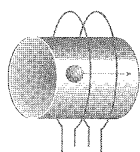


Vergleich von Magnetoviskosimeter und Schmelzindexprüfgerät

A Comparison Between the Magnetoviscometer and the Melt Indexer

Michael Ringhofer,
Rudolf Sobczak,
Linz, Austria



Viskositätsdaten der Standardversion des MVM-Magnetoviskosimeters wurden mit Messungen von einem Schmelzindexprüfgerät verglichen. Die Vorteile des MVM sind unter anderem die bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die Möglichkeit, nahezu immer die Nullscherviskosität zu erreichen. Die Fließkurve kann durch ein modifiziertes Carreau-Modell beschrieben werden. Eine Beziehung zwischen Schmelzindex (MFI) und Nullscherviskosität wurde anhand der Meßdaten überprüft. Um lange Meßzeiten zu vermeiden, wurde eine neue Detektionsmethode entwickelt, die es erlaubt, die Dauer von Messungen mit dem MVM um den Faktor 20 zu reduzieren. Durch diese Verbesserung sind beide Meßmethoden hinsichtlich Meßzeit und Probenhandhabung vergleichbar.

1 Einführung

In der Qualitätskontrolle von thermoplastischen Materialien ist das Schmelzindexprüfgerät das gängige Meßinstrument. Der Schmelzindex kann nach dem ASTM D 1238-Standard schnell und bequem bestimmt werden, allerdings ist die Reproduzierbarkeit der Werte nicht immer zufriedenstellend. In der Auftragung von $\log \eta$ gegen $\log \dot{\gamma}$ ist der MFI in der Übergangsregion zwischen Newtonschem und Potenzgesetz-Verhalten angesiedelt. In dieser Studie wurde untersucht, ob das Magnetoviskosimeter für den Einsatz in der Qualitätskontrolle reproduzierbare Meßwerte in einer ähnlich schnellen und bequemen Art und Weise liefern kann.

2 Theoretischer Hintergrund

Der MFI ist definiert als Massenflußrate eines Polymers durch eine Düse spezifizierter Dimensionen bei definierten Druck- und Temperaturbedingungen. Offensichtlich

The standard version of the MVM (Magnetoviscometer) was compared with viscosity data derived from measurements on the melt indexer. The advantages of the MVM are among others better reproducibility and zero-shear-viscosity is reached almost always. The flow curve can be described by a modified Carreau-model. A relation between MFI (melt flow index) and the zero shear viscosity was checked. To avoid long measuring times a new detection method was developed which allowed reducing the measuring time of the MVM by a factor of 20. With this improvement measuring times and sample handling of both methods are similar.

1 Introduction

In quality control of thermoplastic materials the melt indexer is the equipment of common use. The melt flow index (MFI: ASTM D 1238) can be determined in a fast and easy way but the reproducibility is not always acceptable. In the $\log \eta$ versus $\log \dot{\gamma}$ curve the MFI is located in the transition region between Newtonian and powerlaw-behavior. It was tested if the magnetoviscometer can deliver reproducible values in a fast and easy way for use in quality control.

2 Theoretical Background

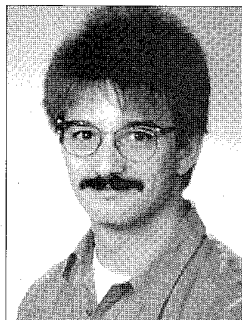
The MFI is defined by the mass flow rate of a polymer through an orifice of specified dimensions under prescribed conditions of load and temperature. Obviously, the larger the MFI, the lower the viscosity. The time the piston needs to move a certain distance is quite similar to MVM-measurements in which the time is measured a metallic sphere needs to pass a given distance. A comparison of the two principles (Figure 1) elucidates it the apparent viscosity η and the shear rate $\dot{\gamma}$ at the wall of the capillary can be calculated by equations (1) and (2) which are derived from the Hagen-Poiseuille-equation. (ρ = density; l = capillary length; r = capillary radius; m = mass of polymer pressed through the capillary).

