

Rotationsrheometrie – ein Blick in die Zukunft

Rotational Rheometry – a Look into the Future

Die Rheometrie ist nicht unerheblich von den Grenzen der jeweils eingesetzten Meßgeräte geprägt. Unabhängig davon, ob die Anwendung im Forschungslabor, in der Qualitätssicherung oder im Produktionsprozeß erfolgt, beeinflussen die Meßbereiche der eingesetzten Geräte wesentlich die Möglichkeiten, bestimmte Stoffeigenschaften überhaupt zu erfassen. Der vorliegende Beitrag soll anhand gegenwärtiger, grundlegend neuer Entwicklungen im Bereich der Meßtechnik die Möglichkeiten aufzeigen, die in Zukunft standardmäßig in den jeweiligen Bereichen eingesetzt werden könnten.

1 Einführung

Mit dem zunehmenden Interesse am Deformations- und Fließverhalten von Stoffen und Materialien sind in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts vielfältigste Geräte auf den Markt gebracht worden, die in diesem Bereich eine quantitative Beschreibung versprochen. Überwiegend wurden die resultierenden Gegenkräfte einer aufgebrachtten Rotationsbewegung beziehungsweise Schwingung gemessen, wobei aufgrund der nötigen feinmechanischen Präzision diese Geräte entweder in ihren Meßmöglichkeiten beschränkt oder entsprechend teuer und darüber hinaus anfällig gegenüber Fehlbedienungen waren.

Ein deutlicher Fortschritt lag daher in der Einführung des Meßantriebes, d.h. der Ableitung rheometrischer Größen aus einem Motorsystem, welches gleichzeitig für die gewünschte Deformationsart sorgt. Diese Entwicklung ermöglichte es, in einem bestimmten Rahmen, mechanisch wesentlich einfacher aufgebaute Geräte anzubieten. Die Präzision mechanischer Kraftaufnehmer wird hierbei durch elektronische Regeltechnik ersetzt, wodurch gleichzeitig der Meßbereich erweitert wird.

Gegenwärtig erhält man zu einem Bruchteil dessen, was man vor 10 Jahren noch investieren mußte, ein Meßgerät, welches weit höhere Ansprüche erfüllt. Das dieses allerdings nicht ohne Einschränkungen geht und wie diese von der technischen Seite her zukünftig umgangen werden könnten, soll im Folgenden dargestellt werden.

2 Rheologie – nicht nur im Labor

Die Charakterisierung der Fließeigenschaften ist natürlich nicht nur auf Laboruntersuchungen beschränkt. Die rheologische Anwendungen lassen sich vielmehr in drei Bereiche aufteilen: Forschung/Entwicklung, Qualitätssicherung/Routineuntersuchungen und Prozeßrheologie/-verfolgung.

The knowledge attained from rheometrical measurements is a function of the limits of the instruments used. Whether the application is the research laboratory, quality assurance, or on-line control of production, the rheometer's measurement range determines the material properties that are accessible. This paper presents new developments in rheometry and demonstrates possible techniques that could be applied in the future as standard measurement methods.

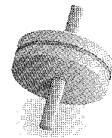
1 Introduction

The increasing interest in deformation and flow properties of materials has resulted in a wide variety of instruments being brought to market in the second half of the 20th century. The goal of such devices is to provide a quantitative description of the materials being examined. The majority of rheometers are based on measuring a material's response to rotational or oscillatory deformation. However, the fine mechanical precision required for such applications limits their measurement range or leads to costly instruments that are susceptible to a variety of error sources.

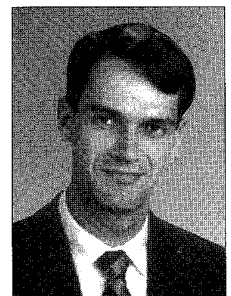
A considerable advancement was the introduction of measuring drive systems; in such a system the rheometrical parameters are determined from a motor system that also produces the desired deformation. This development made it possible to fabricate instruments based on a much simpler design, at least over a certain range. The mechanical force transducer was thus replaced by electronic controls, resulting in an expanded measurement range.

