Prof. J. Meissner zum 65. Geburtstag gewidmet

Relaxationszeitspektren in der Rheologie: Berechnung und Beispiele

Dedicated to Professor J. Meissner in honor of his 65th birthday

Relaxation Time Spectra in Rheology: Calculation and Examples

J. Weese, Chr. Friedrich, Freiburg, Germany

Seit vielen Jahren werden in der Rheologie Verfahren zur Berechnung von Relaxationszeitspektren vorgeschlagen. Aber erst die konsequente Anwendung mathematischer Ergebnisse aus der Theorie der Regularisierung hat es ermöglicht, ein zuverlässiges Verfahren zur Bestimmung dieser Spektren zu entwickeln. Das Grundkonzept und die wesentlichen Eigenschaften dieses nichtlinearen Regularisierungsverfahrens werden vorgestellt und erläutert. Außerdem werden Ergebnisse für die Relaxationszeitspektren einiger Polymerproben gezeigt und diskutiert.

1 Einleitung

Das Relaxationszeitspektrum beschreibt die Verteilung der Zeitkonstanten, mit denen sich eine viskoelastische Flüssigkeit an die vergangene Deformationsgeschichte erinnert. Es ist nicht direkt meßbar und kann nur aus experimentellen Daten für eine Materialfunktion wie beispielsweise den Speicher- oder den Verlustmodul berechnet werden. Die seit Jahren erscheinenden zahlreichen Veröffentlichungen zu diesem Thema [1] belegen, daß viel Arbeit investiert wurde, um die Berechnung von Relaxationszeitspektren zu ermöglichen. Dennoch ergeben sich bei der Bestimmung dieser Spektren immer wieder Schwierigkeiten, und die meisten Verfahren führen häufig zu unbefriedigenden Ergebnissen. Deshalb werden auch

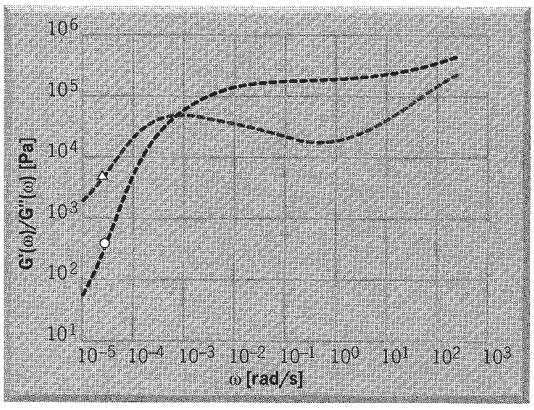


Abb. 1a:
Masterkurven für die dynamischen Moduln G'(ω) (o) und G''(ω) (Δ) einiger Polymerproben:
(a) engverteilte Polystyrolprobe

Fig. 1a:
Master curves of the dynamic moduli G'(ω) (o) and G''(ω) (Δ) for several polymer samples:
(a) narrowly distributed polystyrene

Over the years, many different methods have been proposed for calculating relaxation time spectra. A reliable method for determining such spectra has only recently been developed, as a result of the application of mathematical results from regularization theory. The fundamental concept and essential characteristics of this nonlinear regularization method are introduced and discussed. In addition, relaxation time spectra for several polymer samples are presented and examined.

1 Introduction

The relaxation time spectrum contains the complete information on the distribution of relaxation times, with which one can describe a material's response to a given deformation history. The relaxation time spectrum cannot be directly measured, but instead must be calculated from an experimentally determined material function, such as the storage or loss modulus. The countless publications on this subject in the literature [1] attest to the extensive efforts devoted to calculation of relaxation time spectra. Nevertheless, the determination of these spectra has always been fraught with difficulties, with most methods leading to unsatisfactory results. Thus, new methods and techniques continue to be proposed. The development of modern computers has allowed new, numerically intensive algorithms to be applied to this problem.

