370 000	2,6	45
BR silnie rozgałęziony / Highly branched BR	Silnie rozgałęziona / Highly branched	Niecałkowicie rozpuszczalny / Not completely soluble	Niecałkowicie rozpuszczalny / Not completely soluble	58

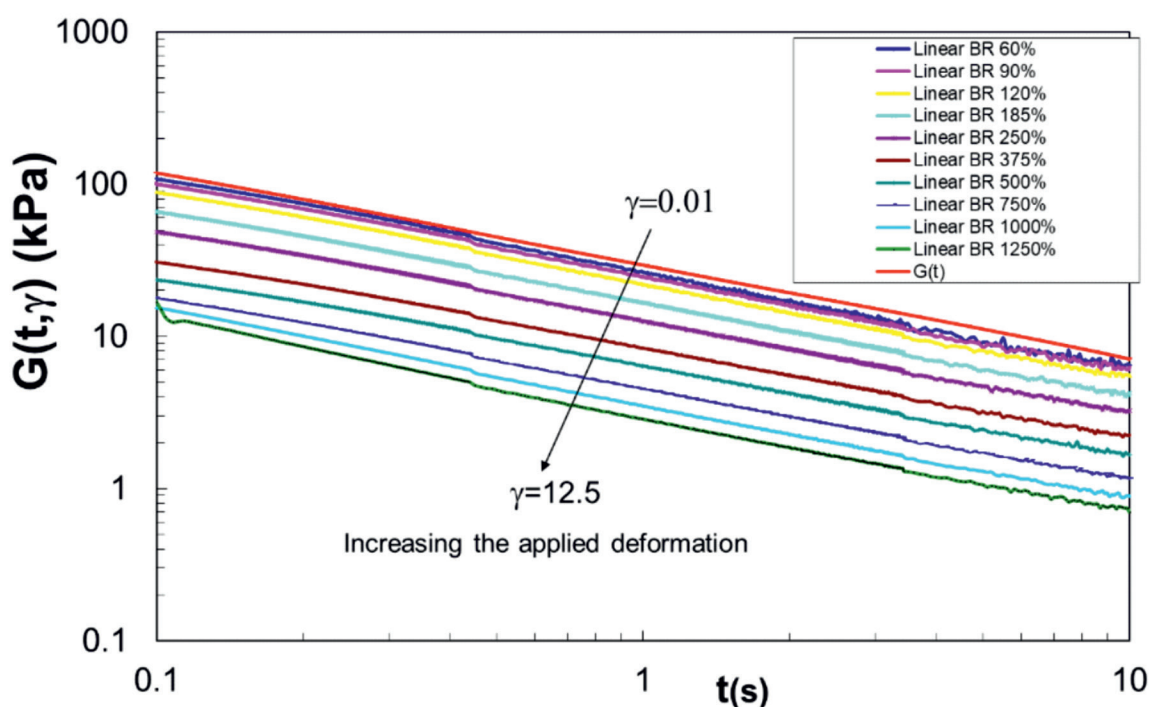
*cis*-1,4-polibutadienu. Badane próbki miały podobny rozkład masy cząsteczkowej, ich charakterystykę podsumowano w poniższej tabeli 1.

Przyrządem wykorzystywanym w tej pracy do wykonywania testów relaksacji naprężeń i określania funkcji tłumienia był reometr RPA 2000, dynamiczny reometr rotacyjny produkowany przez Alpha Technologies. Reometr RPA jest wyposażony w dwustożkową komorę testową z rowkowanymi matrycami w celu uniknięcia poślizgu. Pomimo tego, że wnęka jest zamykana poprzez działanie siłownika pracującego pod ciśnieniem 40 barów (testy są wykonywane w warunkach podwyższonego ciśnienia), wykazano, że efekty wynikające z zamkniętej obryczy i związanego z nią zwiększania ciśnienia są znikome, a pole deformacji (pole odkształcenia i szybkości ścinania) jest prawie jednolite w komorze testowej. RPA firmy Alpha jest jedynym urządzeniem, które jest może przekroczyć

a similar molecular weight distribution, the molecular data are summarized in the following Table

The instrument used in this work to perform stress relaxation tests and to determine the damping function was an RPA 2000, a torsional dynamic rheometer manufactured by Alpha Technologies. The RPA is equipped by biconical test chamber with grooved dies to avoid slippage. Despite the cavity is closed through the action of a ram operated with a pressure of 40 bar (tests are thus made in pressurized conditions), it was demonstrated that the effects due to the closed rim and the associated pressurization are negligible and the deformation field (strain and shear rate field) is nearly uniform in the test chamber. The RPA by Alpha is the only instrument able to get over the experimental limits of the conventional rotational rheometers, performing stress relaxation measurements at large deformation (strain > 300 %) without slippage issues.