The described magnetoviscometer is a special type of falling sphere viscometer. The principle is well known and widely used. The relation between the velocity of the moving sphere v_∞ and the viscosity is given by the Stokes law, equation (3). (d_s = sphere diameter; F = force on the sphere). For the measurement of highly viscous materials e. g. polymer melt, the use of gravitational force yields very long measuring times. With the permanent-magnet-version of the

Dr. Michael Ringhofer

wurde am 25.8.69 in Leoben geboren und studierte Wirtschaftsingenieurwesen an der Johannes Kepler Universität Linz. 1997 promovierte er mit dem Thema „Untersuchung des linearen Fließgebietes technischer Polymere durch numerische Konversion von MVM-Kriechmessungen“. Derzeit arbeitet Ringhofer für die Fa. Anton Paar im Produktmanagement für Rheologie und Dichtemessgeräte.

was born in 1969 in Leoben and studied industrial engineering at the Johannes Kepler University in Linz, Austria, where he completed his doctorate in 1997. His dissertation dealt with a study about linear flow properties of technical polymers by numerical conversion of creep measurements carried out with a magnetoviscometer. At present, he works for the company Anton Paar as a product manager in rheology and densimeter.



3.1 Verkürzung der Meßzeit

Bei sehr hohen Viskositäten (größer 10^4 Pas) kann selbst der Einsatz magnetischer Kräfte lange Meßzeiten nicht verhindern, wenn das normale Meßsystem (Peak-Peak-Abstand) verwendet wird. Um dabei ein Meßergebnis zu erhalten, muß die Kugel eine Strecke von ca. 12 mm zurücklegen. Deshalb wurde eine neues Verfahren entwickelt, bei der die Kugel während der Probenpräparation in der Mitte der Zelle placiert wird. Statt des Peak-Peak-Abstands wird die Steigung des Meßsignals zwischen den beiden Maxima ausgewertet (siehe Abbildung 3). Dadurch reduziert sich die Meßstrecke auf die Größenordnung von Mikrometern. Durch eine einfache Eichung wird die stationäre Geschwindigkeit erhalten und Viskosität sowie Scherrate können berechnet werden. Mit Hilfe dieses neuen Verfahrens können Viskositäten bis 10^6 Pas innerhalb einer Stunde bestimmt werden. Im Vergleich zur Peakabstandsmessung reduziert sich die Meßdauer um den Faktor 20. Eine weitere Verkürzung der Meßzeit kann durch die Wahl eines

reached by means of another d/D-ratio (where d is the sphere diameter and D is the cell diameter) or by reducing the pole-pieces-distance. The latter would increase the shear rate. Even for highly viscous samples the problem of degradation during the measurement can be avoided with this improvement. Non linear measuring curves indicate faulty sample preparation.

A similar method was used by Chu et al [7]. This system can only be used for opaque samples and is more complicated.

4 Results and Discussion

Results of the three different measurements are shown in Figure 4 and Table 2. Specific problems related to the instrument design of the melt indexer have been discussed in many publications e. g. Gleißle [8]. The MVM avoids most of these problems by means of its different measuring principle. A comparison shows the advantages of the MVM clearly (Table 3).

	Dynamische Werte Dynamical Data log η_0 [Pas]	MVM-Werte MVM Data log η_0 [Pas]	Reproduzierbarkeit Reproducibility [%]	Viskositäts-werte Viscosity Data log η [Pas]	Reproduzierbarkeit Reproducibility [%]
Axon 6178	2.25	2.25	3.0	1.90 (log $\dot{\gamma} = 2.4$)	8.3
PT 55	2.76	2.40	3.4	2.40 (log $\dot{\gamma} = 2.0$)	5.2
KS 10	3.48	3.90	2.0	2.66 (log $\dot{\gamma} = 1.6.4$)	7.8
PS 168 N	4.60	4.10	4.1	4.06 (log $\dot{\gamma} = 0.8$)	7.2

