

Abhängigkeit der Normalspannungsdifferenz von der Schubspannung

Relationship between the Normal Stress Difference and the Shear Stress

Es hat sich gezeigt, daß die erste Normalspannungsdifferenz N_1 von der Stärke der Thixotropiermittel-Struktur abhängt und daß die logarithmische Darstellung $\log N_1 = f(\log \tau)$ die Stärke der Struktur widerspiegelt. Die Systeme mit Scherentzähung können in dieser Darstellung entweder drei Bereiche mit Steigungen der Geraden im ersten und dritten Bereich von $n_1 = 1$ und $n_3 = 2$ (Suspensionen mit relativ gut aufgebauter Struktur), oder nur den ersten Bereich (Suspensionen mit sehr guter Struktur) oder nur den dritten Bereich (Suspensionen mit schwacher Struktur, sowie Polymerschmelzen, Polymerlösungen und Silikonöle) zeigen.

In dieser Arbeit wird die Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von der Schubspannung von Suspensionen mit Scherentzähung, die Kieselsäure enthalten, verglichen.

1 Einleitung

Die meisten nicht-Newtonschen Systeme weisen Scherentzähung auf – die Viskosität η nimmt mit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ab. Die Fließkurven solcher Systeme können in der logarithmischen Darstellung $\log \tau = f(\log \dot{\gamma})$ (τ – Schubspannung) durch Teilfließgeraden approximiert werden. Nach dem graphischen Verlauf der Fließkurven kann man diese Systeme in drei verschiedene Typen unterteilen: Typ B – strukturviskoses, Typ C – pseudoplastisches und Typ D – plastisches Fließverhalten [1], [2] (Abb. 1).

Die Fließkurven der Systeme mit strukturviskosem Fließverhalten können mittels drei Teilfließgeraden mit Steigungen von $n_1 = n_3 = 1$ (sogenannte erste und zweite Newtonsche Bereiche) und $n_2 < 1$ approximiert werden. Polymerlösungen, -schmelzen, Silikonöle und einige Suspensionen zeigen ein strukturviskoses Fließverhalten.

Systeme mit pseudoplastischem Fließverhalten haben ebenfalls drei Teilfließgeraden mit $n_1 \approx n_3$ und $0 \leq n_2 < n_1$. Sie besitzen eine relativ gut aufgebaute Struktur, wie z. B. einige Pigmentsuspensionen, Klebstoffe, Suspensionen mit Thixotropiermitteln usw.

Das Hauptmerkmal der Systeme mit plastischem Fließverhalten ist die Existenz von einer oder mehreren Fließgrenzen bzw. Fließgrenzbereichen mit $n \Rightarrow 0$ [3]. Diese Systeme haben eine sehr gut aufgebaute Struktur: eine Thixotropiermittel-Struktur, eine Pigment-Struktur oder eine Gel-Struktur.

Die drei Fließverhaltenstypen verhalten sich unterschiedlich auch in Bezug auf das Zeitverhalten und auf die Hysteresiskurven.

Die elastischen Eigenschaften spielen eine große Rolle beim Applikationsverhalten der Suspensionen. Die Messung der ersten Normalspannungsdifferenz N_1 ist die wichtigste Methode zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften eines Systems.

It has been shown, that the normal stress difference N_1 of a system is dependent on the strengthening of structure of the suspended thixotropic agent and that the logarithmic plot $\log N_1 = f(\log \tau)$ identifies the strengthening and structure of the agent. In this plot systems with shear thinning behavior can yield either three regions, with the first and third having slopes of $n_1 = 1$ and $n_3 = 2$, respectively (suspensions with a relatively well developed structure), or only the first (suspensions with a strong structure) or the third (suspensions with a weak structure, as well as polymer melts, polymer suspensions and silicon oils) showing this behavior.

In this paper the relationship between the normal stress difference and the shear stress for shear thinning suspensions containing fumed silica is investigated.

