

Möglichkeiten und Grenzen der Press-Flow-Methode

Capabilities and Limits of the Press Flow Method

Beiträge
Papers

Nach DIN 53735 dient die Bestimmung des Schmelzindex (Melt Flow Index, MFI) der Beurteilung des Fließverhaltens von Thermoplasten unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen. Der Schmelzindex gibt die Masse der Probe an, die in einer bestimmten Zeit unter festgelegten Bedingungen durch eine Düse gedrückt wird. In Anlehnung an die Schmelzindexmethode sind für Pasten einige Press-Flow-Normen – wie ASTM D-1823-66 und SAE AD S1.1. – entwickelt worden.

1 Einleitung

Die Press-Flow-(PF)-Methode ist im Grunde genommen ein Applikationstest. Normalerweise haben die Roboter, die Einkomponenten-Klebstoffe applizieren, Düsen mit der Standarddüsenlänge von $L = 15$ mm. Mit der PF-Methode will man feststellen, wieviel Gramm während einer bestimmten Zeit aus der Düse ausfließen. Diese Menge hat der Roboter auf ein Werkteil auszudrücken. Die PF-Methode simuliert also recht gut die Roboter-tätigkeit und charakterisiert damit eine der gewünschten Applikationseigenschaften der Pasten.

In dieser Arbeit werden mit der Press-Flow-Methode einige Silikonöle und die folgenden Einkomponenten-Klebstoffe: Araldit XB 5050, Araldit XB 5315 und Araldit XB 3131-2 untersucht. Diese Einkomponenten-Klebstoffe bestehen aus Epoxidharz als flüssige Phase und diversen Füllstoffen und Thixotropiermitteln.

Bei der PF-Methode handelt es sich um den Ausfluß einer Substanz durch eine Düse, die als Kapillare angenommen werden kann. Das Kapillarfließen für Newtonsche Fluide wird durch das Gesetz von Hagen-Poiseuille beschrieben, siehe Gleichungen (1) bis (4).

Die Gleichungen (5) bis (7) zeigen das Beispiel für eine Standarddüse mit einem Durchmesser $\theta = 2.6$ mm und einer Länge $L = 15$ mm bei einer Ausflußzeit $t = 10$ s, dem Druck $p = 3 \cdot 10^5$ N/m² und der Dichte $\rho = 1.50$ g/cm³.

Bei der PF-Messung handelt es sich um eine Einpunkt-Methode, wobei anhand der Ausflußmenge die Schubspannung, die Schergeschwindigkeit und entsprechend die Viskosität der Probe berechnet werden können (siehe Gleichungen (5) bis (7)). Die Schubspannung

Determination of the melt flow index (MFI) according to the method described in DIN 53735 is the standard technique for assessing the flow behavior of thermoplastics at given pressures and temperatures. The MFI is a measure of the mass of sample that is forced through a die under established conditions. Extension of the method for measuring the melt flow index has resulted in development of several press flow methods for determining the flow of pastes, such as ASTM D-1823-66 and SAE AD S1.1.

1 Introduction

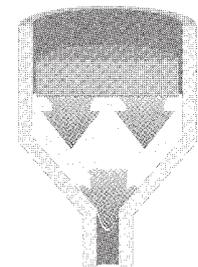
In principle, the press flow (PF) method is an applications test. Normally, robots that apply one-component adhesives have capillary attachments with a standard length of $L = 15$ mm. Using the PF method, one determines how many grams of material flow out of the die in a given time. The robot must eject this amount of material onto a mold. The PF method is effective in simulating the robotics function and thus characterizes the desired application properties of the pastes.

In this work, the press flow method was used to characterize several silicone oils and the following one-component adhesives: Araldit XB 5050, Araldit XB 5315 and Araldit XB 3131-2. These one-component adhesives consist of epoxy resin as the fluid phase mixed with various solid additives and thickeners.

The PF method is based on the flow of a substance through a die that is assumed analogous to a capillary. The capillary flow of a newtonian fluid is described by the Hagen-Poiseuille law, c. f. equations (1)–(4). Equations (5)–(7) is the example for a standard capillary with a diameter $\theta = 2.6$ mm, length $L = 15$ mm, extrusion time $t = 10$ s, pressure $p = 3 \cdot 10^5$ N/m², and density $\rho = 1.50$ g/cm³.

