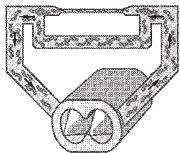


# Rheologische Meßverfahren zur Qualitäts- und Prozeßkontrolle

## Rheological Measurements for Quality and Process Control

Wolfgang Gleißle,  
Karlsruhe,  
Germany



Der Schmelzindex MFI und der äquivalente Volumenfließindex MVI sind aus rheologischer Sicht sinnvolle Größen zur Charakterisierung von Kunststoffschmelzen. Wegen der im Verhältnis zum Durchmesser sehr kurzen Meßkapillare sind bei den Materialeigenschaften, die wesentlich das Durchflußvolumen bestimmen, sowohl die viskosen als auch die elastischen Schmelzeigenschaften zu ähnlich großen Anteilen beteiligt. Als reines Maß für die Viskosität zur Berechnung von Druckverlusten in anderen Fließgeometrien ist der Schmelzindex nur bedingt brauchbar.

### 1 Vergleich von spannungs- und geschwindigkeitskontrollierter Versuchsführung

#### 1.1 Das geschwindigkeitsgesteuerte Experiment

Bei der überwiegenden Anzahl von Rheometern wurde bisher zur Untersuchung des Fließverhaltens der geschwindigkeitskontrollierte Versuch realisiert. Für das Kapillar-Rheometer bedeutet das Messung bei kontrolliertem Volumenstrom und in Rotations-Rheometern bei kontrollierter Drehzahl. Aus den bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten sich einstellenden Druckdifferenzen bzw. Drehmomenten werden dann die zugehörigen Schubspannungen für die stationären Fließfunktionen ermittelt. Die bei gleichen Schergeschwindigkeiten von unterschiedlichen Flüssigkeiten zu erwartenden Ergebnisse sollen am Beispiel von Plexiglasformmassen veranschaulicht und diskutiert werden.

The melt index, MFI, and the equivalent volume flow index, MVI, are useful rheological parameters for characterizing polymer melts. The material properties that determine the volumetric throughput are comprised of roughly equal parts of viscous and elastic contributions. This is true for capillaries with relatively short length to diameter ratios. The melt index can be used only in limited circumstances to calculate polymer melt viscosity, and hence to calculate pressure losses in other flow geometries.

### 1 Comparison of Stress and Rate Controlled Experiments

#### 1.1 The rate controlled experiment

In the vast majority of rheometers rate controlled experiments are used to probe the flow behavior of the sample. For capillary rheometers, this means flow at a constant volumetric flow rate, while for rotational rheometers the rate of rotation is controlled. The shear stress versus shear rate flow function is determined from the pressure differences (for capillaries) or the torques (for rotational rheometers) obtained at the various shear rates. Results expected for different fluids tested at identical shear rates will be discussed using plexiglass as an example.

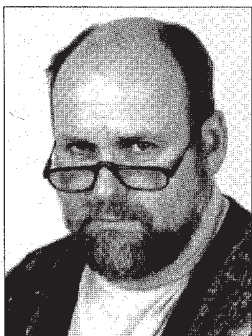
In Figure 1 the viscosities (denoted as open circles) are shown at two significantly different shear rates for three plexiglass types that exhibit viscous similarity [1]. At shear rates  $\dot{\gamma}_1$  and  $\dot{\gamma}_2$  the viscosities order as follows:  $\eta_8(\dot{\gamma}_1) > \eta_7(\dot{\gamma}_1) > \eta_5(\dot{\gamma}_1)$ . In comparing the viscosity functions of the three types of plexiglass, one observes a large decrease in the viscosity of type 8H compared to 5N at a shear rate  $\dot{\gamma}_1$ . The absolute differences  $\eta_8(\dot{\gamma}_1) - \eta_7(\dot{\gamma}_1)$  and  $\eta_7(\dot{\gamma}_1) - \eta_5(\dot{\gamma}_1)$  as well as the relative differences  $\eta_8(\dot{\gamma}_1)/\eta_7(\dot{\gamma}_1)$  and  $\eta_7(\dot{\gamma}_1)/\eta_5(\dot{\gamma}_1)$  are very large.