### Time-strain separability of $G(t, \gamma)$



**Rysunek 1.** Przykład badania na ścinanie stopniowe: rozdzielność nieliniowego modułu relaksacji  
**Figure 1.** Example of a step shear test: separability of the nonlinear relaxation modulus

eksperymentalne granice konwencjonalnych reometrów rotacyjnych, wykonując pomiary relaksacji naprężeń przy dużej deformacji (odkształcenie > 300%) bez problemów z poślizgiem.

Przeprowadzono kilka testów relaksacji naprężeń w temperaturze 90°C, poczynając od liniowego obszaru/granicy lepkosprężystości i zwiększając amplitudę odkształcenia w kolejnych pomiarach. Zazwyczaj punkt nastawy odkształcenia był osiągany w ciągu kilku milisekund w wyniku ograniczeń wynikających z bezwładności przetwornika i sprzętu elektronicznego: dla małych zniekształceń wynosiła około 50 ms, a dla największego odkształcenia wzrosła do 0,2 s. W dłuższym okresie, sygnał niskiego momentu obrotowego i histereza przetwornika momentu obrotowego wpływały na jakość danych. Dlatego też, ze względu na te ograniczenia, zakres czasu, dla którego obliczono funkcję tłumienia, wynosił od 0,1 s do 10 s.

Ponieważ kształt krzywych modułu relaksacji uzyskanych dla badanych próbek BR na różnych etapach deformacji jest prawie taki sam (patrz rys. 1), funkcja tłumienia jest niezależna od czasu i może być obliczona według równania (1). Wyniki badań przedstawione na rysunku 2 pokazują, że im większe jest rozgałęzienie długołańcuchowe w próbkach BR, tym większe jest odchylenie od krzywej Doi-Edwardsa (krzywa odniesienia dla polimeru liniowego), dlatego też polimery o rozgałęzieniach długołańcuchowych wykazują słabszą zależność od odkształcenia niż próbki liniowe.

Istotne odchylenie dla liniowej próbki BR od krzywej DE przy wysokim odkształceniu wynikało prawdopodobnie z polidispersyjności tego materiału, co prowadzi do powstania istotnych frakcji charakteryzujących się wysoką masą cząsteczkową. Ma to duży wpływ na właściwości lepkosprężyste tej próbki przy dużej deformacji i może istotnie wpłynąć na jej przetwarzalność.

## 2. Reologia FT za pomocą wysokoamplitudowych oscylacji ścinających (LAOS): druga technika ilościowego oznaczania LCB w polimerach

Metoda reologii FT została opracowana przez Dealy'ego i Giacomina (1992) w celu scharakteryzowania nieliniowego, lepkosprężystego zachowania się złożonych płynów. Na podstawie tej teorii sygnał naprężeniowy można opisać w reżimie nieliniowym jako szereg Fouriera, który jest sumą wszystkich nieparzystych wyższych harmonicznych składowych  $G'$  i  $G''$ :

Several stress relaxation tests have been carried out at 90°C, starting from the linear viscoelastic region/limit and increasing the strain amplitude in the following measurements. Typically, the strain set point is reached in several milliseconds in consequence of the limitations due to the transducer inertia and electronic hardware: for small deformations was about 50 ms and for the largest strain increased to up to 0.2 sec. At long time, the low torque signal and hysteresis of the torque transducer affects the data quality.

Therefore, due these limitations, the range of time, in which the damping function has been calculated, was between 0.1 sec and 10 sec.

Since the shape of relaxation modulus curves obtained for the investigated BR samples at different deformation steps,  $y$ , is almost the same (see figure 1.1) the damping function is time independent and can be calculated according to the equation 1).

The experimental results show in figure 1.2 that the higher is the long chain branching in the BR samples the higher is the deviation from the Doi-Edwards curve (reference curve for linear polymer), therefore the long chain branched polymers show a weaker strain dependence than the linear samples.

