

Ernst-Otto Reher

Zur Rheologie von Polymerschmelzen*

1. Einleitung

Die Rheologie ist die Wissenschaft über die inneren Reaktionen eines Materials auf die wirkenden äußeren Kräfte. Sie schließt dabei alle Kontinua ein, die sich zwischen den einfachsten Stoffen: der Newtonschen Flüssigkeit und dem Hookeschen Festkörper bewegen. Ihr Gegenstand ist die Formulierung der rheologischen Konstitutivgleichungen (RKG), um die Eulerschen Differentialgleichungen der Strömung einer idealen Flüssigkeit (reibungsfreie Fluide) auf reale Fluide zu erweitern.

Für inkompressible Fluide ergibt sich der Impulssatz:

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) = \rho f_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} \quad (1)$$

Für den Spannungsdeviator τ_{ij} sind nun rheologische Abhängigkeiten zu formulieren (RKG), um zu den Bewegungsgleichungen zu kommen.

I. Newton hat angenommen, daß es eine Proportionalität zwischen den Spannungen und den symmetrischen Deformationsbewegungen gibt. Als Proportionalitätsfaktor definierte er damit die dynamische Viskosität η :

$$\tau_{ij} = \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (2)$$

Gleichung (2) in Gleichung (1) eingesetzt, ergeben die Navier-Stokes Gleichungen, die die Grundlage der klassischen Strömungsmechanik sind.

Für Substanzen, die nicht der Gleichung (2) folgen, sind selbstverständlich in die Gleichung (1) andere RKG einzusetzen, die dann die Grundlagen der nicht-Newtonschen Strömungsmechanik bilden [1].

* Gekürzte Fassung einer wissenschaftlichen Mitteilung in der Klasse Naturwissenschaft der Leibniz-Sozietät am 15. Juni 2000.

Die Formulierungen der RKG für rheologische Medien erfolgt auf theoretischem Wege durch molekularkinetische Ableitungen [2], auf phänomenologischem Wege der Kontinuumsmechanik [3], durch mechanische (oder elektrische) Analogiemodelle [4] und auf experimentellem Wege der Rheometrie [4,5].

Für eine einfache scherende Bewegung rheologischer Medien wird die Viskositätsfunktion (Schubspannungsansatz) als wichtigste Materialfunktion bestimmt:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

Eine Vielzahl derartiger Ansätze für unterschiedliche Materialien sind bekannt und für einfache Strömungsformen gelöst worden z.B. [6 - 10]. Die Erweiterung der Gleichung (3) auf den dreidimensionalen Fall erfolgt über die 2. Invariante des Deformationsgeschwindigkeitstensors und damit zur Formulierung der Bewegungsgleichungen für nichtlinearviskose und plastische Kontinua [1, 6]. Für viskoelastische Fluide existieren weitere Materialfunktionen in der einfachen scherenden Bewegung [3]:

Erste Normalspannungsdifferenz

$$\tau_{xx} - \tau_{yy} = N_1(\dot{\gamma})$$

Zweite Normalspannungsdifferenz

$$\tau_{yy} - \tau_{zz} = N_2(\dot{\gamma})$$

Alle weiteren Untersuchungen beziehen sich nur auf die Viskositätsfunktion (3). Sie wird einmal gebraucht, um mit Gleichung (1), der Kontinuitätsgleichung und der Energiebilanz technische Strömungsberechnungen für Maschinen und Ausrüstungen der Verarbeitungstechnik und Verfahrenstechnik durchführen zu können [11-13]. Aber darüber hinaus enthält die Viskositätsfunktion (3) wichtige Informationen über den molekularen Aufbau der Polymeren [4, 14], die sowohl im Herstellungsprozeß der Polymeren unter Echtzeitbedingungen (On-Line-Rheometrie) als auch in der Laborrheometrie für Strömungsberechnungen, Materialentwicklungen, Qualitätskontrolle etc. bestimmt werden müssen.

2. Gestaltanalyse der Viskositätsfunktion $\eta(\dot{\gamma})$

Die Viskositätsfunktion von Polymerschmelzen ist durch einen Bereich konstanter Viskosität η_0 , in dem die Navier-Stokes-Gleichungen gelten, einem Bereich der monotonfallenden Viskosität mit dem Wachsen der Deformationsgeschwindigkeit ($\dot{\gamma}$) bzw. der Schubspannung (τ) (Strukturviskositätsbereich nach Wolfgang Ostwald [15]) gekennzeichnet. Bei Polymerlösungen wird in einigen Fällen weiterhin ein zweiter Bereich einer konstanten Viskosität $\eta_\infty \ll \eta_0$ festgestellt [4, 14]. Bekannt ist, daß folgender Zusammenhang zwischen Nullviskosität und der mittleren Molmasse M_w existiert [4]:

$$\eta_0 = \begin{cases} K_1 M_w^\alpha & \text{bei } M < M_{krit} \\ K_2 M_w^\beta & \text{bei } M \geq M_{krit} \end{cases} \quad (4)$$

wobei: $\alpha = 1$

$$\beta = 3,4 - 3,5 \text{ (aus der Bueche Theorie folgt } \eta_0 \sim M_w^{3/2} \text{ [4, 16]).}$$

Somit kann über die Bestimmung der Nullviskosität die mittlere Molmasse kontrolliert werden. Diese ist auch erforderlich, um die *Intrinsic Viscosity* $[\eta]$ oder den Staudinger-Index zu bestimmen, der in der Fasertechnologie zur Qualitätskontrolle immer noch verwendet wird [14]. Ein Zusammenhang kann wie folgt formuliert werden [14]:

$$[\eta] \sim M_w^a \quad (5)$$

wobei [17]:

$a = 0$	massive Kugeln
$a = 0,5$	undurchspültes Knäuel
$a = 0,5-1$	teilweise durchspültes Knäuel
$a = 1$	volldurchspültes Knäuel
$a = 2$	starre Stäbchen.