In light of this situation, one may ask why there is such an interest in determining the relaxation time spectrum, especially considering that the spectrum contains no additional information already available in the measured material function. One reason for this interest is that all of the linear viscoelastic material functions can be simply calculated from the relaxation time

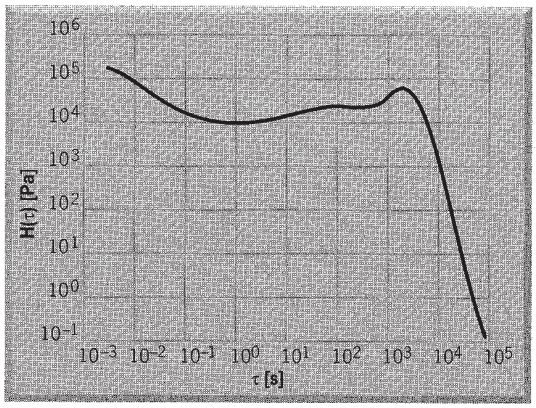


Abb. 2a:
Relaxationszeitspektren einiger Polymerproben:
(a) engverteilte Polystyrolprobe

Fig. 2a:
Relaxation time spectrum of several polymer samples:
(a) narrowly distributed polystyrene

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

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

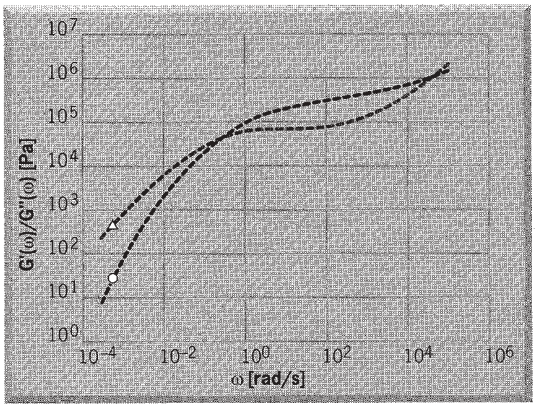


Abb. 1c:
Masterkurven für die dynamischen Moduln G'(ω) (o) und G"(ω) (Δ) einiger Polymerproben:

(c) technisches Poly(styrol-co-acrylnitril)

Fig. 1c:
Master curves of the dynamic moduli G'(ω) (o) and G"(ω) (Δ) for several polymer samples:

(c) poly(styrene-acrylonitrile) copolymer

3 Anwendungsbeispiele

Wie sehen nun die mit dem nichtlinearen Regularisierungsverfahren berechneten Spektren aus? Um diese Frage zu beantworten, werden in diesem Abschnitt für einige Proben die zugehörigen Spektren gezeigt und diskutiert.

Bei dem ersten Beispiel handelt es sich um eine engverteilte Polystyrolprobe mit einer Molmasse von $M_w = 770 \cdot 10^3$ g/mol und einer Uneinheitlichkeit von U = 0,07 [16]. Die Meßdaten für die dynamischen Moduln sind in *Abb. 1a* gezeigt. Sie beziehen sich auf eine Temperatur von T_{ref} = 150 °C. Das zugehörige Relaxationszeitspektrum (*Abb. 2a*) zeigt die typischen Eigenschaften einer engverteilten Polymerprobe. Für lange Relaxationszeiten ($\tau \approx 3 \cdot 10^3$ s) hat das Spektrum einen Peak, der die terminale Relaxationszeit charakterisiert. Nach diesem Peak fällt das Spektrum sehr schnell ab und es ist kein wesentlicher Beitrag mehr zu erkennen. Für kurze Relaxationszeiten steigt das Spektrum stark an. Hier deutet sich ein sehr großer Beitrag an, der das viskoelastische Verhalten im Glasgebiet repräsentiert.