Tabelle 2: Experimentelle Ergebnisse

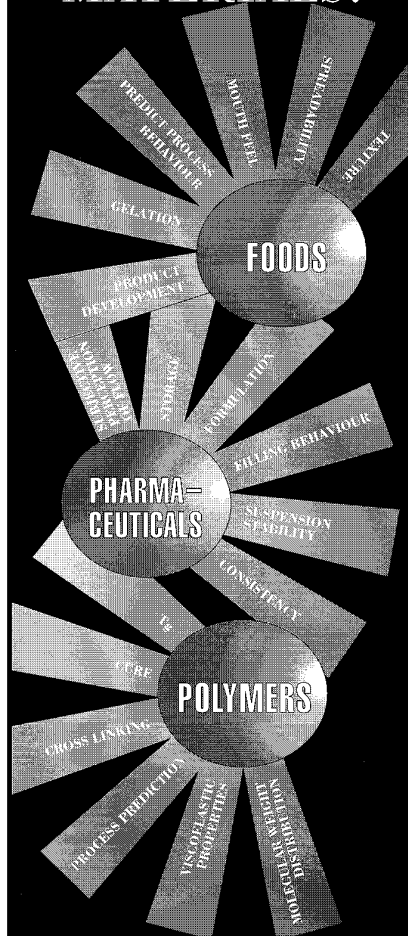
Table 2: Experimental Results

Schmelzindexprüfgerät/Melt Indexer	MVM/MVM
zusätzl. Reibung zwischen Kolben und Reservoir additional friction between Piston and reservoir	frei fallend Kugel wird durch Magnetfeld zentriert free falling ball is centered by magnetic field
großes zu temperierendes Volumen large volume to be kept at the same temperature	Kleines Zellenvolumen (1 cm ³) small cell volume (1 cm ³)
spezielle Materialien für Zylinder- und Kapillarwände special materials for wall of cylinder and capillary	billige Zellen und Eisenkugeln inexpensive ender and iron spheres
Druckverlust in der Kapillare pressure lost in the capillary	keine Endeffekte in der Meßzone no endeffects in the measuring zone
große automatisierte Ausrüstung large automated equipment	Standardversion des MVM wiegt 15 kg standard version of the MVM weighs 15 kg
Messungen im schlecht charakterisierten Übergangsbereich measurements in the not well defined transition region	in allen Fällen kann die wohldefinierte Nullscherviskosität gemessen werden well defined zero-shearviscosity can be measured in any case
Reproduzierbarkeit innerhalb ca. 10 % reproducibility is about 10 %	Reproduzierbarkeit besser als 5 % reproducibility better than 5 %

Tabelle 3: Vergleich zwischen Schmelzindexprüfgerät und MVM

Table 3: Comparison between melt indexer and MVM

NEED TO CHARACTERISE MATERIALS?

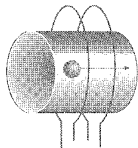


We Provide
Innovative
Thermal Analysis &
Rheology Solutions

TA Instruments

Thermal Analysis & Rheology

TA Instruments, Ltd.
Leatherhead, U.K.
Telephone: 44-(0) 1372 360363
Fax: 44-(0) 1372 360135



anderen d/D-Verhältnisses (wobei d der Kugeldurchmesser und D der Zellendurchmesser ist) oder durch Verkleinerung des Polschuhabstands erreicht werden; letzteres führt allerdings zu einer Erhöhung der Scherrate. Durch die vorgenannte Verbesserung kann selbst für hochviskose Proben das Problem der Polymerdegradation während der Messung umgangen werden. Ein nicht-linearer Verlauf der Meßkurve deutet auf fehlerhafte Probenpräparation hin.

Eine vergleichbare Methode wurde von Chu et al. angewendet [7]. Allerdings kann dieses Meßsystem nur bei opaken Proben eingesetzt werden und ist komplizierter.

4 Ergebnisse und Diskussion

Ergebnisse der drei verschiedenen Arten von Messungen sind in Abbildung 4 und Tabelle 2 gezeigt. Spezifische Probleme beim Schmelzindexprüfgerät, die mit dem Geräteaufbau zusammenhängen, sind in vielen Publikationen, wie beispielsweise der von Gleißle [8], diskutiert worden. Das MVM vermeidet die meisten dieser Probleme aufgrund des anderen Meßprinzips. Ein Vergleich zeigt deutlich die Vorteile des MVM (siehe Tabelle 3).

