

Rheo-optische Untersuchung von Polyurethanlösungen in Dehnströmungen

Rheo-optical Study of Polyurethane Solutions in Extensional Flows

In dem vorliegenden Beitrag wird gezeigt, daß es mit Hilfe einer Vier-Rollen-Geometrie möglich ist, rheo-optische Dehnmessungen durchzuführen. Damit ist die Messung direkt im Stagnationspunkt möglich, und es können Dehnraten bis zu 100 s^{-1} erreicht werden. Es wurde festgestellt, daß die Strömungsdoppelbrechung $\Delta n'$ exakt linear mit der Dehnrates ansteigt und einen höheren Betrag als in der Scherströmung aufweist. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß sich für jede der untersuchten Lösungen eine konstante rheo-optische planare Dehnavisiosität einstellt, die der vorhergesagten Troutonschen planaren Dehnavisiosität (vierfache Ruhe-Scher-visiosität) entspricht.

Das Verfahren und erste Ergebnisse an Polyurethanlösungen in N,N-Dimethylacetamid werden vorgestellt.

1 Einleitung

Elastische Fasern aus segmentierten Polyurethanen stellen im Bereich der Textilfasern Spezialprodukte dar. Die segmentierten Polyurethane erreichen ihre große Dehnbarkeit bei gleichzeitiger Reißfestigkeit und nahezu vollständiger Rückverformung durch den speziellen Aufbau der linearen Makromoleküle: Lange, bewegliche Weichsegmente bilden eine flexible Matrix, die durch feste Aggregate stark miteinander wechselwirkender Hartsegmente stabilisiert wird.

Das durch die Hartsegmente aufgebaute Nebervalenznetzwerk ist so stabil, daß kein unzersetztes Schmelzen des Materials möglich ist. Die Verarbeitung der Polyurethane erfolgt daher unter Verwendung eines polaren Lösungsmittels. Die Lösungen werden durch enge Düsen gepreßt und durch Koagulation in einem Wasserbad (Naßspinntechnik) oder durch Verdampfen des Lösungsmittels (Trockenspinnprozeß) entstehen die gewünschten Endlosfasern (sogenannte „Filamentgarne“).

Viele Strömungssituationen im Trockenspinnprozeß sind zusätzlich zu den Scherströmungen mehr oder weniger stark durch Dehnströmungsanteile geprägt. Zuverlässige Informationen über das Verhalten der Polyurethanlösungen in einer Dehnströmung können mittels Rheo-Optik unter Einsatz einer speziellen „Vier-Rollen-Mühle“ als Geometrie erhalten werden.

* auszugsweise vorgetragen im Makromolekularen Kolloquium des „Polymer Science and Engineering Department“ der University of Massachusetts, Amherst, Mass., USA, 30.08.1996

This paper demonstrates the use of a four-roll geometry to conduct rheo-optical extensional measurements. With this method it is possible to obtain measurements directly at the point of stagnation and achieve extensional rates up to 100 s^{-1} . It was shown that the flow birefringence $\Delta n'$ increases exactly linearly with extension rate and its magnitude was greater than that measured in shear flow. It was also found that each of the solutions examined exhibited a constant rheo-optical planar extensional viscosity. This viscosity corresponds to the predicted Trouton planar extensional viscosity (i. e., four times the shear viscosity).

The experimental method and first results obtained with polyurethane solutions in N,N-dimethylacetamide are presented here.

1 Introduction

Elastic fibers manufactured from segmented polyurethanes are specialty materials in the textile fibers field. The special structure of the linear segmented polyurethane macromolecules provides very high extensibility combined with abrasion resistance and nearly full recovery following deformation. The long, mobile soft segments of the macromolecules form a flexible matrix that is stabilized by hard segments of strongly interacting solid aggregates.

