

Durch Messen rheologischer Stoffwertfunktionen lassen sich die bei kunststofftechnischen Prozessen gewollt oder ungewollt eintretenden Änderungen polymerer Strukturparameter wie Molmasse, Molmasseverteilung, Verzweigungsgrad und Seitenkettencharakteristik nachweisen und teilweise auch quantifizieren. Neben der Scherviskosität stellt insbesondere der erste Normalspannungskoeffizient eine geeignete Funktion dar, um derartige Stoffmodifikationen nachzuweisen. Ausgehend von bereits bekannten Kapillarrheometer-Systemen wurde deshalb ein neues, zur simultanen Messung der Viskosität und des ersten Normalspannungskoeffizienten im technologisch wichtigen Schergeschwindigkeitsbereich befähigtes Bogenspalt-Kapillarrheometer-System entwickelt und unter Verwendung ausgewählter Thermoplastschmelzen erprobt.

1 Kunststoffschmelzen als viskoelastische Flüssigkeiten

Die rheologischen Eigenschaften einer Flüssigkeit werden durch ihren molekularen Aufbau festgelegt. Wird einer Flüssigkeit ein Verformungsvorgang permanent aufgeprägt, so treten in ihr Spannungen auf, die von ihrem strukturellen Aufbau abhängen. Kunststoffschmelzen bestehen aus langen, mehr oder weniger stark verzweigten und ineinander verhakten oder verschlauferten Makromolekülen, die zu einem viskoelastischen Stoffverhalten führen.

Bei der Ermittlung rheologischer Stoffwertfunktionen muß berücksichtigt werden, daß ihre Definitionsgleichungen eng an die rheologische Versuchsführung gekoppelt sind. Am einfachsten können derartige rheologische Stoffwertfunktionen in der sogenannten stationären Scher-(oder Schichten-)Strömung definiert werden. In diesem Fall lassen sich drei rheologische Stoffwertfunktionen definieren, mit denen der Spannungszustand in der viskoelastischen Flüssigkeit beschrieben werden kann. Sie sind im allgemeinen von der Deformationsgeschwindigkeit, der Temperatur und dem Druck abhängig.

Der gesamte Spannungszustand – s. Gleichung (1) – in der einer stationären Scherströmung unterworfenen viskoelastischen Flüssigkeit ist durch drei Spannungskomponenten, nämlich durch die Schubspannung τ_{21} – Gleichung (2) – sowie durch die erste $N_1 = (\tau_{11} - \tau_{22})$ – Gleichung (3) – und die zweite Normalspannungsdifferenz $N_2 = (\tau_{22} - \tau_{33})$ – Gleichung (4) – eindeutig bestimmt. Im allgemeinen sind diese drei Spannungen

By measuring rheological material functions of polymers, the changes of properties such as molecular weight, molecular weight distribution, degree of branching and side chain characteristics undergo during processing can be demonstrated and, in certain instances, quantified. Besides shear viscosity, the first normal stress coefficient is a suitable function for demonstrating such changes in properties. A new instrument – called a “curved slit rheometer” – has therefore been developed, based on the well known capillary rheometer, which is capable of simultaneously measuring viscosity and the first normal stress coefficient in the technologically important shear rate range. The new instrument was tried out with a number of selected thermoplastic melts.

1 Polymer melts as viscoelastic liquids

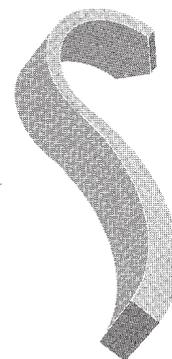
The rheological properties of a liquid are determined by its molecular structure. If a liquid is subjected to permanent deformation, stresses will occur, which depend on the liquid's structure. Polymer melts consist of long, more or less highly branched and entangled macromolecules which cause viscoelastic material behaviour.

In determining rheological material functions one must remember that their definition equations are closely linked to rheological tests. Such rheological material functions can best be defined by the so-called steady shear (or laminar) flow. In this case, three rheological material functions can be defined, with which the state of stress in the viscoelastic fluid can be described. They are generally dependent upon deformation rate, temperature and pressure.

