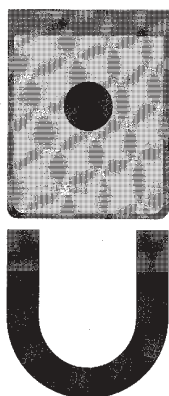


Das Magnetoviskosimeter: Von der Idee zum rheologischen Meßgerät

The Magnetoviscometer: From an Idea to a Rheological Instrument

Markus Gahleitner,
Rudolf Sobczak,
Austria/Linz



1 Entwicklung des Magnetoviskosimeters

Die Grundidee zum Magnetoviskosimeter (MVM) wurde aus der langjährigen Beschäftigung eines der Autoren mit magnetischen Meßmethoden und magnetischen Materialien geboren. Als Meßprinzip bot sich der Stokes'sche Kugelfallversuch an. Das Schwerfeld wird dabei im MVM durch ein inhomogenes Magnetfeld ersetzt, das auf die verwendeten ferromagnetischen Kugeln eine Zugkraft ausübt. Im Gleichgewicht mit dem viskosen Widerstand der Probe ergibt sich dann eine stationäre Geschwindigkeit (siehe Abb. 1), aus der die Viskosität berechenbar ist [1].

Diese Meßmethode bietet zwei Hauptvorteile:

- ♦ Im Magnetfeld können Kräfte bis zur (gegenwärtig) 300fachen Stärke des Schwerfeldes erzeugt werden; mit modernen Supraleitern wäre eine Erhöhung bis zu 10^5g möglich. Das erlaubt entweder kurze Meßzeiten oder die Erfassung sehr großer Viskositäten.
- ♦ Durch Variation des Feldes können sehr kleine Kugelgeschwindigkeiten (und damit Scherraten) erreicht werden. Damit kann praktisch in jedem Fall, eventuell noch in entsprechender Kombination mit dem Schwerfeld, der Bereich der Nullviskosität erreicht werden.

Die Messung der Kugelgeschwindigkeit erfolgte anfangs laseroptisch, und diese Möglichkeit besteht prinzipiell auch weiter. Sehr viele Polymere, vor allem technische Typen, sind jedoch nicht ausreichend transparent, daher mußte eine andere Detektion gefunden werden. Als einfache und doch genaue Methode bot sich das Induktionsprinzip an. Die Kugelbewegung wird dabei durch zwei Meßspulen erfaßt. Das Feld wirkt durch jede unmagnetische Zelle hindurch auf die ferromagnetische Stahlkugel, beziehungsweise diese auf die Detektionsspulen. Dies erlaubt den Bau von Druckzellen ohne Probleme mit Durchführungen und auch die Verwendung billiger Wegwerfzellen (einseitig geschlossene Rohre aus Messing oder unmagnetische

Ein neuartiges rheologisches Meßgerät, das Magnetoviskosimeter, erlaubt aufgrund seiner Konstruktion Messungen im Bereich niedrigster Scherraten bis zu sehr hohen Viskositäten. Die wesentlichen Anwendungen dieser Methode liegen in der Nullviskositätsbestimmung sowie in der Beobachtung von Vernetzungsvorgängen.

A novel rheological instrument allows measurements in the low shear rate region up to very high viscosities. The main applications of this method are zero shear viscosity determination and monitoring of crosslinking processes.

1 Development of the magnetoviscometer

The basic idea of the magnetoviscometer (MVM) was born out of one of the author's work over many years with magnetic measurements and magnetic materials. The principle of the Stokes' falling sphere experiment is well known. In the MVM, the gravitational field is replaced by an inhomogeneous magnetic field exerting a drag force on the ferromagnetic spheres used. Equilibrium

with the viscous resistance of the sample results in a stationary velocity (see figure 1) from which the viscosity may be calculated [1].

This method has two main advantages:

- ♦ A magnetic field can be up to 300 times stronger (at present) than the gravitational field. With new superconductors, fields up to 10^5g could be achieved allowing short measuring times or the measurement of very high viscosities.
- ♦ Very low sphere velocities (shear rates) can be attained by field variations. The zero shear viscosity region can therefore be reached in practically every case, if necessary, by the combined use of magnetic and gravitational fields.

The sphere velocity was initially determined with a laser and photodetector. Many polymers however, especially engineering types, are not sufficiently transparent and therefore another method had to be found. The inductive method presents itself as a simple and sensitive possibility. Motion of the sphere is monitored by two measuring coils. The field acts through every cell made of nonmagnetic material on the ferromagnetic steel sphere and the latter on the induction coils. This allows the construction of pressure cells without problems of sealing the connections into the cell. Cheap disposable cells (simple tubes of brass or nonmagnetic steel closed on one side with a screw-in lid), indispensable for crosslinking systems, may be used.