Presently one has to spend much less money than about ten years ago for an instrument which meets extremely expanded requirements.

U. Reinhardt,
Stuttgart,
Germany



Dr. Ulf Reinhardt	
geb. 1966, studierte Chemie an der Universität Hamburg. Dort promovierte er am Institut für Makromolekulare Chemie, wobei er sich mit den rheomechanischen und rheooptischen Eigenschaften von ein- und mehrphasigen Biopolymerlösungen befaßte. Heute ist er bei der Physica Meßtechnik GmbH, Stuttgart im Bereich Kundenbetreuung tätig.	born in 1966, studied chemistry at the University of Hamburg, where he completed his doctorate in the Institute of Macromolecular Chemistry. His dissertation dealt with the rheological and rheo-optical properties of single and multi-phase biopolymer solutions. He is presently employed at Physica Meßtechnik GmbH, Stuttgart in the area of customer service.



Ein anderer Trend, der zu beobachten ist, sind neue Arten der Kombination von Versuchstypen. Dieses sind beispielsweise die scherüberlagerte Schwingungsmessung für struktursensible Substanzen oder die „Time Resolved Rheometry“ [4], die eine komplette Charakterisierung des schwingungsfrequenzabhängigen Verhalten über die Zeit oder die Temperatur ermöglicht. In dem gleichen Zusammenhang ist die Überlagerung mehrerer Schwingungsfrequenzen zu einer unharmonischen Schwingung zu sehen, die allerdings mit dem Problem behaftet ist, daß die maximale Amplitude der Summe aller Amplituden der Einzelfrequenzen entspricht. Gerade im Bereich der gelbildenden Polymere können die daraus resultierenden sehr großen Amplituden problematisch sein.

Als Ergänzung zur mechanischen Detektion scherinduzierter Zustände werden optische Methoden zur Visualisierung und zur quantitativen Auswertung an Bedeutung gewinnen. Nach vielen theoretisch bedeutenden Arbeiten konnten inzwischen auch für praxisrelevante Fragestellungen rheo-optisch Aussagen über Molekül- und Aggregatdynamik [5] [6], sowie über das Verhalten von Mischungssystemen getroffen werden [7]. Präzise Meßgeräte für optischen Eigenschaften wie Strömungsdoppelbrechung und -dichroismus, Weitwinkel- und Kleinwinkellichtstreuung, NMR-Imaging oder Röntgenstreuung sind zur Zeit aber noch dem experimentell geschickten Wissenschaftler vorbehalten und nicht kommerziell erhältlich. Hier werden in den nächsten Jahren sicherlich deutliche Fortschritte zu erwarten sein. Besonders interessant scheint die Möglichkeit, hiermit alle in Abb. 2 dargestellten Kräfte quantitativ erfassen zu können, wie es bereits an einzelnen Polymeren demonstriert worden ist [8].

Der Fortschritt in der Rheometrie wird sich daran festmachen lassen, ob die Vorgabe von Deformation und Schubspannung in einem Gerät realisiert ist, ob Normalkräfte meßbar sind, welche Versuchsarten zur Verfügung stehen und inwieweit optische Methoden mit dem Gerätekonzept harmonieren.

2.2 Qualitätssicherung

Einfachere Techniken werden gegenwärtig im Bereich der Qualitätssicherung eingesetzt. Vielfach begnügt man sich mit der Angabe der Viskosität bei einem einzigen Schergefälle, wobei, wie oben schon angedeutet, zum Teil einfache Meßspindeln zum Einsatz kommen.

