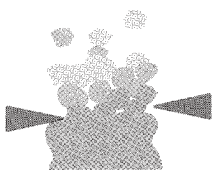


Einfluß der viskoelastischen Fließfunktionen auf den Schmelzindex

Influence of the Viscoelastic Functions on the Melt Index

Wolfgang Gleible,
Karlsruhe,
Germany



1 Die Viskositätsfunktion

1.1 Viskos ähnliche Flüssigkeiten

Die Quantifizierung der apparativen Einflüsse des Schmelzindexprüfgerätes auf die Durchflußmenge zeigen die prinzipiellen Probleme zur Berechnung übertragbarer Viskositäten aus den Schmelzindexwerten. Es stellt sich die Frage, ob trotz dieser Schwierigkeiten nicht doch aus MFI-Messungen allgemeine und quantitativ übertragbare Folgerungen über das Fließverhalten von Polymerschmelzen gezogen werden können.

In Abb. 1 sind die Viskositätsfunktionen von drei Plexiglassorten eingezeichnet, deren Nullviskositäten η_0 sich um mehr als eine Zehnerpotenz unterscheiden. Um einheitlichere Viskositätsfunktionen zu erhalten, schlugen Vinogradov und Malkin [1] vor, die bezogene Viskosität η/η_0 über der Schubspannung $\eta_0\dot{\gamma}$ (= „newtonsche“ Schubspannung) aufzutragen. Das Ergebnis dieser Auftragung für die verschiedenen Plexiglassorten enthält Abb. 2. Es ergibt sich eine einheitliche Viskositätsfunktion für alle drei PMMA-Typen. Diese Eigenschaft, daß eine Gruppe von Viskositätsfunktionen durch eine einzige invariante Viskositätsfunktion darstellbar ist, soll viskose Ähnlichkeit genannt werden.

Aus der viskosen Ähnlichkeit von Polymeren mit verschiedener Viskositätsfunktion ergeben sich nach [2] (vorteilhafte) Konsequenzen für die Schmelzindexmessung und die Vergleichbarkeit von Schmelzindexwerten:

- Der relative Einfluß des Reservoireffektes und der viskosen Reibung zwischen Prüfkolben und Reservoir ist bei viskos ähnlichen Flüssigkeiten unabhängig von der individuellen Fließkurve und ist nur eine Funktion des Auflagesgewichtes M_0 .
- Bei konstanter Belastung ist die Änderung des MVI umgekehrt proportional zur Änderung der Viskosität η_0 bei kleinen Schergeschwindigkeiten.
- Für viskos ähnliche Stoffe werden aus Schmelzindexmessungen ähnliche Viskositätsfunktionen berechnet.

Abb. 1 zeigt neben den wahren Viskositätsfunktionen der Plexiglassorten 8H, 7N und 5N auch eine Gerade konstanter Schubspannung τ_0 , die einer Belastung von $M_0 = 5$ kg im Schmelzindexprüfgerät entspricht. Diese Gerade schneidet die Viskositätsfunktionen bei den Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}_D(8H)$, $\dot{\gamma}_D(7N)$ bzw. $\dot{\gamma}_D(5N)$, welche man in den Düsen des Schmelzindexprüfgerätes bei dieser Belastung erwarten würde.

1 The viscosity function

1.1 Viscous similar fluids

The fact that instrument influences affect the extrudate flow rate in a melt index test demonstrates the principle difficulty in calculating viscosity from melt index values. Despite the inherent difficulties, the question remains whether general information on the flow behavior of polymer melts can be attained from melt index measurements.

Figure 1 shows the viscosity functions of three types of Plexiglas that have limiting viscosities at zero shear rate, η_0 , differing by more than an order of magnitude. To obtain more uniform viscosity functions, Vinogradov and Malkin [1] proposed that a reference viscosity η/η_0 be plotted as a function of the “Newtonian shear stress”, $\eta_0\dot{\gamma}$. This plot is shown for the different Plexiglas melts in Fig. 2. A uniform viscosity function is obtained for the three PMMA melts. This property, in which a set of viscosity functions can be reduced to a single invariant viscosity function, is called viscous similarity.