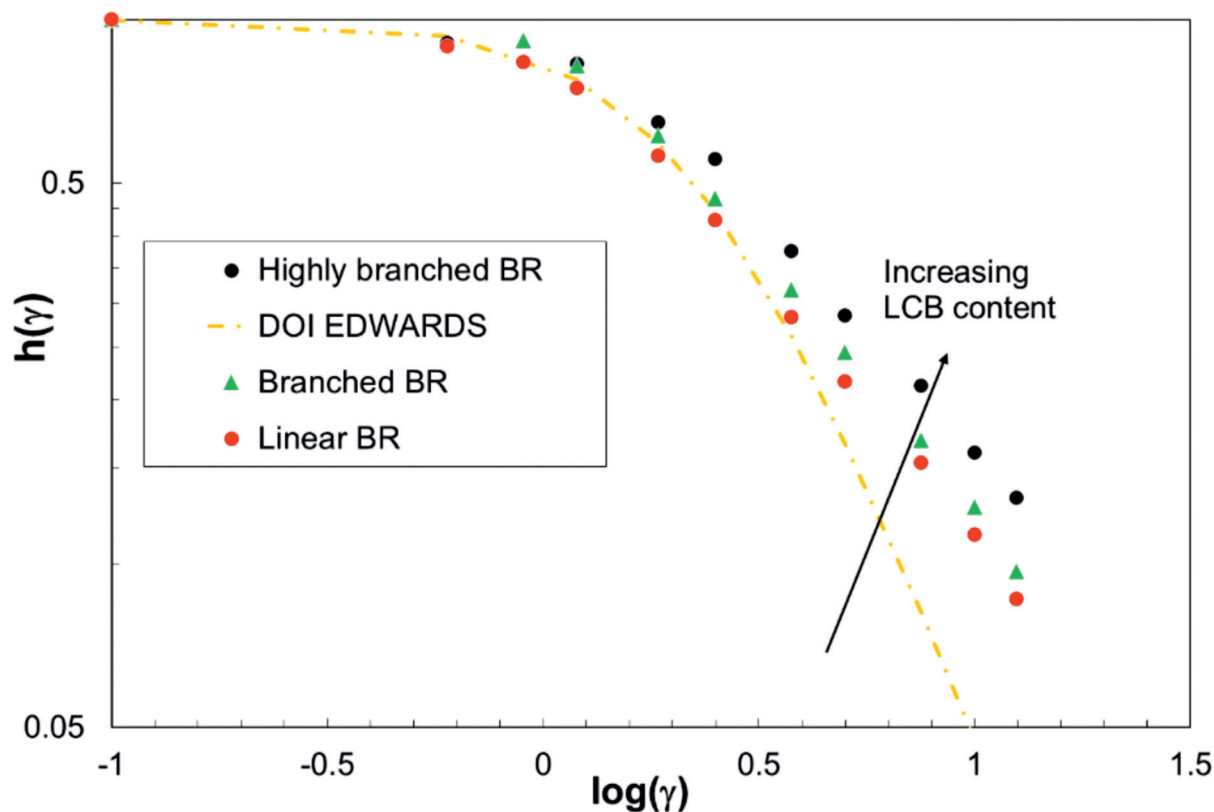
The significant deviation at high strain of the linear BR sample from the DE curve was probably due to polydispersity of this material which results in significant fractions characterized by high molecular weight. This has a large impact on the viscoelastic properties of this sample at large deformation and could significantly affect the processability of its compound.

## 2. FT-Rheology by means of large amplitude oscillatory shear (LAOS) test: second technique to quantify the LCB in the polymers

The FT-Rheology was developed several years ago by Dealy and Giacomini (1992) to characterize the non-linear viscoelastic behaviour of complex fluids. Based on this theory the stress signal can be described in the non-linear regime as a Fourier series which is as the sum of all odd higher harmonics of  $G'$  and  $G''$ :

$$\tau_t = \gamma_0 \sum_{n=1}^{\infty} G'_n(\sin n\omega t) + G''_n(\cos n\omega t)$$

$$G'_{n(\omega)} = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \frac{\tau_t}{\gamma_0}(\sin n\omega t) \cdot dt$$



Rysunek 2. Funkcje tłumienia dla badanych próbek BR  
Figure 2. Damping functions of the investigated BR samples

$$\tau_t = \gamma_0 \sum_{n=1}^{\infty} G'_n (\sin n\omega t) + G''_n (\cos n\omega t)$$

$$G'_n(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \frac{\tau_t}{\gamma_0} (\sin n\omega t) \cdot dt$$

$$G''_n(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \frac{\tau_t}{\gamma_0} (\cos n\omega t) \cdot dt$$

Reologia FT wysokoamplitudowych oscylacji ścinających, LAOS, jest uznawana za bardzo czułą metodę testową do wykrywania rozgałęzień długołańcuchowych (LCB) lub bardziej ogólnie do rozróżniania różnych topologii polimerów. Z matematycznych opisów LAOS, wyższe składowe harmoniczne indukują niesinusoidalne kształty fal naprężeń.

Ewolucja w kształcie zdeformowanych fal naprężeń może być związana z systematycznymi zmianami mikrostruktury wewnętrznej materiału lub topologii polimerów (łańcuch liniowy lub rozgałęziony).

