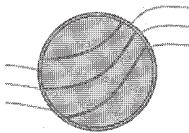


Empirische Fließkurven-Interpretation von Poly(ethylenoxid)-Lösungen

Empirical flow curve interpretation of polyethylene oxide solutions

Josef Schurz,
Pradip Patil
und Julius Pfranger
Graz, Austria



Molekulargewicht und Lösungskonzentration

Es hat sich gezeigt, daß die charakteristischen Größen der Fließkurve mit den Eigenschaften der gelösten Moleküle sowie mit deren Lösungszustand im Zusammenhang stehen; das Auffinden solcher Zusammenhänge ist Aufgabe der Strukturrheologie [3]. Freilich kommt diese nur dann zu profunden Aussagen, wenn systematische Messungen eines Stoffes mit Variation von Molekulargewicht und Konzentrationen vorliegen. In vielen Fällen ist das jedoch nicht der Fall; und der Praktiker ist darauf angewiesen, aus einer vorliegenden Fließkurve Abschätzungen über die Lösungsstruktur seines Systems zu machen. In dieser Arbeit sollen solche Möglichkeiten diskutiert und am Beispiel von Poly(ethylenoxid)-Lösungen demonstriert werden.

1 Einleitung

Für den Materialwissenschaftler sind rheologische Messungen kein Selbstzweck. Er benutzt sie vielmehr, um Informationen über die untersuchten Stoffe, wie Moleküleigenschaften oder deren Zustand in Lösung oder Schmelze, zu erhalten. Zu diesem Zweck nimmt er die Fließkurve auf, d.h. er mißt die scheinbare Viskosität η' als Funktion der Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\gamma}$. Fließkurven haben im allgemeinen die in der Abb. 1a gezeigte Gestalt. Ihre charakteristischen Größen sind:

- η_0 : die Null-Viskosität (Viskosität bei verschwindender Deformationsgeschwindigkeit; erster Newton'scher Bereich)
- $\dot{\gamma}_c$: die „kritische“ Deformationsgeschwindigkeit, bei der sich erstmalig ein Absinken der Viskosität η' von η_0 bemerkbar macht.
- $\dot{\gamma}^*$: der Wendepunkt der Fließkurve
- η_∞ : die konstante Viskosität bei sehr hohen Werten der Deformationsgeschwindigkeit (zweiter Newton'scher Bereich)

Wir definieren die scheinbare Scherviskosität η' als das Verhältnis von Schubspannung τ (eigentlich τ_{12}) und Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ (eigentlich $\dot{\gamma}_{12}$). Wenn η' von $\dot{\gamma}$ abhängt, ist ein ungleiches $\dot{\gamma}$ je nach Viskosimetergeometrie zu berücksichtigen. Daher muß man an der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ Korrekturen anbringen, die den Wert am Kapillarenrand bzw. am Rand des antreibenden Zylinders bei Rotationsviskometern ergeben. Entsprechende Formeln sind in der einschlägigen Literatur angegeben [1]; häufig sind diese Kor-

Molecular weight and solution concentration

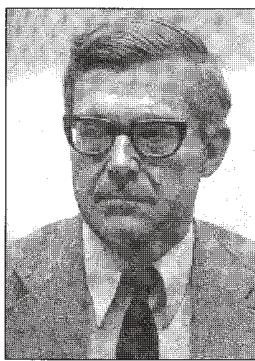
It has been shown that the characteristic quantities of the flow curve are related to the properties of the dissolved molecules, as well as their state of solution. The discovery of such interrelationships is the task of structural rheology [3]. The method is, of course, useful only if a material has been systematically investigated under conditions of varying molecular weight and concentration. In many cases, however, this is not the case, and it is necessary to guess details of the solution structure from an existing flow curve. The present paper discusses such possibilities, with special reference to polyethylene oxide solutions.

1 Introduction

For the scientist studying materials, rheological determinations are by no means an end in itself but are used to obtain information about the materials under investigation or their state in solution or melt. For this purpose he produces a flow curve, i.e. he determines the apparent viscosity η' as a function of the deformation rate $\dot{\gamma}$. Flow curves generally have the form shown in Fig. 1a. Its characteristic quantities are as follows:

- η_0 : the viscosity at zero shear rate (first Newtonian region).
- $\dot{\gamma}_c$: the „critical“ deformation rate, at which a drop of viscosity η' from η_0 becomes apparent.
- $\dot{\gamma}^*$: the point of inflection of the flow curve.
- η_∞ : the constant viscosity at very high deformation rates (second Newtonian region).