The secondary valence network formed by the hard segments is so stable that the material cannot be melted without decomposing. Therefore, the polyurethane must be processed in a polar solvent. The solution can be pressed through a narrow

* Extracts presented at the Macromolecular Colloquium of the „Polymer Science and Engineering Department“ der University of Massachusetts, Amherst, Mass., USA, 30/08/1996

Prof. Dr. Werner-Michael Kulicke

geb. 1944, studierte Chemie an der TU Braunschweig, wo er 1976 promovierte. Seit 1985 ist er Professor im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg.

was born in 1944 and studied Chemistry at the TU Braunschweig, where he received his Ph. D. in 1976. In 1985 he was named Professor in the Institute of Technical and Macromolecular Chemistry of the University of Hamburg.

Oliver Arendt,
Werner-Michael Kulicke*,
Hamburg, Germany

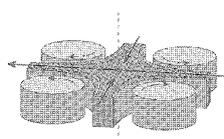


Abb. 4:
Normierung der Strömungs-
doppelbrechung $\Delta n'$ aus
Abb. 3 für die planare
Dehnströmung

Fig. 4:
Normalization of the
birefringence $\Delta n'$ data
from Fig. 3 for planar
extensional flow

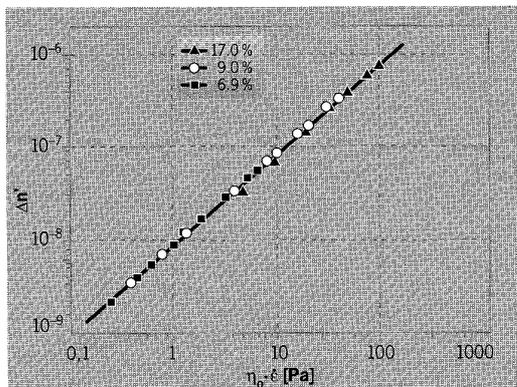
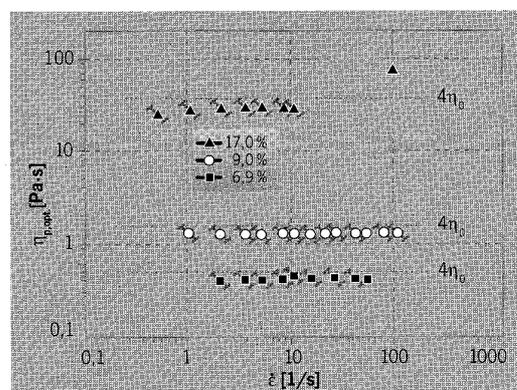


Abb. 5:
Rheo-optisch bestimmte
planare Dehnviskositäten
für drei unterschiedlich
konzentrierte
Polyurethanlösungen

Fig. 5:
Rheo-optically determined
planar extensional viscosities
for three polymer solutions
with different concentrations



In einer rheo-optischen Charakterisierung der Scherströmung der Polyurethanlösungen wurde gezeigt [24], daß die Anwendung der spannungs-optischen Regel für diese Systeme zu einer guten Übereinstimmung der rheo-optisch bestimmten Werte für die Schubspannung σ_{12} und die erste Normalspannungsdifferenz N_1 mit den auf andere Weise ermittelten Daten führt. Die in der planaren Dehnströmung gemessene Strömungsdoppelbrechung sollte daher zur Berechnung einer rheo-optischen planaren Dehnviskosität $\eta_{p,opt}$ gemäß Gl. (7) geeignet sein.

$$\eta_{p,opt} = \frac{\Delta n'}{C \cdot \dot{\epsilon}} \quad (7)$$

Diese liefert eine gute Vorhersage für entsprechende mechanische Materialfunktionen. Der zur Berechnung

This planar extensional viscosity provides a good prediction of the corresponding mechanical material functions. The stress optical coefficient, C , was used to calculate the optical planar extensional viscosity. The value of this coefficient, $2.64 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$, was calculated using the results of mechanical tests (to determine the shear stress, σ_{12} ,) and optical tests (to determine the flow birefringence, $\Delta n'$, and corresponding orientation angle, ϕ). Then C was calculated according to the stress-optical rule:

$$\sigma_{12} = \frac{\Delta n'}{2C} \cdot \sin 2\phi \quad (8)$$

The stress optical coefficient was found to be independent of concentration, molecular weight, or shear rate. Comparative values exist almost exclusively only for polymer melts (see Janeschitz-Kriegl, [26], [27]), but those values also are in the order of 10^{-9} Pa^{-1} .