1 Introduction

Most of the known systems show shear thinning flow behavior – the viscosity η decreases with increasing shear rate $\dot{\gamma}$. The flow curves of systems with shear thinning flow behavior can be approximated in the logarithmic representation $\log \tau = f(\log \dot{\gamma})$ (where τ is the shear stress) through straight lines. Depending on the shape of the flow curves three different types of non-Newtonian flow behavior are distinguished: type B – structural-viscous, type C – pseudoplastic and Type D – plastic flow behavior [1], [2], (fig. 1).

The flow curves of the systems with structural-viscous flow behavior can be approximated through three straight lines with slopes of $n_1 = n_3 = 1$ (so called first and second Newtonian region) and $n_2 < 1$. Polymer solutions, polymer melts, silicon oils and a lot of suspensions exhibit structural-viscous flow behavior.

The systems with pseudoplastic flow behavior also have three straight lines with $n_1 \approx n_3$ and $0 \leq n_2 < n_1$. Systems with pseudoplastic flow behavior possess a relatively well developed structure, e.g. certain pigment suspensions, adhesives, suspensions with thixotropic agents etc.

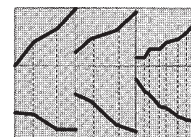
The main feature of the systems with plastic flow behavior is the existence of one or more yield stresses or yield stress sections with $n \Rightarrow 0$ [3]. These systems have a very well developed structure – thixotropic agent structure or pigment or some gel-structure.

The three types of flow behavior differ from one another also in reference to the time related flow behavior and hysteresis curves.

The knowledge of the elastic behavior of these three types of flow behavior is very important for their application behavior. The measurement of the first normal stress difference N_1 , is the most important method to assess the elastic behavior of a system.

Beiträge
Papers

Dimitar Hadjistamov
Schweizerhalle,
Switzerland

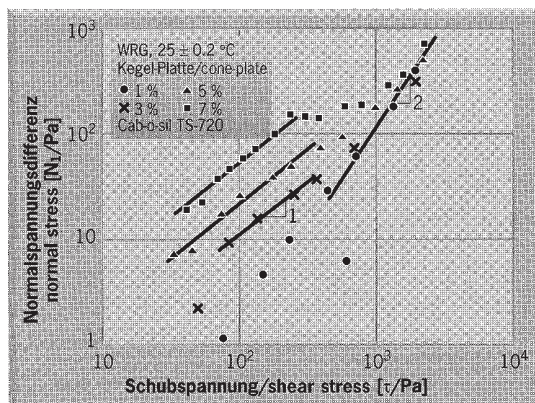


Erweiterte Fassung
eines Vortrages,
gehalten anlässlich
der 4th European
Rheology Conference,
Sevilla, 1994.

Extended version
of a presentation held
at the 4th European
Rheology Conference,
Sevilla, 1994.

Abb. 3:
Normalspannungsdifferenz
von Silikonöl mit
verschiedenen Cab-o-sil-
Konzentrationen als
Funktion der Schubspannung

Fig. 3:
The normal stress difference
of the silicon oil with different
Cab-o-sil concentrations as a
function of the shear stress



Die Thixotropiermittel-Struktur der Systeme mit 3%, 5% und 7% Cab-o-sil ist also im ersten Bereich der tieferen Schubspannungen noch gut erhalten. In diesem Bereich besteht in der logarithmischen Darstellung ein linearer Zusammenhang zwischen der ersten Normalspannungsdifferenz und der Schubspannung. Bei Erhöhung der Schubspannung beginnt im Übergangsbereich die Zerstörung der Thixotropiermittel-Struktur. Im dritten Bereich ist die Struktur zerstört und die Suspension verhält sich wie das reine Silikonöl, als ob kein Cab-o-sil vorhanden wäre.

Man kann also feststellen, daß in der logarithmischen Darstellung $\log N_1 = f(\log \tau)$ (Abb. 3) sowohl die Systeme mit strukturviskosem (3% Cab-o-sil) als auch mit pseudoplastischem (5% Cab-o-sil) und evtl. plastischem (7% Cab-o-sil) Fließverhalten drei Normalspannungsbereiche [7] vorliegen mit Steigungen der Geraden im ersten und dritten Bereich von $n_1 = 1$ und $n_3 = 2$ [7].