The total state of stress, see equation (1), in the viscoelastic fluid subjected to steady shear flow is governed by three stress components, namely shear stress τ_{21} – equation (2) – as well as by the first $N_1 = (\tau_{11} - \tau_{22})$ – equation (3) and the second normal stress difference $N_2 = (\tau_{22} - \tau_{33})$ – equation (4). These three stresses or stress differences are generally functions of the shear rate [1].

The stress components acting a volume element of a viscoelastic fluid that is subjected to steady shear flow, are shown in Fig. 1, using a Cartesian coordinate system. The shear stress can be established taking into account the definition equation of shear viscosity according to equation (5), η representing the shear rate-dependent viscosity.

K. Geiger,
Stuttgart, Germany



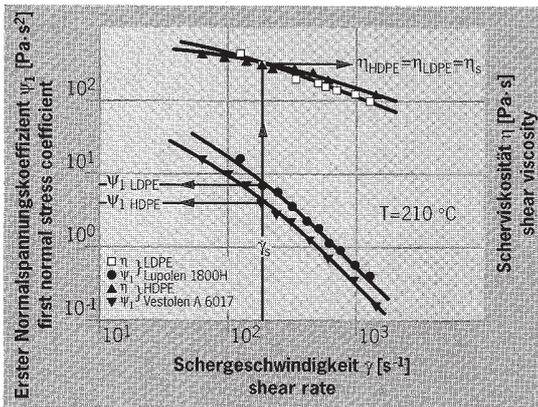


Abb. 5: Vergleich der Scherviskosität und des ersten Normalspannungskoeffizienten von zwei Polyethylenschmelzen (LDPE, Lupolen 1800 H und HDPE, Vestolen A 6017, T = 210 °C)

Fig. 5: Comparison of shear viscosity and the first normal stress coefficient of two polyethylene melts (LDPE, Lupolen 1800 H and HDPE, Vestolen A 6017, at 210 °C)

des Vollausschlages) hinreichend genau, um die Differenzdrücke Δp sicher erfassen zu können. Dabei ergibt sich aber das Problem der Drucksignalübertragung auf die Meßmembran eines derartigen Druckaufnehmers. Die Problemlösung wurde in dem hydraulischen Übertragungssystem gefunden [2].

Die beiden an der Differenzdruckmeßstelle an der Bogenspaltaußen- und Innenwand anstehenden Absolutdrücke werden mittels einer niederviskosen, inkompressiblen und hochtemperaturbeständigen sowie gegen Polymere chemisch indifferenten Hydraulikflüssigkeit auf die beiden Seiten der Differenzdruckaufnehmermembran übertragen. Somit hebt sich das Druckniveau an der Differenzdruckmeßstelle auf und der Differenz-Druckaufnehmer registriert lediglich die Druckdifferenz zwischen der Innen- und der Außenwand des Bogenspaltes.

Die mit dem Bogenspalt-Kapillarrheometer gemessene Viskosität und der erste Normalspannungskoeffizient von Polymerschmelzen und -lösungen wurden sowohl mit anderweitig gemessenen Werten (z. B. mittels Hochdruck-Kapillarrheometer, Kegel-Platte-System) [2, 5, 6] als auch mit Modellrechnungen, die das nicht-linear-viskoelastische Verhalten von Polymernetzwerken beschreiben [5, 6], verglichen. Die Übereinstimmung war in allen Fällen zufriedenstellend. Ferner wurde die Temperaturinvarianz der ersten Normalspannungsdifferenz als Funktion der Schubspannung mit dem Bogenspalt-Kapillarrheometer gezeigt und somit die gute Reproduzierbarkeit der simultanen Messung von η ($\dot{\gamma}$) und ψ_1 ($\dot{\gamma}$) mit diesem Meßsystem bestätigt [2].

4 Einfluß der molekularen Struktur auf die Scherviskosität und den ersten Normalspannungskoeffizienten

Viskose und elastische Eigenschaften ungefüllter homogener Polymerschmelzen sind im wesentlichen durch Aufbau und Struktur ihrer Makromoleküle festgelegt. Nun sollen einige experimentelle Ergebnisse, die mit dem neuentwickelten Bogenspalt-Kapillarrheometer (BKR) von ausgewählten und teilweise hinsichtlich ihrer molekularen Strukturparameter verschiedenen Polymertypen bestimmt wurden, vorgestellt werden. Im folgenden werden die Funktionen η ($\dot{\gamma}$), ψ_1 ($\dot{\gamma}$) und N_1 (τ) von Polymerschmelzen mit unterschiedlichem Struktur-aufbau näher untersucht.