Mit Gleichung (4) folgt somit:

$$[\eta] \sim \eta_0^{\frac{a}{\alpha}} \quad (6a)$$

$$[\eta] \sim \eta_0^{\frac{a}{\beta}} \quad (6b)$$

Nun ist die Bestimmung der Nullviskosität für Polymerschmelzen sehr oft nur in einem sehr niedrigen Deformationsgeschwindigkeitsbereich (Schubspannungsbereich) möglich, der mit Kapillar-Rheometern sehr oft nicht erreicht wird. Außerdem sind dazu sehr große Meßzeiten erforderlich, die im On-Line-Betrieb, aber auch unter Laborbedingungen nicht realisierbar sind.

Aus diesem Grunde werden Viskositätsansätze entwickelt und getestet, die eine zuverlässige Extrapolation der Meßwerte des strukturviskosen Bereiches in den Nullviskositätsbereich zulassen [18].

Es wurden zwei Ansätze, die in ihrer Grundstruktur aus der Viskoelastizitätstheorie stammen, jedoch mit empirischen Exponenten versehen sind:

$$\text{Carreau-Winter-Modell} \quad \eta = \frac{\eta_0}{(1 + \lambda \dot{\gamma})^{m_c}} \quad (7)$$

$$\text{Yasuda-Modell} \quad \eta = \frac{\eta_0}{(1 + (\lambda \dot{\gamma})^a)^{(1-n)/a}} \quad (8)$$

und ein empirisches Modell

$$\text{Sabia-Modell} \quad \ln \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) = \left[\frac{\eta}{\eta_0} - \alpha \right] \ln \left[1 - (\tau, \dot{\gamma})^{\frac{1}{2}} \right] \quad (9)$$

untersucht. Es zeigte sich jedoch, daß die Übereinstimmung der berechneten Nullviskosität (η_0) mit der mit Rotationsviskosimetern gemessenen Nullviskosität am besten mit Gleichung (8) ist und für praktische Aufgabenstellungen ausreichend genau ist.

Eine wichtige molekulare Kenngröße der Polymeren ist die Molekulargewichtsverteilungsbreite (M_w/M_n), auch Polydispersität genannt. Sie ist bestimmend für das elastische Verhalten der Polymerschmelzen. Während rheologisch einfache Polymerschmelzen ($M_w = \text{var.}; M_w/M_n = \text{const.}$) zu temperatur-zeitinvarianten Masterkurven auf der Basis des Boltzmannschen Superpositionsprinzips gebildet werden können, gelingt das für rheologisch komplizierte Polymerschmelzen ($M_w = \text{var.}; M_w/M_n = \text{var.}$) nicht [14]. Die Ursache liegt darin begründet, daß die Krümmung der Viskositätsfunktion am Übergang vom linearen Viskositätsverhalten (Nullviskositätsbereich) zum nichtlinearen Strukturviskositätsbereich $\eta(\dot{\gamma})$ abhängig von der Molekulargewichtsverteilungsbreite ist. In diesem Übergangsbereich wurde nun nach Kenngrößen gesucht, die mit der Molekulargewichtsverteilungsbreite korrelieren könnten, um aus der Viskositätsfunktion diese Größe bestimmen zu können.

Es zeigte sich, daß der Parameter a in der Gleichung (8) und der Parameter α in der Gleichung (9) signifikant von M_w/M_n abhängig sind [18]. Weitere Analysen zeigten später, daß die Funktion $n/a(M_w/M_n)$ einen wesentlich besseren Korrelationskoeffizienten ergab als nur $a(M_w/M_n)$. Somit ist es möglich geworden, aus der Viskositätsfunktion auch die Polydispersität der Schmelzen zu kontrollieren und damit die elastischen Eigenschaften der Polymerschmelzen vorauszubestimmen, denn es gilt [14]:

$$\frac{M_w}{M_n} = f_1(\text{Bagley-Einlaufdruckverlust}, P_c) \Big|_{\tau=\text{const}} \quad (10)$$

bzw.

$$\frac{M_w}{M_n} = f_2(\text{Extrudataufschwellung}) \Big|_{\tau=\text{const}} \quad (11)$$

Somit ist M_w/M_n auch eine Funktion der weiteren Materialfunktion, nämlich der ersten Normalspannungsdifferenz.

Die Aufnahme der vollständigen Viskositätsfunktion ist jedoch zeitaufwendig und kann nur unter Laborbedingungen durchgeführt werden. In der On-Line-Rheometrie müssen zeitkonforme Messungen erfolgen. Aus diesem Grunde wird die Viskositätsfunktion nur im Übergangsbereich durch eine Zweipunktmessung ermittelt und aus dieser Messung wurde der Krümmungsradius (KR) mit einer Potenzfunktion berechnet.

$$\eta(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (12)$$

$$KR(\dot{\gamma}) = \frac{\left[1 + \left\{ (n-1)k\dot{\gamma}^{n-2} \right\}^2\right]^{1/2}}{k(n^2 - 3n + 2)\dot{\gamma}^{n-3}} \quad (13)$$

wobei: $\dot{\gamma} \approx \dot{\gamma}_{MVR}$.