3.2 Systeme mit Cab-o-sil in Araldit GY260

Die Konzentration von Cab-o-sil wurde zwischen 1% und 10% (Gewicht) bzw. zwischen 0.005 und 0.054 Volumenanteile gewählt. Der effektive Volumenanteil liegt aber viel höher.

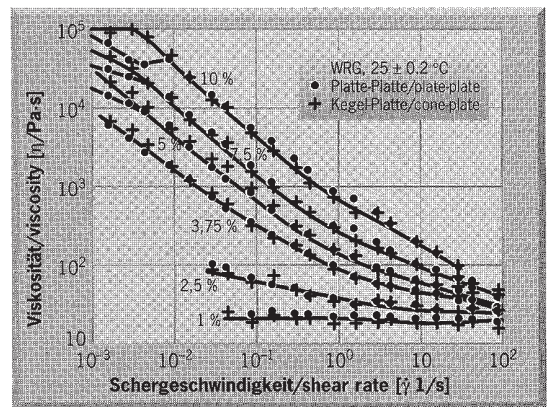
Die Viskositätskurven dieser Suspensionen sind in Abb. 4 dargestellt. Die Zugabe von 1% Cab-o-sil bewirkt eine Änderung des Newtonschen Fließverhaltens der flüssigen Phase, die Suspension zeigt bereits strukturviskoses Fließverhalten. Dieses System besitzt eine schwache Thixotropiermittel-Struktur. Mit 2.5% Cab-o-sil liegt ebenfalls ein strukturviskoses Fließverhalten vor.

Die Suspensionen mit 3.75%, 5%, 7.5% und 10% Cab-o-sil weisen ein plastisches Fließverhalten auf. Eine Konzentration zwischen 2.5% und 3.75% dürfte zu einem System mit pseudoplastischem Fließverhalten führen. Man erhält also in Abhängigkeit von der Cab-o-sil-Konzentration ein System mit strukturviskosem oder plastischem Fließverhalten.

Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von der Schubspannung $\log N_1 = f(\log \tau)$. Man beobachtet in dieser Darstellung Geraden mit einer Steigung von $n = 1$. Das System mit 1% Cab-o-sil hat die niedrigsten Normalspannungswerte, gefolgt von den Systemen mit 2.5% und 3.75%

Abb. 4:
Viskositätsverläufe von Araldit GY 260 für verschiedene
Cab-o-sil-Konzentrationen (Platte-Platte, Kegel-Platte)

Fig. 4:
Viscosity curves of Araldite G 260 with different
Cab-o-sil concentrations (plate-plate, cone-plate)



systems with pseudoplastic (5% Cab-o-sil) and probably systems with plastic (7% Cab-o-sil) flow behavior can exhibit all three regions with slopes of the straight lines of the first and third region with $n_1 = 1$ and $n_3 = 2$ [7].

3.2 Suspensions with Cab-o-sil in Araldite GY 260

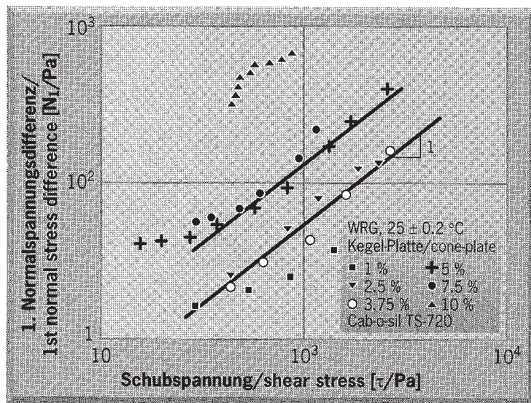
The concentrations of Cab-o-sil were varied from 1 to 10 weight per cent, respectively 0.005 to 0.054 volume fractions. This is the calculated volume fraction. The effective volume fraction is of course much larger.