Mit dem Schmelzindexprüfgerät werden die Ergebnisse im Übergangsbereich gewonnen, während die MVM-Messungen im wohldefinierten Newtonschen Bereich stattfinden. Der Fehler der Schmelzindex-Ergebnisse beträgt ungefähr 10 % und ist im Fall des Polystyrols noch größer. Beim MVM ist die Reproduzierbarkeit dagegen besser als 5 %. Die experimentellen Daten stimmen sehr gut mit dem modifizierten Carreau-Modell überein.

Für Polyethylen wurde von Boenig eine Beziehung zwischen MFI und Nullscherviskosität angegeben [9].

Unsere Ergebnisse für die verschiedenen Polypropylene zeigen eine gute Übereinstimmung mit seinen Meßdaten (siehe Abbildung 5).

Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung durch den „Forschungs-Förderungsfonds der gewerblichen Wirtschaft“ und die A-PAAR GmbH.

Gleichungen/Equations

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 l m p} \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{4m}{\rho \pi r^3 t} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{F}{3 \pi d_2 v_{\infty}} \quad (3)$$

$$F = m \chi_m H \frac{\delta H}{\delta x} \quad (4)$$

$$\gamma = c \frac{v}{d_s} \quad (5)$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 [1 + (\lambda \dot{\gamma})^n]^{\frac{n-1}{n}} \quad (6)$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{for } \omega = \dot{\gamma} \quad \text{with } |\eta^*(\omega)| = \frac{1}{\omega} \sqrt{(G'^2 + G''^2)} \quad (7)$$

The results of the melt indexer are in the transition region. MVM-results are in the well defined Newtonian range. The reproducibility of the melt indexer-results is about 10 percent but for the polystyrene, it was even worse. Reproducibility of the MVM is better than 5 percent. The experimental data fit very well to the modified Carreau-model.

A relation between MFI and zero-shear-viscosity was given by Boenig [9] for polyethylene. The authors results for different polypropylenes give good correlation (Figure 5) according to his data.

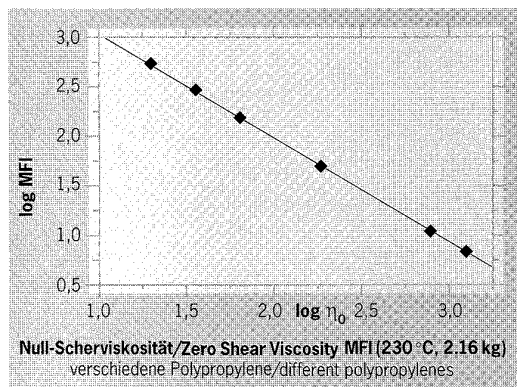
Financial support of the work by "Forschungs-Förderungsfonds der gewerblichen Wirtschaft" and A-PAAR GmbH, is gratefully acknowledged.

Rh



Abb. 5:
Beziehung zwischen
log MFI und log η_0 für
verschiedene Polypropylene

Fig. 5:
Correlation between
log MFI and log η_0



- [1] R.P. Chhabra, P.H.T. Uhlherr, Rheol. Acta 18, (1979), p. 593
- [2] R. Sobczak, Rheol. Acta, 25, (1986), p. 75
- [3] W. Hermann, R. Sobczak, J. of Appl. Polym. Sci., 37, (1989), p. 2675
- [4] M. Gahleitner, R. Sobczak, Kunststoffe, 81, (1989), p. 651
- [5] W.P. Cox, E.H. Merz, J. Polym. Sci., 28, (1985), p. 619
- [6] H. Knoglinger, A. Schausberger, H. Janeschitz-Kriegl, Rheol. Acta, 26, (1987), p. 460
- [7] B. Chu, J. Wang, W.H. Tuminello, J. of Appl. Polym. Sci., 49, (1993), p. 97
- [8] W. Gleißle, Rheology, 4, (1994), p. 13
- [9] H.V. Boenig, in Polyolefines Structure and Properties, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam (1966).

Rh