For polymers with different viscosity functions, viscous similar behavior has a number of advantageous consequences, [2], particularly regarding measurement and comparison of the melt index:

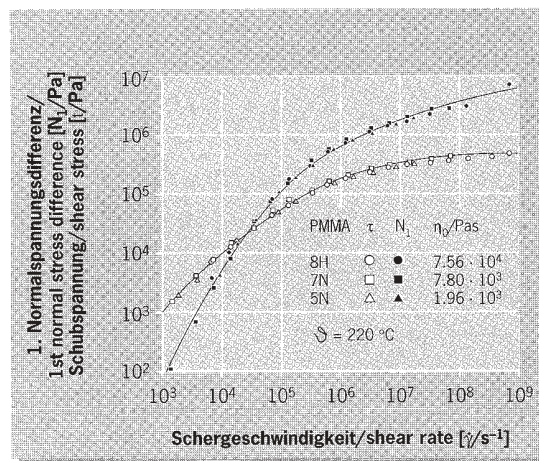
- The relative influence of the reservoir effect and the viscous dissipation between the piston and reservoir are independent of the individual flow curves; instead they are solely a function of the applied mass, M_0 .
- For a constant load, the change in the MVI is inversely proportional to the change in the viscosity η_0 at small shear rates.
- Similar viscosity functions are calculated from melt index measurements.

In addition to the true viscosity functions of Plexiglas types 8H, 7N and 5N, Fig. 1 also shows a line of constant shear stress τ_0 , which corresponds to an initial load $M_0 = 5$ kg. This line intersects the viscosity functions at shear rates $\dot{\gamma}_D(8H)$, $\dot{\gamma}_D(7N)$, and $\dot{\gamma}_D(5N)$, respectively, i. e., at the shear rates expected in the die of the melt index tester at this load.

One sees in this plot that the shear rate $\dot{\gamma}_D(5N)$ is approximately 40 times greater than $\dot{\gamma}_D(8H)$. The volume flow index of melt 5N should therefore be 40 times greater than that of melt 8H. This is exactly the reciprocal of the ratio of the two melt viscosities η_0 at very small shear rates. In general, Equation (1) is valid for two viscous similar fluids A and B at constant values of the shear stress.

Abb. 11:
Schubspannung und erste
Normalspannungsdifferenz
der Plexiglasformmassen 8H,
7N und 5N als Funktion
der reduzierten
Schergeschwindigkeit

Fig. 11:
Shear stress and first
normal stress difference
of Plexiglas melts 8H, 7N
and 5N as a function
of the reduced shear rate



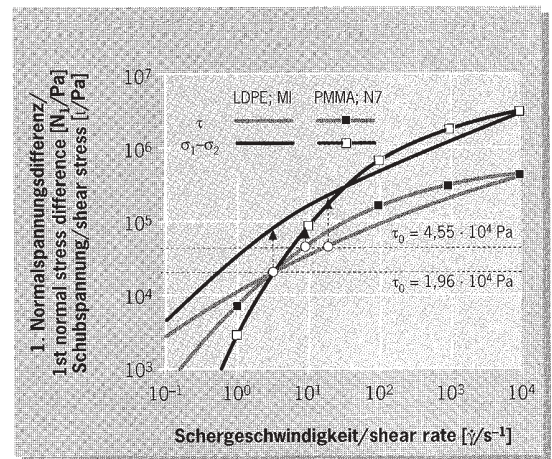
Die über der „newtonschen“ Schubspannung $\eta_0 \dot{\gamma}$ aufgetragenen Schubspannungen τ und ersten Normalspannungsdifferenzen N_1 der Plexiglasformmassen findet man in Abb. 11. Diese Art der Auftragung gestattet bei bekannter viskoser Ähnlichkeit direkt die Ermittlung der Nullviskosität η_0 . Selbst wenn nur ein Wertepaar τ_1 und $\dot{\gamma}_1$ gemessen wurde, kann man η_0 aus dem Vergleich der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_1$ mit der „newtonschen“ Schubspannung $\eta_0 \dot{\gamma}_1$ für die entsprechende Schubspannung τ_1 berechnen. Bei viskoelastisch ähnlichen Fluiden sind dann mit einem Paar $\tau_1, \dot{\gamma}_1$ sowohl die Schubspannungsfunktion als auch deren Normalspannungsfunktion bekannt.