Fig. 5 shows the measured values of $\eta_{p,opt}$ plotted against extension rate. The planar extensional viscosity depends strongly on polymer concentration, but is essentially independent of extension rate for a given concentration. The error bars are not a measure of random experimental errors (which could be slightly greater than the ranges shown) but instead represent only the uncertainty in the extension rate $\dot{\epsilon}$. The lines labeled " $4\eta_0$ " correspond to the Trouton planar extensional viscosities.

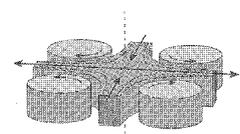
In all cases, $\eta_{p,opt}$ is somewhat smaller than the Trouton viscosity, which is equal to four times the zero shear viscosity. However, the agreement between the different types of rheological measurements can be characterized as quite good, considering the possible error sources – such as the potentially higher k_E value or the fact that deviations from pure extensional flow may occur near the upper and lower sections of the four roll mill.

5 Outlook

We have shown that rheo-optics can be used to determine the planar extensional viscosity, even at high extension rates. A strong dependence on concentration was observed, but little, if any, dependence on extension rate. The first measurements conducted with this new instrument have yielded new relationships that provide important information for polymer processing. It is anticipated that further progress will be made in future work.

The authors thank Dr. A. H. Kull for construction of this first four roll mill device and Bayer Faser GmbH for providing the sample materials. We also thank the "Fonds der Chemischen Industrie" for financial support in the form of a doctoral grant, the German Ministry for Education, Science, Research and Technology and the German Research Foundation for financial support.

Rh



der optischen planaren Dehnviskosität verwendete spannungs-optische Koeffizient C beträgt $2.64 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ und wurde durch mechanische Bestimmung der Schubspannung σ_{12} sowie optische Bestimmung der Strömungsdoppelbrechung $\Delta n'$ und des zugehörigen Orientierungswinkels ϕ ermittelt, da nach der spannungs-optischen Regel gilt:

$$\sigma_{12} = \frac{\Delta n'}{2C} \cdot \sin 2\phi \quad (8)$$

Der spannungs-optische Koeffizient C erwies sich dabei als unabhängig von Konzentration, Molmasse oder Schergeschwindigkeit. Vergleichswerte existieren bisher fast ausschließlich für Schmelzen (vgl. Janeschitz-Kriegl et al. [26], [27]), liegen aber ebenfalls in der Größenordnung von 10^{-9} Pa^{-1} .

Abb. 5 zeigt die für $\eta_{p,opt}$ ermittelten Werte. Sie sind stark von der Konzentration abhängig. Für jede einzelne der untersuchten Lösungen ergibt sich jedoch eine nahezu konstante planare Dehnviskosität, unabhängig von der Dehnrates. Die Fehlerbalken beziehen sich nicht auf experimentelle Zufallsfehler (die etwas größer sein dürften), sondern ausschließlich auf die Unsicherheit in der Dehnrates $\dot{\epsilon}$. Die Linien mit der Beschriftung „ $4 \eta_0$ “ entsprechen dem Troutonschen Dehnströmungsverhalten.

$\eta_{p,opt}$ liegt in allen Fällen etwas niedriger als die Troutonsche planare Dehnviskosität, die dem Vierfachen der Ruhescherviskosität entspricht. Unter Berücksichtigung potentieller Fehlerquellen – wie ein z. B. ein etwas zu hoher k_e -Wert oder die Tatsache, daß Abweichungen von der planaren Dehnströmung in der Nähe der oberen und unteren Begrenzung des Vier-Rollen-Apparates entstehen – darf die Übereinstimmung aber insgesamt für rheologische Messungen als sehr gut bezeichnet werden.