Da in der Rheologie bezogene Viskositätsfunktionen verbreitet sind, wird Gleichung (12) modifiziert zu

$$\frac{\eta}{\eta_0}(\tau_{MVR}) = k_M (\dot{\gamma}\eta_0)^{n_M} \quad (14)$$

wobei: $\tau_{MVR} \approx \tau = \eta_0\dot{\gamma}$

und der Krümmungsradius für die Masterviskositätsfunktion gebildet wird:

$$KR_M(\eta_0\dot{\gamma}) = \frac{\left[1 + \left\{ n_M k_M (\eta_0\dot{\gamma})^{n_M-1} \right\}^2\right]^{1/2}}{n_M k_M (n_M - 1) (\eta_0\dot{\gamma})^{n_M-2}} \quad (15)$$

Damit wird eine Normierung auf die mittlere Molmasse $\eta_0 \sim M_w$ vorgenommen [19].

H. Lehmann hat später in seiner Dissertation [20] den Carreau-Ansatz für die Viskositätsfunktion verwendet:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{[1 + (k_c \dot{\gamma})^2]^p} \quad (16)$$

und erhielt folgende Funktion für den Krümmungsradius an der Stelle $\dot{\gamma} = \frac{1}{k_c}$.

$$KR(p) = \frac{2^{2p-2} + 4p^2}{2^{2p-2} \cdot 2p^2}. \quad (17)$$

Umfangreiche Literaturlauswertungen und eigene Messungen [19] führten zu einer Korrelation zwischen dem Krümmungsradius der Viskositätsfunktion und der Molekulargewichtsverteilungsbreite in Form:

$$KR = A e^{B(M_w/M_n)} \quad (18)$$

mit $A = 245$

$B = 1,2$.

In Analogie zur temperatur-zeitinvarianten bzw. molmasseninvarianten Masterkurvenbildung für rheologisch einfache Schmelzen soll nun für rheologisch nichteinfache Schmelzen ($M_w/M_n = \text{var.}$) ein entsprechendes Verschiebungsgesetz mit a_{KR} gebildet werden [21]:

$$a_{KR} = \frac{KR\left(\frac{M_w}{M_n}\right)}{KR\left(\frac{M_w}{M_n}\right)^*} = \exp\left[B\left(\frac{M_w}{M_n} - \frac{M_w}{M_n}\right)^*\right]. \quad (19)$$

Wenn als Näherung anstelle von a_{KR} ein charakteristisches Viskositätsverhältnis eingeführt wird:

$$a_{KR} \approx \frac{\eta}{\eta^*} = a_r$$

so erhält man mit Gleichung (4)

$$H\left[\frac{M_w}{M_n}\right]^{\alpha \text{ bzw. } \beta} = \exp B\left[\frac{M_w}{M_n} - \frac{M_w}{M_n}\right]^*. \quad (20)$$

Die erhaltene Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen der mittleren Molmasse und der Verteilungsbreite dar.

Mit diesem Zusammenhang ließen sich die Verteilungsbreiten von verzweigten Polyethylen und Polypropylen bestimmen, wobei für Proben mit Polydispersitäten M_w/M_n zwischen 10 und 14 Ergebnisse erzielt wurden, die sich im Toleranzbereich der klassischen GPC-Analyse bewegten.

Eine Analyse der Gleichung (13) zeigt, daß $KR \sim 1/n$ ist und von entscheidendem Einfluß ist. Außerdem kann n mit einer Zweipunktmessung bestimmt werden, was für die On-Line-Rheometrie (Echtzeitbetrieb) sehr wichtig ist. Untersuchungen in der Literatur und eigene Messungen bestätigten den signifikanten Zusammenhang $n(M_w/M_n)$ [22], der in der Software von Kapillar-On-Line-Rheometern zur Verfügung steht und somit die Kontrolle von M_w/M_n schnell erfolgen kann.

3. On-Line-Kapillar-Rheometrie

Die im Abschnitt 2 dargestellten Entwicklungen auf dem Gebiet der Technischen Rheologie führten zu neuen On-Line-Kapillar-Rheometern [22, 23]. Die Umsetzung der Erkenntnisse bedeutet, möglichst im Bereich kleiner Spannungen (LDPE's bei ca. 5 kPa), diesen für Strukturänderungen signifikanten Bereich der Viskositätsfunktion zu erfassen. Diese Forderung widerspricht wiederum dem geforderten Echtzeitverhalten eines Prozeßviskosimeters, das idealerweise kurze Ansprechzeiten (t_A) bei großen Volumenströmen fordert. Die Berechnung der Ansprechzeit kann mit folgender dimensionsloser Gleichung erfolgen [23]:

$$\frac{t_A}{t_{\text{Meßkanal}}} = 1 + \frac{V_{\text{Adapter}}}{V_{\text{Meßkanal}}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\dot{V}_{\text{Umlauf}}}{\dot{V}_{\text{Meßkanal}}}} \quad (21)$$

Mit der Realisierung eines Umlaufstromes im Gerät, ist es möglich die Ansprechzeit t_A zu minimieren [23]. Um einen Kompromiß für beide Merkmale (minimale Spannungen, d.h. $\dot{V}_{\text{Meßkanal}} = \text{min}$ und $t_A = \text{min}$, d.h. $\dot{V}_{\text{Umlauf}} = \text{max}$) zu finden, wurde ein Rheometerkonzept entwickelt, das über eine Schmelzepumpe einen spannungsgeregelten Volumenstrom in zwei parallel geschaltete Ströme mit nachfolgenden Düsen verzweigen läßt. Die Düsengeometrie ist

nach [24] so ausgelegt, daß bei einer konstanten Parametervorgabe eines Druck- oder Geschwindigkeitssignals, unter Berücksichtigung des Anlaufverhaltens, sofort ein gemessenes Viskositätsspektrum (Zweipunktmessung für $n(M_w/M_n)$) vorliegt.