The PF method is a so called single point method, because the shear stress, shear rate, and corresponding viscosities of the samples are calculated from measurements of the extrudate weight, see equations (5)–(7). The shear stress depends only on the capillary geometry and the applied pressure, c. f. equations (2) and (5), while the shear rate is proportional to the gravimetric throughput of fluid, see equations (3) and (6).

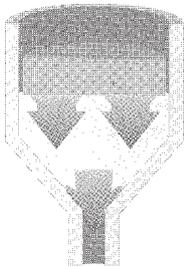
D. Hadjistamov,
F. Gutekunst,
Schweizerhalle,
Switzerland



Produkt/product Silikonöl silicone oil	Ausflußmenge gravimetric throughput [g]	PF-Methode/PF method Schergeschwindigkeit shear rate [s ⁻¹]	Viskosität viscosity [Pa · s]	Von der Viskositätskurve abgelesene Viskosität viscosities read from the viscosity curve [Pa · s]
M 100'000	3.4	203	64	65
M 500'000	0.91	54	242	240

Tabelle 1:
Viskositätswerte nach der
PF-Methode und mit rheolo-
gischen Messungen

Table 1:
Viscosity values calculated
using the PF method and
measured in a rheometer



Formelzeichen/Symbols used	
A	gemessenes Ausflußgewicht [g] measured extrudate weight [g]
G	Gewicht [kg]/weight [kg]
R	Radius [m]/radius [m]
V	Volumen [m ³]/volume [m ³]
τ	Schubspannung [Pa]/shear stress [Pa]
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit [s ⁻¹]/shear rate [s ⁻¹]

Man kann also davon ausgehen, daß bei Messungen an Pasten mit plastischem Fließverhalten nach der PF-Methode die berechneten Viskositätswerte mit der Standarddüsenlänge (15 mm) relativ weit entfernt von den tatsächlichen rheologisch gemessenen Werten sind. Es ist offensichtlich, daß diese Standarddüsenlänge zu kurz ist. Deshalb muß bei dieser Düsenlänge die Hagenbach- und Couette-Korrektur berücksichtigt werden. Die Messung mit einer Düsenlänge von 30 mm schneidet besser ab, ist allerdings noch etwas ungenau. Erst eine Düsenlänge von 120 mm führt zu richtigen Ergebnissen, d. h. eine Korrektur ist in diesem Fall überflüssig. Dies könnte möglicherweise auch mit einer Düsenlänge, die zwischen 30 und 120 mm liegt, der Fall sein.

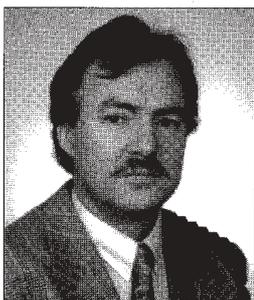
Drei Muster der Formulierung XB 3131-2 – ebenfalls ein Einkomponenten-Klebstoff – wurden sowohl rheologisch als auch nach der PF-Methode genauer untersucht:

Muster 1: mit normaler Rezeptur

Muster 2: nur mit der Hälfte der Thixotropiermittelmengen

Muster 3: ohne Thixotropiermittel

Muster 1, 2 und 3 zeigen nach der rheologischen Messung mit dem Weissenberg-Rheogoniometer, WRG, ein plastisches Fließverhalten (siehe Abb. 4). Im Bereich der niedrigeren Schergeschwindigkeit weisen die Viskositätswerte der verschiedenen Muster recht große Unterschiede auf. Mit der Erhöhung der Schergeschwindigkeit nimmt die Viskosität der Muster kontinuierlich ab. Durch die Scherung wird die Struktur zerstört und deswegen ist die Differenz zwischen den



Ferdinand Gutekunst,

Jahrgang 1944, ist seit 1965 als Laborant bei Ciba-Geigy AG, Division Polymere, in der Forschung und bei der Qualitätskontrolle – z. Zt. auch im Marketing tätig.

born in 1944, has worked in the Polymer Division Laboratory of Ciba-Geigy AG since 1965, with responsibilities in research, quality control and marketing.

Gleichungen/equations

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot p}{8 \cdot \eta \cdot L} \quad (1)$$

$$\tau_{\max} = \frac{R \cdot P}{2L} \quad (2)$$

$$\dot{\gamma}_{\max} = \frac{4V}{t \cdot \pi \cdot R^3} = \frac{4G}{t \cdot \zeta \cdot \pi \cdot R^3} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot p \cdot t}{8L \cdot V} \quad (4)$$

$$\tau = 1.3 \cdot 10^4 \text{ Pa} \quad (5)$$

$$\dot{\gamma} = 38.5 \cdot A \text{ s}^{-1} \quad (6)$$

$$\eta = \frac{1.3 \cdot 10^4}{38.5 \cdot A} \text{ Pa s} \quad (7)$$

ment using a die length of 30 mm is improved, but is still inexact. Only the die with a length of 120 mm provides the correct results, meaning that a correction of the data is unnecessary. It is also possible that no correction is necessary for dies with a length greater than some value between 30 and 120 mm.