In comparing the relative positions of the three viscosities at  $\dot{\gamma}_1$ , one observes that  $\eta_8(\dot{\gamma}_1)$  falls well into the shear thinning region, while the viscosity of type 7N is on the border of the Newtonian region and the viscosity of type 5N falls well within the Newtonian range. Even though the measurements are made at the same shear rate and the three fluids exhibit viscous similar behavior, the measurements are performed under different rheological conditions, as evident from the large differences in the flow exponents  $m_i(\dot{\gamma}_1)$  (the tangent of the viscosity function); see equations (1) and (2).

#### Dr.-Ing. Wolfgang Gleißle

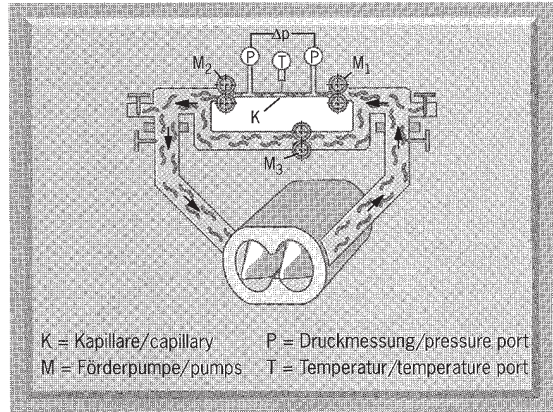
studierte nach vierjähriger Tätigkeit in der Keramikindustrie Kernverfahrenstechnik und Allgemeine Verfahrenstechnik an der Universität Karlsruhe (TH). Als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik erfolgte die Promotion auf dem Gebiet der Messung und Beschreibung des zeitlichen Spannungsverhaltens viskoelastischer Kunststoffschmelzen. Seine Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit dem Fließen reiner und gefüllter Kunststoffe und mit den rheologischen Problemen bei der Formgebung keramischer Massen.

studied nuclear process engineering and general process engineering at Karlsruhe University (TH) following four years in the ceramics industry. While working at the Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics, he obtained his doctorate in the field of measuring and describing the time-dependent variation of stress characteristics of viscoelastic plastic melts. His working group deals with the flow of pure and filled plastics and with rheological problems in moulding ceramic masses.



**Abb. 8:**  
**On line-Rheometer**  
**mit überlagertem Schmelzestrom zur Minimierung der**  
**Ansprech- und Verweilzeit (Göttfert, Gleißle RTR)**

**Fig. 8:**  
**On-line rheometer with overlapping fluid stream to minimize**  
**the response and residence time (Göttfert, Gleißle RTR)**



beschreiben, muß für die Bestimmung des Volumenfließindex einer Schmelze B mit solchen Rheometern eine Kalibrierung vorgenommen werden. Dazu wird die Drehzahl  $n_A$  für eine viskoelastisch ähnliche Referenzschmelze A mit bekanntem  $MVI_A$  bei vorgewähltem Druck  $\Delta p$  gemessen. Danach ergibt sich der Index  $MVI_B$  aus Gleichung (23).