The viscosity curves of these suspensions are displayed in figure 4. The concentration of 1% Cab-o-sil has already changed the Newtonian character of the flow phase – the suspension already has a structural-viscous flow behavior. This system has weak thixotropic agent structure. The suspension with 2.5% Cab-o-sil also shows structural-viscous flow behavior.

The suspensions with 3.75%, 5%, 7.5% and 10% Cab-o-sil exhibit plastic flow behavior. A pseudoplastic flow behavior has to be expected for a concentration of Cab-o-sil between 2.5% and 3.75%. Depending on the Cab-o-sil-concentration, the systems have either structural-viscous or plastic flow behavior.

Figure 5 exhibits the dependence of the first normal stress difference on the shear stress $\log N_1 = f(\log \tau)$. We observe in this representation straight lines with equal slopes of $n = 1$ but different levels. The system with structural-viscous flow behavior (1%) has the lowest normal stress values, followed by the system with 2.5% and 3.75% Cab-o-sil. The suspensions with 5% and 7.5% Cab-o-sil have the same normal stresses at certain shear stresses. The suspension with 10% Cab-o-sil has the highest value for the first normal stress difference. The first normal stress difference depends obviously on the strengthening of the thixotropic agent structure. A better developed structure leads to a higher level of the first normal stress difference.

The systems with Cab-o-sil in Araldite GY 260 have only one straight line section with $n = 1$ (fig. 5) in the logarithmic representation. The more pronounced thixotropic agent structure, according to the increased concentration, leads to a parallel movement of the straight lines. These systems do not come up to the transition region i.e. the destruction of the thixotropic agent structure does not begin. Respectively, the systems do not reach the third region. The thixotropic agent structure of Cab-o-sil in Araldite GY 260 is also better developed as in the silicon oil. There are also systems with structural-viscous (1% and 2.5% Cab-o-sil) and plastic (3.75%, 5%, 7.5% and 10% Cab-o-sil) flow behavior that can have only one straight line with $n_1 = 1$, i.e. the first region in the logarithmic representation.



Cab-o-sil. Die Suspensionen mit 5% und 7.5% Cab-o-sil haben bei bestimmter Schubspannung identische Normalspannungen. Die Suspension mit 10% hat die höchsten Normalspannungswerte. Die erste Normalspannungsdifferenz hängt offensichtlich von der Stärke der Thixotropiermittel-Struktur ab. Je besser die Thixotropiermittel-Struktur aufgebaut, um so höher wird die Gerade der ersten Normalspannungsdifferenz liegen.

Die Systeme mit Cab-o-sil in Araldit GY260 weisen in der logarithmischen Darstellung nur eine Gerade mit $n = 1$ auf (Abb. 5). Die Zunahme der Cab-o-sil-Konzentration führt zu einer besser aufgebauten Thixotropiermittel-Struktur bzw. zu einer Parallelverschiebung der Geraden. Diese Suspensionen erreichen nicht den Übergangsbereich, d. h. die Zerstörung der Struktur beginnt nicht. Entsprechend erreichen die Systeme nicht den dritten Bereich. Offensichtlich ist die Thixotropiermittel-Struktur von Cab-o-sil in Araldit GY260 besser aufgebaut als in Silikonöl.

Es können also Suspensionen mit strukturviskosem (1% und 2.5% Cab-o-sil) und plastischem (3.75%, 5%, 7.5% und 10% Cab-o-sil) Fließverhalten in der logarithmischen Darstellung nur eine Gerade mit $n_1 = 1$, d. h. den ersten Bereich zeigen.

4. Zusammenfassung

Bei den Suspensionen mit Cab-o-sil TS 720 in M20'000 wurde festgestellt, daß in der logarithmischen Darstellung sowohl die Systeme mit strukturviskosem (3% Cab-o-sil), als auch mit pseudoplastischem (5% Cab-o-sil) und evtl. plastischem (7% Cab-o-sil) Fließverhalten drei Normalspannungsbereiche mit Steigungen der Geraden im ersten und dritten Bereich von $n_1 = 1$ und $n_3 = 2$ vorliegen. Im ersten Bereich ist die Struktur noch in guter Ordnung. Die Zerstörung der Thixotropiermittel-Struktur erfolgt im zweiten Bereich und ist beim Beginn des dritten Bereiches bereits abgeschlossen.