Three samples of the formulation XB 3131-2 (one-component adhesives) were more extensively tested using the PF method and additional rheological measurements:

Sample 1: normal recipe

Sample 2: with only half the normal amount of thickener

Sample 3: with no thickener.

Plastic flow behavior was exhibited by Samples 1, 2 and 3 in rheological measurements conducted using a Weissenberg-Rheogoniometer (see Fig. 4). In the low shear rate region, the viscosity values among the three samples differed significantly. With increasing shear rate, the viscosity of the samples steadily decreased. Through shear, the structure is broken up, and therefore in the high shear rate region there is little difference between the viscosity values of the three samples.

The measurements conducted using the standard die (L = 15 mm) resulted in viscosities that were calculated based on shear rates in the high range (c. f. Table 3). The extrudate weight amounted to between 10 and 12.5 g, and the calculated viscosities differed only slightly from each other. Because of the short die length, high shear rates are present, and the actual differences between the three samples are not properly distinguished (see Fig. 4).

3 Conclusion

The viscosity values calculated using the PF method for two shear thinning silicone oils agree well with the values obtained from measurements using a rotational viscometer.

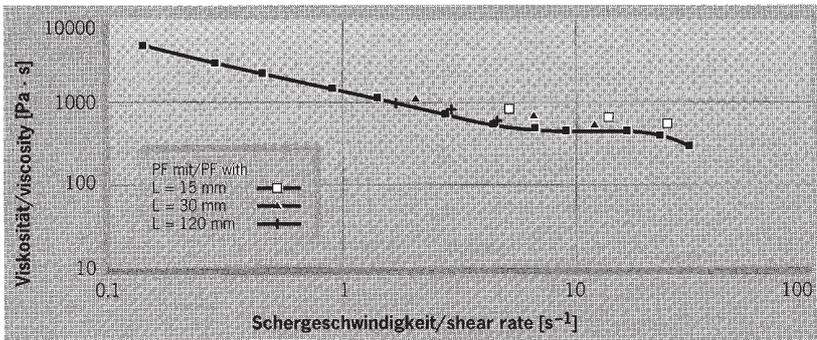


Abb. 3:
Viskositätskurve
von Araldit XB 5315 (■)
(WRG, Platte-Platte,
 $h = 875 \mu\text{m}$, $23 \pm 0,2^\circ\text{C}$)

Fig. 3:
Viscosity curves
of Araldit XB 5315 (■)
(Weissenberg Rheogoniometer, parallel plates,
 $h = 875 \mu\text{m}$, $23 \pm 0,2^\circ\text{C}$)

Viskositätswerten der drei Muster im Bereich der höheren Schergeschwindigkeit relativ klein.

Bei der Messung mit der Standarddüsenlänge von 15 mm werden aber gerade die Viskositäten bei den hohen Schergeschwindigkeiten berechnet (s. Tabelle 3). Die Ausflüßmengen liegen zwischen 10 und 12.5 g bzw. die berechneten Viskositäten unterscheiden sich kaum voneinander. Wegen der kurzen Düsenlänge arbeitet man bei hohen Schergeschwindigkeiten, was zu einer Verschleierung bzw. zu einer Nicht-Berücksichtigung der tatsächlichen Unterschiede zwischen den drei Mustern führt.

3 Zusammenfassung

Die nach der PF-Methode berechneten Viskositätswerte für zwei Silikonöle mit strukturviskosem Fließverhalten stimmen gut überein mit denjenigen, die mit einem Rotationsviskosimeter gemessen wurden.

Bei der Verwendung einer Standard-Düsenlänge von 15 mm werden mit der PF-Methode sehr hohe Schergeschwindigkeitswerte berechnet. Bei den hohen Schergeschwindigkeiten sind die aufgebauten, dreidimensionalen Strukturen der Systeme mit plastischem Fließverhalten (XB 3131-2, Muster 1, 2 und 3) jedoch weitgehend zerstört. Die Unterschiede zwischen den Viskositätskurven der drei Muster von XB 3131-2 und zwischen den Ausflüßmengen bei der PF-Methode sind klein. Damit bleiben die rheologisch gesehenen großen Unterschiede zwischen den drei Mustern bei den niedrigeren Schergeschwindigkeiten nach der PF-Methode unberücksichtigt.