Reakcje LAOS mogą być zwizualizowane jako krzywe parametryczne, zwane krzywymi Lissajous-Bowditcha dla zależności oscylacyjnych naprężeń ścinających,  $\tau(t)$  od odkształcenia  $\gamma(t)$ , lub  $\tau(t)$  od tempa odkształcenia,  $\dot{\gamma}(t)$ .

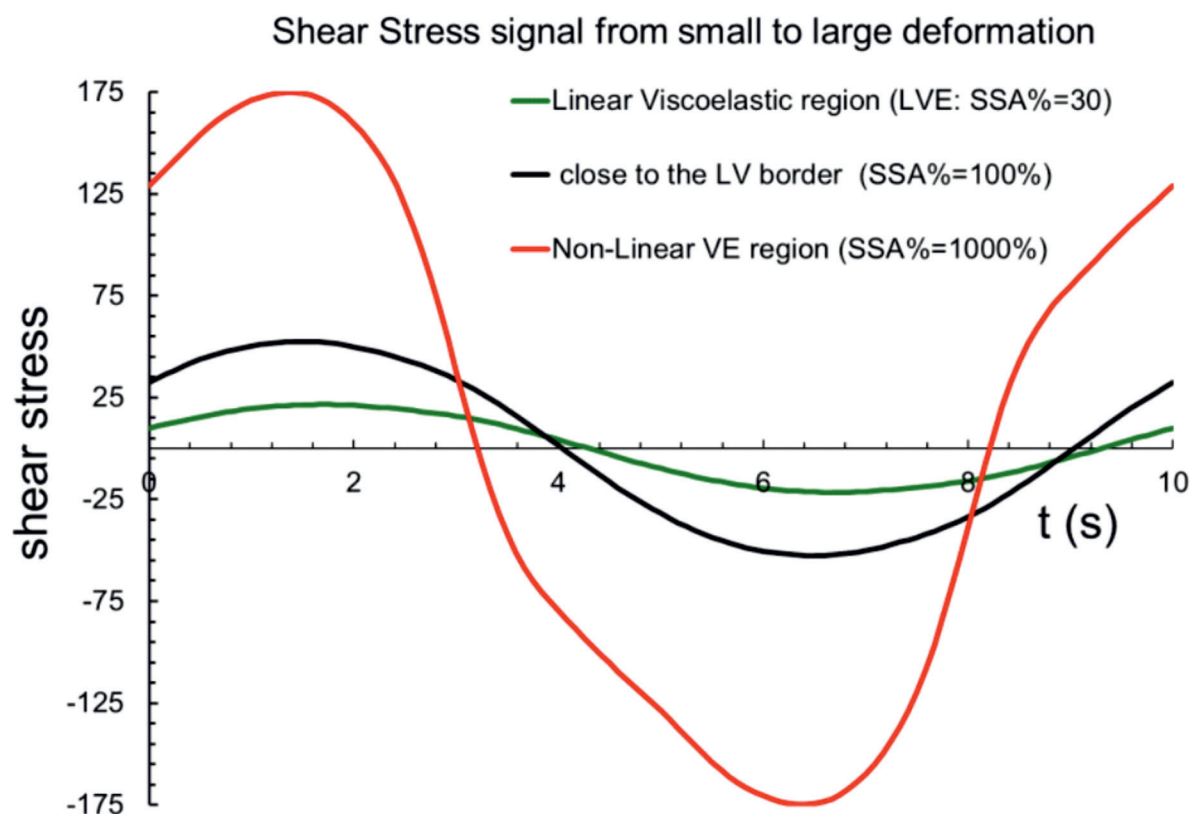
$$G''_n(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \frac{\tau_t}{\gamma_0} (\cos n\omega t) \cdot dt$$

FT-Rheology under Large Amplitude Oscillatory Shear flow, LAOS, is recognized as a very sensitive test method for detecting long chain branching (LCB) or more generally to distinguish different polymer topologies. From the mathematical descriptions of LAOS, higher harmonic contributions induce non-sinusoidal stress waveform shapes.

The evolution in the shape of the distorted stress waveforms can be related with systematic changes in the internal microstructure of the material or the polymer topologies (linear or branched chain).

LAOS responses can be visualized as parametric curves, called Lissajous-Bowditch figures of the oscillating shear stress,  $t(t)$  vs. strain  $y(t)$ , or  $t(t)$  vs. strain-rate,  $\dot{y}(t)$ .

It was demonstrated that by the Lissajou figure,  $t(t)$  vs.  $y(t)$ , it is possible to distinguish between linear and branched polymers. In fact, secondary loops could be due to polymer linearity irrespective of average molecular weight and molecular weight distribution. Increasing level of LCB separates the loading part of the stress signal from the unloading part thus, increasing the loop surface and balancing the distortion.