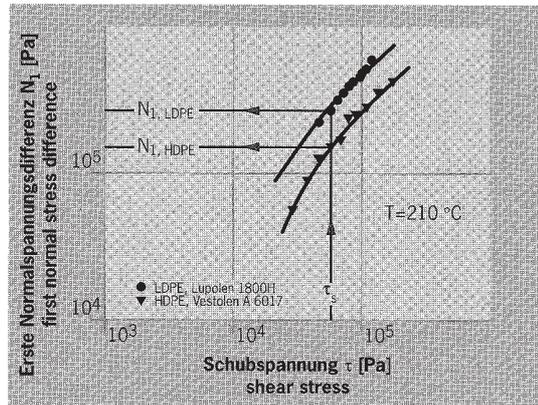


Abb. 6: Vergleich der ersten Normalspannungsdifferenz gegen die Schubspannung von zwei Polyethylenschmelzen (LDPE, Lupolen 1800 H und HDPE, Vestolen A 6017, T = 210 °C)

Fig. 6: Comparison of the first normal stress difference with the shear stress of two polyethylene melts (LDPE, Lupolen 1800 H and HDPE, Vestolen A 6017 at 210 °C)

pressure difference between the inside and the outside wall of the curved slit.

The viscosity and the first normal stress coefficient of polymer melts and solutions measured with the curved slit capillary rheometer, were compared with the figures obtained using other instruments (such as the high pressure capillary rheometer, cone-plate system) [2,5,6] as well as with model calculations which describe the non-linear-viscoelastic behaviour of polymer networks [5,6]. In all cases there was good agreement. The curved slit capillary rheometer was also used to demonstrate the temperature invariance of the first normal stress difference as a function of shear stress, thereby confirming the satisfactory reproducibility of the simultaneous measurement of η ($\dot{\gamma}$) and ψ_1 ($\dot{\gamma}$) with this measuring system [2].

4 Effect of molecular structure on shear viscosity and the first normal stress coefficient

The viscous and elastic properties of unfilled homogeneous polymer melts are essentially governed by the structure of their macromolecules. We shall now discuss some of the results obtained with this new curved slit capillary rheometer in tests on various polymers with different molecular structures. The functions η ($\dot{\gamma}$), ψ_1 ($\dot{\gamma}$) and N_1 (τ) of polymer melts with different structures are examined in more detail.

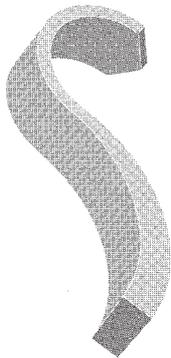
The first normal stress difference as the function of shear stress represents, as already mentioned, a characteristic of the elastic properties of the polymer melt. As Fig. 1 shows, it expresses which first normal stress difference is produced in the case of a given shear stress in a steady shear flow. For a polymer melt or solution the first (and second) normal stress differences will be the higher at a given shear stress the more "elastic" the test substance under investigation.

Tabelle 1:
Molekulare Strukturparameter von zwei verschiedenen Polyethylenschmelzen (LDPE und HDPE)

| Polymertyp: | \bar{M}_w [g·mol ⁻¹] | \bar{M}_w/\bar{M}_n [-] | Verzweigungsgrad: |
|-------------------------|---------------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| LDPE Lupolen 1800 H | 470.000 | 22 | stark verzweigt |
| HDPE Vestolen A 6017 | 63.600 | 4 | wenig verzweigt linear |

Table 1:
Molecular structure parameters of two different polyethylene melts (LDPE and HDPE)

| Polymer type: | \bar{M}_w [g·mol ⁻¹] | \bar{M}_w/\bar{M}_n [-] | Degree of branching: |
|-------------------------|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| LDPE Lupolen 1800 H | 470.000 | 22 | highly branched |
| HDPE Vestolen A 6017 | 63.600 | 4 | little branching linear |



Die erste Normalspannungsdifferenz als Funktion der Schubspannung bedeutet gleichzeitig, wie bereits erwähnt, ein Charakteristikum bezüglich der elastischen Eigenschaften der Kunststoffschmelze. Wie in Abb. 1 verdeutlicht, drückt sie aus, welche erste Normalspannungsdifferenz im Falle einer fest vorgegebenen Schubspannung in einer stationären Scherströmung entsteht. Für eine Polymerschmelze oder -lösung werden sich um so höhere erste (und zweite) Normalspannungsdifferenzen bei einer bestimmten Schubspannung einstellen, je „elastischer“ die betrachtete Testsubstanz ist.