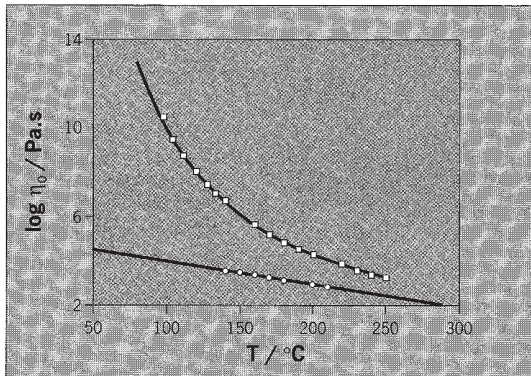


Abb. 3: Nullviskosität als Funktion der Temperatur-Meßpunkte MVM und Modellkurven; □ PS 165 H (BASF)/WLF-Modell, ○ PP Daplen PT55 (PCD Polymere)/Arrhenius-Modell

Fig. 3: Zero shear viscosity, measuring points MVM and model fit; □ PS 165H (BASF)/WLF model, ○ PP Daplen PT55(PCD Polymers)/Arrhenius fit

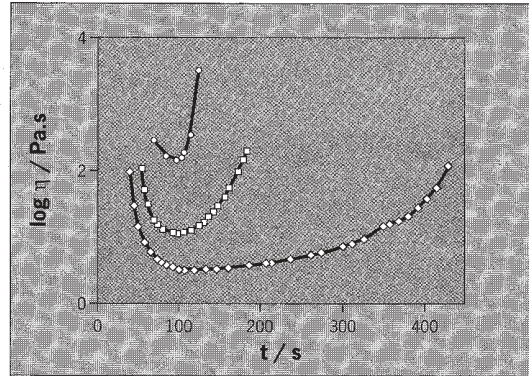


Abb. 4: Einfluß der Härterkonzentration auf das Vernetzungsverhalten eines thermohärtenden Epoxidharzes unter identischen Prozeßbedingungen; x - 2 %, + - 3 %, * - 4 % Härter, isotherme Härtung bei 160 °C

Fig. 4: Influence of the hardener concentration on the curing behaviour of a thermally curing epoxy resin under identical processing conditions; x - 2 %, + - 3 %, * - 4 % hardener, isothermal curing at 160 °C

2.2 Temperatur-Verschiebung

Einer der Vorteile der weitverbreiteten Bestimmung linear viskoelastischer Eigenschaften liegt in der Anwendbarkeit des Zeit/Temperatur-Superpositionsprinzips. So gilt etwa für den Speicher- und Verlustmodul [5]

$$G'(\omega a_T, T) = G'(\omega T_0) b_T$$

$$G''(\omega a_T, T) = G''(\omega T_0) b_T$$

wobei a_T der Temperatur-Verschiebungsfaktor ist und $b_T = \rho(T_0) T_0 / \rho(T) T$ gilt. Der Faktor a_T kann nun auch aus der Temperaturabhängigkeit der Nullviskosität gemäß

$$a_T = \eta_0(T) / \eta_0(T_0)$$

bestimmt werden. Wird nun zuerst mit Hilfe der Superposition aus Modulmessungen bei verschiedenen Temperaturen eine Masterkurve in einem weiten Frequenzbereich ermittelt, so kann diese mit Hilfe von Nullviskositäts-Daten bzw. daraus berechneten Parametern eines Arrhenius-(Exponential-) oder Williams/Landel/Ferry-(WLF)-Modellansatzes auch zu Temperaturen verschoben werden, bei denen eine direkte Messung nicht mehr möglich ist. Hier wirkt sich der weite Viskositäts-Meßbereich des MVM sehr günstig aus, wie Abb. 3 zeigt.

2.3 Vernetzende Systeme

Die Verarbeitung von thermohärtenden Polymersystemen erfordert eine genaue Kenntnis des rheologischen Verhaltens der Harze beim Härtungsvorgang. Das MVM erlaubt durch seinen Aufbau (Einweg-Meßzelle, schnelles Temperierungssystem mit Möglichkeit zur Reproduktion von Temperaturverläufen im Prozeß, weiter Viskositätsbereich) die direkte Verfolgung des Viskositätsverlaufes unter Prozeßbedingungen. Damit ist die Untersuchung verschiedener Einflüsse wie etwa

- ♦ Temperaturprogramm,
- ♦ Härter- und Beschleunigerkonzentration sowie
- ♦ Vorhärtung

auf den Prozeß möglich [6].