Bedingt durch die sprunghafte Entwicklung im Bereich der Forschung und Entwicklung kommen aber auch hier verstärkt „CSS“-Rheometer zur Fließgrenzenbestimmung und Schwingungsrheometer für Oszillationstest zur Anwendung. Ebenso werden, bedingt durch deren einfache Technik, luftgelagerte „CSS“-Geräte mit Drag-Cup-Motoren in diesem Anwendungsbereich Einzug halten, was hier Potentiale für den Einsatz von Schwingungsmessungen in der Qualitätssicherung schafft.

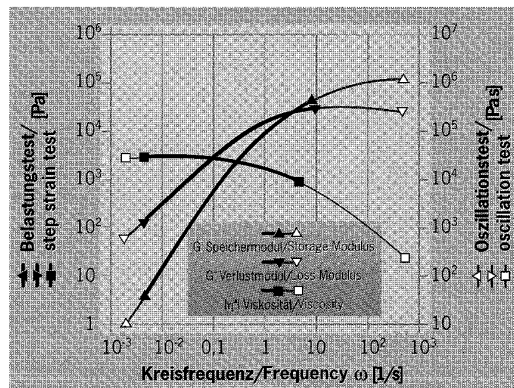


Abb. 4: Vergleich der Speicher- und Verlustmodule G' und G'' aus dem Deformationsprungversuch (vgl. Abb. 3, berechnet aus dem Relaxationsmodul $G(t)$ über das kontinuierliche Relaxationszeitspektrum) mit denen eines Frequenzversuches der gleichen Probe

Fig. 4: Comparison of the storage modulus G' and loss modulus G'' from the step strain experiment (compare Fig. 3, calculated from the relaxation modulus $G(t)$ over the continuous relaxation time spectrum) with that from the frequency experiment. The tests were conducted using the same sample

As a complement to mechanical testing of shear induced states, optical methods have become increasingly important because they allow visualization of flow phenomena and often lead to quantitative calculations. Following a number of important theoretical advancements, rheo-optics have recently been used to address practical questions related to molecular and aggregate dynamics [5] [6], and the behavior of mixtures [7]. However, precise instruments for measuring optical properties, such as flow birefringence, dichroism, wide-angle and small-angle light scattering, NMR imaging, and x-ray scattering, are presently still being explored by researchers and are by and large not yet commercially available. Significant progress is anticipated in the development of these techniques over the next few years. Especially interesting is the possibility of quantitatively determining all the forces shown in Fig. 2, as has already been done for individual polymers [8].

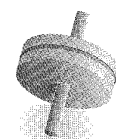
Progress in rheometry will be truly felt through the following: use of a single instrument to apply a given deformation or shear stress to a test sample; ability to measure normal forces; availability of a wide range of experimental methods; and integration of optical techniques into future rheometers.

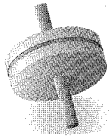
2.2 Quality Assurance

Simpler techniques are presently used in the area of quality control. Often one is satisfied with a single point measurement of viscosity at a given shear rate, and, as mentioned above, a simple bob may be used for the measurement.

However, due to the significant research and development advances, CSS rheometers are increasingly used to determine yield stress and conduct dynamic tests. The CSS device with drag-cup motor is also finding application due to its simple design and potential use in the oscillatory mode as a quality assurance tool.

One finds that instruments used just a few years ago only for research and development are now being used in the larger quality control sector.





Überhaupt ist zu beobachten, daß Geräte mit Spezifikationen, die vor weniger Jahren als für den Forschungs- und Entwicklungsbereich ausreichend angesehen wurden, heute das breitere Marktsegment der Qualitätsüberwachung einnehmen. Wir werden somit in naher Zukunft sicherlich all diejenigen Techniken, wie sie oben für den Bereich Forschung dargestellt wurden, auch in der Qualitätssicherung erwarten dürfen.

2.3 Prozeßtechnik

Betrachtet man allein die Meßtechnik, wird man sicherlich ähnliches wie bei der Qualitätssicherung beobachten können, d. h. es werden hier momentan überwiegend einfache Techniken, wie Kapillarmeßeinrichtungen oder einfache Rotationsviskosimeter, eingesetzt.

