

Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von Silikonölen von der Nullviskosität und dem Molekulargewicht

Dependance of the first normal stress difference of silicone oils on zero-shear viscosity and molecular weight

Es wurden die viskoelastischen Eigenschaften von Silikonölen mit Molgewichten von 68 bis 164 kg/mol (M 20 000 bis 500 000) untersucht. Die Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von der Nullviskosität und dem Molgewicht wurde experimentell und durch Ableiten der Normalspannungs-Masterkurve erhalten. Die experimentell und die aus der Normalspannungs-Masterkurve berechneten Werte stimmen gut überein.

1 Einleitung

Es ist wohlbekannt, daß die rheologischen Eigenschaften bei viskosmetrischem Fließen durch drei Materialfunktionen [1] charakterisiert werden können (vgl. Gleichungen 1, 2, 3), bei denen Ψ_1 und Ψ_2 den ersten- und zweiten Normalspannungskoeffizienten und τ_{11} , τ_{22} , τ_{33} die Normalspannungen darstellen. Newton'sche Systeme haben viskoses Fließverhalten und können durch eine einzige Materialkonstante (die Viskosität) beschrieben werden. Letztere hängt nur von Temperatur und Druck ab. Nicht-Newton'sche Systeme zeigen viskose und elastische, also viskoelastische Eigenschaften. Die Messung der ersten Normalspannungsdifferenz N_1 ist die wichtigste Methode, um das elastische Verhalten eines Systems zu untersuchen. Die Messung der zweiten Normalspannungsdifferenz N_2 ist wesentlich komplizierter und ungenauer, sie wird in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert. Ziel der vorliegenden Arbeit ist der Vergleich der Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von Silikonölen von der Nullviskosität und dem Gewichtsmittel-Molekulargewicht, das aus der Normalspannungs-Masterkurve abgeleitet wurde, mit den experimentell ermittelten Ergebnissen.

2 Ergebnisse

Folgende Silikonöle (Poly-dimethyl-Siloxan) wurden untersucht: M20 000, M50 000, M80 000, M100 000 und M500 000. Das Gewichtsmittel-Molekulargewicht der von der Firma Bayer AG erhaltenen Silikonöle beträgt 68, 85, 97, 104 und 164 kg/mol und liegt damit oberhalb des kritischen Molgewichts M_c von circa 30 kg/mol. Das Verhältnis von Gewichtsmittel-Molekulargewicht zu Zahlenmittel der Molgewichte beträgt 2,3.

Die rheologischen Messungen wurden in einem Weissenberg-Rheogoniometer, WRG Modell R18, mit Kegel-Platte Meßgeometrie ($\varnothing = 5$ cm, Winkel 6°) und Platten-Platten Geometrie ($\varnothing = 5$ cm) bei $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ durchgeführt.

The viscoelastic properties of silicone oils with molecular weights ranging from 68 to 164 kg/mol (M 20 000–500 000) were investigated. The dependance of the first normal stress difference on zero-shear viscosity and weight average molecular weight was obtained experimentally and by deriving the normal stress master function. Good experimental agreement was found between the experimental values and the values calculated from the normal stress master curve.

1 Introduction

It is well known that the rheological properties in viscometric flow can be characterized by three material functions [1]; see equations (1, 2, 3), where Ψ_1 and Ψ_2 are the first and second normal stress coefficients respectively and τ_{11} , τ_{22} , τ_{33} represent the normal stresses. Newtonian systems have viscous flow behaviour and can be material constant (the viscosity) that depends only on temperature and pressure. Non-Newtonian systems exhibit viscous and elastic, i.e. viscoelastic flow behaviour. The measurement of the first normal stress difference N_1 is the most important method for assessing the elastic behaviour of a system. The measurement of the second normal stress difference N_2 is much more complicated, inexact and will not be considered in this publication. The aim of this work is to compare the dependance of the first normal stress difference of silicone oils on zero-shear viscosity and weight average molecular weight (derived from the normal stress master curve) with experimental results.