Unter Nutzung der viskoelastischen Ähnlichkeit ergibt sich nun eine differenziertere Interpretation des Schmelzindexwertes. Bei der Kapillarströmung ist der viskose Druckverlust Δp_v direkt proportional zur Schubspannung τ . Wie in Kapitel 2.2 gezeigt, ist der aus den elastischen Eigenschaften erzeugte Zusatzdruckverlust Δp_E proportional zur ersten Normalspannungsdifferenz N_1 . Da viskoelastische Ähnlichkeit bedeutet, daß bei gegebener Schubspannung τ auch das Verhältnis von N_1/τ festgelegt ist, ergibt sich für eine gegebene Fließgeometrie bei $\tau = \text{const}$ bei viskoelastischer Ähnlichkeit auch ein festes Verhältnis von $\Delta p_E/\Delta p_v$, s. Gleichung (11).

Übertragen auf die Schmelzindexmessung bedeutet das, daß bei konstanter Last M_0 und bei viskoelastischer Ähnlichkeit auch das Verhältnis von elastischem zu viskosem Druckverlust unabhängig von der individuellen Flüssigkeit und damit konstant ist.

Das Verhältnis $\Delta p_E/\Delta p_v$ ist nur noch eine Funktion der Belastung M_0 , Gleichung (12). Der Schmelzindex viskoelastisch ähnlicher Flüssigkeiten wird damit immer im gleichbleibenden Verhältnis von den viskosen und elastischen Eigenschaften der Flüssigkeiten bestimmt.

Der Gleichung (13), die sich aus den Gleichungen (4) und (12) ergibt, ist zu entnehmen, daß der aus viskosen und elastischen Anteilen zusammengesetzte Druckverlust Δp_{VE} – Gleichung (4) – viskoelastisch ähnlicher Fluide bei konstantem M_0 proportional zum viskosen Druckverlust Δp_v ist. Das bedeutet, daß bei viskoelastischer Ähnlichkeit die Änderung des MVI-Werts umgekehrt proportional zur Änderung der Viskosität sein muß ($M_0 = \text{const.}$). Bei viskoelastischen Stoffen ist der Druckverlust einer Düse um den unbe-



The ratio $\Delta p_E/\Delta p_v$ is thus solely a function of the load M_0 , as shown in Equation (12). When determining the melt index of viscous similar fluids the ratio of the viscous and elastic properties of the fluid will thus remain constant.

Equation (13) (which results from combining Equations (4) and (12)) shows that the pressure loss Δp_{VE} (i. e., the combination of the viscous and elastic losses) is proportional to the viscous pressure loss Δp_v for the case of viscous similar fluids measured at constant load M_0 . This means that for viscous similar fluids the change in the MVI is inversely proportional to the change in the viscosity (for $M_0 = \text{constant}$). For viscoelastic materials the pressure loss over the die is larger by an unknown factor (equal to $1 + f^*(M_0)$) than the pressure loss resulting from the viscosity alone. Because this factor remains constant under given measurement conditions, the melt index value can be used to determine the relative change in the viscosity. This inverse proportionality between the change in the viscosity and the change in the MVI value is also valid for viscoelastic similar materials with very large Bagley pressure losses.