Gleichzeitig läßt sich durch Auswahl unterschiedlicher Zahnräder im Pumpenblock ein optimaler Fördergrad vorgeben, der auch bei kleinsten Durchsätzen eine reproduzierbare Regelung der Pumpendrehzahl gewährleistet. Damit ist ein Instrumentarium gegeben, um unter Echtzeitbedingungen, den für Strukturänderungen empfindlichen Bereich erfassen zu können. Mit den Gleichungen im Abschnitt 2 werden aus den Meßdaten des Gerätes rheologische Daten und molekulare Strukturparameter im Echtzeitbetrieb bestimmt.

Außerdem kann mit dem Gerät die Viskositätsfunktion über 4-Dekaden aufgenommen werden und sowohl die mittlere Molmasse M_w als auch die Polydispersität der Polymeren mit den rheologischen Modellansätzen (8,9) bestimmt werden. In dem Falle ist jedoch die Echtzeitmessung nicht möglich.

Neben der Überwachung und Kontrolle des technologischen Prozesses mit dem Gerät gibt es auch schon Anwendungen zur Steuerung des rheologischen Prozesses bei der Polypropylenherstellung und Steuerung der Polydispersität durch Peroxidzudosierung [25]. Weitere Steuerungskonzepte für andere Polymerherstellungsverfahren mit dem Kapillar-On-Line-Rheometer sind in der Vorbereitung.

In der technologischen Praxis ist noch weit verbreitet die Bestimmung des genormten Schmelzindex (MFR, MVR) [26] als Qualitätsmerkmal der Polymeren. Diese standardisierte Labormeißgröße wird mit einer kurzen Kapillare ($\frac{L}{D} = 38$) spannungsgesteuert (Kriechversuch) bestimmt. Um nun im On-Line-Kapillar-Rheometer im Echtzeitbetrieb diese Größe kontinuierlich bestimmen zu können, ist eine Maßstabsübetragung der Kurzkapillaren-Rheometrie auf die Langkapillaren-Rheometrie ($\frac{L}{D} \geq 10$) für viskoelastische Polymerschmelzen zu vollziehen. Ohne weiter auf die Ableitung der einzelnen Gleichungen eingehen zu können [19] kann für die Bestimmung des Druckverlustes im On-Line-Rheometer bei bekanntem MVR-Wert der Schmelze folgende Gleichung benutzt werden:

$$\Delta P_{\text{Online}} = \frac{2L}{R} \left[\tau_{MFR} - k(\dot{\gamma}_a^n - \dot{\gamma}_{MVR}^n) \right] \quad (22)$$

wobei

$$\dot{\gamma}_a = \sqrt[n]{\frac{\tau_{MFR}}{k}} \quad \dot{\gamma}_{MVR} = \frac{4MVR}{600\pi R^3}$$

Bei Einstellung des berechneten ΔP_{Online} wird der labormäßig bestimmte MVR-Wert im On-Line-Kapillar-Rheometer realisiert. Umfangreiche Meßreihen mit unterschiedlichsten Materialien, d.h. rheologischen Eigenschaften (unterschiedlichsten MVR-Werten) ließen mit der Gleichung (22) MVR-Werte von maximal 5% Abweichung erhalten.

Nun ist in der Regel der MVR-Wert die eigentliche Unbekannte. In dem Falle mußte ein Weg gefunden werden, den Klammerausdruck auf der rechten Seite der Gleichung (22) durch weitere meßbare Größen zu ersetzen.

Nach einer Spannungsanalyse für das Labor-MVR-Meßgerät ließ sich folgende Gleichung ableiten:

$$\Delta P_{\text{Online}} = \frac{2L}{R} \left[\tau_{MFR} - \left\{ P_{c|\dot{\gamma}_{MVR}} \left(\frac{R}{2L} \right)_{MVR} + 0,01063\eta_0\dot{\gamma}_{MVR} \frac{L_z(t)}{L_z} + 0,218\eta_{sp}(\dot{\gamma}_{MVR})\dot{\gamma}_{MVR} \frac{1}{H_1} \right\} \right] \quad (23)$$

Während sich mit dem Bagley-Term P_c (s. Abschnitt 4) der elastische Spannungsanteil beschreiben läßt, der auch in einem On-Line-Kapillar-Rheometer bestimmt werden kann, wurden für die Viskositäten im Spalt η_{sp} und im Kanal des MVR-Meßgerätes in erster Näherung die Nullviskosität η_0 gesetzt. Beide Viskositäten sind aufwendig im On-Line-Kapillar-Rheometer zu ermitteln, so daß ein Zusammenhang mit dem Konsistenzfaktor k (Gleichung 12) gesucht wurde und in Form folgender Gleichungen nun ein Regelkreis eines sich selbst kontrollierenden On-Line-Rheometers unter Berücksichtigung viskoelastischer Spannungsänderungen (M_w/M_n ändert sich im Prozeß) entwickelt werden konnte [27]:

$$\Delta P_{\text{Online}} = \frac{2L}{R} \left[\tau_{MFR} - k(\dot{\gamma}_a^n - \dot{\gamma}_{MVR}^n) \right] \quad (24)$$

$$\frac{\dot{\gamma}_{MVR}}{\dot{\gamma}_a} = \sqrt[n]{1 - \frac{P_{c|\dot{\gamma}_{MVR}} \left(\frac{R}{2L} \right)_{MVR}}{k\dot{\gamma}_a^n} (1 + \varepsilon)} \quad (25)$$

$$\varepsilon = [0,11k - 0,08]^{-1} \quad (26)$$

Mit dem Gerät werden die Größen n , k , $P_{c|\dot{\gamma}_{MVR}}$ bestimmt. Es werden ε , $\dot{\gamma}_{MVR}$ und ΔP_{Online} berechnet. Bei diesem automatisch eingestellten ΔP_{Online} wird der aktuelle MVR-Wert im On-Line-Kapillar-Rheometer bestimmt.