2.2 Temperature Shift

One advantage of the widely used determination of the linear viscoelastic properties is the applicability of the time-profile temperature superposition principle. For example, the following equations are valid for the storage and loss module [5]:

$$G'(\omega a_T, T) = G'(\omega T_0) b_T$$

$$G''(\omega a_T, T) = G''(\omega T_0) b_T$$

where a_T is the temperature shift factor and $b_T = \rho(T_0) T_0 / \rho(T) T$. The factor a_T can also be determined from the zero shear viscosity according to if now a master curve of the modules is determined from measurements at several temperatures using superposition, this curve can be shifted to temperatures not directly accessible to measurements using zero shear viscosities or the parameters of an Arrhenius (exponential) or Williams/Landel/Ferry (WLF) model equation determined from these data. Here the wide viscosity range of the MVM is extremely favourable, as can be seen from figure

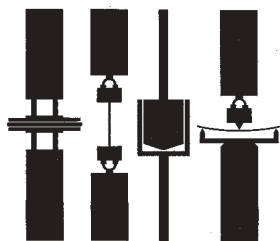
2.3 Crosslinking systems

The processing of thermally curing polymer systems requires an exact knowledge of the rheological behaviour during the curing process. Because of its design (disposable measuring cell, quick heating-system able to reproduce the temperature profile of the process, wide viscosity range), the MVM provides direct monitoring of the curing process under processing conditions. The effect of various parameters such as

- ♦ temperature program
- ♦ concentration of hardener and accelerator
- ♦ prehardening

on the process can be investigated [6].

Rheologische Meßgeräte



Rheometrics®

– der Gerätehersteller
mit 20 Jahren
Applikationserfahrung
in Rheologie.

Rheometrics Europe
Hahnstraße 70
D-6000 Frankfurt/Main 71
Tel.: (069) 6 66 68 36

Rheometrics UK
62 St. Judes Road
Englefield Green
Surrey TW20 0BU
U. K.
Tel. (0784) 43 96 95

Rheometrics France
Espace Descartes
7, rue Albert Einstein
Champs-sur-Marne
F-77436 Marne-la-Vallée
Cédex 2
Tél.: (1) 64 68 55 21
Fax: (1) 64 68 28 01

Abb. 4 zeigt beispielhaft den Einfluß der Härterkonzentration auf den Vernetzungsprozeß.

Figure 4 shows an example of the influence of the hardener concentration on the curing process.

3 Ausblick auf weitere Entwicklungen

Eine aufgrund des Prinzips der berührungslosen Kraftaufbringung und Messung naheliegende Weiterentwicklung des MVM liegt in der Messung unter erhöhtem Druck. Dies erscheint auch interessant, weil gerade bei modernen Prozessen mit hohen Verarbeitungsgeschwindigkeiten die Druckabhängigkeit rheologischer Eigenschaften eine zunehmende Rolle spielt.

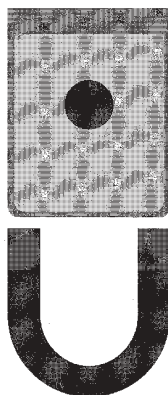
Abgesehen davon soll durch eine Verfeinerung des Meßsystems (bessere Ortsauflösung) eine Erweiterung des Meßbereichs erreicht werden. Prinzipielle Überlegungen bestehen außerdem zum Einsatz des Meßprinzips in einer Online-Anordnung.



3 Future developments

A further development which seems obvious from the applied principle of non-contact transmission and detection is the measurement of viscosity at elevated pressure. This is interesting because the pressure dependence of viscosity is increasingly important in modern high speed processing systems.

Apart from that, a more sophisticated detection system will be used for expanding the measuring range through improved resolution. Basic considerations also exist for applying the measuring principle in an online-setup.



- [1] R. Sobczak, Rheol. Acta 25 (1986), p. 75-81
- [2] M. Gahleitner, G. Bihlmayer, R. Sobczak, Kunststoffe 81 (1991), p. 651-653
- [3] M. Gahleitner, R. Sobczak, J. Phys.: E: Sci. Instr. 21 (1988), p. 1074-79
- [4] C.A. Hieber, H.H. Chiang, Rheol. Acta 28 (1989), p. 321-332
- [5] R.B. Bird, R.C. Armstrong, O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 1, J. Wiley & Sons, NY 1987
- [6] Ch. Schrempf, R. Sobczak, Kunststoffe, in print