In Tabelle 1 sind in der letzten Spalte MFI-Werte eingetragen, die mit einem on line-Rheometer nach Abb. 7 bzw. Abb. 8 gemessen wurden. Als Bezugsschmelze diente PP-D. Die anderen MFI-Werte wurden dann aus den Rheometerdrehzahlen gemäß den Gleichungen (17) und (23) berechnet. Die Messungen erfolgten jeweils über mehrere Stunden bei wechselnder Beschickung an mehreren Tagen. Daraus ergeben sich gewisse Schwankungen der on line ermittelten MFI-Werte. Bei diesen Messungen wurde eine Kapillare mit einem  $L_D/D_D$  von 25 benutzt. Diese Kapillare unterscheidet sich in ihrem Längen- zum Durchmesser- verhältnis und damit beim Einfluß der Bagley-Korrektur um ein Vielfaches von dem der Standard-MFI-Kapillare ( $L_D/D_D = 3,8$ ). Aufgrund der viskoelastischen Ähnlichkeit werden auch mit dieser Kapillare, deren Abmessungen speziell für on line-Messungen ausgelegt sind, auch bei der breiten Variation der MFI-Werte um den Faktor 20 diese mit großer Zuverlässigkeit reproduziert. Die on line-Messung des Schmelzindex zur Qualitätskontrolle oder Prozeßsteuerung ist bei sinnvoller Anwendung der rheometrischen Grundversuche aufgrund von viskoelastischer Ähnlichkeit mit hoher Genauigkeit möglich.

Die Anwendung von spannungskontrollierten Versuchen zur Bestimmung des Schmelzindex führt wegen der unterschiedlichen Volumenströme zu stark variierenden Verweilzeiten im Meßgerät. Bei sehr klein werdendem Schmelzindex kann dies bedeuten, daß bei den üblichen Rheometerkonstruktionen Verweilzeiten von mehreren Stunden entstehen können. Dies würde keine sinnvolle on line-Kontrolle darstellen, und das Meßverfahren müßte sich trotz seiner Vorteile im Bereich extrem kleiner Volumenströme als unbrauchbar erweisen. Eine on line-Rheometerkonstruktion, die diesen Nachteil durch einen speziellen Probevolumenstrom der Schmelze in kleinsten Zeiten bis unmittelbar an die Dosierpumpe der Meßkapillare fördert, kann der Anwendungsbereich der druckkontrollierten Messung bis zu kleinsten Schmelzindexwerten erweitert werden. Eine solche Konstruktion ist in Abb. 8 zu sehen.

The last column of Table 1 is a listing of MFI values measured with an on-line rheometer such as shown in Fig. 7 or 8. The reference polymer melt was PP-D. MFI values for the other melts were then calculated from the pump rotation rate in accordance with equations (17) and (23). Each of the measurements took several hours and the entire series of experiments was conducted over several days using a number of sample charges. As a result, there is naturally some scatter between the MFI values determined on-line. A capillary with a  $L_D/D_D$  of 25 was used. These capillaries differ considerably from the standard MFI capillary in their length to diameter ratio (MFI capillary  $L_D/D_D = 3.8$ ) and thus also in the influence of the Bagley correction. Because the melts exhibit viscoelastic similarity, measurements with these capillaries (which were specially designed for on-line applications) are very reproducible, even though the MFI values of the melts vary by up to a factor of 20. On-line measurements of the melt index for quality or process control can be done with high precision in the case of viscoelastic similar materials, provided the fundamental rheological measurements are conducted up-front.

Because the volumetric flow rates vary, using stress controlled measurements to determine the melt index means that there are large variations in the material residence time. For very small values of the melt index, this could result in residence times of several hours when using standard capillaries. This is unacceptable for on-line measurements, so that, in spite of its advantages, this technique would appear unsuitable for the region of very small volumetric flows. However, one can design around this problem. The rheometer shown in Fig. 8 allows the application range of pressure controlled measurements to be extended to very small values of the melt index.

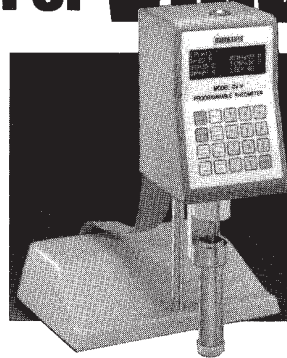
### 3 Conclusion

The technique used to measure the melt index has a significant influence on the measured value [4]. For example, the influence of the fill height on the results depends on the type of fluid used. For shear thinning fluids, the fill height will affect the melt index value more as the load increases. The melt index is useful as a single point measurement only for characterizing polymer melts that exhibit viscoelastic similarity. When