Für die industrielle Anwendung bedeutet dies einen wesentlichen Vertrauenszuwachs in die On-Line-Messung, da man bei Meßwertschwankungen nun tatsächlich davon ausgehen kann, daß die On-Line-Werte mit dem genormten Laborergebnis im akzeptablen Toleranzbereich übereinstimmen, bei gleichzeitiger möglichen Änderung der mittleren Molmasse (M_w) und der Molmassenverteilungsbreite (M_w/M_n).

Um eine direkte Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften G^* , G' , G'' der Polymeren im On-Line-Kapillar-Rheometer zu ermöglichen, wurde ein dynamisch arbeitendes On-Line-Kapillar-Rheometer (DOR) entwickelt und getestet [23, 27–29]. Die dynamische Führung der Kapillarströmung im DOR ermöglichte trotz überlagerter Offset-Strömung (stationäre Grundströmung) die viskoelastischen Materialfunktionen G' und G'' und daraus G^* in einem ausreichend breiten Intervall zu bestimmen. Die Auswertung der Meßsignale $P(t)$ und $\dot{V}(t)$ erfolgte mit folgenden Gleichungen:

$$\text{für den komplexen Schermodul} \quad G^* = \frac{\tau_{\max}}{\gamma_{\max}}$$

$$\text{für den Speichermodul} \quad G' = \frac{\frac{P_{\max} R}{4V_{\max}} \cos \delta}{q_{sp} R^3}$$

$$\text{für den Verlustmodul} \quad G'' = \frac{\frac{P_{\max} R}{4V_{\max}} \sin \delta}{q_{sp} R^3}$$

$$\text{mit} \quad V_{\max} = \dot{V}_{\max} \frac{1}{4} f$$

$$\dot{V}_{\max} = \frac{q_{sp} n_p \max}{60}$$

$$f = \frac{\omega}{2\pi}$$

Untersuchungen mit verzweigten Polyethylenen und Vergleichsmessungen mit einem dynamisch betriebenen Rotationsviskosimeter mit und ohne Grundströmung erbrachten eine gute Übereinstimmung [27].

4. Hochdruck-Labor-Kapillar-Rheometrie

Neben der Erhöhung der Drücke im Kapillareinlauf wurden Mehrkapillarenrheometer (3 Kapillaren [30, 31], 2 Kapillaren für ein Mitteldruckgerät ist in Vorbereitung) entwickelt, um simultan unterschiedliche Schmelzen untersuchen zu können oder um simultan verschiedene Viskositätskurvenkorrekturverfahren durchführen zu können [32] auf Grund der unterschiedlichen Kapillarbestückung des Gerätes. Außerdem wurde eine Gegendruckkammer zum Hochdruckkapillarrheometer als Option entwickelt, um den Druckeinfluß auf die Viskositätsfunktion und auf das Wandverhalten der Polymerschmelzen untersuchen zu können. Mit dieser Gerätekonfiguration können unter Einsatz geringster Materialmengen Simulationen wesentlicher Kunststoffverarbeitungsprozesse (Spritzguß, Extrusion, Kalandrieren, Pressen etc.) im spannungsrelevanten bzw. geschwindigkeitsrelevanten Bereich dieser technologischen Prozesse durchgeführt werden. Um echte Viskositätsfunktionen bestimmen zu können, sind Korrekturverfahren bei viskoelastischen Polymerschmelzen erforderlich, die aus den Randbedingungen der Ableitung der Hagen-Poiseuilleschen Gleichung (27) aus den Navier-Stokes-Gleichungen resultieren. Es waren die Bedingungen: newtonsche Flüssigkeit (Gleichung 2), eindimensionale, stationäre, isotherme Strömung unter der Randbedingung der Wandhaftung.

In dem Falle ergab sich die Lösung:

$$\frac{\Delta PR}{2L} = \tau_w = \eta \frac{4\dot{V}}{\pi R^3} = \eta \dot{\gamma}_w \quad (27)$$

Um nun Gleichung (3) in Form echter Viskositätsfunktionen zu erhalten, müssen folgende Korrekturen erfolgen:

1. Die Polymerschmelzen sind viskoelastische Fluide, d.h. bei endlichen Kapillarlängen $\frac{L}{D} \geq 10$ ist die Einlaufdruckkorrektur (Bagley-Druck P_c) von ΔP zu subtrahieren, d.h. $\Delta P_{\text{Real}} = \Delta P - P_c$. (Bagley-Korrektur).