5 Ausblick

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Rheo-Optik die Bestimmung einer planaren Dehnviskosität auch bei hohen Dehnrates erlaubt. Es zeigen sich dabei eine starke Konzentrationsabhängigkeit, aber eine geringe Dehnratesabhängigkeit. Die hier gezeigten ersten Messungen an der neuen Anlage stellen Ansätze dar, wichtige Informationen für großtechnische Verarbeitungsprozesse zu erhalten. Diese gilt es zukünftig weiter zu verfolgen.

Die Autoren danken ganz herzlich Dr. A. H. Kull für den Aufbau der ersten Vier-Rollen-Geometrie und der Bayer Faser GmbH für das Probenmaterial. Ferner gilt unser Dank dem „Fonds der Chemischen Industrie“ für die Unterstützung in Form eines Promotionsstipendiums sowie dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Unterstützung.



- [1] J. M. Dealy, *J. Rheol.* 38 (1994) 179
- [2] H. Janeschitz-Kriegl, „Polymer melt rheology and birefringence“, Springer-Verlag, Berlin, 1983, p. 6
- [3] J. Meißner et al., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 11 (1982) p. 221
- [4] J. Meißner, A. Demarmels, *Colloid Polym. Sci.* 264 (1986) p. 829
- [5] J. Meißner, J. Hostettler, *Rheol. Acta* 33 (1994) p. 1
- [6] J. Meißner, *Rheology* 95 (1995) p. 120
- [7] H. Münstedt in: A. Astarita, G. Marucci, L. Nicolais (Eds.), „Rheology“, Vol. 2, Plenum Press, New York 1980, p. 413
- [8] H. Münstedt, S. Middleman, *J. Rheol.* 25 (1981) p. 29
- [9] H. Münstedt, *Colloid Polym. Sci.* 259 (1981) p. 966
- [10] U. T. Reinhardt et al., *Macromol. Chem. Phys.* 196 (1995) p. 63
- [11] U. T. Reinhardt, „Rheo-mechanische und rheo-optische Charakterisierung wäßriger Biopolymerlösungen“, Verlag Shaker, Aachen 1995
- [12] W.-M. Kulicke, O. Arendt, *Applied Rheology* 7 (1997) p. 12
- [13] R. Cressely, R. Hocquart in: A. Astarita, G. Marucci, L. Nicolais (Eds.), „Rheology“, Vol. 2, Plenum Press, New York 1980, p. 377
- [14] S. J. Johnson, G. G. Frattini, G. G. Fuller, *J. Coll. Interf. Sci.* 104 (1985) p. 440
- [15] E. L. Meyer et al., *Macromolecules* 26 (1993) p. 54
- [16] U. T. Reinhardt et al., *Macromol. Chem. Phys.* 196 (1995) p. 63
- [17] D. G. Crowley et al., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 14 (1976) p. 1111
- [18] J. A. Odell et al., *Macromolecules* 23 (1990) p. 3092
- [19] G. G. Fuller, L. G. Leal, *J. Polym. Sci. Phys.* 19 (1981) p. 557
- [20] G. I. Taylor, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 146 (1934) p. 501
- [21] C. J. S. Petrie, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 34 (1990) p. 37
- [22] G. G. Fuller et al., *J. Fluid Mech.* 100 (1980) p. 555
- [23] J. J. L. Higdon, *Phys. Fluids A* 5 (1993) p. 274
- [24] O. Arendt, W.-M. Kulicke, *Angew. Makromol. Chem.*, submitted for publication
- [25] J. F. Trouton, *Proc. R. Soc. Lond. A* 77 (1906) p. 426
- [26] J. L. S. Wales, „The application of flow birefringence to rheological studies of polymer melts“, Delft University Press, 1976
- [27] H. Janeschitz-Kriegl, „Polymer melt rheology and flow birefringence“, Springer Verlag, Berlin 1983, p. 113