2 Experimental

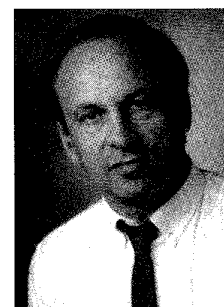
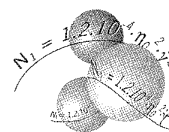
The following silicone oils (poly-dimethyl-siloxane) were investigated – M20 000, M50 000, M80 000, M100 000 and M500 000. The weight-average molecular weight of these silicone oils are (received by Bayer AG) – 68, 85, 97, 104 and 164 kg/mol,

Dr.-Ing. Chem. Dimiter Hadjistamov

studierte in Sofia und an der TU Dresden, wo er 1971 promovierte. Seit 1975 ist er in der Abteilung für chemische Verfahrensentwicklung der Division Polymere bei der Ciba-Geigy AG, Schweiz, beschäftigt

studied in Sofia, Bulgaria and at the Technical University Dresden, where he graduated in 1971. Since 1975 he has been working in the department for chemical process development of the Polymer Division of Ciba-Geigy AG, Switzerland.

D. Hadjistamov,
Schweizerhalle,
Switzerland



3.2 Abhängigkeit der 1. Normalspannungsdifferenz von der Nullviskosität

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von Silikonölen von der Nullviskosität bei drei verschiedenen Schergeschwindigkeiten. Die Geraden für diese drei Scherraten liegen nahezu parallel. Die erste Normalspannungsdifferenz wächst bei einer bestimmten Nullviskosität mit steigender Schergeschwindigkeit an.

Die Steigungen, die man aus der linearen Regression erhält, lauten:

$$n = 1.94 \quad \text{für } \dot{\gamma} = 4.82 \text{ 1/s (ohne ersten Meßpunkt)}$$

$$n = 1.96 \quad \text{für } \dot{\gamma} = 15.3 \text{ 1/s}$$

$$n = 2.05 \quad \text{für } \dot{\gamma} = 30.3 \text{ 1/s}$$

Die Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz von der Nullviskosität kann aus der Gleichung 4 (siehe Gleichung (6)) hergeleitet werden.

Die theoretische Steigung beträgt $n = 2$. Die experimentellen Ergebnisse (Abb.3) stimmen mit den theoretisch berechneten Normalspannungs-Masterkurven gut überein (vgl. Gleichung (6)).

Mit Gleichung (6) kann man die erste Normalspannungsdifferenz bei bekannter Nullviskosität für jede gewünschte Scherrate berechnen.

3.3 Abhängigkeit der ersten Normalspannungsdifferenz vom gewichtsgemittelten Molekulargewicht der Silikonöle

Die Abhängigkeit der Nullviskosität vom Gewichtsmittel-Molekulargewicht wurde von [3] als der Gleichung (7) gehorchend ermittelt. Die Steigung entspricht der Theorie von Bueche [6], [7].

Um die Relation zwischen der ersten Normalspannungsdifferenz und dem Molgewicht zu erhalten, muß man Gleichung (7) in Gleichung (6) einsetzen und erhält Gleichung (8).

Die erste Normalspannungsdifferenz hängt auch vom Molgewicht und von der Scherrate ab. Die erste Normalspannungsdifferenz kann mit Gleichung (8) bei bekanntem Molgewicht für verschiedene Scherraten berechnet werden. Man kann umgekehrt bei bekannter erster Normalspannungsdifferenz das Gewichtsmittel-Molgewicht berechnen.

Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der erste Normalspannungsdifferenz vom Gewichtsmittel-Molgewicht bei drei unterschiedlichen Scherraten.

Die Geraden für diese drei Scherraten 4.82, 15.3 und 30.3 s^{-1} verlaufen nahezu parallel mit den Steigungen 6.48, 7.22 und 7.33 oder gemittelt $n = 6.96 \pm 7\%$. Wenn man die meßtechnischen Schwierigkeiten berücksichtigt, dann stimmen Theorie und Praxis hier gut überein, wobei die theoretischen Werte aus der Normalspannungs-Masterkurve (Gleichung (8)) stammen.