2. Die Polymerschmelzen sind nichtlineare viskose Fluide, d.h. der Geschwindigkeitsgradient an der Wand $\dot{\gamma}_w = \frac{4\dot{V}}{\pi R^3}$ muß mit dem Anstieg der Funktion $\tau(\dot{\gamma})$ in doppellogarithmischen Koordinaten n korrigiert werden: $\dot{\gamma}_{kor} = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_w$ (Weissenberg-Rabinowitsch-Korrektur).
3. Die Polymerschmelzen erfüllen nicht immer die Wandhaftbedingung, d.h. $v_w \neq 0$. Der Durchsatz setzt sich aus den 2 Bestandteilen zusammen: aus dem Geschwindigkeitsprofil $v(r)$ und der Wandgleitgeschwindigkeit U_s (Mooney-Korrektur).
4. Die Strömung ist bei hochviskosen Schmelzen bei hohen Schergeschwindigkeiten nicht isotherm. Es entsteht durch die innere Reibung eine Dissipationserwärmung, die schlecht ableitbar ist, da Polymere eine schlechte Wärmeleitfähigkeit haben. (Dissipationskorrektur).

Alle 4 Korrekturverfahren lassen sich durch dimensionslose Kennzahlfunktionen darstellen:

Weissenberg-Rabinowitsch-Korrekturfunktion

$$K_{w/r} = \left| \frac{n-1}{4n} \right| = \left| \frac{1}{4} \left(1 - \frac{\eta_{ap}}{\eta_{diffap}} \right) \right| = f(\tau)$$

Bagley-Korrekturfunktion

$$K_B = \frac{P_C}{P_E} = f(\dot{\gamma})$$

Mooney-Korrekturfunktion

$$K_M = \left| \frac{8U_s}{D\dot{\gamma}_{ap}} \right| = f(\tau)$$

Dissipationskorrekturfunktion

$$K_D = \left| 1 - \frac{\eta_{Diss}}{\eta_{ap}} \right| = f(\dot{\gamma})$$

Mit diesen Kennzahlenfunktionen können korrigierte, echte Viskositätsfunktionen erhalten werden.

Außerdem können die Ähnlichkeitsverhältnisse unter Prozeßbedingungen für viskoelastische Polymerschmelzen formuliert werden und damit Maschineneinstellungen vorgenommen werden:

$$\tau = const.: \quad \left. \begin{array}{l} K_{\eta} = idem \\ K_M = idem \end{array} \right\} \text{ Vorgänge an der Wand}$$

$$\dot{\gamma} = const.: \quad \left. \begin{array}{l} K_B = idem \\ K_D = idem \end{array} \right\} \text{ Vorgänge im Material}$$

Außerdem können je nach Wertigkeit der einzelnen Kennzahlen Prozeßmodelle formuliert bzw. vereinfacht werden. Physikalisch stellen die Kennzahlen folgende Verhältnisse dar:

1. Weissenberg-Rabinowitsch-Kennzahl ist das Verhältnis der Schergeschwindigkeit einer nichtnewtonschen Polymerschmelze zu einer newtonschen Flüssigkeit.
2. Bagley-Kennzahl ist das Verhältnis der elastischen zu den viskosen Eigenschaften der Polymerschmelzen.
3. Mooney-Kennzahl ist das Verhältnis der Durchsätze bedingt durch Wandgleiten der Schmelze zur Wandhaftung der Schmelze an der Kapillarwand.
4. Die Dissipationskennzahl ist das Verhältnis der Viskositäten bedingt durch Dissipation und ohne Dissipation.

Da diese Kennzahlen Funktionen von τ bzw. $\dot{\gamma}$ sind, müssen die Anwendungen auf technologische Prozesse anhand von Prozeßmodellen zur Bestimmung von τ bzw. $\dot{\gamma}$ erfolgen. Derartige Prozeßmodelle sind für wesentliche Kunststoffverarbeitungstechnologien vorhanden [11, 12].

Der Einfluß eines mittleren statischen Druckes auf die Viskositätsfunktion konnte mit einer Gegendruckkammer untersucht werden. Der ermittelte Druckkoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{\eta} \left(\frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_{T, \dot{\gamma}}$$

ergab Werte ($\alpha \approx (0,4 \div 1) \cdot 10^{-8}$ [Pa⁻¹]), die für derartige Materialien charakteristisch sind. Unter Anwendung des Superpositionsprinzips ließen sich Temperatur-Druck-Masterkurven erhalten in Form der Funktion $\eta(\dot{\gamma}, P, T)$. Mit der nun möglichen experimentellen Bestimmung dieser kompletten Funk-

tion kann das Yasuda-Modell mit der WLF-Gleichung für die Temperatur (a_T) und für den Druck (a_P) formuliert werden, um mit größter Präzision für die Simulation des Spritzgußprozesses verwendet zu werden.

Für wandgleitende Materialien wird durch den Gegendruck (steigender Gegendruck):

1. Das Wandverhalten in der Weise beeinflusst, daß 3 Bereiche des Wandverhaltens erkannt werden konnten:

- A. Der Gegendruck führt zur Erhöhung der Normalkraft auf die Kapillarwand durch die Schmelze – die Coulombsche Reibung (äußere Reibung) dominiert, die Wandgleitgeschwindigkeit U_s fällt bis auf Null ab

$$U_s \sim \frac{1}{P_m} \Big|_{\tau=const.}$$

- B. Das Material bewegt sich oszillatorisch slip-stick dominiert, U_s folgt einer Schwingung mit

$$P_m \Big|_{\tau=const.}$$

- C. Ein Gleitfilm bildet sich aus, auf dem das Material sich bewegt,

$$U_s \approx const. \Big|_{\tau=const.}$$

2. Die kritische Schubspannung des Beginns des Wandgleitens wird mit größeren Gegendruckwerten verschoben.

Die gewonnenen Charakteristiken stellen eine erweiterte Grundlage für die Simulation der Verarbeitungsprozesse mit der Randbedingung des Wandgleitens dar. Außerdem erscheint es ratsam im Bereich C d.h. im Bereich des Gleitfilms den Prozeß zu führen, um Oszillationsbewegungen der Schmelzen und damit Produktschädigungen zu vermeiden.