Auch bei dem zweiten Beispiel handelt es sich um eine engverteilte Polystyrolprobe ($M_w = 42 \cdot 10^3$ g/mol, U = 0,03) [17]. Es ist jedoch bekannt, daß in dieser Probe ein kleiner Anteil von Molekülen mit einem höheren Molekulargewicht vorhanden ist. Dies kann man z.B. an dem Knick im Speichermodul bei kleinen Frequenzen erkennen (*Abb. 1b*, T_{ref} = 183 °C). Im Relaxationszeitspektrum (*Abb. 2b*) führt dieser Beitrag, wie erwartet, zu einem kleinen zusätzlichen Peak bei langen Relaxationszeiten ($\tau \approx 4 \cdot 10^{-1}$ s).

Als drittes Beispiel wird ein technisches Poly(styrol-co-acrylnitril) mit einem Gewichtsanteil von 20 % Acrylnitril betrachtet ($M_w = 205 \cdot 10^3$ g/mol, U = 0,62) [17]. Die dynamischen Moduln für diese Probe sind in *Abb. 1c* dargestellt (T_{ref} = 183 °C). Das zugehörige Relaxationszeitspektrum (*Abb. 2c*) zeigt für lange Relaxationszeiten keinen ausgeprägten Peak wie die beiden engverteilten Polystyrolproben. Dieser Effekt ist auf die größere Uneinheitlichkeit dieser Probe im Vergleich zu den beiden Polystyrolproben zurückzuführen.

Bei dem letzten Beispiel handelt es sich um ein unverträgliches Polymerblend, bei dem das technische Poly(styrol-co-acrylnitril) mit einem Gewichtsanteil von 70 % eine Matrix bildet, in der kugelförmige Einschlüsse der Polystyrolprobe mit $M_w = 42 \cdot 10^3$ g/mol enthalten sind [17]. Eine einfache Theorie für derartige Systeme ergibt, daß das Relaxationszeitspektrum eine

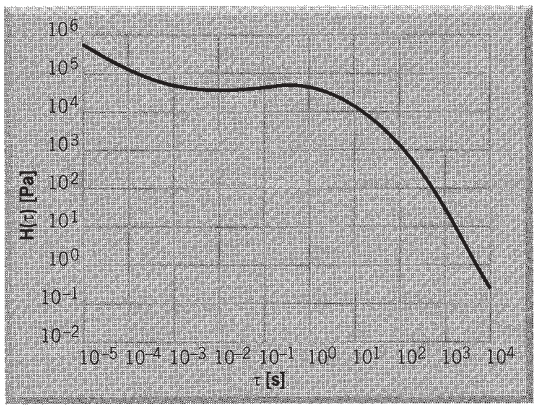


Abb. 2c:
Relaxationszeitspektren einiger Polymerproben:

(c) technisches Poly(styrol-co-acrylnitril)

Fig. 2c:
Relaxation time spectrum of several polymer samples:

(c) poly(styrene-acrylonitrile) copolymer

The third example is a poly(styrene-acrylonitrile) copolymer with 20 weight percent acrylonitrile ($M_w = 205 \cdot 10^3$g/mol, U = 0.62) [17]. The dynamic moduli for this sample is shown in Fig. 1c for a reference temperature T_{ref} =183 °C. The corresponding relaxation time spectrum shown in Fig. 2c shows no significant peak at long relaxation times as was observed for the narrowly distributed polystyrenes. This difference is due to the larger polydispersity compared with the two pure polystyrene samples.

The last example shown is that of an incompatible polymer blend consisting of 70 weight percent poly (styrene-acrylonitrile) copolymer in which spherical polystyrene particles with $M_w = 42 \cdot 10^3$g/mol are dispersed [17]. A simple theory for this type of system is that the relaxation time spectrum is a linear superposition of the relaxation time spectra of the two components. One also expects an additional contribution brought about by the interaction of the matrix with the spherical inclusions. The characteristic relaxation time of this contribution depends on the size of the spherical inclusions and the interfacial tensions of the two components [18].