# 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  
**BROOKFIELD**

**BROOKFIELD ENGINEERING LABS, INC.**  
Dept. FV 240 Cushing Street,  
Stoughton, MA 02072-2398, USA  
617-344-4310 • FAX: 617-344-7141 • 800-628-8139 (US ex MA)

### Zusammenfassung

Der Schmelzindexprüfvorgang hat einen wesentlichen Einfluß auf die Größe des Schmelzindexwertes [4]. Zum Beispiel ist aus rheometrischer Sicht je nach Flüssigkeitstyp ein unterschiedlich großer Einfluß der Füllhöhe zu erwarten. Der Einfluß der Füllhöhe nimmt bei strukturviskosen Stoffen mit steigender Belastung zu. Der Schmelzindex als Einpunktmessung charakterisiert eine Schmelze innerhalb einer Polymerreihe dann ausreichend, wenn es sich um viskoelastisch ähnliche Stoffe handelt. Bei viskoelastisch unähnlichen Materialien lassen sich aus dem Schmelzindex keine übertragbaren Größen gewinnen.

Die Schmelzindexmeßmethode ist vom Prinzip ein Scherversuch bei konstanter Spannung. Diese Versuchsführung ist wegen der physikalisch breiteren Aussagemöglichkeit in der Qualitätsprüfung vorzuziehen. Bei vielen Polymerreihen ist bei Versuchen mit konstanter Spannung das relative Auflösungsvermögen unabhängig vom Meßbereich. Die Schmelzindexmessung nützt daher das optimale Auflösungsvermögen aus. Bei konstanter Schubspannung haben viskoelastisch ähnliche Flüssigkeiten auch gleiche Normalspannungen. Versuche bei gleicher Schubspannung können daher ohne Korrektur der Normalspannungseinflüsse gegenseitig relativiert werden.

Der Schmelzindex von viskoelastisch ähnlichen Schmelzen kann durch on line-Kapillarrheometer bei konstanter Druckdifferenz gut reproduziert werden, wobei nur eine einfache Kalibriermessung durchgeführt werden muß. Düsenabmessungen und Größe der aufgetragenen Schubspannung müssen dabei nicht den Bedingungen im Schmelzindexprüfgerät entsprechen. Korrekturen der elastischen Eigenschaften sind dabei nicht durchzuführen und sind in der Kalibrierung enthalten.

Für die Bereitstellung von Schmelzindexprüfgeräten und Überlassung von Fließdaten dankt der Autor der Firma Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen sowie Dr. O. Göttfert für die wertvolle Unterstützung.

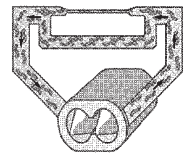
■ Rh

similarity does not hold, no true material properties can be deduced from the melt index.

The melt index test is in principle a shear experiment at a constant stress. Using the method for quality control is desirable because there are a variety of conceivable connections to a polymer's physical properties. For many classes of polymers, in constant stress tests the relative resolution is independent of the measurement region. The melt index measurement can thus be done in the optimal resolution range. At constant values of stress, viscoelastic similar fluids also have equivalent normal stresses. Experiments at identical shear stresses can therefore be compared without correcting for normal stress effects. The melt index of polymers exhibiting viscoelastic similarity can also be accurately measured on-line, using a capillary rheometer with a constant pressure difference. Only a single simple calibration is required. The capillary dimensions and magnitude of the applied shear stress are not required to correspond to the conditions existing in the melt index tester. Corrections of the elastic properties are unnecessary, as they are included in the calibration.

The author thanks Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen for use of the melt index tester and provision of flow data. The support of Dr. O. Göttfert is also appreciated.

■ Rh



- [1] Gleißle, W., Rheology 94 4 (1994), 138
- [2] Laun, H.M., Rheol. Acta 18 (1979), 478
- [3] Christmann, C.; Knappe, W., Coll. and Polym. Sci 252 (1974), 705
- [4] Gleißle, W., Rheology 94 1 (1994), 13