Abb. 5 zeigt den Vergleich der mit dem Bogenspalt-Kapillarrheometer gemessenen Scherviskosität und der ersten Normalspannungskoeffizienten einer LDPE-(Lupolen 1800 H) und einer HDPE-(Vestolen A 6017)-Schmelze. Eine Verschiebung der beiden Viskositätskurven unter Anwendung des Verschiebungsprinzips bei dem Winkel -45° kann nicht durchgeführt werden. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß sich die beiden Polyolefine in ihrer molekularen Struktur grundlegend voneinander unterscheiden (s. Strukturparameter in Tabelle 1). Das verhältnismäßig hochmolekulare LDPE hat eine breite Molmasseverteilung, seine Molekülketten sind stark verzweigt. Die HDPE-Schmelze besteht dagegen aus weitgehend unverzweigten, sogenannten „linearen“ Fadenmolekülen mit einer niedrigeren Molmasse und einer wesentlich engeren Molmasseverteilung.

Noch deutlicher kommt der Unterschied bezüglich der elastischen Eigenschaften der beiden hochviskosen Schmelzen zum Ausdruck, wenn man die erste Normalspannungsdifferenz über der Schubspannung aufträgt (s. Abb. 6). Diesem Diagramm ist unmittelbar zu entnehmen, daß nicht nur für die Schubspannung $\tau_s = \eta_s \cdot \dot{\gamma}_s$, sondern auch für beliebige andere Schubspannungswerte die LDPE-Schmelze deutlich „elastischer“ ist als der HDPE-Typ. Der Grund für diese höhere „Elastizität“ der LDPE-Schmelze liegt in dem vergleichsweise höheren Verzweigungsgrad der Molekülketten dieses Polymertyps. 

Fig. 5 compares the shear viscosity and the first normal stress coefficient of an LDPE (Lupolen 1800 H) and an HDPE (Vestolen A 6017) melt measured with the curved slit capillary rheometer. A shift of the two viscosity curves by -45° cannot be carried out and this is understandable if one considers that the two polyolefins used have different molecular structures (see structural parameters in Table 1). The relatively high molecular weight LDPE has a broad molecular weight distribution and is highly branched. The HDPE melt, on the other hand, largely consists of unbranched, so-called linear thread-like molecules with a lower molecular weight and a much narrower molecular weight distribution.

The difference in the elastic properties of the two high-viscous melts is even more apparent when one plots the first normal stress difference against shear stress (see Fig. 6). This clearly shows that the LDPE melt is distinctly more “elastic” than the HDPE melt, not only for the shear stress $\tau_s = \eta_s \cdot \dot{\gamma}_s$, but also for any other shear stress values. The reason for the higher “elasticity” of the LDPE melt is the fact that the molecule chains of this material are more branched. 



- [1] Coleman B.D., Markovitz H., Noll W.: „Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids“, Springer Verlag, Berlin (1966)
- [2] Geiger K.: „Bogenspalt-Kapillarrheometer zur Ermittlung viskoser und elastischer Eigenschaften von Kunststoffschmelzen“, Dissertation, Universität Stuttgart (1986)
- [3] Geiger K., Kühnle H., Rheol. Acta 23 (1984), p. 355
- [4] Fritz H.G., Kunststoffe 75 (1985), p. 785
- [5] Ruoff M.: „Vergleich von rheologischen Zustandsgleichungen für Polymerschmelzen“, Poster am 12. Stuttgarter Kunststoffkolloquium 1991, Posterbeitrag P7
- [6] Schäffer J., Wagner M.H.: „Nonlinear Strain Measures for Extensional and Shearing Flows of Polymer Melts“, Theoretical and Applied Rheology, Proc. Xth Int. Congr. on Rheology, Brussels (1992), p. 109