The dependence of the dynamic moduli on frequency is shown in *Fig. 1d* at T_{ref} = 183 °C. The corresponding relaxation time spectrum as well as the spectra of the two components are shown in *Fig. 2d*. The spectra of the components are shown as hashed lines. At $\tau \approx 3 \cdot 10^{-3}$ s one observes a peak that is due to the influence of the polystyrene sample. For relaxation times $5 \cdot 10^{-2}$ s $\leq \tau \leq 5 \cdot 10^{1}$ s the behavior of the spectrum can be attributed to the response of the poly(styrene-acrylonitrile) copolymer. The shoulder observed at long relaxation times ($\tau \geq 3 \cdot 10^{2}$ s) is caused by the relaxation of spherical inclusions.

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

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

Abb. 2d:
Relaxationszeitspektren einiger Polymerproben:
(d) unverträgliches Polymerblend aus der Polystyrolprobe (Abb. 1b) und dem technischen Poly(styrol-co-acrylnitril)

Fig. 2d:
Relaxation time spectrum of several polymer samples:
(d) incompatible polymer blend of polystyrene (from Fig. 1b) and poly(styrene-acrylonitrile) copolymer

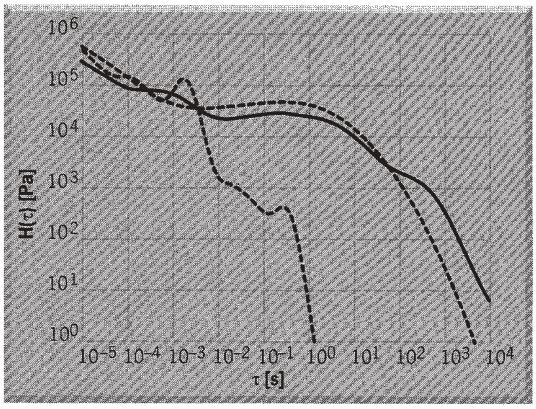
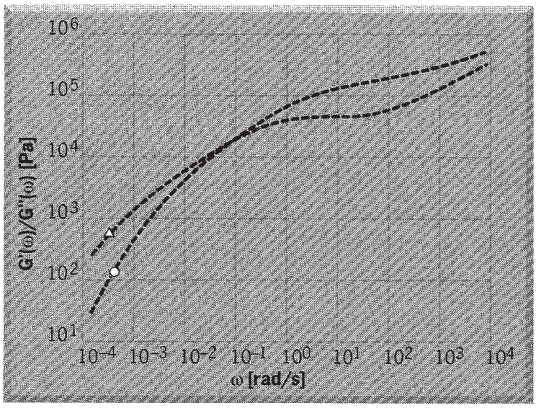


Abb. 1d:
Masterkurven für die dynamischen Moduln G'(ω) (o) und G''(ω) (Δ) einiger Polymerproben:
(d) unverträgliches Polymerblend aus der Polystyrolprobe (Abb. 1b) und dem technischen Poly(styrol-co-acrylnitril)

Fig. 1d:
Master curves of the dynamic moduli G'(ω) (o) and G''(ω) (Δ) for several polymer samples:
(d) incompatible polymer blend of polystyrene (from Fig. 1b) and poly(styrene-acrylonitrile) copolymer



lineare Superposition der Spektren der beiden Komponenten ist. Außerdem erwartet man einen zusätzlichen Beitrag, der durch die Formrelaxation der sphärischen Einschlüsse hervorgerufen wird. Die charakteristische Relaxationszeit dieses Beitrages hängt von der Größe der sphärischen Einschlüsse und der Grenzflächenspannung zwischen beiden Komponenten ab [18].

Abb. 1d zeigt den Verlauf der dynamischen Moduln (T_{ref} = 183 °C). Das zugehörige Relaxationszeitspektrum ist zusammen mit den Spektren der beiden Komponenten in *Abb. 2d* dargestellt. Zum Vergleich sind die Spektren der beiden Komponenten durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Für $\tau \approx 3 \cdot 10^{-3}$ s kann man einen flachen Peak erkennen, der den Einfluß der Polystyrolprobe widerspiegelt. Der Verlauf des Spektrums für $5 \cdot 10^{-2}$ s $\leq \tau \leq 5 \cdot 10^{1}$ s kann auf die Eigenschaften des technischen Poly(styrol-co-acrylnitril)s zurückgeführt werden. Die Schulter bei langen Relaxationszeiten ($\tau \geq 3 \cdot 10^{2}$ s) wird durch die Formrelaxation der sphärischen Einschlüsse verursacht.