The ratio N_1/τ increases with increasing shear stress. According to Equation (11), with increasing shear stress the elastic pressure loss Δp_E increases



- [1] Vinogradov, G.V., Malkin, A.Ya.; J. Polym. Sci., Part A-2 (1966), No. 4, p. 135
- [2] Gleißle, W.; Rheology 91, 4, No. 1, p. 13
- [3] Bagley, E.B.; J. Appl. Phys. 28 (1957), p. 624
- [4] Gleißle, W.; Proc. Xth Int. Congr. on Rheology, Sidney, Australien 1988
- [5] Gleißle, W.; in: Polymerrheology and Processing Collyer, A.A., Utracky, A.L. (Hrsg.), Elsevier Science Publishers, London, New York 1990
- [6] Gleißle, W.; Diss. Universität Karlsruhe (TH), 1978
- [7] Gleißle, W.; Rheology, Vol. II, p. 542, Plenum Press New York, Proc. VIII Int. Congr. on Rheol. Neapel 1980
- [8] Gleißle, W.; Progress and Trends in Rheology I, 1982, Rheol. Acta 21 (1982), p. 484
- [9] Leblans, P.J.R., Sampers, J., Dooij, H.C.; Rheol. Acta 24 (1985), p. 152
- [10] Wagner, M.H.; Rheol. Acta 18 (1979), p. 33
- [11] Laun, H.M.; Rheol. Acta 18 (1979), p. 478
- [12] Christmann, C., Knappe, W.; Coll. and Polym. Sci. 252 (1974), p. 705

Abb. 12:
Schubspannungsfunktion und
erste
Normalspannungsdifferenz
von Polyethylen, Schmelze I
und Plexiglasformmasse N7

Fig. 12:
Shear stress and first normal
stress difference functions of
polyethylene Melt I and
Plexiglas melt N7



kannten Faktor $(1 + f^*(M_0))$ größer als er aus der Viskosität allein zu erwarten wäre. Da dieser Faktor jedoch bei gegebenen Meßbedingungen konstant ist, kann aus dem Schmelzindex die relative Änderung der Viskosität entnommen werden. Auch bei ausgeprägt hohen Bagley-Druckverlusten ist bei viskoelastisch ähnlichen Stoffen die Änderung der Viskosität umgekehrt proportional zur Änderung des MVI-Wertes.

Mit steigender Schubspannung nimmt das Verhältnis N_1/τ zu. Damit nimmt nach Gleichung (11) auch der Anteil des elastischen Druckverlustes Δp_E gegenüber Δp_V zu, wie Abb. 11 zeigt. Die Abweichung der aus dem Volumenfließindex MVI berechneten Viskosität η_{MVI} zur wahren Viskosität nimmt daher mit steigendem τ zu. Dies ist die Hauptursache dafür, daß die in Abb. 10 gezeigten Viskositätsfunktionen $\eta_{MVI}(\dot{\gamma})$ und $\eta_w(\dot{\gamma})$ mit steigender Schergeschwindigkeit sich weiter voneinander entfernen.

2.4 Viskoelastisch nicht ähnliche Fluide

In Abb. 12 sind sowohl die Schubspannung τ als auch die erste Normalspannungsdifferenz von Schmelze I und Plexiglas N7 über der Schergeschwindigkeit aufgetragen.