We define the apparent shear viscosity η' as the ratio of shear stress τ (actually τ_{12}) and the deformation rate $\dot{\gamma}$ (actually $\dot{\gamma}_{12}$). If η' depends on $\dot{\gamma}$, an uneven $\dot{\gamma}$ must be taken into account, depending on the viscometer geometry. It is therefore necessary to correct the shear rate $\dot{\gamma}$, which yield the value at the capillary edge or at the edge of the driving cylinder in the case of rotational viscometers. The appropriate formulae are given in the published literature [1], but these corrections are often already included in the program for evaluating the determinations, e.g. the Weissenberg-Rabinowitsch correction for capillary determinations. The critical deformation rate $\dot{\gamma}_c$ is usually



Prof. Dr. Josef Schurz

geb. 1924, studierte in Graz Chemie und Pharmazie und promovierte 1951. Anschließend hatte er Forschungspositionen in Brooklyn (USA) und in der Deutschen Industrie inne. Nach der Habilitation in Graz (1958) folgten Professuren in Graz, Darmstadt und wieder Graz, wo er derzeit Vorstand des Instituts für Physikalische Chemie ist. Er ist Gründer und Obmann der Arbeitsgruppe Rheologie der Gesellschaft Österreichischer Chemiker, Mitglied der Österreichischen Akademie der Wissenschaften und Fellow der International Academy of Wood Science.

born in 1924, studied chemistry and pharmacy in Graz and was awarded a PhD in 1951. He subsequently held research posts in Brooklyn (USA) and in German industry. A lectureship in Graz (1958) was followed by chairs in Graz, Darmstadt and, again, Graz where he currently heads the Institute of Physical Chemistry. He is the Founder and Representative of the Rheological Working Group of the Society of Austrian Chemists, Member of the Austrian Academy of Sciences and Fellow of the International Academy of Wood Science.

Finally, the dependence of the slope at the point of inflection on concentration was investigated. Fig. 9 shows a graph of $(1/n)_1$ (for $\hat{\gamma}$) vs. c . There are numerous straight lines with different slopes k_s , which all end up in the origin, in accordance with the empirical formula. The

slopes k_s also give a straight line with the slope x if one plots it on a double log scale against the molecular weight, so that one can further expand the scaling formula:

$$\frac{1}{n} = 1 + k_s^0 \cdot M^x \cdot c$$

These data therefore indicate that the determinations are in very good agreement with the empirical scaling law. They can therefore be used in the measured range in order to determine the molecular weight from flow curves. Unfortunately, it has not yet proved possible to represent the dependence on molecular weight and on concentration in just a single formula. Experiments have been described, involving displacement factors [9], but it has not yet proved possible to arrive at a convincing solution of this problem.

The reciprocal values of γ'_c , which represent a measure for the longest relaxation time θ' , lie in the range of between 0.1 and 1 second, which are reasonable figures. These results are further proof that the reciprocal of the critical deformation rate really is a measure for the longest relaxation time, i.e. it represents this directly or at least is very similar to it. Here one also refers to the „viscometrically longest relaxation time“. This is, at the same time, a measure for the molecular weight M , although it is not certain with which exponent of M it scales. Various theoretical equations have been proposed to try to solve this problem, but far too few experimental findings are as yet available.

It was, unfortunately, not possible to find out how the parameter η_{∞} is related to the molecular weight. The results of various determinations indicate that the assumption that η_{∞} is independent of the molecular weight [10] is not valid. Experimental investigations of this question would be very interesting and would certainly give further information about the state of solution.

Rh

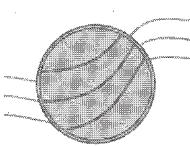
Steigungen 4,0 bis 5,4 für η_0 , 1,6 bis 2,3 für $\hat{\gamma}$, und 2,0 bis 2,5 für γ'_c .