Daraus folgt, daß die PF-Methode mit der Standarddüsenlänge ohne Berücksichtigung von Korrekturen zu ungenauen Viskositätswerten führt. Eine Verlängerung der Düsenlänge wirkt sich in dieser Beziehung positiv aus. Bei der Arbeit mit einer genügend langen Düse (z.B. 120 mm) sind keine Korrekturen nötig. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß die berechneten Schergeschwindigkeiten viel niedriger sind.

Mit der PF-Methode können die Applikationseigenschaften einer Formulierung charakterisiert werden in bezug auf die Ausflüßmenge bei der Roboterapplikation. Auf der Fließkurve erscheint dies allerdings nur als ein Punkt bei der höheren Schergeschwindigkeit. Die Aussagekraft der PF-Methode kann aber erweitert werden, indem man eine längere Düse bei verschiedenen Drücken verwendet. Mit jedem weiteren Druck erhält man einen neuen Punkt auf der Viskositätskurve. Damit kann bei einer genügend langen Düse aus einem reinen Applikationstest auch eine gewisse rheologische Charakterisierung der Paste erzielt werden.

Rh

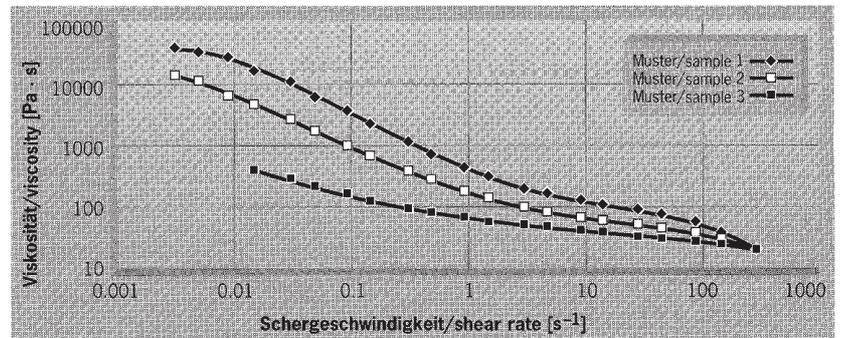


Abb. 4:
Viskositätskurve von
Araldit XB 3131-2
(WRG, Platte-Platte,
 $h = 875 \mu\text{m}$, $23 \pm 0,2^\circ\text{C}$)

Fig. 4:
Viscosity curves of
Araldit XB 3131-2
(Weissenberg
Rheogoniometer,
parallel plates,
 $h = 875 \mu\text{m}$, $23 \pm 0,2^\circ\text{C}$)

When the PF method is used with a standard die of length 15 mm, very high shear rates are calculated. However, at high shear rates, the three dimensional structure of the examined system (XB 3131-2, samples 1, 2 and 3) is already destroyed. The differences in the viscosity curves of the three XB 3131-2 samples as well as the differences in extrudate throughput using the PF method are small. As a result, the significant rheological differences in the three samples at low shear rates go undetected using the PF method.

It follows that the PF method using a die of standard length leads to incorrect viscosity values when no correction factor is employed. Use of a longer die improves the accuracy of the data, and when a sufficiently long die is used (e. g., 120 mm), no correction is needed. An additional advantage is that the calculated shear rates are much lower.

Through use of the PF method, the application properties of a material can be characterized by relating

Produkt/product	PF-Methode/PF method		
XB 3131-2	Ausflüßmenge gravimetric throughput [g]	Schergeschwindigkeit Shear rate [s ⁻¹]	Viskosität Viscosity [Pa · s]
Muster 1	10	410	32
Muster 2	11.8	483	27
Muster 3	12.5	512	25

them to the extrudate throughput during a robotics application. However, on the flow curve this will appear solely as a single data point at high shear rate. The predictive capability of the PF method can be extended through the use of a longer die and different applied pressures. With each additional experiment at a distinct pressure, one obtains another point on the viscosity curve. In this manner, by using a sufficiently long die one can obtain the rheological characterization of a paste solely from an applications test.

Tabelle 3:
Press-Flow-Messungen
Table 3:
Press-flow Measurements

Rh