**Rysunek 3.** Zniekształcenie sygnału naprężeń od małego (obszar liniowy) do dużego odkształcenia (obszar nieliniowy)  
**Figure 3.** Distortion of the stress signal from small (linear region) to large deformation (non-linear regime)

Wykazano, że za pomocą krzywej Lissajou  $\tau(t)$  vs.  $\gamma(t)$  możliwe jest rozróżnienie polimerów liniowych i rozgałęzionych. W rzeczywistości pętle wtórne mogą być spowodowane liniowością polimeru, niezależnie od średniej masy cząsteczkowej i rozkładu masy cząsteczkowej. Zwiększający się poziom LCB oddziela część obciążeniową sygnału naprężeniowego od części rozładunkowej, zwiększając w ten sposób powierzchnię pętli i równoważąc zniekształcenia.

Prosty stosunek pomiędzy pierwszą i piątą składową harmoniczną  $G'$  pozwala na ilościowe określenie poziomu LCB w polimerze: im wyższy jest ten stosunek, tym wyższy jest poziom LCB. To kryterium określania stopnia rozgałęzienia jest czysto empiryczne, ale w porównaniu z innymi metodami badań reologicznych ma tę wielką zaletę, że jest niewrażliwe na masę cząsteczkową i rozkład masy cząsteczkowej.

## 2.1 Część doświadczalna

Aby ocenić czułość wyżej wymienionej metody badania, przetestowano trzy próbki polibutadienu o małej zawartości formy *cis* i o prawie takiej samej masie cząsteczkowej i rozkładzie masy cząsteczkowej, ale z subtelnymi różnicami w zawartości rozgałęzień długołańcuchowych. Materiały te syntetyzowano metodą

The simple ratio between the first and the fifth harmonic component of  $G'$  allows to quantify the level of LCB in the polymer: typically, the greater is this ratio, the higher is the level of LCB in the polymer.

This criterion to determine the degree of branching is purely empirical but compared to other rheological test methods it has the big advantage that it is insensitive to the molecular weight and the molecular weight distribution.

## 2.1 Experimental

Three “low *cis* polybutadiene” samples having nearly the same molecular weight and molecular weight distribution but with a subtle difference in the long chain branching content were investigated to assess the sensitivity of the above-mentioned test method. These materials were synthesized by anionic polymerization leading to polybutadienes with a medium *cis*-1,4 content. Some characteristics of the molecular structure are summarised in the following table:

The instrument used in this work to apply the FT-Rheology under LAOS was a Premier RPA equipped with a suitable software module (LabView, developed by National Instrument) to record the first nine odd higher harmonics of the torque signal. By comparing

**Tabela 2** Charakterystyka badanych próbek PBD o niskiej zawartości formy *cis***Table 2** Molecular data of the examined low *cis* PBD samples

Próbki polibutadienu / Polybutadiene Sample	Zawartość czynnika rozgałęziającego (mmol/mol inicjatora) / Branching agent content (mmol/mol Initiator)	$M_w$ (g/mol)	$D$	ML 1+4
A	18	320 000	2,2	49,0
B	20	340 000	2,3	51,0
C	25	338 000	2,2	52,0

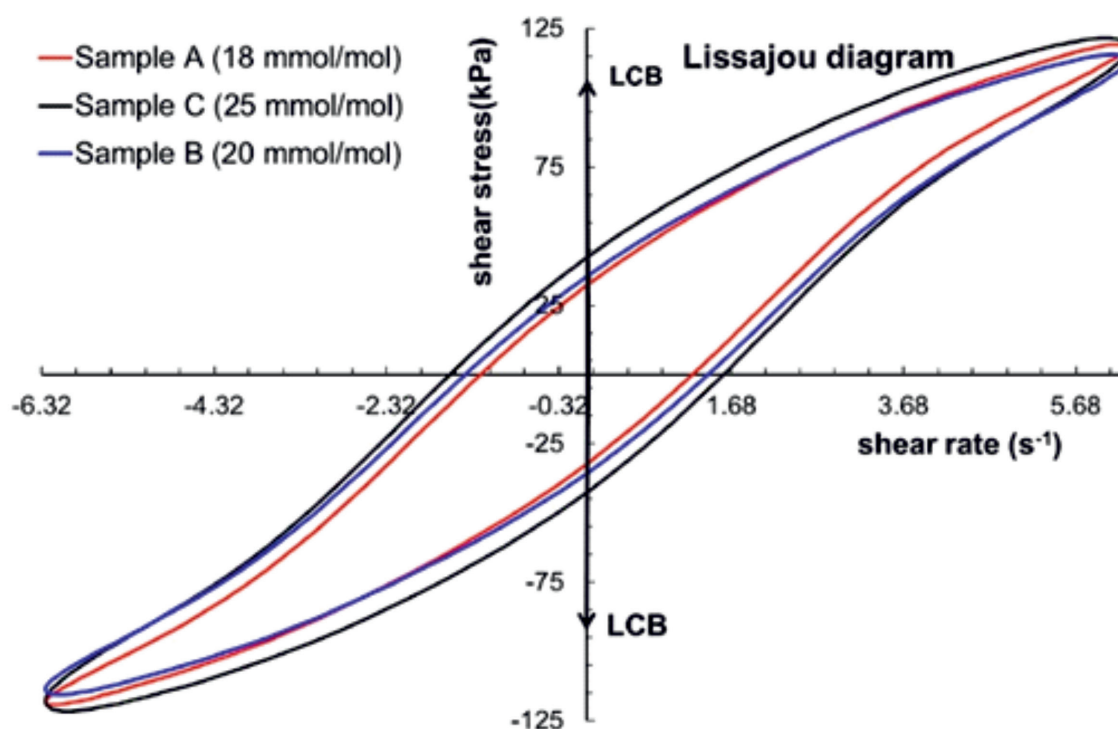
polimeryzacji anionowej prowadzącej do powstania BR o średniej zawartości *cis*-1,4-polibutadienów. Charakterystykę podsumowano w tabeli 2.