5. Zusammenfassung

Durch verschiedene Verfahren gelang es aus der Viskositätsfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ Korrelationen zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungsbreite (M_w/M_n) zu finden. Ein mit dieser Korrelation über den Krümmungsradius formuliertes Verschiebungsgesetz diente zur Voraussage von Molekulargewichts-

verteilungsbreiten von Polyethylenen und Polypropylenen im Toleranzbereich der GPC-Analyse. Auch ließen sich Masterkurven für Materialien mit unterschiedlichen Molekulargewichtsverteilungsbreiten herstellen.

Die Umsetzung dieser Ergebnisse führte zu neuen On-Line-Kapillar-Rheometern, die in der Lage sind, im Echtzeitbetrieb die Molekulargewichtsverteilungsbreite zu kontrollieren und auf der Basis eines mathematischen Modells den MVR-Wert auch für rheologisch-komplizierte Polymerschmelzen zu bestimmen, bei denen sowohl die mittlere Molmasse, als auch die Molmassenverteilungsbreite sich im Prozeß ändern kann.

Für die Labor-Kapillar-Rheometrie konnten dimensionslose Kennzahlen für die notwendigen Korrekturverfahren der Viskositätsfunktion abgeleitet werden.

Mit den Kennzahlenfunktionen lassen sich effektiver als bisher korrigierte Viskositätsfunktionen ermitteln. Außerdem können damit Ähnlichkeitsbedingungen für die Polymerschmelzen formuliert werden, die für die Prozeßmodellierung geeignet sind.

Mit einer Option einer Gegendruckkammer konnte der Druckeinfluß auf die Viskositätsfunktion und auf das Wandverhalten wandgleitender Schmelzen untersucht werden. Unter Einführung eines Druckverschiebungskoeffizienten konnten Masterkurven erhalten werden. Somit kann die komplette Funktion $\eta(\dot{\gamma}, P, T)$ für Spritzgußprozesse verwendet werden. Der Gegen- druck verschob den kritischen Punkt des Beginns des Wandgleitens und ließ 3 Bereiche unterschiedlicher Wandphänomene erkennen (Coulombsche-Reibung, Slip-Stick, Gleitfilm):

Danksagung

Den Gesellschaftern und Geschäftsführern, Prof Dr. Otto Göttfert und Dr.-Ing. Axel Göttfert, der Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH in Buchen/Odenwald danke ich für die Möglichkeit, in Ihrer Firma, besonders aber gemeinsam mit Herrn Dr. Axel Göttfert, diese Ergebnisse erarbeiten und für praktische Lösungen realisieren zu können.

Literatur

- [1] Astarita, G.; Marrucci, G.: Principles of Non-Newtonian Fluid Mechanics, McGraw-Hill, 1974
- [2] Doi, M.; Edwards S. F.: The Theory of Polymer Dynamics, Clarendon Press, Oxford, 1986
- [3] Giesekus, H.: Phänomenologische Rheologie, Springer Verlag, 1994.
- [4] Vinogradov, G. V.; Malkin A. Ya.: Rheology of Polymers, Mir, Moscow, 1980
- [5] Walters, K.: Rheometry, Chapman and Hall, 1975
- [6] Reher, E. O.: Kapitel II in: Technische Strömungsmechanik I, 3. bearbeitete Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1983
- [7] Reher, E. O.; Haroske, D.; Köhler, K.: Eine Analyse der nicht-Newtonschen Reibungsgesetze und deren Anwendung für die Rohrströmung I u. II, Chem. Technik, 21 (1969), Nr. 3, S. 137–143; 21 (1969) Nr. 5, S. 281–284
- [8] Haroske, D.; Reher, E. O.: Das verallgemeinerte Reibungsgesetz und dessen Lösungen für die Strömung zwischen parallelen Platten und in runden Kanälen, Chem. Technik, 22, Nr. 1 (1970), S. 32–36
- [9] Reher, E. O.; Schnabel, R.: Zur Theorie der stationären insothermen axialdurchströmten Ringraumes eines elastoviskos-plastischen Mediums, Plaste und Kautschuk, 18 (1971), Nr. 3, S. 211–218
- [10] Reher, E.O.; Grader, L.: Zur Berechnung einer isothermen Doppelwalzen-Kalanderströmung nichtlinear-plastischer Medien, Plaste und Kautschuk, 18 (1971), Nr. 8, S. 597–601
- [11] Torner, R. V.: Grundprozesse der Verarbeitung von Polymeren, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973
- [12] Tadmor, Z.; Gogos, C. G.: Principles of Polymer Processing, John Wiley and Sons, 1979
- [13] Liepe, F.: Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Teil 4/1, Stoffvereinigungen mit fluiden Phasen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1978
- [14] Kulicke, W.-M.: Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen, Hüthig und Wepf, 1986