Zuletzt wurde noch die Konzentrationsabhängigkeit der Steigung im Wendepunkt getestet. In Abb. 9 ist $(1/n)_1$ (für $\hat{\gamma}$) gegen c aufgetragen. Es finden sich zahlreiche Gerade mit verschiedener Steigung k_s , die alle in den Ursprung münden, wie es der empirischen Formel entspricht. Auch die Steigungsmaße k_s ergeben eine Gerade mit der Steigung x , wenn man sie doppelt logarithmisch gegen das Molekulargewicht aufträgt, so daß man die Skalierungsformel erweitern kann:

$$\frac{1}{n} = 1 + k_s^0 \cdot M^x \cdot c$$

Man kann diesen Daten somit entnehmen, daß die Messungen sehr gut den empirischen Skalierungsge setzen entsprechen. Diese können daher im vermessenen Bereich benutzt werden, um aus Fließkurven das Molekulargewicht zu ermitteln. Leider ist es bisher nicht gelungen, die Abhängigkeit sowohl vom Molekulargewicht als auch von der Konzentration in einer einzigen Formel zu berücksichtigen. Es wurden zwar Versuche beschrieben, mit Verschiebungsfaktoren zu arbeiten [9], doch gelang es noch nicht, zu einer überzeugenden Lösung dieses Problems zu kommen.

Die Reziprokwerte von γ'_c , die ein Maß für die größte Relaxationszeit θ' darstellen, liegen im Bereich von 0,1 bis 1 sec, weisen also vernünftige Werte auf. Diese Resultate sind eine weitere Bestätigung dafür, daß der Kehrwert der kritischen Deformationsgeschwindigkeit tatsächlich ein Maß für die längste Relaxationszeit ist, also entweder dieser direkt entspricht oder ihr zumindest sehr ähnlich ist; man spricht auch von der „viskosimetrischen längsten Relaxationszeit“. Diese ist zugleich auch ein Maß für das Molekulargewicht M , wenngleich noch nicht sicher ist, mit welcher Potenz von M sie skaliert. Um diese Frage zu lösen, liegen zwar eine Reihe theoretischer Ansätze, aber noch viel zuwenig experimentelle Befunde vor.





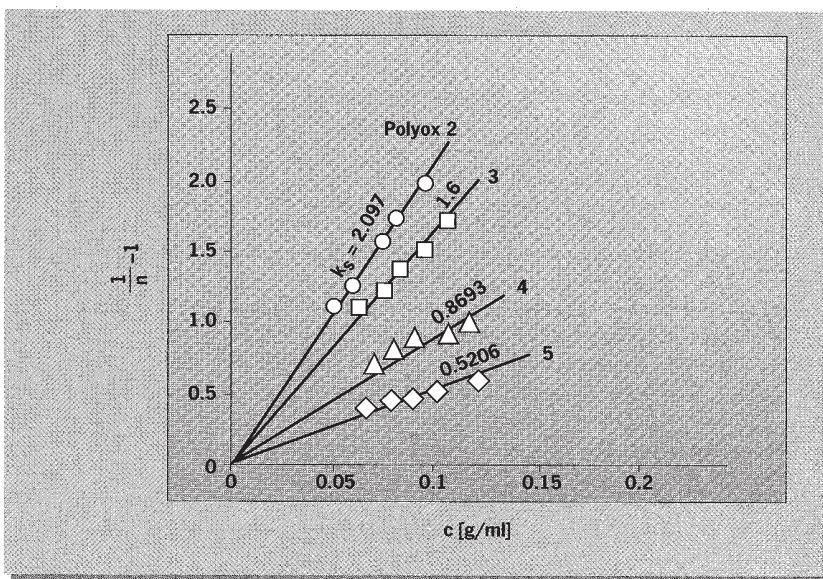
- [1] J. Schurz: "Viskositätsmessungen an Hochpolymeren", Berliner Union Kofihammer, Stuttgart 1972
- [2] P.J. Carreau, Trans. Soc. Rheol. 16 (1972), p. 99-127
- [3] J. Schurz: "Struktur-Rheologie", Berliner Union Kohlhammer, Stuttgart 1974
- [4] J. Schurz, Progr. Polym. Sci. 16 (1991), p. 1-53
- [5] S.F. Edwards: "Molecular Fluids", New York 1976
- [6] J. Schurz, Cell. Chem. Technol. 11 (1977), p. 3-28
- [7] F. Bueche: "Physical Properties of Polymers", New York 1962
- [8] J. Schurz, J. Polym. Sci. C28 (1990), p. 141-145
- [9] J. Schurz, M. Marx-Figini, B. Müller und F. Rex-Gonzales, J. Appl. Polym. Sci. 44 (1992), p. 1657-1661
- [10] W. Graessley, Adv. Polym. Sci. 47 (1982), p. 67-117