Przyrządem wykorzystywanym w tej pracy do reologii FT z LAOS był reometr Premier RPA wyposażony w odpowiedni moduł programowy (LabView, opracowany przez National Instrument) do rejestrowania pierwszych dziewięciu nieparzystych wyższych składowych harmonicznych sygnału momentu obrotowego. Porównując krzywe Lissajou dla badanych próbek, można zaobserwować wzrost zawartości LCB od próbki A do próbki C: im wyższy poziom LCB, tym większe odchylenie części obciążeniowej sygnału naprężeniowego od części rozładunkowej, zwiększające powierzchnię pętli i równoważące zniekształcenia.

Na podstawie wyżej wymienionych indeksów LCB jest można ilościowo określić różne poziomy rozgałęzień długołańcuchowych w badanych próbkach, co potwierdza wysoką czułość tej metody badania (tabela 3).

the Lissajou figures of the investigated samples, it is possible to observe the increasing in the LCB content from sample A to sample C: the higher is the level of LCB the more deviate the loading part of the stress signal from the unloading part thus, increasing the loop surface and balancing the distortion

Using the above mentioned LCB indexes it is possible to quantify the different level of long chain branching in the examined samples confirming the high sensitivity of this test method:

**Rysunek 4.** Krzywe Lissajou dla badanych próbek PBD**Figure 4.** Lissajou figures of the investigated PBD samples

**Tabela 3.** Porównanie indeksów LCB badanych próbek PBD  
**Table 3** LCB indexes comparison of the investigated PBD samples

Próbki PBD / PBD sample	$(G')_1$	$(G')_3$	$(G')_5$	1. indeks LCB / LCB index 1 $(G')_1/(G')_5$	$E_3$	2. indeks LCB / LCB index 2 $(G')_1/(G')_5 - E_3$
Próbka A / Sample A	2,18	-0,68	0,28	7,79	3,94	3,85
Próbka B / Sample B	2,70	-0,76	0,30	9,00	4,12	4,88
Próbka C / Sample C	3,15	-0,68	0,31	10,16	3,55	6,61

**3. Pomiary początkowego przepływu ścinającego na reometrze Premier Mooney (reometr Mooneya o zmiennej prędkości obrotowej) wyposażonym w dwustopkowy wirnik: trzecia technika zdobywania informacji na temat architektury molekularnej rozgałęzionych polimerów**

Jak doniesiono w literaturze (Baccheli i Coppola 2014, 2008), odpowiedź przejściowa splątanych polimerów na początkowy przepływ ścinający dostarcza unikalnych informacji na temat różnego rodzaju rozgałęzień ujawniających różne architektury makromolekularne. Wykazano, że polimery o silnie rozgałęzionej makrostrukturze dają wiele wartości odbiegających podczas badania początkowego przepływu ścinającego przy stałej szybkości ścinania (2008). Te kilka pików jest związanych z mechanizmem relaksacyjnym łańcucha polimerowego, takim jak orientacja łańcucha, rozciąganie łańcucha i wyciąganie rozgałęzień.

### 3.1 Część doświadczalna

W celu oceny zdolności predykcyjnej tej metody badania przetestowano zestaw czterech próbek olejowego kauczuku SBR o różnej strukturze molekularnej. Badane próbki różniły się masą cząsteczkową, rozkładem masy cząsteczkowej, a w szczególności topologią rozgałęzień (tabela 4).