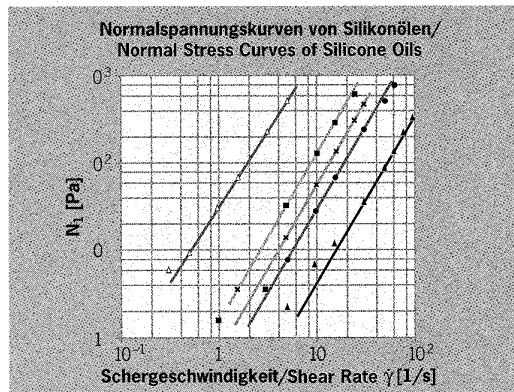


Abb. 2:

WRG, Kegel-Platte,
▲ M20000, ● M50000, * M80000,
■ M100000, △ M500000

Fig. 2:

WRG, cone-plate,
▲ M20000, ● M50000, * M80000,
■ M100000, △ M500000

increases with increasing molecular weight, but there is only a parallel movement of the straight lines to the higher molecular weights. The normal stress master curve [3] is defined as shown in equation (4) where the slope is $n = 1$.

This equation can be modified, resulting in equation (5), where τ_{12}^* is the shear stress for the zero-shear viscosity.

The relation N_1 with τ_{12}^{*2} or Ψ_1 with η_0^2 is a material constant for the investigated silicone oils with the value $A = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$. This material constant is equal to $A = 2 \cdot J_e^\circ$. This is a suitable way to obtain the steady-state shear compliance $J_e^\circ = 0.6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ from the normal stress master curve. This observation agrees with literature predictions [4],[5] that the steady-state shear compliance is constant for materials with a similar molecular weight distribution and is independent of molecular weight and temperature.

3.2 Dependence of the first normal stress difference on the zero-shear viscosity

Fig. 3 represents the dependence of the first normal stress difference of silicone oils on zero-shear viscosity for three different shear rates. The straight lines for these three shear rates are nearly parallel. The first normal stress difference increases at a certain zero-shear viscosity with increasing shear rates.

The slopes obtained from linear regression are:

$$n = 1.94 \quad \text{für } \dot{\gamma} = 4.82 \text{ 1/s (without the first point)}$$

$$n = 1.96 \quad \text{für } \dot{\gamma} = 15.3 \text{ 1/s}$$

$$n = 2.05 \quad \text{für } \dot{\gamma} = 30.3 \text{ 1/s}$$

The dependence of the first normal stress difference on the zero-shear viscosity can be obtained by deriving from equation (4): see equation (6).

The theoretical slope is $n = 2$. There is also a very good agreement between experimental results (Fig. 3) and theoretical predictions of the normal stress master curve equation (6).

Abb. 3:
Abhängigkeit der ersten
Normalspannungsdifferenz
von Silikonölen von der
Nullviskosität
(WRG, Kegel-Platte,
● 4,82 s⁻¹, * 15,3 s⁻¹, ▲ 30,3 s⁻¹)

Fig. 3:
Dependance of the first
normal stress difference
of silicone oils on the
zero-shear viscosity
(WRG, cone-plate,
● 4.82 s⁻¹, * 15.3 s⁻¹, ▲ 30.3 s⁻¹)

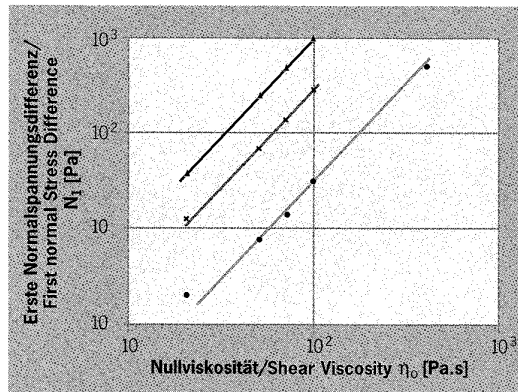
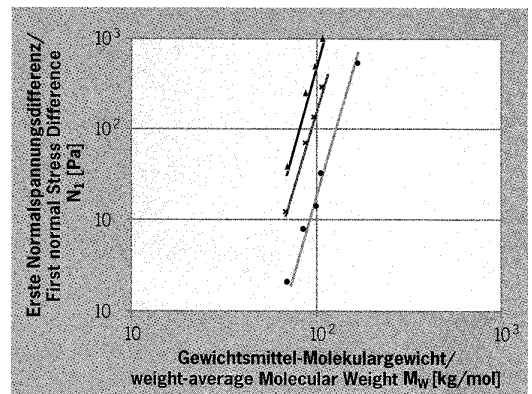