Der gegenwärtige Stand der Entwicklung wird sicherlich durch die hohen Anforderungen an diesen Anwendungsbereich der Rheologie bestimmt. Problematisch in der Prozeßmeßtechnik sind der Ort des Einbaus, die Reinigung in einem kontinuierlichen Verfahren, die Störung durch Vibrationen der eigentlichen Anlage und prozeßbedingte Anforderungen wie Temperaturbereich und Explosionsschutz. Auf der anderen Seite soll ein großer Meßbereich abgedeckt werden, wobei der „Sensor“ einfach und robust sein muß. Es ist ein schneller Substanztausch mit kurzen Ausgleichzeiten gefordert. Es muß eine Steuerung separater Prozeßeinheiten möglich sein, und der Prozeßablauf sollte nach Möglichkeit nicht beeinflußt werden.

Keines der oben genannten Systeme erfüllt alle diese Anforderungen. Überwiegend müssen diese Systeme in einem Bypass plaziert werden und können nicht direkt in einem Reaktor oder einer Rohrleitung eingesetzt werden. Außerdem sind alle bisherigen Systeme auf die Bestimmung der viskosen Eigenschaften beschränkt.

Um diese Einschränkungen zu umgehen, sind Geräte notwendig, die bei hoher Genauigkeit der absoluten Meßwerte direkt in Rohrleitungen und Reaktoren einsetzbar sind. Ferner wäre es wünschenswert, die gleiche Art von Information zu erhalten, die man bereits im Labor bestimmt. Dieses sind insbesondere Aussagen über das schergeschwindigkeitsabhängige Verhalten und die viskoelastischen Eigenschaften der Probe. Beides ist mit einfachen Geräte nicht erfaßbar.

Ein Weg zur rheologischen Charakterisierung in Rohrströmungen besteht in optischen oder akustischen Methoden, wobei gerade die akustische Methode über das Ultraschall-Puls-Doppler-Verfahren hervorragende Ergebnisse in Rohrleitungen zeigt [9].

We therefore anticipate that the research and development tools described above will soon be used for quality assurance.

2.3 Process technology

Rheometrical methods for process monitoring are similar to those used for quality assurance: the field is presently dominated by simple techniques such as capillary viscometers or simple rotational viscometers.

The present state of development is undoubtedly due to the high demands associated with conducting rheological measurements for such applications. Problems related to on-line rheometry include device location, rheometer cleaning (preferably using a continuous technique), disturbances due to vibration, and process related demands such as high temperature operation and explosion protection. In addition, the sensor must operate over a wide range and be simple and robust. One must also be able to control individual process units and characterize the process without affecting it or the product quality.

None of the systems described above meet all of these demands. Most commonly, the on-line viscometer is positioned in a by-pass rather than within a reactor or process pipe. Also, all of the systems to date are limited to testing viscous properties.

To overcome these limitations, devices are needed that can be incorporated directly into a tank or process pipe and obtain data to a high degree of precision. It would also be desirable to obtain the same type of data about the process fluid as one obtains in the laboratory. Such information usually includes the material's shear dependent behavior and viscoelastic properties. Neither of these is presently accessible using simple devices.

New techniques to characterize the rheology of fluids in pipes include optical and acoustical methods. Acoustical methods using the ultrasound pulse Doppler technique have yielded excellent results for pipe flows [9].

Mounting an oscillating rod directly into a tank has also been successfully used to determine viscoelastic properties [10]. Damping of the oscillating rod is determined, from which one calculates viscosity, as well as the material's storage and loss moduli. Numerous applications of this technique have already been developed for the food-processing industry [11]. The method has several advantages: viscoelastic properties are obtained and cleanup is easy due to the simple geometry.

Developments are thus currently underway to apply measurement techniques that have long been used in the laboratory to the problem of process control.