Leider konnte nicht der Frage nachgegangen werden, wie der Parameter η_{∞} mit dem Molekulargewicht zusammenhängt. Verschiedene Messungen weisen darauf hin, daß die Annahme, η_{∞} sei unabhängig vom Molekulargewicht [10], nicht zutrifft. Experimentelle Untersuchungen zu dieser Frage wären sehr interessant und würden sicher weitere Hinweise über den Lösungszustand ergeben.



Abb. 9:
Skaliergesetz für die Steigung $[(1/n)-1]$ vs. c

Fig. 9:
Scaling law for the slope $[(1/n)-1]$ vs. c



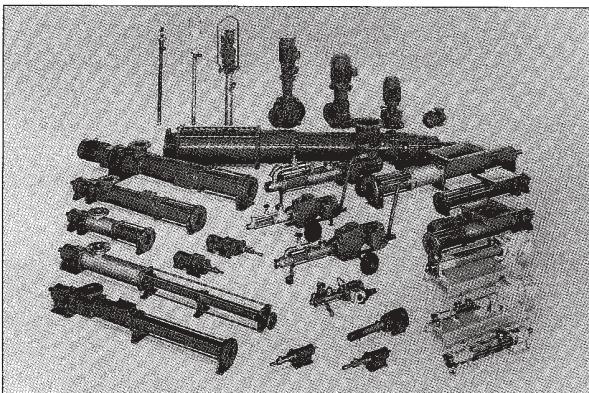
Kennziffern-Service
Reader-Service



Kennziffern-Service
Reader-Service



NEMO®Pumpen.



Das vielseitige
Pumpenkonzept
von Netzsch
für alle Bereiche
der Industrie.

Stellen Sie uns Ihr Förderproblem zur Aufgabe – die optimale Lösung wird uns eine Verpflichtung sein.
Ausführliche Informationsunterlagen senden wir Ihnen nach Anforderung gerne zu.
Netzsch-Mohnopumpen GmbH
Liebigstraße 28, Postfach 1120
D-8264 Waldkraiburg, Bayern
Telefon 08638/63-0, Fax 67999
Telex 56421

NETZSCH

® NEMO: Eingetragenes Warenzeichen
der NETZSCH MOHNOPUMPEN GMBH

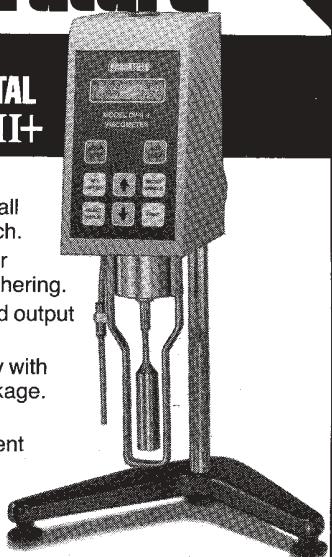
Simultaneous measurement of

Viscosity & Temperature

NEW

with the new
BROOKFIELD DIGITAL VISCOMETER DV-II+

- Continuously senses, calculates and displays all test information at a touch.
- 18 rotational speeds for comprehensive data gathering.
- Provides fully formatted output to Brookfield printer.
- Computer compatibility with enhanced software package.
- User-friendly key pad operation for all instrument parameters.
- Available in all Brookfield models.



Call or send for brochure.

BROOKFIELD

617-344-4310 • FAX: 617-344-7141 • 800-628-8139 (US ex MA)

BROOKFIELD ENGINEERING LABS INC.
Dept VT 240 Cushing Street,
Stoughton MA 02072-2398

This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website
<http://www.appliedrheology.org> | 173

This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website
<http://www.appliedrheology.org>