Abb. 4:
Abhängigkeit der ersten
Normalspannungsdifferenz
von Silikonölen vom Molekulargewicht
(WRG, Kegel-Platte, ● 4.82 s⁻¹, * 15.3 s⁻¹, ▲ 30.3 s⁻¹)

Fig. 4:
Dependance of the first normal stress difference
of silicone oils on molecular weight
(WRG, cone-plate, ● 4.82 s⁻¹, * 15.3 s⁻¹, ▲ 30.3 s⁻¹)



4 Schlußfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit wurde gefunden, daß die Verhältnisse N_1/τ_{12}^{*2} und Ψ_1/η_0^2 Materialkonstanten für Silikonöle darstellen mit dem Zahlenwert $A = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$.

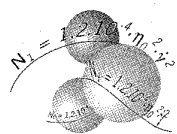
Die erste Normalspannungsdifferenz hängt von der Nullviskosität und der Scherrate ab. Es ist möglich, die erste Normalspannungsdifferenz bei bekannter Nullviskosität für jede gewünschte Scherrate zu berechnen. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und den aus der Normalspannungs-Masterkurve berechneten theoretischen Werten ist gut.

Die erste Normalspannungsdifferenz hängt vom Molekulargewicht und der Schergeschwindigkeit ab. Die erste Normalspannungsdifferenz kann bei bekanntem Molekulargewicht für verschiedene Scherraten berechnet werden. Es ist umgekehrt möglich, bei gegebener erster Normalspannungsdifferenz das Gewichtsmittel-Molekulargewicht zu berechnen. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und den aus der Normalspannungs-Masterkurve berechneten Werten ist gut.

Rh



- [1] Coleman, B.D. et al.: "Viscometric flows of Non-Newtonian fluids, theory and experiment". Springer-Verlag, Berlin, 1966
- [2] Meissner, J., J. Appl. Polym. Sci. 16 (1972), p. 2877
- [3] Hadjistamov, D., Proc. XIth Int. Congr. on Rheology, Belgium, 1992, p. 357
- [4] Ferry, J.D. "Viscoelastic properties of polymers", Wiley, New York, 1980
- [5] Doi, M., Edwards, S.F.: "The theory of polymer dynamics" Clarendon Press, Oxford 1986
- [6] Bueche, F., J. Chem. Phys. 20 (1952), p. 1959
- [7] Bueche, F., J. Chem. Phys. 25 (1956), p. 599



One can calculate from equation (6) the first normal stress difference at known zero-shear viscosity for every desired shear rate.

3.3 Dependance of the first normal stress difference on the weight average molecular weight of silicone oils

The dependance of the zero-shear viscosity on weight-average molecular weight was found [3] to be the relationship shown in equation (7). The slope value corresponds to the theory of Bueche [6], [7].

To obtain the relation between the first normal stress difference and molecular weight it is necessary to introduce equation (7), in equation (6), hence follows equation (8). There is also a dependance of the first normal stress difference on molecular weight and on shear rate. The first normal stress difference can be calculated with equation (8) for known molecular weight for different shear rates. It is also possible for a known first normal stress difference to calculate the weight average molecular weight.

Fig. 4 represents the dependance of the first normal stress difference on the weight average molecular weight for three different shear rates. The straight lines for the three different shear rates 4.82, 15.3 and 30.3 s⁻¹ are nearly parallel with slopes of 6.48, 7.22 and 7.33 respectively or $n = 6.96 \pm 7\%$. Considering measurement difficulties, this result is in good agreement with the theoretical predictions from the normal stress master curve, as given in equation (8).

4 Conclusion

In this work it was found, that the ratios N_1/τ_{12}^{*2} and Ψ_1/η_0^2 are material constants for the silicone oils with a value of $A = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$.

The first normal stress difference depends on the zero-shear viscosity and shear rate. It is possible to calculate the first normal stress difference at a known zero-shear viscosity for every desired shear rate. There is good agreement between the experimental values and the values calculated from the normal stress master curve.

The first normal stress difference depends on molecular weight and shear rate. The first normal stress difference can be calculated at known molecular weight for different shear rates. It is also possible for a given first normal stress difference, to calculate the weight average molecular weight. There is good agreement between the experimental values and the values calculated from the normal stress master curve.

Rh