**Tabela 4.** Właściwości badanych próbek SBR  
**Table 4.** Molecular data of the examined SBR samples

Próbki SBR / SBR samples	Struktura / Structure	$M_w$ (g/mol)	$D$	Olej / Oil (%)
s-SBR liniowy / Linear s-SBR	Liniowa / Linear	500 000	1,5	27
s-SBR sprzężony / Coupled s-SBR	Gwiazdźście rozgałęziona / Star branched	900 000	1,6	27
s-SBR rozgałęziony / Branched s-SBR	Przypadkowo rozgałęziona / Randomly branched	900 000	2,5	27
e-SBR / e-SBR	Silnie rozgałęziona / Highly branched	>500 000	>4	27

**3. Shear start-up flow measurements on Premier Mooney (variable speed Mooney rheometer) equipped with a biconical rotor: third technique to disclose information on the molecular architecture of branched polymers**

As recently reported in the literature by Baccheli and Coppola (2014, 2008), the transient response of entangled polymers in the startup of shearing flow provides unique information about the different kind of branching revealing different macromolecular architectures. It was demonstrated polymers with a highly branched macrostructure show multiple overshoots during shear start-up experiments at constant shear rate (2008). These several peaks are related to the relaxation mechanism of polymer chain such as chain orientation, chain stretching, and branchpoint withdrawal.

### 3.1. Experimental

A set of four SBR samples having a different molecular structure were examined to assess the predictive ability of this test method. The investigated samples were extended with aromatic oil and differ in the molecular weight, molecular weight distribution and especially in the branching topology:

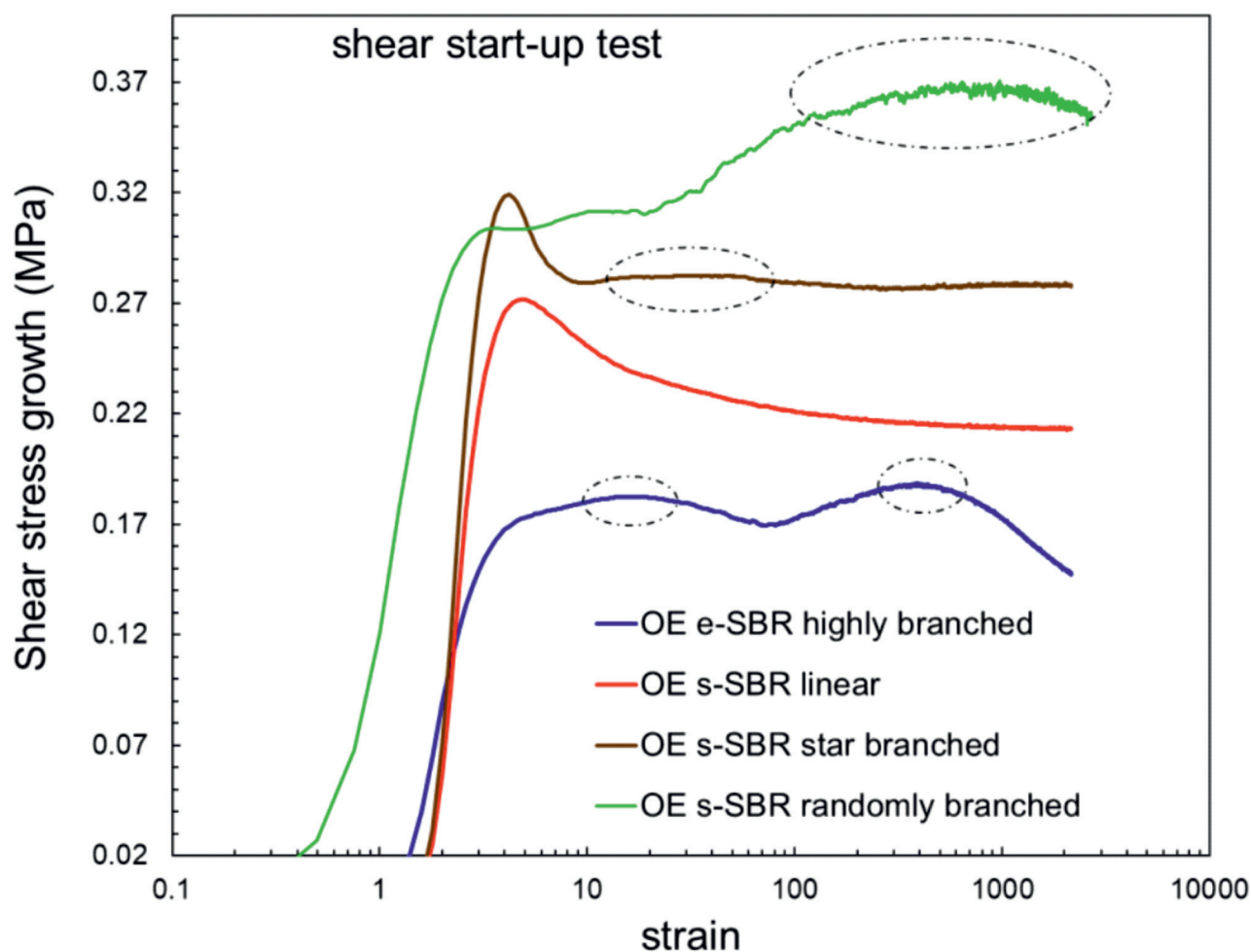


Instrumentem wykorzystywanym w tej pracy był reometr Premier Mooney (reometr Mooneya o zmiennej prędkości obrotowej) wyposażony w dwustożkowy wirnik (2014) zaprojektowany w celu uzyskania niemal jednolitego pola przepływu w przestrzeni testowej. Główną zaletą takiego układu jest to, że pozwala on na prowadzenie eksperymentów reologicznych aż do dużych odkształceń przy dużych prędkościach ścinania bez problemu pęknięcia krawędzi.

Analizując nieliniową odpowiedź przejściową badanych próbek SBR, można było zdobyć informacje na temat różnych rodzajów rozgałęzień, odróżniających makrostruktury liniowe od gwiazdziste rozgałęzionych, losowo rozgałęzionych i silnie rozgałęzionych. Ponadto, jak wykazał Coppola, naprężenie, przy którym występują te piki, jest nieodłącznie związane ze specyficzną architekturą molekularną. Dlatego też technika ta może być wykorzystywana jako „odcisk palca” w identyfikacji architektury polimeru.

The instrument used in this work was a Premier Mooney (variable speed Mooney rheometer) equipped with a biconical rotor (2014) designed to obtain a nearly uniform flow field in the test cavity. The main advantage of such setup is that it allows performing rheological experiments up to large strain at high shear rates without the problem of edge fracture.

By analysing the non-linear transient response of the examined SBR samples it was possible to disclose information on different kind of branching, distinguishing the linear from the star branched, the randomly branched and from the highly branched macrostructures. Furthermore, as demonstrated by Coppola, the strain at which these peaks occur is intrinsically related to the specific molecular architecture. Therefore, this technique can be used as a fingerprint of the polymer architecture.



**Rysunek 5.** Wielokrotne przekroczenia naprężeń podczas początkowego przepływu ścinającego: charakterystyczny „odcisk palca” architektury polimeru

**Figure 5.** Multiple stress overshoots in shear startup flow: characteristic fingerprint of the polymer architecture

## Literatura

1. Coppola S., Bacchelli F., *J. Rheol.*, 2014, **58**, 1877.
2. Bacchelli F., *KGK*, 2008, **61**, 188–191.
3. Giacomini A., Dealy J., *J. Rheol.*, 1992, **37**, 811.
4. Roission N., 2005 Master thesis. Université Catholique de Louvain (UCL), Faculty of Applied Sciences, Department of mathematical engineering (2004–2005).
5. Soskey P., Winter H., *J. Rheol.*, 1984, **28**, 625.
6. Larson R., *J. Rheol.*, 1985, **29**, 823.
7. Stadler F., Auhl D., Münstedt H., *Macromolecules*, 2008, **41**, 3720.
8. Garrido V., Wagner M., *Rheol. Acta*, 2009, **48**, 245.
9. Dealy J., Wissbrun K., *Melt rheology and its role in plastics processing*, Chapman and Hall, 1995.

**TAP YOUR FULLOPTIMIZING POTENTIAL  
WITH**

**WERBABLEND®**

Homogenizers, Plasticizers, Tackifiers

**WERBALINK®**

Homogenizers, Plasticizers, Tackifiers

**WERBATEC®**

Multifunctional Processing Promoters

**WERBALUB®**

Dispersants, Lubricants

Szanowni Czytelnicy & Klienci,

cieszymy się na kolejne spotkanie z Wami na konferencji  
**ELASTOMERY 2019**  
w dniach 26-28.11.2019. w Warszawie.  
Podtrzymując wieloletnią tradycję,  
WERBA wraz z partnerem, firmą BARBE,  
jest generalnym sponsorem tejże konferencji.  
Oprócz ciekawych prezentacji o napelniaczach i środkach  
antyadhezyjnych w naszym bloku sponsorskim  
będzie nam, gospodarzom Gala Dinner\* miło Państwa  
gościć w dniu 27.11.2019.

Do zobaczenia



**BARBE**



**WERBA**

\*dla uczestników konferencji za okazaniem zaproszenia