Deren nach Vinogradov und Malkin normierte Viskositätsfunktionen sind schon in [1] beschrieben und in Abb. 5 dargestellt. Diese beiden Schmelzen wurden als nicht viskos ähnlich erkannt. Als Folge der viskosen Unähnlichkeit ergibt sich auch eine viskoelastische Unähnlichkeit (Abb. 12). Die Schubspannung $\tau_0 = 1,96 \cdot 10^4$ Pa wird zwar sowohl in der Schmelze I als auch in N7 bei derselben Schergeschwindigkeit erzeugt (Abb. 6), jedoch sind die zu derselben Schergeschwindigkeit gehörenden ersten Normalspannungsdifferenzen für die beiden Schmelzen unterschiedlich groß. Das Spannungsverhältnis N_1/τ hat an dieser Stelle den Wert 1 für N7 und ist um ein Vielfaches größer bei der Schmelze I. Gemäß den Gleichungen (6) bzw. (10) resultiert daraus bei der Schmelze I ein vielfach höherer Bagley-Druckverlust als beim PMMA N7 bei gleicher Belastung M_0 . Obwohl dieselbe Schergeschwindigkeit bei derselben Schubspannung einen ähnlichen Volumenfließindex erwarten lassen, haben diese beiden Fluide sehr unterschiedliche Fließverhalten. Selbst wenn gleiche Schmelzindizes gemessen werden, können diese sehr unterschiedliche Anteile viskoser und elastischer Druckverluste enthalten. Solche Flüssigkeiten sind dann viskoelastisch unähnlich. Bei viskoelastisch unähnlichen Flüssigkeiten lassen sich deshalb, mit Hilfe des Schmelzindexes, gemessen bei einer einzigen Belastung, keine quantitativen Vergleiche ihres Fließverhaltens anstellen.

■Rh

The deviations between the viscosity calculated from the volume flow index MVI (η_{MVI}) and the true viscosity also increase with increasing τ . This is the main reason for the increasing separation between the two viscosity functions $\eta_{MVI}(\dot{\gamma})$ and $\eta_w(\dot{\gamma})$ with increasing shear rate (as seen in Fig. 10).

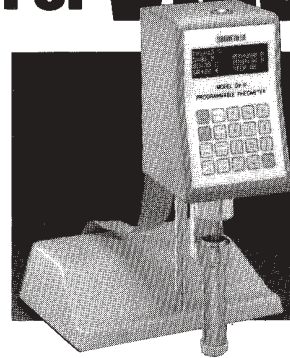
2.4 Fluids which are viscoelastic non-similar

Figure 12 shows a plot of the shear stress and first normal stress difference as a function of shear rate for Melt I and Plexiglas N7.

The viscosity functions for these fluids, normalized according to the method of Vinogradov and Malkin, are shown in Fig. 5 and described in reference [1]. These melts did not demonstrate viscous similar behavior. Because they are viscous non-similar, they are also viscoelastic non-similar (Fig. 12). An equivalent shear stress of $\tau_0 = 1.96 \cdot 10^4$ Pa is obtained for both melts I and N7 at the same shear rate (see Fig. 6); however, the normal stress difference exhibited by the melts at this shear rate are of different magnitude. At this shear rate, the ratio N_1/τ has a value of unity for N7 and is several times larger for Melt I. In accordance with Equations (6) and (10), the Bagley pressure loss for Melt I is several times larger than that of PMMA N7 at the same load M_0 . Although the fluids exhibit identical shear rates at a given shear stress, indicating a similar volume flow index, they nevertheless have a very different flow behavior. Even if the same melt index is measured for two fluids, the relative contributions of the viscous and elastic pressure losses can be quite different. When this occurs, then the two fluids are viscoelastic non-similar. When measuring the melt index of such non-similar fluids at a constant load, it is not possible to make a quantitative comparison of their flow behavior.

■Rh

For Viscosity



quality
control
and
research
applications.

The Brookfield DV III stand-alone programmable rheometer

- Stand-alone capability (the computer's built in).
- Optional software allows control by PC.
- Stores up to 10 measurement programs.
- 2500 discrete speeds allow generation of flow curves.
- Test, display, print and store data without operator attention.
- Available with Brookfield spindles, Coaxial Cylinder (DIN 53-019) and Cone/Plate geometries.
- Temperature vs. Viscosity measurements.
- "Budget-friendly" price.



Send for brochure

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

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