- [15] Ostwald, W.: Über die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme I, *Kolloid Z.*, 36 (1925), S. 99–117
- [16] Bueche, F. J.: *Chem. Phys.* (1952) – V. 20, Nr. 12, S. 1959–1964; (1956) V. 25, Nr. 3, S. 599–600
- [17] Holzmüller, W., Altenburg, K.: *Physik der Kunststoffe*, Akademie Verlag, Berlin 1961
- [18] Göttfert, A.; Reher, E. O.; Balagula, I. M.: *Internat. Polymer Processing XIV*, 1/99, S. 57–59
- [19] Göttfert, A.: *Prozeßzeitkonforme, rheologische Charakterisierung von Polymerschmelzen in der Scherung und Dehnung*, Dissertation, Merseburg, 1996.
- [20] Lehmann, H.; Schnabel, R.: *Einfluß der Molekulargewichtsverteilung auf die Verarbeitungseigenschaften am Beispiel des Polyethylens*, *Technomer 97*, TU Chemnitz Vortrag, p. 19.
- [21] Göttfert, A.; Reher, E. O.; Schulze, V.: *Shape Analysis of the Viscosity Function to Monitor Polydispersity*, PPS/Europa Stuttgart 1995, *Sammelband*, S. 55–56
- [22] Göttfert, A.; Reher, E. O.: *On-Line-Rheology with extended Spectrum*, ANTEC '98 SPE Tech. Papers, USA Atlanta Georgia, 1998
- [23] Göttfert, A.; Reher, E. O.: *On-Line-Kapillar-Rheometrie und andere On-Line Sensorik unter Echtzeitbedingungen in Prüf- und Produktionsanlagen*, *ACHEMA '97 Bd. Werkstofftechnik*
- [24] Göttfert, A.: *Internationale Patentanmeldung*, PCT/DE96/01736 (1996)
- [25] Fritz, H.G.; Stöhrer, B.: *Internat. Polymer Proc.* 1, 31 (1986)
- [26] DIN 53 735
- [27] Göttfert, A.; Reher, E.O.: *Rheologische Prüftechnik von Hochpolymeren*, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 51, 9 (1998), S. 609–615
- [28] Göttfert, A.; Reher, E. O.; Erbacher M.; Nelson, B. J.: *Dynamic Shear-Deformation in ON-Line Capillary Rheometry*, ANTEC '96, USA, Indianapolis, p. 1085–1087
- [29] Göttfert, A.: *Offenlegungsschrift*, DE 4442172 AI (1996)
- [30] Reher, E.O.; Göttfert, A.: *Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Hochdruck-Mehrkapillarenrheometrie und Schmelzdehnung*, *Technomer '97*, Chemnitz (1997), *Sammelband (ISBN 3-00-001942-1)*, Vortrag B 04, S. 1–12

- [31] Göttfert, A.; Reher, E.O.: What's New in Capillary Rheometrie, Progress and Trends in Rheology V, p. 475–476
- [32] Reher, E.O.; Göttert, A.: Simulation rheologischer Prozesse mit dem Kapillarrheometer für die Kunststoffverarbeitung, Technomer '99, Chemnitz, Sammelband (ISBN 3-00-004710-7), Vortrag A 13, S. 1–12

Symbolverzeichnis

ρ	- Dichte
v	- Geschwindigkeitskomponenten
t	- Zeit
x	- Koordinaten
f_i	- äußere Kraft
p	- Druck
τ_{ij}	- Spannungsdiviator
η	- dynamische Viskosität
τ	- Schubspannung
$\dot{\gamma}$	- Deformationsgeschwindigkeit
τ_{xx}, τ_{yy}	- Normalspannungen
N_1, N_2	- erste bzw. zweite Normalspannungsdifferenz
η_0	- Nullviskosität
M_w	- mittlere Molmasse
M_w/M_n	- Molmassenverteilungsbreite
K_i	- Koeffizienten
$a, \alpha, \beta, n, m_c, p$	- Exponenten
$[\eta]$	- Staudinger-Index, Intrinsic Viscosity, Grenzviskosität
k_1, λ, τ_s	- Relaxationszeiten
P_c	- Bagley-Einlaufdruck
KR	- Krümmungsradius
k	- Konsistenzfaktor
A, B	- Konstante
a_{KR}, a_r	- Verschiebungskoeffizienten
$t_{\text{Meßkanal}}$	- mittlere Verweilzeit im Meßkanal
V_{Adapter}	- Adaptervolumen

$V_{\text{Meßkanal}}$	- Meßkanalvolumen
\dot{V}_{Umlauf}	- Umlaufdurchsatz
$\dot{V}_{\text{Meßkanal}}$	- Meßkanaldurchsatz
MFR	- Massenschmelzindex
MVR -	- Volumenschmelzindex
ΔP_{Online}	- Druckverlust im On-Line-Kapillar-Rheometer
L	- Kapillarlänge
R	- Kapillarradius
τ_{MFR}	- Schubspannung im MFR/MVR-Gerät
$\dot{\gamma}_a$	- Schergeschwindigkeit bei τ_{MFR} ; $\dot{\gamma}_a = \sqrt{\frac{\tau_{\text{MFR}}}{k}}$
$\dot{\gamma}_{\text{MVR}}$	- Schergeschwindigkeit bei $\dot{v} = \frac{\text{MVR}}{600}$
q_{spez}	- spezifischer Pumpendurchsatz
V_{max}	- maximales Volumen
P_{max}	- maximaler Druck
δ	- Phasenwinkel
f	- Frequenz
ω	- Kreisfrequenz
$n_{\text{p max}}$	- maximale Pumpendrehzahl
τ_w	- Wandschubspannung
$\dot{\gamma}_w$	- Schergeschwindigkeit an der Wand
η_{ap}	- Apparatviskosität
η_{diffap}	- differenzierte Apparatviskosität $\frac{d\tau_w}{d\dot{\gamma}_w}$
P_E	- Kapillareinlaufdruck
U_s	- Gleitgeschwindigkeit
η_{Diss}	- durch Dissepation korrigierte Viskosität
a_T	- thermischer Verschiebungskoeffizient
a_p	- Druckverschiebungskoeffizient
T	- Temperatur
P_m	- mittlerer Druck in der Kapillare