4 Ausblick

Bisher wurde das nichtlineare Regularisierungsverfahren hauptsächlich zur Bestimmung des Relaxationszeitspektrums aus den dynamischen Moduln verwendet. Es ist jedoch genausogut möglich, dieses Spektrum aus einer anderen Materialfunktion zu berechnen oder das Retardationszeitspektrum aus Kriechnachgiebigkeitsmessungen zu bestimmen. In diesem Bereich gibt es sicherlich noch weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten.

In der Rheologie sind aber noch ganz andere Anwendungsgebiete denkbar. So könnte man bei einem unverträglichen Polymerblend versuchen, die Radienverteilung der sphärischen Einschlüsse aus rheologischen Messungen zu berechnen. Ein weiterer Problemkreis ist die Bestimmung der Molmassenverteilung einer Polymerprobe aus einer linear viskoelastischen Materialfunktion. In beiden Fällen handelt es sich um ein inverses, schlecht gestelltes Problem, für das Regularisierungsverfahren die Lösungsmethoden der Wahl sind.

Rh

4 Outlook

Previously, the nonlinear regularization method has primarily been used to determine the relaxation time spectrum from dynamic data. It is just as simple to calculate this spectrum using any other material function or to determine the retardation time spectrum from creep measurements. There is certainly a range of interesting application possibilities that can be pursued.

There are also some completely different rheological applications that can be envisioned. One could, for instance, attempt to calculate the sphere radius distribution of spherical particles in a two component polymer blend from rheological measurements on the system. Another application might be the determination of the molecular weight distribution from a linear viscoelastic material function. In both cases, inversion of an ill-posed problem is required, and the regularization technique should be the method of choice.

Rh

[1] *N.W. Tschoegl*: „The Phenomenological Theory of linear Viscoelastic Behavior", Springer Verlag, Berlin (1989)
[2] *V.A. Morozov*: „Methods for Solving Incorrectly Posed Problems", Springer Verlag, Berlin (1984)
[3] C.W. Groetsch: „The Theory of Tikhonov Regularization for Fredholm Equations of the First Kind", Pitman, London (1984)
[4] *H.W. Engl*, Surv. Math. Ind. 3 (1993), p. 71
[5] *S.W. Provencher*, Comput. Phys. Commun. 27 (1982), p. 229
[6] *J. Weese*, Comput. Phys. Commun. 69 (1993), p. 99
[7] *J. Weese*, Comput. Phys. Commun. 77 (1993), p. 429
[8] *D.R. Wiff, M. Gehatia*, J. Appl. Phys. 46 (1975), p. 4231
[9] *D.R. Wiff*, J. Rheol. 22 (1978), p. 589
[10] *Chr. Friedrich, B. Hofmann*, Rheol. Acta 22 (1983), p. 425
[11] *J. Honerkamp, J. Weese*, Macromolecules 22 (1989), p. 4372
[12] *J. Honerkamp*, Rheol. Acta 28 (1989), p. 363
[13] *C. Elster, J. Honerkamp, J. Weese*, Rheol. Acta 31 (1992), p. 161
[14] *J. Honerkamp, J. Weese*, Rheol. Acta 32 (1993), p. 65
[15] *J. Honerkamp, J. Weese*, Cont. Mech. Thermodyn. 2 (1990), p. 17
[16] *A. Schausberger, G. Schindlauer, H. Janeschitz-Kriegl*, Rheol. Acta 24 (1985), p. 220
[17] *W. Gleinser, H. Braun, Chr. Friedrich, H.-J. Cantow*, Polymer 35 (1994), p. 128
[18] *H. Gramespacher, J. Meissner*, J. Rheol. 36 (1992), p. 1127

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