Die Systeme mit Cab-o-sil in Araldit GY 260 weisen in der logarithmischen Darstellung nur eine Gerade mit $n_1 = 1$ auf. Die Zunahme der Cab-o-sil-Konzentration führt zu einer besser aufgebauten Thixotropiermittel-Struktur bzw. zu einer Parallelverschiebung der Geraden zu den höheren Werten. Es handelt sich dabei um Suspensionen mit strukturviskosem (1% und 2.5% Cab-o-sil) und plastischem (3.75%, 5%, 7.5% und 10% Cab-o-sil) Fließverhalten. Bei diesen Systemen wird keine Zerstörung der Struktur beobachtet.

Rh

Abb. 5:

Normalspannungsdifferenz von Araldit GY260 mit verschiedenen Cab-o-sil-Konzentrationen als Funktion der Schubspannung

Fig. 5:

The normal stress difference of Araldite GY260 with different Cab-o-sil concentrations as a function of the shear stress

4 Conclusions

In the presented work it was found, that the logarithmic plot of the normal stress difference over the shear stress for suspensions of Cab-o-sil in M20'000 indicates that for systems with a structural-viscous (3% Cab-o-sil), a pseudo-plastic (5% Cab-o-sil) and possibly a plastic (7% Cab-o-sil) flow behavior three regions of the normal stress difference with slopes of $n_1 = 1$ and $n_3 = 2$ can be identified. In the first of these regions the structure of the suspended thixotropic agent is still in good order, while the destruction of this structure takes place in the second region and is already completed at the beginning of the third region.

In the same logarithmic plot systems with Cab-o-sil in Araldite GY 260 only yield a slope of $n_1 = 1$. The increase of the Cab-o-sil concentration in the suspension results in a more developed thixotropic structure and thus a translation of the line to higher values. These suspensions show structural-viscous (1% and 2% Cab-o-sil) and plastic (3.75%, 5%, 7.5% and 10%) flow behavior. A destruction of the structure has not been found in these systems.

Rh



- [1] Hadjistamov, D., Proc. 9th Int. Congr. Rheol., Acapulco, 1984, Vol. 2, p. 277
- [2] Hadjistamov, D., Proc. 10th Int. Congr. Rheol., Sydney, 1988, Vol. 1, p. 377
- [3] Hadjistamov, D., Farbe + Lack, 91 (1985), p. 1023
- [4] Ait-Kadi, A., L. Choplin, Pl J. Carreau, Polym. Eng. Sci. 29 (1989), p. 1265
- [5] Jomha, A. I., P. A. Reynolds, Rheol. Acta, 32 (1993), p. 457
- [6] Gleissle, W., Proc. 4th European Rheology Conference, Sevilla, 1994, p. 645
- [7] Hadjistamov, D., Proc. 4th European Rheology Conference, Sevilla, 1994, p. 654
- [8] Hadjistamov, D., Proc. 11th Int. Congr. Rheol., Brüssel, 1992, p. 357
- [9] Meissner, J., J. Appl. Polym. Sci. 16 (1972) p. 2877
- [10] Cohen-Addad, J. P., Polymer 26 (1985), p. 1231
- [11] Vialat, A., Polymer 27 (1986), p. 843
- [12] Zieglerbauer, R. S., J. M. Caruthers, J. Non-Newt. Fluid Mech. 17 (1985), p. 45
- [13] Kosinski, L. E., J. M. Caruthers, J. Non-Newt. Fluid Mech. 17 (1985), p. 69
- [14] Aranguren, M. I. et al., J. Rheology 36 (1992), p. 1165
- [15] Khan, S. A., J. Rheology 37 (1993), p. 1225
- [16] Hadjistamov, D., Rheology, (1993), No. 2, p. 113